

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SOMA LİNYİTİNİN FİZİKSEL AKTİVASYONU VE  
AKTİFLENMİŞ ÜRÜNE BOYARMADDE ADSORPSİYONU**

**İpek KARAMAN**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**ANKARA**

**2010**

**Her Hakkı Saklıdır**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### SOMA LİNYİTİNİN FİZİKSEL AKTİVASYONU VE AKTİFLENMİŞ ÜRÜNE BOYARMADDE ADSORPSİYONU

İpek KARAMAN

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Zeki AKTAŞ

Araştırmada Soma linyiti yüksek sıcaklıkta aktifleştirilerek gözenekli katı hazırlanmıştır. Aktivasyon gazı olarak karbondioksit (CO<sub>2</sub>) kullanılmıştır. Hazırlanan yüksek yüzey alanlı (790.5 m<sup>2</sup>/g) gözenekli katının adsorpsiyon kapasitesini ve davranışını belirlemek için metilen mavisi çözeltisi kullanılmıştır.

Linyit kömürü örneklerine ardışık ön oksidasyon ve fiziksel aktivasyon yöntemi uygulanarak gözenekli katı üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada linyit kömürünün 150-425 µm aralığındaki boyut fraksiyonu kullanılmıştır. Ön oksidasyon işlemi hava ortamında ısıl işlem fırınında 250 °C'de, fiziksel aktivasyon ise CO<sub>2</sub> gazı ortamında ve döner reaktörlü ısıl işlem fırınında yapılmıştır. Araştırmada sıcaklık (750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C), ön oksidasyon süresi (6 h, 12 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h), CO<sub>2</sub> gazı akış hızı (0,15 l/dk, 0,30 l/dk, 0,45 l/dk), aktivasyon süresi (0 h, 1 h, 3 h), ısıtma hızı (5 °C/dk, 10 °C/dk, 15 °C/dk, 20 °C/dk) ve reaktör dönme hızının (0, 1.25 rpm, 5 rpm, 13.7 rpm) katı ürün verimleri ve yüzey alanlarına etkileri incelenmiştir. Hazırlanan örnekler ürün verimi, BET yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı, FTIR, SEM ve elementel analiz yöntemlerine göre karakterize edilmişlerdir. Sonuç olarak fiziksel aktivasyondan önce uygulanan ön oksidasyon işleminin yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip katı üretiminde önemli rol oynadığı belirlenmiştir. Sıcaklık, CO<sub>2</sub> akış hızı ve aktivasyon süresinin artması gözenek gelişimi ve yüzey alanlarında önemli artışa neden olurken, ısıtma hızının artışı ile yüzey alanlarında azalma meydana gelmiştir. Reaktörün dönmesi, yüzey alanının önemli ölçüde artmasına neden olurken, dönme hızının yüzey alanına etkisi olmadığı saptanmıştır.

Metilen mavisi adsorpsiyonunda, ön oksidasyona uğramış 850 °C'da CO<sub>2</sub> ile aktiflenmiş örnek kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri üç farklı sıcaklıkta (20 °C, 30 °C, 40 °C) gerçekleştirilmiştir. Denge süresinin belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon kinetiği deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla başlangıç derişimi 200 ppm olan metilen mavisi çözeltisi kullanılmıştır. Farklı başlangıç derişimlerinde (125-400 ppm), birim kütleye (g) adsorplanan boya miktarını belirlemek için denge adsorpsiyonu deneyleri yapılmıştır. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının da arttığı belirlenmiştir. Sonuç olarak üretilen gözenekli katının sulardaki metilen mavisinin uzaklaştırılmasında etkin bir adsorplayıcı olarak kullanılabileceği saptanmıştır.

**Ocak 2010, 122 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Aktif karbon, kömür, fiziksel aktivasyon, adsorpsiyon, boyarmadde

## ABSTRACT

Master Thesis

### PHYSICAL ACTIVATION OF SOMA LIGNITE AND ADSORPTION OF DYE STUFF ON ACTIVATED PRODUCT

İpek KARAMAN

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Zeki AKTAŞ

In this research porous solid was prepared by activating Soma lignite at high temperatures. Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) was used as activation gas. Methylene blue solution was used to determine the adsorption capacity and behaviour of the prepared high surface area porous solid (790.5 m<sup>2</sup>/g).

Porous solid was produced by applying successive pre-oxidation and physical activation methods to the lignite samples. Size fraction of the coal range of 150-425 µm was used in the study. Pre-oxidation treatment was done in air exposure in a heat treatment furnace at 250 °C while physical activation treatment was performed under CO<sub>2</sub> atmosphere and in heat furnace with revolving reactor. In this research the effects of heat, (750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C), pre-oxidation time (6 h, 12 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h), CO<sub>2</sub> as flow rate (0,15 l/min, 0,30 l/min, 0,45 l/min), activation time (0 h, 1 h, 3 h), heating rate (5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min, 20 °C/min) and reactor rotating rate (0, 1.25 rpm, 5 rpm, 13.7 rpm) were examined in terms of their effects on the yield of solid product and surface area. The samples were characterized using yield efficiency, BET surface area, pore size distribution, FTIR, SEM and elemental analysis methods. As a result, it was observed that pre-oxidation treatment which was applied before physical activation played an important role in producing solid with high surface area and pores. While an increase in temperature, CO<sub>2</sub> flow rate and oxidation time resulted in a significant increase in pore development and in the surface area, the increase in heating rate resulted in a reduction in surface area. It was observed that rotating of the reactor caused a significant increase in the surface area, while rotating rate was observed to have no effect on the surface area.

In methylene blue adsorption, a sample exposed to pre-oxidation and activated with CO<sub>2</sub> at 850 °C was used. Adsorption experiments were conducted at three different temperatures (20 °C, 30 °C, 40 °C). Adsorption kinetics experiments were performed in order to determine the equilibrium period. Methylene blue solution with 200 ppm initial concentration was used for the kinetic test. The equilibrium adsorption test in different initial concentrations (125-400 ppm) were examined to determine the amount of dye adsorbed on per unit mass. It was determined that the amount of adsorbed material increased with increase in temperature. As a result, it can be stated that the porous solid produced could be used as an efficient adsorbent for removing the methylene blue in water.

**January 2010, 122 pages**

**Key Words:** Activated carbon, coal, physical activation, adsorption, dyestuff

## TEŞEKKÜR

Bu alıőmayı bŸyŸk bir titizlikle yŸneten, alıőmam sŸresince bilgi, tecrŸbe ve yardımlarının yanı sıra dostluğu ve manevi desteğiyle de her zaman yanımda olan sevgili hocam Prof. Dr. Zeki AKTAŞ (Ankara Ÿniversitesi Kimya MŸhendislięi BŸlŸmŸ)'a, çalıőmalarım sırasında destek ve yardımlarını esirgemeyen hocam Yrd. Doç. Dr. Emine YAğMUR (Ankara Ÿniversitesi Kimya MŸhendislięi BŸlŸmŸ)'a, deneysel çalıőmalarımda fikir ve yardımları olan Araő. GŸr. Meryem OZMAK, Araő. GŸr. Yavuz GŸKE, Araő. GŸr. İffet IŐıl GŸRTEN'e en içten teőekkŸrlerimi sunarım.

Ayrıca tŸm yaőamım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, hiçbir konuda fedakarlıktan kaçınmayan ve hayatımın her anında sevgilerini yŸreęimde hissettiğim canım babam Mustafa KARAMAN'a, canım annem ŸmmŸŐ KARAMAN'a ve kardeŐlerime sonsuz teőekkŸrlerimi sunarım.

İpek KARAMAN

Ankara, Ocak 2010

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
SİMGELER DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
1. GİRİŞ .....	1
2. KÖMÜR .....	3
2.1 Kömürlerin Özellikleri .....	6
3. ADSORPSİYON.....	7
3.1. Adsorpsiyon Tipleri .....	7
3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon.....	8
3.1.2 Kimyasal adsorpsiyon.....	8
3.1.3 İyonik adsorpsiyon .....	8
3.2 Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler .....	9
3.3 Adsorpsiyon İzotermi.....	10
3.4 Adsorplayıcı Çeşitleri ve Özellikleri.....	15
4. AKTİF KARBON .....	17
4.1 Aktif Karbon Çeşitleri .....	21
4.2 Aktif Karbon Kullanım Alanları .....	22
4.3 Aktif Karbonun Karakterizasyonu .....	22
4.4 Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri.....	24
4.5 Boyarmaddeler .....	25
5. KÖMÜRDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ .....	27
5.1 Oksidasyon.....	28
5.2 Karbonizasyon.....	29
5.3 Aktivasyon .....	30
5.3.1 Fiziksel aktivasyon .....	30
5.3.2 Kimyasal aktivasyon .....	32
6. KAYNAK ÖZETLERİ .....	33

<b>7. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	46
<b>7.1 Başlangıç Maddesinin (Ham maddenin) Hazırlanması</b> .....	46
<b>7.2 Başlangıç Maddesinin Elementel Analizi</b> .....	47
<b>7.3 Kül ve Nem Tayini</b> .....	47
<b>7.4 Kok, Sabit Karbon ve Uçucu Madde Tayini</b> .....	49
<b>7.5 Ürün Verimi</b> .....	49
<b>7.6 FTIR Spektrum Analizi</b> .....	50
<b>7.7 SEM Analizi</b> .....	50
<b>7.8 Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Dağılımı Analizi</b> .....	50
<b>7.9 Deney Yöntemi</b> .....	51
<b>7.10 Yapılan Deneyler</b> .....	54
<b>7.10.1 Gözenekli katı üretimi</b> .....	54
<b>7.10.2 Metilen mavisi adsorpsiyon çalışmaları</b> .....	56
<b>7.10.2.1 Stok ve standart çözelti hazırlama</b> .....	57
<b>7.10.2.2 Adsorpsiyon işlemi</b> .....	57
<b>8. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA</b> .....	60
<b>8.1 Kömür Örneklerinin Özellikleri</b> .....	60
<b>8.2 Üretilen Gözenekli Katının Karakterizasyonu</b> .....	60
<b>8.2.1 Karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığının etkisi</b> .....	61
<b>8.2.2 Ön oksidasyon süresinin etkisi</b> .....	66
<b>8.2.3 Karbondioksit akış hızının etkisi</b> .....	69
<b>8.2.4 Aktivasyon süresinin etkisi</b> .....	72
<b>8.2.5 Isıtma hızının etkisi</b> .....	76
<b>8.2.6 Dönme hızının etkisi</b> .....	79
<b>8.2.7 Ardışık oksidasyon ve ısı işlem etkileri</b> .....	82
<b>8.2.8 Elementel analiz sonuçları</b> .....	84
<b>8.2.9 Üretilen gözenekli katının SEM analizi sonucu</b> .....	86
<b>8.2.10 FTIR analizi sonuçları</b> .....	88
<b>8.3 Üretilen Gözenekli Katıya Metilen Mavisi Adsorpsiyonu</b> .....	90
<b>8.3.1 Kalibrasyon doğrusunun belirlenmesi</b> .....	90
<b>8.3.2 Denge süresinin belirlenmesi</b> .....	92
<b>8.3.3 Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi</b> .....	94

<b>9. SONUÇLAR .....</b>	<b>98</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>100</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>106</b>
<b>Ek 1 Hammadde ve Üretilen Gözenekli Katıların N<sub>2</sub></b>	
<b>Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi (77K) .....</b>	<b>107</b>
<b>Ek 2 Üretilen Gözenekli Katıya Metilen Mavisi Adsorpsiyonu</b>	
<b>Çalışmasına Ait Veri ve Grafikler .....</b>	<b>112</b>
<b>Ek 3 NLDFT Yöntemi .....</b>	<b>119</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>122</b>

## SİMGELER DİZİNİ

ASTM	The American Society For Testing Materials
BET	Brunauer, Emmett ve Teller
BJH	Barett, Joyner ve Halenda
DR	Dubin- Radushkevich
FTIR	Fourier Transform Infrared
NLDFT	Non Local Density Functional Theory
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
UV	Ultraviyole

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Farklı kömürlerin kimyasal yapıları.....	5
Şekil 2.2	Kömürün gözenekli yapısı .....	6
Şekil 3.1	Polanyi karakteristik eğrisi.....	14
Şekil 4.1	Aktif karbonun gözenek yapısı .....	18
Şekil 4.2	Farklı tipte gözenekler için adsorpsiyon izoterm tipleri.....	19
Şekil 4.3	Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar .....	25
Şekil 5.1	Kömürden aktif karbon üretim basamakları.....	28
Şekil 5.2	Kömür oksidasyonunda yer alan temel olaylar .....	29
Şekil 7.1	Kömür örneklerinin a. öğütme, b. eleme işlemlerinin gerçekleştirildiği düzenekler .....	47
Şekil 7.2	Kül tayininin gerçekleştirildiği sıcaklık programlı fırın .....	47
Şekil 7.3	Gerçekleştirilen çalışmanın basit akış diyagramı.....	52
Şekil 7.4	Fiziksel aktivasyon/karbonizasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği döner hazneli tüp fırın .....	53
Şekil 7.5	Döner hazneli tüp fırının dönme hızı-konum grafiği .....	53
Şekil 7.6	Metilen mavisi deneylerinde kullanılan gözenekli katı.....	54
Şekil 7.7	Metilen mavisinin a. molekül yapısı, b. üç boyutlu formu .....	57
Şekil 7.8	Adsorpsiyon işleminin gerçekleştirildiği çalkalayıcı .....	58
Şekil 7.9	Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi amacıyla hazırlanan a. çözeltiler, b. seyreltilmiş örnekler .....	58
Şekil 8.1	Yüzey alanlarının karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı ile değişimi .....	62
Şekil 8.2	Farklı sıcaklıklarda elde edilen örneklerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi .....	63
Şekil 8.3.a.	Farklı sıcaklıklarda üretilen gözenekli katının BJH yöntemi ile belirlenen gözenek boyut dağılımları (desorpsiyon verilerinden)	
b.	Farklı sıcaklıklarda üretilen gözenekli katının BJH yöntemi ile belirlenen gözenek boyut dağılımları (adsorpsiyon verilerinden).....	64
Şekil 8.4	Yüzey alanlarının ön oksidasyon süresi ile değişimi .....	67

Şekil 8.5.a. Farklı ön oksidasyon sürelerinde elde edilen örneklerin BJH gözenek boyut dağılımları (desorpsiyon verilerinden)	
b. Farklı ön oksidasyon sürelerinde elde edilen örneklerin BJH gözenek boyut dağılımları (adsorpsiyon verilerinden).....	68
Şekil 8.6 Yüzey alanlarının karbondioksit akış hızı ile değişimi .....	70
Şekil 8.7.a. Farklı akış hızlarında üretilen gözenekli katının BJH yöntemi ile belirlenen gözenek boyut dağılımları (desorpsiyon verilerinden)	
b. Farklı akış hızlarında üretilen gözenekli katının BJH yöntemi ile belirlenen gözenek boyut dağılımları (adsorpsiyon verilerinden).....	71
Şekil 8.8 Yüzey alanlarının aktivasyon süresi ile değişimi.....	73
Şekil 8.9.a. Farklı aktivasyon süreleri sonunda elde edilen örneklerin BJH gözenek boyut dağılımları (desorpsiyon verilerinden)	
b. Farklı aktivasyon süreleri sonunda elde edilen örneklerin BJH gözenek boyut dağılımları (adsorpsiyon verilerinden).....	75
Şekil 8.10 Yüzey alanlarının ısıtma hızının etkisi ile değişimi .....	77
Şekil 8.11.a. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen örneklerin BJH gözenek boyut dağılımları (desorpsiyon verilerinden)	
b. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen örneklerin BJH gözenek boyut dağılımları (adsorpsiyon verilerinden).....	78
Şekil 8.12 Yüzey alanlarının dönme hızının etkisi ile değişimi.....	80
Şekil 8.13.a. Farklı dönme hızlarında elde edilen örneklerin BJH gözenek boyut dağılımları (desorpsiyon verilerinden)	
b. Farklı dönme hızlarında elde edilen örneklerin BJH gözenek boyut dağılımları (adsorpsiyon verilerinden) .....	81
Şekil 8.14 Yüzey alanlarının oksidasyon ve ısıl işlem adımları ile değişimi.....	83
Şekil 8.15 Orijinal kömür örneği ve üretilen gözenekli katının BJH gözenek boyut dağılımları .....	84
Şekil 8.16 Orijinal kömür örneği ve üretilen gözenekli katının SEM görüntüsü.....	87
Şekil 8.17 Farklı akış hızlarında üretilen katıların SEM görüntüleri .....	87
Şekil 8.18 Farklı aktivasyon sürelerinde üretilen katıların SEM görüntüleri.....	87
Şekil 8.19 Orijinal kömür örneğinin FTIR spektrumu. ....	89

Şekil 8.20	Üretilen gözenekli katının FTIR spektrumu.....	89
Şekil 8.21	20 °C’de metilen mavisi adsorpsiyonu kalibrasyon doğrusu .....	91
Şekil 8.22	30 °C’de metilen mavisi adsorpsiyonu kalibrasyon doğrusu .....	91
Şekil 8.23	40 °C’de metilen mavisi adsorpsiyonu kalibrasyon doğrusu. ....	92
Şekil 8.24	Üretilen gözenekli katıya metilen mavisi adsorpsiyonunda derişimin zamanla değişimi (20 °C) .....	93
Şekil 8.25	Üretilen gözenekli katıya metilen mavisi adsorpsiyonunda derişimin zamanla değişimi (30 °C) .....	93
Şekil 8.26	Üretilen gözenekli katıya metilen mavisi adsorpsiyonunda derişimin zamanla değişimi (40 °C) .....	94
Şekil 8.27	Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon izotermi .....	95

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Uluslararası genel kömür sınıflaması.....	4
Çizelge 4.1	Farklı hammaddelerden üretilen ticari aktif karbonların yüzey alanları .	23
Çizelge 7.1	Yapılan deneyler ve deney koşulları .....	56
Çizelge 8.1	Soma linyitinin elementel analiz sonuçları.....	60
Çizelge 8.2	Soma linyitinin kısa analizi sonuçları.....	60
Çizelge 8.3	Orijinal ve ısıtılmış örneklerden elde edilen sonuçlar .....	61
Çizelge 8.4	Mikro ve mezo gözenek hacimleri ve % fraksiyonlarının karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı ile değişimi.....	65
Çizelge 8.5	Ön oksidasyon süresinin ürün verimi ve yüzey alanına etkisi .....	66
Çizelge 8.6	CO <sub>2</sub> akış hızının ürün verimi ve yüzey alanına etkisi .....	69
Çizelge 8.7	Mikro ve mezo gözenek hacimleri ve % fraksiyonlarının CO <sub>2</sub> akış hızı ile değişimi .....	72
Çizelge 8.8	Aktivasyon süresinin ürün verimi ve yüzey alanına etkisi.....	73
Çizelge 8.9	Mikro ve mezo gözenek hacimleri ve % fraksiyonlarının aktivasyon süresi ile değişimi.....	76
Çizelge 8.10	Fırın ısıtma hızının verim ve yüzey alanı üzerine etkisi.....	76
Çizelge 8.11	Dönme hızının verim ve yüzey alanına etkisi .....	79
Çizelge 8.12	Mikro ve mezo gözenek hacimleri ve % fraksiyonlarının reaktör dönme hızı ile değişimi .....	82
Çizelge 8.13	Ardışık oksidasyon ve ısıtılmış basamakları ve yüzey alanındaki değişimler .....	83
Çizelge 8.14	Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilmiş gözenekli katıların kuru külsüz temel üzerinden elementel analiz sonuçları .....	85
Çizelge 8.15	850 °C'de farklı CO <sub>2</sub> akış hızlarında üretilmiş gözenekli katıların kuru temel üzerinden elementel analiz sonuçları.....	86
Çizelge 8.16	850 °C'de farklı aktivasyon sürelerinde üretilmiş gözenekli katıların kuru temel üzerinden elementel analiz sonuçları .....	86
Çizelge 8.17	Üretilen gözenekli katıya 20, 30 ve 40 °C'de metilen mavisinin adsorpsiyonundan elde edilen Langmuir ve Freundlich katsayıları.....	96

## 1. GİRİŞ

Adsorpsiyon, gaz veya sıvı karışımlardan ayrılması istenen bileşenlerin bir adsorplayıcıda (adsorbent) tutularak uzaklaştırılmasıdır. Adsorpsiyon, içme sularından safsızlıkların ve renk verici maddelerin giderilmesi (Mobarak 1983), atık su ve yeraltı sularından zehirli organik ve inorganik bileşenlerin uzaklaştırılması (Mohanty vd. 2005), çok bileşenli karışımların ayırma ve saflaştırılması (Karaca vd. 2004) gibi pek çok alanda kullanılır.

Adsorpsiyonda, adsorplayıcı olarak gözenekli katılara ihtiyaç duyulmaktadır. Bir katının yüzeyine fazla miktarda madde adsorplayabilmesi için, yüksek gözenekliliğe ve uygun yüzey özelliklerine sahip olması gerekir. Aktif karbon da elverişli özelliklerinden dolayı en önemli adsorplayıcılardan biridir. Aktif karbon üretiminde hammadde olarak genellikle karbon içeren maddeler tercih edilir. Karbon kaynağı olarak bitkisel kökenli (odun, tarımsal atıklar, hindistan cevizi kabukları, meyve çekirdekleri v.b) ve mineral kökenli (kömür, linyit, turba, petrol koku v.b) maddeler kullanılır. Aktif karbonların spesifik özelliği, kullanılan ham maddeye ve aktivasyon türüne bağlı olarak değişmektedir. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi; katının yüzey özellikleri, aktivasyon boyunca gelişen gözeneklerin iç yüzey alanı, gözenek hacimleri ve dağılımları ile ilgilidir (Balcı vd. 1994). Gözenek boyutlarının dağılımı adsorplanacak maddenin boyutuna uygun olmalıdır.

Kömürden gözenekli katı üretimi oksidasyon, karbonizasyon ve aktivasyon prosesleri ile gerçekleştirilir. Oksidasyon işleminde kömürün reaktivitesi arttırılarak karbonizasyon sırasında gaz yayılımı kolaylaştırılır. Karbonizasyon, karbonlu maddelerin ısı ile işleme tabi tutulması, bazı organik maddelerin ortamdan uzaklaşması ve sonuçta karbonca zengin gözenekli katı üretimidir. Aktivasyon (aktifleştirme) ise karbon içeren maddelerden aktif karbon üretme işlemine denmektedir. Aktifleştirme sonucu oluşan ürün, çeşitli boyut ve şekillerde gözenekli bir yapı haline gelmektedir. Aktivasyonda amaç, karbonizasyon sırasında oluşan gözeneklerin hacmini arttırmak, kapalı gözenekleri açarak yeni gözenekler oluşturmaktır.

Karbonun aktivasyonu, fiziksel (ısı) ve kimyasal olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilir. Fiziksel aktivasyon, inert atmosferde ısı işlem ile hava, karbondioksit ya da su buharı gibi gazlarla yüksek sıcaklıkta aktivasyonu içerir. Fiziksel aktivasyonun en önemli basamağı, oksidasyon ve karbonizasyonun gerçekleştiği ısı işlemidir (Pis vd. 1998). Kimyasal aktivasyon da ise aktivasyon aracı olarak potasyum karbonat, potasyum hidroksit, fosforik asit ve çinko klorür gibi maddeler kullanılmaktadır. Her iki yöntem de başlangıç maddesinin bozunmasını içerir. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemleri sırasında, hammadde yüzeyinde gerçekleşen tepkimeler sonucunda, yapıda yeni gözenekler oluşmakta ve böylece yüzey alanı artmaktadır (Yener 1997).

Gerçekleştirilen bu çalışmada, ülkemizde önemli miktarlarda bulunan ısı değeri düşük linyitlerin değerlendirilmesi ve birçok endüstriyel proseste, çeşitli amaçlarla kullanılabilen yüksek yüzey alanına sahip gözenekli karbon-adsorbentlerin ekonomik olarak üretilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla alışlagelmiş yöntemlere alternatif olarak, ardışık oksidasyon ve aktivasyon yöntemi uygulanmıştır. Gözenek yapısını geliştirmek amacıyla fiziksel aktivasyon aracı olarak CO<sub>2</sub> gazı kullanılmıştır. Yapılan kaynak araştırması ışığında gerçekleştirilen bu yüksek lisans çalışmasının ana amacı, kömürden fiziksel aktivasyon yöntemiyle yüksek yüzey alanına sahip gözenekli katı üretmektir. Ayrıca üretilen katının adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için boyarmadde (metilen mavisi) adsorpsiyonu da gerçekleştirilmiştir.

## 2. KÖMÜR

Kömür, karbonlu maddelerin kapalı ve havasız yerlerde için için yanmasından veya çok uzun süre derin toprak katmanları altında kalıp birtakım kimyasal değişmelere uğramasından oluşan, siyah renkli, bitkisel kaynaklı, içinde yüksek oranda karbon bulunan katı yakıt olarak tanımlanabilir. Bitki kalıntılarının doğasına, mineral maddelere ve yer altında gömülme şartlarına bağlı olarak kömür yapısı farklılıklar göstermektedir.

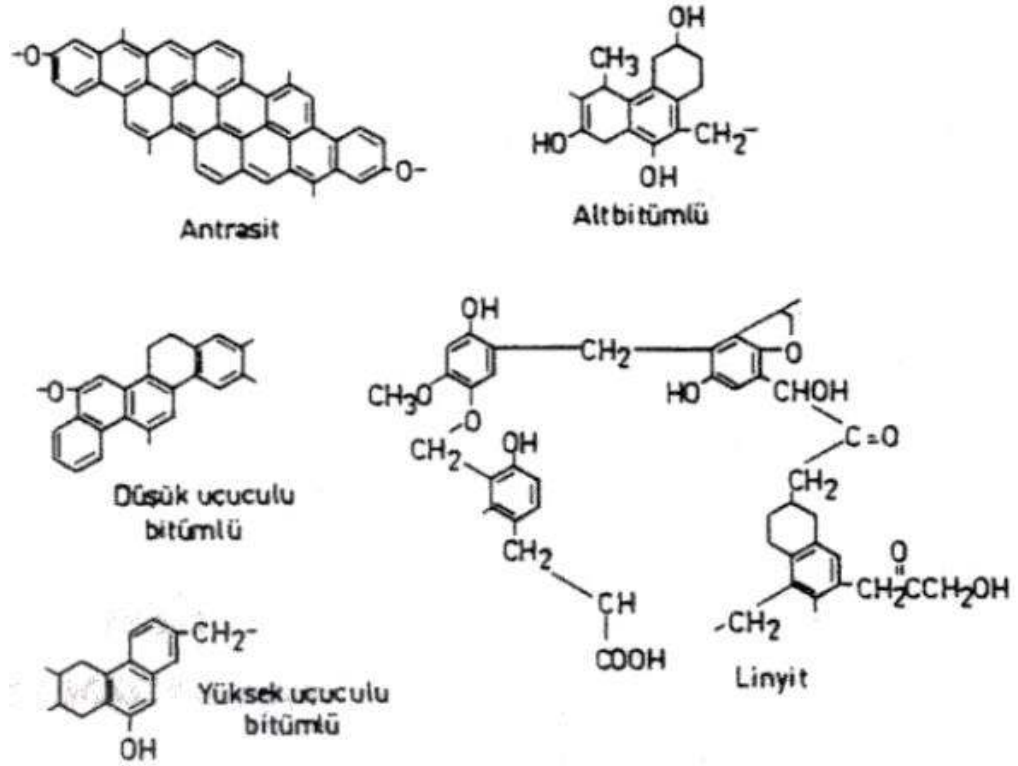
Kömür, yapısında karbon, hidrojen, oksijen ve az miktarda kükürt ile azot içeren organik bir maddedir. Kömürün yapısının aydınlatılmasında, karbon iskeleti ve bu iskelete hidrojen, oksijen, azot ve kükürt atomlarının bağlanış şekli önemlidir. Kömürdeki karbon hem aromatik hem de alifatik biçimdedir. Aromatik karbon oranı, kömürün kömürleşme derecesine bağlı olarak artar. Oksijen içeriği ise kömürleşme derecesi arttıkça azalır. Kömür içerisindeki kükürt hem organik hem de inorganik şeklinde mevcuttur. Organik kükürdün kökeni, kömürü oluşturan bitkisel maddelerin içerdiği amino asitlerdir. İnorganik kükürt kömürde, sülfat, disülfür ve elementel kükürt şekillerinde bulunmaktadır. Kömürün içerdiği azotun tamamı organik yapıdadır ve büyük kısmı, yüksek molekül ağırlıklı heterosiklik bileşikler içinde yer almaktadır. Genellikle bitümlü kömürlerin azot içerikleri kahverengi kömürlerinkinden fazladır (Van Krevelen 1961, Retcofsky 1982, Berkowitz 1985, Burchill ve Welch 1989).

Bitkilerin kömürlere dönüşümü sırasında meydana gelen olaylar; turbaların oluşumu ve turbaların kömüre dönüşümü şeklinde sıralanabilir. Turbalar kimyasal değişikliğe uğrarken karbondioksit ve metan gazı açığa çıkar, nem azalır ve karbonca zenginleşir. Kömürün olgunluk derecesini (yaşını) yani kömürleşme derecesini, turbaların değişik sıcaklık ve basınç altında zamana bağlı olarak geçirdiği dönüşüm belirler. Kömürleşme süreci, nem içeriği, sabit karbon miktarı, kül, uçucu madde, mineral madde içeriklerinin yanı sıra jeolojik, fiziksel ve kimyasal özellikler yönünden de kömürler çok çeşitlilik gösterirler. Turbalardan antrasite doğru gidildikçe karbon oranı ve ısıl değeri artar, oksijen ve hidrojen oranları düşer (Berkowitz 1985). Çizelge 2.1'de Uluslararası genel kömür sınıflandırılması verilmektedir .

Çizelge 2.1 Uluslararası genel kömür sınıflaması (Coal Information Report, OECD/IEA, Paris 1983)

<b>SERT KÖMÜRLER</b>	<b>KAHVERENGİ KÖMÜRLER</b>
<b>1. Koklaşabilir kömürler</b> (Yüksek fırınlarda kullanıma uygun kok üretimine izin veren kalitede) <b>2. Koklaşmayan kömürler</b> a) Bitümlü Kömürler b) Antrasit	<b>3. Alt bitümlü kömürler</b> (4.165–5.700 kcal/kg arasında ısıl değerde olup topaklaşma özelliği göstermez) <b>4. Linyit</b> (4.165 kcal/kg'ın altında kalorifik değerde olup topaklaşma özelliği göstermez)

Linyit ve altbitümlü kömürler genellikle yumuşak, kırılğan ve mat görünüştedirler. Bu tip kömürlerin ana özelliği yüksek nem içermeleri ve karbon içeriklerinin düşük olmasıdır. Antrasit ve bitümlü kömürler ise genellikle sert ve parlak görünüştedirler. Düşük nem ve yüksek karbon içeriğine sahiptirler. Türkiyede antrasit içeren kömür yatağına rastlanmamıştır. En çok rastlanan kömür çeşidi ise linyittir. Türkiye linyit bakımından oldukça zengin bir ülkedir ve toplam 8,4 milyon ton linyit rezervine sahiptir. Fakat bu rezervin %68'inin ısıl değeri az olduğundan, üretilen linyitler genellikle termik santrallerde kullanılır ([www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org), 2009). Kömürlerin kimyasal yapısı hakkında pek çok model önerilmiştir. Şekil 2.1'de farklı kömürlerin kimyasal yapılarına örnekler görülmektedir.

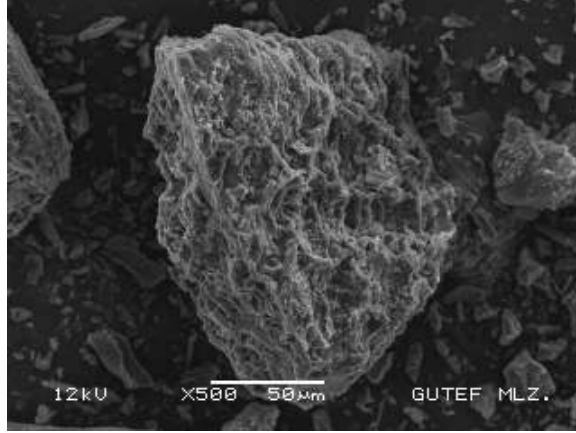


Şekil 2.1 Farklı kömürlerin kimyasal yapıları (Wender 1976)

Şekilden de görüldüğü gibi kömürler aromatik ve alifatik yapılardan meydana gelmiştir. Aromatik yapı genellikle poli-kondanse olmuş halkalar olup, bunlar alifatik köprülerle (genellikle linyitlerde) birbirine bağlanmıştır. Kömür parçacıklarının yüzey karakteristikleri ve özellikleri bir çok kömür prosesinde önemli rol oynar. Kömürün yapısında bulunan organik ve inorganik maddelerden, organik maddeler kömürlerin işe yarayan kısımlarını oluştururken, inorganik maddelerin kömür teknolojisi yönünden hiçbir yararları yoktur ve çeşitli yöntemlerle uzaklaştırılabilir. Kömür yandığı zaman içinde bulunan inorganik maddelerin bir kısmı kül haline gelirken bir kısmı da ayrılarak veya oksitlenme sonucu CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> gibi gazların çıkışına yol açar. İnorganik maddeler dışında nem de kömür için önemli safsızlıklardandır.

Kömürler gözenekli maddeler olup, gözeneklerin önemli bir kısmı açık gözenek haldedir ve toplam gözenek hacminin büyük bir kesrini oluşturur. Kömür gözenekliliği

kömür rankına bağlı olup gazlaştırma, sıvılaştırma gibi kömür dönüşüm proseslerinde son derece önemlidir ([www.tki.gov.tr](http://www.tki.gov.tr), 2009). Şekil 2.2’de kömürün gözenekli yapısı görülmektedir.



Şekil 2.2 Kömürün gözenekli yapısı ([www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org))

## 2.1 Kömürlerin Özellikleri

**Kömürlerin Fiziksel Özellikleri:** Kömürlerin yoğunlukları, içerdikleri inorganik madde ve nem oranına bağlı olarak  $1,1 - 2,2 \text{ gr/ cm}^3$  arasında değişmektedir. Porozite (gözeneklilik), kömürleşme derecelerine bağlıdır ve % 3-25 arasında değişir. Sertlik özellikleri ise 30 (linyit) - 120 (antrasit)  $\text{kg/mm}^2$  arasındadır ([www.tki.gov.tr](http://www.tki.gov.tr), 2009).

**Kömürlerin Kimyasal Özellikleri:** Kömürlerin kalitesi ve özelliklerini ortaya koyan kalori (ısı), kısa ve elementel analizleridir. Kısa analiz; nem, uçucu madde, kül ve sabit (fixed) karbon analizleridir. Elementel analizler ise kömürler içerisinde bulunan C, H, N, S ve O elementlerini belirleyen kesin analizlerdir ([www.tki.gov.tr](http://www.tki.gov.tr), 2009).

### **3. ADSORPSİYON**

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

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorplayıcı yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, aktif karbon gibi kütlesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükselirse, adsorplayıcı daha fazla miktarda madde adsorplayabilir. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de benzer durum geçerlidir. Çözeltinin adsorpsiyonu, sıcaklık, adsorplanacak maddenin doğasına ve çözeltideki derişimine bağlıdır (Yener 1997).

Gazların ve sıvıların (çözeltideki) adsorpsiyonunda, üç ardışık hız basamağı vardır. Birincisi, adsorplanan maddenin adsorplayıcının dış yüzeyine bir film olarak taşınımı (Film difüzyonu), ikincisi ise adsorplayıcı gözenekleri içindeki yayınımdır (Gözenek difüzyonu). Son basamakta ise, adsorplanacak maddenin adsorplayıcı gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir. Genellikle son basamak çok hızlıdır.

Sıvıların adsorpsiyonunda, adsorpsiyon katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanır. Bu yüzey olayı, çözünenin adsorplayıcıya elektriksel çekiminden, Van der Waals kuvvetleri ya da kimyasal yapıdan kaynaklanmaktadır.

#### **3.1 Adsorpsiyon Tipleri**

Adsorplanan moleküller ile adsorplayıcı yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç farklı adsorpsiyon tipi bulunmaktadır.

### **3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki fiziksel çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon şeklidir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküllerini adsorplayıcı yüzeyine bağlayan kuvvetler, zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Çekim kuvvetleri zayıf olduğu için desorpsiyon daha kolay ve hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağlı olarak düşük enerjili bir adsorpsiyon ile karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olup, proses çok çabuktur. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon genellikle azalmaktadır. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında (çok tabaka) da olabilir (Berkem ve Baykut 1984).

### **3.1.2 Kimyasal adsorpsiyon**

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan molekülleri ile adsorplayıcı yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki kimyasal bağdan ileri gelir. Bu tür adsorpsiyonda kimyasal etkileşim söz konusu olduğu için daha güç desorpsiyon olur. Kimyasal olarak adsorplanmış moleküller ara yüzeyde serbest olarak hareket edemezler. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanan, adsorplayıcı üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki bağ, kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir (Arıkan 1991, Yener 1997).

### **3.1.3 İyonik adsorpsiyon**

İyonik adsorpsiyon, adsorplanan ve adsorplayıcı arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonların yüzeydeki yüklü bölgelere tutunması olayıdır. Burada adsorplayıcı ve adsorplanan maddenin zıt elektrik yüklerine sahip olması ve yüzeylerin birbirini çekmesi önemlidir. Elektrik yükü fazla olan ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorplanırlar.

Adsorpsiyon işlemini yukarıda özetlenen adsorpsiyon çeşitlerinden biri ile açıklamak zordur. Birçok durumda fiziksel ve kimyasal aktivasyon birlikte olur. Bu nedenle bir adsorpsiyon olayında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmek kolay değildir. Bazı maddeler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal olarak adsorplanabilirler. Birçok adsorpsiyon olayında farklı adsorpsiyon türleri birlikte veya ardarda görülebilmektedir (Berkem ve Baykut 1984).

### **3.2 Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler**

Adsorpsiyon prosesini etkileyen önemli parametrelerden bazıları aşağıda özetlenmiştir (Sawyer vd. 1978, Monser vd. 2002).

Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Dolayısıyla spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyona uygun olan kısmı şeklinde tanımlanır. Adsorplayıcının tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması genel olarak adsorpsiyonu artırır. Ayrıca yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar da adsorplayıcının adsorplama davranışını etkileyen önemli faktörlerdendir.

Adsorplayıcı ile adsorplanan maddenin cinsi ve özellikleri: Sıvılarda çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile, sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Suda çözünebilir (hidrofilik) bir madde, suda az çözünen (hidrofobik) maddeye göre daha az adsorplanır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorplayıcının gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorplanır.

Ortamın pH'ı: Adsorpsiyon olayında çözeltinin pH değeri önemli bir kontrol parametresidir.  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının kuvvetli adsorplanmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH değerinden etkilenir. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerinde adsorpsiyon hızı artar. Ortamda fazlaca hidrojen veya

hidroksil iyonu bulunursa bu iyonlar adsorplanan madde iyonları ile yüzeye tutunma yarışına girerler. Bu da yüzeyin adsorplanan madde molekülleri ile daha az kaplanmasına yani daha az adsorpsiyona neden olabilir.

Sıcaklık: Adsorpsiyon tepkimeleri genellikle ekzotermik yani ortama ısı aktaran tepkimelerdir. Bu nedenle, genellikle sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon artar. Ancak reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır. Sıcaklıktaki küçük değişimler ise adsorpsiyon prosesini önemli ölçüde etkilemez.

### **3.3 Adsorpsiyon İzotermi**

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi veya basıncı arasındaki bağıntılara adsorpsiyon izotermi denilmektedir. Adsorpsiyon olayının incelenmesi için çeşitli izoterm modelleri geliştirilmiştir. Adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon dengesi ve termodinamiği esas alınarak farklı yöntemlerle üretmek mümkündür. Adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak ifade eden en önemli modeller aşağıda sıralanmaktadır.

- Langmuir izoterm denklemleri
- Freundlich izoterm denklemleri
- Brunauer–Emmett–Teller (BET) izoterm denklemleri
- Dubinin–Radushkevich–Kagener (DRK) izoterm denklemleri
- Polanyi denklemleri

#### **Langmuir izoterm denklemleri:**

Langmuir izotermi, çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Langmuir izotermi adsorpsiyon, adsorplanan maddenin başlangıç

derişimi ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorplanmış madde miktarı sabit kalmaktadır. Bu izoterme göre;

1. Katı yüzeyinde adsorplanacak maddenin adsorpsiyonu, tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır.
2. Katı yüzeyi homojendir yani adsorplanan madde molekülü için her bağ noktasının bağlanma gücü (affinitesi) aynıdır.
3. Adsorplanmış moleküller arası etkileşim söz konusu değildir.
4. Adsorplanmış moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler.

Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemi şu şekilde tanımlanmaktadır (Langmuir 1918).

$$q_{denge} = \frac{q_m b C_{denge}}{1 + b C_{denge}} \quad (3.1)$$

$q_m$  : Adsorplayıcının maksimum yüzey derişimi (mg/g)

$q_{denge}$  : Adsorplanmış fazda adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/g)

$C_{denge}$  : Denge de sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L)

$b$  : Langmuir adsorpsiyon sabiti; adsorpsiyon enerjisiyle ilgilidir (L/mg)

3.1 eşitliğı doğrusallaştırılırsa;

$$\frac{C_{denge}}{q_{denge}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{denge}}{q_m} \quad (3.2)$$

denklemini elde edilir.  $C_{denge}$  'e karşı  $\frac{C_{denge}}{q_{denge}}$  grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun

eğiminden  $\frac{1}{q_m}$ , kaymasından ise  $\frac{1}{q_m b}$  bulunur.

### Freundlich izoterm denklemi:

Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880–1941) çözelti fazından çeşitli adsorplanan moleküllerinin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki matematiksel denklemi türetmiştir (Freundlich 1906).

$$q_{denge} = k(C_{denge})^{1/n} \quad (3.3)$$

Bu eşitlik orta ve düşük derişim aralığında yaygın olarak kullanılmaktadır. Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich denkleminin doğal logaritması grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kayma ve eğiminden k ve n sabitleri bulunur (Hines ve Maddox 1985, Rudzinski ve Everett 1992).

$$\ln q_{denge} = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_{denge} \quad (3.4)$$

$q_{denge}$  : Adsorplanmış faz içinde adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/g)

$C_{denge}$  : Denge de sıvı fazdaki madde derişimi (mg/L)

k (sabit) : Freundlich sabiti, adsorplayıcı kapasitesinin bir ölçüsüdür.

n (sabit) : Freundlich sabiti, adsorpsiyon yoğunluğunu (şiddetini) belirtir.

### Brunauer–Emmett–Teller (BET) izoterm denklemi:

Fiziksel adsorpsiyonda daha çok kullanılan bu çok tabakalı adsorpsiyon BET izotermi, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiştir. BET denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cP}{(P_0 - P)[1 + (c - 1)(P / P_0)]} \quad (3.5)$$

- P : Denge basıncı
- P<sub>0</sub> : Adsorplananın denge buhar basıncı
- P/P<sub>0</sub> : Bağlı basınç
- V : Birim adsorbent kütlesi başına adsorplananın hacmi
- V<sub>m</sub> : Birim adsorbent kütlesi başına adsorplananın tek tabaka hacmi
- c : Adsorpsiyon ısısı ile ilgili bir sabit

Bu model Langmuir adsorpsiyon modelinin çok tabakaya genişletilmesinden elde edilmiştir ve gözenekli katıların spesifik yüzey alanlarının hesaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyonda tek tabaka kapasitesi, 0,05 – 0,35 bağıl basınç aralığındadır ve bu basıncın üstünde ikinci adsorpsiyon tabakası oluşmaya başlamaktadır. Ancak yüzey alanı hesabında tek tabakalı adsorpsiyon göz önüne alınmaktadır. Denklem, gözenekli katıların spesifik yüzey alanlarının hesaplanmasında çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Gregg ve Sing 1982).

3.5 denkleminin doğrulaştırılmasıyla;

$$\frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{cV_m} \frac{P}{P_0} = \frac{P}{V(P_0 - P)} \quad (3.6)$$

denklemini elde edilmektedir. Burada  $\frac{P}{P_0}$ 'ın  $\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)}$ 'a karşı grafiğe geçirilmesiyle belirlenen tek tabaka hacmi, adsorplayıcının spesifik yüzey alanının bulunmasında kullanılır.

### **Polanyi izoterm denklemi:**

Polanyi, adsorplanan fazın sıvı özelliğinde olduğunu ve bu sıvının buhar basıncının aynı sıcaklıktaki yığın sıvının buhar basıncına eşit olduğunu ileri sürmüştür. Basıncı P denge basıncına eşit olan buhar fazından, basıncı P<sub>0</sub> olan adsorplanmış faza bir mol maddenin tersinir olarak aktarımı sırasındaki serbest entalpi değişimine eşit olan maksimum iş

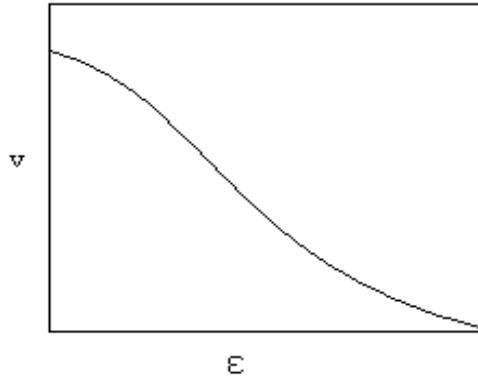
Polanyi tarafından adsorpsiyon potansiyeli olarak aşağıdaki eşitlikle tanımlanmıştır (Polanyi 1914).

$$\varepsilon \equiv W^{tr} = \Delta G = RT \ln (P_0/P) \quad (3.7)$$

Buhar yerine gazların adsorpsiyonu söz konusu olduğunda  $P_0$  yerine  $P_k T$ , yani kritik basınç ile indirgenmiş sıcaklığın karesinin çarpımı alınmaktadır. Basınçlar yerine derişimler alınarak eşitlik çözümlenerek adsorpsiyon içinde kullanılabilir. Adsorplanan ve adsorplayıcı değişmedikçe Polanyi potansiyeli sıcaklıkla değişmemektedir (Sarıkaya 1997).

### **Dubinin–Radushkevich (DR) izoterm denklemleri:**

Dubinin ve Radushkevich, Şekil 3.1’deki Polanyi karakteristik eğrisini mikrogözenek hacimlerinin adsorpsiyon potansiyeline göre değişimini veren bir Gauss dağılımı olduğunu ileri sürmüşler ve bu eğrinin denklemini,



Şekil 3.1 Polanyi karakteristik eğrisi

$$v = v_{mi} \exp (-k\varepsilon^2/\beta^2) = v_{mi} \exp [(-k/\beta^2)R^2T^2 \ln^2(P_0/P)] \quad (3.8)$$

şeklinde vermişlerdir (Dubinin ve Radushkevich 1947). Bu denklemin logaritması alındıktan sonra bazı basitleştirmeler yapılarak pratikte çok kullanılan sırayla aşağıdaki eşitliklere geçilmiştir.

$$\ln v = \ln v_{mi} - (B/\beta^2) T^2 \ln^2(P_0/P) \quad (3.9)$$

$$\ln v = \ln v_{mi} - D \ln^2(P_0/P) \quad (3.10)$$

Buradaki  $B = kR^2$  adsorplayıcıya bağlı bir sabiti,  $\beta$  adsorplanan maddeye bağlı bir sabiti,  $D = (B/\beta^2)T^2$  adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklığa da bağlı bir sabiti,  $v_{mi}$  ise özgül mikrogözenek hacmini, polonyi potansiyelini,  $q$  adsorplanan iyonların mmol/g cinsinden ifadesini,  $q_m$  Dubinin ve Radushkevich tek tabaka kapasitesini göstermektedir. Son bağıntının grafiğinden elde edilen eğrinin doğrusal kısmının uzantısından  $\ln v_{mi}$  değeri okunmakta ve  $v_{mi}$  özgül mikrogözenek hacmine geçilmektedir (Sarıkaya 1997).

### 3.4 Adsorplayıcı (Adsorbent) Çeşitleri ve Özellikleri

Günümüzde birçok saflaştırma ve ayırma işlemi, özel olarak geliştirilmiş adsorplayıcılar ile yapılmaktadır. Adsorplayıcıları, doğal adsorplayıcılar ve yapay adsorplayıcılar olmak üzere iki ana grupta toplamak mümkündür. Doğal adsorplayıcılar kolay elde edilebilen, maliyeti düşük maddelerdir. Kömür, selüloz, kitosan, zeolit ve kil doğal adsorplayıcılardandır. Yapay adsorplayıcılar ise maliyeti doğal adsorbentlere göre daha yüksek olan, ihtiyaca ve kullanım alanına göre istenilen yüzey özelliklerinde üretilebilen maddelerdir. Yapay adsorplayıcılardan en önemli olanları aktif karbon, silikajel, reçine, aktif alüminadır (Sawyer ve McCarty 1978, Küçükgül 2004).

Bir adsorplayıcının endüstriyel proseslerde kullanılabilmesi için;

- Kolay bulunabilmesi,
- Ucuz olması,
- Tekrar kullanılabilir olması,
- Kimyasal tepkimelere girmemesi,
- Birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olması,

- Adsorpsiyonu istenen sıvılara ve gazlara karşı adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması,
- Ayrılması istenen maddeye karşı seçicilik göstermesi gerekmektedir.

#### 4. AKTİF KARBON

Aktif karbonlar endüstride çok yaygın olarak kullanılan adsorbentlerden biridir. Aktif karbonlar turba, linyit, odun, mangal kömürü ile fındık, ceviz gibi maddelerin kabuklarından çeşitli işlemler sonucu hazırlanan insan sağlığına zararsız maddelerdir. Özellikle adsorpsiyon proseslerinde kullanımı, aktif karbonun önemini artırmaktadır. Aktif karbonlar, karmaşık şebeke şeklindeki gözenekleri sayesinde oldukça geniş yüzey alanına sahiptir. Ayrıca çözeltilerdeki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler. Adsorpsiyonda spesifik yüzey alanı ve adsorplama kapasitesi çok önemlidir (Küçükgül 2004).

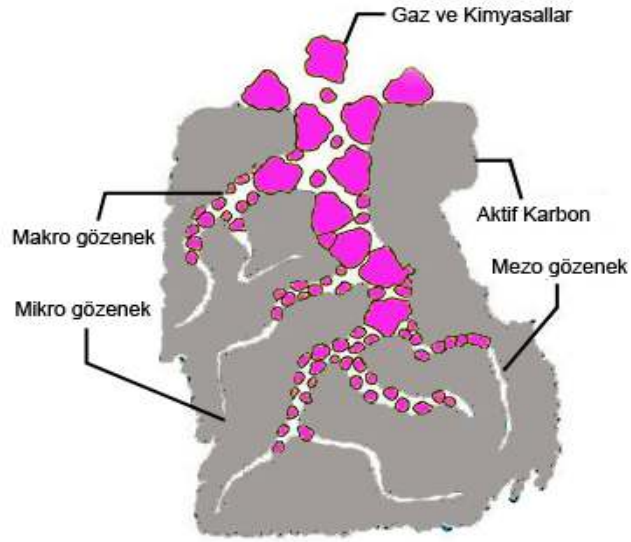
Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak ( $m^2/g$ ) şeklinde ifade edilir. Genel olarak aktif karbonların iç yüzey alanı 300–1500  $m^2/g$  aralığındadır. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Genel olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısı da o kadar fazladır (Genç 2005).

Kirliliğin giderilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür. Gözenek büyüklüğünün belirlenmesi, karbonun özelliklerinin anlaşılmasında oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Adsorpsiyon için gözenek yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik boyutuna uygun olmalıdır. Çünkü, karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü gözenek çaplarına yakın olan moleküller arasında daha büyüktür. The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) tarafından adsorplayıcılar, gözenek büyüklüğü çaplarına göre üçe ayrılmıştır (Collins ve Jameson 1972).

Bunlar;

1. Makro gözenekler ( $R > 50$  nm)
2. Mezo gözenekler ( $2 < R < 50$  nm)
3. Mikro gözenekler ( $R < 2$  nm)

Şekil 4.1’de şematik olarak aktif karbonun gözenek yapısı görülmektedir.



Şekil 4.1 Aktif karbonun gözenek yapısı (Cheremision ve Ellerbusch, 1980).

Makro gözenekler adsorpsiyon prosesinde çok önemli olmamakla birlikte, mezo ve mikro gözeneklere doğru difüzyonun hızlı olmasını sağlarlar. Gazların ve uçucu bileşiklerin adsorpsiyonunda daha çok mikro gözenekler etkilidir, sıvı moleküllerin adsorpsiyonunda mezo gözenekler etkilidir (Genç 2005).

Gözenekli maddelere adsorpsiyon, adsorpsiyon izotermi ile değerlendirilir. İzotermin şekli gözenek şekil ve büyüklüğüne bağlıdır. Şekil 4.2’de farklı tipte gözenekler için, IUPAC sınıflandırmasına göre belirlenmiş adsorpsiyon izoterm tipleri görülmektedir.



3.tip izoterm, gözeneksiz ya da makrogözenekli katıların adsorpsiyonunu gösterir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. Burada zayıf gaz-katı etkileşmesi olan adsorpsiyon söz konusudur. Düşük bağıl basınç bölgesinde izotermdeki artış çok azdır. Bunun nedeni adsorplayıcı-adsorplanan kuvvetlerinin çok zayıf olmasıdır. Bu bölgede adsorpsiyon, katı üzerinde adsorplananın bir molekülün tutulmasıyla başlar. Yüzeyde tutulan bu molekül diğer molekülleri de çekerek yüzeyin kaplanmasını sağlar.

4.tip izoterm, mezogözenekli katılardaki adsorpsiyonu gösterir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. 4.tip ve 2. tip izotermelerde bazı benzerlikler ve farklar görülmektedir. Benzerlikleri, her ikisinde de çok tabakalı adsorpsiyon olması, (b) dönüm noktasının elde edilebilmesi ve adsorplayan-adsorplanan etkileşmesinin kuvvetli olmasıdır. Farkı ise, diğer izotermelerde adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi aynı yolu izlemesine karşın, 4.tip izotermde orta bağıl basınçlarda izlenen yol farklıdır. Bu olaya "histeresis", izoterm arasında oluşan ilmeğe de "histeresis ilmeği" adı verilir. Bu bölgede kılcal yoğunlaşma söz konusudur. Kılcal yoğunlaşma, P denge basıncının  $P_0$  doymuş buhar basıncına ulaşmadığı ( $P/P_0 < 1$ ) durumda gözeneklerde görülen yoğunlaşma olayıdır. İzoterm (ab) parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, (bc) parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, (cd) parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de dolmakta ve (ef) boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır.

5.tip izoterm, adsorplanma gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyonu gösterir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. İzoterm (ac) parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra, (cd) boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır.

6.tip izoterm, izotermilerin çok az rastlanan basamaklı bir türüdür. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir (Sarıkaya 1997, Leofanti vd. 1998).

#### **4.1 Aktif Karbon Çeşitleri**

Aktif karbon çeşitleri genel olarak dört grupta toplanabilir (Gryglewitz vd. 2002, Molina ve Rodriguez 2004).

Toz Aktif Karbon (PAC): Genel olarak 0.18 mm (US. 45 mesh)'den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Genellikle karbonun kimyasal aktivasyonu sonucu elde edilirler. Bu tür karbonlar özellikle sıvı faz uygulamaları ve baca gazı arıtımında tercih edilirler.

Granüler Aktif Karbon (GAC): Bu tür karbonlar 0.2-5 mm aralığındaki boyutlarda düzensiz şekillerdeki partiküllerdir. Genellikle fiziksel aktivasyon ile elde edilirler. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında sıkça kullanılırlar.

Pellet Aktif Karbon (Pellet AC): Basınçla sıkıştırılmış ve 0.8-5 mm çapında silindirik yapıdadırlar. Genellikle fiziksel aktivasyon ile elde edilirler. Yüksek mekanik dayanıklılığı ve düşük toz içeriğinden dolayı, gaz fazı uygulamalarında tercih sebebidir.

Küresel Aktif Karbon: Petrol ve kömür katranı gibi ağır hidrokarbon yağlarından, polimerlerden, reçinelerden veya etilenden üretilirler. Başlangıç maddesi değişik işlemlerden sonra gözenekli küresel aktif karbona dönüştürülür. Küresel adsorplayıcıların tercih edilmesinin en önemli nedenlerinden bir tanesi, yüzeye yapıştırılması durumunda kürenin dış yüzeyinin çok az bir kesri kullanılır. Bunun sonucu olarak kullanılabilir yüzeyden ve adsorpsiyon kapasitesinden maksimum değerde yararlanılabilir. Aynı zamanda hava geçirgenliği de yüksek seviyede olmaktadır.

## 4.2 Aktif Karbon Kullanım Alanları

Gözenekli katılar başta kimya endüstrisi olmak üzere bir çok alanda, çeşitli amaçlarla uzun yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır. Gözenekli katılardan biri olan aktif karbon da spesifik özellikleri nedeniyle çok yaygın kullanım alanı olan bir maddedir.

Aktif karbonun başlıca kullanım alanları :

- Atık su arıtımı
- İstenmeyen tat, koku, renk giderimi
- Çözeltilerin ve gazların saflaştırılması
- Katalizör ve katalizör destek maddesi olarak
- Adsorpsiyon prosesleri
- Solunum aygıtları ve gaz maskeleri
- Uçucu çözücülerin geri kazanılmasında
- Tıp
- NBC (nükleer biyolojik kimyasal) koruyucu elbise ve filtreler

## 4.3 Aktif Karbonun Karakterizasyonu

Aktif karbonlar, kullanım yeri ve amacına göre farklı özelliklere sahip olabilirler. Bu özelliklerin bazıları aşağıda verilmiştir (Yeganeh vd. 2006).

Yüzey alanı: Aktif karbonların yüzey alanları genellikle gaz adsorpsiyon yöntemlerine göre hesaplanır. Bunlar arasında en önemlisi BET yöntemidir. BET yönteminde, aktif karbonun sıvı azot adsorpsiyon kapasitesi farklı basınçlarda ölçülür. Tek tabakadaki sıvı azotun adsorpsiyonu BET eşitliği kullanılarak hesaplanır. Bu yöntemle bulunan alan

m<sup>2</sup>/g olarak ifade edilir. Yüzey alanını belirlemede genellikle azot (N<sub>2</sub>) gazı kullanılır ve 77 K'de ölçülür. Kullanılan diğer bir yöntem, oda sıcaklığında (10-25 °C) karbondioksit adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Bu yöntemde CO<sub>2</sub>'in tüm yüzeylere ulaşabilmesinden dolayı daha yüksek yüzey alanları saptanmaktadır (Gürdal ve Yalçın 1992). Literatürde bulunan farklı hammaddelerden üretilen ticari aktif karbonların yüzey alanları (BET) aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.1 Farklı hammaddelerden üretilen ticari aktif karbonların yüzey alanları (Cheremision ve Ellerbusch 1980).

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

**pH:** Aktif karbonun pH'ı kullanım alanına göre değişiklik göstermekle birlikte, su arıtım işlemlerinde genellikle nötr pH tercih edilir.

**Sertlik:** Aşınma ve yıpranmaya karşı direncin bir ölçüsü olup, uzun süreli kullanımlarda önem taşımaktadır.

**Yoğunluk:** Aktif karbon kalitesinin bir ölçüsü olup, belli koşullarda belli hacimdeki maddenin ağırlığı olarak tanımlanabilir.

**Kül içeriği:** Aktif karbonun kül içeriği yapıdaki safsızlık olarak değerlendirilen minerallerin bir ölçüsüdür. Yüksek kül içeriği mekanik dayanımı düşürerek, adsorpsiyon kapasitesini zayıflatmaktadır.

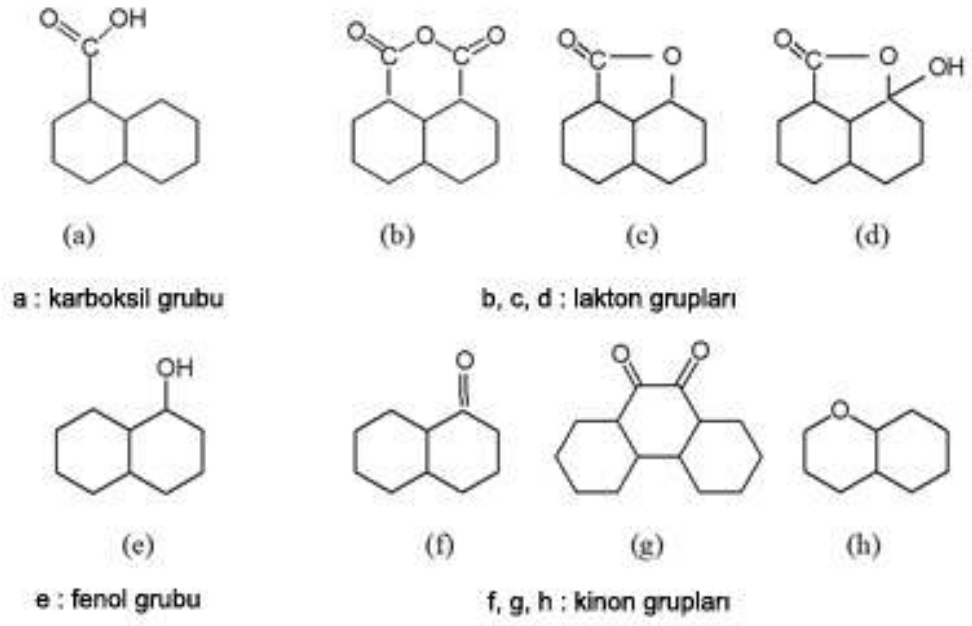
İyot Sayısı: En temel parametrelerden biri olup aktif karbonun performansını karakterize etmede kullanılır. Aktiflik seviyesinin (yüksek değer yüksek aktivasyon derecesini gösterir) ve mikro gözenek içeriğinin bir göstergesidir.

İletkenlik: Aktif karbonun iletkenliği de kullanım alanına bağlı olmakla birlikte, sulardan ağır metal giderimi gibi işlemlerde düşük olması istenir. Çünkü yüksek iletkenlik değerine sahip aktif karbon yüzeyi, metallere girişim yaparak birleşeceğinden adsorpsiyon prosesi kısıtlanabilir.

Metilen mavisi adsorpsiyonu: Mezo gözenek yapı ölçüsüdür. Bu değer daha çok  $15 \text{ A}^\circ$  un üstündeki gözeneklerin yüzey alanının belirlenmesinde kullanılır. Adsorplanan metilen mavisi moleküllerinin mg. cinsinden değerini göstermekte olup aktif karbonun büyük moleküler yapıları adsorplama kapasitesini belirlemektedir.

#### **4.4 Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri**

Aktif karbonun adsorplama kapasitesi, sadece gözenek yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal yapısıyla da tanımlanmaktadır. Karbon kökenli maddelerde bulunan, yüzey gruplarına kimyasal olarak bağlı hidrojen, oksijen ve heteroatomlar karbonlarla bağlar oluşturarak aktif karbonun özelliklerini etkiler. Bu atomlar, karbon atomlarını çevreleyen kuvvetli valansları tam olarak dolduramayacağı için, kristal yapının uçlarına ve köşelerine bağlanırlar. Eğer kristal kafes içersindeki karbon atomlarının hatalı bir yerleşimi söz konusu ise, bu atomlar enerjilerini azaltmak için oksijen, hidrojen ve diğer atomlarla tepkimeye girerler. Yüksek enerjili karbon atomları, kendi valanslarını komşu bir kristale bağlanarak ya da karbonizasyon boyunca termal bozunma ürünlerine bağlanarak doldururlar (Bansal vd. 1988). Oluşan karmaşık bileşikler dört farklı yüzey oksitleri (karboksil, lakton, fenol, kinon grupları) halindedir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 Aktif karbondan bulunan başlıca fonksiyonel gruplar (Strelko 1999)

Yapıdaki bu asidik oksitlerin karbondan uzaklaştırılması;

- alkali çözeltiler ile nötralizasyon
- inert gaz atmosferi ve vakum altında yapılan ısı işlem

ile sağlanabilir (Strelko 1999).

#### 4.5 Boyarmaddeler

Boya bir benzen halkasına bağlı kromofor ve okzokrom gruplarını taşıyan organik bir bileşiktir. Kromofor grup, moleküle renk özelliği verirken okzokrom grubu ile ortama tutunma sağlanır. Boyar madde, uygulandığı maddeye kalıcı olarak rengini veren, yoğun renkli ve karmaşık yapıya sahip organik bileşiklere denir. Boyar maddelerin hemen hepsi suda çözünürler ve renk dağılımlarının düzenli olabilmesi için sulu çözeltileri halinde uygulanırlar.

Başta tekstil ve dokuma olmak üzere kağıt, deri, gıda ve kozmetik sanayilerinde kullanılan boyar maddelerin doğal ve yapay (sentetik) birçok türü vardır. Günümüzde kullanılan boyar maddelerin çoğu, petrolden veya kömür katranından elde edilen benzen grubu hidrokarbonlardan hazırlanır. Bilinen ilk boyar maddeler, bitkisel kökenli kök boya, indigo ve safrandır.

Boyama özelliklerine göre boyar maddeler;

1. Direkt Boyar maddeler
2. Reaktif Boyar maddeler
3. Asit Boyar maddeler
4. Bazik Boyar maddeler
5. Küp Boyar maddeler
6. Kükürt Boyar maddeler
7. Mordan Boyar maddeler
8. Krom Boyar maddeler
9. Metal-Kompleks Boyar maddeler
10. Dispers Boyar maddeler
11. Pigment Boyar maddeler

şeklinde sınıflandırılabilir (Kurbanova vd. 1998, Kirişken ve Kalkan 2002).

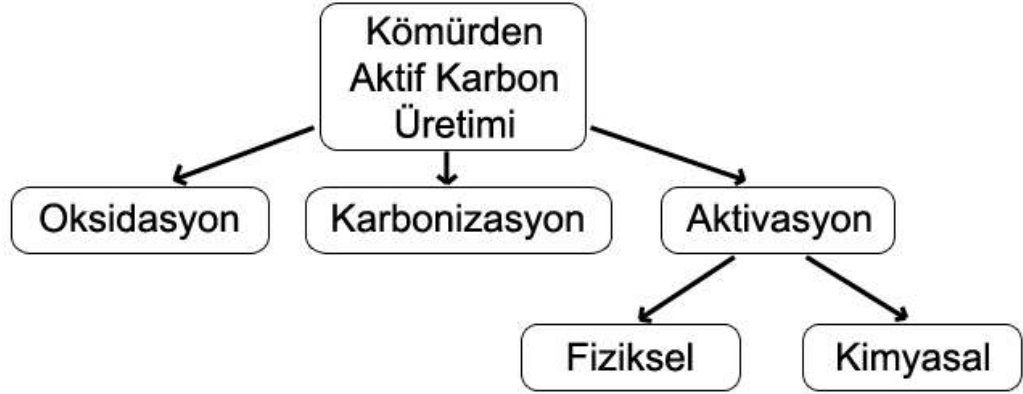
## 5. KÖMÜRDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ

Günümüzde pek çok alanda adsorplayıcı görevi gören aktif karbonlar gereksinime göre, karbon bazlı fosil kaynaklardan ve yenilenebilir biyokütlelerden elde edilmektedir. Aktif karbon üretiminde kullanılan karbonlu hammaddelerin seçiminde önemli olan parametreler;

- Yüksek nitelikli aktif karbon elde edilmesi sağlanması,
- Minimum inorganik madde içermesi,
- Hammadde fiyatlarının ucuz olması,
- Hammaddelerin depolanma süresince değişikliğe uğramaması,
- Hammaddelerin işlenebilme özelliğidir.

Türkiye'nin hemen her bölgesinde değişik özelliklerde linyit rezervleri bulunmaktadır. Türkiye'nin zengin linyit yataklarına sahip oluşu, linyitlerden elde edilecek adsorplayıcıların ucuz ve kolay temin edilebilir olması açısından önemlidir.

Yüksek yüzey alanına sahip, gözenekli karbon adsorplayıcılar farklı fiziksel ve kimyasal yöntemlerle hazırlanabilmektedir. Şekil 5.1'de kömürden aktif karbon üretim prosesinin basamakları görülmektedir.



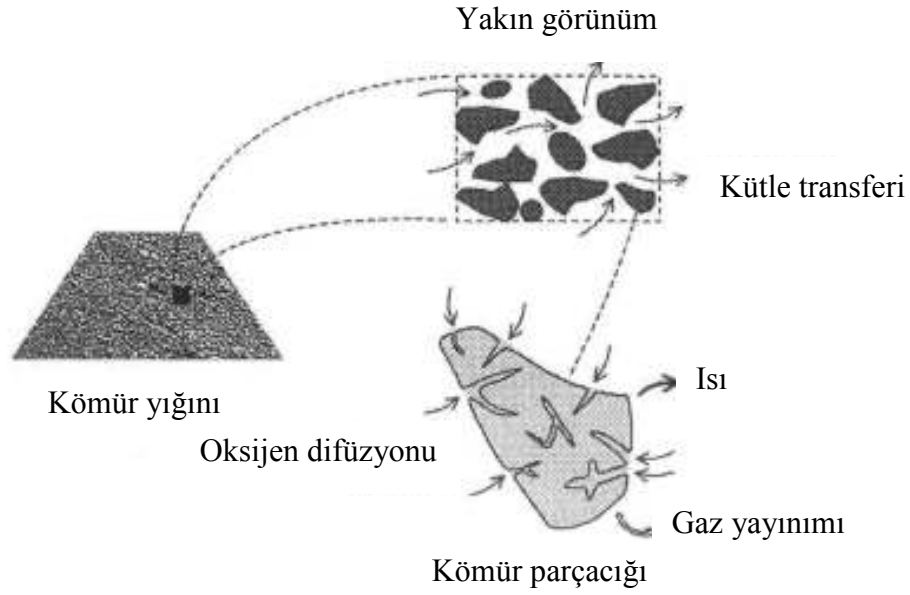
Şekil 5.1 Kömürden aktif karbon üretim basamakları

Üretim işlemi basamaklarının bazı ayrıntıları aşağıda verilmiştir.

### 5.1 Oksidasyon

Kömürden aktif karbon üretiminde en önemli basamağı oluşturan oksidasyonda amaç; kömürün reaktivitesini arttırarak karbonizasyon sırasında gaz yayılımını kolaylaştırmaktır. Ön oksidasyon işlemi uygulanmadan elde edilen gözenekli katılarda gözenekler daha zayıf yapısal karakter gösterirken, oksidasyon işlemi ile yüzeydeki aktif konumlar oksijen ile tepkimeye girerek daha kararlı yapı oluşturulur (Pis vd. 1998). Gözenekliliği fazla olan ve büyük oranlarda kükürt içeren kömürler kolayca oksitlenirler. Kömürleşme derecesi arttıkça, kömürlerin oksitlenmeye karşı dirençleri de artar.

Kömürün oksidasyonu sonucu CO, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gibi ürünler oluşur. 100 °C altında yapılan oksidasyon çalışmalarında genel olarak CO<sub>2</sub> oluşum miktarının CO oluşum miktarına göre oldukça fazla olduğu ileri sürülmüştür (Itay vd. 1989). Şekil 5.2’de kömür oksidasyonunda yer alan temel olaylar görülmektedir.



Şekil 5.2 Kömür oksidasyonunda yer alan temel olaylar (Itay vd. 1989)

## 5.2 Karbonizasyon

Karbonizasyon, karbonlu maddelerin ısı ileme tabi tutulması, bazı organik maddelerin ortamdaki uzaklaşması ve sonuçta karbonca zengin gözenekli katı üretimi basamağıdır. Genellikle inert ortamda ve 350-900 °C arasında gerçekleştirilir.

Karbonlu maddelerin karbonizasyonu sırasında, karbon dışındaki elementlerin (H, N, O ve S) büyük bir kısmı pirolitik ayrışma ile gaz halinde ortamdaki uzaklaştırılır. İşlem sırasında öncelikle düşük molekül ağırlıklı uçucular uzaklaştırılır. Bunu takiben hafif aromatikler ve en sonunda da hidrojen gazı oluşumu gözlenir. Karbon içermeyen kısımların bünyeden uzaklaştırılması sırasında karbon içeren malzemenin de bir kısmı okside olarak uzaklaşmaktadır. Bu işlem sonucu yeni bağlar oluşur ve yüksek miktarda gözenek içeren yapı elde edilir. Oluşan ürünün iç yüzeyini artırmak için aktivasyona gereksinim duyulur. Karbonizasyon sonucu elde edilen ürünün özellikleri, başlangıç maddesinin yapısı ve fiziksel özelliklerinin yanı sıra, ısıtma hızına, karbonizasyon sıcaklığına ve süresine bağlıdır (Bansal vd. 1988).

### 5.3 Aktivasyon

Aktivasyon (aktifleştirme), karbon içeren maddelerden aktif karbon üretme işlemidir. Bu işlemde amaç; karbonizasyon sırasında oluşan gözeneklerin hacmini artırmak, kapalı gözenekleri açarak yeni gözenekleri oluşturmaktır.

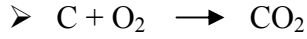
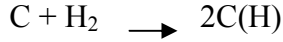
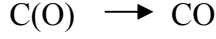
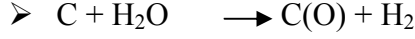
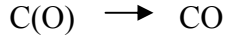
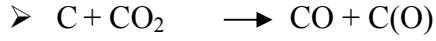
Aktifleştirme sonucu oluşan ürün, çok ince kristaller ve çeşitli boyut ve şekillerde gözeneklerden oluşmuş bir yapı haline gelmektedir. Aktifleştirme işlemi karbonizasyonun tersine oksitleyici bir ortamda yapılmaktadır (Arol ve Yalçın 1993). Aktivasyonda karbonizasyon işlemi sonrasında oluşan gözeneklerin çapları ve hacimleri artar. Aktivasyon boyunca, ilk olarak mikro gözenekler oluşur, daha sonra komşu gözenekler arasındaki duvarların tamamen yıkılmasıyla mevcut gözenekler daha da genişler. Bunun sonucunda yapıdaki makro ve mezo gözenekler artarken, mikro gözeneklilik azalmaktadır (Bansal vd. 1988).

Karbonun aktivasyonu, fiziksel (ısı) ve kimyasal olmak üzere iki şekilde yapılır. Her iki yöntemde de başlangıç hammaddesi bozunur (Yener 1997).

#### 5.3.1 Fiziksel aktivasyon

Bu tür aktifleştirmeye ısı aktifleştirme de denir. Karbonizasyon sonucu elde edilen ürün; yüksek sıcaklıklarda (800-1200 °C) çeşitli gazlarla (CO<sub>2</sub>, su buharı, hava) aktifleştirilerek, yüksek yüzey alanına sahip, gözenekli bir yapıya dönüştürülür.

Aktifleştirmede; karbonize edilmiş ürünü oksitleyici gazların etkilemesi ve tepkime ürünlerinin taneciklerden uzaklaşması sırasında karbonlu yapıda gözenek ve kanallar oluşmaktadır. Aktifleyici gazlar (hava, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O veya CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O) karbonla farklı tepkimeler verirler. Bunun sonucunda elde edilen ürünün gözenekliliği, söz konusu tepkimelere bağlı olarak farklılık göstermektedir. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O veya O<sub>2</sub> kullanıldığında önerilen tepkime mekanizmaları aşağıda verilmiştir (Bansal vd. 1988).



Bu reaksiyonlarda C(O) ve C(H), yüzeye adsorplanan oksijen ve hidrojeni göstermektedir. Su buharı ve CO<sub>2</sub> ile oluşan reaksiyonlar endotermik karakterli olduklarından kolayca kontrol edilebilirler. Bu nedenle karbonun aktive edici gazlarla yoğun olarak temas ettirilmesi aktivasyonu artırıcı etki sağlar. Su buharı ve CO<sub>2</sub> kullanılarak yapılan aktivasyonda reaksiyon mekanizması, bu gazların önce karbon tarafından adsorpsiyonu sonra da belirleyici adım olan yüzey oksidasyonu ile karakterize edilir.

CO<sub>2</sub> gazı ile aktivasyon;

- ✓ daha az enerjili bir reaksiyondur
- ✓ daha yüksek sıcaklık gerekir
- ✓ yüzeysel oksidasyon meydana gelmektedir
- ✓ geniş gözenekler daha da genişlemektedir

O<sub>2</sub> ile oluşan reaksiyonlar ekzotermiktir ve kontrolü zordur. Bu nedenle tek başına oksijen veya hava aktivasyon için uygun değildir. Yapısında potasyum bulduran maddeler kontrolsüz yanma ile çok hızlı olarak oksijenle reaksiyona girerler dolayısıyla hammadde yapısında potasyum tuzlarının varlığı reaksiyon hızını artırır. Karbon yüzeyinde karboksil (COO)<sup>-</sup> ve karbonil (CO)<sub>x</sub> gruplarının varlığı, gözenekli katının adsorpsiyon özelliklerini belirlemede önemli rol oynar. Aktivasyon işlemi sonucunda

üretilen aktif karbonun gözenek yapıları ve yüzey alanındaki değişimler; sıcaklık, gaz besleme hızı, aktivasyon süresi ve ısıtma hızına bağlıdır (Lu 1994).

### 5.3.2 Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon, hammaddenin kimyasallarla karıştırılması sonucu meydana gelen tepkimelerle, ısıl ayrışmayı içeren bir prosestir. Yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapının elde edilmesi amacıyla aktivasyon maddesi olarak, çoğunlukla fosforik asit (Molina-Sabio ve Rodriguez-Reinoso 2004), potasyum hidroksit (Diaz-Teran vd. 2003), potasyum karbonat (Tseng ve Tseng 2005) ve çinko klorür (Hu vd. 2001) kullanılmaktadır.

Kimyasal aktivasyon genellikle 350-900 °C arasında gerçekleştirilir. Kimyasal aktivasyonda, başlangıç maddesi önce belli oranlarda bir kimyasal aktivasyon aracı ile etkileştirilmektedir. Bunu takiben, inert ortamda karbonizasyon işlemine tabi tutulan örneğe isteğe bağlı olarak gaz aktivasyonu da uygulanabilmektedir. Üretilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı kullanılan aktivasyon maddesi miktarına ve cinsine bağlıdır. Ayrıca kimyasal aktivasyonda, aktifleştirici kimyasalın geri kazanım prosesi de maliyeti artırmaktadır.

Fiziksel aktivasyona oranla, kimyasal aktivasyon daha basit bir yöntem olup daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemleri sırasında, hammadde yüzeyinde gerçekleşen tepkimeler sonucunda, yapıda yeni gözenekler oluşmakta ve böylece yüzey alanı artmaktadır. Ayrıca elde edilen gözenekli katının gözenek şekilleri birbirinden farklı olabilmektedir. Kimyasal aktivasyonda gözenekler genellikle silindirik, fiziksel aktivasyonda ise konik şekillidir (Bansal vd. 1988).

## 6. KAYNAK ÖZETLERİ

Sürekli yayınlarda kömürden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu üzerine çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Aşağıda; gerçekleştirilen yüksek lisans çalışması ile ilgili bazı çalışmalar özetlenmiştir.

### **Gözenekli katı hazırlanması:**

Alcañiz vd. (1994) CO<sub>2</sub> ve su buharının fiziksel aktivasyonu ile petrol bazlı aktif karbon fiberler elde edilmesine çalışmışlardır. Aktivasyon aracı olarak kullanılan gazın gözeneklilik ve yüzey yapısına etkileri incelenmiştir. CO<sub>2</sub> gazı ile mikrogözenekliliğin geliştiği ve fiber çaplarında bir değişim olmadığı ancak gerilme dirençlerinde bir azalmanın olduğu saptanmıştır. Buhar kullanıldığında ise mikrogözenek hacimleri artarken fiber çaplarında azalma gözlenmiş ve gerilme direncinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Araştırmacılar, iki farklı molekülün (CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O) gözenekler içinde farklı etki gösterme sebeplerinin difüzyon katsayılarına bağlı olabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Ahmadpour vd. (1996) bitümlü kömürden aktif karbon üretmek amacıyla kömür örneğine kimyasal ve fiziksel aktivasyon uygulamışlardır. Yapılan çalışmada aktivasyon süresi, sıcaklık, parçacık boyutu, kimyasal aktivasyon araçlarının prosese etkileri incelenmiştir. 77 K'de azot adsorpsiyon verileri ve 303 K'de benzen adsorpsiyon verileri kullanılarak, BET ve DR yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı belirlenmiştir.

Bu amaçla 2 farklı boyut aralığı [(212 - 250 µm) ve (500 - 600 µm)] seçilmiştir. Kimyasal aktivasyon araçları olarak KOH ve ZnCl<sub>2</sub> kullanılmıştır. Fiziksel aktivasyon ise CO<sub>2</sub> atmosferinde 2 farklı sıcaklıkta (800 °C ve 900 °C) uygulanmıştır. Boyut aralığı (212 - 250 µm) olan örneklerde daha yüksek yüzey alanlarına ulaşılmıştır.

Sadece fiziksel aktivasyon ile hazırlanan aktif karbonun 800 °C'de en yüksek BET yüzey alanı, 60 saatlik aktivasyon sonunda 754 m<sup>2</sup>/g bulunurken, en düşük BET yüzey alanı 6 saatlik aktivasyon sonunda 299 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. 900 °C'de ise BET

yüzey alanı, 8 saatlik aktivasyon sonunda  $751 \text{ m}^2/\text{g}$  iken, aktivasyon süresi arttıkça yüzey alanı azalmıştır. Ayrıca düşük sıcaklıkta daha fazla mikro gözenek oluşumu gözlenmiştir. Örneklerin benzen adsorpsiyon izotermine göre, % 30'dan az kütle kayıplarında mikro gözenek, % 30-60 arasında mezo gözenek ve % 60'dan fazla kütle kayıplarında makro gözenek oluşumu gözlenmiştir.

Çalışmalarda kimyasal aktivasyonun ardından uygulanan fiziksel aktivasyon ile daha yüksek yüzey alanı elde edilmiştir.  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon ardından fiziksel aktivasyon ile işlem sonrası BET yüzey alanı  $1203 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak bulunmuştur.

Parra vd. (1996) hava ortamında önoksidasyon işlemi görmüş antrasit kömüründen aktif karbon üretimine çalışmışlar ve önoksidasyonun mikrogözenek gelişimine etkilerini incelemişlerdir.

Ön oksidasyon işlemi  $270 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1, 2, 5 ve 7 gün boyunca gerçekleştirilmiştir. Okside olmuş örnekler  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $\text{N}_2$  atmosferinde,  $60 \text{ K/dk}$  ısıtma hızında 1 saat boyunca ısıtılma tabii tutulmuşlardır. Alınan örnekler  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de akış hızı  $135 \text{ cm}^3/\text{dk}$  olan  $\text{N}_2$  ve akış hızı  $28 \text{ cm}^3/\text{dk}$  olan buhar ortamında aktivasyon işlemi uygulanmıştır.

Çalışmada  $77 \text{ K}$ 'de  $\text{N}_2$  ve  $273 \text{ K}$ 'de  $\text{CO}_2$  adsorpsiyon izotermi belirlenmiştir. Buna göre, ön oksidasyon süresinin artmasıyla gözenekliliğin ve mikrogözenek yüzey alanının da arttığı saptanmıştır.

Okside olmamış örneklerden elde edilen gözenekli katıların BET yüzey alanı  $160 \text{ m}^2/\text{g}$  iken okside olmuş örneklerin 7 gün önoksidasyonu sonucunda BET yüzey alanı  $847 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak bulunmuştur. Ayrıca ürünün büyük ölçüde mikrogözenekli yapıda olduğu saptanmıştır.

Sun vd. (1997) bitümlü kömürden aktif karbon üretimine çalışmışlar ve elde edilen ürünlerin toluen adsorpsiyon kapasitelerini incelemişlerdir. Aktif karbon üretimi üç basamakta gerçekleştirilmiştir.

Hava atmosferinde 150-200 °C'de, 2-40 saat önoksidasyon ardından kömür örneklerine 500-730 °C'de 1 saat boyunca N<sub>2</sub> atmosferinde ısıtma işlemi uygulanmıştır. Örneklerin aktivasyonu, azot ile birlikte % 45 buhar ve % 4 oksijen içeren gaz karışımı ortamında 730-880 °C ve 3,5-96 saat süresince gerçekleştirilmiştir. Örneklerin karakterizasyonu 194,5 K'de, CO<sub>2</sub> adsorpsiyon verileri kullanılarak belirlenmiş ve BET yüzey alanı hesaplanmıştır.

En yüksek yüzey alanı 1114 m<sup>2</sup>/g (kuru), 1560 m<sup>2</sup>/g (kuru-külsüz) 250 °C önoksidasyon ardından 780 °C'de 17 saatlik aktivasyon uygulanan örnekte elde edilmiştir. Araştırmacılar önoksidasyon işleminin kömürün mikroyapılarını koruduğu ve yüksek yüzey alanına imkan hazırladığını ileri sürmüşlerdir. Ayrıca örneğin toluen adsorpsiyonunun ticari aktif karbona göre dört kat daha iyi olduğu saptanmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucu aktif karbon üretim prosesinde uygulanabilir en iyi oksidasyon sıcaklığı 225 °C, aktivasyon sıcaklığı ise 860 °C ve 5 saatlik süreç olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda bulunan yüzey alanları ise 1040 m<sup>2</sup>/g (kuru temel) ve 1473 m<sup>2</sup>/g (kuru külsüz temel) olarak belirtilmiştir.

Teng vd. (1997) 3 farklı bitümlü kömürün, karbonizasyon ve aktivasyon prosesleri üzerine oksidasyonun etkileri ve ürünlerin yapılarındaki değişimleri araştırmışlardır.

Bu amaçla oksidasyonlu ve oksidasyonsuz örnekler ayrı ayrı incelenmiştir. Örnekler 210-300 µm boyut aralığında seçilmiştir. Karbonizasyon CO<sub>2</sub> atmosferinde ve 30 °C /dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Isıtma sıcaklığı ise 800-950 °C olarak belirlenmiştir.

Oksidasyon ise termogravimetrik analizör (TGA) ile 200 °C 6 saatlik periyotta O<sub>2</sub> ile gerçekleştirilmiştir. Ürün karakterizasyonu 77 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile elde edilen adsorpsiyon izotermi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyonu takiben çar örnekleri en yüksek ısı işlem sıcaklığında CO<sub>2</sub> atmosferinde TGA'da gazlaştırılmıştır. Karbon yüzey alanının yapısal özellikleri, elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Gözenek hacmi ve yüzey alanının sıcaklığın artmasıyla birlikte arttığı gözlenmiştir.

Oksidasyon sonucu elde edilen ürünlerde spesifik yüzey alanları ve mikrogözenek hacimlerinin daha fazla olduğu saptanmıştır. Ayrıca CO<sub>2</sub> aktivasyon hızının oksidasyonlu örneklerde daha fazla olması, oksidasyonun CO<sub>2</sub> yayılımını kolaylaştırmış olabileceğine bağlanmıştır. Oksidasyonlu ve oksidasyonsuz örneklerin ortalama gözenek çaplarında aktivasyon sıcaklığının önemli bir etkisi gözlenmemiştir.

Pis vd. (1998) kömürden aktif karbon elde edilmesi ve gözenek yapısının incelenmesi üzerine çalışmışlardır. Bu amaçla 4 farklı ranktaki kömür kullanılmıştır. Bu kömürler 543 ve 473 K'de ön oksidasyona tabi tutulmuşlardır. Karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklığı 1123 K olarak belirlenmiştir. Örneklerin aktivasyonu CO<sub>2</sub> kullanarak değişik akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada ön oksidasyon ve gaz akış hızının gözenek gelişimine etkileri araştırılmıştır. 77 K'de azot adsorpsiyon verileri ve 273 K'de karbondioksit adsorpsiyon verileri kullanılarak, BET ve DR yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı belirlenmiştir.

Aktifleyici gaz (CO<sub>2</sub>)'in düşük akış hızlarında daha fazla mikro gözenekler oluşturduğu saptanmıştır. Araştırmacılar bu özelliğin düşük akış hızlarında daha uniform (tekdüze) gazlaştırmaya bağlamışlardır. Örneklerden, 1 gün 543 K'de okside edilmiş kömür CO<sub>2</sub> ile aktive edildiğinde elde edilen katının BET yüzey alanı 908 m<sup>2</sup>/g iken, 4 gün aynı sıcaklıkta okside edilen kömürün yine CO<sub>2</sub> ile aktive edilmesi sonucu BET yüzey alanı 1427 m<sup>2</sup>/g bulunmuştur. Karbonizasyon sırasında oluşan gözeneklerin, aktivasyon ile çaplarında genişleme olduğu ve kapalı gözeneklerin açılarak yeni gözeneklerin oluştuğu ileri sürülmüştür.

Üretilen gözenekli katı, % 45-65 kütle kayıplarında (burn-off) çeşitli gözenek tipleri görülürken, daha yüksek kütle kayıplarında (burn-off) mezo ve makrogözenekler dikkati çekmektedir. Ön oksidasyon sırasında ise mezo gözenek oluşumu yaygındır. Ayrıca gözenekli katı üretiminde en önemli basamağın ön oksidasyon olduğu ve ön oksidasyonsuz elde edilen gözenekli katıların daha zayıf yapısal karakterde olduğu araştırmacılar tarafından belirtilmiştir.

Solano vd. (2000) kül içerikleri % 5, 8, 12, 19 olan bitümlü kömürlerden aktif karbon üretimine çalışmışlar ve mineral madde içeriğinin gözenek gelişimine etkilerini incelemişlerdir.

Bu dört farklı kömür örnekleri 850 °C'de, N<sub>2</sub> ortamında 2 saat süresince ısı işleme tabi tutulmuştur. Ardından örneklere iki farklı aktivasyon işlemi uygulanmıştır. İlki 850 °C'de ve CO<sub>2</sub> ortamında gerçekleştirilmiştir. CO<sub>2</sub> akış hızı 80 ml/dk olarak belirlenmiştir. Diğeri ise H<sub>2</sub>O+N<sub>2</sub> ortamında ve 100 ml/dk akış hızında gerçekleştirilmiştir.

Örneklerin karakterizasyonu 77 K'de N<sub>2</sub> ve 273 K'de CO<sub>2</sub> adsorpsiyon verileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. En yüksek yüzey alanı CO<sub>2</sub> atmosferinde ve 5 saatlik aktivasyon sonucu 1404 m<sup>2</sup>/g (DR) olarak bulunmuştur. Yapılan analizler sonucu kül içeriğinin gözenek gelişimindeki etkileri incelenmiştir. Beklenenin aksine başlangıç kül içeriğinin gözenek gelişiminde önemli etkisi olmadığı saptanmıştır.

Araştırmacılar buharın aktivasyonun ilk basamaklarında dar olan gözenekleri açtığı ve buhar aktivasyonu ile küçük gözenek oluşumunun (< 0,7 nm) daha belirgin olduğu buna karşılık CO<sub>2</sub> aktivasyonunun daha büyük gözeneklerin oluşumuna sebep olduğunu belirtmişlerdir.

Lee ve Lee (2001) antrasit kömüründen aktif karbon üretimi ve gözenek gelişimi üzerine oksidasyon ve alkali önışleminin etkilerini araştırmışlardır. Aktif karbon üretiminde fiziksel aktivasyon (buhar, CO<sub>2</sub>) ve kimyasal önışlem ardından uygulanan

fiziksel aktivasyon yöntemleri kullanılmıştır. Öğütülmüş ve granül olmak üzere 2 farklı tip örnek kullanılmıştır. Yüzey alanı ve gözenek karakterizasyonu 77 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyonu, morfolojik değişimler ise taramalı elektron mikroskobu (TEM) ile belirlenmiştir.

Aynı aktivasyon koşullarında öğütülmüş kömürden elde edilen aktif karbonlar, granüler kömürden elde edilen aktif karbonlara oranla çok az daha düşük yüzey alanına sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca öğütülmüş kömürden elde edilen aktif karbonlar genellikle mikro gözenekli yapıdadır. Hava oksidasyonu yüzey alanının % 25 oranda artmasını sağlamıştır.

Granül tip kömürden 900 °C ve 3 saatlik buhar aktivasyonu ile % 60 kütle kaybı değerinde elde edilen mikrogözenekli aktif karbonun yüzey alanı 900 m<sup>2</sup>/g bulunmuştur. Kimyasal ön işlem yüzey alanını % 30 arttırmıştır. Araştırmacılar kimyasal ön işlemin genellikle aktivasyon derecesini etkileyerek gözenek hacmini (yaklaşık % 20) ve kütle kaybını arttırdığını ileri sürmüşlerdir.

Rodriguez-Valero vd. (2001) zeytin çekirdeğine aktivasyon işleminden önce, basınç uygulayarak karbonizasyon basamağının ürün verimi ve gözeneklilik yapısına etkilerini araştırmışlardır.

Bu amaçla 600 °C sıcaklık ve farklı basınçlarda, düşey reaktörde karbonizasyon işlemi uygulanmış ve ardından CO<sub>2</sub> aktivasyonu 850 °C'de ve yatay reaktörde gerçekleştirilmiştir. Örneklerin karakterizasyonu 77 K'de N<sub>2</sub> ve 273 K'de CO<sub>2</sub> adsorpsiyonu verileri kullanılarak DR metodu ile belirlenmiştir.

Aktivasyon basamağından önce, basınç altında gerçekleşen karbonizasyonun, verim ve yoğunluğun artmasında önemli rol oynarken, gözenek oluşumunda çok az etkili olduğu ileri sürülmüştür. Basıncın artması ile verimde artma, gözenek hacminde ise azalma olduğu gözlenmiştir. Aktivasyon derecesinin artmasıyla ise mikrogözenekliliğin ve

gözenek hacminin arttığı saptanmıştır. Buna göre araştırmacılar mikrogözeneklilik gelişiminin temel parametresinin aktivasyon derecesi olduğunu belirtmişlerdir.

Ruiz vd. (2001) düşük uçuculu kömürden elde edilen piroliz çarlarındaki gözenek değişimi üzerine çalışmışlardır. Bu amaçla seçilen bitümlü kömürler 1-7 gün zaman periyotlarında 473 ve 543 K hava ile oksidasyona tabi tutulmuştur.

Oksitlenmiş ve ham kömür örneklerinin pirolizi N<sub>2</sub> atmosferi altında 1123 K'e kadar 60 K/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiş ve oksidasyonla oksijen içeriğinde ve uçucu madde miktarında artış gözlenmiştir. Ham ve okside olmuş kömürlerin pirolizi sonucu oksijen ve hidrojen içeriklerinde azalma gözlenmiştir. Toplam gözenek hacmi ve porozimetre sonuçları, örneklerin gözenek boyut dağılımlarına oksidasyonun çok kuvvetli bir etkisi olduğunu göstermiştir. Uzun oksidasyon süresi mikro gözenek karakterin daha etkin olmasına neden olmuştur. BET - N<sub>2</sub> ve DR - CO<sub>2</sub> yüzey alanları oksidasyonla artmıştır. Kömürün ön oksidasyonunun sonucu olarak işlem görmüş örneklerin gözenek tipleri makro gözenek karakterden (ön oksidasyona uğramamış ham) mikro gözenekli karaktere (okside olmuş örnekler) yönelmiştir.

Arenas ve Chejne (2004) fiziksel olarak aktiflenmiş kömür çarlarının gözenek gelişimine sıcaklık ve aktifleme vasıtasının etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada 3 farklı Kolombiya kömürü 453 K'de 1 gün süreyle hava ile oksidasyona tabi tutulmuştur. Örneklerin aktivasyonu için farklı sıcaklıklarda (1073 K, 1123 K, 1173 K) ve 300 ml/dk gaz akış hızında CO<sub>2</sub> ile birlikte su buharı kullanılmıştır. Sıcaklık arttıkça yüzey alanı ve gözenek hacminin azaldığı saptanmıştır. 273 K'de karbondioksit adsorpsiyonu verileri kullanılarak, DR yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve mikrogözenek yüzey alanı belirlenmiştir.

En yüksek yüzey alanı 1073 K'de 610 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Bu sıcaklık değerinde örneklerin yüzey alanına, aktifleme aracının etkisini belirlemek amacıyla aktivasyon işlemi CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ile birlikte su buharı ve sadece su buharı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örneklerin en yüksek yüzey alanı CO<sub>2</sub> + su buharı ile aktivasyon, en düşük yüzey alanı ise (550 m<sup>2</sup>/g) su buharı ile aktivasyon sonucunda elde edilmiştir. Bu

durum CO<sub>2</sub>'in yeni gözenek oluşumuna etki etmesi, su buharının ise gözenekleri genişletmesine bağlanmıştır.

Ganan vd. (2004) bitümlü kömürden aktivasyon yöntemleri ile yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon üretimine çalışmışlar ve bu amaçla kimyasal ve fiziksel aktivasyon işlemleri ardışık olarak uygulanmıştır. Örneklere uygulanan kimyasal ön işlem 450 °C'de ve KOH ile gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanı ve gözeneklilik gelişiminde en uygun KOH/hammadde oranı 3:1 olarak belirlenmiştir. Alınan örneğe fiziksel aktivasyon uygulanmıştır.

Gazlaştırma işlemi 300 °C'de ve hava ortamında gerçekleştirilmiştir. Gaz akış hızı 500 cm<sup>3</sup>/dk olarak belirlenmiştir. Araştırmacılar bu işlem sonrasında karbonun yapısal karakterinde önemli değişimler olmadığını belirtmişlerdir. Karbonizasyon işlemi ise 375-900 °C sıcaklık aralığında farklı reaksiyon sürelerinde ve N<sub>2</sub> atmosferinde uygulanmıştır. Uygulanan bu işlemler sonucu verimde önemli ölçüde kayıp olduğu araştırmacılar tarafından belirtilmiştir. En yüksek yüzey alanı ise 2346 m<sup>2</sup>/g ve 800-850 °C'lerde elde edilmiştir.

Jasienko ve Kedzior (2005) 0.5-1.0 mm parçacık boyutlarında yüksek ranklı ve yüksek uçucu madde içeriğine sahip bitümlü kömürlerin buhar ve CO<sub>2</sub> ile aktivasyonu ile elde edilen çarların moleküler elek özelliklerinin incelenmesi üzerine çalışmışlardır.

Kömürlerin ön oksidasyonları hava ile 200 °C'de 40 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Okside olmuş örnekler 850 °C'de, 5 °C/dk ısıtma hızı ve Ar gazı atmosferinde ısıtılma tabii tutulmuşlardır. Aktivasyon ise buhar ortamında 750 °C ve CO<sub>2</sub> ortamında 850 °C'de uygulanmıştır. Gözenek yapısı karakterizasyonu, farklı moleküler boyuttaki organik buharların (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, CCl<sub>4</sub>) adsorpsiyon verileri kullanılarak DR metodu ile gerçekleştirilmiştir.

Farklı kütle kayıpları değerlerine karşılık sonuçlar değerlendirilmiştir. % 5-10 kütle kaybı değerlerinde buhar ile aktivasyonda daha geniş mikrogözenek hacmine karşın %

15-25 kütle kaybı değerlerinde ise CO<sub>2</sub> ile aktivasyonla geniş mikrogözenek hacimleri elde edilmiştir. Oksidasyona tabi tutulmuş örneklerin buhar aktivasyonu, CO<sub>2</sub> 'e göre daha çok sayıda mikrogözenek oluşumuna sebep olmuştur. Ayrıca CO<sub>2</sub> ile aktivasyona uğratılmış çarların buhar ile aktivasyonu karşılaştırıldığında, moleküler elek özelliklerinin daha belirgin olduğu ve bunun da küçük mikrogözenek hacmine ve daha dar aralıkta mikrogözenek boyut dağılımından kaynaklandığı araştırmacılar tarafından belirtilmiştir.

Ruiz vd. (2006) yaptıkları çalışmada kömürden aktif karbon üretiminde ön oksidasyonunun kömürün yapısal karakterine etkileri ve gözeneklilik gelişimini incelemişler, piroliz sonrası yapısal değişimleri üzerine çalışmışlardır.

Çalışmada yüksek ranklı bir kömür kullanılmıştır. Bu kömürün iki farklı boyut aralığında örnekleri (1-3 ve 0.125-0.425 mm ) araştırmada kullanılmıştır. Oksidasyon bir etüvde 270 °C'de hava kullanılarak, farklı sürelerde (1, 2, 5, 7 gün) gerçekleştirilmiştir. Piroliz deneyleri 850 °C'ye kadar 60 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Toplamlı (kümülatif) gözenek hacimleri civa porozimetresi kullanılarak saptanmıştır. Yüzeydeki değişimler görsel olarak SEM ile belirlenmeye çalışılmıştır. Yüzey alanları 273 K'de CO<sub>2</sub> adsorpsiyonuyla belirlenmiştir.

Yapılan çalışmada oksidasyon süresi arttıkça yüzey alanlarında artma gözlenmiştir. 1-3 mm boyut aralığında seçilen örneğin 1 gün oksidasyon sonunda yüzey alanı 134 m<sup>2</sup>/g iken, 7 gün oksidasyon süresi sonunda yüzey alanı 441 m<sup>2</sup>/g olarak saptanmıştır . 0.125-0.425 mm boyut aralığında seçilen örneğin 1 gün oksidasyon sonunda yüzey alanı 149 m<sup>2</sup>/g iken 7 gün oksidasyon süresi sonunda yüzey alanı 404 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Oksidasyon süresi arttıkça örneklerin mikro gözenek yüzey alanları da artmış, gözenek açıklığı, 1 nm'den 0,7 nm'ye kadar düşmüştür. Her iki boyut fonksiyonu için de benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Zondlo ve Velez (2006) antrasit kömürünün yüzey alanı ve gözenek yapısının aktivasyon ile gelişimi üzerine çalışmışlardır. Aktivasyon aracı olarak CO<sub>2</sub> gazı kullanmışlardır.

Örneklerin aktivasyonu özel olarak tasarlanmış sabit hızlı döner reaktörde gerçekleştirilmiştir. Aktiflenmiş kömür örneklerinin karakterizasyonu 77 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile belirlenmiştir. BET yüzey alanı ve t-plot mikrogözenek alanı hesaplanmıştır. 900 °C'de en yüksek BET yüzey alanı 1300 m<sup>2</sup>/g ve mikro gözenek yüzey alanı 560 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Aktivasyon sıcaklığı arttıkça BET ve mikro gözenek yüzey alanlarının azaldığı, mezo gözenek oluşumunun arttığı görülmüştür.

Kopaç ve Toprak (2007) Zonguldak ilinin Kilimli ve Armutçuk bölgelerinden toplanan iki farklı kömür örneklerine fiziksel ve kimyasal aktivasyon uygulayarak aktif karbon üretimine çalışmışlardır.

Parçacık boyutu 100-150 µm olan örneklerin kül içerikleri HCl ve HF kullanılarak önemli ölçüde azaltılmıştır. Örnekler 600-900 °C'de N<sub>2</sub> atmosferinde ısıl işleme tabi tutulmuşlardır. Isıtma hızı 30 °C/dk olarak belirlenmiş ve 2 saat süresince örnekler ısıl işlem sıcaklığında bekletilmiştir. Kimyasal işlem, KOH, NH<sub>4</sub>Cl ve ZnCl<sub>2</sub> gibi farklı kimyasallar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm örnekler için N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi 77,4 K'de Quantachrome NOVA 2000 Gas Sorption Analyzer ile elde edilmiştir.

Kilimli kömür örneklerinden daha yüksek yüzey alanları elde edilmiştir. Bu örneklerin BET yüzey alanları 1,20 m<sup>2</sup>/g'dan 800 °C'de fiziksel ısıl işlem sonucunda 52,62 m<sup>2</sup>/g'a artırılmış ve aynı örneklere KOH+NH<sub>4</sub>Cl+ZnCl<sub>2</sub> karışımı kullanılarak 750 °C'de uygulanan kimyasal işlem sonucu yüzey alanı 830,5 m<sup>2</sup>/g'a ulaşmıştır.

Vilaplana vd. (2008) kömür katranı ve petrol ziftinin fiziksel aktivasyonu ile mikrogözenekliliğin artırılması ve aktif karbon fiber (ACF) üretimi üzerine çalışmışlardır.

Elde edilen ACF'lerin mikrogözenek gelişiminin karşılaştırılabilmesi amacıyla aktivasyon prosesi benzer aktivasyon hızlarında gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon aracı olarak CO<sub>2</sub> gazı kullanılmıştır. Örneklerin karakterizasyonu 77 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyonu

ile elde edilen adsorpsiyon izotermi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. BET yüzey alanları ve DR metodu ile gözenek hacimleri hesaplanmıştır.

Üretilen ACF'lerin mikrogözenekli yapılar olduğu ve kütle kaybı (burn-off) değerleriyle doğrusal olarak artan yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip oldukları belirlenmiştir. Benzer aktivasyon verimlerinde petrol katranından elde edilen karbon fiberlerin mikrogözenek hacmi ve BET yüzey alanlarının daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu durum araştırmacılar tarafından önemli oranda alifatik hidrokarbon zincirleri ve daha az aromatik halka içermesine bağlanmıştır.

### **Boyarmadde adsorpsiyonu:**

McKay ve Allen (1980) turba üzerine Telon Blue (Acid Blue 25) adsorpsiyonunda kütle aktarım katsayılarını etkileyen parametreler incelemişlerdir. Boyutsuz  $Sh/Sc^{0,33}$  teriminin karıştırma, başlangıç boya derişimi, parçacık boyut aralığı ve sıcaklığa bağlı olduğu belirtilmiştir. Farklı koşullarda (karıştırma, başlangıç derişimi, boyut, sıcaklık) adsorpsiyon izotermi belirlenerek Langmuir sabitleri bulunmuştur. Sıcaklık ve parçacık boyutunun artması, adsorpsiyon kapasitesini azalttığı belirtilmiştir.

Allen (1987) tarafından turba üzerine asidik boya (Acid Blue 25), bazik boya (Basic Blue 3 ve Basic Blue 69),  $Zn^{+2}$  iyonları ve anilin adsorpsiyonu incelenmiş, farklı boyutlarda kullanılan turbanın adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir.

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi yorumlanmış ve buna göre bazik boyaların daha fazla madde adsorplandığı bulunmuştur. Bu durum turbanın anyonik yapıda olduğundan, asidik gruplar itilirken bazik grupların çekilmesine bağlanmıştır. Ayrıca parçacık boyutu küçüldükçe, birim kütlenin dış yüzey alanı ve aktif konumların arttığı yani adsorplanabilen madde miktarının arttığı gözlenmiştir.

Allen vd. (1989) linyit üzerine bazik boyaların (Basic Red 22 ve Basic Yellow 21) adsorpsiyonu incelemiştir. Deney sonuçları Langmuir, Freundlich ve Redlich – Peterson izotermi ile değerlendirilmiştir.

Boya molekülleri bulunduğu çözelti içerisinde birleşerek daha büyük molekülleri oluşturdukları, bu moleküllerin linyit gözeneklerine girebilmeleri ve adsorpsiyon prosesinin gerçekleşebilmesi boya ile adsorbentın karşıt yükler taşımasıyla mümkün olacağı ifade edilmiştir. Ayrıca bu durumda bazik boya gruplarının linyitdeki humik asit (anyonik) grupları tarafından çekileceği ve adsorpsiyonun boya-lyinit yapısına bağlı olduğu araştırmacılar tarafından belirtilmiştir.

Mahramanlıoğlu ve Arıkan (2002) linyit kömürüne boyar bir madde olan Acid Orange adsorpsiyonuna çalışmışlardır. Deneyler süre, başlangıç derişimi, adsorplayıcı miktarı, pH ve sıcaklığın fonksiyonu olarak gerçekleştirilmiştir.

Langmuir ve Freundlich izotermine göre pH değerinin artmasının adsorpsiyonu azalttığı, adsorplayıcı miktarının artması ise adsorpsiyonu arttırdığı belirtilmiştir. Adsorpsiyonun ekzotermik olduğu gözlenmiş, serbest enerji değişimi değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğu ve sıcaklığın azaldığını göstermiştir.

Karaca vd. (2004) linyit örneklerinin farklı sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> atmosferinde uygulanan piroliz işlemleri ile adsorpsiyon kapasitesindeki değişimleri incelemiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında metilen mavisi (methylene blue) kullanılmış ve tüm izotermi Langmuir modeli ile değerlendirilmiştir.

Moleküler tabaka ve kömür yüzeyindeki morfolojik yapıdaki değişimlerin, kömürün yapısında bulunan organik sülfür miktarıyla bağlantılı olduğu saptanmıştır. Pirolize uğramış kömür örneklerinin zeta potansiyel ölçümleri, pirolizin kömürün yüzeyindeki fonksiyonel grupları ve adsorpsiyon kapasitesinin piroliz sıcaklığına bağlı olarak değiştirdiğini göstermiştir.

El Qada vd. (2006) bitümlü kömürden elde edilen aktif karbona metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Sıvı faz adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak olan aktif karbon, bitümlü kömürden döner bir fırında 1000 °C'de 6 saat boyunca buhar aktivasyonu ile elde edilmiştir. Fırın dönme hızı 2 rpm olarak belirlenmiştir. Elde edilen BET yüzey alanı 857,1 m<sup>2</sup>/g'dır.

Adsorbent parçacık boyutu ve pH'ın adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri araştırılmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 580 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon prosesinde pH'ın önemli rol oynadığı gözlenmiştir. Sulu çözeltilerden metilen mavisi uzaklaştırmak amacıyla yapılan çalışmalarda en uygun pH değerinin 11 olduğu saptanmıştır. Elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich ve Redlich-Peterson adsorpsiyon modellerine uygunluğu araştırılmış ve en uygun matematiksel modelin Redlich-Peterson olduğu belirtilmiştir.

## 7. MATERYAL VE YÖNTEM

Gerçekleştirilen çalışma, iki ana bölümden oluşmaktadır. Bunlardan ilki kömür örneklerinden fiziksel aktivasyon/karbonizasyon ile gözenekli katı üretimi, ikincisi ise üretilen gözenekli katının metilen mavisini adsorplama özelliklerinin incelenmesidir.

Kömür örneklerinden gözenekli katı üretimi, ön oksidasyon ve fiziksel aktivasyon/karbonizasyon işlemleri ile gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon/karbonizasyon deneylerinde; ön oksidasyon süresi, karbonizasyon sıcaklığı, CO<sub>2</sub> akış hızı, aktivasyon süresi, ısıtma hızı etkisi, reaktör dönme hızı etkisi değişkenlerinin üretilen gözenekli katının yüzey karakteristiklerine etkileri incelenmiştir. Gözenekli katının adsorplayıcı olarak kullanımını belirleyen en önemli özelliği BET yüzey alanı olduğu için, farklı koşullarda elde edilen gözenekli katıların BET yüzey alanları ölçülmüş ve sonuçlar karşılaştırılarak adsorpsiyonda kullanılacak gözenekli katı üretim şartlarına karar verilmiştir.

Belirlenen koşullarda hazırlanan gözenekli katı, sulardaki kirliliklerin ve zararlı maddelerin giderilmesinde kullanılabilecektir. Çalışmada ham maddenin ve üretilmiş olan gözenekli katının karakterizasyonuna ağırlık verilmiştir.

### 7.1 Başlangıç Maddesinin (Ham maddenin) Hazırlanması

Yüksek yüzey alanına sahip gözenekli katı üretimi için başlangıç maddesi olarak Soma/Kısrakdere bölgesinden temin edilen Linyit kömürü seçilmiştir. Kömür örneklerinin tamamı Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) laboratuvarlarında öğütme ve eleme işlemlerinden geçirilmiştir. Gözenekli katı üretiminde kullanılmak üzere fraksiyon aralığı 150-425 µm olan eleklerden ikinci bir eleme işleminden geçirildikten sonra deneylerde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir. Şekil 7.1'de öğütme ve eleme işlemlerinin gerçekleştirildiği düzenekler görülmektedir. Hazırlanan örnekler, içerisinde engeller bulunan 25 l. hacmindeki kapaklı, plastik bir kaba aktarılmış ve 30 dk süreyle sabit hızda karıştırılarak homojenize edilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 7.1.a. Kömür örneklerinin öğütme, b. eleme işlemlerinin gerçekleştirildiği düzenekler

### 7.2 Başlangıç Maddesinin Elementel Analizi

Öğütme ve eleme işlemlerinin ardından, 150-425  $\mu\text{m}$  parçacık boyut aralığındaki kömür örneklerinin elementel analizleri (C, H, N ve S) LECO CHNS 932 cihazı ile yapılmıştır. Oksijen içeriği ise farktan hesaplanmıştır.

### 7.3 Kül ve Nem Tayini

Hazırlanan kömür örneklerinin kül (ASTM E1755-01) ve nem içeriği (TS 1561). standart yöntemler ile belirlenmiştir. Kül tayininin gerçekleştirildiği sıcaklık programlı fırın Şekil 7.2’de gösterilmiştir.



Şekil 7.2 Kül tayininin gerçekleştirildiği sıcaklık programlı fırın

Kül tayini: Sabit tartıma getirilmiş porselen krozelere konulan 1 g. numune sıcaklık programlı kül fırınında (Nabertherm Program Controller S27) 775 °C’de yakılmıştır. Oluşan kül miktarı tartılarak numunenin % kül içeriği 7.1 nolu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kül} = (m_1/m_0) * 100 \quad (7.1)$$

$m_0$  = başlangıç numune miktarı, g.

$m_1$  = toplam kül miktarı, g.

dır.

Nem tayini hem etüv yöntemine hem de ksilol yöntemine göre yapılmıştır.

Etüv yöntemi ile nem tayini: Sabit tartıma getirilmiş porselen krozelere 1 g numune alınmıştır. 105 °C sıcaklıktaki etüvde 6 saat bekletildikten sonra, krozeler tekrar tartılmıştır. Sabit tartıma ulaşıncaya kadar kurutma sürdürülmüş ve 24 saat sonunda tekrar tartım alınmıştır. Bu işlem sonundaki ağırlık kaybından yararlanarak % nem içeriği 7.2 nolu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Nem} = (m_0 - m_1)/m_0 * 100 \quad (7.2)$$

$m_0$  = başlangıç numune miktarı, g.

$m_1$  = kurutulmuş numune miktarı, g.

dır.

Ksilol yöntemi ile nem tayini: 25 g. tartılan numune 250 ml hacmindeki balonun içine konularak üzerine daha önce su ile doyurulmuş ksilol ilave edilmiştir. Balona 0.1 ml hassasiyetteki ölçü kabı takılarak geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Destilatın bulanık olmaması için ısıtma önce yavaş, nemin bir kısmı geçtikten sonra hızlı olarak ayarlanmıştır. Destilasyon işlemine su tutucudaki su seviyesi sabit olana kadar devam edilmiştir. İşlem sonunda ölçü kabında toplanmış olan destilat oda sıcaklığına (ksilolün

suyla doyurulduğu sıcaklık) soğutulmuş ve su seviyesi hacim olarak okunmuştur. % nem miktarı 7.3 nolu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Nem} = (m_1/m_0) * 100 \quad (7.3)$$

$m_0$  = başlangıç numune miktarı, g.

$m_1$  = su miktarı, ml.

#### **7.4 Kok, Sabit Karbon ve Uçucu Madde Tayini**

Havada kurutulmuş 1 g kömür numunesi sabit tartıma getirilmiş sırsız krozeye konularak ağzı kapatılmıştır. Kroze 7 dakika bek alevinde ısıtılmıştır. Bu arada uçucu madde çıkışı gözlenmiştir. % kok miktarı 7.4 nolu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. % sabit karbon ve % uçucu madde miktarının hesaplanmasında sırasıyla 7.5 ve 7.6 nolu eşitlikler kullanılmıştır.

$$\% \text{ Kok} = (m_1 / m_0) * 100 \quad (7.4)$$

$m_1$  = kalıntı miktarı , g.

$m_0$  = alınan kömür miktarı, g.

$$\% \text{ Sabit Karbon} = \% \text{ Kok} - \% \text{ Kül} \quad (7.5)$$

$$\% \text{ Uçucu Madde} = 100 - (\% \text{ Sabit Karbon} + \% \text{ Nem} + \% \text{ Kül}) \quad (7.6)$$

#### **7.5 Ürün Verimi**

Ürün verimi, eşitlik 7.7'e göre kuru temel üzerinden, kütlece üretilen katı miktarının, başlangıçta kullanılan kömür miktarına oranı olarak belirlenmiştir.

$$\% \text{ verim} = \frac{\text{kuru temel üzerinden üretilen gözenekli katının kütlesi}}{\text{kuru temel üzerinden kullanılan kömür kütlesi}} * 100 \quad (7.7)$$

## 7.6 FTIR Spektrum Analizi

Gözenekli katı üretimi amacıyla yapılan deneylerin sonucunda elde edilen ürünlerin yapısında meydana gelen değişimleri belirlemek amacıyla FTIR (Fourier Transform Infrared) analizi yapılmıştır. FTIR spektrum analizleri Shimadzu FTIR-8400S cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Pelletler, kömür/KBr oranı 1/50 olacak şekilde hazırlanmış ardından 24 h süreyle 105°C sıcaklığındaki etüvde kurutulduktan sonra analizlenmiştir.

## 7.7 SEM Analizi

Kullanılan hammaddenin ve üretilen gözenekli katıların yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla, SEM analizleri FEI Quanta 400F cihazı ile gerçekleştirilmiştir. SEM analizinde kullanılan örnekler 2 nm kalınlığında Au/Pd ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi Quorum Tech CA7625 Polaron cihazı ile Ar gazı ortamında yapılmıştır.

## 7.8 Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Dağılımı Analizi

Çalışmada kullanılan hammaddenin ve elde edilen ürünlerin BET yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları Quantachrome Nova 2200 serisi yüzey alanı ve gözenek boyut analizörü kullanılarak belirlenmiştir. Adsorplanan gaz olarak % 99.999 saflıkta azot gazı kullanılmıştır.

Yüzey alanı ölçüm işlemi iki ana basamaktan oluşmaktadır. Bunlardan ilki gaz uzaklaştırma işlemidir. Yeterli miktarda örnek ölçüm hücresine koyularak, vakumda 120 °C'de en az 6 saat süreyle gaz uzaklaştırma işlemi yapılmıştır. Böylece katı yüzeyinde ve açık gözeneklerde bulunan nem ve gazlar uzaklaştırılmıştır. Ardından cihazın uygun istasyonuna yerleştirilen gazı uzaklaştırılmış hücre içindeki katı örneğin

adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için tamamen otomatik olan sistemin “bilgi girişi” tuşlarından gerekli veriler girilmiştir. Bu işlemlerden önce adsorpsiyonun gerçekleştiği hücresinin daldırılacağı sıvı azot kabı (dewar kabı) sıvı azot (77 K) ile doldurulmuştur. Adsorpsiyon/desorpsiyon süreci boyunca elde edilen ölçüm verileri, doğrudan bilgisayara kaydedilmiştir.

BET yüzey alanları, 0,05-0,30 bağıl basınç (P/P<sub>0</sub>) aralığında N<sub>2</sub> adsorpsiyon verileri kullanılarak çok nokta, gözenek boyut dağılımları ise adsorpsiyon/desorpsiyon verileri kullanılarak, BJH (Barret vd. 1951) yöntemlerine göre belirlenmiştir (Quantachrome Nova 2200 Paket Programı).

### **7.9 Deney Yöntemi**

Bu yüksek lisans çalışmasında , 150-425 µm parçacık boyutundaki kömür örneklerinin, ön oksidasyon işleminin ardından döner hazneli tüp fırında yüksek sıcaklıklarda, CO<sub>2</sub> gazı ile fiziksel aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek örneğe ardışık oksidasyon ve karbonizasyon/aktivasyon işlemleri uygulanmıştır. Üretilen gözenekli katının yüzey özelliklerine karbonizasyon sıcaklığı, ısıtma hızı, CO<sub>2</sub> gazı akış hızı, aktivasyon süresi ve farklı oksidasyon işlemlerinin etkileri incelenmiştir.

Elde edilen son ürünün adsorplama davranışını belirlemek için, adsorpsiyon testleri yapılmıştır. Adsorpsiyon testlerinde bir boyar madde (metilen mavisi) adsorplanan olarak kullanılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmanın basit bir akış diyagramı, Şekil 7.3'te görölmektedir.



Şekil 7.3 Gerçekleştirilen çalışmanın basit akış diyagramı

Gözenekli katı üretimi amacıyla Bölüm 7.1’de anlatıldığı gibi kömür örnekleri öğütme ve eleme işlemlerinden geçirilmiştir. Deneylede kullanılmak üzere 150-425 µm fraksiyon aralığında hazırlanan örneklere ön oksidasyon ve fiziksel aktivasyon işlemleri uygulanmıştır.

Oksidasyon işlemi kül tayini yapılan fırında (Şekil 7.1) gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta tartımları alınan kömür örnekleri ısı işlem fırınında 250 °C’de 24 saat boyunca bekletilmiştir. Oksidasyon sonunda yeniden tartım alınarak örnekte meydana gelen kütle değişimi saptanmıştır.

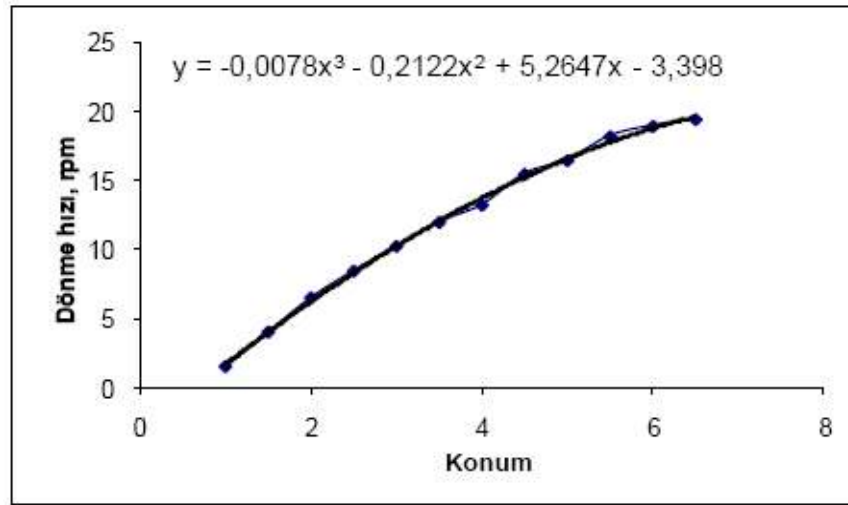
Fiziksel aktivasyon/karbonizasyon işlemleri döner hazneli tüp fırında 850 °C’de gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.4). Dönme hızının belirlenmesi amacıyla reaktör kontrol cihazı üzerindeki dönme konumlarına (1, 2, 3, 4, 5, 6) karşılık gelen hız değerleri, bir kronometre yardımıyla belirlenmiştir. Veriler grafiğe geçirilerek üçüncü dereceden bir polinoma ( $ax^3+bx^2+cx+d$ ) uydurulmuştur. Dönme hızı-konum grafiği Şekil 7.5’ te

verilmiştir. Konum değerleri denklemde yerine konularak hız değerleri (rpm) hesaplanmıştır.

Gözenek yapısını geliştirmek amacıyla fiziksel aktivasyon aracı olarak CO<sub>2</sub> gazı kullanılmıştır. Akış hızı ve aktivasyon süresinin belirlendiği deneyler dışında CO<sub>2</sub> akış hızı 0,3 l/dk ve aktivasyon süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Fırın ısıtma hızı 5 °C/dk ve reaktör dönme hızı 13,7 rpm olarak ayarlanmıştır. Örneklerin başlangıç ve işlem sonrası tartımları alınarak kütle kayıpları ve verimleri hesaplanmıştır.



Şekil 7.4 Fiziksel aktivasyon/karbonizasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği döner hazneli tüp fırın



Şekil 7.5 Döner hazneli tüp fırının dönme hızı-konum grafiği

Gerçekleştirilen ön oksidasyon ve fiziksel aktivasyon işlemleri ile adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere üretilen gözenekli katı Şekil 7.6’da görülmektedir.



Şekil 7.6 Metilen mavisi deneylerinde kullanılan gözenekli katı

Elde edilen son ürünün adsorplama davranışını belirlemek için, adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde sularda kirlilik yaratan ve bazik bir boya olan metilen mavisi adsorplanan olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmasının ayrıntıları Bölüm 7.10.2’de verilmiştir.

## **7.10 Yapılan Deneyler**

Bu yüksek lisans çalışması kapsamında, gözenekli katı üretimi ve üretilen gözenekli katının adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi amacıyla belirlenen deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir.

### **7.10.1 Gözenekli katı üretimi**

Kömür örneklerinden, yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip katı üretmek amacıyla ardışık ön oksidasyon ve fiziksel aktivasyon yöntemi uygulanmıştır. Ürün verimi ve yüzey özelliklerine aşağıda verilen parametrelerin etkileri incelenmiştir.

- Ön oksidasyon süresi (6-96 h)
- Karbonizasyon sıcaklığı (750, 800, 850, 900 °C)
- CO<sub>2</sub> akış hızı (0,15-0,30-0,45 l/dk)
- Aktivasyon süresi (0, 1, 3 h)
- Isıtma hızı etkisi (5, 10, 15, 20 °C/dk)
- Reaktör dönme hızı etkisi (0-1,25-5-13,7 rpm)

Yapılan tüm deney ve deney koşulları Çizelge 7.1’de verilmiştir. Çalışmada kullanılan örneklerin parçacık boyutu 150-425 µm’dir. Ön oksidasyon çalışmaları 250 °C’de gerçekleştirilmiştir. Fiziksel aktivasyon CO<sub>2</sub> gazı ortamında yapılmıştır. Adsorpsiyon (metilen mavisi) deneylerinde kullanılmak üzere üretilen gözenekli katı koşulları aşağıda belirtildiği gibidir.

- Ön oksidasyon süresi: 24 h
- Karbonizasyon sıcaklığı: 850 °C
- CO<sub>2</sub> akış hızı: 0,30 l/dk
- Aktivasyon süresi: 1 h
- Isıtma hızı: 5 °C/dk
- Reaktör dönme hızı: 13,7 rpm

Çizelge 7.1 Yapılan deneyler ve deney koşulları

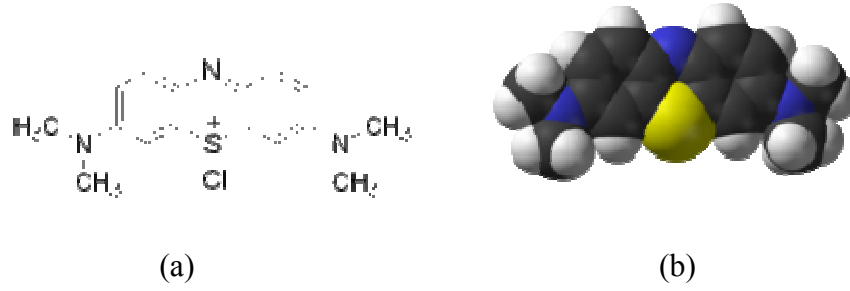
Deney No	Karb. Sıcaklığı, °C	Aktiv./Karb.* Süresi, h	Ön oksidasyon Süresi, h	CO <sub>2</sub> Akış Hızı, l/dk	Isıtma Hızı, °C/dk	Dönme Hızı, rpm
<b>Karbonizasyon Sıcaklığı</b>						
1	750	1	-	0,3	5	13,7
2	800	1	-	0,3	5	13,7
3	850	1	-	0,3	5	13,7
4	900	1	-	0,3	5	13,7
<b>Aktivasyon Süresi</b>						
5	850	0	24	0,3	5	13,7
6	850	1	24	0,3	5	13,7
7	850	3	24	0,3	5	13,7
<b>Ön-oksidasyon Süresi</b>						
8	850	1	6	0,3	5	13,7
9	850	1	12	0,3	5	13,7
10(6)	850	1	24	0,3	5	13,7
11	850	1	48	0,3	5	13,7
12	850	1	72	0,3	5	13,7
13	850	1	96	0,15	5	13,7
<b>CO<sub>2</sub> Akış Hızı</b>						
14	850	1	24	0,15	5	13,7
15(6)	850	1	24	0,3	5	13,7
16	850	1	24	0,45	5	13,7
<b>Isıtma Hızı</b>						
17(6)	850	1	24	0,3	5	13,7
18	850	1	24	0,3	10	13,7
19	850	1	24	0,3	15	13,7
20	850	1	24	0,3	20	13,7
<b>Reaktör Dönme Hızı</b>						
21	850	1	24	0,3	5	0
22	850	1	24	0,3	5	1,25
23	850	1	24	0,3	5	5
24(6)	850	1	24	0,3	5	13,7

\* Aktivasyon/Karbonizasyon

### 7.10.2 Metilen mavisi adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere ardışık oksidasyon ve ısıtma işlem sonucu üretilen yüksek yüzey alanı (790,5 m<sup>2</sup>/g) ve gözenekliliğe sahip katı seçilmiştir. Bu gözenekli katının adsorpsiyon proseslerinde kullanılabilirliği ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi amacıyla sularda kirlilik yaratan metilen mavisi kullanılmıştır. Parlak yeşilimsi mavi renkte bir boyarmadde olan metilen mavisinin molekül formülü C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCI'dir ve dimetilanilinden elde edilir. Özellikle keten, kenevir ve jüt gibi

lifleri boyamakta kullanılır. Ayrıca az da olsa kağıt, deri ve mordanlanmış pamuğu boyamada yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinde indikatör olarak kullanılır. Metilen mavisinin molekül yapısı ve üç boyutlu formu Şekil 7.7'de verilmiştir (<http://www.wikipedia.org>, 2009).



Şekil 7.7.a. Metilen mavisinin molekül yapısı, b. üç boyutlu formu

#### 7.10.2.1 Stok ve standart çözelti hazırlama

Adsorpsiyon işleminde kullanılacak olan metilen mavisi stok çözelti derişimi 500 ppm olarak seçilmiştir. Tartımlar miligram duyarlı hassas terazide yapılmıştır. Hazırlanan 500 ml'lik stok çözelti, 2, 4, 6 ppm derişimlerinde standart çözeltilerin hazırlanmasında ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Stok çözeltiler kapaklı cam balon jodelerde hazırlanıp karanlıkta saklanmıştır. Her deney seti için yeni hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır.

#### 7.10.2.2 Adsorpsiyon işlemi

Üretilen gözenekli katının adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla sularda kirlilik yaratan metilen mavisi kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri 50 ml hacminde erlenlerde ve farklı sıcaklıklarda (20, 30 ve 40 °C) gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon deneyleri yatay yönde titreşim hareketi sağlayan soğutmalı Labart (Zhicheng) ZHWY-200B cihazında (Şekil 7.8) ve 200 rpm çalkalama hızında yapılmıştır.



Şekil 7.8 Adsorpsiyon işleminin gerçekleştirildiği çalkalayıcı.

Öncelikle adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi amacıyla, hazırlanan 200 ppm derişimindeki metilen mavisi çözeltilisinden her bir test için 25 ml tartılarak 15 adet örnek hazırlanmış (Şekil 7.9.a) ve üzerlerine 0,025 g. üretilen gözenekli katı eklenerek çalkalamaya bırakılmıştır. Adsorplayıcı-çözelti karışımı değişik zaman periyotlarında alınıp hızlı şekilde membran filtreler (Zivak Rc 0,45  $\mu\text{m}$ ) kullanılarak süzöldükten sonra absorbansları ölçölmüştür. Bu işleme sıvıda kalan metilen mavisi derişim değerleri değişmediği duruma kadar devam edilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 7.9.a. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi amacıyla hazırlanan çözeltiler, b. seyreltilmiş örnekler

Denge süresinin (48 saat) belirlenmesinin ardından denge adsorpsiyonu deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanan farklı derişimlerdeki (125, 150, 175, 200, 225, 250, 275, 300, 325, 350, 375, 400 ppm) çözeltilerden 25 ml. tartılmıştır. Üretilen gözenekli katıdan 0,025 g. eklenerek yeniden çalkalamaya bırakılmıştır. Adsorpsiyon süresi 48 saat olarak sabit tutulmuştur.

Filtrelenmiş her bir örnek önceden hazırlanan 2 ppm'lik standart çözeltinin rengi referans alınarak seyreltilmiştir (Şekil 7.9.b). Adsorplanmadan kalan madde miktarını belirlemek için çözeltiler Scinco S-3100 Uv-Vis spektrofotometresinde analizlenmiştir. Analizler önceden dalga boyu taraması ile belirlenen, metilen mavisinin absorpsiyon verdiği dalga boyunda (664 nm) gerçekleştirilmiştir.

## 8. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 8.1 Kömür Örneklerinin Özellikleri

Gözenekli katı üretiminde kullanılan 150-425 µm parçacık boyutundaki Soma linyitinin elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Oksijen miktarı % farktan hesaplanmıştır. Kuru-külsüz temel (kkt) üzerinden elementel analiz sonuçları Çizelge 8.1’de, nem ve kül tayini sonuçları Çizelge 8.2’de verilmiştir.

Çizelge 8.1 Soma linyitinin elementel analiz sonuçları (% ağırlıkça, kuru-külsüz temel)

<b>Soma Linyiti (150-425 µm)</b>				
<b>% C</b>	<b>% H</b>	<b>% N</b>	<b>% S</b>	<b>% O</b>
67,87	4,58	1,45	0,36	25,74

Çizelge 8.2 Soma linyitinin kısa analizi sonuçları (% ağırlıkça)

<b>Soma Linyiti (150-425 µm)</b>					
<b>Nem<sup>1</sup> (%)</b>	<b>Nem<sup>2</sup> %</b>	<b>Kül %</b>	<b>Kok<sup>3</sup> %</b>	<b>Sabit karbon<sup>4</sup> %</b>	<b>Uçucu madde<sup>4</sup> %</b>
13.50	14,20	4.76	54,31	51,63	48,37

<sup>1</sup> Etüv metodu, <sup>2</sup> Ksilol metodu, <sup>3</sup> kuru temel (kt), <sup>4</sup> kuru-külsüz temel (kkt)

### 8.2 Üretilen Gözenekli Katının Karakterizasyonu

Çalışmada farklı proses parametrelerinin gözenekli katı karakterizasyonuna etkileri araştırılmıştır. İncelenen parametrelerin son ürün üzerine etkileri aşağıda sunulmuştur.

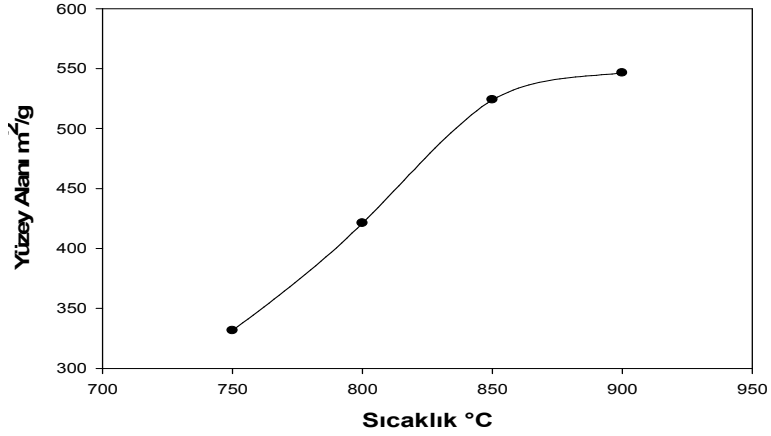
### 8.2.1 Karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığının etkisi

Gözenekli katı üretiminin en önemli aşamalarından biri olan karbonizasyon/aktivasyonda, sıcaklığın ürün özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, diğer koşullar ( $\text{CO}_2$  akış hızı 0,3 l/dk, karbonizasyon/aktivasyon süresi 1 h, ısıtma hızı 5 °C/dk, dönme hızı 13,7 rpm) sabit tutularak 750, 800, 850, 900 °C sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Kömür örneklerine uygulanan her bir sıcaklık değeri için BET yüzey alanları, % verim ve % kül değerleri belirlenmiştir. Deney sonuçları Çizelge 8.3, yüzey alanlarının sıcaklık ile değişimi Şekil 8.1’de verilmiştir. % kül değerleri Eşitlik 7.1 ve % verim değerleri Eşitlik 7.7’den hesaplanmıştır.

Çizelge 8.3 Orijinal ve ısıtılmış örneklerden elde edilen sonuçlar

Sıcaklık °C	% Verim	% kül	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
Orijinal kömür	-	4,76	9,34
750	61,06	7,57	331,5
800	52,68	8,77	421
850	41,58	10,74	524
900	26,72	14,53	546,3

Çizelge 8.3 ve Şekil 8.1’den de görüldüğü gibi orijinal kömür örneğinin yüzey alanı 9,34 m<sup>2</sup>/g iken karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığının artmasıyla BET yüzey alanları ve % kül içerikleri artmıştır. Karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı üretilen gözenekli katının yüzey alanını, gözenek yapısını ve hacmini etkilemektedir. Sıcaklığın artmasıyla yüzey alanlarındaki artış, kömür yapısında ve gözeneklerde bulunan hidrokarbonların (genellikle hafif katranımsı hidrokarbonlar) ve/veya uçucu maddelerin ortamı terk etmesi ve buna bağlı olarak gözenek hacminin artmasına bağlıdır. (Gua ve Lua 2001, Mozammel vd. 2002).

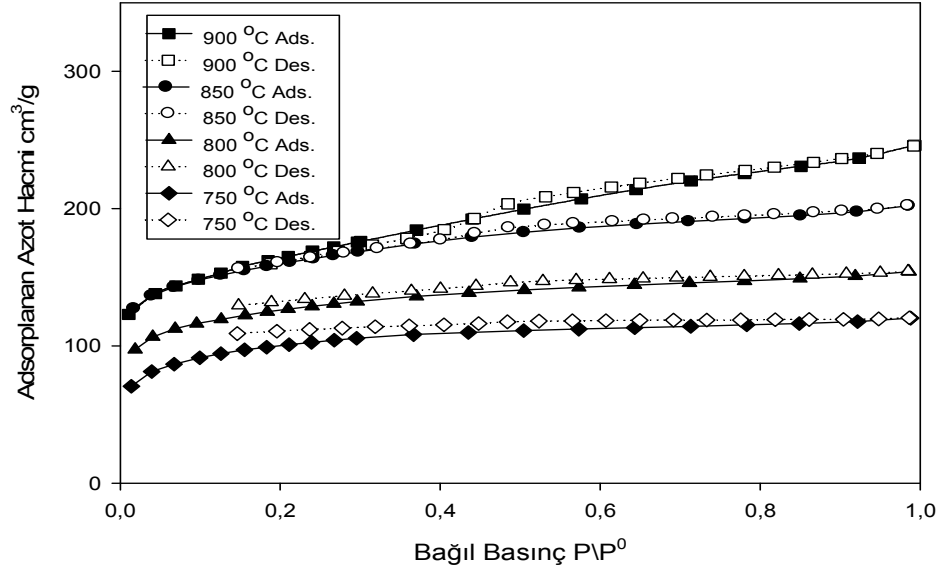


Şekil 8.1 Yüzey alanlarının karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı ile değişimi

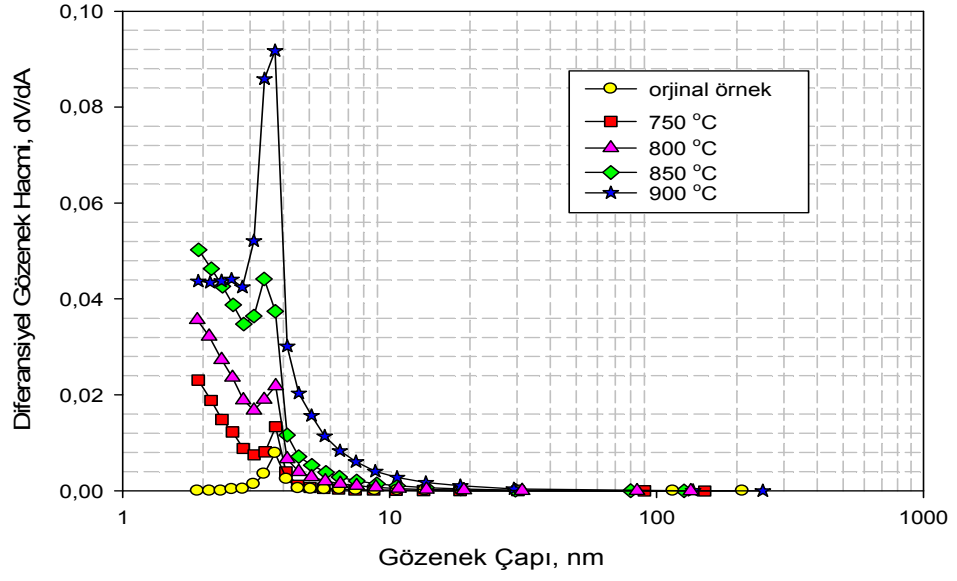
Karbonizasyon/aktivasyon sonucu elde edilen katı ürünlerin kül içeriklerinin orijinal örneğe göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni ısı işlem sırasında uçucu maddelerin kütleden ayrılması sonucu, kalan üründe uçucu olmayan mineral madde fraksiyonunun artmasıdır. Ürün verimleri ise karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığının artması ile azalmıştır. Düşük sıcaklıklarda ürün veriminin yüksek olması kömür örneklerinin kısmen bozunduğunun göstergesidir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen örneklerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 8.2’de görülmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında, hammaddenin ve elde edilen ürünlerin gözeneklilikleri NLDFT (Non Local Density Functional Theory) ve BJH (Barett, Joyner ve Halenda) yöntemleri ile belirlenmiştir (Quantachrome Nova 2200 Paket Programı). Gözenekliliğin belirlenmesi için kullanılan BJH yöntemi, daha çok mezo gözenek dağılımını belirlemek için kullanılmaktadır. Elde edilen ürünün mezo gözenekli bir yapıda olup olmadığı, adsorpsiyon-desorpsiyon izotermiğinde meydana gelen ‘histerisis’ den anlaşılabilir. Mezo gözenek boyut dağılımı BJH yöntemine göre, N<sub>2</sub> desorpsiyon verileri kullanılarak saptanmıştır. Hammadde ve üretilen gözenekli katıların BJH gözenek boyut dağılımları Şekil 8.3.a.b’de verilmiştir. Benzer şekilde NLDFT yönteminde, 77 K’de N<sub>2</sub> adsorpsiyon verileri kullanılmış, gözeneklerin tabaka/silindirik olduğu varsayımı yapılmıştır. Bu yöntemle mikro, mezo ve makro

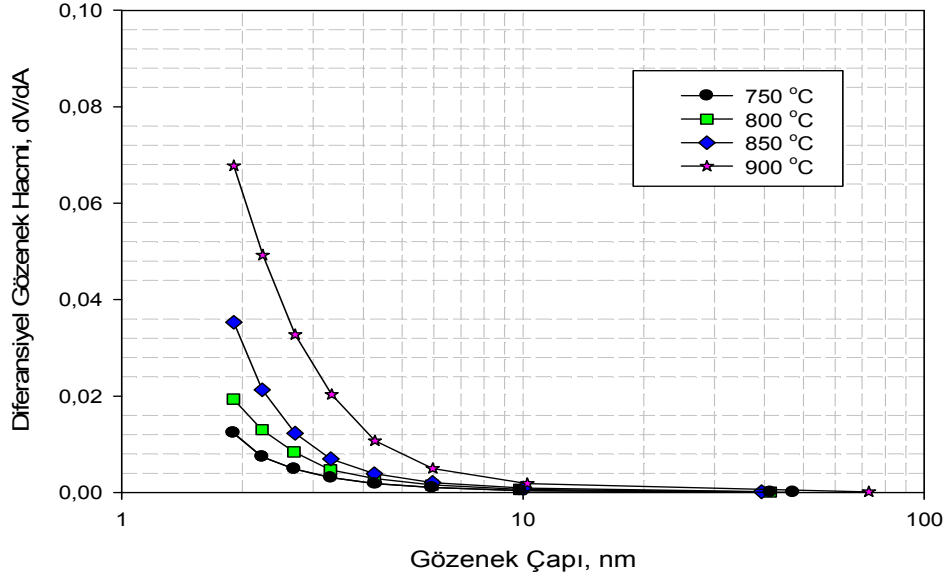
gözenek hacimleri ile bunların toplam gözenek hacmine oranları belirlenebilmektedir. Ek 3'de NLDFT yöntemiyle ilgili genel bilgi verilmiştir.



Şekil 8.2 Farklı sıcaklıklarda elde edilen örneklerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



(a)



(b)

Şekil 8.3.a. Farklı sıcaklıklarda üretilen gözenekli katının BJH yöntemi ile belirlenen gözenek boyut dağılımları (desorpsiyon verilerinden),  
b. Farklı sıcaklıklarda üretilen gözenekli katının BJH yöntemi ile belirlenen gözenek boyut dağılımları (adsorpsiyon verilerinden).

Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde görülen histerisis, mezogözenekli katı oluşumunu göstermektedir. Ürünlerin mezo gözenek çapları 2-50 nm arasında değişmektedir. N<sub>2</sub> adsorpsiyon verileri dikkate alındığında (Şekil 8.3.b) gözenek boyut dağılımlarının düzenli bir şekilde değiştiği görülmektedir. Ham madde ve elde edilen ürünlerin N<sub>2</sub> adsorpsiyon verilerinden mikro, mezo ve toplam gözenek hacimleri NLDFT yöntemi ile belirlenmiştir. Çizelge 8.4’te farklı sıcaklıklarda üretilen gözenekli katıların mikro ve mezo gözenek hacimleri ile bunların % fraksiyonları verilmiştir.

Çizelge 8.4 Mikro ve mezo gözenek hacimleri ve % fraksiyonlarının karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı ile değişimi (Yöntem: NLDFT)

Karbonizasyon/ aktivasyon sıcaklığı, °C	Mikro gözenek hacmi (cc/g), 2 nm	Mezo gözenek hacmi (cc/g), 2-50 nm	Toplam hacim (cc/g) (mikro+mezo), P/P <sub>0</sub> =0,99	Mikro gözenek hacmi, %	Mezo gözenek hacmi, %	Deneysel- ölçülen % hata (fitting error)
orjinal	0,0017	0,0079	0,0096	17,71	82,29	0,55
750	0,1235	0,0533	0,1768	69,87	30,13	0,27
800	0,1535	0,0731	0,2266	67,74	32,26	0,12
850	0,1889	0,1070	0,2959	63,84	36,16	0,126
900	0,1718	0,1850	0,3568	48,15	51,85	0,14

Çizelge 8.4’ten görüldüğü gibi orijinal kömür örneğinin gözenekliliği oldukça düşük olup mezo gözenek hacmi % 82,29’dur. Genel olarak 750 °C’de daha yüksek mikro gözenek hacmi elde edilirken yüksek sıcaklıklarda üretilen ürünlerin mikro gözenek hacimleri azalmaktadır. 900 °C’de mikro gözeneklilikte ciddi bir düşüş görülmekte ve daha mezo gözenekli bir yapı elde edilmektedir. Bu durum yüksek sıcaklıkta gözenekli yapının bozunması ve karbonlu yapının çökmesinden kaynaklanmaktadır. Ürün veriminde meydana gelen ani düşme de bu varsayımı desteklemektedir.

Karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığının artmasıyla maksimum yüzey alanına 900 °C’de ulaşılmıştır. Ancak bu sıcaklıkta ürün veriminin oldukça düşük olması nedeniyle, gözenekli katı üretiminde karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı olarak 850 °C tercih edilmiştir.

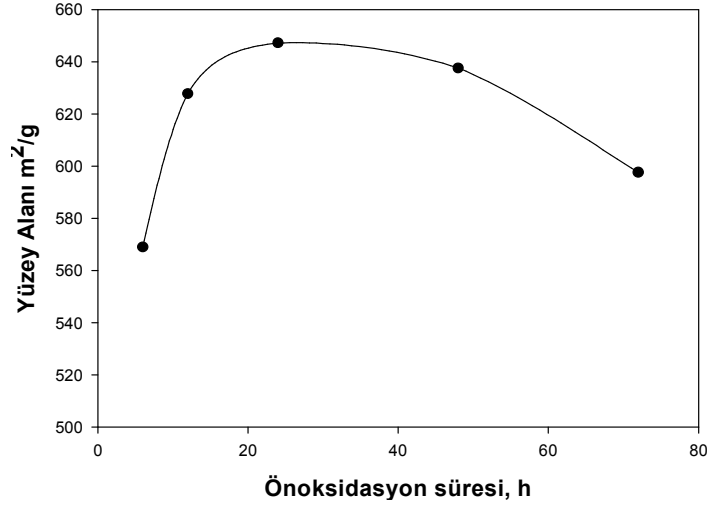
### 8.2.2 Ön oksidasyon süresinin etkisi

Gözenekli katı üretiminde ön oksidasyon süresinin ürün özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla kömür örneklerine diğer koşullar (CO<sub>2</sub> akış hızı 0,3 l/dk, karbonizasyon/aktivasyon süresi 1 h, ısıtma hızı 5 °C/dk, dönme hızı 13,7 rpm) sabit tutularak, 250 °C’de ısıl işlem fırınında farklı sürelerde ön oksidasyon işlemi uygulanmıştır. Oksidasyonun ardından uygulanan 850 °C’deki ısıl işlemden sonra ölçülen yüzey alanları ve % verim değerleri Çizelge 8.4’te görülmektedir. Sonuçların grafiksel gösterimi Şekil 8.4’te verilmiştir.

Çizelge 8.5 Ön oksidasyon süresinin ürün verimi ve yüzey alanına etkisi

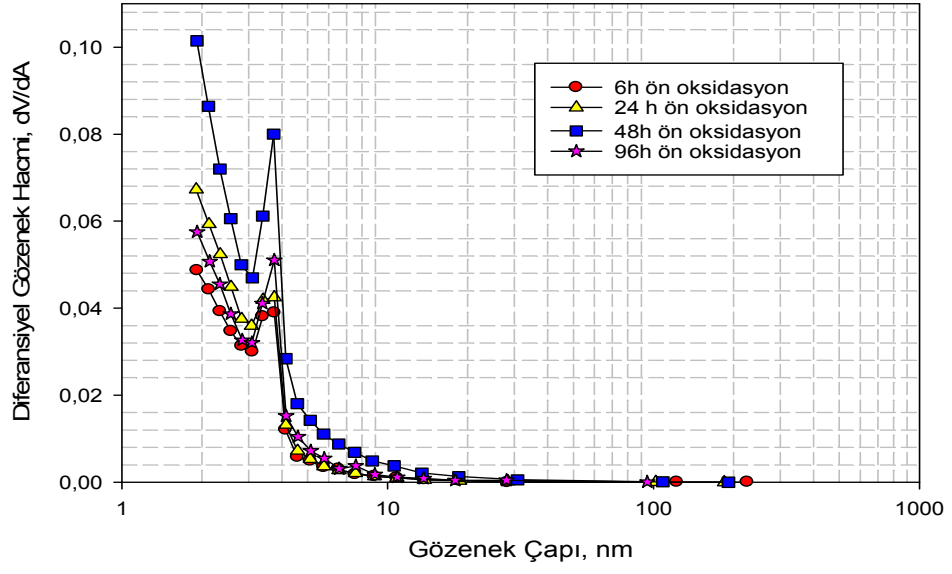
Ön-oksidasyon süresi, h	Verim %	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
6	41,19	569,0
12	36,53	627,8
24	35,45	647,2
48	32,24	637,6
72	30,57	597,6
96	30,93	561,5

Gözenekli katı üretiminde ön oksidasyon en önemli basamaktır. Isıl işlem sonrasında daha gözenekli bir yapı elde etmek amacıyla, ön oksidasyon ile kömürün plastik özellikleri azaltılmaktadır. Oksidasyon işleminde yüzeye oksijen tutunur ve yüzeydeki aktif konumlar oksijen ile tepkimeye girerek daha kararlı yapı oluşturulur. Karbonizasyon/aktivasyon sırasında oksitlenmiş yapı sürükleyici gaz ve sıcaklığın da etkisiyle daha kolay uzaklaştırılır Bu durumda daha gözenekli bir yapı oluşturulur ve kısa sürelerde daha yüksek yüzey alanları elde edilir. Gözeneklerin artmasının doğal sonucu genel olarak yüzey alanlarının da artmasına sebep olur (Teng vd. 1997, Pis vd. 1998, Ruiz vd. 2006).

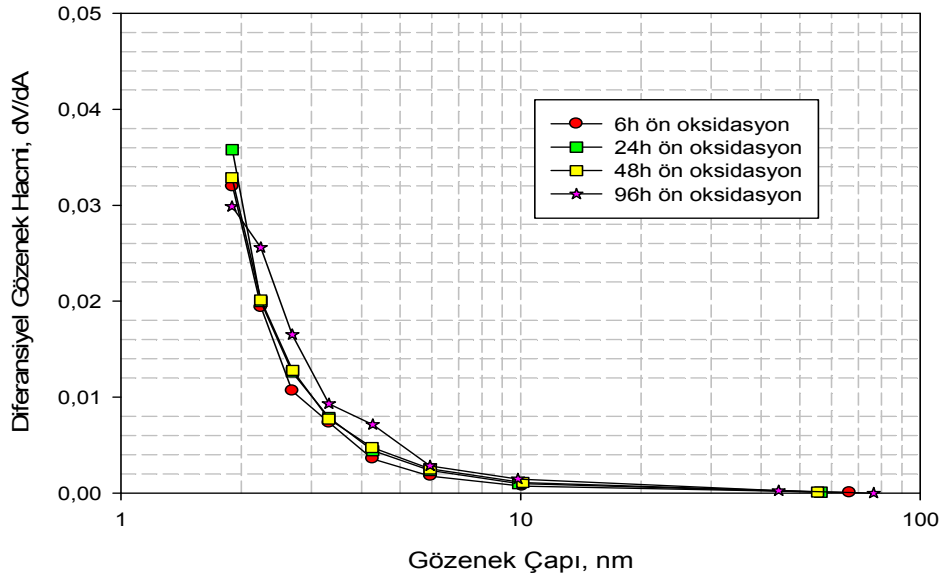


Şekil 8.4 Yüzey alanlarının ön oksidasyon süresi ile değişimi

Şekilden de anlaşılacağı gibi oksidasyona uğramış örneklerin ısıtma işlemi sonucu BET yüzey alanları ilk 24 saat süresince artmış ancak daha sonra yüzey alanlarında azalma gözlemlenmiştir. Aşırı oksidasyondan dolayı gözenek büyüklüğü artar, gözeneklerde çökmeler meydana gelebilir ve bu da yüzey alanını düşürür. Farklı ön oksidasyon sürelerinde elde edilen örneklerin BJH gözenek boyut dağılımları Şekil 8.5.a.b’de, azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri Ek 1’de verilmiştir. Ön oksidasyon işleminde ilk 48 h süresince ürünün gözenek dağılımı ve diferansiyel gözenek hacminde artma olmuş fakat bu süreden sonra bu değerlerde azalma gözlemlenmiştir. BJH yöntemine göre farklı ön oksidasyon koşulları kullanılarak elde edilmiş ürünlerin mezo gözenek çapları 2-50 nm arasında değişmektedir. N<sub>2</sub> adsorpsiyon verileri dikkate alındığında (Şekil 8.5.b) 6-48 h aralığında düzenli bir gözenek boyut dağılımı görülürken, 96 h için daha heterojen bir dağılım dikkate çekmektedir.



(a)



(b)

Şekil 8.5.a. Farklı ön oksidasyon sürelerinde elde edilen örneklerin BJH gözenek boyut dağılımları (desorpsiyon verilerinden),  
b. Farklı ön oksidasyon sürelerinde elde edilen örneklerin BJH gözenek boyut dağılımları (adsorpsiyon verilerinden)

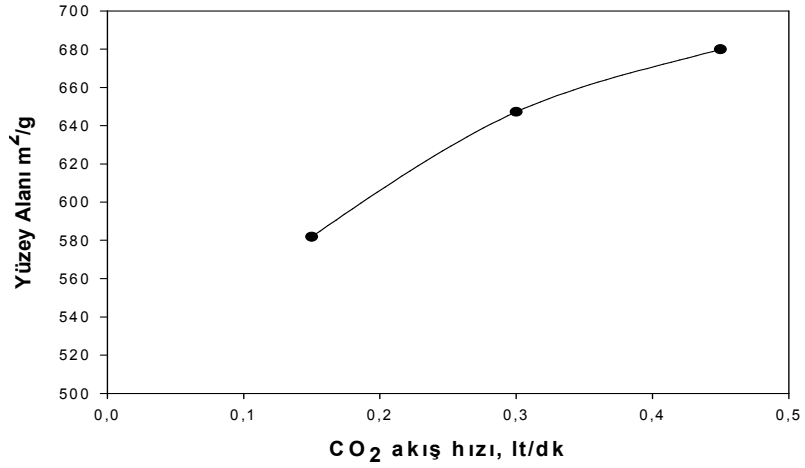
Gerçekleştirilen ön oksidasyon çalışmaları sonunda en yüksek yüzey alanı, 24 h ön oksidasyon süresinde 647,2 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Ön oksidasyon süresinin 6 h uygulanması ile en yüksek verim elde edilmiştir. Ön oksidasyon süresinin artmasıyla katı ürün verimi azalmıştır.

### 8.2.3 Karbondioksit akış hızının etkisi

Gözenekli katı üretiminde aktifleyici gazın (CO<sub>2</sub>) farklı akış hızlarının ürün özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Çalışmada diğer koşullar (250 °C ön oksidasyon + 850 °C ısıtma işlemi, karbonizasyon/aktivasyon süresi 1 h, ısıtma hızı 5 °C/dk, dönme hızı 13,7 rpm) sabit tutulmuştur. Bu çerçevede gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen yüzey alanları ve verim değerleri Çizelge 8.6'da verilmiştir. Yüzey alanlarının karbondioksit akış hızı ile değişimi Şekil 8.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 8.6 CO<sub>2</sub> akış hızının ürün verimi ve yüzey alanına etkisi

CO <sub>2</sub> akış hızı (l/dk)	% Verim	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
0,15	39,37	596,3
0,30	35,45	647,2
0,45	31,88	696,4

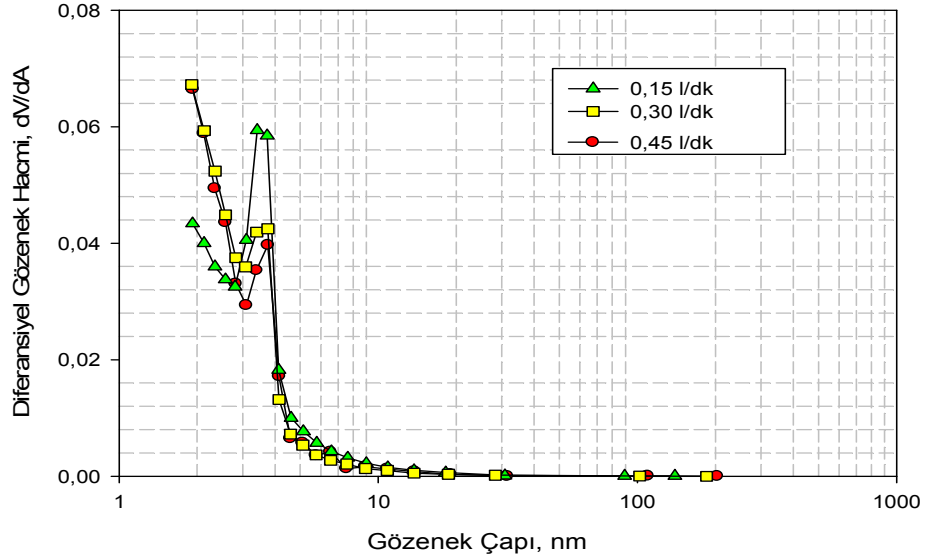


Şekil 8.6 Yüzey alanlarının karbondioksit akış hızı ile değişimi

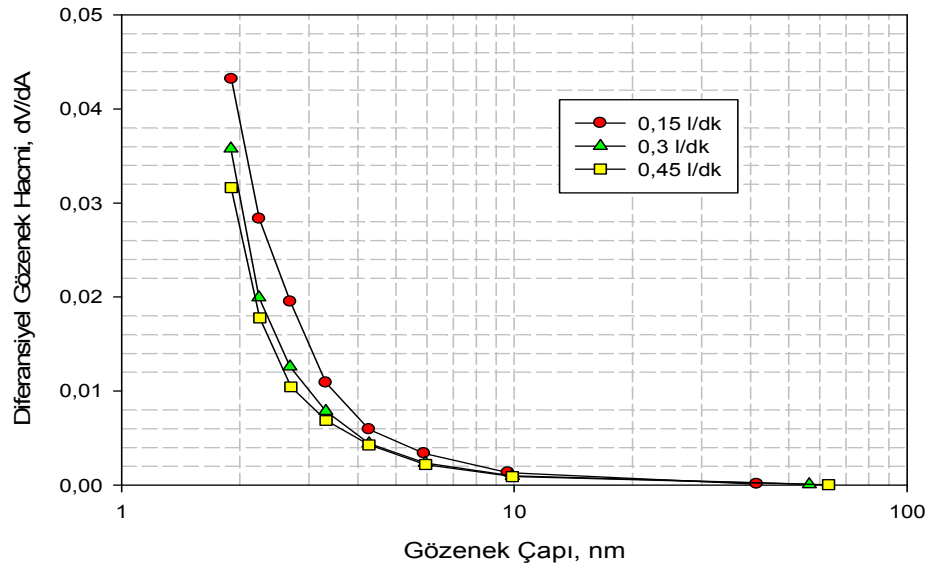
Aktivasyon amacıyla kullanılan CO<sub>2</sub> gazı karbon yüzeyi ile tepkimeye girerek ortamdaki uçucu madde derişimini düşürmektedir. Bunun sonucunda uçucu madde çıkışını engelleyen kütle transfer etkileri de azalmakta ve kömürün ısıl bozunması artmaktadır. Bu durum kömürün gözenek yapısı, gözenek hacmi ve yüzey alanının önemli oranda değişmesine neden olmaktadır. Ayrıca karbonizasyon/aktivasyon sırasında oluşan uçucu bileşenlerin sürükleyici gaz tarafından sistemden hızla uzaklaştırılması sonucunda repolimerizasyon ve rekondenzasyon gibi tepkimeler gerçekleşmemektedir. Bu tepkimelerin oluşumu katı yüzeyinde tekrar katı ürünün birikmesi, ya da ortamdan hızla uzaklaştırılamayan ürünlerin çok düşük molekül ağırlıklı moleküllere dönüşümü şeklinde olmaktadır. Açığa çıkan uçucu bileşenlerin katı ürün ile tepkimeye girerek ortamdaki uzaklaşması, ürün veriminin azalmasına neden olduğu ileri sürülmüştür (Bolton vd. 1987, Ekinci ve Okutan 1991, Sunol ve Sunol 1994).

Farklı karbondioksit akış hızlarında elde edilen örneklerin BJH gözenek boyut dağılımları Şekil 8.7.a.b'de, azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri Ek 1'de verilmiştir. Akış hızının artması ile diferansiyel gözenek hacmi azalmış ancak 0,30 ve 0,45 l/dk akış hızları için önemli bir değişim gözlenmemiştir. Farklı CO<sub>2</sub> akış hızlarında ısıl işlem görmüş örneklerin alınan gözenek boyut dağılımlarına göre gözenek çaplarının 2-30 nm arasında yoğunlaştığı görülmektedir. N<sub>2</sub> adsorpsiyon verileri dikkate

alındığında (Şekil 8.7.b) gözenek boyut dağılımlarının düzenli bir şekilde değiştiği görülmektedir. Çizelge 8.7'de farklı CO<sub>2</sub> akış hızlarında üretilen gözenekli katıların mikro ve mezo gözenek hacimleri ile bunların fraksiyonları verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 8.7.a. Farklı akış hızlarında üretilen gözenekli katının BJH yöntemi ile belirlenen gözenek boyut dağılımları (desorpsiyon verilerinden),  
b. Farklı akış hızlarında üretilen gözenekli katının BJH yöntemi ile belirlenen gözenek boyut dağılımları (adsorpsiyon verilerinden)

Çizelge 8.7 Mikro ve mezo gözenek hacimleri ve % fraksiyonlarının CO<sub>2</sub> akış hızı ile değişimi (Yöntem: NLDFT)

CO <sub>2</sub> akış hızı, l/dk	Mikro gözenek hacmi (cc/g), 2 nm	Mezo gözenek hacmi (cc/g), 2-50 nm	Toplam hacim (cc/g) (mikro+mezo), P/P <sub>0</sub> =0,99	Mikro gözenek hacmi, %	Mezo gözenek hacmi, %	Deneysel-ölçülen % hata (fitting error)
0,15	0,2187	0,1175	0,3362	65,05	34,95	0,105
0,30	0,2439	0,1118	0,3557	68,57	31,43	0,081
0,45	0,2663	0,0983	0,3646	73,04	26,96	0,080

Çizelge 8.7'den görüldüğü gibi mikro gözenek hacim oranı CO<sub>2</sub> akış hızının artması ile artış göstermiştir. Bu artış BET yüzey alanında meydana gelen artış ile desteklenmektedir. Yüksek akış hızlarında mikro gözenek hacminin artması oluşan katranın yapıdan uzaklaştırılarak tıkalı gözeneklerin açılmasına bağlanabilir.

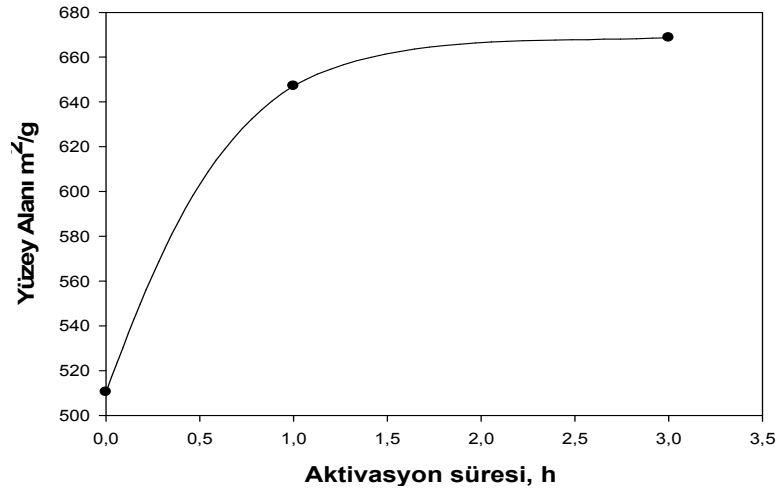
CO<sub>2</sub> akış hızının artması ile yüzey alanları artarken, ürün veriminde azalma gözlenmiştir. Yüksek yüzey alanlarının elde edildiği 0,3 ve 0,45 l/dk CO<sub>2</sub> akış hızları karşılaştırıldığında, verim % 10 oranında daha düşük, buna karşın yüzey alanı % 5 oranında arttığından ve prosesin ekonomik yönü dikkate alındığında, gözenekli katı üretim çalışmasının 0,30 l/dk akış hızında gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

#### 8.2.4 Aktivasyon süresinin etkisi

Gözenekli katı üretiminde CO<sub>2</sub> gazının, aktifleme süresinin ürün özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, diğer koşullar (250 °C ön oksidasyon + 850 °C ısıtma işlem, CO<sub>2</sub> akış hızı 0,3 l/dk, ısıtma hızı 5 °C/dk, dönme hızı 13,7 rpm) sabit tutularak 0, 1, 3 h boyunca aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Çizelge 8.8'de aktivasyon süresinin artması ile yüzey alanı ve verimlerdeki değişimler ve Şekil 8.8'de aktivasyon süresinin yüzey alanına etkisi görülmektedir.

Çizelge 8.8 Aktivasyon süresinin ürün verimi ve yüzey alanına etkisi

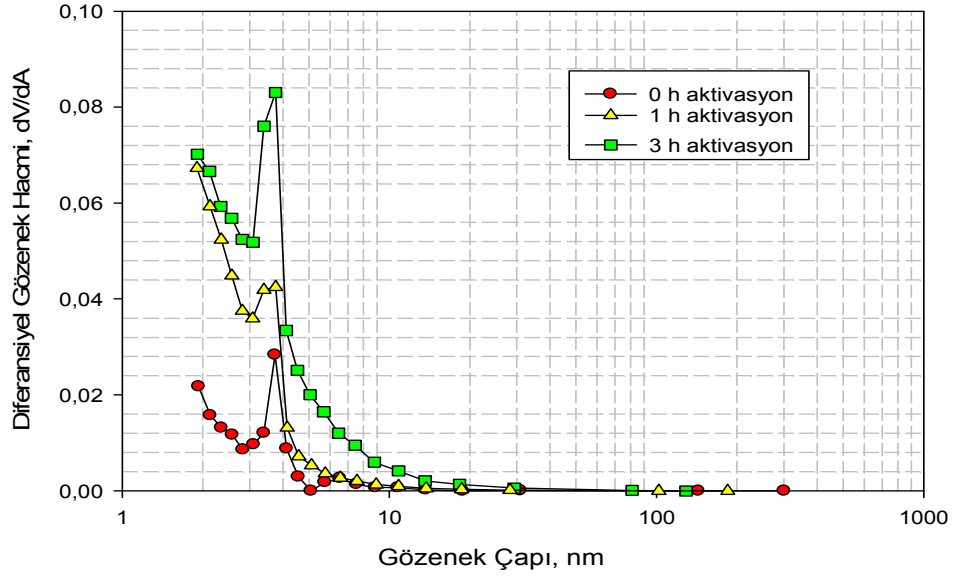
Aktivasyon Süresi,h	Verim %	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
0	51,72	510,5
1	35,45	647,2
3	11,06	668,7



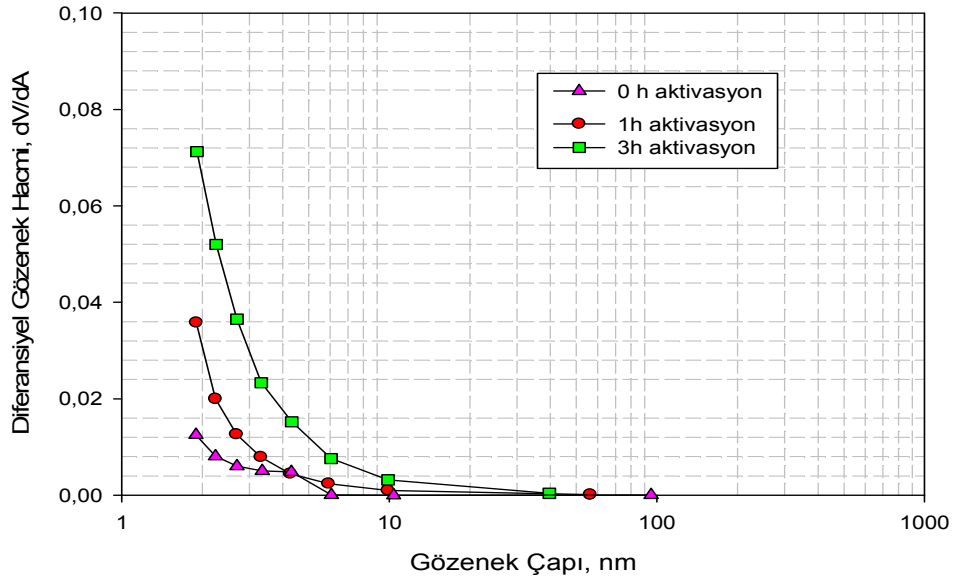
Şekil 8.8 Yüzey alanlarının aktivasyon süresi ile değişimi

Aktivasyon süresi 3 h olarak uygulandığında en yüksek yüzey alanı (668,7 m<sup>2</sup>/g) ve en düşük verim elde edilmiştir. Ulaşılan aktivasyon sıcaklığında kalma süresi katı ürünün yüzey alanı ve gözenek yapısını önemli ölçüde etkilemektedir. Genel olarak aktivasyon sıcaklığında kalma süresi arttıkça ürün verimi azalırken yüzey alanı artmaktadır. Karbonize edilmiş ürünü oksitleyici gazların uzun süre etkilemesi sonucu yapıda daha çok gözenek ve kanallar oluşmaktadır. Bu da dolayısıyla yüzey alanını artırmaktadır (Shalaby vd. 2006). Farklı aktivasyon süreleri sonunda elde edilen örneklerin BJH gözenek boyut dağılımları Şekil 8.9.a.b’de, azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri Ek 1’de verilmiştir. Aktivasyon süresinin artması ile diferansiyel gözenek hacimlerinde artış gözlenmiştir. Genel olarak örneklerin gözenek çapları 2-30 nm arasında değişmektedir. N<sub>2</sub> adsorpsiyon verileri dikkate alındığında (Şekil 8.9.b) 0 h

aktivasyonda heterojen, 1 ve 3 h aktivasyonda ise düzgün bir boyut dağılımı görülmektedir. 0 h aktivasyon süresinde elde edilen ürünün mikrogözenekliliği oldukça yüksektir (Çizelge 8.9). Ancak sürenin artmasıyla mikro gözenek fraksiyonunda önemli bir düşüş meydana gelmektedir. Aşırı aktivasyon sebebiyle mikro gözenekler arası duvarların çökmesi ve daha büyük gözeneklerin meydana gelmesi sonucu mezo gözenek hacminde artış olabilir. Ayrıca uzun etkileşim süresi yeni gözeneklerin oluşmasına ve kapalı gözeneklerin açılmasına olanak sağlayabilir. Aktivasyon süresinin artması ile yüzey alanlarındaki artma toplam gözenek hacminde (mikro+mezo) meydana gelen artıştan kaynaklanmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 8.9.a. Farklı aktivasyon süreleri sonunda elde edilen örneklerin BJH gözenek boyut dağılımları (desorpsiyon verilerinden),  
b. Farklı aktivasyon süreleri sonunda elde edilen örneklerin BJH gözenek boyut dağılımları (adsorpsiyon verilerinden)

Çizelge 8.9 Mikro ve mezo gözenek hacimleri ve % fraksiyonlarının aktivasyon süresi ile değişimi (Yöntem: NLDFT)

Aktivasyon süresi, h	Mikro gözenek hacmi (cc/g), 2 nm	Mezo gözenek hacmi (cc/g), 2-50 nm	Toplam hacim (cc/g) (mikro+mezo), P/P <sub>0</sub> =0,99	Mikro gözenek hacmi, %	Mezo gözenek hacmi, %	Deneysel-ölçülen % hata (fitting error)
0	0,2298	0,0312	0,2610	88,05	11,95	0,047
1	0,2439	0,1118	0,3557	68,57	31,43	0,081
3	0,2147	0,2299	0,4446	48,29	51,71	0,175

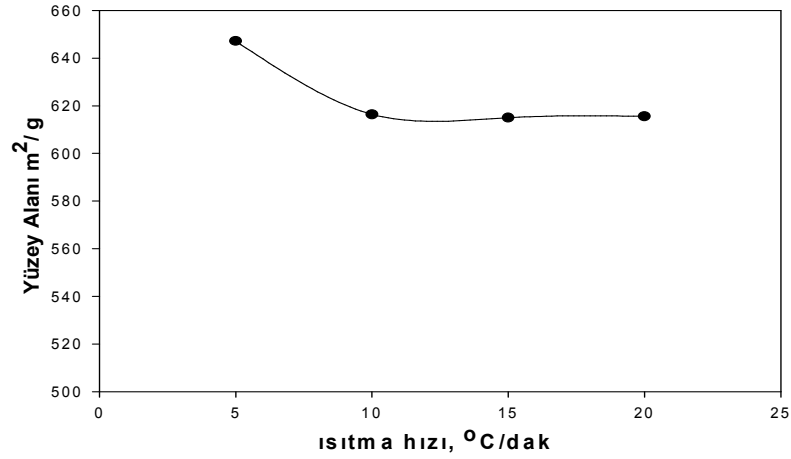
Aktivasyon süresinin artması ile yüzey alanında artma gözlenmiş ancak 3 h aktivasyon süresi sonunda veriminin oldukça düşmesi sebebiyle gözenekli katı üretiminde en uygun koşul olarak 1 h aktivasyon süresi belirlenmiştir.

### 8.2.5 Isıtma hızının etkisi

Aktivasyon/karbonizasyon işlemi sırasında fırın ısıtma hızının ürün özelliklerine etkisinin belirlenmesi amacıyla diğer koşullar (250 °C ön oksidasyon + 850 °C ısıl işlem, CO<sub>2</sub> akış hızı 0,3 L/dk, karbonizasyon/aktivasyon süresi 1 h, dönme hızı 13,7 rpm) sabit tutularak gerçekleştirilen deney sonuçları Çizelge 8.7’de verilmiştir. Isıtma hızının yüzey alanına etkisi Şekil 8.10’da gösterilmektedir.

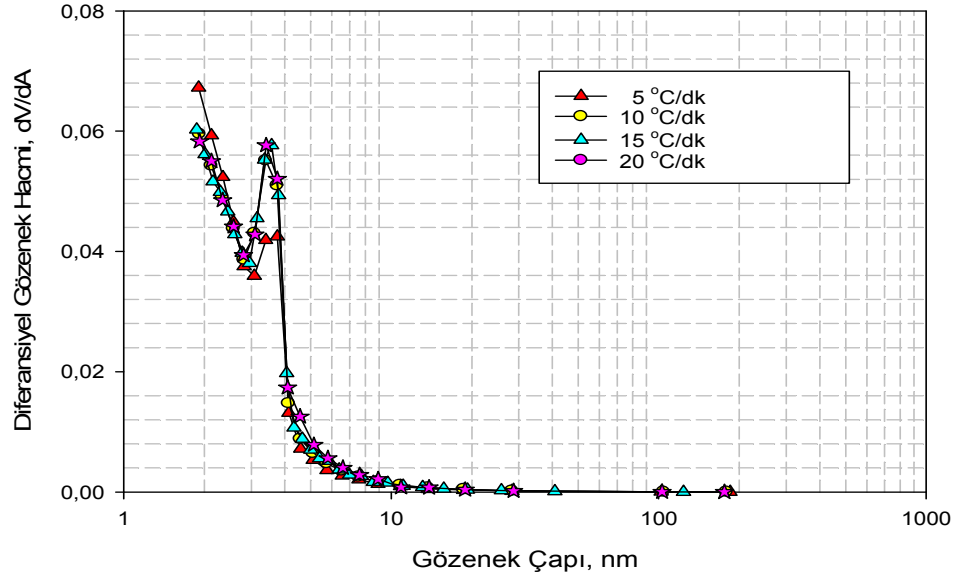
Çizelge 8.10 Fırın ısıtma hızının verim ve yüzey alanı üzerine etkisi

Isıtma hızı, °C/dk	Verim %	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
5	35,45	647,2
10	38,26	616,4
15	36,25	615
20	37,23	615,6

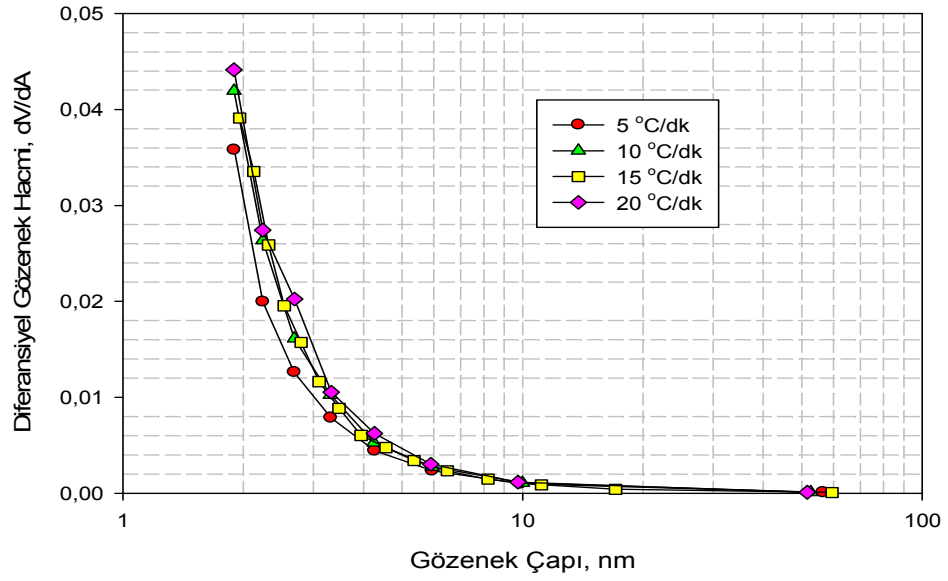


Şekil 8.10 Yüzey alanlarının ısıtma hızının etkisi ile değişimi

Isıtma hızı, karbonizasyon/aktivasyon sırasında gerçekleşen uçucu madde çıkış hızını etkilemektedir. Isıtma hızının yüksek olması durumunda uçucu maddenin karbonizasyon/aktivasyon ortamında kalma süresi azalmakta ve gözenek oluşumuna katkıda bulunan tepkimelerin meydana gelmesi engellenmektedir. Bunun sonucu olarak yüzey alanları da düşmektedir. Isıtma hızının uçucu madde çıkış hızına ve katı ürün verimine etkisi düşük karbonizasyon sıcaklıklarında (<400 °C) belirgin olmasına rağmen yüksek karbonizasyon sıcaklıklarında (>700 °C) bu etki çok fazla görülememektedir (Marcilla vd. 1996, Katyal 2003). Farklı ısıtma hızlarında elde edilen örneklerin BJH gözenek boyut dağılımları Şekil 8.11.a.b'de, azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Ek 1'de verilmiştir. Isıtma hızının 5 °C/dk uygulanması ile elde edilen örneğin diferansiyel gözenek hacminde bir miktar artış gözlenmiştir. Buna bağlı olarak yüzey alanında % 5'lik bir artma meydana gelmiştir. Isıtma hızı 10-20 °C/dk aralığında değiştirildiğinde ise gözenek dağılımında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Örneklerin gözenek çapları 2-50 nm arasında değişmektedir. N<sub>2</sub> adsorpsiyon verileri göz önüne alındığında (Şekil 8.11.b) gözenek boyut dağılımlarının düzenli bir şekilde değiştiği görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 8.11.a. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen örneklerin BJH gözenek boyut dağılımları (desorpsiyon verilerinden),  
 b. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen örneklerin BJH gözenek boyut dağılımları (adsorpsiyon verilerinden)

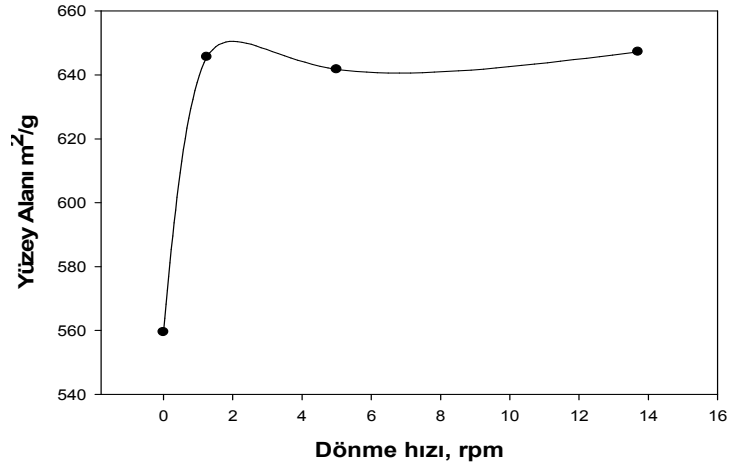
Analiz sonuçları ısıtma hızının artmasının yüzey alanının hafifçe azalmasına sebep olduğunu göstermektedir. 10-20 °C/dk arasındaki ısıtma hızlarında, ürünün yüzey alanı, verim ve gözenek yapısında önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Isıtma hızı 5 °C/dk iken en yüksek yüzey alanına ulaşılmıştır.

### 8.2.6 Dönme hızının etkisi

Daha önceki çalışmalarda belirlenen koşullara (250 °C ön oksidasyon + 850 °C ısıtma işlemi, CO<sub>2</sub> akış hızı 0,3 l/dk, karbonizasyon/aktivasyon süresi 1 h, ısıtma hızı 5 °C/dk ) ek olarak, reaktör dönme hızının ürün özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Reaktörün sabit iken (dönme hızı) ve farklı hızlarda dönme koşullarında gerçekleştirilen deneyler sonunda elde edilen sonuçlar Çizelge 8.11’de görülmektedir. Ayrıca dönme hızının yüzey alanına etkisi Şekil 8.12’de grafiksel olarak gösterilmiştir.

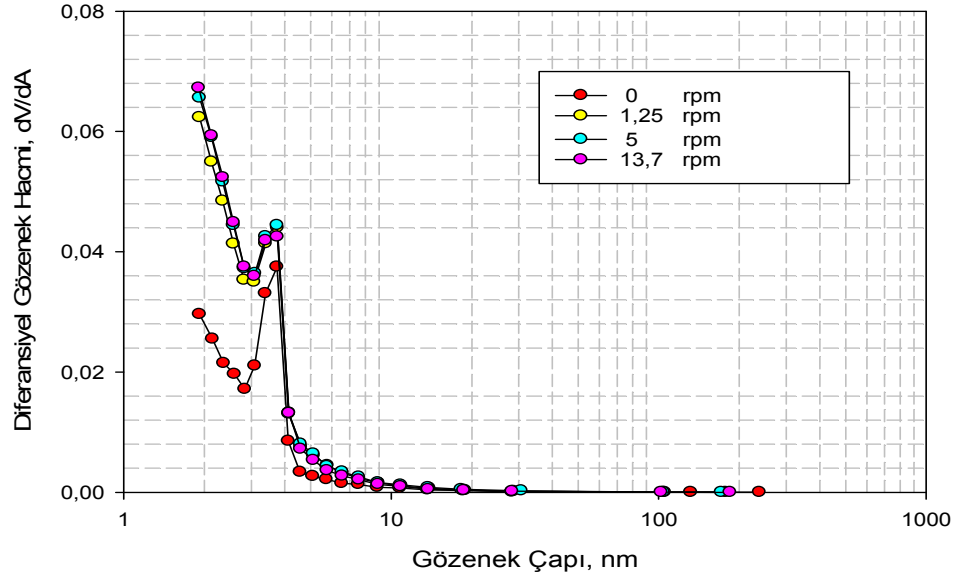
Çizelge 8.11 Dönme hızının verim ve yüzey alanına etkisi

Dönme hızı, rpm	Verim %	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
0	38,02	559,5
1,25	37,05	645,6
5	35,62	641,7
13,7	35,45	647,2

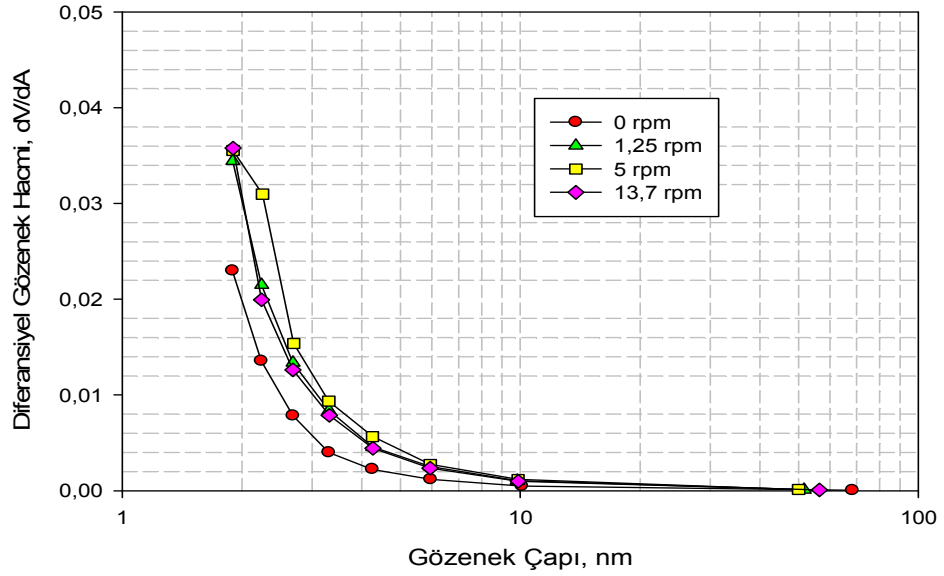


Şekil 8.12 Yüzey alanlarının dönme hızının etkisi ile değişimi

Reaktör dönmeksizin gerçekleştirilen deney sonunda elde edilen yüzey alanı ( $559,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) düşük iken, dönme ile yüzey alanında yaklaşık % 15'lik bir artış olduğu gözlenmiştir. Ancak dönme hızının artmasının yüzey alanı üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. Isıl işlem sırasında reaktörün dönme fonksiyonunun en önemli özelliği iyi bir karışım ve aktifleyici gaz ile daha iyi teması sağlamasıdır (Zondlo ve Velez 2006). Önceki bölümlerde de belirtildiği gibi sürükleyici gaz temasının fazla olması sıcaklığın da etkisi ile gözenek gelişimine ve dolayısıyla yüzey alanının artmasına sebep olmaktadır. Farklı dönme hızlarında elde edilen örneklerin BJH gözenek boyut dağılımları Şekil 8.13.a.b'de, mikro ve mezo gözenek hacimleri ile bunların % fraksiyonları ise Çizelge 8.12'de verilmiştir. Reaktör sabit iken elde edilen ürünün diferansiyel gözenek hacminin, dönme konumlarına göre düşük olduğu görülmektedir. Reaktör farklı dönme hızlarında kullanıldığında Çizelge 8.11'de görüldüğü gibi yüzey alanlarında dikkate değer değişim olmamıştır. Beklenildiği gibi üç farklı dönme hızı sonucu elde edilen BJH gözenek dağılım eğrileri (Şekil 8.13.a) adeta çakışmıştır.  $\text{N}_2$  adsorpsiyon verileri dikkate alındığında (Şekil 8.13.b) 5 rpm dönme hızında daha heterojen bir dağılım dikkati çekmektedir.



(a)



(b)

Şekil 8.13.a. Farklı dönme hızlarında elde edilen örneklerin BJH gözenek boyut dağılımları (desorpsiyon verilerinden),  
b. Farklı dönme hızlarında elde edilen örneklerin BJH gözenek boyut dağılımları (adsorpsiyon verilerinden)

Çizelge 8.12 Mikro ve mezo gözenek hacimleri ve % fraksiyonlarının reaktör dönme hızı ile değişimi (Yöntem: NLDFT)

Dönme hızı, rpm	Mikro gözenek hacmi (cc/g), 2 nm	Mezo gözenek hacmi (cc/g), 2-50 nm	Toplam hacim (cc/g), (mikro+mezo) P/P <sub>0</sub> =0,99	Mikro gözenek hacmi, %	Mezo gözenek hacmi, %	Deneysel-ölçülen % hata (fitting error)
0	0,2058	0,0592	0,2650	77,66	22,34	0,062
1,25	0,2458	0,1109	0,3567	68,91	31,09	0,089
5	0,2456	0,1203	0,3659	67,13	32,87	0,082
13,7	0,2439	0,1118	0,3557	68,57	31,43	0,081

Çizelge 8.12’de farklı dönme hızlarında üretilen gözenekli katıların mikro ve mezo gözenek hacimleri ile bunların fraksiyonları verilmiştir. Reaktör dönmeksizin elde edilen ürünün mikro gözenekliliği oldukça yüksektir. Ancak dönme ile mikro gözenek fraksiyonunda düşme meydana gelirken toplam gözenek hacimleri artmıştır. Bu durum yüzey alanlarının da artmasına neden olmuştur.

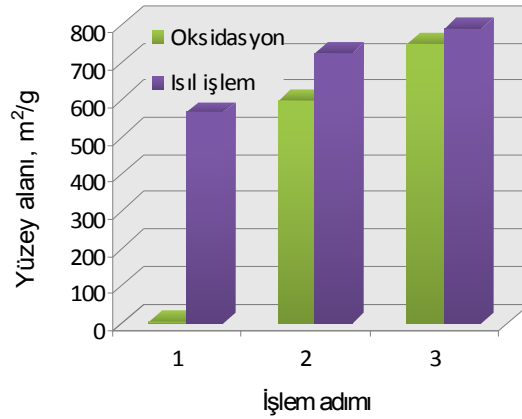
Dönme hızının yüzey alanına etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda en yüksek yüzey alanı 13,7 rpm dönme hızında ve 647,2 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Dönme hızının artması ile ürün veriminde az miktarda düşme gözlenmişse de dönme hızının ürün verimine önemli ölçüde etkisi olmamıştır.

### 8.2.7 Ardışık oksidasyon ve ısıtma etkileri

Kömür örneklerinin ardışık oksidasyon ve ısıtma işlemleri gerçekleştirilerek yüzey özellikleri belirlenmiştir. İşlemden önce belirlenen proses parametreleri (250 °C ön oksidasyon + 850 °C ısıtma işlemi, CO<sub>2</sub> akış hızı 0,3 L/dk, karbonizasyon/aktivasyon süresi 1 h, ısıtma hızı 5 °C/dk, dönme hızı 13,7 rpm) kullanılmıştır. Ardışık oksidasyon ve ısıtma işlem basamakları ve yüzey alanındaki değişimler Çizelge 8.13’te, yüzey alanlarının grafiksel gösterimi ise Şekil 8.14’te verilmiştir.

Çizelge 8.13 Ardışık oksidasyon ve ısıtma işlem basamakları ve yüzey alanındaki değişimler

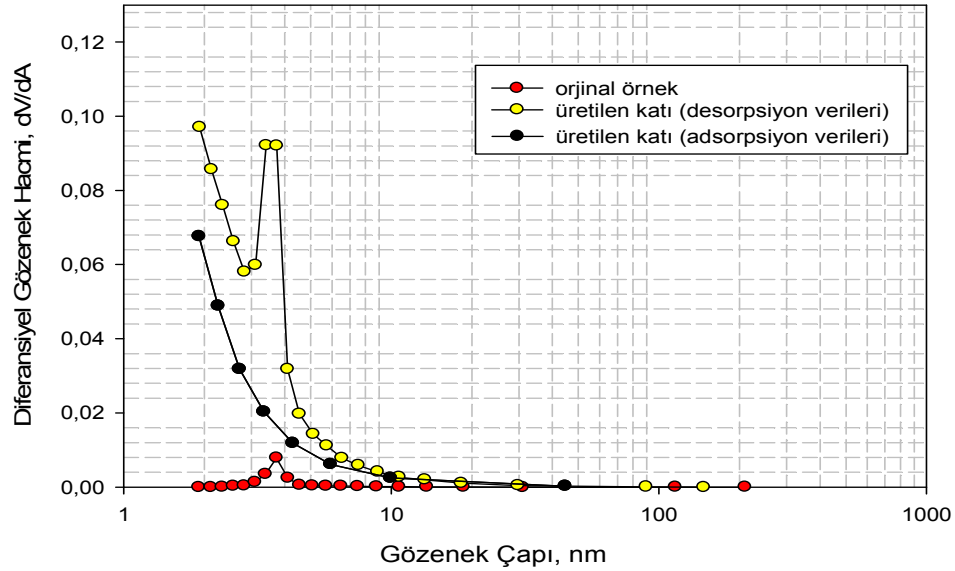
	Oksidasyon Y.A (m <sup>2</sup> /g),	Isıtma işlem Y.A (m <sup>2</sup> /g)
1. adım	9,34 (orjinal)	565,4
2. adım	599,0	724,1
3. adım	750,3	790,5



Şekil 8.14 Yüzey alanlarının oksidasyon ve ısıtma işlem adımları ile değişimi

Başlangıçta yüzey alanı 9,34 m<sup>2</sup>/g olan ham örnek, ilk ısıtma işlem sonunda 565,4 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına ulaşmıştır. Ardından uygulanan ardışık oksidasyon ve ısıtma işlem adımlarıyla 790,5 m<sup>2</sup>/g yüzey alanı elde edilmiştir. Şekil 8.14' ten de görüldüğü gibi ilk adımda uygulanan ısıtma işlem sonucu yüzey alanında çok büyük bir artış gözlenmiş ancak işlem adımlarının artmasıyla bu fark azalmıştır. Kömürün oksidasyonu en son elde edilecek gözenekli katı için spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmini artırır. CO<sub>2</sub> ile aktivasyon hızı oksitlenmiş kömürde, oksitlenmemiş haline göre daha yüksektir. Aynı zamanda kömürlerin oksidasyonu sonucu elde edilen çarın yapısı, aktivasyon sırasında CO<sub>2</sub> 'in gözeneklere daha kolay girmesine olanak sağlar, bu yüzden CO<sub>2</sub> ile karbonun

gazlaştırması genellikle parçacıkların gözeneklerinde gerçekleşir. Orijinal kömür örneği ve 3. adım ardışık oksidasyon/ısıtım işlem sonunda üretilen gözenekli katının BJH gözenek boyut dağılımları Şekil 8.15'te, azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Ek 1'de verilmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımları karşılaştırıldığında genel olarak mezo gözenek yapısının hakim olduğu görülmektedir. Ürünün, BJH yöntemine göre mezo gözenek çapları 2-30 nm arasında değişmektedir. Uygulanan ön oksidasyon ve karbonizasyon/aktivasyon işlemleri sonucu diferansiyel gözenek hacminde de oldukça fazla artış gözlenmiştir. Elde edilen yüksek yüzey alanına sahip gözenekli katı adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere saklanmıştır.



Şekil 8.15 Orijinal kömür örneği ve üretilen gözenekli katının BJH gözenek boyut dağılımları

### 8.2.8 Elementel analiz sonuçları

Gözenekli katı üretimi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalardan seçilen numunelerin elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 8.14'te farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilmiş gözenekli katıların kuru-külsüz temel üzerinden elementel analiz sonuçları görülmektedir.

Çizelge 8.14 Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilmiş gözenekli katıların kuru-külsüz temel üzerinden elementel analiz sonuçları

Sıcaklık (°C)	% C	% H	%N	%S	% O
750	85,53	1,37	1,60	0,19	11,32
800	81,66	1,13	1,61	0,28	15,31
850	86,93	0,94	1,61	0,25	10,27
900	79,45	0,98	0,82	0,45	18,30

Çizelgeden de görüldüğü gibi üretilen gözenekli katıların karbon içerikleri sıcaklığın artmasıyla azalmıştır ancak 850 °C’de sapma vardır. Buradaki artışın deneysel bir hatadan kaynaklanmış olduğu sanılmaktadır. Bu noktadan sonra sıcaklığın 900 °C’ye çıkmasıyla ürünün karbon içeriğinde dikkate değer bir düşüş meydana gelmektedir. Sıcaklık artışıyla ısıl bozunma artmakta, kömür yapısında bulunan hidrokarbonların ortamı terk etmesi kolaylaşmaktadır. Üretilen gözenekli katıların karbon içeriklerindeki bu değişim, ürün verimi ve BET yüzey alanı sonuçları ile uyum göstermektedir.

Çizelge 8.15’de 850 °C’de farklı CO<sub>2</sub> akış hızlarında, Çizelge 8.16’da ise farklı aktivasyon sürelerinde üretilmiş gözenekli katıların elementel analiz sonuçları (kkt) görülmektedir. Buna göre en yüksek karbon içeriği düşük akış hızında (Çizelge 8.15) ve kısa aktivasyon süresinde beklemeksizin (Çizelge 8.16) elde edilmiştir. Yüksek CO<sub>2</sub> akış hızında (0,45 l/dk) karbon içeriği düşmüştür. Aktivasyon süresinin üç saate çıkmasıyla ise karbon içeriğinde oldukça fazla düşüş (% 69,43) olduğu görülmektedir. Bunun nedeni yüzeyinde oksijen bulunan taneciklerin CO<sub>2</sub> ile daha uzun süre temas halinde olmaları ve gazın sürükleyici etkisiyle ortamdan daha fazla karbonlu yapının uzaklaşmış olmasına bağlanabilir. Ayrıca yüksek sıcaklıkta uzun süre aktive olan ürünün gözenekleri arasındaki duvarlar yıkılarak, karbonlu yapı bozunmaya uğramaktadır. Elde edilen yüzey alanı ve gözenek analiz sonuçları da bunu desteklemektedir.

Çizelge 8.15 850 °C’de farklı CO<sub>2</sub> akış hızlarında üretilmiş gözenekli katıların kuru temel üzerinden elementel analiz sonuçları

Akış hızı (l/dk)	% C	% H	%N	%S	% O
0,15	85,13	0,92	1,61	0,75	11,59
0,45	77,13	0,89	1,89	0,613	19,48

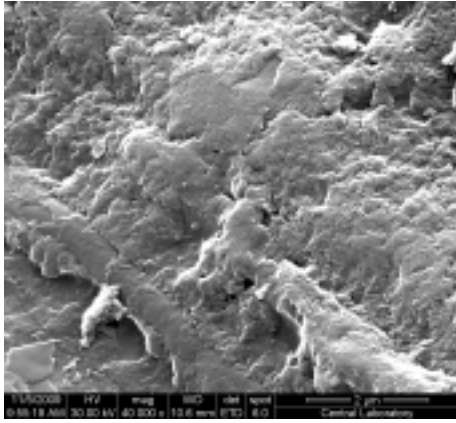
Çizelge 8.16 850 °C’de farklı aktivasyon sürelerinde üretilmiş gözenekli katıların kuru temel üzerinden elementel analiz sonuçları

Aktivasyon süresi (h)	% C	% H	%N	%S	% O
0	81,92	1,08	1,90	0,61	14,49
3	69,43	0,65	0,96	1,53	27,41

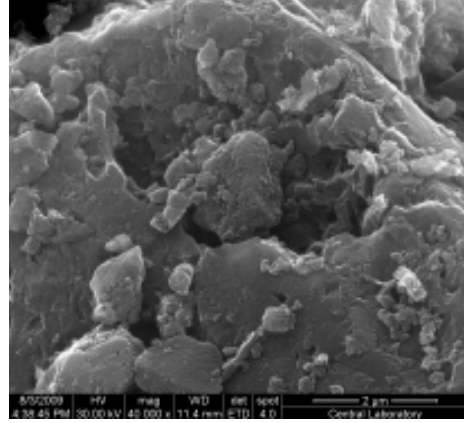
Genel olarak elementel analiz sonuçları değerlendirildiğinde; farklı koşullarda üretilen gözenekli katıların yapılarında bulunan oksijen miktarı, azalan karbon oranına bağlı olarak artış göstermiştir. Kükürt oranları % 0,25-1,53 ve azot oranları % 0,6-1,9 arasında değişim göstermiştir.

### 8.2.9 Üretilen gözenekli katıların SEM analizi sonucu

Orijinal kömür örneği ve adsorpsiyonda kullanılmak üzere üretilen gözenekli katının SEM görüntüleri (Büyütme oranı: 40 000) Şekil 8.16’da verilmiştir. Şekil 8.17 - Şekil 8.18’de sırasıyla farklı CO<sub>2</sub> akış hızlarında ve farklı aktivasyon sürelerinde elde edilen katıların SEM görüntüleri (Büyütme oranı: 40 000) görülmektedir.

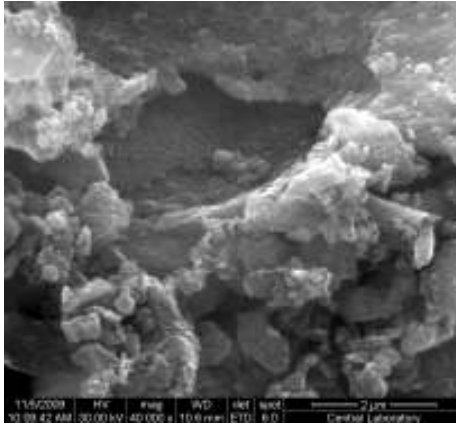


**Orijinal kömür örneği**

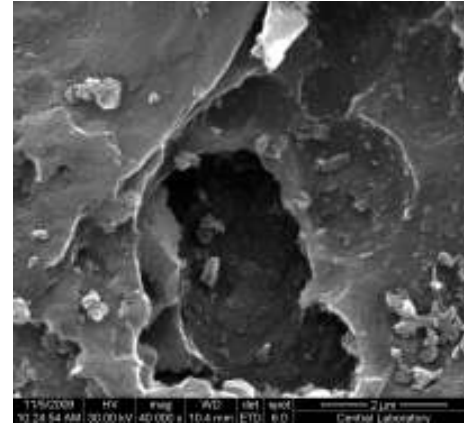


**Üretilen gözenekli katı**

Şekil 8.16 Orijinal kömür örneği ve üretilen gözenekli katının SEM görüntüsü

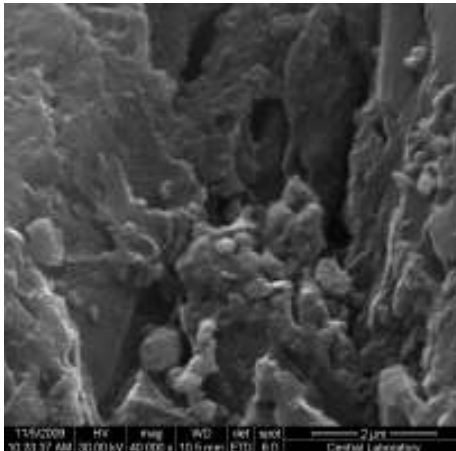


**CO<sub>2</sub> akış hızı: 0,15 l/dk**

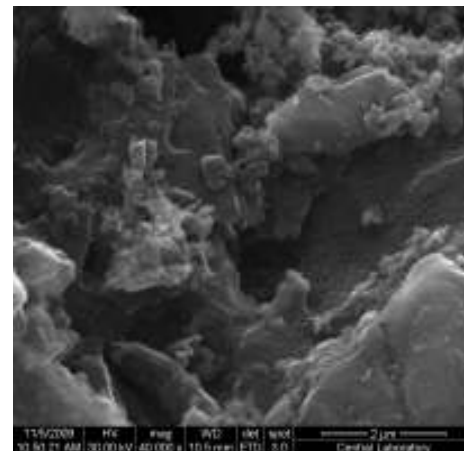


**CO<sub>2</sub> akış hızı: 0,45 l/dk**

Şekil 8.17 Farklı akış hızlarında üretilen katıların SEM görüntüleri



**Aktivasyon süresi: 0 h**



**Aktivasyon süresi: 3 h**

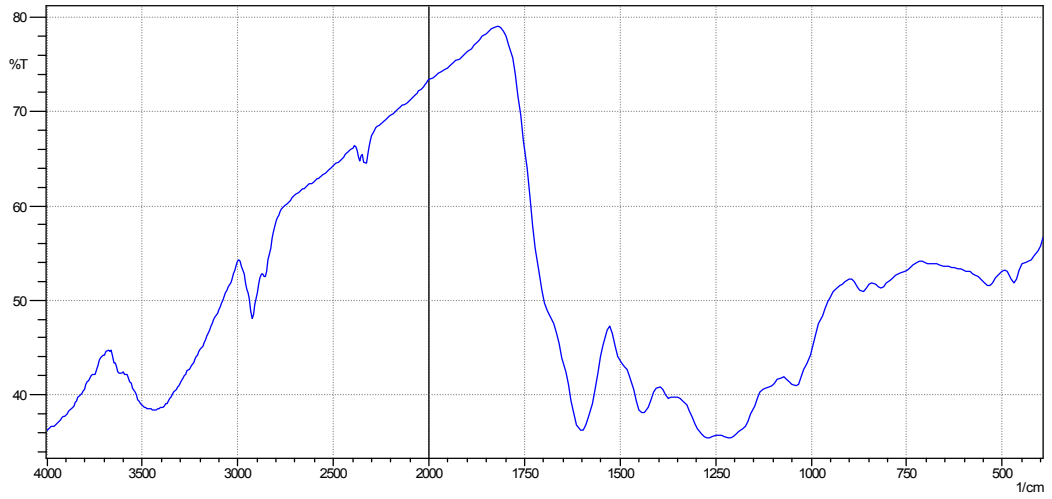
Şekil 8.18 Farklı aktivasyon sürelerinde üretilen katıların SEM görüntüleri

Şekil 8.16’da görüldüğü gibi orijinal kömür örneği ile adsorpsiyonda kullanılmak üzere üretilen yüksek yüzey alanına (790,5 m<sup>2</sup>/g) sahip gözenekli katı görüntüleri arasında belirgin farklılıklar vardır. Orijinal kömür örneğinin yüzeyi gözeneksiz ve düzensiz tabakalardan oluşan bir görünüm sergilerken, üretilen gözenekli katının yüzeyinde önemli miktarda oyuk ve/veya gözenek oluşumu görülmektedir. Yüzeyde bulunan gözeneklerin genel olarak düzensiz bir yapıda oldukları söylenebilir.

0,15 l/dk akış hızında üretilen katıda düzensiz gözenekli yapı dikkati çekerken, 0,45 l/dk akış hızında üretilen katının yüzeyinde büyük ve düzensiz oyuk/gözenek benzeri yapı oluşumları gözlenmektedir (Şekil 8.17). Gözenekler arası yapılar bozunmaya başlamış ve bazı gözeneklerin birleşmesi sonucu gözenek açıklıkları artmıştır. Ancak yüzey alanındaki ciddi artış göz önünde bulundurulacak olursa görüntülerdeki büyük oyukların etrafında ya da içinde çok sayıda mikro ve mezo gözenek bulunduğu tahmin edilmektedir. Bekletmeksizin yapılan aktivasyon ile üç saatlik aktivasyon sonucu elde edilen ürünlerin SEM görüntülerinde (Şekil 8.18) ciddi bir fark olmadığı görülmektedir.

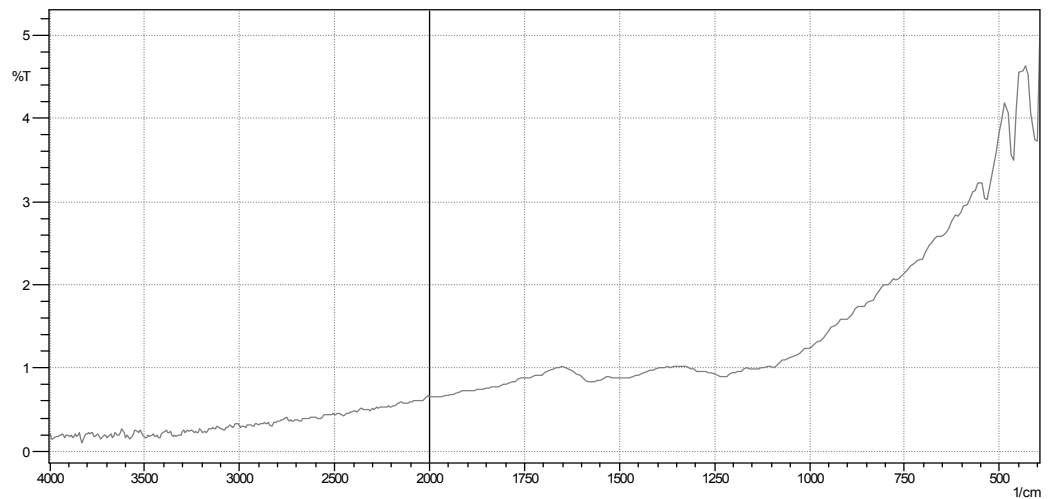
#### **8.2.10 FTIR analizi sonuçları**

Orijinal Soma linyiti ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanan gözenekli katının FTIR analizleri yapılmıştır. Orijinal kömür örneği için elde edilen spektrum Şekil 8.19’da verilmiştir. Şekil 8.20’de ise gözenekli katının spektrumu görülmektedir.



Şekil 8.19 Orijinal kömür örneğinin FTIR spektrumu

FTIR spektrumu kömür yapısında bulunan fonksiyonel grupları göstermektedir. Şekil 8.19'daki spektruma göre  $3400\text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen pik  $\text{-OH}$  gerilme bandından ileri gelmektedir. Genellikle kömür yapısında bulunan nemden kaynaklanmaktadır.  $2900$  ve  $2800\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler ise kömür yapısında bulunan alifatik grupları göstermektedir.  $1600\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen pik ise kömür yapısında bulunan aromatik C-C geriliminden kaynaklanmaktadır.  $1200$  ve  $1260\text{ cm}^{-1}$ 'da gözlenen pikler ise fenolik yapıda yer alan C-O gerilme bandını göstermektedir.



Şekil 8.20 Üretilen gözenekli katının FTIR spektrumu

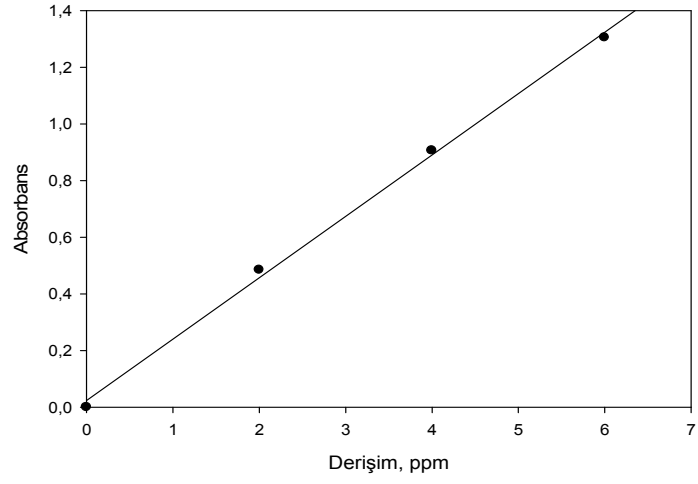
Üretilen gözenekli katının spektrumu orijinal kömür örneğinin FTIR spektrumu ile karşılaştırıldığında fonksiyonel gruplarda önemli oranda azalma olduğu gözlenmiştir. 3400  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen -OH gerilme bandından kaynaklanan pik tamamen gözden kaybolmuştur. Kömür yapısında bulunan alifatik grupları gösteren 2900 ve 2800  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler de gözenekli katının yapısında gözlenmemektedir. Gözenekli katı yapısında 1600  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik aromatik C=C gerilme bandını göstermektedir.

### **8.3 Üretilen Gözenekli Katıya Metilen Mavisi Adsorpsiyonu**

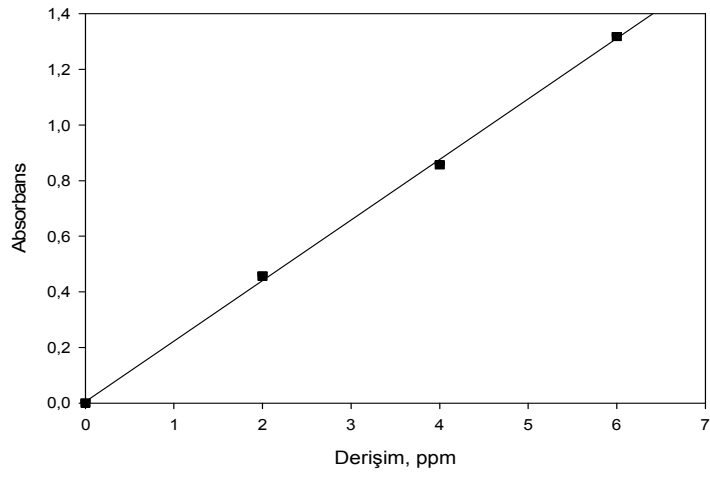
Belirlenen koşullarda üretilen yüksek yüzey alanına sahip (790,5  $\text{m}^2/\text{g}$ ) gözenekli katıya, metilen mavisinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

#### **8.3.1 Kalibrasyon doğrusunun belirlenmesi**

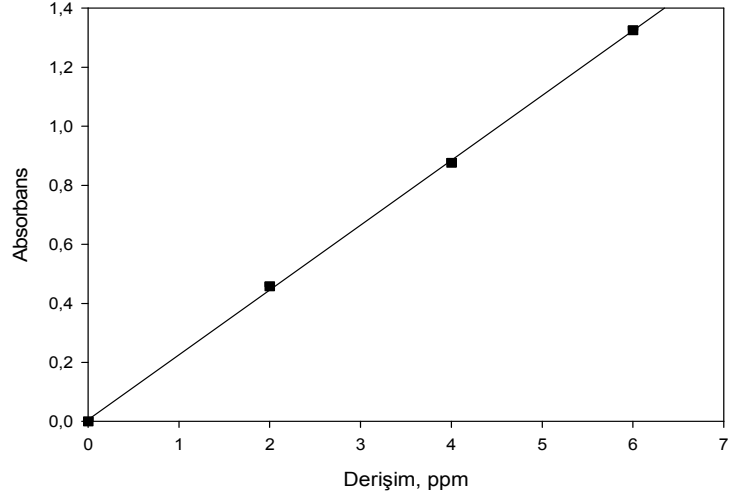
Kalibrasyon doğrusunun belirlenmesi amacıyla öncelikle bilinen derişimlerde standart metilen mavisini çözeltileri hazırlanmış, hazırlanan çözeltilerin UV spektrofotometresinde gerçekleştirilen analizi sonucu elde edilen absorpsiyon değerleriyle (Ek 2) Şekil 8.21 - 8.23'de görülen kalibrasyon doğruları oluşturulmuştur. Elde edilen doğru denkleminde (Sigma Plot 10.0 Grafik Programı) derişimi bilinmeyen örneğin absorpsiyon değeri yerine konularak sıvı fazda adsorplanmadan kalan metilen mavisini derişimi hesaplanmıştır.



Şekil 8.21 20 °C’de metilen mavisi adsorpsiyonu kalibrasyon doğrusu



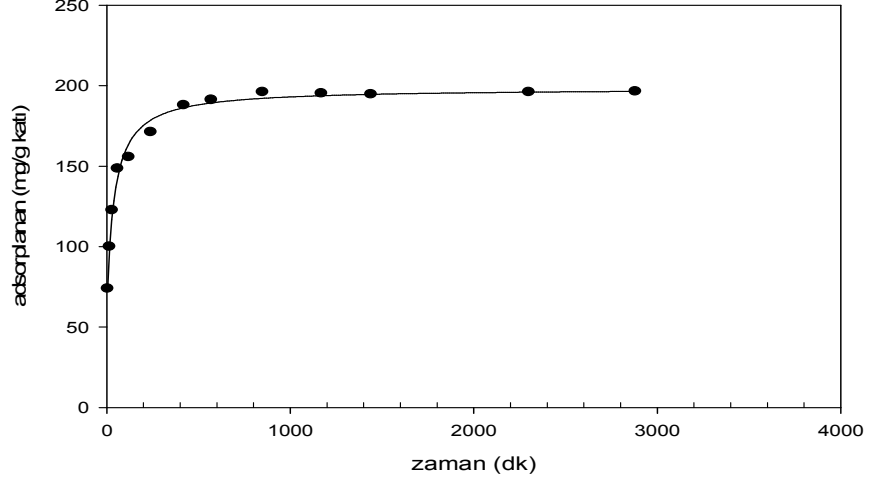
Şekil 8.22 30 °C’de metilen mavisi adsorpsiyonu kalibrasyon doğrusu



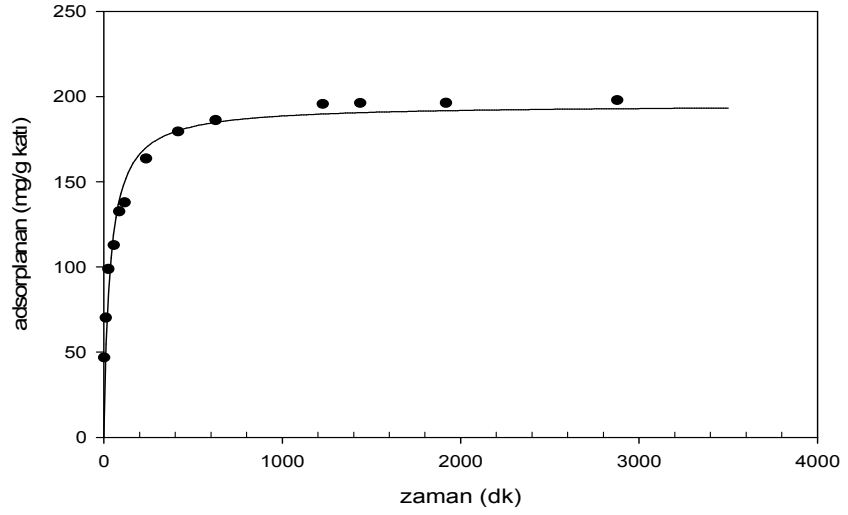
Şekil 8.23 40 °C’de metilen mavisi adsorpsiyonu kalibrasyon doğrusu

### 8.3.2 Denge süresinin belirlenmesi

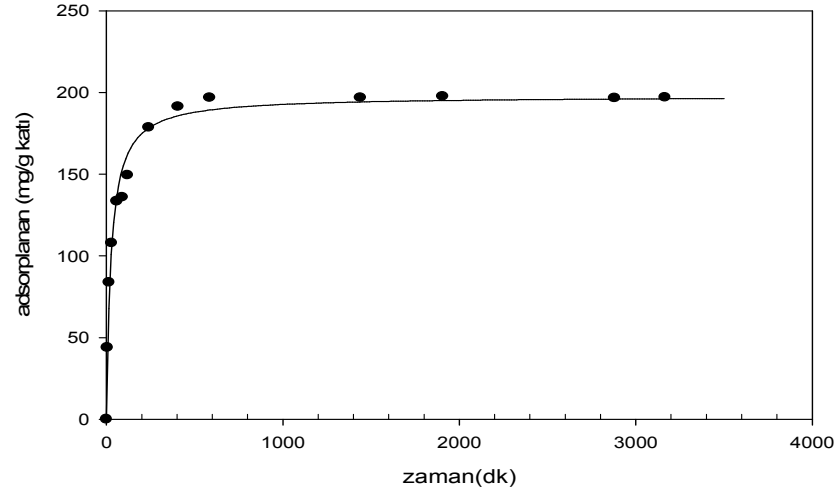
Denge süresinin belirlenmesi için adsorpsiyon kinetiği deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla metilen mavisi derişimi 200 ppm olan çözelti kullanılmıştır. Şekil 8.24 - 8.26’da farklı sıcaklıklarda (20, 30, 40 °C) katı kütlesi başına adsorplanan metilen mavisi (mg/g katı) –zaman (dk) eğrileri görülmektedir.



Şekil 8.24 Üretilen gözenekli katıya metilen mavisi adsorpsiyonunda derişimin zamanla değişimi (20 °C)



Şekil 8.25 Üretilen gözenekli katıya metilen mavisi adsorpsiyonunda derişimin zamanla değişimi (30 °C)



Şekil 8.26 Üretilen gözenekli katıya metilen mavisi adsorpsiyonunda derişimin zamanla değişimi (40 °C)

İlk 100-150 dakikalık adsorpsiyon süresinde, boya moleküllerinin katı yüzeyine tutunmaları hızlı olmuştur. Daha sonra adsorpsiyon hızında bir yavaşlama görülmüştür. Geçiş bölgesi olarak adlandırılabilen bu süreci oldukça yavaş adsorpsiyon prosesi izlemiştir. Özellikle 900-1000 dakikalık etkileşimden sonra dengeye yaklaşıldığı şekillerden açıkça görülmektedir. Deneysel verilerden 2880 dakikalık adsorpsiyon süresinin denge için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

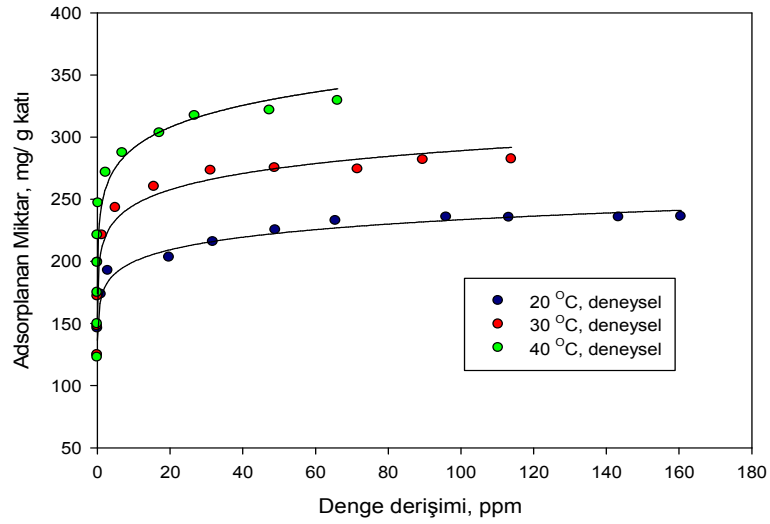
### 8.3.3 Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi

Hazırlanan gözenekli katının birim kütlesine (g) adsorplanan boya miktarını belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda farklı sıcaklıklarda denge adsorpsiyonu deneyleri yapılmıştır. Çalışmada, 500 ppm'lik stok çözeltiden, 125-400 ppm aralığında farklı derişimlerde metilen mavisi çözeltileri hazırlanmış ve adsorpsiyon deneyleri söz konusu sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar şekil 8.27'de verilmiştir.

Deneysel olarak kullanılan adsorbentün başına adsorplanan metilen mavisi miktarı ( $q_{denge}$ ) aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$q_{denge} = \frac{(C_0 - C_{denge})V}{m * 1000} \quad (8.1)$$

Burada,  $C_0$ , metilen mavisi çözeltisinin başlangıç derişimi (mg/l),  $C_{denge}$ , metilen mavisi çözeltisinin denge derişimi (mg/l),  $m$ , kullanılan adsorbentün kütlesi (g) ve  $V$ , adsorpsiyon çözeltisinin hacmidir (l).



Şekil 8.27 Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon izotermi

Şekilden de görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı da artmıştır. Bunun nedeni, düşük sıcaklıklarda az hareketli olan boyarmadde moleküllerinin sıcaklığın artması ile daha hareketli olmaları ve gözeneklere difüzyonlarının (yayınım) kolay olmasına bağlanabilir. Ayrıca artan sıcaklıkla elverişli aktif yüzey yüklerinde artış olmakta ve çok sayıda boyar madde molekülü gözenekli katı yüzeyindeki aktif noktalarla etkileşime girerek tutunmaya çalışmaktadırlar (Demirbaş vd. 2002; Doğan ve Alkan 2003). Ancak her adsorbent için belli bir sıcaklık sınır değeri bulunmaktadır. Bu değer aşıldığında desorpsiyon önem kazanabilmekte ve adsorpsiyonu düşürmektedir (Larous vd. 2005).

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir süreç olduğundan, adsorpsiyon kapasitesinin yüzey alanı ile orantılı olduğu ve adsorplayıcının yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olmasının adsorpsiyonu arttırdığı bilinmektedir. Her üç sıcaklık için de adsorplanan madde miktarının (mg/g katı) fazla olması, üretilen gözenekli katının gözenekliliği ve yüzey alanının yüksek olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Adsorplayıcının yüzey alanı ve gözenekliliğinin yanısıra yüzey kimyasının da adsorplanan miktarı önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir.

İzotermilerin Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon modellerine uygunluğunu belirlemek amacıyla, modellerin doğrusallaştırılması ile elde edilen 3.2 ve 3.4 eşitlikleri kullanılarak model katsayıları hesaplanmıştır. Langmuir ve Freundlich denklemlerinin doğrusallaştırılması ile elde edilen grafikler Ek 2’de verilmiştir. Langmuir modelinde  $q_m$ , maksimum adsorpsiyon kapasitesini,  $b$  ise adsorplanan ile adsorbent yüzeyi arasındaki ilgiyi ifade etmektedir. Freundlich modelinde ise  $n$ , adsorpsiyonun yoğunluğunun ve  $k$ , adsorplayıcı kapasitesinin bir ölçüsüdür.

Çizelge 8.17’de ise Langmuir ve Freundlich katsayıları ve bu modellere uydurulmaları sonucu elde edilen  $r^2$  ( $r$ : korelasyon katsayısı) değerleri verilmiştir (Sigma Plot 10.0 Grafik Programı).

Çizelge 8.17 Üretilen gözenekli katıya 20, 30 ve 40 °C’de metilen mavisinin adsorpsiyonundan elde edilen Langmuir ve Freundlich katsayıları

Sıcaklık, °C	Langmuir Katsayıları			Freundlich Katsayıları		
	$q_m$ , (mg/g)	$b$ , (l/mg)	$r^2$	k	n	$r^2$
20	236,96	0,78	0,9996	169,86	14,33	0,9713
30	281,69	2,01	0,9997	205,61	12,98	0,9285
40	326,69	2,98	0,9994	239,60	11,38	0,8323

Langmuir modelinde sıcaklık yükseldikçe  $q_m$  ve  $b$  değerlerinin artması, metilen mavisi adsorpsiyonunun arttığını göstermektedir. Benzer şekilde, Freundlich modelinde  $k$  ve  $n$  değerlerindeki artış yüksek sıcaklıkta adsorbent adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddetinin arttığını ifade etmektedir. Sıcaklıktaki artma, katı yüzeyindeki sınır tabaka ve çözeltinin viskozitesindeki azalmadan dolayı adsorbent taneciklerinin iç gözeneklerinde, adsorplanan madde moleküllerinin difüzyon hızının artmasına neden olmaktadır (Al-Godah 2000). Adsorplanmış boyar madde moleküllerinin gözenekli katının iç kısımlarına doğru difüzlenmesi ise, gözenekli katının uç grupları ile boyar madde molekülündeki katyonik gruplar arasındaki reaksiyonun, yüksek sıcaklıklarda çarpışma sayısının artmasından dolayı hızlanmasından kaynaklanacağı düşünülmektedir (Espinosa vd. 2001).

Her iki modelin korelasyon katsayıları kıyaslandığında üretilen katıya, metilen mavisi adsorpsiyonu prosesinin Langmuir modeline daha uyumlu olduğu görülmektedir. Her üç sıcaklıkta da adsorplanan madde miktarının (mg/g katı) fazla olması üretilen katının yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğine bağlanabilir. Langmuir izoterminde yüzeyin homojen olduğu kabul edildiğinden (Fenol ve Martin-Vivaldi 1968, Gonzalez vd. 1987), deneysel sonuçların Langmuir izotermi ile uyumlu olması gözenekli katı yüzeyinde aktif noktaların homojen dağılımının bir göstergesidir.

## 9. SONUÇLAR

Kömür örneklerine ön oksidasyon ve ısıl işlem uygulamasıyla gözenekli katı üretiminde, farklı parametrelerin, ürün özellikleri üzerine etkisi incelenmiş, üretilen gözenekli katının, metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Elde edilen bazı önemli bulgular aşağıda sıralanmıştır.

1. Ön oksidasyon işlemi, ürünün yüzey alanı ve gözeneklilik gelişiminde önemli bir basamaktır. Uygulanan fiziksel aktivasyon prosesinde aktivasyon ve karbonizasyon işlemlerinin birarada gerçekleşmesi sebebiyle, yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip katı ürün elde edilmektedir. Hammaddeye uygulanan ardışık ön oksidasyon ve ısıl işlem sonucu yüzey alanı  $790,5 \text{ m}^2/\text{g}$  olan gözenekli katı elde edilmiştir.
2. Isıl işlem sıcaklığının artmasıyla kütle kaybı, kül içeriği ve yüzey alanı artmıştır. En yüksek yüzey alanı  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $546,3 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak bulunmuştur.
3. Ön oksidasyon süresi arttıkça ilk 24 saat içinde yüzey alanlarında artış gözlenirken sürenin daha da artmasıyla yüzey alanları ve verimde azalma gözlenmiştir. En yüksek yüzey alanı 24 saatlik ön oksidasyon sonunda  $647,2 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak bulunurken, en yüksek verim (% 41,2) 6 saat ön oksidasyon süresi sonunda elde edilmiştir.
4.  $\text{CO}_2$  akış hızının artmasıyla yüzey alanı, kütle kayıpları ve kül içeriği artmış, en yüksek yüzey alanı ( $679,9 \text{ m}^2/\text{g}$ )  $0,45 \text{ l/dk}$  akış hızında elde edilmiştir.
5. Aktivasyon süresinin artması kömür örneklerinin yüzey alanlarında artmaya sebep olurken verimlerde düşme meydana getirmiştir. En yüksek yüzey alanı ( $668,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 3 saatlik aktivasyon süresi sonunda elde edilirken verim oldukça düşük (%11,06) olmuştur.
6. Farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen deneyler sonunda  $10\text{-}20 \text{ }^\circ\text{C/dk}$  arasındaki ısıtma hızlarında, ürünün yüzey alanı, verim ve gözenek yapısında önemli bir değişiklik

olmadığı gözlenmiştir. Isıtma hızının 5 °C/dk olduğu koşulda en yüksek yüzey alanı (647,2 m<sup>2</sup>/g) elde edilmiştir.

7. Reaktörün dönmeksizin gerçekleştirilen deney sonunda elde edilen yüzey alanı (559,5 m<sup>2</sup>/g) düşük iken, dönme ile yüzey alanında yaklaşık % 15'lik bir artış olduğu gözlenmiştir. Fakat dönme hızının artmasının yüzey alanı üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. En yüksek yüzey alanı 13,7 rpm dönme hızında ve 647,2 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur.

8. Isıl işlemler sonucu elde edilen katıların azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi histerisis vermiştir. Ancak NLDFT yöntemine göre adsorpsiyon verileri kullanılarak ve uluslararası gözenek sınıflandırılması göz önünde bulundurularak, katıların önemli oranda mikro gözenek içerdiği saptanmıştır.

9. Sıcaklığın artmasıyla üretilen gözenekli katının metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin (q<sub>m</sub>) en yüksek olduğu değer 40 °C'de gözlenmiş olup 326,69 mg/g'dır.

10. Farklı sıcaklıklarda metilen mavisi adsorpsiyonu sonucu elde edilen izotermi Langmuir ve Freundlich modellerine uydurulmuş olup, Langmuir modeline daha uygun olduğu saptanmıştır.

Sonuç olarak ardışık oksidasyon ve ısıl işlem sonucu üretilen gözenekli katı, yüzey özellikleri, yüksek yüzey alanı ve gözenek yapısı dikkate alındığında, metilen mavisinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu için kullanılması uygundur. Katıların daha yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip olması için aktivasyon gereklidir. Ancak farklı aktivasyon yöntemleri denenerek daha farklı kullanım amaçlarına yönelik ürün elde edilebilir ve katı ürünlere başka bir organik, kimyasal, toksik madde adsorpsiyonu çalışmaları gerçekleştirilebilir.

## KAYNAKLAR

- Ahmadpour, A. and Do, D. 1996. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon* 34, 4, 471-479.
- Alcañiz-Monge, J., Cazorla-Amoros, D., Lineres-Solano, A., Yoshida S. and Oya, A. 1994. *Carbon* 32, 1277.
- Al-Godah, Z. 2000. Adsorption of dyes using shale oil ash. *Water Res.* 34 (17) 4295-4303.
- Allen, S.J. 1987. Equilibrium Adsorption Isotherms for Peat, *Fuel*, 66, 1171-1175.
- Allen, S.J., McKay, G. and Khader, K.Y.H. 1989. Equilibrium Adsorption Isotherms for Basic Dyes onto Lignite, *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 45, 291-302.
- Anonim. 2009. Web sitesi: <http://www.tki.gov.tr/komur.asp>, Erişim tarihi:08.03.2009
- Anonim. 2009. Web sitesi: <http://www.wikipedia.org>, Erişim tarihi:14.04.2009.
- Arenas, E. and Chejne, F. 2004. The effect of the activating agent and temperature on the porosity development of physically activated coal chars. *Carbon* 42, 2451-2455.
- Arıkan, N. 1991. Sudaki Bazı Kirleticilerin Aktif Karbonla Giderilmesi. Yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi, 110 s., Bursa.
- Arol, A.İ. ve Yalçın, M. 1993. Altın Metalurjisi İçin Yerli Kaynaklardan Aktif Karbon Üretimi. *Türkiye 13. Madencilik Kongresi*, s. 413-426, İstanbul.
- Balcı, S., Doğu, T. and Yücel, H. 1994. Characterization of Activated Carbon Produced from Almond Shell and Hazelnut Shell. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 60, 419-426.
- Bansal, R.C., Donnet, J.B. and Stoeckli, F. 1988. *Active Carbon*, 39, 470-479.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S. 1984. Fizikokimya- Adsorpsiyon, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, İstanbul.
- Berkowitz, N. 1985. *The Chemistry of Coal. Coal Science and Technology.*, 7, 278.
- Bolton, C., Snape, C.E., O'Brien, R.J. and Kandiyoti, R. 1987. Influence of carrier gas flow and carrier gas flow and heating rates in fixed bed hydrolysis of coal, *Fuel*, 66, 1413-1417.
- Burchill, P. and Welch, L.S. 1989. Variation of Nitrogen Content And Functionality with Rank for Some U.K. Bituminous Coal. *Fuel*, 68, 100.
- Cheremisin, P.N. and Ellerbusch, F. 1980. *Carbon Adsorption Handbook*. Publisher Inc.The Butter Worth Group Second Printing, Michigan

- Coal Information Report, OECD/IEA, Paris 1983.
- Collins, G.L. and Jameson, G.J. 1972. Experiments on the flotation of fine particles. The influence of particle size and charge. *Colloid and Surface Chemistry Pure App. Chem.*, 31, 578.
- Demirbaş, Ö., Alkan, M. and Doğan, M. 2002. *Adsorption*. 8, 341-349 .
- Diaz-Teran, J., Nevskaia, D.M., Fierro, J.L.G., Lopez-Peinado, A.J. and Jerez, A. 2003. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD. *Microporous and Mesoporous Materials*, 60, 173-181.
- Doğan, M. and Alkan, M. 2003. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere*, 50 ,517-528.
- Dubinin, M.M. and Radushkevich, L.V. 1947. *Proc. Acad. Sci. USSR*, 55, 331.
- Ekinci, E. ve Okutan, H. 1991. *Piroliz-Düşük Sıcaklık Karbonizasyonu, Kömür*, Kural, O., Ed., Kurtiş Basımevi, İstanbul.
- El-Qada, E.N., Allen, S.J. and Walker, G.M. 2006. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal*, 124, 103-110.
- Espinosa-Jiménez, M., Perea-Carpio, R., Padilla-Weigand, R. and Ontiversos, A. 2001. Electrokinetic and thermodynamic analysis of the dyeing process of polyamide fabric with mordant black 17. *Journal of Colloid and Interface Science*. 238, 33–36.
- Evans, R. 1992. In *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, edited by D. Henderson, Marcel Dekker, New York, Chap. 5.
- Fenol, P. and Martin Vivaldi, J.L. 1968. *Anales de quimica* 64,7782.
- Freundlich, H.Z. 1906. *Phys. Chem.*, 57; 385.
- Ganan, J., Gonzalez, C.M., Gonzalez, J.F., Sabio, E., Garcia, A. and Diaz-Diez, M.A. 2004. Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coal Pitches. *Applied Surface Science*, 238, 347-354.
- Genç, N. 2005/2. Applicability of agricultural by-product as adsorbent in wastewater treatment. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 101-116.
- González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Socias-Viciano, M., del-Rey Bueno, F. and Garcia-Rodriguez, A. 1987. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 39, 19.
- Greg, S.J. and Sing, K.S.W. 1982. *Adsorption. Surface Area and Porosity*. 2 nd ed. Academic Pres, London.

- Gryglewitz, G. 2002. Preparation and characterization of spherical activated carbons from oil agglomerated bituminous coals for removing organic impurities from water, *Carbon*, 2403-2411
- Guo, J. and Lua, C. 2001. Experimental and kinetic studies on pore development during CO<sub>2</sub> activation of oil-palm-shell char. *Journal of Porous Materials*, 8, 149-157.
- Gürdal, G. ve Yalçın, M.N. 1992. Kömürde gaz birikmesini kontrol eden parametreler-Genel bakış, Türkiye 8. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı, TMMOB MMO Zonguldak, 307-318.
- Hines, A.L. and Maddox, R.N. 1985. *Mass Transfer Fundamentals and Applications*. Prentice-Hall, 463, New Jersey.
- Hu, Z., Srinivasan, M.P. and Ni, Y. 2001. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon*, 39, 877-886.
- Itay, M., Hill, C. and Glasser, D. 1989. A study of the low-temperature oxidation of coal. *Fuel Process Technology*, 21, 81-97.
- Jasien'ko-Halat and M., Kedzior, K. 2005. Comparison of molecular sieve properties in microporous chars from low-rank bituminous coal activated by steam and carbon dioxide. *Carbon* 43, 944-953.
- Karaca, S., Gürses, A. and Bayrak, R. 2004. Effect of some pre-treatments on the adsorption of methylene blue by Balkaya lignite. *Energy Conversion and Management*, 45, 1693-1704.
- Katyal, S. 2003. Carbonisation of bagasse in a fixed bed reactor: influence of process variables on char yield and characteristics, *Renewable Energy*, 28, 713-725.
- Kirişken, B. ve Kalkan, A. 2002. *Tekstil Boyar Maddeleri, Bitirme Çalışması*, Celal Bayar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Manisa.
- Kopac, T. and Toprak, A. 2007. Preparation of activated carbons from Zonguldak region coals by physical and chemical activations for hydrogen sorption. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 5005-5014.
- Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., ve Özcan E. 1998. *Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi*, Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi yayımları, Konya.
- Küçükgül, E.Y. 2004. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi, 6(3), 41-56
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.

- Larous, S., Meniai, A.H. and Lehocine, M.B. 2005. Experimental study of the removal copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust, *Desalination*, 185, 483-490
- Lastoskie, C. M, Gubbins, K. and Quirke, N. J. 1993. Pore Size Distribution Analysis of Microporous Carbons: a Density Functional Theory Approach. *Phys. Chem.*, 97, 4786-4796.
- Lee, S.H. and Lee, C.D. 2001. Influence of Pretreatment and Activation Conditions in the Preparation of Activated Carbons from Anthracite. *Korean J. Chem. Eng.*, 18, 26-32.
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. and Venturelli, B. 1998. Surface and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41, 207-219.
- Lu, G.Q. 1994. Evolution of Pore Structure of High-Ash Char During Activation, *Fuel*, 73, 145-146.
- Mahramanlioğlu, M. and Arkan, B. 2002. Removal of Dyestuff by the adsorbent produced from coal. Proceedings of the 13th Turkish Coal Congress, May 29-31, 2002, Zonguldak, Turkey.
- Marcilla, A. and Martin-Gullon, I. 1996. Influence of the carbonization heating rate on the physical properties of activated carbons from a sub-bituminous coal. *Carbon* 34, 449-456.
- McKay, G. and Allen, S.J. 1980. Surface Mass Transfer Processes Using Peat as an Adsorbent for Dyestuffs. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 58, 521-526.
- Mobarak, F. 1983. Rapid continuous pyrolysis of cotton stalks for charcoal production. *Holzforschung* 37, 251-254
- Molina-Sabio, M. and Rodriguez-Reinoso, F. 2004. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 241, 15-25.
- Mohanty, K., Das, D. and Biswas, M.N. 2005. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by  $ZnCl_2$  activation. *Chemical Engineering Journal* 115, 121-131.
- Monser, L. and Adhoum, N. 2002. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. *Separation and Purification Technology* 26, 137-146.
- Mozammel, H.M., Masahira, O. and Bahattacharya, S.C. 2002. Activated charcoal from coconut shell using  $ZnCl_2$  activation, *Biomass and Bioenergy*, 22, 397-400.
- Olivier, J.P. 1995. Modeling Physical Adsorption on Porous and Nonporous Solids Using Density Functional Theory. *J. Porous Mat.*, 2, 9-17.

- Parra, J.B., Pis, J.J., Sousa, J.C., Pajares, J.A. and Bansal, R.C. 1996. Effect of coal preoxidation on the development of microporosity in activated carbons, *Carbon*, 34, 783-787.
- Pis, J.J. , Mahamud, M., Pajares, J.A. , Parra, J.B. and Bansal, R.C. 1998. Preparation of active carbons from coal Part III: Activation of char. *Fuel Processing Technology* 57, 149–161.
- Polanyi, M. 1914. *Verb. Deutsch. Physik. Ges.*, 16,1012.
- Ravikovitch, P., Wei, D., Chueh, W. T., Haller, G. L. and Neimark, A. V. 1997. Evaluation of Pore Structure Parameters of MCM-41 Catalyst Supports and Catalysts by Means of Nitrogen and Argon Adsorption. *J. Phys. Chem.*, 101, 3671-3679.
- Ravikovitch, P., Vishnyakov, A. and Neimark, A. V. 2001. Density Functional Theories and Molecular Simulations of Adsorption and Phase Transitions in Nanopores. *Phys. Rev. E* 64, Article No. 011602, 1-20.
- Retcofsky, H.L. 1982. *Magnetic Resonance Studies of Coal., Spectrometer of Fuels.* (M.L.Gorbaty, J.W.Larsen, I. Wender. Editor). Academic Press N.Y., 1, 52.
- Rodriguez-Valero, M.A., Martinez-Escandell, M., Molina-Sabio, M. and Rodriguez Reinoso F. 2001. CO<sub>2</sub> activation of olive stones carbonized under pressure. *Carbon* 39, 287 –324.
- Rudzinski, W. and Everett, D.H. 1992. *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*, Academic Press, London.
- Ruiz, B., Para, J.B., Pis, J.J. and Pajares, J.A. 2001. Study of porous development in pyrolysis chars obtained from a low-volatile coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58, 873-886.
- Ruiz, B., Parra, J.B., Pajares, J.A. and Pis, J.J. 2006. Effect of coal preoxidation on the optical texture and porosity of pyrolysis chars. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 75,27-32.
- Sarikaya, Y. 1997. *Fizikokimya. Gazi Kitabevi*, Ankara
- Sawyer, C.N. and McCarty, P.L. 1978. *Chemistry for environmental engineering*, 3<sup>rd</sup> Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, p.519.
- Seaton, N. A., Walton J. R. B. and Quirke, N. 1989. A New Analysis Method for the Determination of the Pore Size Distribution of Porous Carbons from Nitrogen Adsorption Measurements. *Carbon*, 27, 853-861.
- Shalaby, C.S., Astarlıoğlu, M.G.U., Artok, L. and Sarıcı, Ç. 2006. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones, *Microporous and Mesoporous Materials*, 88, 126-134.

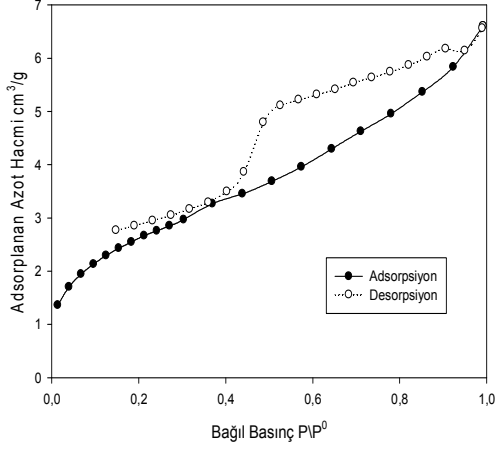
- Solano, A.L., Gullon, I.M., Lecea, C.S. and Talavera, B.S. 2000. Activated carbons from bituminous coal: effect of mineral matter content. *Fuel*, 79, 635-643.
- Strelko, V. 1999. Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Activated Carbons. PhD Thesis, Loughborough University, Loughborough, UK.
- Sun, J., Hippo, E.J., Marsh, H., O'Brien, W.S. and Crelling, J.C. 1997. Activated Carbon Produced from an Illinois Basin Coal. *Carbon*, 35, 341-352.
- Sunol, G. and Sunol, A. 1994. Pyrolysis of Coal, Coal, Kural, O., Ed., Özgün Ofset Basımevi, İstanbul.
- Tarazona, P. and Evans, R. 1984. A Simple Density Functional Theory for Inhomogeneous Liquids. Wetting by Gas at a Solid-Liquid Interface. *Mol. Phys.*, 52, 847-857.
- Tarazona, P. 1985. Free-energy density functional for hard spheres. *Phys. Rev. A.*, 31, 2672-2679.
- Teng, H., Ho J.-A. and Hsu, Y.F. 1997. Preparation of activated carbons from bituminous coals with CO<sub>2</sub> activation-influence of coal oxidation. *Carbon* 35, 2, 275-283.
- Tseng, R. and Tseng, S. 2005. Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. *Journal of Colloid and Interface Science* 287, 428-437.
- Van Krevelen, D.W. 1961. *Coal.*, Elsevier, Amsterdam. Pp.86-88.
- Vilaplana, E.O., Macia-Agullo, J.A., Alcaniz-Monge, J., Amoros, D.A. and Solano, A.L. 2008. Comparative study of the micropore development on physical activation of carbon fibers from coal tar petroleum pitches. *Microporous and Mesoporous Materials*, 112, 125-132.
- Wender, I., Friedmen, S., Metlin, S. and Svedi, A. 1976. Surface Areas of Coals from Carbondioxide Adsorption. *J. Org. Chem.* 24, 1286-1289
- Yeganeh, M.M., Kaghazchi, T. and Soleimani, M. 2006. Effect of raw materials on properties of activated carbons. *Chemical Engineering. Technology*, 10, 1247-1251.
- Yener, J. 1997. Atık Sulardaki Fenol ve Klorofenollerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi, Yüksek lisans tezi. Hacettepe Üniversitesi, 108 s., Ankara.
- Zondlo J.W. and Velez M.R. 2006. Development of surface area and pore structure for activation of antracite coal. *Fuel Processing Technology* 88, 369-374.

## EKLER

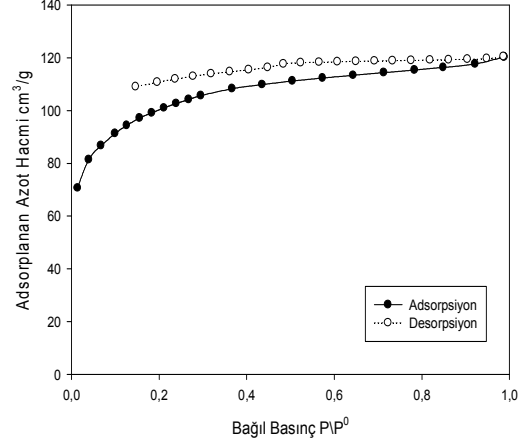
EK 1 Hammadde ve Üretilen Gözenekli Katıların N <sub>2</sub> Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi (77 K) .....	98
EK 2 Üretilen Gözenekli Katıya Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Çalışmasına Ait Veri ve Grafikler.....	103
EK 3 NLDFT Yöntemi .....	110

# EK 1 Hammadde ve Üretilen Gözenekli Katıların N<sub>2</sub> Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermleri (77 K)

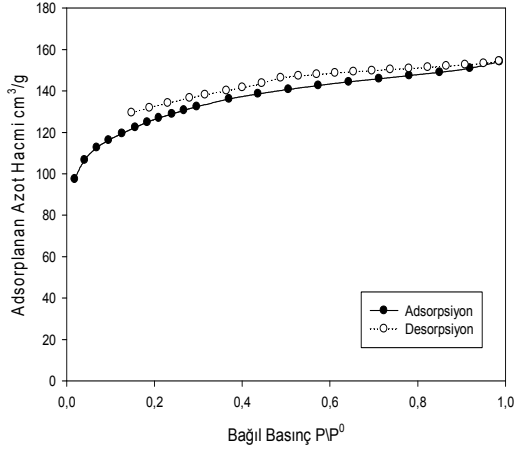
orjinal kömür örneği



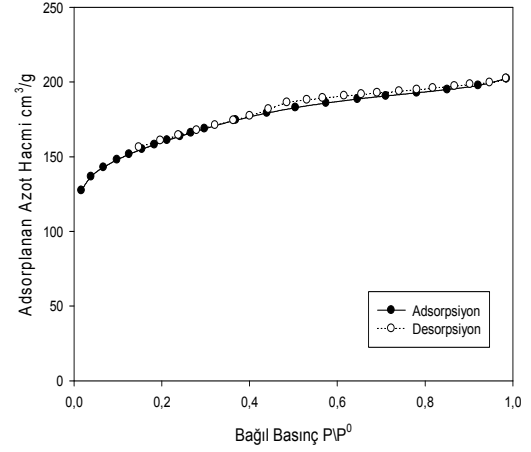
Deney No:1 (750 °C)



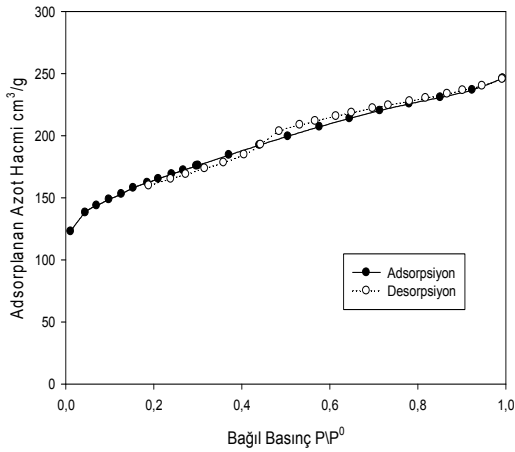
Deney No:2 (800 °C)



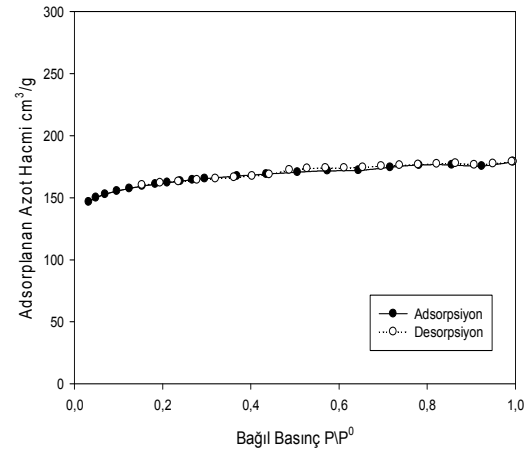
Deney No:3 (850 °C)



Deney No: 4 (900 °C)

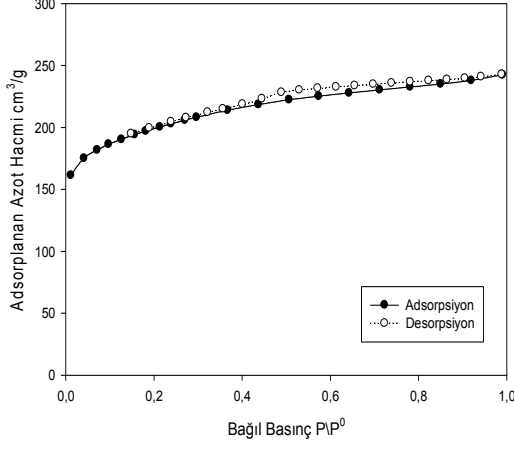


Deney No: 5 (0 h aktivasyon)

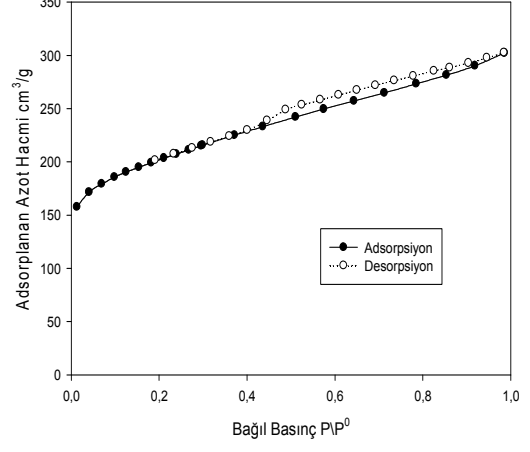


# EK 1 Hammadde ve Üretilen Gözenekli Katıların N<sub>2</sub> Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermleri (77 K) (devam)

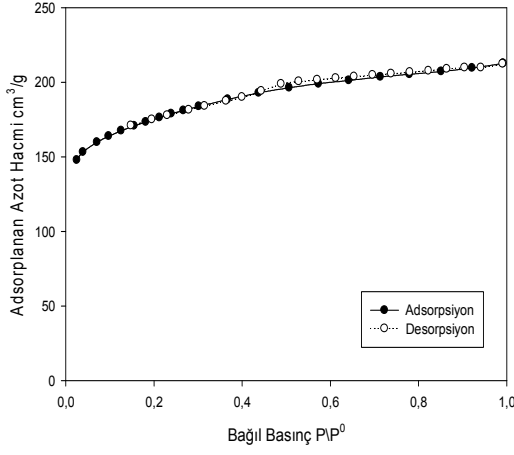
Deney No: 6 (1 h aktivasyon)



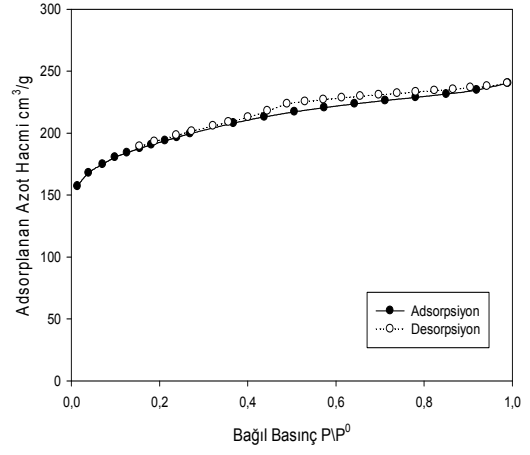
Deney No: 7 (3 h aktivasyon)



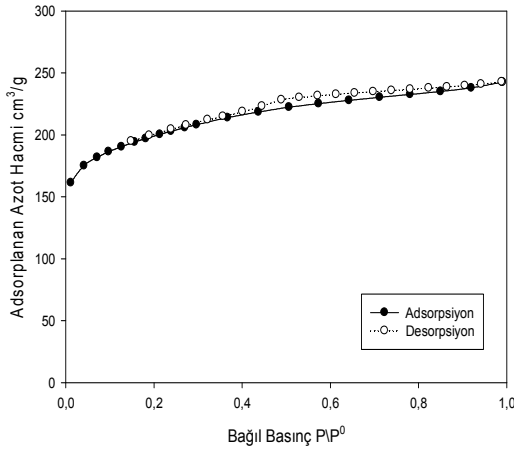
Deney No: 8 (6 h oksidasyon)



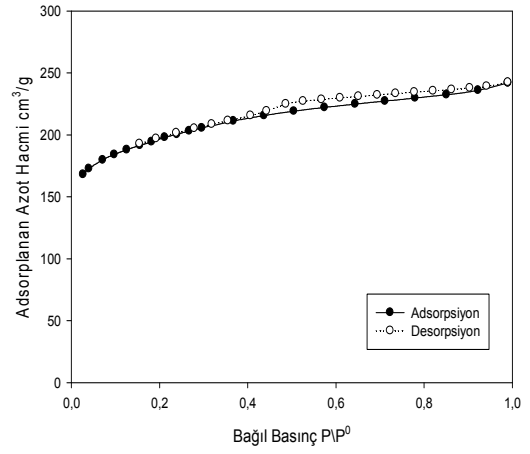
Deney No: 9 (12 h oksidasyon)



Deney No: 10(6) (24 h oksidasyon)

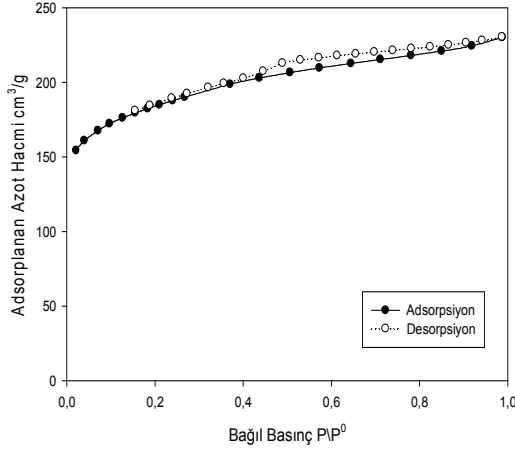


Deney No: 11 (48 h oksidasyon)

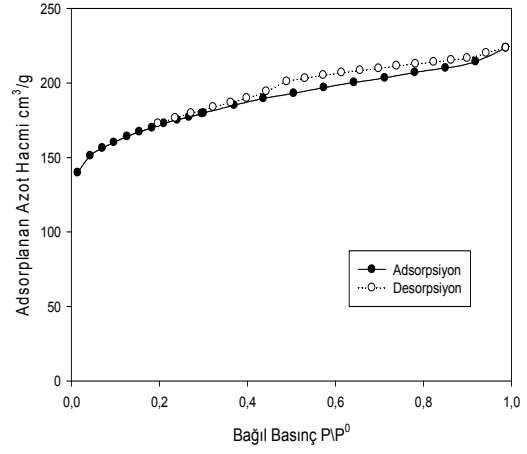


# EK 1 Hammadde ve Üretilen Gözenekli Katların N<sub>2</sub> Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermeleri (77 K) (devam)

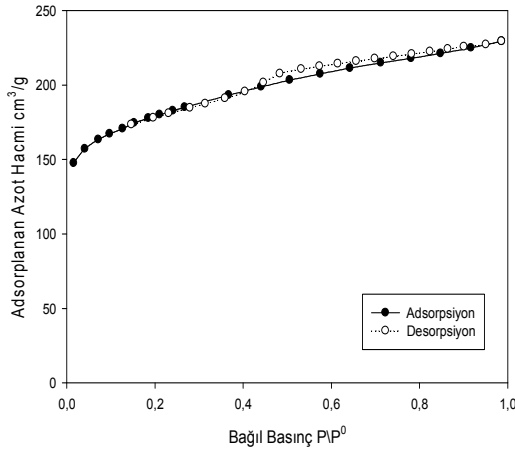
**Deney No: 12 (72 h oksidasyon)**



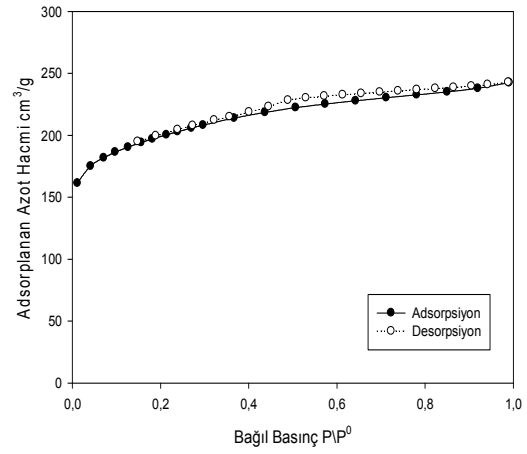
**Deney No: 13 (96 h oksidasyon)**



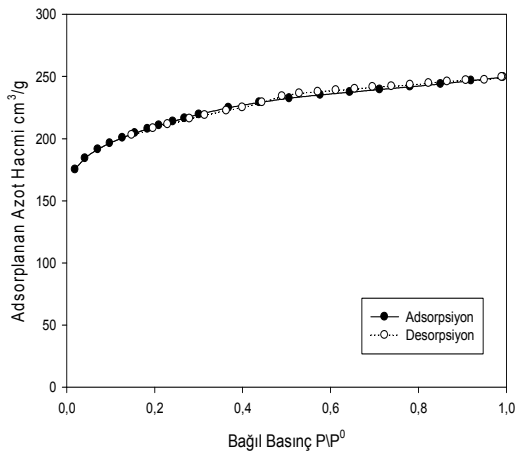
**Deney No: 14 (0,15 lt/dk)**



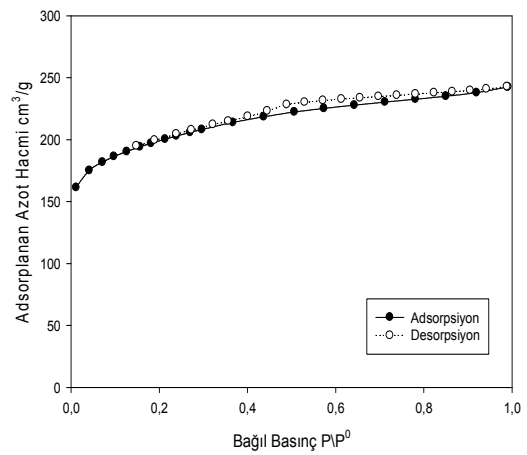
**Deney No: 15(6) (0,30 lt/dk)**



**Deney No: 16 (0,45 lt/dk)**

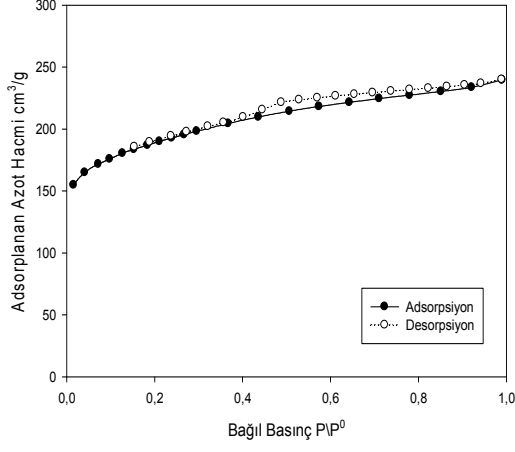


**Deney No: 17(6) (5 °C/dk)**

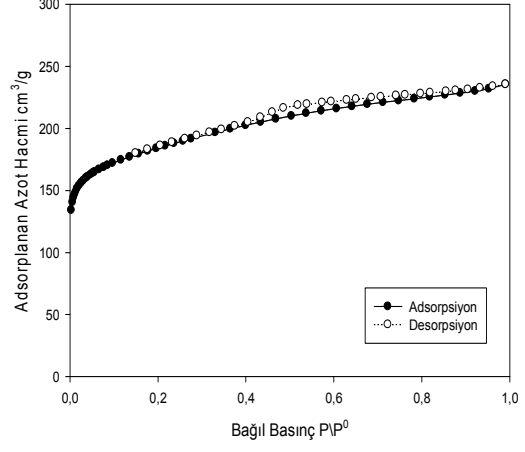


## EK 1 Hammadde ve Üretilen Gözenekli Katıların N<sub>2</sub> Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermleri (77 K) (devam)

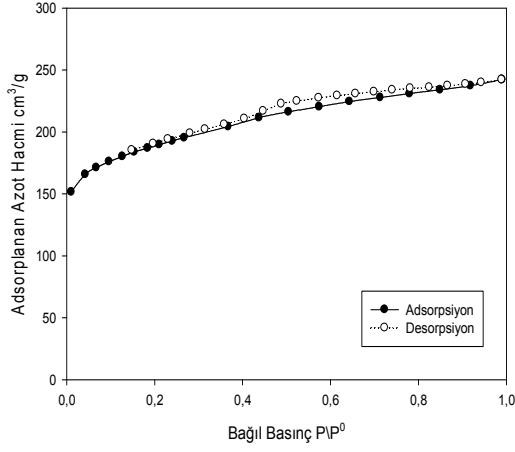
Deney No: 18 (10 °C/dk)



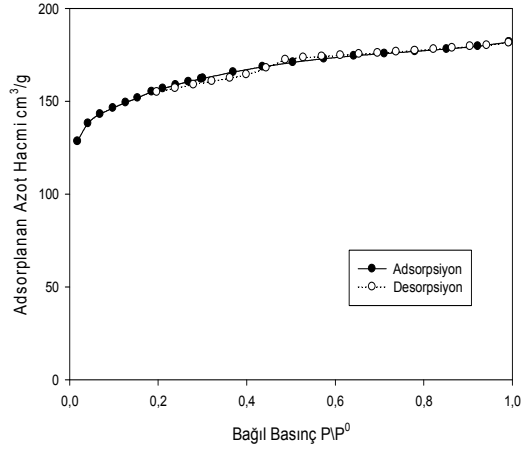
Deney No: 19 (15 °C/dk)



Deney No: 20 (20 °C/dk)

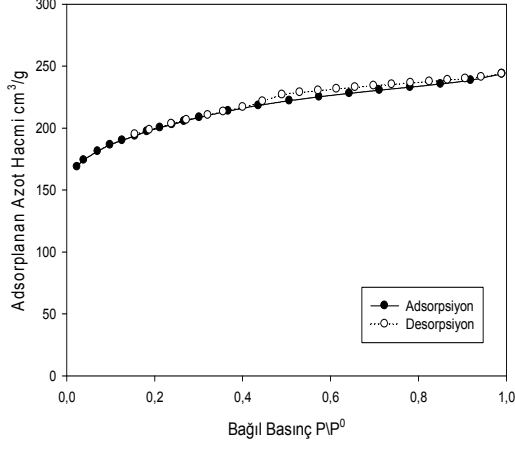


Deney No: 21 (dönmezsiz)

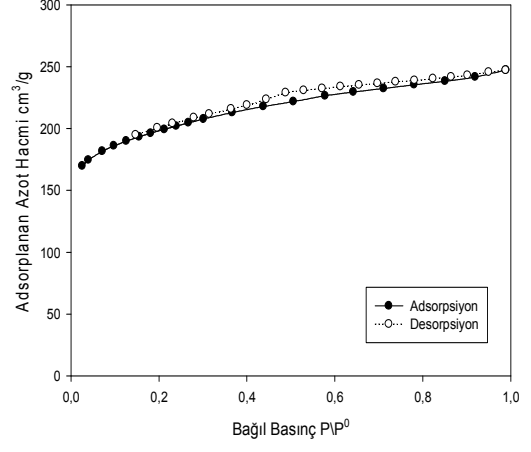


## EK 1 Hammadde ve Üretilen Gözenekli Katıların N<sub>2</sub> Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermleri (77 K) (devam)

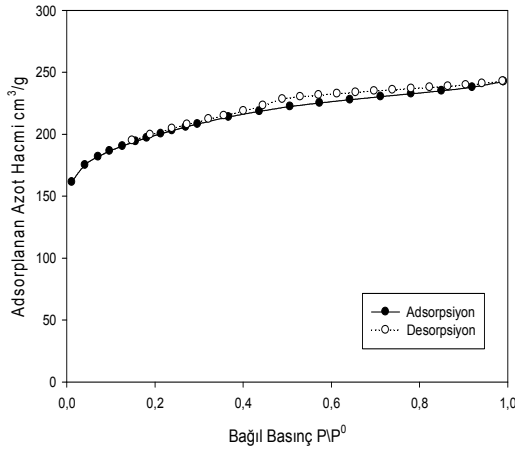
Deney No: 22 (1,25 rpm)



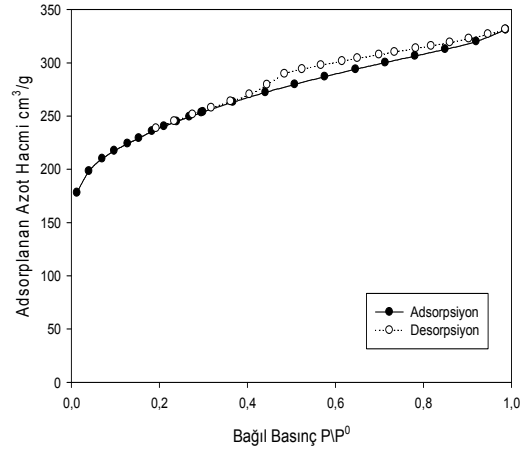
Deney No: 23 (5 rpm)



Deney No: 24(6) (13,7 rpm)



Üretilen gözenekli katı



## EK 2 Kömürden Üretilen Gözenekli Katıya Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Çalışmasına Ait Veri ve Grafikler

Çizelge 1 Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan standart metilen mavisi çözeltilerin 20 °C’de derişim ve absorbans değerleri ( $\lambda = 664 \text{ nm}$ )

Derişim, ppm	Absorbans
2.0	0,4844
4.0	0,9051
6.0	1,3042

Çizelge 2 Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan standart metilen mavisi çözeltilerin 30 °C’de derişim ve absorbans değerleri ( $\lambda = 664 \text{ nm}$ )

Derişim, ppm	Absorbans
2.0	0,4563
4.0	0,8561
6.0	1,3180

Çizelge 3 Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan standart metilen mavisi çözeltilerin 40 °C’de derişim ve absorbans değerleri ( $\lambda = 664 \text{ nm}$ )

Derişim, ppm	Absorbans
2.0	0,4570
4.0	0,8760
6.0	1,3250

Çizelge 4 Üretilen gözenekli katıya metilen mavisi adsorpsiyonunda derişimin zamanla değişimi (20 °C) (Başlangıç derişimi: 200 ppm)

Zaman, dk	Suda kalan madde derişimi, ppm
5	71,46
15	55,69
30	41,88
60	27,95
90	17,01
120	10,86
240	4,06
420	0,37
570	0,25
1170	0,09
1440	0,11
2880	0,12

## EK 2 Kömürden Üretilen Gözenekli Katıya Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Çalışmasına Ait Veri ve Grafikler (devam)

Çizelge 5 Üretilen gözenekli katıya metilen mavisi adsorpsiyonunda derişimin zamanla değişimi (30 °C) (Başlangıç derişimi: 200 ppm)

Zaman, dk	Suda kalan madde derişimi, ppm
5	152,43
15	129,96
30	98,49
60	84,39
90	64,62
120	60,31
240	35,48
420	18,88
630	9,96
1230	2,46
1440	1,21
1920	0,35
2880	0,20

Çizelge 6 Üretilen gözenekli katıya metilen mavisi adsorpsiyonunda derişimin zamanla değişimi (40 °C) (Başlangıç derişimi: 200 ppm)

Zaman, dk	Suda kalan madde derişimi, ppm
5	155,46
15	115,18
30	89,65
60	64,44
90	62,06
120	47,16
240	17,30
406	6,61
586	3,32
1440	0,15
1906	0,06
2880	0,017
3166	0,018

**EK 2 Kömürden Üretilen Gözenekli Katıya Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Çalışmasına Ait Veri ve Grafikler (devam)**

Çizelge 7 Üretilen gözenekli katıya 20°C’de metilen mavisi adsorpsiyonu verileri

<b>Denge Derişimi ppm</b>	<b>Adsorplanan madde, <math>\frac{mg}{g \cdot katı}</math></b>
0,036	124,47
0,055	146,04
1,054	173,33
2,95	192,51
19,82	203,16
31,83	215,67
49,03	225,07
65,57	232,57
96,04	235,55
113,26	235,26
143,45	235,46
160,60	235,92

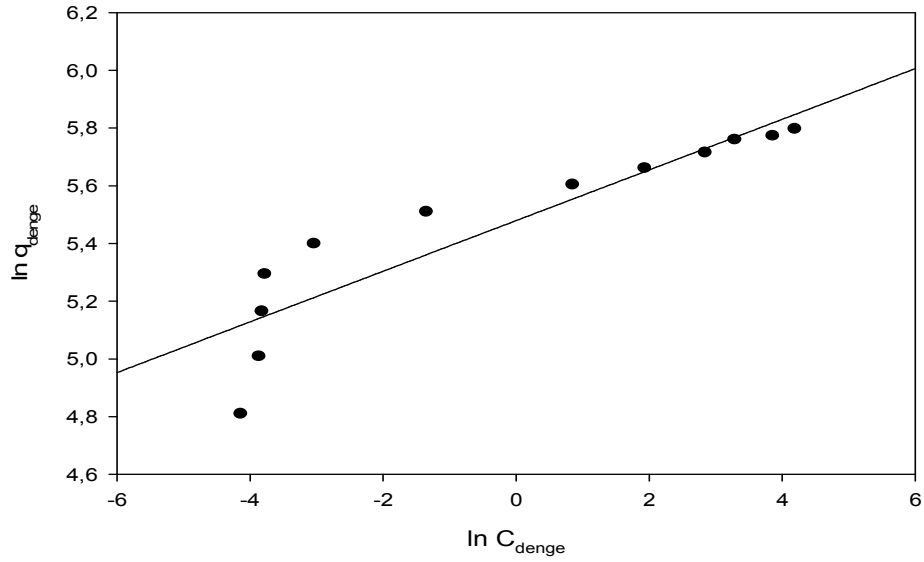
Çizelge 8 Üretilen gözenekli katıya 30°C’de metilen mavisi adsorpsiyonu verileri

<b>Denge Derişimi ppm</b>	<b>Adsorplanan madde, <math>\frac{mg}{g \cdot katı}</math></b>
0,0147	124,88
0,0188	147,97
0,044	171,89
0,127	199,17
1,34	221,09
5,02	243,06
15,64	260,08
31,22	273,04
48,84	275,06
71,64	274,08
89,58	281,63
113,97	282,22

## EK 2 Kömürden Üretilen Gözenekli Katıya Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Çalışmasına Ait Veri ve Grafikler (devam)

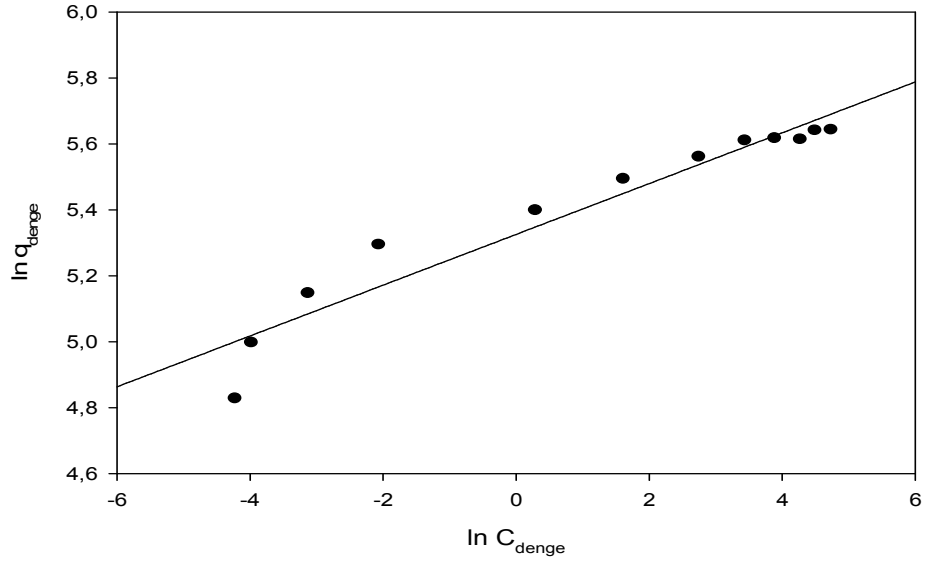
Çizelge 9 Üretilen gözenekli katıya 40°C’de metilen mavisi adsorpsiyonu verileri

Denge Derişimi ppm	Adsorplanan madde, $\frac{mg}{g \cdot katı}$
0,016	122,63
0,021	149,62
0,022	174,84
0,023	199,02
0,048	221,08
0,260	246,87
2,343	271,47
6,935	287,32
17,155	303,26
26,801	317,12
47,430	321,43
66,16	329,11

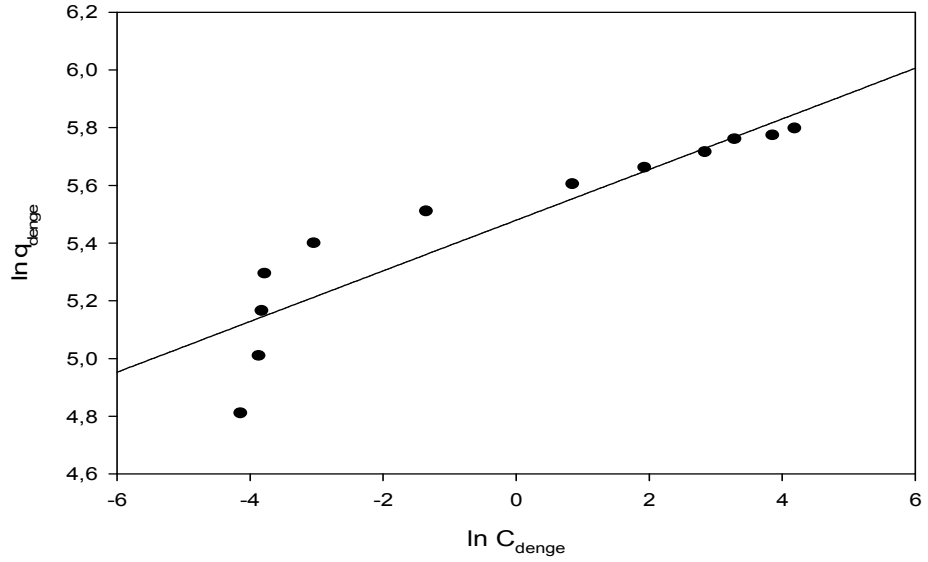


Şekil 1. Üretilen gözenekli katıya 20 °C’de metilen mavisi adsorpsiyonu verileri (Doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi)

**EK 2 Kömürden Üretilen Gözenekli Katıya Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Çalışmasına Ait Veri ve Grafikler (devam)**

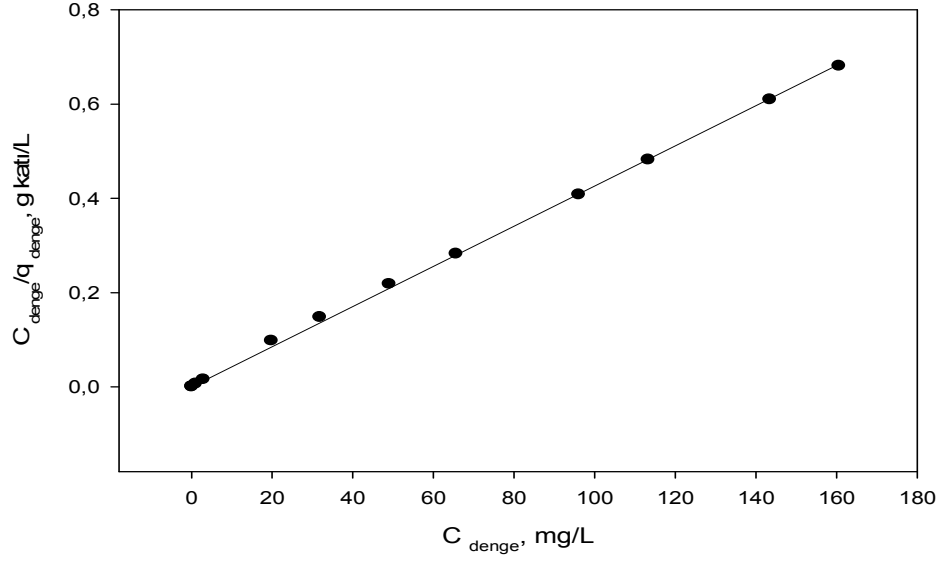


Şekil 2. Üretilen gözenekli katıya 30 °C’de metilen mavisi adsorpsiyonu verileri (Doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi)

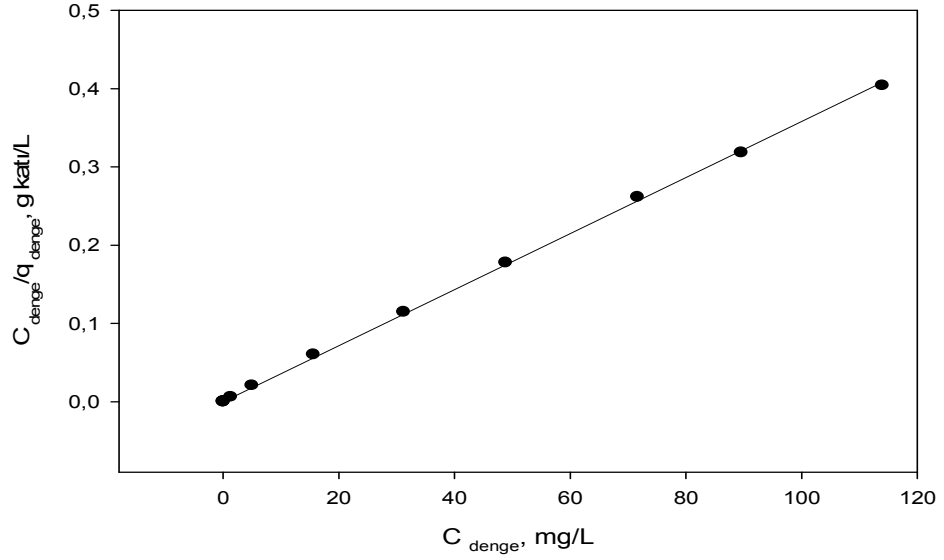


Şekil 3. Üretilen gözenekli katıya 40 °C’de metilen mavisi adsorpsiyonu verileri (Doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi)

## EK 2 Kömürden Üretilen Gözenekli Katıya Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Çalışmasına Ait Veri ve Grafikler (devam)

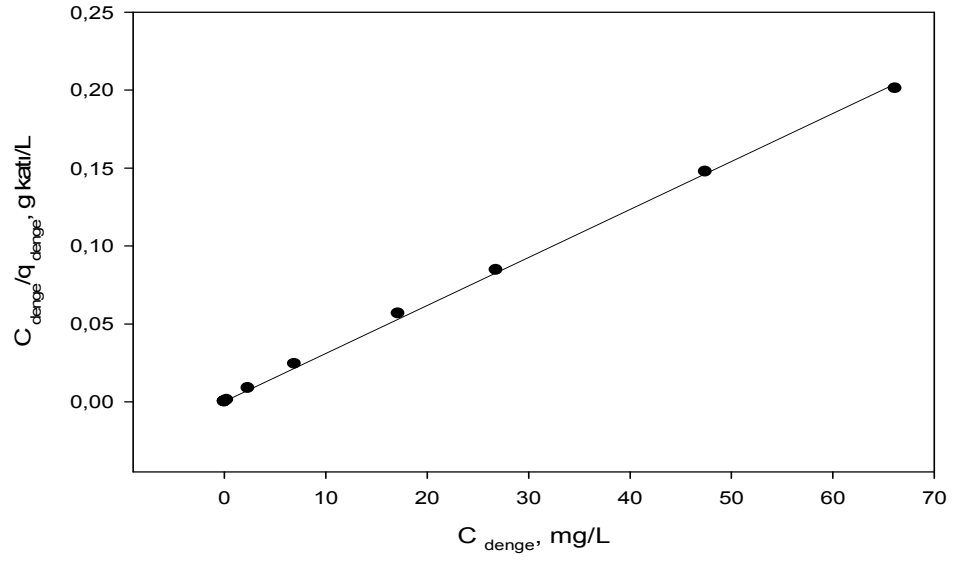


Şekil 4. Üretilen gözenekli katıya 20 °C’de metilen mavisi adsorpsiyonu verileri (Doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi)



Şekil 5. Üretilen gözenekli katıya 30 °C’de metilen mavisi adsorpsiyonu verileri (Doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi)

**EK 2 Kömürden Üretilen Gözenekli Katıya Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Çalışmasına Ait Veri ve Grafikler (devam)**



Şekil 6. Üretilen gözenekli katıya 40 °C’de metilen mavisi adsorpsiyonu verileri (Doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi)

### **EK 3 Lokal Olmayan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi [Non-Local Density Functional Theory (NLDFE)]**

Gözenekli katılara homojen olmayan akışkanların sorpsiyon ve faz davranışını belirlemek için iki önemli yöntem geliştirilmiştir: bilgisayar simülasyonu ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (density functional theory, DFE). Hesaplama yönteminde parçacık dağılım fonksiyonunun bir fonksiyonu olarak sistemin intrinsik serbest enerjisi dikkate alınır (Evans 1992). Söz konusu bu yöntemler gözenek ve yüzeye adsorplanmış bir akışkanın denge yoğunluk profillerini hesaplamada kullanılabilir. Hesaplamalar sonucu adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri, adsorpsiyon ısıları ve diğer termodinamik nicelikler elde edilebilir. Gözeneklerdeki akışkanların adsorpsiyon ve faz davranışını belirlemek için bilgisayar simülasyonu ile DFE ve moleküler modelleme uygulamaları üzerine ilk çalışmalar Tarazona and Evans (Tarazona 1984; Tarazona 1985) tarafından gerçekleştirilmiştir. Mikro ve mezo gözenek boyut aralığındaki dağılımlarının DFE yöntemine göre hesaplayan ilk araştırmacılar Seaton ve çalışma arkadaşlarıdır (Seaton 1989). İstatiksel mekanik sonuçlarına dayandırılan gözenek boyut dağılımı (PSD) belirlenmesindeki ilk çalışmada DFE'nin yerel (lokal) versiyonu kullanılmıştır. Lokal DFE gözeneklerdeki adsorpsiyonda nitelik olarak kabul edilebilir açıklama getirmesine rağmen, küçük gözeneklerde (mikrogözenekler) genellikle pek doğru sonuçlar vermez.

Daha hassas sonuçlar lokal-olmayan Yoğunluk Fonksiyonel Teori (Non-Local Density Functional Theory, NLDFE) kullanılarak elde edilmiştir. NLDFE mikrogözenekli karbonların gözenek boyut analizlerinde ilk defa 1993 yılında Lastoskie ve çalışma arkadaşları (Lastoskie 1993) tarafından kullanılmıştır. Bu tarihten beri NLDFE gözenekli maddelerin mikro ve mezo gözenek analizlerinde sıkça uygulanmıştır (Olivier 1995; Ravikovitch 1997; Ravikovitch 2001).

NLDFE yöntemi ticari olarak birçok adsorpsiyon (adsorplayıcı ve adsorptive) sistem için mevcuttur. Klasik termodinamik makroskopik modellerin aksine, NLDFE yöntemi moleküler düzeyde gözeneklerdeki akışkanların davranışını belirler. Yani moleküler düzey, farklı boyutlu gözeneklerde adsorplanan gazların moleküler özelliklerinin adsorpsiyon özellikleriyle ilişkilendirilmesine olanak sağlar. NLDFE yaklaşımına

dayandırılan gözenek karakterizasyon yöntemleri tüm mikro ve mezogözenek boyut aralığına uygulanabilir.

Deneysel denge koşullarında, gözeneklere adsorplanmış akışkan, yığın gaz fazı ile denge halindedir. Gözenekteki akışkanın yerel (lokal) yoğunluğu  $\rho(r)$ , kendisine karşılık gelen grand potansiyeli  $\Omega[\rho(r)]$  minimum yapılarak belirlenir.  $\rho(r)$  bilindiğinde, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon ısı, serbest enerjiler, faz geçişleri gibi diğer termodinamik özellikler hesaplanabilir. Grand potansiyel fonksiyonu  $\Omega[\rho(r)]$  aşağıdaki ifadeyle verilir;

$$\Omega[\rho(r)] = F[\rho(r)] - \int dr \rho(r)(\mu - V_{ext}(r))$$

burada  $F[\rho(r)]$  serbest enerji fonksiyonu (herhangi bir dış alan etkisi yokken) ve  $V_{ext}(r)$  duvarların etkilemesi sonucu oluşturulan potansiyel,  $F[\rho(r)]$  kuşkusuz tüm etkileşimlere bağlıdır.

Pratik olarak teoriyi, deneysel adsorpsiyon izotermlerinden gözenek boyut dağılımlarını hesaplamalara uygulamak için; teorik model izotermi istatistiki mekanik yöntemlerini kullanarak hesaplanır. Aslında, bu izotermi gözeneklerdeki akışkanın denge yoğunluk profillerinin,  $\rho(r)$ , integrasyonu ile hesaplanır. Verilen aralıkta adsorplanan için adsorpsiyon izotermi hesaplanır ve bu model veri tabanını oluşturur. Kernel (çekirdek) olarak isimlendirilen böylesi bir grup (set) izoterm, verilen bir adsorpsiyon sistemi için teorik referans olarak kabul edilebilir ve böylece ölçülen adsorpsiyon izoterminden gözenek boyut dağılımını hesaplamada kullanılabilir.

Verilen bir Kernel'un sayısal değerlerini realize etmek önemlidir, ki bunlar kabul edilen geometrik gözenek modeli, gaz-gaz ve gaz-katı etkileşim parametre değerleri, diğer model varsayımları gibi bir takım faktörlere bağlıdır. Gözenek boyut dağılımı hesaplaması Adsorpsiyon Integral Eşitliğinin (AIE) çözümüne dayandırılır, ki bu teorik adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi deneysel sorpsiyon izotermi ile korele eder.

$$N(p/p_o) = \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} N(p/p_o, W) f(W) dW$$

Burada;

$N(p/p_o)$  = deneysel adsorpsiyon izoterm verisi

$W$  = gözenek açıklığı

$N(p/p_o, W)$  =  $W$  gözenek açıklıklı tek bir gözenek izotermi

$f(W)$  = gözenek boyut dağılım fonksiyonu

AIE eşitliği, bir gözenek boyut aralığında kendi bağıl dağılımıyla çarpılmış bir takım bağımsız tek gözenek izotermelerinden ibaret olan, **toplam izoterm** varsayımını ifade eder. Verilen bir sistem (adsorptive/adsorbent) için  $N(p/p_o, W)$  izotermelerin (kernel) takımı (seti) ya Density Functional Theory veya Monte Carlo bilgisayar simülasyonu ile elde edilebilir. Gözenek boyut dağılımı AIE eşitliğinin sayısal olarak çözümüyle türetilir.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İpek KARAMAN

Doğum Yeri : İzmir

Doğum Tarihi : 13/07/1984

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

### **Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)**

Lise : İzmir Şemikler Lisesi (Yabancı dil ağırlıklı) (2002)

Lisans : Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2007)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği  
Anabilim Dalı (Eylül 2007- Şubat 2010)