

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**ZEYTİN ÇEKİRDEĞİNDEN ÜRETİLEN AKTİF KARBONDA CO₂
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İrem BETON

301081047

Anabilim Dalı : Enerji Bilim ve Teknoloji

Programı : Enerji Bilim ve Teknoloji

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ

Tez Eş Danışmanı: Yrd. Doç.Dr. Saadet KAYIRAN BEYAZ

22 ARALIK 2011

İTÜ, Enerji Enstitüsü'nün 301081047 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **İrem BETON**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ZEYTİN ÇEKİRDEĞİNDEN ÜRETİLEN AKTİF KARBONDA CO₂ ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Yrd. Doç.Dr. Saadet KAYIRAN BEYAZ**
Kocaeli Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr.Esma SEZER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof.Dr. Sema AKYIL ERENTÜRK
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç.Dr. Sevil YÜCEL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **22 Aralık 2011**
Savunma Tarihi : **26 Ocak 2012**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarım sırasında değerli fikirlerini benden esirgemeyen, çok değerli akademik birikimi ve özelliklerini aşılmasının yanında manevi olarak da her zaman doğru olanı gösteren, motive edip, güç veren sevgili hocam Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ' a,

Çalışmamda gerekli olan analizlerin yapılması için laboratuvarlarını açan UNIDO-ICHET' e (International Center for Hydrogen Energy Technologies) ve ICHET ailesinden Osman ATANUR, İbrahim KURU ve özellikle Gülşah YEĞEN ÖZALP'e,

Tez çalışmalarımın Paris'teki kısmında her türlü imkânı ve yardımı eksik etmeyen Paris 13 Üniversitesi LIMHP (LSPM) Laboratuvar' ına ve oradaki hocalarım Sayın Farida DARKRİM LAMARİ ve Sayın Saadet KAYIRAN BEYAZ' a,

Tezimle ilgili hesaplamalarda bilgisini ve oluşturduğu birikimi benden esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Sayın Reha YAVUZ' a,

Çalışmalarım boyunca her türlü akademik desteğin ötesinde yardım ve fikirleriyle destek bulduğum sevgili arkadaşım, Enerji Enstitüsü Yenilenebilir Enerji Anabilim Dalı Araştırma Görevlisi Neslihan YUCA' ya,

Aynı dönemde yüksek lisansa başladığım ve yine aynı dönemde omuz omuza tezimi hazırladığım sevgili arkadaşım Nazlı ÇINAR' a,

Çalışmalarım sırasında bana gerekli çalışma ortamını sağlayan İTÜ Enerji Enstitüsü'ne,

Son olarak da neredeyse bir ikinci üniversite kadar uzun süren yüksek lisans döneminin bitmesini sabırla bekleyip maddi ve manevi her türlü destekte bulunan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Aralık 2011

İrem BETON
Jeoloji Mühendisi

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-----------|
| ÖNSÖZ..... | v |
| İÇİNDEKİLER..... | vii |
| ŞEKİLLER LİSTESİ..... | ix |
| ÇİZELGELER LİSTESİ..... | xi |
| ÖZET..... | xiii |
| SUMMARY..... | xv |
| 1 GİRİŞ | 1 |
| 2 AKTİF KARBON..... | 5 |
| 2.1 Tanımı..... | 5 |
| 2.2 Tarihçesi | 6 |
| 2.3 Aktif Karbonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri | 7 |
| 2.3.1 Fiziksel Özellikler | 7 |
| 2.3.1.1 Yüze alanı..... | 7 |
| 2.3.1.2 Gözenek Büyüklüğü..... | 7 |
| 2.3.2 Kimyasal Özellikler | 10 |
| 2.3.2.1 Molekül ve Kristal Yapısı | 10 |
| 2.3.2.2 Kimyasal Yapı | 11 |
| 2.3.2.3 Oksijen Yüze Kompleksleri | 12 |
| 2.3.2.4 Fonksiyonel Gruplar | 13 |
| 2.4 Aktif Karbon Türleri | 14 |
| 2.5 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler..... | 15 |
| 2.6 Aktif Karbon Kullanım Alanları | 17 |
| 3 AKTİF KARBON ÜRETİMİ..... | 19 |
| 3.1 Aktif Karbon Üretiminde Hammadde Seçimi ve Ön İşlem | 19 |
| 3.2 Aktif Karbon Üretim Yöntemleri..... | 20 |
| 3.2.1 Fiziksel Aktivasyon..... | 20 |
| 3.2.1.1 Karbonizasyon..... | 20 |
| 3.2.1.2 Aktivasyon | 21 |
| 3.2.2 Kimyasal Aktivasyon | 22 |
| 3.2.2.1 Fosforik Asit (H ₃ PO ₄) Aktivasyonu | 25 |
| 4 GÖZENEKLİ MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU | 33 |
| 4.1 Gözenekli Malzemelerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Yöntemler | 34 |
| 4.2 Gaz Adsorpsiyonu ile Karakterizasyon | 35 |
| 4.3 Adsorpsiyon İzotermi..... | 36 |
| 4.3.1 Freundlich İzotermi..... | 38 |
| 4.3.2 Langmuir İzotermi | 39 |
| 4.3.3 Brunauer, Emmett ve Teller veya B.E.T. İzotermi | 40 |
| 4.4 Gözenek Yapısının Belirlenmesinde Uygulanan Yöntemler | 41 |
| 4.4.1 Dubinin Radushkevich (D-R) Yöntemi..... | 41 |
| 4.5 Yüze Fonksiyonel Gruplarının FTIR İle Belirlenmesi..... | 44 |
| 5 CO₂ ADSORPSİYONU | 45 |
| 5.1 Adsorpsiyon | 45 |
| 5.1.1 Adsorpsiyon Türleri | 45 |
| 5.1.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon | 45 |
| 5.1.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon..... | 45 |
| 5.1.1.3 Elektrostatik Adsorpsiyon | 46 |
| 5.2 CO ₂ Tutum ve Depolanması | 46 |
| 5.2.1 Karbondioksit Tutum Teknolojisi Seçenekleri Ve Uygulamaları | 47 |
| 5.2.2 CO ₂ Taşıma Metotları..... | 50 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 5.2.3 | CO ₂ Depolama Yöntemleri | 50 |
| 5.3 | Aktif Karbonun CO ₂ Adsorpsiyonuna Etki Eden Parametreler | 52 |
| 5.4 | Aktif Karbonun CO ₂ Adsorpsiyonu İle İlgili Literatür Çalışmaları | 53 |
| 6 | AKTİF KARBON ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE CO₂ ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 57 |
| 6.1 | Aktif Karbon Üretimi Amacıyla Gerçekleştirilen Deneyler | 57 |
| 6.2 | Aktif Karbon Yüzey Modifikasyonları | 59 |
| 6.2.1 | Isıl İşlem..... | 59 |
| 6.2.2 | Nitrik Asit (HNO ₃) ile Reflux | 59 |
| 6.2.3 | Metal İlavesi..... | 60 |
| 6.3 | Malzeme Karakterizasyonu | 60 |
| 6.3.1 | Yüzey Alanı Ölçümleri ve Gözenek Yapısının Belirlenmesi | 60 |
| 6.3.2 | FTIR ile Yüzey Fonksiyonel Grupların Belirlenmesi | 61 |
| 6.3.3 | Gözenek Yapısının SEM Yöntemiyle İncelenmesi..... | 61 |
| 6.4 | CO ₂ Adsorpsiyon Deneyleri..... | 62 |
| 7 | SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER..... | 63 |
| 7.1 | Aktif Karbonun Fiziksel Özelliklerinin CO ₂ Adsorpsiyonuna Etkisi | 63 |
| 7.2 | Adsorpsiyon Sıcaklığının CO ₂ Adsorpsiyonuna Etkisi..... | 67 |
| 7.3 | Adsorpsiyon Basıncının CO ₂ Adsorpsiyonuna Etkisi | 67 |
| 7.4 | Aktif Karbon Yüzey Modifikasyonlarının CO ₂ Adsorpsiyonuna Etkisi | 68 |
| 7.4.1 | Isıl İşlem | 68 |
| 7.4.2 | Nitrik Asit (HNO ₃) ile Reflux | 69 |
| 7.4.3 | Metal İlavesi..... | 70 |
| 7.4.3.1 | Vanadyum Etkisi..... | 71 |
| 7.4.3.2 | Bakır Etkisi | 72 |
| 7.4.3.3 | Demir Etkisi..... | 73 |
| 7.5 | SEM Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi..... | 74 |
| 7.6 | FTIR Sonuçlarının Değerlendirilmesi | 75 |
| 8 | GENEL SONUÇLAR | 81 |
| | KAYNAKLAR..... | 83 |
| | ÖZGEÇMİŞ..... | 89 |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | | |
|------------|--|----|
| Şekil 2.1 | Granüler aktif karbonun gözenek yapısı | 9 |
| Şekil 2.2 | Şematik olarak aktif karbonun gözenek sistemi | 9 |
| Şekil 2.3 | Aktif karbonun gözenek yapısı | 10 |
| Şekil 2.4 | Grafit kristallerinin yapısı | 10 |
| Şekil 2.5 | Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar | 14 |
| Şekil 3.1 | Kimyasal aktivasyon akım şeması..... | 22 |
| Şekil 3.2 | Lignoselülozik maddelerin bileşenleri..... | 28 |
| Şekil 3.3 | H ₃ PO ₄ selüloz reaksiyonu ile levoglukosan oluşumu..... | 30 |
| Şekil 3.4 | Selülozun 450°C'nin altındaki sıcaklıklarda H ₃ PO ₄ ile fosfat ve polifosfat esterleri oluşturması | 30 |
| Şekil 3.5 | 450°C' nin üzerinde H ₃ PO ₄ 'ün yapıdan uzaklaşması..... | 31 |
| Şekil 4.1 | Gözenekli bir katının kesitinin şematik gösterimi | 33 |
| Şekil 4.2 | Adsorpsiyon izotermi. | 37 |
| Şekil 4.3 | DR Denkleminin uygulanmasında karşılaşılabilecek adsorpsiyon durumları..... | 42 |
| Şekil 5.1 | Karbon dioksit tutum, depolama ve taşıma elemanları | 47 |
| Şekil 5.2 | Ana tutum işlemleri ve sistemleri üzerine şematik bir diyagram | 49 |
| Şekil 6.1 | Hammadde olarak kullanılan zeytin çekirdekleri, aktif karbon ve impregne edilmiş karbon..... | 58 |
| Şekil 7.1 | Değişik yöntemlerle üretilen aktif karbon numunelerinin CO ₂ adsorpsiyon kapasiteleri ile BET yüzey alanları arasındaki ilişki..... | 65 |
| Şekil 7.2 | Değişik yöntemlerle üretilen aktif karbon numunelerinin CO ₂ adsorplama kapasiteleri ile Mikro gözenek hacimleri arasındaki ilişki. | 66 |
| Şekil 7.3 | Adsorpsiyon sıcaklığının CO ₂ adsorpsiyonuna etkisi..... | 67 |
| Şekil 7.4 | Adsorpsiyon basıncının CO ₂ adsorpsiyonuna etkisi..... | 68 |
| Şekil 7.5 | Vanadyum ilavesinin CO ₂ adsorpsiyonuna etkisi. | 72 |
| Şekil 7.6 | Bakır ilavesinin CO ₂ adsorpsiyonuna etkisi. | 72 |
| Şekil 7.7 | Demir ilavesinin CO ₂ adsorpsiyonuna etkisi..... | 73 |
| Şekil 7.8 | Farklı metal ilavelerinin CO ₂ adsorpsiyonuna etkisi. | 74 |
| Şekil 7.9 | Ana aktif karbon, 850 °C' de termal işlem uygulanmış, metal ilavesi yapılmış ve HNO ₃ ile reflux edilmiş örneklerin SEM görüntüleri. | 75 |
| Şekil 7.10 | Aktif karbon numunelerinin FTIR spektrumları..... | 76 |

ÇİZELGELER LİSTESİ

| | |
|--|----|
| Çizelge 2.1 Ticari aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler. | 16 |
| Çizelge 2.2 Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler..... | 16 |
| Çizelge 6.1 Zeytin Çekirdeğinin Kısa Analiz Sonuçları..... | 57 |
| Çizelge 6.2 Aktif Karbon Numunelerinin BET Yüzey Alanları..... | 59 |
| Çizelge 7.1 Aktif karbon numunelerinin fiziksel özellikleri ve CO ₂ adsorpsiyon değerleri. | 64 |
| Çizelge 7.2 Aktif karbon ve ısıtılmış aktif karbon numunelerinin fiziksel özellikleri..... | 69 |
| Çizelge 7.3 Aktif karbon ve HNO ₃ (Nitrik asit) ile reflux işlemi uygulanmış aktif karbon numunelerinin fiziksel özellikleri. | 70 |
| Çizelge 7.4 Aktif karbon ve metal ilave edilmiş aktif karbon numunelerinin fiziksel özellikleri. | 71 |

ZEYTİN ÇEKİRDEĞİNDEN ÜRETİLEN AKTİF KARBONDA CO₂ ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, endüstriyel faaliyetler sonucu açığa çıkan ve sera gazı olarak atmosferdeki miktarı giderek artan CO₂ gazının aktif karbonda adsorpsiyonu incelenmiştir. Diğer benzer çalışmalardan farklı olarak aktif karbon üretiminde Türkiye’de bol miktarda yetiştirilen zeytinin ve ürünü zeytinyağının atığı olan, kolayca ve sürekli elde edilebilir, ekonomik değeri düşük zeytin çekirdeği ana malzeme olarak kullanılmıştır.

Aktivasyon işleminden önce zeytin çekirdekleri ağırlıkça %35 ve %50 H₃PO₄ (fosforik asit) çözeltileri ile impregne edilmiştir. İmpregnasyon işleminden sonra değişik sıcaklık (400-500°C) ve sürelerde (1-2 saat) aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbonlar daha sonra CO₂ adsorpsiyonunda etkili olacağı düşünülen bazik karakterli yüzey gruplarının oluşturulması amacıyla ısıtma işlemi, nitrik asit (HNO₃) ile reflux, demir, bakır ve vanadyum metallerinin ilave edilmesi gibi değişik modifikasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen aktif karbon numunelerinin CO₂ adsorpsiyonu farklı sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirilmiş ve en uygun adsorpsiyon koşulu belirlenmiştir. Modifikasyon işlemlerinin CO₂ adsorpsiyonuna etkilerinin belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon deneyleri oda sıcaklığında ve değişik basınçlarda gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen adsorpsiyon verileri incelendiğinde; adsorpsiyon sıcaklığının, basıncın ve yapılan modifikasyon işlemlerinin (ısıtma işlemi, nitrik asit ile reflux, metal ilavesi) aktif karbon ile CO₂ adsorpsiyonunda önemli rol oynadığı tespit edilmiştir.

INVESTIGATION OF CO₂ ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON PREPARED FROM OLIVE STONE

SUMMARY

In this study, the utilization of activated carbon to remove carbon dioxide, whose amount recently increases in the atmosphere as a green house gas, from flue gas was investigated. Being different from other similar studies, olive stone was used as raw material, which is derived from olive and olive oil wastes in large amounts due to its high surface area, high amount produced in Turkey, sustainability and low economic value.

Before the activation process, olive stones were impregnated with H₃PO₄ solution that has a concentration of %50. Impregnated olive stones were activated in different conditions which vary for activation temperature from 400°C to 500°C and activation time 1 or 2 hours. Activated carbon samples were then subjected to different modes of modifications which involved thermal treatment, reflux with nitric acid to increase the surface chemical groups which have more basic character that is thought to be more efficient for CO₂ adsorption since CO₂ is an acidic gas. Modifications were also performed by metal doping with iron, copper and vanadium. After whole modification processes samples went through CO₂ adsorption process with different temperatures and pressures to investigate their affects on adsorption and determine the proper conditions.

The results showed that the adsorption temperature and pressure had significantly effect on the amounts of CO₂ adsorbed. Textural characteristics of activated carbons and doped metals also played an important role on adsorption of CO₂.

1 GİRİŞ

Artan nüfus ve gelişen teknolojiye bağlı olarak tüm dünyada her geçen gün enerjiye olan ihtiyacın artması ve bu enerji ihtiyacının büyük çoğunluğunun kömür, petrol ve doğal gaz gibi CO₂ emisyonlarına sebep olan fosil yakıtlar tarafından karşılanması, emisyonları önleyici veya oluştuktan sonra atmosfere salınımını bertaraf edici teknolojilerin geliştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur. Son zamanlarda karbon kökenli yakıtlar kullanıldığında direk veya indirek karbon tutma yöntemleri ve karbon ayrıştırma teknolojileri geliştirilerek sıfır emisyon değeri hedeflenmektedir.

Zeolit ve aktif karbon gibi yüksek gözenekli malzemeler CO₂ depolanması için uygun malzemelerdir. Aktif karbon, laboratuvar ölçekli olarak karbon içeriğine sahip birçok malzemeden üretilebilmektedir. Kullanılacak hammadde için bir sınırlama olmamasına rağmen, düşük inorganik yapılı, yüksek karbon içeriğine sahip ucuz hammaddeler, aktif karbon üretimi için tercih edilmektedir. Ancak, ticari amaçlı aktif karbonlar genellikle turba, linyit, kömür, ağaç ve hindistan cevizi gibi hammaddelerin kullanılması ile üretilmektedir. Hammadde, hazırlanması düşünülen aktif karbon özelliklerini belirleyen en önemli etkenlerden birisidir.

Sahip olduğu özellikler (yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi), bu maddenin iyi bir adsorbent olarak endüstride kullanımını cazip hale getirmektedir. Kimya, gıda, eczacılık, petrol, maden, otomobil, nükleer, atık su ve gazların temizlenmesi gibi oldukça geniş uygulama alanına sahiptir. Aktif karbondaki aranılan özellikler; büyük iç yüzey alanı, yüksek yüzey reaktivitesi, uygun gözenek hacmi ve dağılımı ile mekanik dayanıklılıktır.

Ülkemizde aktif karbon kullanımı gerek endüstriyel uygulamalarda gerekse günlük yaşamda sık sık karşımıza çıkmasına rağmen endüstriyel anlamda aktif karbon üretimi gerçekleştiren bir tesis mevcut değildir. Bu nedenle aktif karbon çeşitli ticari isimlerle ithal edilerek kullanıma sunulmaktadır.

Ancak aktif karbon üretimi ve kullanımıyla ilgili alanlarda birçok araştırma ve geliştirme çalışması mevcuttur. Çünkü ülkemiz aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılacak birçok kaynağa sahiptir. Bu kaynaklar arasında karbon içeriği yüksek, rezervi bol linyit, biyokütle (odun talaşı, çeşitli meyve çekirdekleri ve kabukları vb.) ve endüstri atıkları yer almaktadır.

Aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek dağılımı gibi yapısal özellikleri CO₂ adsorpsiyonunda etkin rol oynadığı gibi yüzey kimyası ve adsorbent ile adsorbat arasındaki ilişkinin de adsorpsiyona etkisi mutlaka göz önünde bulundurulmalıdır. Aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesi, kimyasal impregnasyon yöntemleri aracılığıyla aktif karbonun yüzey kimyasının geliştirilmesi ile artabilir.

Adsorbe edilecek gazın özelliklerine göre aktif karbonun yüzey kimyası asidik ve bazik olacak şekilde modifiye edilebilir. Çalışmamız kapsamında adsorbe edilecek gazın CO₂ olduğu düşünüldüğünde ve CO₂'in asidik özelliği göz önünde bulundurulduğunda, aktif karbon yüzeyinde bazik özellikli (nitrojen içeren) yüzey gruplarının oluşturulması adsorpsiyon miktarını artırıcı etki yapacaktır. Bu yüzey gruplarının oluşturulması iki farklı yöntemle yapılabilir. Bu yöntemler, uygun kimyasallarla yüzeyi impregne etmek veya karbon yapısına azotlu bileşikler eklemektir. İmpregnasyon yöntemi yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Fakat impregnasyon işlemi gözenekleri bloke edebilir ki bu da adsorpsiyon miktarının azalmasıyla sonuçlanabilir. Amonyak gazı ile aktif karbonun ısıl işlemi de bazik özellikli yüzey gruplarını oluşturmak amacı ile kullanılabilir.

Aktif karbonları metal oksitler ile impregne etmek de adsorpsiyon kapasitelerini arttırmak için uygulanan yöntemlerden biridir. Ancak impregne edilen metallerin adsorpsiyona olan katalitik etkilerinin kapsamlı bir şekilde araştırılması gerekmektedir. Çünkü yapılan işlem sonucu adsorpsiyon miktarı düşebilmektedir.

Birçok uygulamada aktif karbonlar adsorbent olarak yaygın biçimde kullanılırken, maksimum adsorpsiyon verimine ulaşmak için, istenilen adsorpsiyon prosesi de göz önünde bulundurularak çözülmesi gereken birçok sorun vardır. Bu çalışmanın hedefi, zeytin çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun CO₂ adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Özellikle zeytin ve zeytin yağı üretiminin fazla olduğu ülkemizde yan ürün olarak ortaya çıkan pirinin aktif karbon üretiminde hammadde olarak değerlendirilmesi de, gerek çevresel gerekse de ekonomik açıdan avantaj sağlayacaktır. Bu amaçla; zeytin çekirdekleri ağırlıkça %30 ve %50 H₃PO₄

(fosforik asit) çözeltileri ile impregne edilmiştir. İmpregnasyon işleminden sonra değişik sıcaklık (400-500°C) ve sürelerde (1-2 saat) aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbonlar daha sonra CO₂ adsorpsiyonunda etkili olacağı düşünülen bazik karakterli yüzey gruplarının oluşturulması amacıyla ısıtma işlemi, nitrik asit (HNO₃) ile reflux, demir, bakır ve vanadyum metallerinin ilave edilmesi gibi değişik modifikasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen aktif karbon numunelerinin CO₂ adsorpsiyonu farklı sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirilmiş ve en uygun adsorpsiyon koşulu belirlenmiştir. Modifikasyon işlemlerinin CO₂ adsorpsiyonuna etkilerinin belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon deneyleri oda sıcaklığında ve değişik basınçlarda gerçekleştirilmiştir.

2 AKTİF KARBON

2.1 Tanımı

Büyük kristal ve amorf yapıda olan aktif karbon, oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanları tanımlamak için kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbon, poroz madde olarak bilinir ve geniş spesifik yüzey alanına sahiptir. Bu yüzden, sıvı ve gaz fazda bulunan tehlikeli bileşenlerin ortamdan uzaklaştırılmasında ve yok edilmesinde sıkça kullanılmaktadır [1, 2]. Bu yapıyı ifade eden herhangi bir kimyasal formül bulunmamaktadır.

Aktif karbon yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon süreci ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş soğurgan malzeme olarak da tanımlanabilmektedir. Aktif karbonun genişletilmiş yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi soğurgan olarak kullanılmasını sağlar. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0,2 ml/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400 m² 'den (azot gazı kullanılarak BET yöntemine göre ölçülen yüzey alanı) daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin Ångstrom arasında değişmektedir [3].

Organik esaslı aktif karbon; bileşim olarak % 87-97 oranlarında karbon içermekte olup geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve proste katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir [4] .

Aktif karbonu diğer adsorbentlerden ayıran özellikler arasında;

- Ayırma ve saflaştırma proseslerinden önce zor nem giderimi işlemlerine (havanın temizlenmesinde ihtiyaç duyulduğu gibi) gerek duymadan kullanılabilen tek ticari sorbentdir.
- Kolaylıkla ulaşılabilir büyük iç yüzeyi sayesinde diğer sorbentlere göre daha fazla organik molekül adsorplar. Örneğin, oda sıcaklığında ve 1 atm basınçta

aktifleştirilmiş karbon tarafından adsorplanan metan miktarı, eşit miktarda zeolit tarafından adsorplananın yaklaşık iki katıdır.

Aktifleştirilmiş karbonun adsorpsiyon ısısı veya bağlanma kuvveti diğer sorbentlere göre genellikle daha düşüktür. Bu yüzden adsorplanmış moleküllerin desorpsiyonu daha kolaydır. Aktifleştirilmiş karbonun rejenerasyonunda enerji gereksinimi daha düşüktür [5] .

2.2 Tarihçesi

Aktif karbonun bilinen en eski kullanımı M.Ö. 3750 yıllarına dayanmaktadır. Mısırlılar ve Sümerliler bronz üretiminde bakır, kalay ve çinkonun redüksiyonunda ağaç kömürünü kullanmışlardır. Odun kömürünün tıp alanında kullanımına ilişkin bilgilere M.Ö. 1550 yıllarına ait Mısır papirüslerinde, daha sonra da Hipokrates ve Pliny kayıtlarında rastlanmıştır. Hipokrates ve Pliny'nin kayıtlarına göre odun kömürü, epilepsiden şarbona kadar geniş bir alanda tedavi amaçlı olarak kullanılmıştır [6] .

Aktif karbon, endüstriyel anlamda ilk defa 1811 yılında İngiltere'de, çok az miktarda karbon içeren kemik külü ile şeker çözeltisinin renksizleştirilmesi işleminde kullanılmıştır. Kemik külünün yapısı kalsiyum fosfat ve çok az miktarda karbondan oluşmaktadır. Bu nedenle gerçek anlamda karbon değildir [7] .

Bitkisel maddelerden renk giderici olarak kullanılan odun kömürü eldesi 1856-1863 yılları arasında İngiliz patenti olarak yayınlanmıştır [8] .

1900'lı yıllarda, aktif karbonun üretimi ve geliştirilmesinde iki çok önemli prosesin patenti alınmıştır. İlk ticari ürünler Eponit patenti altında 1909 yılında ağaç esaslı başlangıç malzemesi, 1911 yılında da turba esaslı başlangıç malzemesi kullanılarak Avrupa'da üretilmiştir.

Aktif karbonun Amerika' daki ilk üretimi 1913 yılında Westvaco Corp. tarafından Filteher adı altında, başlangıç malzemesi olmak kağıt üretim prosesinin bir yan ürünü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1. Dünya Savaşı sırasında ortaya çıkan ihtiyaçlar, aktif karbonun gelişiminde büyük rol oynamıştır. 1918 yılında, koruyucu gaz maskelerinde kullanılmak üzere hindistan cevizi kabuğundan sert ve granül aktif karbon üretilmiştir. Savaşın ardından aktif karbon şeker pancarının rafine edilmesi ve içme suyunun saflaştırılmasında ticari anlamda geniş uygulama alanı bulmuştur. 2.

Dünya Savaşıyla birlikte Filipinler ve Hindistan kaynaklı hindistan cevizi ticaretinin sekteye uğraması, yerel hammadde kullanımını zorunlu kılmıştır. Buna bağlı olarak 1940 yılında kömürden aktif karbon üretimine yönelinmiştir. Takip eden yıllarda aktif karbonun üretimi ve kullanımına yönelik gelişme ve yenilikler geri dönüşüm yapılabilir ürün ihtiyacına ve çevre kirliliğini engelleme amacına uygun olarak ilerlemiştir [7] .

Aktifleştirilmiş karbon neredeyse bir yüzyıl boyunca, genel amaçlı endüstriyel adsorbanlardan en yaygın kullanılanı olarak kalmıştır. 1995 yılında, dünyada yıllık aktifleştirilmiş karbon üretiminin 400.000 ton civarında olduğu ve tüketimin her yıl %7'lik artış gösterdiği hesaplanmıştır [9] .

2.3 Aktif Karbonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

2.3.1 Fiziksel Özellikler

2.3.1.1 Yüzey alanı

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanı, BET (Brunauer-Emmet-Teller) yöntemiyle belirlenir [7]. Bu yöntemle adsorplanan madde olarak genellikle azot-helyum gaz karışımı kullanılmaktadır. BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntem olup, gazın bir katı yüzeyinde oluşturduğu fiziksel olarak adsorbe olmuş mono tabaka prensibini esas alır. Farklı basınçlarda katı numune yüzeyine adsorbe olan gaz karışımı miktarlarından sonuca gidilir [10] .

Aktif karbon üzerinde adsorplanan madde miktarı aktif karbonun yüzey alanının büyüklüğüne bağlı olarak değişebilmektedir. Ne kadar fazla yüzey alanı olursa adsorplanan malzeme miktarının da buna bağlı olarak artacağı düşünülebilir. Fakat adsorplanan malzeme miktarını sadece yüzey alanı belirlememektedir.

2.3.1.2 Gözenek Büyüklüğü

Aktif karbonun diğer bir önemli özelliği gözenek yapısıdır [7] . (Şekil 2.1, Şekil 2.2 ve Şekil 2.3) Aktif karbonun porozitesinin belirlenmesinde en fazla kullanılan yöntemler gaz adsorpsiyonu ve civalı porozimetredir. Aktif karbon oluşumu sırasında [6]; karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H₂O, CO₂, CH₄, CH₃OH gibi küçük moleküller uzaklaşmaktadır ve bu sırada çıkan küçük

moleküllerin yerine mikroporlar oluşmaktadır. Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikro kanallar açarlar. Bu esnada çapraz bağlı selülozik ana yapı asla erimez.

Sıcaklık artışı ile selüloz yapısı karbon yapısına dönüştüğünden karbon olmayan atomların sistematik olarak uzaklaştırılmasıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitik yapıya dönüşür. Fakat bu proses mükemmellikten uzaktır ve karbon yapısı ilk şekillendiğinde birçok hata içermektedir. Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir ve bu yüzden paralelliği yoktur. Bundan dolayı aktif karbon yapısı hala modellenememiştir [11] .

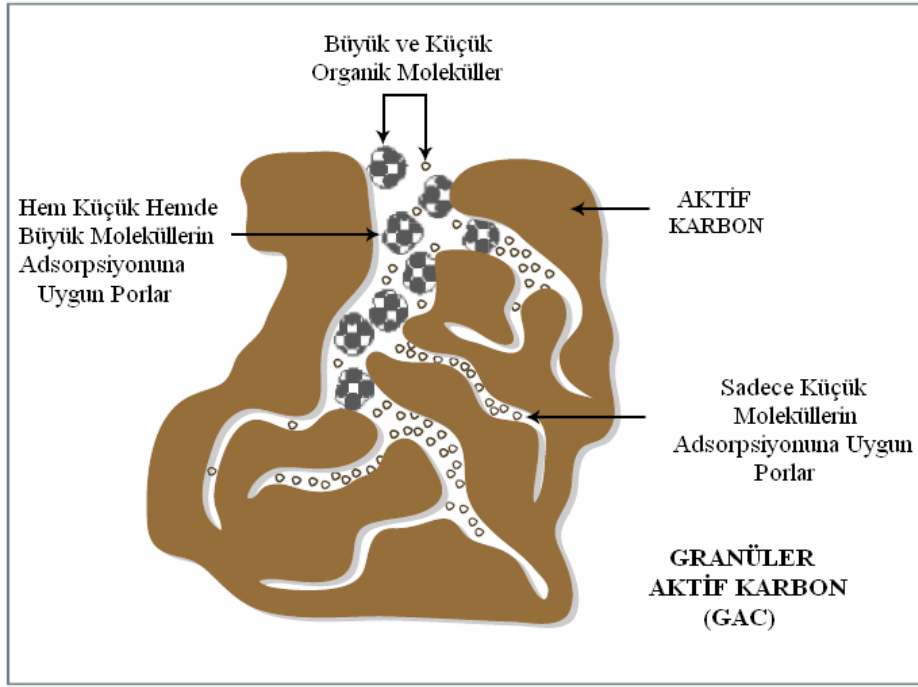
Aktif karbonda gözenek boyutu aralığı moleküler boyuttan büyük granüllerde nm boyutuna kadar değişebilmektedir [6] .

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre dörde ayırmıştır;

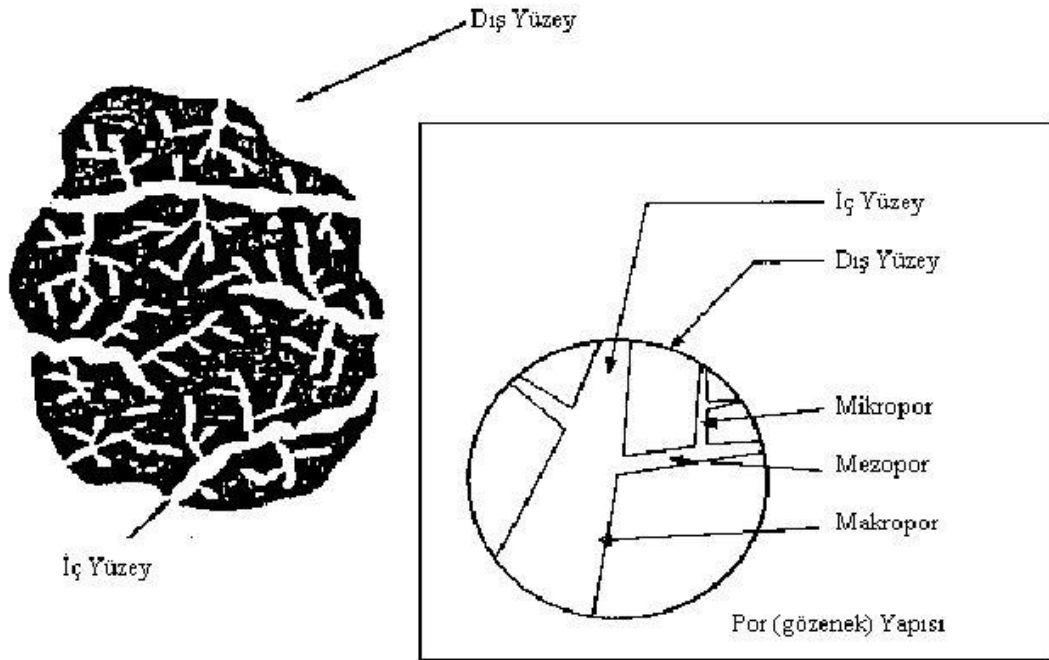
1. Makro gözenekler($r > 25$ nm)
2. Mezo gözenekler ($1 \text{ nm} < r < 25$ nm)
3. Mikro gözenekler($0,4 \text{ nm} < r < 1$ nm)
4. Submikro gözenekler($r < 0,4$ nm) olarak sınıflandırılabilirler.

Mikroporlar (1 nm) aktif karbonların daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına katkıda bulunmakta, gazlar ve yaygın kullanılan çözücüler gibi küçük boyutlu moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Bu sayede bir gaz karışımından küçük molekülü gaz fraksiyonunu seçimli olarak filtre etmek mümkündür. Mezoporlar (1-25nm) renkli moleküller gibi daha geniş moleküllerin adsorplanması için önemlidir ve aktif karbon yapısında büyük oranda bulunmaktadır. Makroporların (>25 nm) adsorpsiyon için önemsiz olduğu düşünülür. Makroporların asıl görevleri adsorplanan moleküllerin geçişini sağlayan ana yollar olarak hizmet etmektedir [6] . Şekilde aktif karbonun şematik olarak gözenek yapısı görülmektedir.

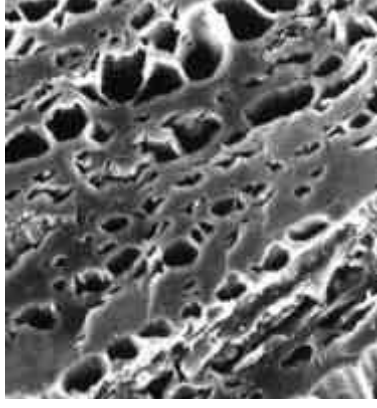
Aktif karbonun diğer önemli özellikleri gözenek hacmi, yoğunluğu, aşınma dayanımı, sertlik ve tane boyut dağılımıdır. Adsorpsiyon hızı tane boyutuyla ters orantılıdır. Ancak, tane boyutunun küçülmesi kolon uygulamalarında basınç düşüşü neden olmaktadır. Öte yandan pelet veya granüllerin belirli bir kırılma dayanımına sahip olmaları gerekmektedir [8] .



Şekil 2.1 Granüler aktif karbonun gözenek yapısı [13] .



Şekil 2.2 Şematik olarak aktif karbonun gözenek sistemi [14] .

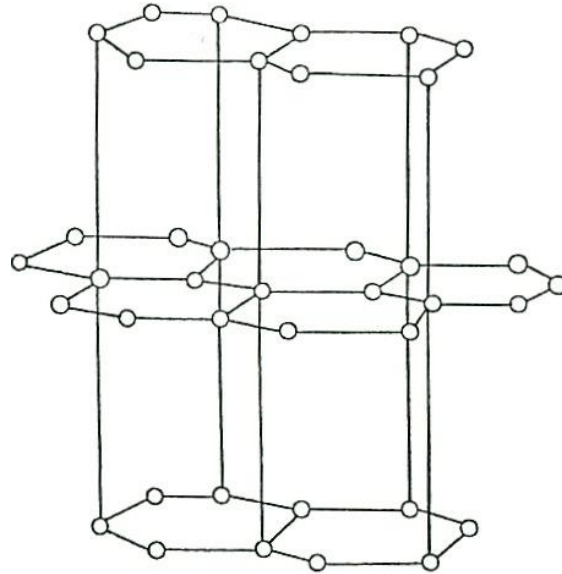


Şekil 2.3 Aktif karbonun gözenek yapısı [14] .

2.3.2 Kimyasal Özellikler

2.3.2.1 Molekül ve Kristal Yapısı

Aktif karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbonla, karbon siyahı arasındaki fark karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde edilmektedir. Karbon siyahı ve aktif karbonun temel birim yapısı saf grafitin yapısına benzemektedir. Karbon siyahı, boyama amacıyla kullanılan bir çeşit renk pigmentidir. Grafit kristalleri (Şekil 2.4'te) birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3.354 Å uzaklıkta zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır.



Şekil 2.4 Grafit kristallerinin yapısı [15] .

Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık 1.415 Å'dır. Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çifte bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu, grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, bir çok aromatik çekirdek (grafitteki benzer) oluşmaktadır. X-ışını ile yapılan incelemeler, bu yapıların altgen olarak bağlanmış karbon atomlarını içeren mikro kristalin yapısında olduğunu göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı 150 Å'dır. Mikro kristaller arasındaki uzaklık 20-50 Å'dır [15].

Hazırlama metodundan ve safsızlıkların olmasından dolayı mikro kristalin yapıda bazı boşluklar oluşmaktadır. Hazırlama işlemi veya hammaddenin doğasından dolayı, düzlemin kenarındaki halka yapılar heterosiklidir. Heterosiklik gruplar, adsorpsiyon, desorpsiyon özelliklerini ve komşu düzlemin uzaklığını etkilemektedir [15].

Aktif karbonun yapısı, grafitte göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilisi bozulmaktadır. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkaları, bazı molekül kırılmasına uğramış, rastgele sıralanmış, biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla 'turbo ince tabakalı' olarak belirtilebilmektedir. Aktif karbonlardaki yüksek mertebeden yapısal bozukluklar nedeniyle, düzlemsel katmanların köşelerindeki karbon atomları için birçok reaksiyon olasılığı vardır. Sonuç olarak, genellikle kırık grafitik halka sistemlerinin kenarlarında mevzilenmiş oksijen içeren organik fonksiyonel gruplar karbonun yüzeyinde bulunmaktadır [16].

2.3.2.2 Kimyasal Yapı

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

değişmektedir. Elektrolit ve elektrolit olmayan çözeltilerin adsorpsiyonunda mineral maddenin küçük miktarları bile önem taşımaktadır [15] .

2.3.2.3 Oksijen Yüzey Kompleksleri

Karbon yüzeyini oksidasyona uğratmanın temel amacı, daha çok oksijen içeren hidrofilik yüzeye sahip olmasını sağlamaktadır. Yüzey fonksiyonel grupları oluşumu, karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri süresince aktive edici veya ortamda bulunan bazı safsızlıkların hammadde ile olan doğrudan teması sonucu meydana gelmektedir [17] .

Oksijen, karbon ile C_xO_y gibi çeşitli kompleksler yapmaktadır. Bu kompleksler yeterince yüksek sıcaklığa ısıtıldıklarında, CO ve CO₂ gazını verecek şekilde bozunmaktadır. Oksijen içeren yüzey komplekslerini oluşturmanın çeşitli yöntemleri vardır; oksitleyici gazların kullanımı, oksitleyici çözeltilerin kullanımı. Kullanılan oksitleyici gazlar; su buharı, CO₂ ve azot oksitlerdir. Oksitleyici çözeltiler; asidik potasyum permanganat, nitrik asit, sülfirik asit, sodyum hipoklorit, amonyum persülfat gibi kimyasal maddelerdir [18] .

Yüzey oksitler ikiye ayrılır; asidik ve bazik. Asidik yüzey oksitler, 473-773 K arasında karbonun oksijen ile yanmasıyla veya sulu oksidasyon çözeltileri ile elde edilmektedir. Bazik yüzey oksitler, vakumda ve inert atmosferde ısıtma yapıldıktan sonra, oksijen ile temas ettirilmek ve daha sonra düşük sıcaklıklara soğutularak elde edilmektedir. Asidik yüzey oksitlerin baskın olduğu karbonlara L-karbonlar, bazik grupların baskın olduğu karbonlara H-karbonlar adı verilmektedir. Elektrokinetik çalışmalara göre, H-karbonlar pozitif yüzey potansiyeli, L-karbonlar negatif yüzey potansiyeli göstermektedir [15] .

Karbonlu bileşiklerin adsorban olarak kullanımı oldukça yaygındır. Gözenek yapılarının ve yüzey alanlarının öneminin yanında yüzeylerinin kimyası, çeşitli maddeleri adsorplamada önemli rol oynamaktadır. Karbonun yüzey kimyası, karbon yüzeyinin heteroatomları ile ilgili olup asidik veya bazik yüzey fonksiyonel grupları ile belirlenir. Fakat şimdiye kadar karbon yüzeyinin temel karakteri tam olarak anlaşılamamıştır. Karbon-oksijen yüzey bileşikleri su adsorpsiyonu, sıcaklık programlı desorpsiyon veya Boehm metodu gibi teknikler ile belirlenebilmektedir [19] .

2.3.2.4 Fonksiyonel Gruplar

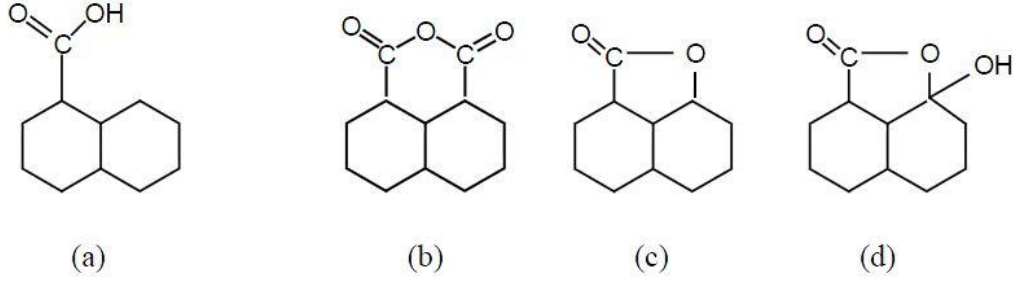
Aktif karbondaki fonksiyonel gruplar yardımıyla sıvı çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması, söz konusu iyonların fonksiyonel gruplarla kararlı yüzey bileşikleri oluşturması şartına bağlıdır. Bu iyonları tutabilme derecesi yüzey fonksiyonel grupların özelliklerine bağlıdır. Adsorplama özelliği ve aktif karbonun seçiciliği bu durumda önem kazanmaktadır [18] .

Aktif karbonu modifiye etmek için gerekli oksidasyon koşulları, yüzey fonksiyonel gruplarının oksijen içeren yapısına önemli ölçüde bağlıdır. Bu grupların, karbonlu malzemenin asitleri ve bazları çekme kabiliyetine, sıvılardan ve gazlardan organik maddeleri tutmasına, katalitik özelliklerin elektron ve proton değiştirme reaksiyonunu göstermede ve özellikle sıvı çözeltilerden ağır metalleri uzaklaştırmasında seçici olmasında çok büyük etkisi vardır. Okside olmuş karbondaki fonksiyonel grup dağılımı yüzey oksidasyonuna ve onun derecesine bağlıdır [18] .

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

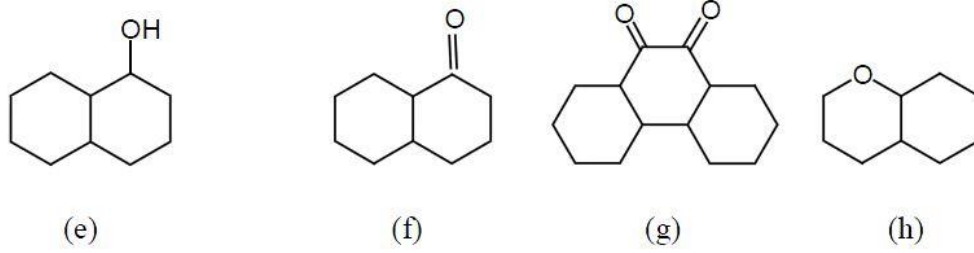
- Karboksilik gruplar
- Fenolik hidroksilik gruplar
- “Kuion” tipi karbonil gruplar
- Normal laktonlar
- “Fluoresceintype” laktanlar
- Karboksilik asit anhidritler
- Siklik peroksitler

Aktif karbonun yapısı içerisinde bulunabilecek başlıca önemli fonksiyonel gruplar Şekil 2.5’de görülmektedir.



a : karboksil grubu

b, c, d : lakton grupları



e : fenol grubu

f,g,h : kinon grupları

Şekil 2.5 Aktif karbondaki bulunan başlıca fonksiyonel gruplar [20] .

Karboksilik gruplar, laktanlar ve fenolik gruplar “asidik” yüzey oksitlerdir. Boehm [21], bu asidik grupları farklı bazlarla nötrale ederek tespit etmişlerdir. NaHCO_3 , NaCO_3 , NaOH ve sodyum etoksit, karboksilik grupları nötrale etmektedir. NaCO_3 , karboksilik, f-laktanlar ve fenolik grupları nötrale etmektedir. Bu yöntem, bazik yüzey oksitlerin yapısının belirlenmesi için çok uygulanabilir bir yöntem değildir [18] .

Aktif karbondaki karboksilik grupların varlığı kalsiyum asetat, sodyum bikarbonat, diazometan gibi tuz çözeltileri ile iyon değiştirici işlemin yapılmasıyla veya infrared analiz ile karakterize edilebilmektedir [15] .

2.4 Aktif Karbon Türleri

Piyasadaki ticari aktif karbonlar granüler, toz ve pellet formunda bulunurlar. Bu formların boyutları ve kullanıldığı yerler aşağıda verilmiştir.

Granüler Aktif Karbon (GAC): 0,2–5 mm aralığındaki boyutlardaki düzensiz şekillerdeki partiküllerdir. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılır.

Toz Aktif Karbon (PAC): Baskın olarak 0,18 mm (US. 45 mesh) den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Başlıca sıvı faz uygulamalarda ve baca gazı arıtımında kullanılır.

Pellet Aktif Karbon (Pellet AC): Basınçla sıkıştırılmış ve 0,8–5 mm çapında silindirik yapıdadır. Düşük basınç sağlamasında, yüksek mekanik dayanıklılığında ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır [4] .

2.5 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Aktif karbon üretiminde kullanılacak ham materyaller, aktif karbon kullanılması amaçlanan alana, prosesin yapısına, adsorplanması istenen maddenin özelliklerine ve maliyete göre seçilmektedir. Başlangıç malzemesinin seçimi, kolay elde edilebilmesine, ucuzluğuna ve safiyetine bağlıdır [7] . Yeterli miktarda karbon içeren, kolay elde edilebilen ve düşük maliyete sahip hemen her madde, aktif karbon hammaddesi olarak kullanılabilir. (Çizelge 2.2) Kullanılacak olan hammaddenin

- Üretilen aktif karbon veriminin iyi olması
- İnorganik madde içeriğinin düşük olması
- Maliyetinin düşük ve kolay elde edilebilir olması
- Kolay aktive edilebilmesi ve depolama sürecinde bozulmaması gibi kriterleri sağlaması gerekmektedir [12] .

Aktifleştirilmiş karbon, karbon içeriği yüksek ve kül içeriği düşük olan birçok hammaddeden üretilir. Çizelge 2.1'de de görüldüğü gibi ticari üretimde en çok kullanılan maddeler; odun), kömür, linyit ve hindistancevizi kabuğudur. Son yıllarda aktifleştirilmiş karbon fiyatlarındaki sürekli düşüşün nedeni diğer ucuz ve bol bulunan lignoselulozik maddelerin de üretimde kullanılmaya başlanmasıdır [22]. Özellikle bazı tarımsal yan ürünler veya atıklar da aktifleştirilmiş karbon üretiminde kullanılabilir. Örneğin, badem kabuğu, ceviz kabuğu, antepfıstığı kabuğu, kestane kabuğu, yerfıstığı kabuğu, kiraz çekirdeği, zeytin çekirdeği, kayısı çekirdeği, hurma çekirdeği, şeftali çekirdeği, buğday samanı, çeltik kabuğu, yulaf kabuğu gibi maddelerden aktifleştirilmiş karbon üretilmektedir.

Çizelge 2.1 Ticari aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler [6] .

| Hammadde | % kullanımı |
|-------------------------|--------------------|
| Odun | 35 |
| Kömür | 28 |
| Linyit | 14 |
| Hindistan cevizi kabuğu | 10 |
| Turba | 10 |
| Diğerleri | 3 |

Çizelge 2.2 Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler [23] .

| | |
|----------------------------|-------------------------|
| Mısır koçanı ve mısır sapı | İçki imalathanesi atığı |
| Hindistan cevizi kabuğu | Kösele atığı |
| Pirinç kabuğu | Deniz yosunu |
| Fındıkkabuğu | Şeker kamışı |
| Çiğit kabuğu | Karbonhidrat |
| Meyve özü atığı | Kauçuk atığı |
| Testere talaşı | Mısır şekeri |
| Kahve çekirdeği | Petrol |
| Meyve çekirdeği | Turba |
| Lignin | Tahıl |
| Kömür | Linyit |
| Odun | Kemik |
| Balık | Kan |
| Grafit | Melas |

Aktifleştirilmiş karbon üretiminde kullanılan hammadde, aktifleştirilmiş karbonun kimyasal ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Örneğin ceviz kabuğu ve zeytin çekirdeğinin KOH kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyonu sonucunda, ceviz kabuğundan üretilen aktifleştirilmiş karbonun çoğunlukla makro gözeneklerden oluşan homojen bir gözenek boyut dağılımına, zeytin çekirdeğinden üretilen aktifleştirilmiş karbonun ise her boyuttan gözenek ihtiva eden heterojen bir gözenek boyut dağılımına sahip olduğu görülmüştür [24] . Literatürde, üretim yöntemini sabit tutarak değişik hammaddelerden aktifleştirilmiş karbonlar üretip, bunların fiziksel ve

kimyasal özelliklerini karşılaştırmaya yönelik daha birçok çalışma bulunmaktadır [25-29] .Tüm bu çalışmalardan anlaşılan kullanılan hammaddenin aktifleştirilmiş karbonun, verimini, yüzey alanını, gözenek boyut dağılımını ve hatta gözenek şeklini önemli ölçüde etkilediğidir.

2.6 Aktif Karbon Kullanım Alanları

Günümüzde yaygın şekilde kullanılan aktif karbonların kullanım alanları, genel olarak sıvı ve buhar faz uygulamaları şeklinde sınıflandırılmaktadır.

Sıvı faz uygulamalarında; toz, granül ya da şekilli aktif karbonlar kullanılır. Bu şekilde kullanılan aktif karbonlarda makropor hacmi önemli oranda fazladır. Bu durumda büyük moleküllerin adsorpsiyonunu önemli ölçüde arttırmaktadır [7] . Bu aktif karbonlar çözeltide kirliliklere neden olabilecek renk, koku, tat gibi etkilerin uzaklaştırılmasını sağlar. Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar; endüstriyel, içme ve yer altı suyu arıtımında kimyasal saflaştırıcı olarak ve renk giderimi için, havuzlarda organik maddelerin uzaklaştırılması için, yüksek saflıkta su elde edilmesinde ve son zamanlarda maden cevherlerinden altın eldesinde kullanılmaktadır [6,30].

Gaz faz uygulamalarında 1000-2000 m²/g yüzey alanına sahip ve sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlardan daha dayanıklı, daha yüksek yoğunluğa sahip granül halde veya farklı şekillere sahip aktif karbonlar kullanılmaktadır. Gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar; çözücü geri kazanımında, endüstriyel havalandırmalarda organik buharların adsorpsiyonu, filtre birimleri ve baca gazlarından ağır metallerin uzaklaştırılması gibi işlemlerde kullanılmaktadır [31] .

3 AKTİF KARBON ÜRETİMİ

Aktif karbon hazırlanması fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere başlıca iki yöntem ile gerçekleştirilmektedir. Hammadde, başlangıç özelliklerine bağlı olarak aktivasyon öncesi çeşitli işlemlere de tabi tutulabilmektedir.

Genel olarak üretim prosesi aşağıdaki adımları içermektedir:

1. Bünyedeki fazla suyun uzaklaştırılması (dehidratasyon)
2. Organik maddelerin elementel karbona dönüşümü, karbon olmayan partiküllerin uzaklaştırılması (karbonizasyon)
3. Aktivasyon yöntemleri kullanılarak gözeneklerin genişletilmesi ve yüzey fonksiyonel gruplarının iyileştirilmesi [15].

3.1 Aktif Karbon Üretiminde Hammadde Seçimi ve Ön İşlem

Günümüzde aktif karbon yüksek karbon ve düşük inorganik madde içeriğine sahip birçok bol ve ucuz maddeden üretilebilmektedir. Bunlar arasında kömür, petrol kalıntısı, ağaç, hindistan cevizi kabuğu, küspe çamuru, talaş ve fosil yakıtların pirolizinden elde edilen zift kullanılmaktadır. Ayrıca laboratuvar ortamında aktif karbon üretimi şeftali çekirdeği, vişne çekirdeği, zeytin çekirdeği, ceviz kabuğu gibi birçok atıl biyokütleden de gerçekleştirilmektedir [18].

Kullanılan hammaddeye göre elde edilen aktif karbonun özellikleri değişmektedir. Hammaddenin uçucu madde içeriği ve yoğunluğu elde edilen aktif karbonun özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Odun ve lignin gibi düşük yoğunluklu maddeler yüksek uçucu madde içermektedir. Bunlardan üretilen aktif karbon, düşük yoğunluklu ve büyük gözenek hacimli olması nedeniyle, gaz adsorpsiyonu için uygun olmamaktadır [18].

Hammadde, gerekli olduğu durumlarda asit çözeltisiyle, çözücülerle veya sadece saf su ile yıkanarak aktivasyon prosesini etkilemesi muhtemel safsızlıklardan arındırılır. Yıkama işlemleri ardından hammadde üzerindeki nemin giderilmesi amacıyla

kurutma yapılır. Hammaddenin aktivasyon öncesi geçirdiği adımlardan biri de boyutlandırma'dır. Bu işlem istenen boyutta ve gözenek yapısında aktif karbon üretilmesi için gereklidir. Hammaddenin tanecik boyutunun üretilen aktif karbonun yüzey alanı, mikro gözenek hacmi gibi önemli özellikleri üzerine etkisi olabilmektedir [18].

3.2 Aktif Karbon Üretim Yöntemleri

3.2.1 Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin termal bozunması (karbonizasyonu) ve karbonize yapının aktivasyonu olmak üzere iki kademedir oluşur. Karbonizasyon esnasında oksijen ve hidrojenin ilkel maddeden uzaklaştırılmasıyla gözenekli bir yapıya sahip karbon iskeleti üretilmiş olur. Aktivasyon esnasında ise kömürleşmiş malzemenin oksidan bir ortamda işlem görmesi sonucunda karbonun yanmasıyla ortaya çıkan uçucu maddelerin oksijenle birleşerek ortamdan uzaklaşması, böylelikle de gözenek hacmi ve yüzey alanının büyük oranda artması sağlanmaktadır.

3.2.1.1 Karbonizasyon

Karbonizasyon, hammadde içerisindeki nemin ve uçucu maddenin inert ortamda, 573-1173 K sıcaklığında giderilmesi sonucunda temel gözenek yapısının oluştuğu bir işlemdir. İner gaz olarak azot ve argon kullanılabilir. Karbonizasyon sonucunda, ürünün uçucu madde ve nem içeriği azaldığından kül içeriği göreceli olarak artmaktadır.

Fiziksel aktivasyonda gözenek gelişimi, ilk basamak olan karbonizasyon sürecinde başlamaktadır. Gözenek oluşum teorisine göre [26], karbonizasyon esnasında hammadde bozunurken taneciklerin etrafı erimiş bir madde ile kaplanır. Bu erimiş madde tanecikleri bir zarf gibi örter. Taneciklerin içinde, sıcaklığın etkisi ile uçucu maddeler oluşur. Bu uçucu maddeler, belirli bir basınca eriştikten sonra taneciği örten maddeyi delerek dışarı kaçarlar ve çıkışları esnasında tanecikte boşluklar oluştururlar, işte bu boşluklara gözenek denir. Karbonizasyon esnasında gerçekleşen ikincil reaksiyonlar oluşan uçucu maddelerin parçalanmasına ve hali hazırda oluşmuş olan gözeneklerin is ile dolmasına neden olur. Daha sonra yapılabilecek bir aktivasyon işlemi ile hem yeni gözenekler oluşması hem de karbonizasyon esnasında tıkanmış olan gözeneklerin yeniden açılması sağlanmış olur.

Kaliteli ve verimli karbonize ürün elde etmek için önemli parametreler; sonuç sıcaklık, sonuç sıcaklıkta kalma süresi, hammaddenin doğal ve fiziksel durumudur. Düşük ısıtma hızı ile piroliz sonucunda, düşük uçucu madde giderme ve yüksek katı ürün (char) verimi elde edilebilmektedir. Çünkü dehidrasyon artmakta ve polimerik bileşenler daha kararlı olmaktadır. Char'ın mikro gözenekliliğinin, piroliz işlemindeki ısıtma hızından ve hammaddenin bileşiminden bağımsız olduğu görülmüştür [32] . Temel mikro yapı 500°C'de oluşmaktadır. Bu gözeneklerin bazıları oluşan piroliz ürünleri yüzünden başlangıçta kullanılamaz hale gelmekte, ancak yüksek sıcaklık uygulanarak tekrar kullanılabilir hale getirilebilmektedir. Yukarıda bahsedilen faktörler sonuç ürünün kalitesini ve aktivasyonunu etkilemektedir.

Karbonizasyon prosesi şu özellikleriyle dikkate alınır [33];

- Hetero atomların ve uçucu bileşenlerin giderimi ile karbonla zenginleşmesi,
- İç alanın genişletilmesi veya uçucu maddenin uzaklaştırılması ile alan açılması,
- Karbonca zenginleşen maddede çapraz bağların oluşarak maddenin rijitliğinin gelişmesi,
- Sınırlı iki boyutlu grafit yapısının artan sıcaklıkla birlikte gözenek gelişimine son vermesi.

3.2.1.2 Aktivasyon

Aktivasyon işleminde, karbonizasyon süresinde oluşmuş olan gözeneklerin hacmi ve yarıçapı artar ve yeni gözenekler oluşur. Gözeneklerin yapısını ve gözeneklerin boyut dağılımını karbonizasyonun koşulları ve hammaddenin yapısı belirler. Aktivasyon amacıyla kullanılan maddenin aktif oksijen içeriği, karbon iskeletin reaktif kısmını etkilemektedir. Aktivasyon işleminde sağlanan aktivasyon derecesi, aktivasyon sıcaklığına (genellikle 873-1173 K) ve kullanılan gazın yapısına bağlıdır. Karbon iskeletin bozunması, söz konusu yüzeyin farklı bölümlerinde farklı hızlarda meydana gelmektedir [18] .

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

uygulamalarda buhar ve CO₂ en çok karşılaşılan fiziksel aktive edici maddelerdir [18] .

3.2.2 Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işlemi, genel olarak, kimyasal aktifleyici bir madde ile hammaddenin belirli bir sıcaklıkta bozundurulması esasına dayanmaktadır. Kimyasal aktivasyonda hammaddeye bir aktivasyon kimyasalı karıştırılır veya emdirilir (impregne edilir), daha sonra bu karışım inert bir atmosferde ısıl işleme tabi tutulur. Şekil 3.1’de kimyasal aktivasyon işleminin akım şeması görülmektedir.



Şekil 3.1 Kimyasal aktivasyon akım şeması [11] .

ZnCl₂, KOH, H₃PO₄, NaOH ve K₂CO₃ kimyasal aktivasyonda en çok kullanılan bileşiklerdir. Kullanılan bu kimyasallar, genellikle hammaddenin dehidrasyonuna neden olurlar böylece pirolitik bozunmaya etki ederek sıvı ürün oluşumunu engeller, katı ürün verimini arttırlar. Aktivasyonda kullanılan kimyasalın türü ve miktarı,

elde edilen aktifleştirilmiş karbonun kalitesini ve verimini arttırmak açısından önemlidir.

Hammadde ile aktive edici madde, ısıl işlem öncesi aşağıdaki şekillerde karıştırılabilmektedir:

- Hammadde ile aktive edici maddenin fiziksel olarak doğrudan karıştırılması (kuru karıştırma ve ya fiziksel karıştırma)
- Hammadde ile aktive edici maddenin belirli bir derişimdeki çözeltilsinin karıştırılması (emdirme ve ya impregnasyon)
- Hammadde ile aktive edici maddenin birlikte yoğrularak hamur haline getirilmesinden sonra 110 °C’ de kurutulması (yoğurma)

Kuru karıştırma: Kimyasal aktivasyonda ısıl işlem den önce hammaddenin aktivasyon kimyasalı ile karıştırılması gerekir. Kuru karıştırmada (fiziksel karıştırma da denilebilir) hammaddeye önceden belirlenmiş miktarda kimyasal eklenir ve basitçe karıştırılır. Bu işlem en fazla birkaç dakika alır ve elde edilen karışım ısıl işleme hazır hale gelir. Ancak eklenen kimyasal, hammaddenin içine işlemez sadece yüzeyinde kalır.

Emdirme (impregnasyon): Toz aktifleştirilmiş karbon üretilirken, hammaddenin aktivasyon kimyasalı ile karışım homojenliği yüksektir ama granül şeklinde aktifleştirilmiş karbon üretilecekse hammaddenin aktivasyon kimyasalı ile temasından emin olmak için emdirme işlemine önem vermek gerekir [34] .

Emdirme yönteminde, aktivasyon kimyasalı belirli miktarda suda çözülür, daha sonra hammadde eklenerek karıştırıcı ile belirli bir ısıda, belirli bir süre karıştırılır. Kullanılan aktivasyon kimyasalı miktarının, hammadde miktarına ağırlıkça oranına “emdirme oranı” denir. Emdirme oranı, proseste kullanılan kimyasal miktarını ifade eder ve kimyasal aktivasyon için önemli parametrelerden biridir [35] .

Yoğurma: Emdirme işleminde, hammadde aktivasyon kimyasalını içeren çözeltilde belirli bir sıcaklıkta belirli bir süre karıştırılır. Yoğurma işleminde ise hammadde, aktivasyon kimyasalı ve az miktarda su karıştırılır ve yoğrulur. Yoğurma işlemi aktivasyon kimyasalını hammaddeye yedirir, bu işlemde belirli bir süre veya sıcaklık yoktur. Yoğurma işlemi bittikten sonra hammadde fırında kurutulur [9] .

Hammadde ile aktivasyon kimyasalı; kuru karıştırma, emdirme veya yoğurma işlemlerinden herhangi biriyle bir araya getirildikten sonra ısı işleme tabi tutulur. Isıl işlemde, süre, sıcaklık, ısıtma hızı, süpürücü gaz kullanılıp kullanılmaması, kullanılıyorsa akış hızı gibi bazı önemli proses değişkenleri vardır. Isıl işlem genellikle 673-1273 K arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir; çinko klorürün aktive edici madde olarak kullanılması durumunda optimum aktivasyon sıcaklığının 873-973 K, fosforik asitle aktivasyon için ise 648-773 K olduğu belirtilmektedir [16].

Kimyasal aktivasyon bittikten sonra aktifleştirilmiş karbonun yıkama işleminden geçirilir. Bu işlem iki sebepten dolayı şarttır. Birincisi, kimyasal aktivasyon ile üretilen aktifleştirilmiş karbon, yıkanmamış ise temas ettiği akışkanı kirletebilir. İkincisi, yıkama işlemi ile tıkanmış halde bulunan gözenekler açılır, adsorbentin yüzey alanı ve buna uygun olarak da adsorpsiyon kapasitesi artar. Yıkama işlemi sonrasında, hem aktivasyon kimyasalı hem de gözenek girişlerinde birikmiş olan is giderilmiş olur [9] .

Kimyasal aktivasyon işlemini etkileyen faktörler şunlardır [36]:

- 1. Isıl işlem Süresi:** Genel olarak 15 dakika ile 2 saat arasında değişmektedir. Karbonizasyon süresi ısıtma hızına göre değişim göstermektedir.
- 2. Isıl işlem Sıcaklığı:** Genel olarak 673-1073 K arasında olup kullanılan hammaddeye göre değişmektedir. Sıcaklık, kullanılacak aktive edici maddeye göre de ayarlanmalıdır. Çünkü düşük sıcaklıklarda bazı kimyasal maddeler, nüfuz ettikleri hammaddeden ayıramamaktadır (fosforik asit gibi). Çinko klorür 773 K'de, potasyum hidroksit 873-973 K'de ve fosforik asit 1073 K'de ortamdan uzaklaşmaktadır. Karbonizasyon sıcaklığı, yüzey alanı ve gözenek hacim oluşumlarını etkilemektedir.
- 3. Aktive Edici Maddenin Oranı:** Aktive edici madde, ağırlık bazında, hammaddenin 4 katı değerine kadar kullanılabilir. Aktivasyon sürecindeki kütle kaybı, kullanılan kimyasal aktive edici madde oranına bağlı olarak artmaktadır.
- 4. Hammaddenin Tane Boyutu:** Tane boyutu, elde edilecek aktif karbonun gözenek hacmini etkilemektedir. Küçük tanecik boyutu ile çalışıldığında yüzey alanı ve gözenek hacmi daha fazla gelişmektedir.

5. Hammadde ile Aktive Edici Maddenin Karıştırılma Yöntemi: Daha önce bahsedildiği gibi fiziksel, emdirme(impregnasyon) ve yoğurma olmak üzere 3 çeşit karıştırma yöntemi kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar, impregnasyon yönteminin, fiziksel karıştırma yönteminden etkili olduğunu göstermiştir. Çünkü bu yöntemde kimyasal aktive edici madde karbonlu tanecik içerisinde daha iyi bir dağılım göstermektedir.

6. Tepkime Mekanizması: Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan aktive edici maddeler ile aktif karbon üretimi amacıyla kullanılan hammadde arasındaki tepkime mekanizmaları ile ilgili olarak bazı fikirler öne sürülmüştür. Ancak bunlar tam olarak ispatlanabilmiş mekanizmalar değildir.

Kimyasal aktivasyon yöntemin üstünlükleri [18] :

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

Olumsuz yönleri ise [18] ;

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

3.2.2.1 Fosforik Asit (H₃PO₄) Aktivasyonu

H₃PO₄ aktivasyonunun diğer aktivasyon yöntemlerinden ayrılan önemli özellikleri düşük sıcaklıkta ve tek adımda gerçekleşmesidir. Ayrıca H₃PO₄'ün tamamına yakını çok adımlı ekstraksiyon ile geri kazanılabilmektedir [37] .

H₃PO₄ aktivasyonu kütle kaybını azaltmaktadır. Bunu öncelikle dehidrasyonu arttırarak katının yapısal olarak tekrar düzenlenmesine katkı sağlaması, ikinci olarak da hava atmosferinde yanmayı önleyerek gerçekleştirmektedir [38] . Bu özellikleriyle H₃PO₄ aktivasyonunu diğer aktivasyon proseslerine oranla daha ekonomik bir yöntem olarak tanımlanabilmektedir.

Literatürde çeşitli biyokütlelerden aktif karbon üretimi ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Yapılan çalışmalarda genellikle impregnasyon oranı, aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi, gaz atmosferi gibi değişkenler incelenmiştir. Literatür de yer alan çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir;

Diaz ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada [28]; aktif karbon üretimi için hammadde olarak kestane, ceviz ve sedir ağaçlarını seçmişlerdir. Aktif karbon üretimi fosforik asit kullanılarak 5°C /dk ısıtma hızı ile 450°C’de azot gazı ortamında 4 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada, düşük (%36) impregnasyon oranı ile üretilen numunelerin daha çok mikro gözenek yapısına ve daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu gözlemlenmişlerdir. Yüksek impregnasyon oranında (% 85) ise heterojen bir gözenek dağılımı saptanmıştır. Heterojen gözenek dağılımının nedeni olarak büyük boyutlu gözenek yapısı oluşturma yeteneğine sahip polifosforik asitlerin varlığı gösterilmiştir.

Guo ve Rockstraw yaptıkları çalışmada [39], fosforik asit kullanarak kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretmişlerdir. Fosforik asit impregnasyon oranı, aktivasyon sıcaklığı gibi parametrelerin aktif karbonunun fiziksel özelliklerine (yüzey alanı ve gözeneklilik gibi) etkilerini incelemişlerdir. Fosforik asit impregnasyon oranı ve aktivasyon sıcaklığının artması ile elde edilen aktif karbonların gözenek genişliklerinin yüzey alanlarının ve mikro gözenekli yapıların arttığı belirlenmiştir. Ancak, 350°C’nin üzerindeki aktivasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların mezo gözenek yapılarında önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Bu durumun, hammaddenin ısı işlem sürecinde parçalanma veya buharlaşma reaksiyonları sonucu oluşan gözenek gelişiminin, 350°C’den sonra bu tip reaksiyonların oluşmaması nedeniyle mezo gözenek hacminde artışa neden olmadığı sonucuna varmışlardır.

Serrano ve arkadaşları [40], kestane ağacından fosforik asit kullanarak kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretmişlerdir. Aktivasyon sıcaklığı (300, 400, 500, 600°C), fosforik asit derişimi (su/H₃PO₄ oranı 1:1, 1:2, 1:3) ve impregnasyon süresinin üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri ve gözenek boyut dağılımına etkilerini incelemişlerdir. Aktivasyon sıcaklığının artması ile aktif karbon yüzey alanının arttığı, ancak 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların yüzey alanının düştüğü belirlenmiştir.

Liou yaptığı çalışmada [41], iki farklı tarımsal biyokütle malzemesinden (şeker kamışı-ayçiçeği tohumu) fosforik asit ve çinko klorür kullanarak aktif karbon üretmiştir. Çalışmada; kimyasal ajan olarak kullanılan fosforik asit ve çinko klorür impregnasyon oranı ile karbonizasyon sıcaklığı gibi parametrelerin aktif karbon üretimine etkisi incelenmiştir. Elde edilen aktif karbon numunelerinin genel olarak mezo gözenekli yapıda olduğu ve yüzey alanı ile gözenek hacmi gelişiminde çinko klorürün, fosforik asitten daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

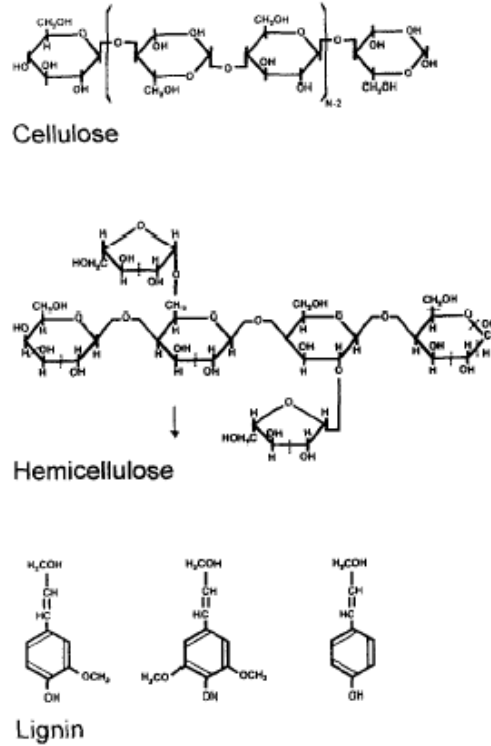
Hayashi ve çalışma arkadaşları [42], ligninden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi için altı farklı kimyasal ajan (K₂CO₃, Na₂CO₃, KOH, NaOH, ZnCl₂, H₃PO₄) kullanmışlardır. Karbonizasyon sıcaklığının ve kullanılan kimyasal ajanın aktif karbon gözenek yapısına etkileri araştırılmıştır. Deneyleerde, kimyasal ajan/lignin oranı 1 olarak belirlenmiş, karbonizasyon 10°C/dk ısıtma hızıyla azot ortamında bir saat süre ile 500-900°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. En yüksek yüzey alanına (1000 m²/g) sahip aktif karbonun, ZnCl₂ ve H₃PO₄ kullanılarak 600°C'de karbonizasyon ile elde edildiği tespit edilmiştir. 600°C'nin altındaki sıcaklıklarda ise, ZnCl₂ dehidrasyon aracı olarak işlev görmekte ve yapıda katran oluşumuna sebep olmaktadır. Kimyasal ajan olarak K₂CO₃ kullanıldığında, 500°C'nin altında ve 600°C'nin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon mekanizması değişmektedir. 500°C'den düşük sıcaklıklar, dehidrasyonu hızlandırmakta, ancak gözenek yapısını çok etkilememektedir. 600°C'nin üstündeki sıcaklıklarda ise, karbon tarafından indirgenme sonucu CO gazı açığa çıkmakta ve yüzey alanı ile gözenek hacminde artış olmaktadır. Ancak 800°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, aşırı aktivasyon sebebiyle mikro gözenekler birleşerek mezo gözenekleri oluşturmakta ve yüzey alanı küçülmektedir.

Phan ve çalışma arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada [43], hammadde olarak hindistan cevizi ve bu bitkinin elyafı, fiziksel aktivasyon için CO₂ ve kimyasal

aktivasyon için H_3PO_4 kullanılmıştır. Fiziksel aktivasyon, $950^\circ C$ sıcaklıkta inert (azot) ortamda karbonizasyon aşamasından sonra aynı sıcaklıkta CO_2 ile 30 dk sürede gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyonda ise impregnasyon oranı 1/4 (H_3PO_4 /hammadde) olarak seçilmiş ve inert ortamda 2 saat süre ile aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonların elementel analizi, SEM analizi ile gözenek karakterizasyonu yapılmış ve yüzey kimyası incelenmiştir. CO_2 ile fiziksel aktivasyon sonucunda en yüksek yüzey alanı değeri hindistan cevizi için $1088 \text{ m}^2/\text{g}$, elyafı için $912 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak elde edilirken, H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyon sonucunda en yüksek yüzey alanı değeri, hindistan cevizi için $1303 \text{ m}^2/\text{g}$, elyafı için $959 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Aktif karbon üretiminde, fosforik asitle yapılan aktivasyonun daha etkin olduğu tespit edilmiştir.

Jagtoyen ve arkadaşları [44], iki farklı ağaç türünde H_3PO_4 aktivasyon mekanizmasını incelemiştir.

Kullanılan hammadde olan odun kompleks lif matrisine sahiptir ve bu matrisin ana iskeleti kristalin selüloz mikro liflerdir diğer bileşenler ise Şekil 3.2’de görülen hemiseloloz ve lignindir.



Şekil 3.2 Lignoselülozik maddelerin bileşenleri [44] .

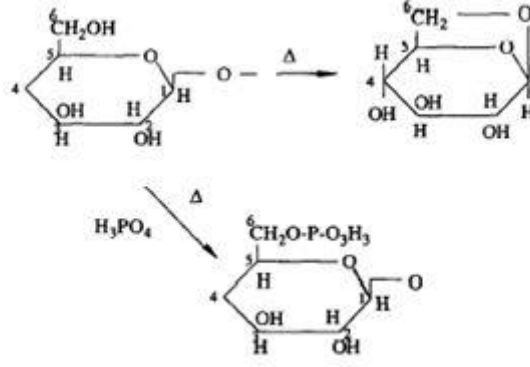
Bu yapılarla H_3PO_4 reaksiyonunu tanımlamaya yönelik olan çalışmada üç sıcaklık bölgesindeki reaksiyonlar için aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

Düşük sıcaklık;

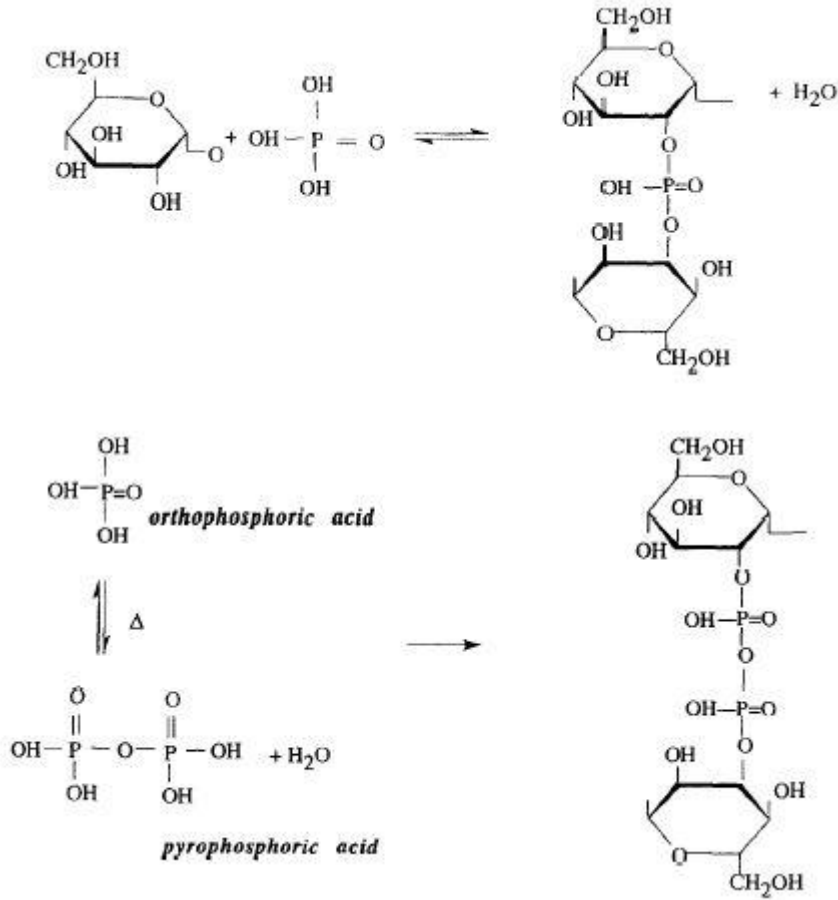
- Fosforik asit ile hammadde arasındaki reaksiyon bileşenler karıştırıldıktan hemen sonra başlar, $50^\circ C$ ' ye ulaştıktan sonra fiziksel ve kimyasal değişim fark edilebilir hal alır.
- Asit öncelikle lignin ve hemiselülozik yapıya girmektedir. Çünkü bu amorf biyopolimerlere girmek kristal selüloza girmekten daha kolaydır. Ayrıca selüloz en zor hidrolize olan en dayanıklı polisakkarittir.
- H_3PO_4 polisakkaritler içindeki (hemiselüloz ve selüloz) glikosidik bağları hidrolize etmekte ve lignindeki aril eter bağlarını bölmektedir. Bu reaksiyonlar daha sonraki dehidrasyon, parçalanma ve kondensasyon reaksiyonları ile devam etmekte ve reaksiyonlar biyopolimerlerin molekül ağırlıklarını düşürmektedir.

Orta Sıcaklık;

- Reaksiyonlar sırasında gazların ve uçucu ürünlerin serbest kalması ve depolimerizasyon ile suda çözünür bileşenlerin oluşması kütle kaybını hızlandırmaktadır.
- $150^\circ C$ 'nin üzerinde suda çözünmeyen hacimsel olarak küçülmüş char meydana gelmekte, daha yüksek sıcaklıklarla birlikte kütle kaybı yavaşlamakta ve yapı genişlemeye başlamaktadır.
- Fosforik asit, $200^\circ C$ 'nin altında uçucu bir madde olan levoglukosan oluşumunu engelleyerek selüloz yapısının bozulmasını önlemektedir ve kütle kaybını azaltmaktadır. (Şekil 3.3)
- $450^\circ C$ 'nin altında H_3PO_4 hammadde içerisinde hacim kaplayarak termal işlem sırasında büzüşmeyi engellemekte; bunu biopolimer fragmenti ile fosfat ve polifosfat köprüleri oluşturup çapraz bağlanmalar yaparak sağlamaktadır. (Şekil 3.4)



Şekil 3.3 H₃PO₄ selüloz reaksiyonu ile levoglukosan oluşumu [44] .

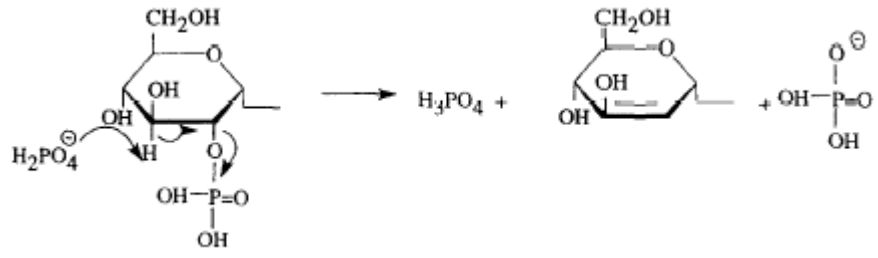


Şekil 3.4 Selülozun 450°C'nin altındaki sıcaklıklarda H₃PO₄ ile fosfat ve polifosfat esterleri oluşturması [44] .

Yüksek Sıcaklık;

- Karbon yapısı 450°C' den sonra H₃PO₄'ün uzaklaşması ile sıkılaşmaya başlamaktadır. (Şekil 3.5)
- 350°C' den sonra mikro gözenek hacmi azalmaya başlarken 550°C' ye kadar meso gözenek hacminde görünür bir değişme olmamaktadır.

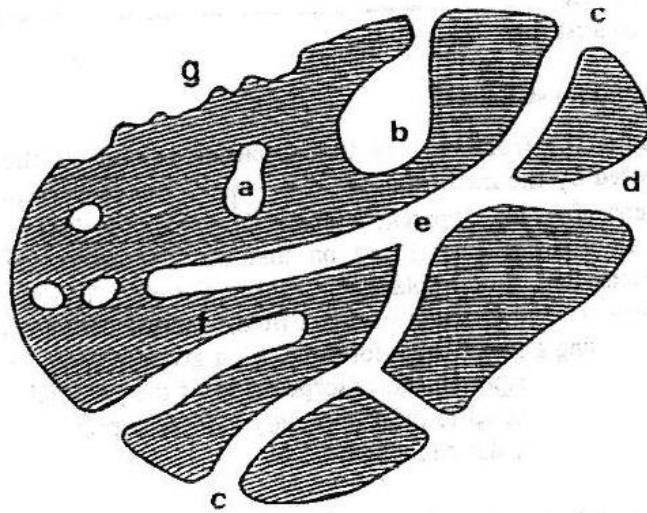
- 550°C' den sonra hücre duvarındaki küçülme ile birlikte mikro gözenek hacminde keskin bir azalma olmaktadır.



Şekil 3.5 450°C' nin üzerinde H_3PO_4 'ün yapıdan uzaklaşması [44] .

4 GÖZENEKLİ MALZEMELERİN KARAKTERİZASYONU

UIPAC gözenekli malzemeyi; yapısında oyuklar, kanallar veya boşluklar bulunan herhangi bir katı malzeme olarak tanımlamıştır. Şekil 4.1'e göre, gözenekler dış ortam akışkanına olanak verip vermemesine göre sınıflandırılabilir. Buna göre, gözenek komşularından tamamen izole olmuş bir şekilde konumlanmış ise, kapalı gözenek adı verilir (Şekil 4.1a). Bu tip gözenekler yığın yoğunluğu, mekanik dayanıklılık ve ısı iletkenlik gibi makroskopik özellikleri etkiler. Bunlar akışkan akışı ve gazların adsorpsiyonu gibi süreçlerde rol oynamazlar. b, c, d, e ve f gibi dış ortam ile iletişim kurabilecek sürekli kanallara sahip gözenekler, açık gözenekler olarak adlandırılır. Bu tip gözeneklerden bir kısmı sadece bir uçtan açık olabilir (b ve f gibi); bu tip gözeneklere kör (veya ölü uçlu) gözenekler adı verilir. Gözenekler her iki uçtan da açık olabilir (e gibi). Gözenekler şekillerine göre sınıflandırılabilir: silindirik, mürekkep şişesi şeklinde, huni veya oluklu (slit) şekillerinde olabilmektedir. Malzemenin gözenekliliği gibi gözüken bir durumda dış yüzeyin pürüzlülüğüdür (g gibi).



Şekil 4.1 Gözenekli bir katının kesitinin şematik gösterimi [45] .

Dubinin ve Ç.A. [46], yüksek sıcaklıklarda oksidasyon gazları ile gerçekleştirilen aktivasyon sürecinde iki aşama gözlemlenmiştir. Birincisi, makro gözenekler, mikrokristalitin kenar gruplarının kütle azalımı (burn off) ile oluşmaktadır. İkincisi, mikro gözenekler, mikrokristalit düzlemin kütle azalımı ile oluşmaktadır.

Dubinin, etkili yarıçapı 500-1000 Å'dan büyük olan gözenekleri makro gözenek olarak sınıflandırmaktadır. Aktif karbonda genellikle etkili yarıçap 5000-20000 Å arasında olan makro gözeneklerdir. Bunların yüzey alanları 0.5-2 m²/g ve özgül hacimler 0.2-0.8 ml/g arasındadır. Aktif karbondaki makro gözeneklerin, büyük moleküllerin adsorpsiyonu dışında önemli bir görevi yoktur. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için karbon tanelerinin içlerine doğru moleküllerin ilerleyebileceği arterlerdir.

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

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

Genellikle aktif karbonlarda her üç tip gözenek yapısı bulunmaktadır. Bu bir kuraldır. Makro gözenekler dış yüzeye doğrudan açılmaktadır. Mezo gözenekler, makro gözeneklerin; mikro gözenekler de mezo gözeneklerin birer dalıdır [15] .

4.1 Gözenekli Malzemelerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Yöntemler

Gözeneklilik, $\varepsilon = V_p / V$ oranı ile ifade edilebilen oransal bir büyüklüktür. Bu oranın değeri görünür hacmin, V, (tanecikler arası boşlukları dışarıda bırakan) belirlenmesinde ve gözenek hacminin, V_p, hesaplanmasında kullanılan yöntemlere bağlıdır.

Bazı yöntemler sadece açık olan gözeneklere girmek (bir akışkanın kullanıldığı yöntem) bazıları ise kapalı gözeneklere de (radyasyon yönteminin kullanılmasında olduğu gibi) girmek esasına göre ölçüm almaktadır. Ayrıca uygulanan yöntem yanında, yöntemde kullanılan moleküler probun boyutu da sonucu etkilemektedir. Sonuç olarak, gözeneklilik, sadece maddenin fiziksel bir özelliğini vermez, aynı zamanda bu değer belirlenmesinde kullanılan deneysel yöntemi de yansıtmaktadır. Gözenekli bir katı malzemenin karakterize edilmesi için mevcut temel yöntemler aşağıda yer almaktadır:

- Steroloji: Kesit alınmış numunenin çeşitli şekillerde görüntü analizi esasına dayanan bir yöntemdir.
- Radyasyon Scattering: X-ışını gibi yöntemler ile belirlenen yapısal özellikler bu gruba girmektedir. Kapalı ve açık gözenekler içeren malzemeler için bunların gözenekliliğe katkısı ile ilgili önemli bilgiler ortaya çıkarmaktadır.
- Piknometre: Gözenekliliğin bir akışkan yer değiştirmesi esasına göre belirlendiği bir yöntemdir. Civa porozimetresi, helyum piknometresi gibi cihazlar ile yapılan ölçümler, bu esasa göre ölçüm yapmaktadır.
- Gaz adsorpsiyonu: Çeşitli gözenekli katı malzemelerin karakterizasyonunda gaz adsorpsiyon yöntemi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntem, yüzey alan ve gözenek boyut dağılımı belirlenmesi işlemlerinde fiziksel adsorpsiyon esasına dayanmaktadır. Azot gazı (-196°C 'de) yüzey alan ve mezo gözenek boyut dağılımı için önerilen adsorplanacak gaz olmakla birlikte, mikro gözenek boyut dağılımının belirlenmesi için belirli aralıkta probe moleküllerin kullanılması gerekmektedir.

4.2 Gaz Adsorpsiyonu ile Karakterizasyon

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

Adsorpsiyon izotermi, katı bir malzemenin ne miktarda gazı adsorpladığını gösteren grafiklerdir. Daha iyi anlatmak amacıyla bir örnek verilmek gerekirse, kapalı bir

sitemde bulunan aktif karbon veya benzeri bir katı bir adsorban düşünülürse ortamda bulunan gaz bu malzeme tarafından adsorbe edildiğinde katının ağırlığında bir artış ve buna paralel olarak ortamdaki serbest gaz basıncında bir düşüş meydana gelecektir. İşte katı ağırlığındaki bu artıştan veya gaz basıncının anlık değerinin başlangıç denge durumuna oranının değişiminden yola çıkarak adsorpsiyon izotermi belirlenmektedir. Ancak hata oluşmaması amacıyla sistem içine konulan katının üzerinde fiziksel olarak adsorbe edilmiş herhangi bir gazın bulunmaması gerekmektedir. Bunun giderilmesi ise katının önceden ısı işleme yahut vakuma tabi tutulması ile giderilebilir. Azot adsorpsiyonu ile yüzey alanı ve mezo-gözenek hacminin belirlenmesinden önce, fiziksel olarak adsorbe edilmiş gazları uzaklaştırmak için aşağı yukarı 1.33×10^2 Pascal vakum uygulanmaktadır. Katı yüzeyinde tutulan gazın miktarı; ortam sıcaklığı, ortamda bulunan gazın basıncı, katının kütlesi, katı ve gazın yapısı gibi faktörlerin bir fonksiyonudur.

4.3 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemi daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için, birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadır. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır. Adsorplayıcı ve adsorplanan ile sıcaklık da sabit tutulduğunda, adsorpsiyon gaz fazında sadece basınçla, sıvı fazda ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir.

Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermi, Şekil 4.2’de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine uymaktadır. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermilerin bazıları, sıvı fazdaki adsorpsiyon için de geçerlidir.

Şekil 4.2’deki I. izoterm, Langmuir izotermine uymaktadır. Örnek olarak, oksijenin veya azotun bazı aktif karbon veya silis jeli üzerindeki adsorpsiyonunu göstermektedir. Bu izoterm oldukça fazla miktarda ki küçük gözeneklere sahip adsorbentler için karakteristik bir durumdur.

Şekil 4.2'deki II. izoterm, S biçimindedir. 200 Å'dan büyük çaptaki gözenekli katılarla yapılan adsorpsiyonda elde edilir. Bu tipe örnek olarak, azotun makro gözenekli silis jeline adsorpsiyonu gösterilmektedir.

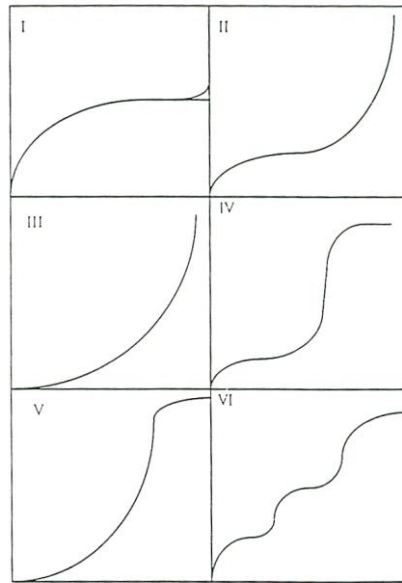
Şekil 4.2'deki III. izoterm, daha az rastlanan bir adsorpsiyon tipidir. Bu tip adsorpsiyona örnek olarak, bromun 790°C sıcaklığında silis jeline, suyun grafit üzerinde adsorpsiyonu verilebilir.

Şekil 4.2'deki IV. izoterm, II. izoterm eğrisine benzer, fakat ordinat eksenine asimptot yerine bir düzlük görülür. Azotun birçok sentetik silis jelleri üzerine ve benzenin 50°C'de FE_2O_3 jeli üzerine adsorpsiyonu örnek olarak verilmektedir. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Şekil 4.2'deki V. izoterm, III. izoterm eğrisine benzer, yalnız asimptot yerine bir plato vardır. Örnek olarak su buharının kömür üzerine adsorpsiyonu verilebilir.

Şekil 4.2'deki VI. izoterm, mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi göstermektedir. Bu izoterm, oldukça nadir rastlanan bir izoterm eğrisidir.

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



Şekil 4.2 Adsorpsiyon izotermi.

4.3.1 Freundlich İzotermi

Freundlich eşitliği, Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbet Max Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından 1906 yılında türetilmiştir ve bilinen en eski adsorpsiyon izotermidir.

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

$$\frac{x}{m} = kp^n \quad (4.1)$$

Bu denklemde,

x: m kütlelerinin adsorpladığı gaz miktarı;

p: Adsorplanan gazın kısmi basıncı

k ve n: Deneysel sabitlerdir.

k ve n sabitlerini bulabilmek için (4.1) bağıntısının logaritması alınır.

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log p \quad (4.2)$$

bağıntısı elde edilir. Absise $\log p$, ordinata da $\log x/m$ değerleri konulacak olursa bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi n'yi, ordinatı kestiği değer de $\log k$ 'yı verir. n değeri genellikle 1'den küçüktür, sıcaklık arttıkça 1'e doğru yaklaşır.

(4.1) bağıntısını sıvı adsorpsiyonunun geçerli olduğu durumlar için yazarsak;

$$q_e = k_f C_e^{(1/n)} \quad (4.3)$$

Bağıntısı elde edilir. Burada;

q_e : Adsorplanan miktar

C_e : Konstrasyon

k_f ve n : deneysel sabitlerdir.

4.3.2 Langmuir İzotermi

Amerikan bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözüldüden adsorpsiyon için geçerli olan bu eşitliğe Langmuir izotermi denir.

Langmuir şu kabulleri yapmıştır;

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

Gaz molekülleri katıyla elastik olarak çarpışmaz, bu yüzden tekrar gaz faza dönmeye önce katı yüzeyi ile temas eder ve doğal adsorpsiyon gerçekleşir ve (4.4) eşitliği elde edilir:

$$\Phi = \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad (4.4)$$

$$V = V_m \left[\frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} \right] \quad (4.5)$$

Burada V_m , katının bütün yüzeyini kaplayan mono moleküler gaz tabakasının 0 °C ve 760 mmHg basıncındaki hacmi; V , P basıncında dengeye ulaşılması durumundaki adsorplanmış gazın hacmi; b , ampirik bir sabittir.

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

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{b \cdot V_m} \quad (4.6)$$

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

Brunauer, Emmett ve Teller 1938 yılında, birden fazla molekül tabakalı adsorplamalara da uygulanabilen bir denklem geliştirmişlerdir. Bu denklemi geliştirirken aşağıdaki varsayımları yapmışlardır:

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

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

$$\frac{p}{n^a(p^o - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C-1)}{n_m^a C} \cdot \frac{p}{p^o} \quad (4.7)$$

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

(4.7) nolu eşitliğe göre, p/p^o a karşılık $p/n^a(p^o-p)$ değerinin çizimi (BET çizimi) lineer olacaktır. Böylece n_m^a ve C değerleri kolaylıkla belirlenir; ancak, BET çiziminin lineer aralığı $p/p^o \approx 0.30$ değerine kadar olan bölge ile sınırlıdır. BET eşitliği, $0.05 < p/p^o < 0.30$ aralığında uygulanmalıdır.

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

$$A \text{ (BET)} = n_m^a \cdot L \cdot a_m \quad (4.8)$$

Burada L , Avagadro sayısı; a_m , adsorplanan gazın moleküler kesit alanıdır ($-196\text{ }^\circ\text{C}$ de azot için bu değer 0.162 nm^2 dir) .

Tek tabaka kaplanma değerinin (n_m^a) güvenilebilirliği ile ilgili olarak, izotermin diz büküm bölgesinin yeterince keskin olup olmamasına bağlı olduğu ifade edilmektedir (C değerinin ≈ 100 değerinden düşük olmaması). Çok düşük C değerleri için (<20) tek tabaka ve çoklu tabaka kaplanmasının üst üste binme durumu göstereceği ve bunun da BET analizinin uygulanmasını şüpheli hale getireceği ifade edilmektedir [45].

4.4 Gözenek Yapısının Belirlenmesinde Uygulanan Yöntemler

Gözenekli malzemelerin farklı gözenek yapılarına sahip olmaları ve çoğunlukla tekdüze bir gözenek yapısı göstermemeleri, mikro, mezo ve makro gözeneklerin mevcudiyeti vs. nedenlerle, katı gözenekli malzemelerin gözenek yapılarının belirlenmesinde T-plot, Dubinin Radushkevich (D-R), Horvath-Kawazoe (HK), Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) ve DFT gibi yöntemler uygulanmaktadır. Bu çalışma kapsamında uygulanan D-R yöntemi ana hatlarıyla anlatılacaktır.

4.4.1 Dubinin Radushkevich (D-R) Yöntemi

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

$$\ln W = \ln W_0 - \left(\frac{RT}{\beta E_o} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (4.9)$$

W_0 : Toplam mikro gözenek hacmi

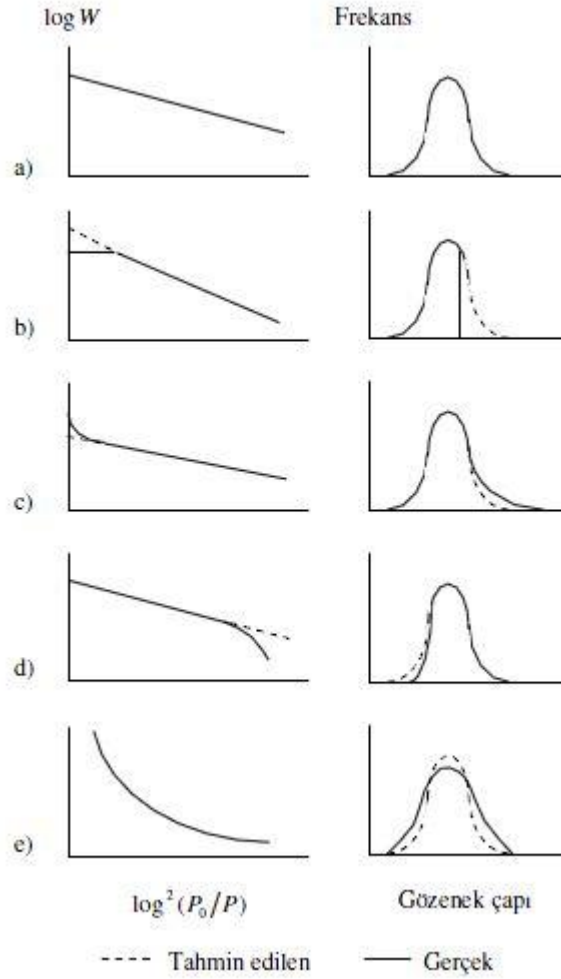
W : Relatif basınçta gözenekte adsorplanan hacim

E_o : Adsorpsiyonda karakteristik enerji

β : Adsorban etki katsayısı

In W – ln₂(P₀/P) çizimindeki düşük P/P₀ değerlerindeki doğru bölgenin eğiminden – (RT/E₀ β) değerini y eksenini kestiği nokta ise ln W₀ değerini verecektir. Böylece mikro gözenek hacmi bulunmuş olur.

4.9 eşitliği, kullanılan adsorban ve adsorplanan maddenin cinsine göre Şekil 4.3’de görülen türden grafikleri verebilmektedir. Bu grafikler su anlamlara gelmektedir:



Şekil 4.3 DR Denkleminin uygulanmasında karşılaşılabilecek adsorpsiyon durumları[47].

(a) Adsorpsiyon, mikro gözeneklerde sürekli bir proses şeklinde gelişim göstermektedir; gözenekler, relatif basınç 1 oluncaya kadar ($\log^2(P_0/P)=0$) dolmaktadır. Bu süreçte, öncelikle küçük boyutlu gözenekler dolmaktadır.

(b) Bu şekil, genellikle mikro gözenekli bir aktif karbon ile çalışması durumunda elde edilmektedir. DR çizimindeki başlangıçta görülen yatay düzlük ve daha sonra görülen lineer azalma durumu, ultra mikro gözeneklilik içermeyen türden

karbonların mikro gözenek yapısını ifade etmektedir. Bu türden bir malzemenin gözenek boyut dağılımı incelendiğinde, basıncın ve buna karşılık gelen gözenek çapının artısına bağlı olarak, mikro gözeneklerin relatif basıncın 1 değerine ulaşmadan tamamen dolduğu görülmektedir. Gözenek boyut dağılımının genişliği kırılma noktasının konumuna bağlıdır. Kırılma noktası düşük relatif basınçlarda meydana gelir ise, gözenek boyut dağılımı buna bağlı olarak daha dar ve gözenek çapı daha küçük olacaktır. Mikro gözenek hacminin relatif basıncın 1 olması durumuna göre hesaplanması nedeniyle, bu tip malzeme ile çalışıldığında, bulunacak mikro gözenek hacminin gerçek değerden daha büyük olacağına dikkat edilmelidir.

(c) Bu şekil, mikro gözenekli karbonlarda yaygın olarak rastlanabilecek bir diğer durumu göstermektedir. DR çizimi, düşük relatif basınç değerlerinden yüksek relatif basınç değerlerine doğru bir lineerlik gösterirken belirli bir noktadan sonra sapma göstermektedir. Gözenek boyut dağılımı açısından, bu durumda, hesaplanan mikro gözenek hacmi, gerçek gözenek hacminden daha düşük olacaktır. Adsorpsiyon kapasitesini etkileyecek, gerçek ile hesaplanan gözenek hacmi arasındaki fark; (i) süper mikro gözenekliliğin dolmasından, (ii) mezo gözenekliliğin dolmasından veya (iii) gözenekli olmayan yüzeylerde çoklu tabaka oluşumundan kaynaklanabilmektedir.

(d) Bu şekil, düşük relatif basınçlarda DR çizimindeki negatif sapmayı göstermektedir. Bu sapma, adsorbe olan molekülün, mikro gözenek yapısındaki en küçük gözenek boyutundan daha büyük olmasından kaynaklanan, aktiflenmiş difüzyon veya moleküler elek etkisinden dolayı olabilmektedir. İzotermdeki sıcaklık artışı düşük relatif basınçtaki adsorplanmayı arttırabilmekte ve DR çizimini lineer hale getirebilmektedir.

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

4.5 Yüzey Fonksiyonel Gruplarının FTIR İle Belirlenmesi

Organik moleküllerin yapısı ve reaksiyonlarını anlamak için elektromanyetik spektrumun farklı bölgeleri kullanılmaktadır. Bu spektroskopik yöntem, her dalga boyunda ne kadar enerjiye karşılık geldiğinin ve ışının absorblanmasından sonra fiziksel proseslerle nasıl ilgisi olduğunun anlaşılmasına yardımcı olmaktadır. Organik moleküller, 11 kcal/mol ve 1 kcal/mol enerjinin absorpsiyonuna karşılık gelen 4000 cm^{-1} ve 400 cm^{-1} aralığındaki IR ışınını absorbe edebilmektedirler. Enerjinin bu miktarı, molekülün içinde bağların titreşim halinde arasındaki geçişleri göstermektedir. IR spektroskopisi fonksiyonel grupları tanımlamada güçlü bir yöntemdir. $600\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ aralığındaki spektrumlarda bilinmeyen bir bileşiğin tanımını yapmak kolay olmadığından IR spektrumunda en önemli bölge 1650cm^{-1} den büyük spektrumlardır.

5 CO₂ ADSORPSİYONU

5.1 5.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, gaz veya sıvılardaki çözünen birim maddelerin katı adsorplayıcıların yüzeyinde toplanmasıdır. Katı yüzeydeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından dolayı akışkan içindeki moleküllerle katı yüzeyindeki moleküllerin etkileşmesi sonucunda adsorpsiyon meydana gelir. Eğer kütle aktarımı katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru gerçekleşiyorsa, bu olay desorpsiyon adını alır. Adsorpsiyon derecesi, adsorplananın ve adsorbent cinsi, sıcaklığa, adsorplanan maddenin derişimine veya basıncına ve adsorban ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerliğe bağlıdır [48]. Adsorpsiyon prosesinin ekonomik olması, kullanılan katının kolay bulunabilirliği ve ucuz olması ile ilgilidir.

5.1.1 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyonda, adsorbe eden faz adsorbent ya da adsorban ve adsorbe edilen madde de adsorbat olarak isimlendirilir. Çözünmüş tanecikler ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetleri türüne bağlı olarak üç tür adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

5.1.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Eğer adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır [49]. Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için bağlar zayıf, adsorpsiyon tersinir ve rejenerasyon kolaydır [50].

5.1.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü

çözünen, adsorban üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturmaktadır. Adsorban ve adsorplanan arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir [51].

5.1.1.3 Elektrostatik Adsorpsiyon

Aktif karbon üzerine çözeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır. Ayrıca negatif yüklü karbon tanecikleri ile pozitif yüklü adsorplanan moleküller veya iyonlar arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır [49].

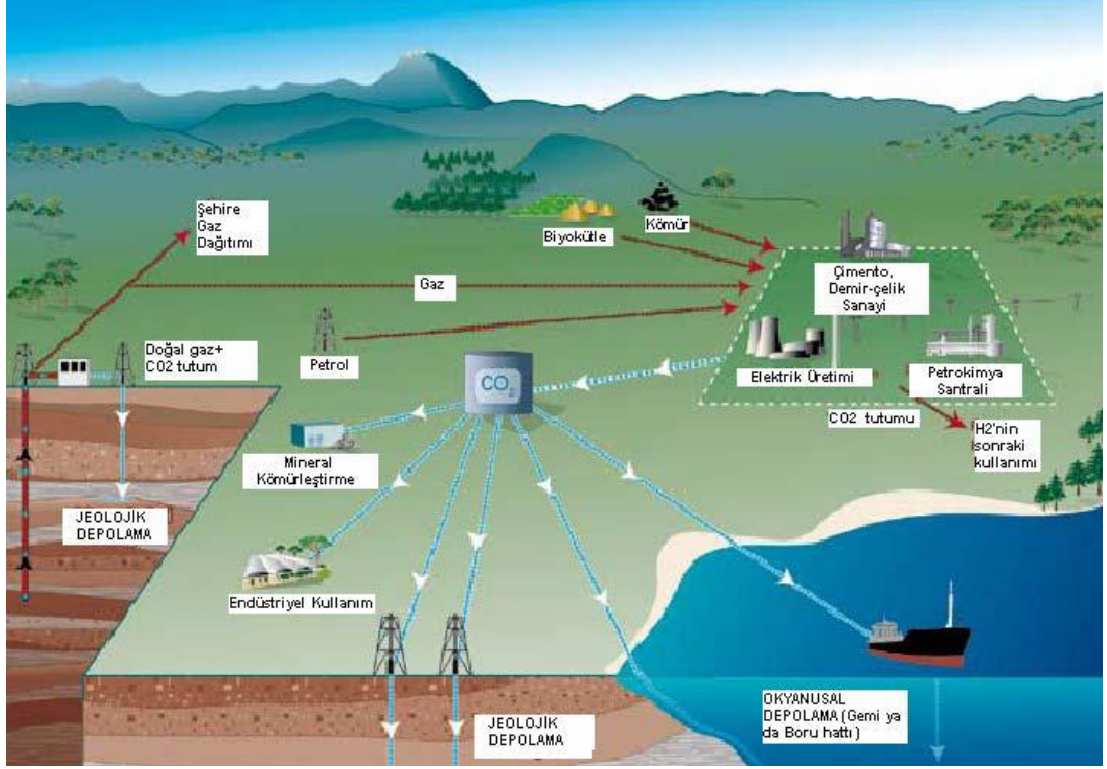
Aktif karbonda gerçekleşen CO₂ adsorpsiyonu katı- gaz yüzey etkileşimli olup, fiziksel bir adsorpsiyondur.

5.2 CO₂ Tutum ve Depolanması

Karbondiyoksit tutum ve depolanması (KTD), insan faaliyetlerinden kaynaklanan CO₂'in atmosferdeki emisyonlarının önlenmesi için bir alternatif olarak düşünülmektedir.

Özellikle elektrik üretimi gibi amaçlar için kullanılan büyük yakıt üniteleri ya da otomobil motorları ve ikametgah-ticari alanlarda kullanılan ocaklar gibi daha küçük çaplı salınım kaynaklarında yakılan fosil yakıtlarından CO₂ salınır. CO₂ emisyonları, ayrıca bazı endüstriyel işlemler ile arazi toprak temizleme sırasında ormanların yakılmasındaki gibi kaynak ekstraksiyon işlemleri sonucunda ortaya çıkar. KTD en yararlı şekilde, güç santralleri ya da büyük endüstriyel işletmeler gibi geniş CO₂ amaçlı kaynaklara uygulanabilir. Bu kaynakların bazıları, taşımacılık, endüstri ya da yapı sektörüne hidrojen gibi dekarbonize yakıt sağlayabilir ve böylece bu dağıtım kaynaklarındaki emisyonları indirebilir [52].

KTD uygulaması, ilk olarak endüstri ve enerji kaynaklarında üretilen CO₂ in toplanması, uygun depo sahasına taşınması ve sonrasında uzun vadede atmosferden uzaklaştırılması için teknoloji kullanımlarını gerektirir. Bu amaçla KTD uygulaması, düşük sera gazı emisyonu ile kullanılan fosil yakıtlarını da desteklemiş olur. Biyo-kütle enerji kaynaklarında KTD uygulaması, daha güçlü oranlarda biyo-kütle toplanmaması şartıyla, biyo-kütlenin atmosferde kapladığı CO₂'in tutumu ve depolanması yolu ile atmosferden CO₂ uzaklaştırabilir [52].



Şekil 5.1 Karbon dioksit tutum, depolama ve taşıma elemanları [52].

Şekil 5.1’de KTD işleminin üç ana elemanı açıklanmıştır: tutum, taşıma ve depolama. Bu üç eleman da bugün, genelde jeolojik depolama için olmasa da, endüstriyel faaliyetlerde bulunmaktadır. Tutum aşaması, CO₂’in diğer gazlı ürünlerden ayrışımını kapsar. Güç santrallerinde olduğu gibi yakıt yakım işlemleri için, ayırma teknolojisi, yanma sonrasında CO₂ tutumunda ya da yanma öncesinde yakıtın karbonlardan ayrıştırılmasında (dekarbonize) kullanılabilir. Taşıma aşaması, CO₂ kaynağından uzaktaki bir mevkide bulunan depolama sahasına, tutulan CO₂’in aktarılmasını gerektirebilir. Taşıma ve depolama işlemlerini tümüyle kolaylaştırmak için, tutulan CO₂ gazı, tutum tesisatında yüksek bir yoğunlukta sıkıştırılır. Muhtemel depolama metotları; yer altı jeolojik formasyonlara enjeksiyon, derin okyanuslara enjeksiyon ya da inorganik karbonatlara endüstriyel tecridi(yerleştirme). Ayrıca bazı endüstriyel işlemler, imalat ürünlerinde, az bir miktarda CO₂’ten yararlanıp depolayabilir [52].

5.2.1 Karbondioksit Tutum Teknolojisi Seçenekleri Ve Uygulamaları

CO₂ tutumunun amacı, bir depolama sahasına kolaylıkla taşınabileceği yüksek basınçta yoğunlaştırılmış CO₂ akışı meydana getirmektir. Pratikte, düşük CO₂ içerikli tam gaz akışı, taşınarak yeraltına enjekte edilebilse de, enerji maliyeti ve ilişkili diğer

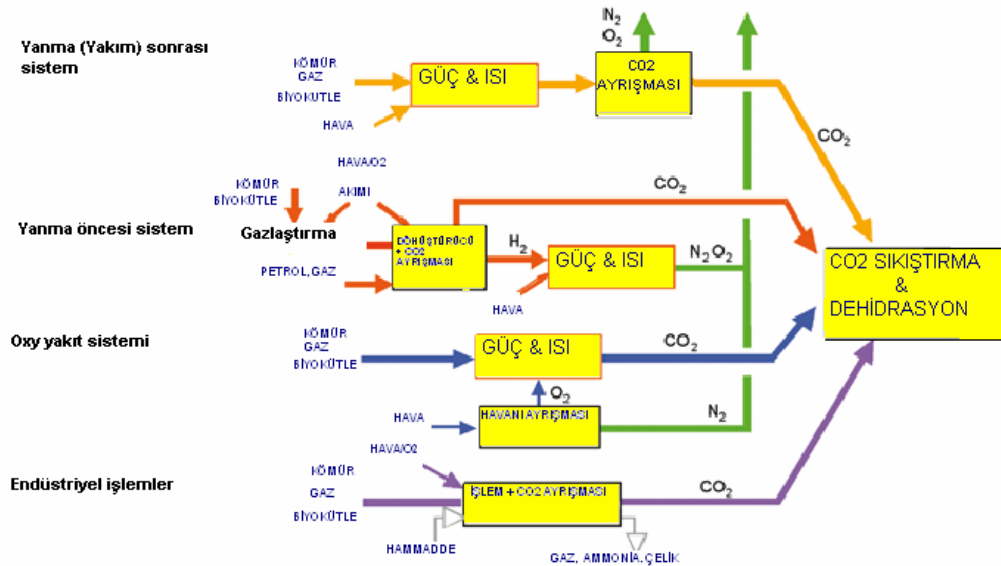
masraflar genellikle bu uygulamayı güçleştirmektedir. Bu nedenle hemen hemen saf bir CO₂ akışının sağlanması, taşıma ve depolama için gereklidir. Bugün doğal gaz işlem santralleri ve amonyak üretim tesisleri kapsamındaki büyük santrallerde CO₂ ayırma işlemi önceden beri yapılmaktadır. Şu anda, CO₂ tipik olarak diğer endüstriyel gaz akışını temizlemek için uzaklaştırılmaktadır. Uzaklaştırma, sadece birkaç durumda depolama amaçları için yapılmaktadır. Çoğu durumda, CO₂ atmosfere bırakılır. Tutum işlemleri, ticari olarak kömür veya doğal gaz yakımı ile oluşan gaz akımlarından kullanışlı CO₂ toplamı sağlamak için de kullanılır. Yine de halen hiçbir büyük elektrik santralinde CO₂ tutum uygulamaları yapılmamaktadır [52].

Söz konusu işletme ya da elektrik santrali uygulamalarına bağlı olarak, başta fosil yakıt olmak üzere (kömür, doğal gaz veya petrol), biyokütle ya da bu yakıtların karışımından oluşan karbondioksitin tutumuna yönelik üç temel yaklaşım vardır:

Yanma öncesi (pre-combustion) sistemleri, esas olarak karbon monoksit ve hidrojen içeren bir karışımı üretmek için buhar ve hava ya da oksijen ile temel yakıtı reaktörde işlemlerden geçirir. CO₂ ile birlikte biraz daha hidrojen, ikinci bir reaktörde (dönüşüm reaktöründe) buharlı karbon monoksitin reaksiyonu ile üretilir. Hidrojen ve karbondioksitten oluşan karışım, daha sonra CO₂ gazı buharına ve hidrojen buharına ayrıştırılabilir. CO₂ depolanırsa hidrojen, elektrik ve/veya ısı üretmek için yakılan karbonsuz enerji taşıyıcısına dönüştürülebilir. İlk yakıt dönüşüm basamaklarının yanma sonrası sistemlerinde daha ayrıntılı ve masraflı olmasına rağmen, dönüşüm reaktörü ile elde edilen karbondioksitin yüksek derişimleri (tipik olarak kuru temelde hacimce %15-60) ve bu uygulamalarda rastlanan yüksek basınç, CO₂ ayrışımı için daha elverişlidir. Yanma öncesi sistemlerinden gazlaştırma üniteli kombine çevrim santrali teknolojisi kullanılan güç santrallerinde de yararlanılabilir [52].

Yanma sonrası (post-combustion) sistemleri, CO₂'i, havada temel yakıtın yakılmasıyla oluşan akışkan gazlardan ayırır. Bu sistemler doğal olarak, esas ögesi azot olan (havadaki) akışkan bir gaz akımındaki mevcut karbondioksitin küçük bir fraksiyonu (tipik olarak hacimce %3-15) tutmak için, bir sıvı çözücüyü kullanır. Modern bir pulverize kömür santrali ya da doğal gaz kombine çevrim santrali için bugünkü post-combustion (yanma sonrası) tutum sistemleri, monoetanolamin gibi organik çözücü kullanır [52].

Oxy-yakıt yakım (oxyfuel combustion) sistemlerinde, çoğunlukla su buharı ve CO₂ olan bir baca gazı elde etmede temel yakıtın yakılması için hava yerine oksijen kullanılır. Böylece yüksek CO₂ derişimli (hacimce %80'den fazla) bir baca gazı elde edilir. Sonrasında su buharı, gaz akımının soğutulması ve sıkıştırılması ile ortadan kaldırılır. Oxy-yakıt yakımı, bugün çoğu projelerde yerine getirilen %95-99 saflıkta, havadan oksijenin ayrılması işlemi gerekmektedir. Daha sonraki baca gazı muamelesi, CO₂ depoya gönderilmeden önce baca gazından yoğunlaşmamış gazların ve hava kirletici maddelerin uzaklaştırılmasını gerektirir. Kazanlarda CO₂ tutum metodu olarak, oxy-yakıt combustion sistemleri deneme fazındadır. Oxy-yakıt sistemleri, gaz türbinlerinde de çalışılmakta, ancak bu uygulamalar için kavramsal projeler halen araştırma fazındadır [52].



Şekil 5.2 Ana tutum işlemleri ve sistemleri üzerine şematik bir diyagram [52].

Şekil 5.2 ana tutum işlemleri ve sistemleri üzerine şematik bir diyagramdır. Her biri, gaz kütlesi akımından CO₂, H₂ veya O₂ ayrışması içermektedir (baca gazı, sentez gazı, hava ya da ham doğal gaz gibi). Bu ayırma basamakları, fiziksel veya kimyasal solventler, membranlar, sıvı solventler ya da krojenik ayırma vasıtası ile gerçekleşmektedir. Belirli bir tutum teknolojisinin seçimi, ekseriyetle hangi koşullar altında çalışması gerektiği durumuna göre saptanır. Şu an santraller için yanma sonrası ve yanma öncesi sistemleri, saçtıkları CO₂'in %85-95 'ini tutabilmektedir. Ayırma cihazları çok daha büyük, enerji yoğunluklu ve masraflı hale gelse de, daha yüksek tutum verimliliği mümkündür. Sistemin türüne bağlı olarak, tutum ve sıkıştırma, tutum bulundurmaya eşdeğer bir santralden yaklaşık %10-49 daha fazla

enerji gerektirir. CO₂ emisyonlarının birleşmesinden dolayı, tutulan toplam CO₂ miktarı yaklaşık %80-90 civarındır. Oxy-yakıt yakım sistemleri, pratikte, salınan CO₂'in hemen hemen tümünü tutabilecek düzeydedir [52].

Yanma öncesi ve yanma sonrası CO₂ tutma yöntemleri; absorblama (fiziksel ve kimyasal yöntemle), soğurma (fiziksel ve kimyasal yöntemle), düşük sıcaklıkta yoğunlaştırma, gaz ayırma membranı, mineralleştirme ve biyomineralleştirme ile rejeneratif uzaklaştırma olarak özetlenebilir.

5.2.2 CO₂ Taşıma Metotları

Boru hatları bugün gelişmiş pazar teknolojisi ve CO₂ taşınması için en yaygın metot olarak görülmektedir. CO₂ gazı, taşınmasını kolaylaştırmak ve maliyetini düşürmek suretiyle, iki-fazlı akış rejiminden ve CO₂ yoğunluğundaki artıştan sakınmak için 8 MPa üzerindeki bir basınç ile sıkıştırılmaktadır. CO₂ ayrıca, gemi, yol ya da demiryolu tankerlerinde sıvı olarak da taşınabilmektedir [52].

Bazı durum ya da bölgelerde, özellikle karbondioksitin uzun mesafeler ya da deniz aşırı taşınması gerektiğinde gemi ile nakliyesi, ekonomik olarak daha cazip olabilir. Sıvılaştırılmış petrol gazları (LPG, başlıca propan ve bütan), deniz tankerleri ile geniş bir ticari ölçekte taşınmaktadır. CO₂ de aynı yolla gemilerle taşınabilir (tipik olarak 0.7 Mpa basınçta). Ancak şu anda, sınırlı talep nedeniyle küçük bir ölçekte yer almaktadır. Sıvılaştırılmış karbondioksitin özellikleri, LPG'ninkine benzemektedir ve teknoloji de, bu gibi sistemlerin gerçekleşmesi yönünde bir talep olursa büyük CO₂ taşıyıcıları üzerine geliştirilebilir [52].

Yol ve demiryolu tankerleri de teknik olarak uygun seçeneklerdir. Bu sistemler karbondioksiti, -200 C lik bir sıcaklıkta ve 2 MPa basınç altında taşıyabilir. Ancak bu yöntemler, boru hatları ve gemilere oranla pek ekonomik sayılmaz (küçük bir bölümü hariç) ve büyük ölçekte KTD ile ilişkili olması olasılık dışıdır [52].

5.2.3 CO₂ Depolama Yöntemleri

Jeolojik Depolama: Karbondioksitin jeolojik depolaması için üç çeşit jeolojik formasyondan söz edilir: petrol ve gaz rezervleri, derin tuz formasyonları ve işletilmeyen kömür yatakları. Her üç durumda karbondioksitin yeryüzünün altındaki bir kaya formasyonuna jeolojik depolaması, sıkışık bir formda enjekte edilmesi ile başarılmıştır. Doğal gaz, petrol ya da tuzlu su barındıran veya önceden barındırmış

gözenekli kaya formasyonları, CO₂ depolaması için muhtemel adaylardır. Uygun depo formasyonları hem kıyıda, hem denizden açıkta oluşabilir (içerisi sedimentlerle dolmuş, kabukta oluşan büyük ölçekli doğal çöküntü alanları). İleride işletilmesi mümkün olmayan kömür yatakları da CO₂ depolaması için kullanılabilir ve yeterli permeabiliteyi sağlayabilirler. Kömür yataklarında CO₂ depolama yöntemi ile metan üretimi gelişimi halen deneme aşamasındadır [52].

Okyanusal Depolama: Muhtemel bir CO₂ depolama yöntemi de, karbondioksitin yüzyıllar boyunca atmosferden uzaklaştırılacağı derin okyanuslara (1000 m'den daha büyük derinliklerde) direkt olarak enjekte edilmesidir. Bu da karbondioksitin borular ya da gemiler aracılığı ile su sütununda veya deniz tabanında enjekte edileceği depolama sahasına taşınmasıyla başarılabılır. Dağılmış ve çözülmüş CO₂, sonradan global karbon döngüsünün bir parçası haline gelebilir. Okyanusal depolama, henüz bir pilot ölçekte konumlandırılmamış ya da denenmemiştir ve halen araştırma fazındadır [52].

Mineral Karbonizasyon: Karbondioksitin kimyasal reaksiyonlar ile katı inorganik karbonatlara dönüşümünü kapsar. Mineral karbonizasyon, karbon dioksit'in silikat kayaçlarını (serpantin, olivin) oluşturan kalsiyum oksit (CaO) ve magnezyum oksit (MgO) gibi alkalın ve alkali-toprak oksitleri tarafından tutulmasıdır. Bu materyaller ile CO₂ arasındaki kimyasal reaksiyonlar, magnezyum karbonat (MgCO₃) ve kalsiyum karbonat (CaCO₃, çoğunlukla kireçtaşı olarak bilinir) gibi bileşikler oluşturur [52].

Endüstriyel Kullanımları: Karbondioksitin çeşitli karbon içerikli kimyasal maddelerin üretimi için direkt ya da kaynak stoğu olarak endüstriyel kullanımı yöntemidir. Bahçecilik endüstrisi, soğutmacılık, yiyecek ambalajlama, meşrubat, kaynakçılık ve yangın söndürücüler için olduğu gibi karbondioksitin direkt olarak kullanıldığı çok sayıda teknolojik uygulamalar olduğu kadar, üre ve metanol üretiminde karbondioksitin reaktif olarak kullanıldığı biyolojik ve kimyasal işlemler, karbondioksitin endüstriyel kullanımları kapsamındadır. Günümüzde CO₂, geliştirilmiş petrol kullanım projeleri hariç, yaklaşık 120 MtCO₂/yıl gibi bir oranda dünya genelinde kullanılmaktadır. Bunun birçoğu, gübre imalatında ve diğer ürünlerde yararlanılan üre üretimi için kullanılır. Bir kısım karbondioksit doğal kuyulardan çıkarılır ve bir kısmı da, üretim işleminin bir parçası olarak

karbondioksiti tutan endüstriyel kaynaklardan –genellikle amonyak ve hidrojen üretim santralleri gibi yüksek derişimli kaynaklar- edinilir [52].

5.3 Aktif Karbona CO₂ Adsorpsiyonuna Etki Eden Parametreler

Birçok araştırmacı tarafından aktif karbona CO₂ adsorpsiyonu ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmış ve adsorpsiyona etki eden parametreler ve bu parametrelerin prosesi nasıl etkilediği incelenmiştir. Adsorpsiyonda temel iki bileşen adsorbe edici malzeme olan aktif karbon ve adsorbe edilen CO₂ gazıdır. Bu iki temel bileşen ile gerçekteşen adsorpsiyon, katı-gaz etkileşimli fiziksel bir adsorpsiyondur. Prosese etki eden parametreler ise; aktif karbonun fiziksel özellikleri ve içerdiği yüzey gruplar ile CO₂'in çeşitli özelliklerinin yanı sıra adsorpsiyonun gerçekteřitđi ortamın sıcaklığı ve basıncıdır.

Aktif karbonun fiziksel özellikleri ve içerdiği yüzey grupları: Aktif karbonun fiziksel özelliklerini; yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi özellikleri oluşturmaktadır. Bu fiziksel özellikleri ile içerdiği yüzey gruplarının asidik veya bazik karakterde olması CO₂ adsorpsiyonunu etkilemektedir. Örneğin, aktif karbonun yüzey alanı ne kadar büyük olursa, gaz-katı temasının daha fazla olması nedeniyle, adsorplayabileceği madde miktarı da o kadar fazla olacaktır. Ancak, adsorpsiyondaki tek fiziksel parametre yüzey alanı değildir. CO₂'in molekül çapı yaklaşık 0,323 nm olduğundan, aktif karbon yapısında 0,8 nm' den küçük mikro gözeneklerin varlığı bu molekülün fiziksel adsorpsiyonu için büyük önem taşımaktadır. Mezo gözenek yapısına sahip olan malzemelerde CO₂ gazı adsorbe olamaz. Çünkü gaz hali maddenin stabil olmayan, hareketli bir halidir. Büyük gözeneklerde gazı hapsedip tutmak güçleşecek ve gaz yeniden desorbe olacaktır. Malzemenin gözenekli olması gereklığinin yanında gözeneklerin mikro gözenek özelliği taşması CO₂ adsorpsiyonu için gerekli bir fiziksel özelliktir.

Aktif karbondaki yüzey gruplarının asidik veya bazik karakterde olması adsorpsiyona etki eden önemli parametrelerden biridir. CO₂ gazının asidik özellikte bir gaz olduğu düşünülürse aktif karbona bazik özellikteki ve özellikle de azot içeren yüzey gruplarının oluşturulması adsorpsiyon miktarını arttıracaktır. Asidik bir gaz olan CO₂ ile bazik karakterli aktif karbon yüzeyi çabucak reaksiyona girecek ve adsorpsiyonun hızı ve miktarı artacaktır.

Adsorpsiyon koşulları: Aktif karbonda CO₂ adsorpsiyonu yanma işlemi sonrası baca gazı ortamında gerçekleşmektedir. Ortam koşulları 110-150 °C aralığında yüksek sıcaklık ve 1-4 bar aralığında düşük basınç koşullarıdır. Bölüm 7’de tez kapsamında yapılan adsorpsiyon deney sonuçları incelendiğinde, artan sıcaklıkla (25’ten 100°C’e) adsorpsiyon değerlerinin yarı yarıya düştüğü ve basınç arttıkça (1bar’dan 10 bar’a) adsorpsiyon değerlerinin de sürekli olarak arttığı gözlenmiştir. Endüstriyel ölçekte, aktif karbon ile CO₂ giderimi gerçekleştirildiğinde, adsorpsiyon veriminin artırılması için sistemin sıcaklığının düşürülmesi ya da basıncının artırılması gerekmektedir. Bu da uygulanacak ek sistemlerle sağlanacağı için aynı zamanda da ekstra maliyet getirecektir. Bilindiği gibi, aktif karbonda gerçekleşen CO₂ adsorpsiyonu fiziksel bir adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyon, aktif karbon yüzeyindeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşmektedir. Daha önce Bölüm 5.1’ de de bahsedildiği gibi fiziksel adsorpsiyon termodinamik olarak tersinirdir. Bu durum, düşük bir sıcaklık artışıyla kolayca CO₂’in desorbe edilip malzemenin tekrar kullanılması için kolaylık sağlamaktadır. Malzemenin rejeneratif özelliği sebebiyle tekrar kullanılabilmesi maliyetleri düşürmektedir. Baca gazının sıcaklığı ve basıncının yanında ortamda baca gazı formunda diğer gazlar da bulunmaktadır. Tipik bir güç santralinin oluşturduğu baca gazının bileşimi % 68–75 N₂, % 10–15 CO₂, % 5–10 H₂O, % 2–5 O₂ ve az miktarda da NO_x ve SO₂ içerir. Literatürde yapılan çalışmalar, ortamda bulunan su buharının aktif karbonda yapılan CO₂ adsorpsiyonunu etkilemediğini [53], SO₂’nin ise seçiciliğinin CO₂’den daha fazla olduğu için iki gazın bir arada bulunması koşulunda SO₂’nin daha çabuk adsorbe olduğunu ortaya çıkarmıştır. Baca gazı bileşiminden yanma öncesi, sırası ve sonrası teknolojilerle diğer gazları uzaklaştırdıktan sonra CO₂ adsorpsiyonunu gerçekleştirmek, bu gazların aktif karbonla etkileşimini ortadan kaldıracığı için CO₂’in adsorpsiyonunu arttıracaktır.

5.4 Aktif Karbonda CO₂ Adsorpsiyonu İle İlgili Literatür Çalışmaları

Literatürde aktif karbon kullanılarak CO₂ adsorpsiyonu prosesini inceleyen birçok çalışma mevcuttur. Yapılan çalışmalarda genellikle aktif karbonun fiziksel özelliklerinin (yüzey alanı, gözenek dağılımları ve hacimler vs.) ve adsorpsiyon koşullarının adsorpsiyona etkileri incelenmiştir.

Maroto-Valer ve çalışma arkadaşları [54] buhar kullanarak aktifleştirdikleri yüksek mikro gözenekliğe sahip antrasit ile gerçekleştirdikleri CO₂ adsorpsiyonu deneylerinde, aktifleştirilmiş antrasitin (aktif karbonun) fiziksel özellikleri ve aktivasyon koşullarının adsorpsiyona etkisinin yanında, adsorpsiyon koşulları ve aktif karbona uygulanan yüzey modifikasyonlarının etkisini araştırmışlardır. Aktivasyon süresi ve sıcaklığındaki artışla birlikte mikro gözenek yüzey alanı ve hacminde düşüş meydana gelmiş, maksimum yüzey alanı (1071 m²/g) ve gözenek hacmi (0.588 mL/g) 890 °C ve 2 saat aktivasyon koşulunda elde edilmiştir. Yüzey alanı ve adsorplanan miktar arasında lineer bir ilişkinin olmadığı belirlenmiş ve bunun sebebi olarak sadece belirli çaptaki gözeneklerin adsorpsiyonda etkili olduğu tespit edilmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon değerlerinde düşüş olduğu gözlenmiş ve aktif karbonla gerçekleştirilen CO₂ adsorpsiyonu fiziksel bir adsorpsiyon olduğu için bunun beklenen bir sonuç olduğu vurgulanmıştır. Özellikle düşük sıcaklıkta (650 °C) amonyak (NH₃) ile muamele edilerek modifiye edilen aktif karbonun yüzey alanında artış meydana geldiği, polietilenimin (PEI) impregnasyonunun ise gözenekleri bloke etmesi ve yüzeyi kaplaması sebebiyle yüzey alanında keskin düşümlere sebebiyet verdiği gözlenmiştir. Ancak, her iki modifikasyon sonucu, alkali azot yüzey gruplarının oluşması sebebiyle CO₂ adsorpsiyon miktarlarının arttığı tespit edilmiştir.

Zhang ve çalışma arkadaşları [55], yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonları CO₂ adsorpsiyon kapasitelerini arttırmak amacıyla N₂ veya H₂ atmosferinde sulu amonyak çözeltisi ile impregnasyon ve mikro dalga ışınlaması yöntemleriyle modifiye etmişlerdir. Yapılan modifikasyon işlemlerine bağlı olarak ana aktif karbona göre bazik özellikteki yüzey grupların miktarında artma, asidik özellikteki yüzey gruplarında ise azalma gözlenmiştir. En yüksek yüzey bazititesi, mikro dalga ışınlamaya maruz bırakılan örnekte saptanmıştır ve modifiye edilen tüm aktif karbonların adsorpsiyon miktarları ana aktif karbona göre artmıştır. Toplam bazik grup miktarı arttıkça adsorpsiyon miktarı da artmaktadır. Azot atmosferinde mikro dalga ışınlama yöntemiyle modifiye edilmiş numunenin, en yüksek adsorpsiyon değerine (3,75 mmol/g) ve yüzey bazititesine (0,714 mmol/g) sahip olduğu tespit edilmiştir.

Guo ve çalışma arkadaşları [56], endüstriyel aktif karbonu üç değişik yöntemle modifiye etmişler ve yapılan modifikasyon işlemleri ile fiziksel özelliklerinin

adsorpsiyona etkilerini incelemişlerdir. Endüstriyel aktif karbonun modifikasyonlarında; KOH, etilendiamin ve etanol kullanılmış ve bu kimyasal malzemeler ile impregne edilmiş numunelerin hepsinin adsorpsiyon değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Ancak, fiziksel özelliklerinin (yüzey alanı, gözenek hacmi ve mikro gözenek hacmi) adsorpsiyon kapasitelerine bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Plaza ve çalışma arkadaşları [57], fosforik asit impregnasyonu ile üretilmiş ticari aktif karbonu amin ile impregne etmişlerdir. Modifiye edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanlarında ana aktif karbona oranla keskin bir düşüşün ($1760 \text{ m}^2/\text{g}$ ' dan $90 \text{ m}^2/\text{g}$ ' a) olduğu belirlenmiştir. Ancak, adsorpsiyon kapasitelerindeki düşüşün yüzey alanında olduğu kadar keskin olmamasının sebebi, impregnasyonlar sonucu oluşturulan amin gruplarının adsorpsiyonu artırıcı özellikte olması ile açıklanmıştır.

Thote ve çalışma arkadaşları [58], bölgesel olarak düşük maliyete sahip soya fasulyesinden kimyasal aktivasyon yöntemiyle çinko klorür ve sonrasında fiziksel aktivasyonla CO_2 kullanarak azot grupları açısından zenginleştirilmiş aktif karbon üretmişler ve bu karbonların adsorpsiyon kapasiteleri ile ticari aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini karşılaştırmışlardır. Azot grupları açısından zenginleştirilmiş karbonunun yüzey alanı $811 \text{ m}^2/\text{g}$, ticari aktif karbonun ise $920 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de, hacimce %15 CO_2 içeren gaz karışımı ile gerçekleştirilen CO_2 adsorpsiyon sonuçları değerlendirildiğinde, azot grupları açısından zenginleştirilmiş karbonun adsorpsiyon değerinin ticari aktif karbonunkinden 3 kat (23 mg/g) daha fazla olduğu gözlenmiştir. Yüzey alanları birbirine yakın olmasına rağmen adsorpsiyon miktarında meydana gelen bu artışın sebebi farklı özellikteki azot gruplarının varlığıyla açıklanmıştır. FTIR sonuçları incelendiğinde; amin, imin, amid ve piridinik formlarda azot grupları tespit edilmiş ve bu azot gruplarının asidik özellikteki CO_2 'i adsorplama kapasitesini arttırdığı belirlenmiştir.

Pellerano ve çalışma arkadaşları [59], aktif karbon ve zeolitlerin farklı basınçlarda CO_2 adsorplama kapasitelerini ve adsorpsiyon sonrası rejenerasyon özelliklerini incelemişlerdir. Düşük basınçlarda zeolitlerin yüksek basınçlarda ise aktif karbonların etkin adsorbent oldukları, yüksek basınçtaki aktif karbonun rejenerasyonunun zeolitlerden daha iyi gerçekleştiği, basınç modülasyonu ile yapılan

adsorpsiyonda zeolitlerin kimyasal adsorpsiyon özelliğinden dolayı tam olarak rejenere edilemediği tespit edilmiştir. Adsorbe edici malzeme seçiminde, kullanılacak sistemin özelliklerinin göz önünde bulundurulması gerektiği vurgulanmıştır.

6 AKTİF KARBON ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE CO₂ ADSORPSİYONU İLE İLGİLİ DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Aktif Karbon Üretimi Amacıyla Gerçekleştirilen Deneyler

Hammadde olarak seçilen zeytin çekirdeği, Edremit ilçesindeki bir zeytinyağı fabrikasının yan ürünü olan pirinadan elde edilmiştir. Pirinanın içeriği: kırılmış zeytin çekirdeği, çekirdek üzerini kaplayan etli kısım ve zeytin zarından oluşmaktadır. Pirinadan zeytin çekirdeğinin ayrılması işlemi, bu çalışmanın öncesinde kimya yüksek mühendisi Hanife Akyıldız tarafından yüksek lisans tez çalışmaları esnasında gerçekleştirilmiştir [18]. Pirinadan zeytin çekirdeğinin ayrılması için 60°C'deki distile su içinde 4 saat süresince karıştırma işlemi uygulanmış ve zeytinin etli kısmının su içinde dağılması sağlanmıştır. Suyun süzülmesiyle çekirdek ve kabuk kısmı kalmıştır. Kabuklar su üzerinde yüzdürülerek çekirdeklerden ayrılmıştır ve ıslak çekirdek parçaları 1 gece boyunca 100°C'de kurutulduktan sonra aktif karbon üretiminde kullanılacak hammadde elde edilmiştir. Zeytin çekirdeğinin kısa analizi (nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon analizi) ASTM standardına göre gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Zeytin Çekirdeğinin Kısa Analiz Sonuçları [60].

| Numune | Nem, (%) | Uçucu madde, (%) | Sabit karbon, (%) | Kül, (%) |
|------------------|----------|------------------|-------------------|----------|
| Zeytin çekirdeği | 6,49 | 75,02 | 18,34 | 0,15 |

Zeytin çekirdeği için uygulanacak kimyasal aktivasyon işlemi, elde edilen zeytin çekirdeğinin %35 ve %50'lik fosforik asit çözeltileri ile 4 saat boyunca 80°C'ye ayarlanmış su banyosunda karıştırılmasıyla sağlanmıştır. H₃PO₄ çözeltisi Merck marka %85'lik orto-fosforik asitten seyreltilerek hazırlanmıştır. Her 1 g zeytin çekirdeği için 2 ml %35 ve %50'lik fosforik asit çözeltileri kullanılmıştır. Su banyosunda karıştırmanın ardından elde edilen siyah renkli malzeme havalandırılmalı etüvde 110°C' de 12 saat kurutulmuş ve hava almayacak şekilde kapalı bir şişeye

alınmıştır. Fosforik asit emdirilmiş numunenin ısı işleme sabit yatakta gerçekleştirilmiştir. Boru fırına yerleştirilen quartz cam reaktör içine gaz geçişini engellemeyecek şekilde yayılan %50'lik fosforik asit emdirilmiş zeytin çekirdeği 400°C'de 120 dakika ve 500°C'de 60 dakika; %35'lik fosforik asit emdirilmiş zeytin çekirdeği ise 400°C'de 2 saat tutulmuş ve sırasıyla AC-50-400-2, AC-50-500-1 ve AC-35-400-2 adı verilen aktif karbon numuneleri üretilmiştir. Adlandırmalarda yer alan ilk kısımdaki AC ifadesi "Aktif karbon"u, ikinci kısım fosforik asit derişimini (ağırlıkça), üçüncü kısım aktivasyon sıcaklığını ve son kısım aktivasyon süresini (saat) temsil etmektedir. Boru fırının istenilen sıcaklığa çıkış hızı 5°C/dk olarak ayarlanmış ve inert atmosferin sağlanması amacıyla 300 ml/dk akış hızıyla azot gazı sisteme beslenmiştir. Bu işlem öncesinde boru fırın iç çeperindeki sıcaklık değerlerinin merkez ve ısıtma bölgesi içinde dağılımı K tipi termokupl ile ölçülmüş ve sıcaklık ayarlaması ile numunenin yerleştirileceği bölgenin uzunluğu bu ölçümler yapılarak belirlenmiştir. Elde edilen aktif karbondan fosforik asidin giderilmesi için sıcak distile su kullanılmıştır. Süzüntü suyunun pH değeri distile suyunkiyle aynı değere ulaşana kadar bu işleme devam edilmiş ve daha sonra aktif karbon istenen tane boyutuna getirilmiştir. Ancak tane boyutu küçültüldüğünde iç bölgeye nüfuz eden asidin tekrar yıkanması gerekmiştir. Büyük taneciklere uygulanan işlem ince taneler üzerinde de yinelenmiş, pH değeri istenen değere ulaşana kadar distile su ile yıkama işlemine devam edilmiştir. Metal eklenerek iyileştirilen numunelerde literatürde daha önce kullanılan tane boyutlarından yola çıkılarak 125-250 mikron aralığı denenmiştir.



Şekil 6.1 Hammadde olarak kullanılan zeytin çekirdekleri (üst), aktif karbon (sol alt) ve impregne edilmiş karbon (sağ alt).

6.2 Aktif Karbon Yüzey Modifikasyonları

Kullanım amaçlarına bağlı olarak istenilen özellikteki aktif karbonların hazırlanması, aktif karbona uygulanan çeşitli yöntemlerle sağlanabilmektedir. Aktif karbonda CO₂ adsorpsiyonu için en önemli parametreler; yüksek yüzey alanı ve mikro gözenek ile bazik özellikteki yüzey grupların varlığıdır. Bu amaçla; aktif karbon numuneleri ısıtma işlemi, HNO₃ (nitrik asit) ile reflux ve metal ilavesi olmak üzere 3 farklı yüzey modifikasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Üretilen aktif karbonun yüzey alanının ve özellikle mikro gözenekliliğin CO₂ adsorpsiyonunda önemli rol oynadığı dikkate alınarak; 3 farklı koşulda üretilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümleri yapılmış ve Çizelge 6.2’de görüldüğü gibi BET yüzey alanı ile mikro gözenek hacmi en yüksek olan AC-50-400-2 numunesine yüzey modifikasyonların yapılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 6.2 Aktif Karbon Numunelerinin BET Yüzey Alanları.

| Numune Adı | AC-50-400-2 | AC-50-500-1 | AC-35-400-2 |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Yüzey Alanı (m ² /g) | 1734,77 | 1646,48 | 1615,15 |

6.2.1 Isıl İşlem

Yaklaşık 1,5 g AC-50-400-2 numunesi quartz reaktör içerisine yerleştirilmiş ve inert gaz olarak 300 ml/dk akış hızına sahip N₂ gazı kullanılmıştır. Isıl işlem sıcaklıkları, literatürde yapılan çalışmalar [61] göz önünde bulundurularak 650 ve 850 °C olarak seçilmiştir. 10 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtma işlemi tamamlandıktan sonra 1 saat boyunca o sıcaklıkta aktif karbon numunesi bekletilmiştir. Üretilen numuneler AC-50-400-2-650-1 ve AC-50-400-2-850-1 olarak adlandırılmıştır.

6.2.2 Nitrik Asit (HNO₃) ile Reflux

Yaklaşık 2g AC-50-400-2 numunesi ağırlıkça %50 nitrik asit çözeltisi ile karıştırılarak 90 °C’ de 4 saat boyunca reflux işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonrası numuneler sıcak distile su ile yıkanmış ve süzgeç kâğıdından geçen suyun pH değeri distile su ile aynı oluncaya kadar yıkama işlemine devam edilmiştir. Yıkanan numuneler 110 °C’ deki etüvde gece boyunca kurutulmuşlardır. Kurutma işleminden

sonra numune boru fırına yerleştirilerek 300ml/dk akış hızına sahip N₂ ortamında, 10 °C/dk ısıtma hızı ile 850 °C' ye kadar ısıtıldıktan sonra aynı sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir [61]. Üretilen numune AC50-400-2-ref%50wt-850-1 olarak adlandırılmıştır.

6.2.3 Metal İlavesi

Üretilen aktif karbon numunelerinin karbon dioksit tutma kapasitelerini artırmak için numunelere metal ilavesi yapılmıştır. Metal olarak vanadyum, demir ve bakır kullanılmıştır. 125-250 mikron tane boyut aralığındaki AC-50-400-2 aktif karbon numunesine her metal için farklı oranlarda ilave yapılmıştır.

Metal ilavesi işleminde Merck marka %Fe(NO₃)₃ * 9H₂O; %Cu(NO₃)₂ *3H₂O ve V₂O₅ kullanılmıştır. Çözeltilerin ağırlıkça % 0,5, % 1 ve %2 bakır; %1,%2 ve %4 vanadyum ile %2, %4 ve %5 oranında demir içermesi dikkate alınarak; bakır nitrat eklenirken 1 g aktif karbon için 10 ml distile su, vanadyum pentaoksit eklenirken 1 g aktif karbon için 10 ml oksalik asit çözeltisi eklenmiştir [62]. Bakır nitrat+su+aktif karbon karışımı 70 °C' ye ayarlanmış karıştırılmalı su banyosuna yerleştirilirken, vanadyum penta oksit ile oksalik asit aktif karbon eklenmeden yerleştirilmiş ve karışımın rengi berrak açık kahveden maviye döndükten sonra üzerine aktif karbon ilave edilmiş ve karıştırma işlemine devam edilmiştir. Gözenek hacmi doldurma yöntemine (pore volume impregnation method) göre karıştırma işlemi sıvı fazın tamamı buharlaşmaya kadar sürdürülmüştür [63]. Elde edilen aktif karbon metal karışımına; metal nitratların metal oksitlere dönüşmesi için ısı işlemi yapılmıştır. Isıl işlem 400 °C sıcaklıktaki fırın içine seramik kayıkçıklarla konulan metal-aktif karbon karışımlarının azot atmosferinde 4 saat kalmasıyla gerçekleştirilmiştir. Isıl işlemden sonra oda sıcaklığına inert gaz atmosferinde soğutulan numuneler fırından alınarak adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmaya hazır hale gelmiştir [60].

6.3 Malzeme Karakterizasyonu

6.3.1 Yüzey Alanı Ölçümleri ve Gözenek Yapısının Belirlenmesi

Granül veya toz halindeki gözenekli katıların yüzey alanı, numunenin üzerinde tek tabaka moleküller halinde adsorplanan gaz miktarı ölçülerek bulunmaktadır. Elde edilen bütün numunelerin BET yüzey alanları, Quantachrome marka, Autosorb-1 model adsorpsiyon cihazında 77 K 'de N₂ gazı kullanılarak ölçülmüştür.

Gazların adsorpsiyon işlemi şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Yaklaşık 0,1 – 0,2 gram numune, cam hücre içerisinde 300 °C sıcaklığında ve 10^{-3} mmHg vakum altında gece boyunca degaz işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra –196 °C’de azot gazı kullanılarak uygun adsorpsiyon ve desorpsiyon kademelerini içeren ölçüm programı uygulanmış ve işlem tamamlanmıştır. Adsorpsiyon sonucunda elde edilen P/P_0 değerlerine karşın, adsorplanan gazın miktarı n (mmol) değerlerinden yararlanılarak ve Bölüm 4.3’ te anlatılan adsorpsiyon izotermelerini ifade eden eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. BET yöntemine göre yüzey alanları hesaplandıktan sonra elde edilen P/P_0 değerlerine karşılık adsorplanan gaz miktarı değerleri NOVA WIN 2 programına aktarılmıştır. NOVA WIN 2 programından elde edilen değerler Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Reha YAVUZ tarafından Excel’de hazırlanmış, hesaplamalar için gerekli bağıntıların yer aldığı programda kullanılarak numunelerin D-R yöntemine göre mikro gözenek hacmi (cc/g), mikro gözenek yüzey alanı (m^2/g) ve ortalama gözenek genişliği (A) değerleri hesaplanmıştır. Toplam gözenek hacmi (cc/g) ve ortalama gözenek boyutları (A) da belirlenmiştir.

6.3.2 FTIR ile Yüzey Fonksiyonel Grupların Belirlenmesi

Hammadde, impregne edilmiş hammadde ile aktive ve modifiye edilmiş aktif karbon numunelerin içerdikleri fonksiyonel grupların ve maruz kaldıkları süreçlerde değişimlerinin belirlenmesi amacıyla, FTIR çekimleri $650-400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında Perkin Elmer marka Spectrum One Model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm işlemi, numuneler toz haline getirildikten sonra, neminin uzaklaştırılması için 5 saat süreyle 100° C deki etüvde kurutulması işlemi takiben, peletleme işlemi yapılmaksızın gerçekleştirilmiştir. Ölçümde scan sayısı 4 alınmış ve her ölçümden önce "background" çekimi yapılmıştır. Böylece, ölçüm ortamından gelebilecek olası hatalar engellenmiştir. $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında belirlenen absorbans değerleri ve literatürde bunlara karşılık gelen gruplar tespit edilerek, numunelerin fonksiyonel grup ve değişimleri belirlenmiştir.

6.3.3 Gözenek Yapısının SEM Yöntemiyle İncelenmesi

Yüzey modifikasyonu yapılmadan önce ve yapıldıktan sonra elde edilen bazı numunelerin, SEM görüntüleri 500, 1500 ve 3000 büyütme oranları için Jeol marka JSM-T330 model cihaz kullanılarak belirlenmiş ve meydana gelen gözenek yapıları görüntülü olarak elde edilmiştir.

6.4 CO₂ Adsorpsiyon Deneyleri

Üretilen aktif karbon numunelerinin CO₂ tutma kapasiteleri volumetrik yöntemle göre HPVA-100 (TA Instrument) model gaz adsorpsiyon cihazında belirlenmiştir. Adsorpsiyon için yaklaşık 120 mg numune sızdırmaz bir hücre içine yerleştirilmiş, gece boyunca azot gazı kullanılarak 300 °C’ de degaz işlemine tabi tutulmuştur. Degaz işlemi sonrası numunelere, belirlenen adsorpsiyon sıcaklığında ve 1-10 bar basınç aralığında, uygun adsorpsiyon ve desorpsiyon kademelerini içeren ölçüm programı uygulanmıştır. Sıcaklığın adsorpsiyona olan etkisinin belirlenmesi amacıyla öncelikle AC-50-400-2 numunesinin 25, 50 ve 100° C’deki CO₂ adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş ve en uygun adsorpsiyon sıcaklığı (25 °C) belirlenmiştir. Modifikasyon işlemi yapılan aktif karbon numunelerinin CO₂ adsorpsiyonu 25 °C’ de ve 1-10 bar basınç aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Bölüm 7’de değerlendirilmiştir.

7 SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Hammadde olarak zeytin çekirdeği, aktive edici madde olarak H_3PO_4 kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretilen aktif karbonun CO_2 adsorpsiyon davranımı incelenmiş, aktif karbonun yüzey alanı ve gözenekliliğinin, yapılan modifikasyon işlemlerinin, adsorpsiyon sıcaklık ve basıncının adsorpsiyonu nasıl etkilediği belirlenmeye çalışılmıştır.

7.1 Aktif Karbonun Fiziksel Özelliklerinin CO_2 Adsorpsiyonuna Etkisi

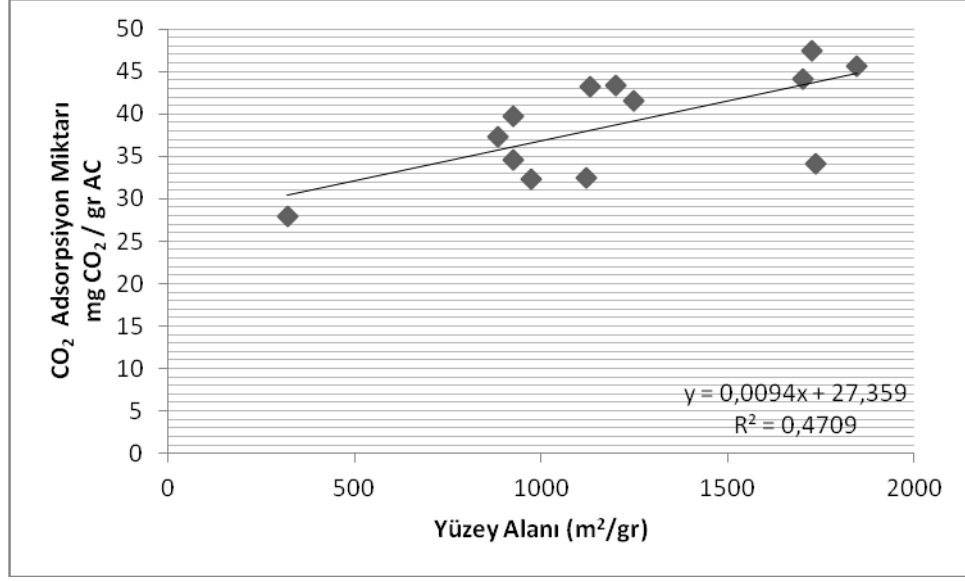
CO_2 adsorpsiyonuna etki eden önemli parametrelerden biri, aktif karbonun fiziksel özellikleri (yüzey alanı, mikro gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi) dir. Ayrıca, aktif karbonun içerdiği yüzey fonksiyonel gruplar da, özellikle azot içeren bazik özellikteki gruplar, adsorpsiyonda önemli rol oynamaktadır. Yapısal ve fonksiyonel özelliklerin birleşik etkisi aktif karbon numunelerinin CO_2 adsorpsiyonunu etkilemektedir. Adsorplanan madde molekülüne benzer büyüklüğe sahip küçük gözeneklerin adsorpsiyon kuvvetlerini arttırmak suretiyle adsorpsiyon potansiyelinin artışına sebep olduğu iyi bilinmektedir. CO_2 'in moleküler büyüklüğü yaklaşık 0,323 nm olduğundan, karbon yapısında 0,8 nm' den küçük gözeneklerin varlığı bu molekülün fiziksel adsorpsiyonu için büyük önem taşımaktadır. Böyle gözeneklerin varlığının CO_2 giderimi prosesindeki önemi literatürde de vurgulanmıştır [60].

Fosforik asit kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilmiş aktif karbon numunelerinin fiziksel özellikleri ve CO_2 adsorpsiyon değerleri Çizelge 7.1' de görülmektedir. Kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretilen aktif karbonlar genellikle mikro gözenek yapısına sahiptirler ve gaz adsorpsiyon uygulamalarında kullanılmaktadırlar.

Çizelge 7.1 Aktif karbon numunelerinin fiziksel özellikleri ve CO₂ adsorpsiyon değerleri.

| Numune | Adsorpsiyon miktarı (25 °C ve 10 bar) (mg CO ₂ /g adsorbent) | BET yüzey alanı (m ² /g) | Mikro gözenek hacmi (cc/g) | Mikro gözenek yüzey alanı (m ² /g) |
|--------------------------------|---|---|----------------------------------|---|
| AC-50-400-2 | 34,17 | 1734,77 | 0,806 | 2267,43 |
| AC-50-400-2-650-1 | 45,63 | 1846,45 | 0,901 | 2534,94 |
| AC-50-400-2-850-1 | 43,31 | 1201,40 | 0,578 | 1625,35 |
| AC-50-400-2- ref%50wt-850-1 | 27,89 | 319,41 | 0,144 | 404,97 |
| Cu 0,5 %wt | 44,13 | 1702,05 | 0,805 | 2265,12 |
| Cu 1%wt | 41,50 | 1248,23 | 0,626 | 1761,00 |
| Cu 2%wt | 47,41 | 1723,75 | 0,822 | 2313,01 |
| V 1%wt | 32,54 | 1120,58 | 0,524 | 1473,98 |
| V 2%wt | 34,65 | 926,30 | 0,446 | 1253,75 |
| V 4%wt | 39,76 | 924,99 | 0,433 | 1218,08 |
| Fe 2%wt | 43,22 | 1130,15 | 0,521 | 1465,54 |
| Fe 4%wt | 37,33 | 885,03 | 0,403 | 1134,97 |
| Fe 5%wt | 32,38 | 972,71 | 0,434 | 1221,52 |

Aktif karbon için önemli bir özellik, sahip olduğu yüzey alanıdır. Genel olarak adsorpsiyon kapasitesinin numunelerin yüzey alanı arttıkça artması beklenmektedir. Çünkü gözenekler arttıkça CO₂ depolanması için daha fazla alan olacağı düşünülebilir. Şekil 7.1 CO₂ adsorpsiyonu ile BET yüzey alanı değerleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir.



Şekil 7.1 Değişik yöntemlerle üretilen aktif karbon numunelerinin CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri ile BET yüzey alanları arasındaki ilişki.

Şekil 7.1 incelendiğinde, aktif karbon numunelerinin yüzey alanı arttıkça adsorpladıkları CO₂ miktarının da genel olarak arttığı ve aralarında doğrusal bir ilişkinin olduğu görülmektedir. Aktif karbon numunelerinin yüzey alanları ile CO₂ adsorplama kapasiteleri arasındaki ilişki aşağıdaki ampirik eşitlik ile ifade edilebilmektedir.

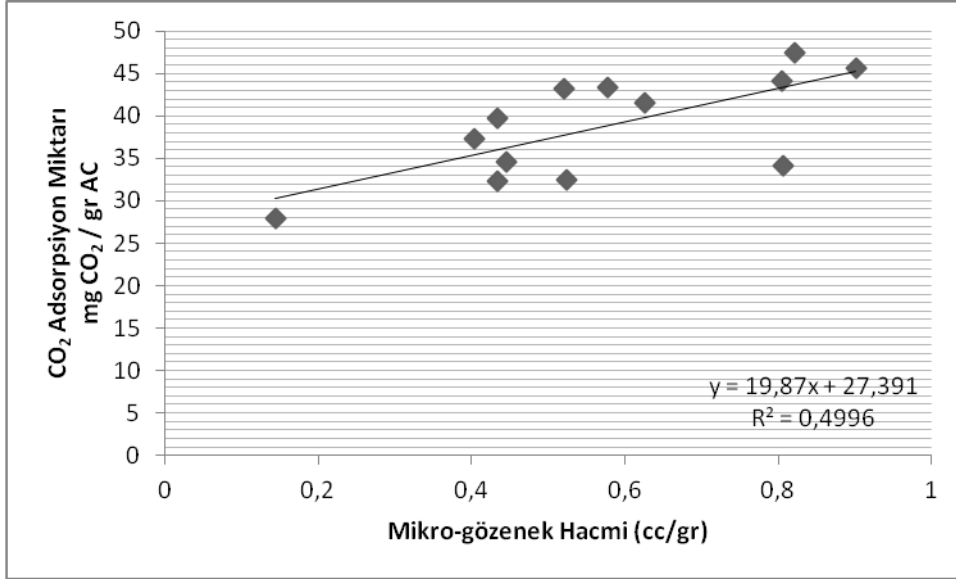
$$A = 0,0094 * SA + 27,359 \quad (7.1)$$

A: adsorpsiyon miktarı (mg CO₂/ g AC), SA: yüzey alanı (m²/g)

Gaz adsorpsiyonunda, özellikle mikro gözenek hacminin önemli etkisi vardır [60]. Aktif karbon numunelerinin mikro gözenek hacimleri ile CO₂ adsorpsiyon miktarları arasındaki ilişki Şekil 7.2' de verilmiştir. Mikro gözenek hacmi ile CO₂ adsorpsiyon miktarı arasındaki ilişki aşağıdaki ampirik eşitlik ile ifade edilebilmektedir.

$$A = 19,87 * MPV + 27,391 \quad (7.2)$$

A: adsorpsiyon miktarı (mg CO₂/ g AC), MPV: mikro gözenek hacmi (cc/g)

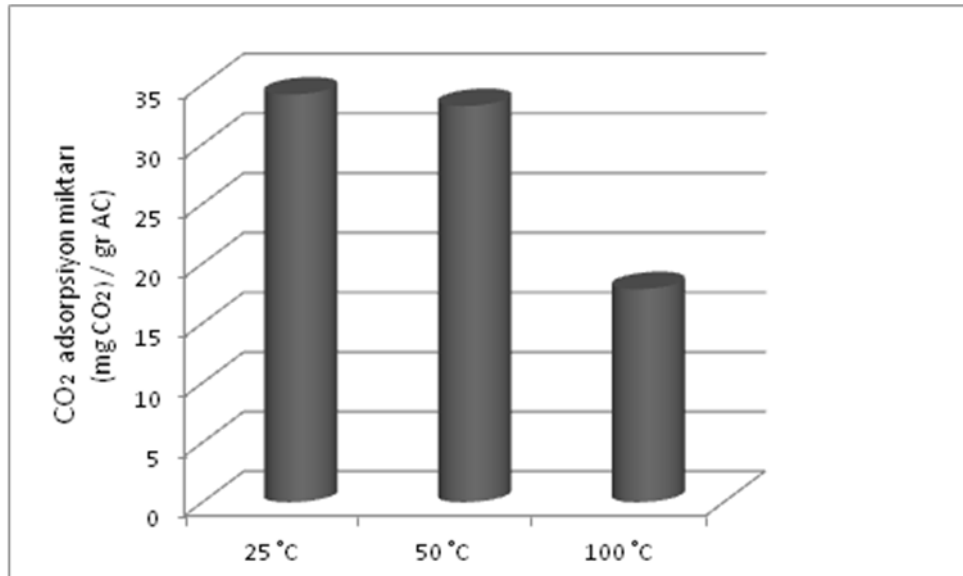


Şekil 7.2 Değişik yöntemlerle üretilen aktif karbon numunelerinin CO₂ adsorplama kapasiteleri ile Mikro gözenek hacimleri arasındaki ilişki.

Aktif karbon numunelerinin yüzey alanları ve mikro gözenek hacimleri ile CO₂ adsorplama kapasiteleri karşılaştırıldıklarında, mikro gözenek hacminin ve BET yüzey alanlarının bir etkiye sahip olduğu ancak bazı numunelerde yüzey alanı küçülmesine rağmen adsorpsiyon miktarının arttığı bu nedenle asıl önemli etkinin yapılan modifikasyonların oluşturduğu etkiler olduğu görülmektedir. Yani yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi değerleri ile adsorpsiyon miktarları arasında lineer bir ilişki olup, genellikle artan yüzey alanı ve mikro gözenek hacimleri adsorpsiyon miktarını arttırmaktadır. Fakat bu artış her zaman gözlenmez. Bu da bize adsorpsiyondaki tek etkenin aktif karbonun fiziksel özellikleri olmadığını gösterir. Çizelge 7.1 incelendiğinde; Cu 2%wt kodlu numunenin yüzey alanının (1723,75 m²/g) aktif karbona göre düşük olduğu fakat adsorpsiyon miktarının (47,41 mg CO₂/g AC) aktif karbondakinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebi, aktif karbona göre mikro gözenek hacminin (0,822 cc/g) yüksek olması olarak açıklanabilir. V 4%wt kodlu numune incelendiğinde ise aktif karbona göre daha düşük yüzey alanı ve mikro gözenek hacmine sahip olmasına rağmen adsorpsiyon miktarındaki artışın sebebinin, vanadyumun yüksek katalitik etkisi olduğu söylenebilir.

7.2 Adsorpsiyon Sıcaklığının CO₂ Adsorpsiyonuna Etkisi

CO₂ adsorpsiyonuna etki eden bir diğer etken sıcaklıktır. Sıcaklığın CO₂ adsorpsiyonuna etkisini belirlemek amacıyla AC-50-400-2 numunesi kullanılmış ve adsorpsiyon 25, 50 ve 100 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.3 verilmiştir. Şekil 7.3 incelendiğinde, 25 °C’ deki adsorpsiyon miktarının 100 °C’ dekinden yaklaşık olarak 2 kat daha fazla olduğu (34,1 mg-CO₂/g-adsorbent’ e karşılık 17,8 mg-CO₂/g-adsorbent) ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Aslında bu sonuç fiziksel bir adsorpsiyon prosesi için beklenen bir sonuçtur. Artan sıcaklıkla birlikte moleküler difüzyon oranı ve yüzey adsorpsiyon enerjisi de artmaktadır. Malzeme içerisinde adsorplanmış olan gaz kararlı halini yitirerek desorbe olmakta ve bu da adsorpsiyon miktarının düşmesine sebep olmaktadır. Tipik baca gazı sıcaklıklarının 100-150 °C civarlarında olduğu düşünülürse, baca gazından CO₂’i gidermek için kullanılacak aktif karbonların yüksek sıcaklıklardaki (100-150 °C) adsorplama kapasitelerinin artırılması gerekmektedir [54].

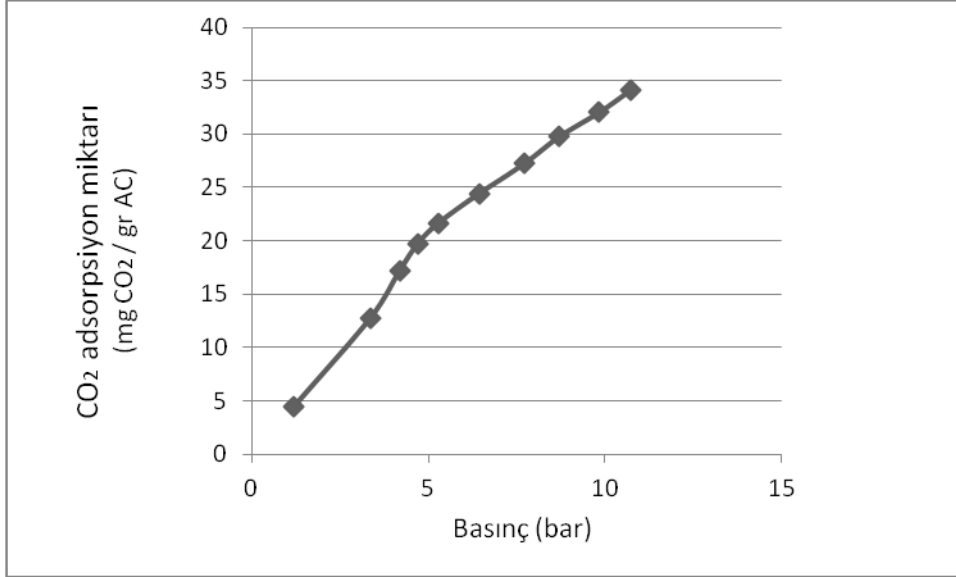


Şekil 7.3 Adsorpsiyon sıcaklığının CO₂ adsorpsiyonuna etkisi.

7.3 Adsorpsiyon Basıncının CO₂ Adsorpsiyonuna Etkisi

CO₂ adsorpsiyonuna etki eden önemli parametrelerden birisi de basınçtır. Şekil 7.4’te AC-50-400-2 kodlu aktif karbon numunesinin 25 °C’ de, 1-10 bar basınç aralığındaki CO₂ adsorpsiyon miktarları görülmektedir. Şekil 7.4 incelendiğinde, basınç arttıkça

adsorplanan CO₂ miktarı da artmaktadır. Örneğin, 1, 5 ve 10 bar basınçlarda adsorplanan miktarlar sırasıyla 4,41, 21,68 ve 34,17 mg CO₂/gr aktif karbon olarak bulunmuştur. Literatürde yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar gözlenmiştir [55,56, 59,64].



Şekil 7.4 Adsorpsiyon basıncının CO₂ adsorpsiyonuna etkisi.

7.4 Aktif Karbon Yüzey Modifikasyonlarının CO₂ Adsorpsiyonuna Etkisi

7.4.1 Isıl İşlem

AC-50-400-2 numunesine 650 ve 850 °C sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmış ve elde edilen numunelerin CO₂ adsorpsiyon sonuçları Çizelge 7.2’de verilmiştir. Çizelge 7.2 incelendiğinde, ısıl işlem aktif karbonun adsorpsiyon miktarını arttırmaktadır. Fakat ısıl işlem sıcaklığını artmasıyla adsorplanan CO₂ miktarı düşmüştür. 650 °C’ de ısıl işlem uygulanan aktif karbonun (AC-50-400-2-650-1) BET yüzey alanı, mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek yüzey alanı, AC-50-400-2 kodlu aktif karbon ve 850 °C’ de ısıl işlem uygulanmış (AC-50-400-2-850-1) numunelerinden daha büyüktür. AC-50-400-2-650-1 numunesinin adsorpsiyon değerinin daha yüksek olmasının sebebi, numunenin sahip olduğu uygun gözenek yapısı, yüksek yüzey alanı, mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek yüzey alanı olarak açıklanabilir. Ancak, 850 °C’ de işlem gören AC-50-400-2-850-1 numunesi, AC-50-400-2 kodlu aktif karbona göre daha düşük yüzey alanı, mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek yüzey alanına sahip olmasına rağmen adsorpsiyon miktarı daha yüksektir. Bu bulgular, aktif karbonun fiziksel özelliklerinin CO₂ adsorpsiyonunda tek etken

olmadığını, yapılan modifikasyonlar sonucu oluşturulan yüzey gruplarının yani aktif karbonun kimyasal özelliklerinin de adsorpsiyonda etkin olduğunu ve özellikle bu etkinin fiziksel özelliklerden de daha fazla olduğunu göstermektedir [54].

Çizelge 7.2 Aktif karbon ve ısıtılmış aktif karbon numunelerinin fiziksel özellikleri

| Numune | Adsorpsiyon miktarı (25 °C ve 10 bar) (mg CO ₂ / g adsorbent) | BET yüzey alanı (m ² /g) | Mikro gözenek hacmi (cc/g) | Mikro gözenek yüzey alanı (m ² /g) |
|-------------------|--|---|----------------------------------|---|
| AC-50-400-2 | 34,17 | 1734,77 | 0,806 | 2267,43 |
| AC-50-400-2-650-1 | 45,63 | 1846,45 | 0,901 | 2534,94 |
| AC-50-400-2-850-1 | 43,31 | 1201,40 | 0,578 | 1625,35 |

7.4.2 Nitrik Asit (HNO₃) ile Reflux

AC-50-400-2 numunesi ağırlıkça %50 nitrik asit çözeltisi ile karıştırılarak 90 °C' de 4 saat boyunca reflux işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen numunelerin CO₂ adsorpsiyon sonuçları Çizelge 7.3'de verilmiştir. Çizelge 7.3 incelendiğinde, ağırlıkça % 50' lik HNO₃ ile muamele edilmiş AC50-400-2-ref%50wt-850-1 kodlu aktif karbon numunesinin yüzey alanı, mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek yüzey alanlarının AC-50-400-2 kodlu aktif karbon numunesine oranla oldukça düşük olduğu görülmektedir. Literatür çalışmalarında, nitrik asitle reflux işleminin gözenek yapısını tahrip eden ve karbon yapısının mikro gözeneklerini bloke eden bir işlem olduğu belirtilmektedir [64]. Ancak bu işlemin amacının, karbon yüzeyindeki bazik özellikli yüzey fonksiyonel gruplarını artırarak CO₂ adsorpsiyonunu arttırmak olduğu da vurgulanmıştır [61]. Literatür çalışmasında bazik özellikli gruplar artarak CO₂ adsorpsiyonunda da artış gözlenmiş olmasına rağmen, tez çalışması kapsamında yapmış olduğumuz yüzey modifikasyonu, adsorpsiyon miktarını arttırmada yetersiz kalmıştır. Bunun sebebi işlem sonrasında gözeneklerin tıkanması ve üretilen bazik içerikli yüzey gruplarının yetersiz kalması veya hiç oluşturulamaması olarak açıklanabilir. Ancak yine de fiziksel özelliklerin değerlerinde meydana gelen keskin düşüşün adsorpsiyonda keskin olarak gözlenmemesi, adsorpsiyonu arttırıcı özellikteki grupların oluşmasından kaynaklanmış olabilir.

Çizelge 7.3 Aktif karbon ve HNO₃ (Nitrik asit) ile reflux işlemi uygulanmış aktif karbon numunelerinin fiziksel özellikleri.

| Numune | Adsorpsiyon miktarı (25 °C ve 10 bar) (mg CO ₂ / g adsorbent) | BET yüzey alanı (m ² /g) | Mikro gözenek hacmi (cc/g) | Mikro gözenek yüzey alanı (m ² /g) |
|-------------------------------|---|--|-------------------------------------|--|
| AC-50-400-2 | 34,17 | 1734,77 | 0,806 | 2267,43 |
| AC50-400-2-ref%50wt- 850-1 | 27,89 | 319,41 | 0,144 | 404,97 |

7.4.3 Metal İlavesi

Karbon dioksit adsorpsiyonuna etki eden önemli parametrelerden birisi de aktif karbonun içerdiği metallerdir. Yaygın olarak kullanılan metaller; vanadyum (V), bakır (Cu), demir (Fe), nikel (Ni), titanyum (Ti), mangan (Mn), baryum (Ba), kurşun (Pb), kobalt (Co) ve magnezyum (Mg)'dir. Literatürde bu konuda yapılan çalışmalar incelendiğinde eklenen metal miktarlarının ağırlıkça %0,1-10 metal/AC aralığında değiştiği belirlenmiştir. Tez çalışması kapsamında AC-50-400-2 numunesine vanadyum, bakır ve demir metalleri ilave edilmiştir.

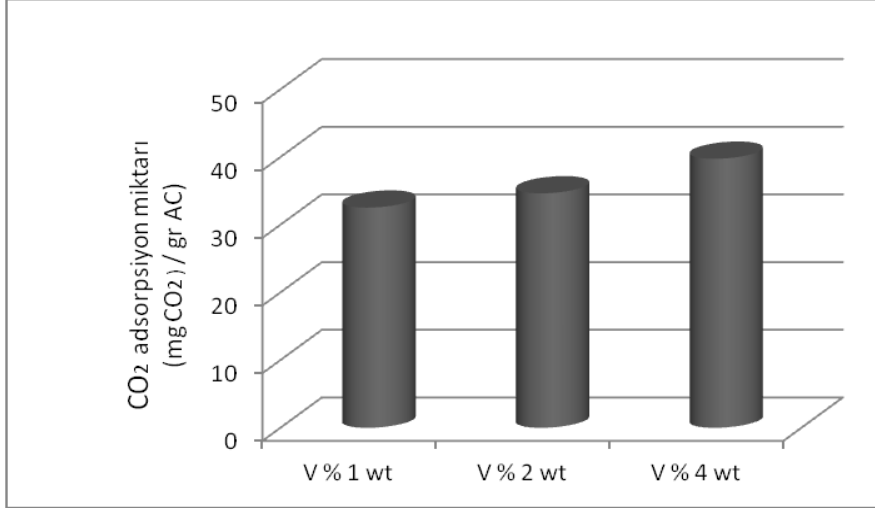
Çizelge 7.4'de, AC-50-400-2 kodlu aktif karbon numunesi ile metal ilavesi yapılan numunelerin fiziksel özellikleri ve CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri görülmektedir. Çizelge 7.4 incelendiğinde, metal ilavesi ile numunelerin yüzey alanları, mikro gözenek hacimleri ve mikro gözenek yüzey alanları azalmaktadır. Bu azalmanın sebebi, eklenen metallerin gözeneklerde konumlanması ve impregnasyon yönteminin gözenekleri tıkayarak adsorpsiyon için yer bırakmaması olarak açıklanabilir [65]. Fiziksel özelliklerdeki bu azalma, adsorpsiyon kapasitelerinde de bir düşüşe neden olacağı gibi eklenmiş olan metallerin katalitik etkilerinden dolayı adsorpsiyon kapasitelerini arttırması da beklenebilir. Çizelge 7.4'deki adsorpsiyon sonuçları incelendiğinde, Fe 5%wt ve V 1%wt örnekleri hariç, tüm metal eklenmiş örneklerde CO₂ adsorpsiyon miktarlarının arttığı gözlenmiştir.

Çizelge 7.4 Aktif karbon ve metal ilave edilmiş aktif karbon numunelerinin fiziksel özellikleri.

| Numune | Adsorpsiyon miktarı (25 °C ve 10 bar) (mg CO ₂ / g adsorbent) | BET yüzey alanı (m ² /g) | Mikro gözenek hacmi (cc/g) | Mikro gözenek yüzey alanı (m ² /g) |
|-------------|---|---|----------------------------------|---|
| AC-50-400-2 | 34,17 | 1734,77 | 0,806 | 2267,43 |
| Cu 0,5 % wt | 44,13 | 1702,05 | 0,805 | 2265,12 |
| Cu 1% wt | 41,50 | 1248,23 | 0,626 | 1761,00 |
| Cu 2% wt | 47,41 | 1723,75 | 0,822 | 2313,01 |
| V 1% wt | 32,54 | 1120,58 | 0,524 | 1473,98 |
| V 2% wt | 34,65 | 926,30 | 0,446 | 1253,75 |
| V 4% wt | 39,76 | 924,99 | 0,433 | 1218,08 |
| Fe 2% wt | 43,22 | 1130,15 | 0,521 | 1465,54 |
| Fe 4% wt | 37,33 | 885,03 | 0,403 | 1134,97 |
| Fe 5% wt | 32,38 | 972,71 | 0,434 | 1221,52 |

7.4.3.1 Vanadyum Etkisi

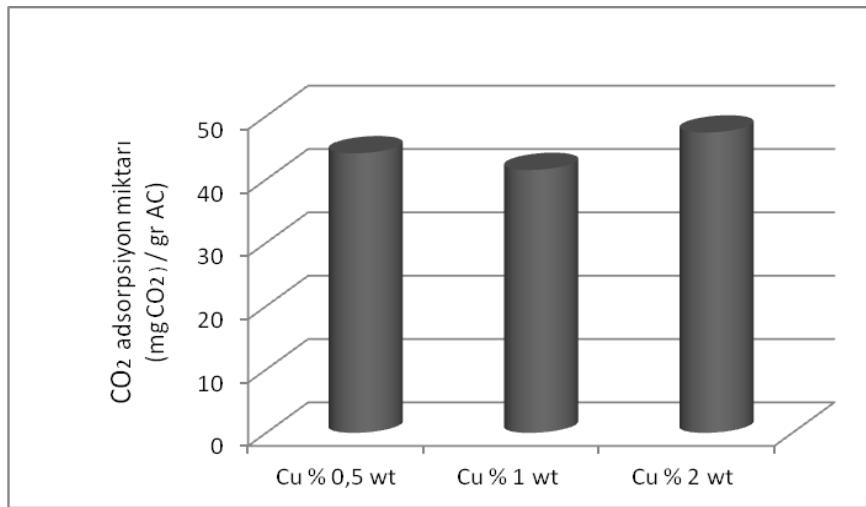
Vanadyum metalinin CO₂ adsorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla, AC-50-400-2 numunesine ağırlıkça %1, %2 ve %4 oranında vanadyum metali ilave edilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 7.4 ve Şekil 7.5’de verilmiştir. Şekil 7.5 incelendiğinde, ağırlıkça %2 ve %4’lük vanadyum ilavelerinin adsorpsiyon miktarını az da olsa arttırdığı görülmektedir. Fiziksel özelliklerdeki değer kaybına rağmen adsorpsiyon değerlerinin az da olsa artması, fiziksel özelliklerindeki azalmanın adsorpsiyona yapabileceği muhtemel olumsuzluğun vanadyumun katalitik etkisi tarafından önlendiğini göstermektedir.



Şekil 7.5 Vanadyum ilavesinin CO₂ adsorpsiyonuna etkisi.

7.4.3.2 Bakır Etkisi

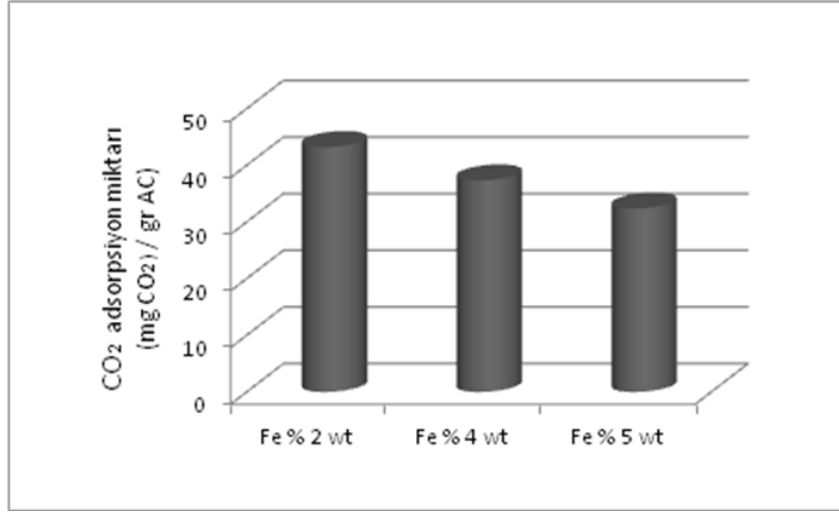
Bakır metalinin CO₂ adsorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla, AC-50-400-2 numunesine ağırlıkça %0,5, %1 ve %2 oranında bakır metali ilave edilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 7.4 ve Şekil 7.6'da verilmiştir. Şekil 7.6 incelendiğinde, en yüksek CO₂ adsorpsiyonunun %2 oranında bakır metali ilave edilmiş numunede olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, diğer bakır metali eklenmiş numunelere göre sahip olduğu yüksek yüzey alanı ve özellikle de yüksek mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek yüzey alanı ile açıklanabilir. AC-50-400-2 kodlu aktif karbon numunesinin fiziksel özellikleri daha yüksek olmasına rağmen bakır metali ilave edilmiş numunelerin adsorpsiyonunun yüksek olması, bakırın sahip olduğu katalitik etkisi ile adsorpsiyon miktarını arttırdığı olarak açıklanabilir.



Şekil 7.6 Bakır ilavesinin CO₂ adsorpsiyonuna etkisi.

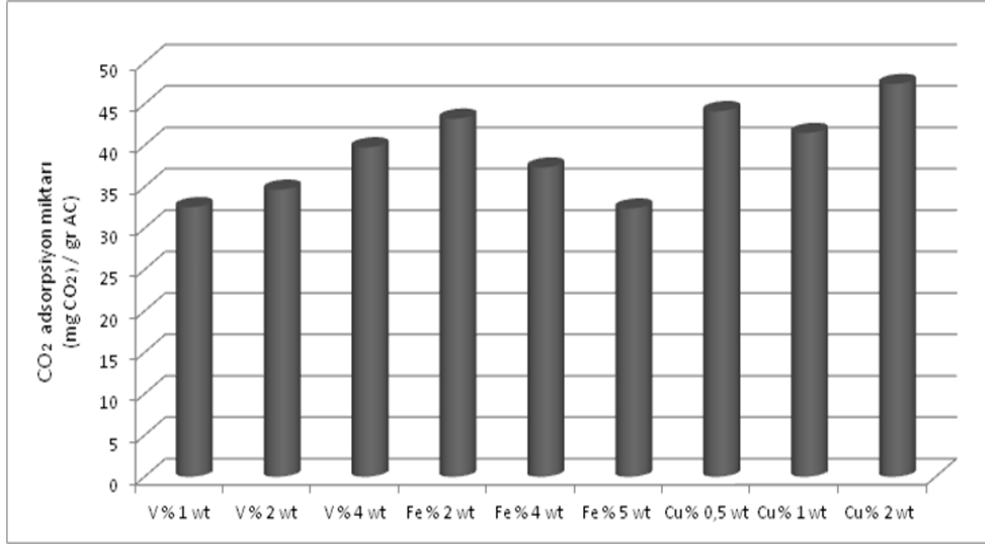
7.4.3.3 Demir Etkisi

Demir metalinin CO₂ adsorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla, AC-50-400-2 numunesine ağırlıkça %2, %4 ve %5 oranında demir ilave edilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 7.4 ve Şekil 7.7’de verilmiştir. Şekil 7.7 incelendiğinde, ilave edilen demir oranı arttıkça adsorplanan CO₂ miktarında azalış gözlenmesine rağmen AC-50-400-2 kodlu aktif karbona göre adsorpsiyon miktarları (Fe 5%wt hariç) artmaktadır. Aktif karbonla SO₂ adsorpsiyonu gerçekleştirilen bir çalışmada, demir metalinin sahip olduğu yüksek katalitik etki SO₂ adsorpsiyonunu artırmaktadır [66]. SO₂ ve CO₂’in asidik özelliğe sahip gazlar oldukları düşünüldüğünde aynı etkinin CO₂ adsorpsiyonunda da görülmesi beklenebilir.



Şekil 7.7 Demir ilavesinin CO₂ adsorpsiyonuna etkisi.

Karbon dioksit adsorpsiyonunda her üç metal ilavesi için de farklı adsorpsiyon miktarları söz konusudur (Şekil 7.8). Bu farklılık, her metalin sahip olduğu farklı katalitik etkiden kaynaklanmaktadır. İlave edilen metallerin karbon dioksit adsorpsiyon sonuçları incelendiğinde, en iyi sonucun demir ve bakır ilaveli numuneler ile sağlandığı tespit edilmiştir. Ancak demirin ağırlıkça %2 oranında kullanılarak yaptığı etkinin bakırın %0,5 kullanılarak yaptığı etkiyle hemen hemen aynı olduğu düşünüldüğünde, mühendislik hesaplamalarında bu metallerin maliyeti de göz önünde bulundurulmalıdır. Maliyet açısından değerlendirildiğinde, optimum metal miktarının düşük olması prosesin uygulanabilirliği açısından avantaj sağlamaktadır.



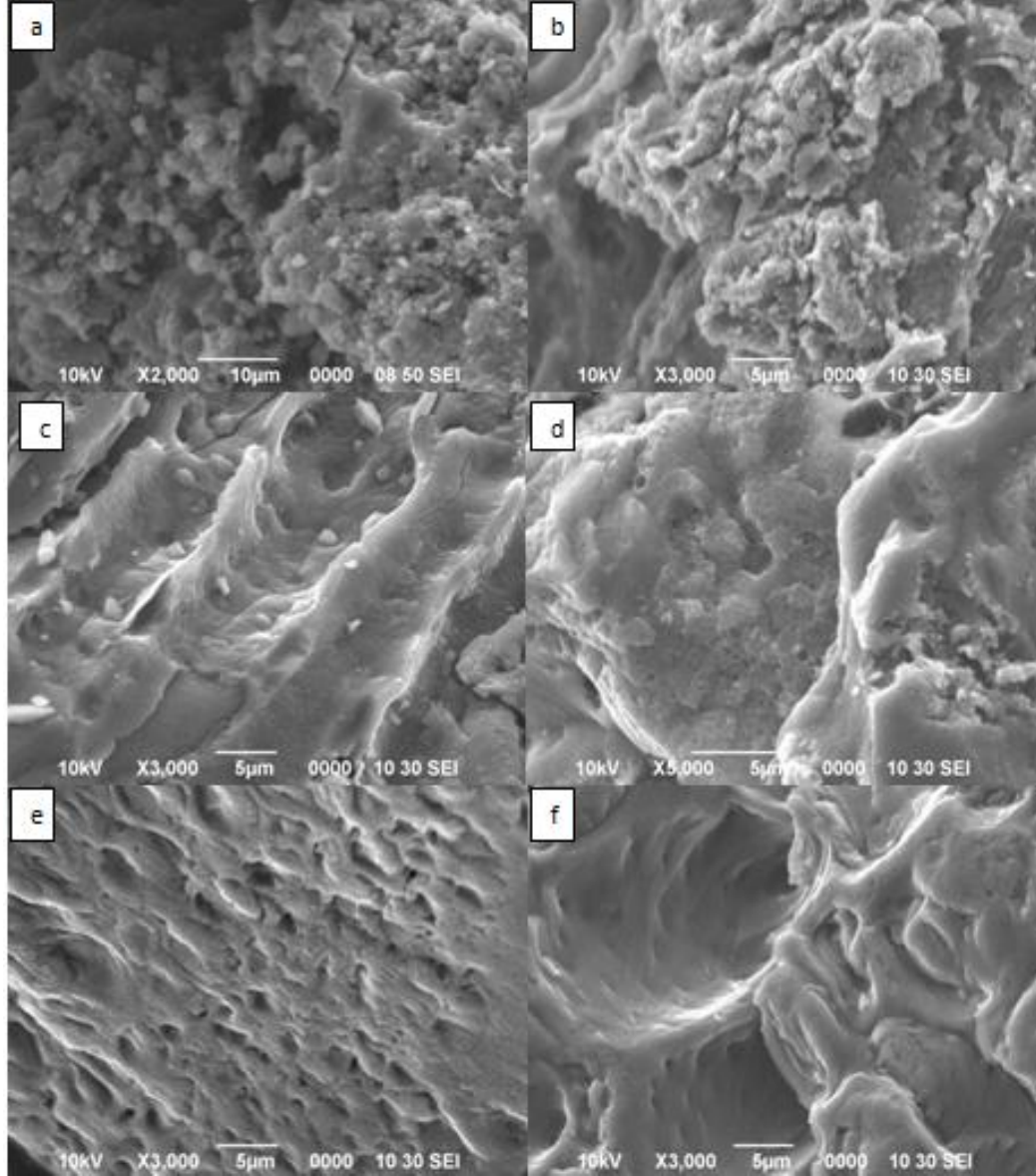
Şekil 7.8 Farklı metal ilavelerinin CO₂ adsorpsiyonuna etkisi.

7.5 SEM Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Ana aktif karbon ve ana aktif karbona metal ilavesi yapılarak, HNO₃ ile impregnasyon ve termal işlem gibi yüzey modifikasyonları uygulanarak geliştirilmiş numunelerin SEM (Scanning Electron Microscope) görüntüleri Şekil 7.9’ da verilmiştir.

Şekil 7.9’da ana aktif karbon örneğinin SEM görüntüsü incelendiğinde, aktive edilmiş karbonların dış yüzeylerinin girintili ve çıkıntılı bir yapıya sahip olduğu ve birçok oyukların olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda (850 °C) gerçekleştirilen ısı işlem, aktif karbonun gözenekli yapısının bozulmasına neden olmaktadır. Bu bozulmanın sebebi, yapıda bulunan uçucu maddelerin uzaklaşmasıyla gözeneklerin açılmasıdır. Bu nedenle ısı işleme maruz bırakılmış aktif karbon numunesinde, gözenek boyutlarında genişleme ve yüzeyinde ise çatlama ve kırılmalar görülmesi beklenmektedir. Şekil 7.9b’deki SEM görüntüsü incelendiğinde, ısı işlem uygulanmış numunenin gözenek boyutlarının büyüdüğü ve yüzeyinde çatlama ve kırılmaların gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ana aktif karbon numunesine metal ilavesi yapılan numunelerde ise, metallerin aktif karbon yüzeyini kaplaması ve var olan gözenekleri tıkaması beklenmektedir. Şekil 7.9c’deki SEM görüntüsü incelendiğinde, metal taneciklerinin karbon yüzeyini kapladığı ve gözenekleri tıkadığı açıkça görülmektedir. Şekil 7.9d’de ise metal ilavesi yapılmış olmasına rağmen temiz kalabilmiş bir yüzey ve yüzeye ait gözenekler görülmektedir. HNO₃ ile impregnasyon işlemi, hem işlemin yönteminden hem de nitrik asidin aşındırıcı

etkisinden dolayı numune gözeneklerinin büyük oranda tıkanmasına ve yüzeyinin aşınmasına sebep olmaktadır. Şekil 7.9e incelendiğinde, işlem sonucu yüzeyde meydana gelen aşınma ve gözeneklerin tıkanması, Şekil 7.9f' de ise geniş oyuklar içerisinde gözeneklerin tıkanması açıkça görülmektedir.



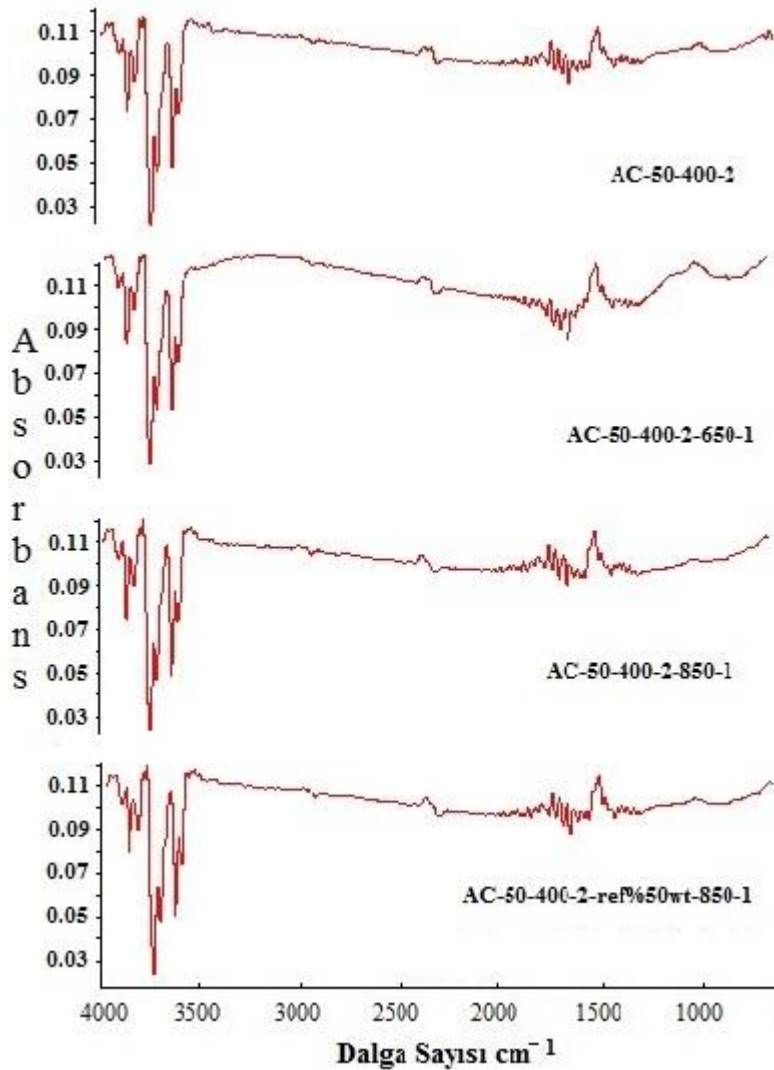
Şekil 7.9 Ana aktif karbon (a), 850 °C' de termal işlem uygulanmış (b), metal ilavesi yapılmış (c ve d) ve HNO₃ ile reflux edilmiş (e ve f) numunelerin SEM görüntüleri.

7.6 FTIR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Infrared spektroskopik yöntem, kömür, karbon siyahı ve aktif karbon gibi malzemelerin kimyasal yapısının belirlenmesinde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu nedenle, bizim çalışmamızda yapılan yüzey modifikasyonuna bağlı olarak, aktif

karbon numunelerinin yüzeyinde oluşan bazı fonksiyonel grupların bu süreçte nasıl değiştiklerini belirlemek amacıyla söz konusu yöntem kullanılmıştır.

Aktif karbon üretmek ve modifiye etmek amacıyla belirli aşamalardan ve süreçlerden geçirilen numunelerin, bu aşama ve süreçlerde meydana gelen yapısal değişimlerini belirlemek amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem ile kalitatif olarak fonksiyonel gruplardaki değişimler belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 7.10' da ana aktif karbon ve 650 ile 850 °C' de ısıl işleme maruz bırakılmış numuneler ile nitrik asit kullanılarak reflux edilmiş aktif karbon numunesinin FTIR sonuçları görülmektedir.



Şekil 7.10 Aktif karbon numunelerinin FTIR spektrumları.

3200-3600 cm⁻¹ bant aralığında gözlenen piklerin hidroksil (O-H) gruplarını ifade ettiği bilinmektedir. Hidroksil içeren yapılar; fenoller, alkoller ve karboksilik

yapılardır. Ayrıca 1400 cm^{-1} bandında gözlenen pik ise bu yapılardan fenolün varlığını göstermektedir. Literatürde 3300-3500 cm^{-1} bant aralığında gözlenen piklerden geniş olanları amin, keskin pikler amid ve iki pik gösterenler birincil amin gruplarının varlığına işaret etmektedir.

2960-3060 cm^{-1} bant aralığında görülen pikler alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 2500-2225 cm^{-1} bant aralığında bulunan pikler fosfor (P-H) gruplarını işaret etmektedir. Ayrıca 2250 cm^{-1} bandındaki keskin ve zayıf-orta yoğunluktaki pikler $\text{-C}\equiv\text{N}$ bağ yapısını göstermektedir.

1700 cm^{-1} bandında görülen pikler C=O bağ yapısını ifade etmektedir; keton, aldehit, ester ve karboksilik asitler bu tip bağ yapısına sahip organik gruplardır. 1690-1640 cm^{-1} bant aralığında gözlenen zayıf-orta yoğunluktaki, keskin pikler C=N bağ yapısını ifade etmektedir. 1660-1640 cm^{-1} bant aralığında gözlenen zayıf-orta yoğunluktaki, keskin pikler C=C bağ yapısını işaret etmektedir. Ayrıca 1650 cm^{-1} bandı amid gruplarını gösterir.

1300-900 cm^{-1} bant aralığında gözlenen pikler C-O , P=O , C-O-P , P=O-OH gruplarının varlığını ifade etmektedir. Literatürde; 1216-1196 cm^{-1} bant aralığının C-O , 1085-1240 cm^{-1} bant aralığının P=O , 1180 cm^{-1} bandının ise P=O-OH gruplarına karşılık geldiği belirtilmiştir.

900-700 cm^{-1} bant aralığında gözlenen pikler genellikle inorganik yapıların varlığını göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda bu piklerin belirginliği artmaktadır; bu durum yüksek sıcaklıklarda organik numunenin kül içeriğindeki artış ile açıklanabilir.

Şekil 7.10'da verilen numunelerin FTIR sonuçları incelendiğinde, tüm numunelerde aynı bölgelerde benzer piklerin olduğu ve bu piklerin 4000-3500, 3000, 2400-2250, 1500-1800 ve 1400-1250 cm^{-1} bantlarında yoğunlaştığı görülmektedir.

Ana aktif karbonun FTIR sonuçları incelendiğinde; belirgin pikler sırasıyla 3780, 3700, 3630, 3600, 3490, 3000, 2400 ile 2300 arası omuz veren bir pik, 1760, 1720, 1700, 1650, 1600, 1560, 1510, 1390 ve 1300 bantlarında gözlenmiştir. Bu piklerden 3600-3200 cm^{-1} bant aralığında olanların OH gruplarını ifade ettiği daha önce belirtilmişti. Numunelerin nem içerikleri sebebiyle bu bant aralığında OH piklerinin oluşması gözlenmektedir. 1400 cm^{-1} bandında tekrarlayan bir pik görülmektedir. Bu pik fenol grubunun varlığına işaret etmektedir.

3500-3300 cm^{-1} bant aralığında üç keskin pik gözlenmektedir. Bu bant aralığındaki keskin pikler amid grubunun varlığını işaret etmektedir. Azot içeren amid grupları ana aktif karbonun yapısında bulunan azottan kaynaklanmaktadır.

2960-3060 cm^{-1} bant aralığında görülen piklerin alifatik yapıların varlığını gösterdiği daha önce belirtilmişti. 3000 cm^{-1} bandında gözlenen pik alifatik yapıların varlığına işaret etmektedir.

2400-2250 cm^{-1} bant aralığında gözlenen pikler, fosforik asit ile impregne edilerek üretilen aktif karbondaki fosfor (P-H) içeren yapıların varlığını göstermektedir. Bu bant aralığında gözlenen pik, keskin olmayan ve omuz vermiş bir pik şeklindedir.

1760-1560 cm^{-1} bandında sık aralıklı pikler gözlenmektedir. Bu piklerden 1700 cm^{-1} bandında görülen pikler C=O bağ yapısını, 1690-1640 cm^{-1} arasındaki C=N, 1660-1640 cm^{-1} arasındaki C=C yapılarının ve 1650 cm^{-1} bandındaki pik ise amid grubunun varlığını göstermektedir. Bu pikler sırasıyla; 1760, 1720, 1700, 1650, 1600 ve 1560 cm^{-1} bandında tespit edilmiştir. Fakat birden fazla özellikteki yapıların bu alanda gözlenmesi sebebiyle piklerin tam olarak hangi yapıları ifade ettikleri net olarak belirlenememiştir.

650 ve 850 °C 'de termal işleme ve nitrik asit ile reflux işlemine tabi tutulmuş aktif karbon örneklerinde gözlenen piklerin hepsi ana aktif karbondaki da gözlenmektedir. Piklerin tümünün 4000-1000 cm^{-1} bandındaki değerleri işleme göre kayma göstermezken, absorptans değerlerinde çok keskin olmayan düşüşler ve artışlar gözlenmektedir. Örneğin 650 °C' de ısı işleme tabi tutulmuş aktif karbonun 3500 cm^{-1} bandındaki pikinin absorptans değeri diğer üç örneğe oranla daha düşüktür. Ana aktif karbon numunesinde 2400-2300 cm^{-1} bant aralığında gözlenen omuz veren pikin ikinci omuz kısmının 850 °C' de ve nitrik asit muamelesi gören örnekte kaybolduğu gözlenmektedir

AC-50-400-2-%50wt-850-1 numunesi nitrik asit ile reflux işlemine maruz bırakıldığı için bu işlem sonrasında ana aktif karbon numunesine (AC-50-400-2) oranla azot içeren yüzey gruplarının miktarlarında artış olması beklenmektedir. Ancak pikler incelendiğinde ve karşılaştırma yapıldığında iki numune arasında çok keskin farklar olmadığı tespit edilmiştir.

Numuneler arasında belirgin farklılıkların gözlenmemiş olması ve özellikle nitrik asitle muamele edilen örnekte diğerlerine oranla azot içeren grupların tespit

edilememesi, yüzey fonksiyonel grubu karakterizasyonunda daha uygun yöntemlerin kullanılması gerektiğini göstermektedir. Çalışmanın daha sonraki aşamalarında, XPS, Boehm titrasyonu gibi diğer analiz yöntemleri ile yüzey gruplarının analizi gerçekleştirilecektir.

8 GENEL SONUÇLAR

Zeytin çekirdeğinden fosforik asit kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemine göre üretilen aktif karbonların CO₂ adsorpsiyon davranımlarının incelendiği bu çalışmanın genel sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Zeytin çekirdeğinden fosforik asit kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretilen aktif karbonlar gaz adsorpsiyonunda kullanılacak özelliklere sahiptir.
- Aktif karbonların BET yüzey alanı, mikro gözenek yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi kimyasal aktivasyon koşullarına bağlı olarak değişmektedir.
- Farklı aktivasyon koşullarında üretilmiş ve metal ilavesi yapılmış aktif karbon numunelerinin CO₂ adsorplama kapasiteleri 27,89-47,414 mg CO₂/g AC aralığında değişmektedir.
- CO₂ adsorpsiyonuna etki eden en önemli etkenlerden bir tanesi sıcaklıktır. Adsorpsiyon sıcaklığı arttıkça aktif karbonda adsorplanan CO₂ miktarı azalmaktadır.
- CO₂ adsorpsiyonuna etki eden diğer bir parametre basınçtır. Adsorpsiyon basıncı arttıkça aktif karbonda adsorplanan CO₂ miktarı da artmaktadır.
- CO₂ adsorpsiyonuna etki eden diğer önemli parametreler, aktif karbonun yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi özelliklerdir. Ayrıca aktif karbonun içerdiği yüzey fonksiyonel gruplar, özellikle azot içeren gruplar, adsorpsiyonda önemli rol oynamaktadır.
- Aktif karbon numunelerinin yüzey alanı arttıkça adsorpladıkları CO₂ miktarı da genel olarak artmaktadır. Fakat bu artış her durumda gözlenmeyebilir.
- Gaz adsorpsiyonunda, özellikle mikro gözenek hacminin önemli etkisi vardır. Aktif karbon numunelerinin mikro gözenek hacmi arttıkça genellikle CO₂ adsorpsiyon miktarı da artmaktadır. Fakat bu artış her durumda gözlenmeyebilir.

- Gaz adsorpsiyonunda malzemelerin ısırl işleme tabi tutulmasının adsorpsiyon miktarını arttırdığı ancak ısırl işlem sıcaklığının optimum bir değeri olduğu, bu değeri aşıldığında adsorpsiyon miktarının azaldığı gözlenmektedir.
- Nitrik asit ile reflux işleminin malzemenin gözenek yapısına zarar veren ve gözenekleri tıkayan bir işlem olduğu, bu sebeplerle de adsorpsiyon miktarının düştüğü gözlenmektedir.
- Karbon dioksit adsorpsiyonuna etki eden önemli parametrelerden birisi de aktif karbonun içerdiği metallerdir. Vanadyum, bakır ve demir metallерinin ilavesinin, aktif karbonun CO₂ tutma kapasitesi üzerinde etkisi olduğu gözlemlenmektedir.
- Karbon dioksit adsorpsiyonunda eklenen metallерin miktarlarının önemli olduğu belirlenmiş, vanadyum için en uygun ekleme oranının %4, bakır ve demir içinse %2 olduğu saptanmıştır.
- Eklenecek olan metale karar verilirken mühendislik açısından optimum maliyetin yakalanmasına dikkat edilmesi gerektiği saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **J. Hayashi, T. Horikawa, K. Muroyama and V.G. Gomes**, 2002, Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K_2CO_3 : preparation and characterization, *Microporous and Mesoporous Materials*, 55, 63-68.
- [2] **V. Gomez- Serrano, J. Pastor- Villegas and A. Perez- Florindo, C.D. Vale, C.V.Calahorro**, 1996, FTIR study of rockrose and of char and activated carbon, *J. Analytical and App. Pyrolysis*, 36, 71-80.
- [3] **Uzun, I.**, 2008, Kavak Ağacı Artıklarından Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Eskişehir, Türkiye.
- [4] **Küçükgül, E.Y.**, 2004, Ticari Aktif Karbon Üretimi Ve Özelliklerinin Belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi, *Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6, 41-56.
- [5] **Yang, T. Y.**, 2003, Adsorbents: Fundamentals And Applications, *A John Wiley&Sons Inc Publications*, New Jersey, USA.
- [6] **Patrick, J. W.**, 1995, Porosity in Carbons, Edward Arnold(ed), Halsted Pres, London, Britain.
- [7] **Othmer, K.**, 1992, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley&Sons, New York, 4,1015-1035.
- [8] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1986, ed: Gerhartz, W., Vo1.A5., VCH, Almanya, Pp: 124-140.
- [9] **Vural, N.**, 2007, Paulownia Ağacı Odunundan $ZnCl_2$ Aktivasyonu ile Aktifleştirilmiş Karbon Üretimi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.
- [10] **Müller, RH. and Mehnert, W.**, 1997, Particle and Surface Characterisation Methods, Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart, Germany.
- [11] **Akikol, İ.**, 2005, Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar ile Sudan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [12] **Marsh, H., Heintz, K.A., Rodriguez-Reinoso, F.**, 1997, Introduction to Carbon Technologies, University of Alicante, Scretariaclo de Publicationes.
- [13] **Culp, G.L., and Culp, R.L.**,1974, New Concepts in Water Purification, NY: Van Nostrand Reinhold Co, New York, USA.
- [14] **Uyanık, A.**, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümü, Samsun, Türkiye.
- [15] **Cheremisinoff, P.N. and Ellerbusch, F.**, 1978, Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Publishers, New York, USA.
- [16] **McDouGall, G.J.**, 1991, The Physical Nature and Manufacture of Activated

Carbon, *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, pp 109-120.

[17] **Skim, J.W., Ryu, S.K. and Park, S.J.**, 2000, Metal Adsorption Properties of Pitch-based Activated Carbon Fibers Modified by HNO₃ and NaOH, 1st *Carbon Conference on Carbon*, Vol II, Berlin, Germany.

[18] **Akyıldız, H.**, 2007, H₃PO₄ Aktivasyonu İle Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

[19] **Valsamakis, S. And Simitzis, J.**, 2000, Characterization of Surface Functional Groups of Carbonaceous Materials Obtained from Precursors of Olive Stones with Novalac Resin, 1st *Carbon Conference on Carbon*, Vol II, Berlin, Germany.

[20] **Strelko, V.**, 1999, Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Activated Carbons, PhD Thesis, Loughborough University, Loughborough, UK.

[21] **Boehm, H.P. and Voll, M.**, 1970, *Carbon*, 7, 227-.

[22] **Guo, J. and Lua, A. C.**, 2002, Microporous Activated Carbons Prepared From Palm Shell By Thermal Activation And Their Application To Sulfur Dioxide Adsorption, *Journal of Colloid And Interface Science*, 251, 242-247.

[23] **Hassler, J.W.**, 1963, Activated Carbon, *Chemical Publishing Company*, New York, p. 171.

[24] **Martinez, M. L., Torres, M. M., Guzman, C. A. and Maestri, D. M.**, 2006, Preparation And Characterization Of Activated Carbon From Olive Stones And Walnut Shells, *Industrial Crops And Products*, 23, 23-28.

[25] **Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I., Muroyama, K. and Ani, F. N.**, 2002, Preparing Activated Carbon from Various Nutshells By Chemical Activation with K₂CO₃, *Carbon*, 40, 2381-2386.

[26] **Raveendran, K. and Ganesh, A.**, 1997, Adsorption Characteristics and Pore Development of Biomass-Pyrolysis Char, *Fuel*, 77, 769-781.

[27] **Daud, W. M. A. W. and Ali, W. S. W.**, 2004, Comparison on Pore Development of Activated Carbon Produced from Palm Shell and Coconut Shell, *Bioresource Technology*, 93, 63-69.

[28] **Diaz-Diez, M. A., Gomez-Serrano, V., Gonzalez, C. F., Cuerda-Correa, E. M. and Macias-Garcia, A.**, 2004, Porous Texture of Activated Carbons Prepared by Phosphoric Acid Activation of Woods, *Applied Surface Science*, 238, 309-313.

[29] **Garcia-Garcia, A., Gregorio, A., Franco, C., Pinto, F., Boavida, D. and Gulyurtlu, I.**, 2003, Unconverted Chars Obtained During Biomass Gasification on a Pilot-Scale Gasifier as a Source of Activated Carbon Production, *Bioresource Technology*, 88, 27-32.

[30] **Orbak, İ.**, 2002, Tunç Bilek Linyitinden Kimyasal Aktivasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

[31] **Smisek, M., Cerny, S.**, 1970, Active Carbon Manufacture, Properties and Application, *Elsevier Publishing Company*, London.

[32] **Mackay, D.M. and Roberts, P.V.**, 1982. *Carbon*, 20, 95-98.

- [33] **Girgis B. S., Khalil L. B., Tawfik, T.A.M.**, 2002, Porosity Development in Carbons Derived from Olive Oil Mill Residue Under Steam Pyrolysis, *Journal of Porous Materials*, 9, 105–113.
- [34] **Molina-Sabio, M. and Rodriguez-Reinoso, F.**, 2004, Role of Chemical Activation in The Development of Carbon Porosity, *Colloids and Interfaces*, 241, 15-25.
- [35] **Namasivayam, C. and Kadirvelu, K.**, 1997, Activated Carbons Prepared from Coir Pith by Physical and Chemical Activation Methods, *Bioresource Technology*, 62, 123-127.
- [36] **Özdemir, B.**, 2009, Aktif Karbon Üretim Sürecinin Termogravimetrik Analiz ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [37] **Girgis B. S., Attia A.A., Fathy N. A.**, 2007, Modification in Adsorption Characteristics of Activated Carbon Produced by H_3PO_4 under Flowing Gases, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 299, 79-87.
- [38] **Fierro V., Torne-Fernandez V., Celzard A.**, 2006, Kraft Lignin as A Precursor for Microporous Activated Carbons Prepared by Impregnation with Ortho-Phosphoric Acid: Synthesis and Textural Characterisation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 92, 243-250.
- [39] **Guo Y., Rockstraw D. A.**, 2007, Physicochemical Properties of Carbons Prepared from Pecan Shell by Phosphoric Acid Activation, *Bioresource Technology*, 98, 1513-1521.
- [40] **Gomez-Serrano V., Cuerda-Correa E.M., Fernandez-Gonzalez M.C., Alexandre-Franco M.F., Macias-Garcia A.**, 2005, Preparation of Activated Carbons from Chestnut Wood by Phosphoric Acid-Chemical Activation. Study of microporosity and fractal dimension, *Materials Letters*, 59, 846– 853.
- [41] **Liou H. T.**, 2010, Development of Mesoporous Structure and High Adsorption Capacity of Biomass-Based Activated Carbon by Phosphoric Acid and Zinc Chloride Activation, *Chemical Engineering Journal*, 158, 129-142.
- [42] **Hayashi J. I., Kazehaya A., Muroyama K. , Watkinson A.P.**, 2000, Preparation of Activated Carbon from Lignin by Chemical Activation, *Carbon*, 38, 1873–1878.
- [43] **Phan, N. H., Rio, S., Faur, C., Le Coq L., Le Cloirec, P., Nguyen, T.H.**, 2006, Production of Fibrous Activated Carbons from Natural Cellulose (Jute, Coconut) Fibers for Water Treatment Applications, *Carbon* 44, 2569–2577.
- [44] **Jagtoyen, M. and Derbyshire, F.**, 1998, Activated Carbons from Yellow Poplar and White Oak by H_3PO_4 Activation, *Carbon*, 36, 1085-1097.
- [45] **Rouquerol, J., Avnir, D., Fair Bridge, C.W., Everett, D.H., Haynes J.H., Pernicone, N., Ramsey, J. D.F., Sing, K. S., Unger, K.K.**, 1994, Recommendations for the Characterization of Porous Solids, *Pure & Applied Chemistry*, 66, 1739-1758.
- [46] **Dubin, M.M., Plavnik, G.M. and Zaverina, E.F.**, 1964, Integrated Study of the Porous Structure of Activated Carbons from Carbonized Sucrose, *Carbon*, 2, 261-265.

- [47] **Marsh, H.**, 1987, Adsorption Methods to Study Microporosity in Coals and Carbons- A Critique, *Carbon*, 32, 49-58.
- [48] **Doğan, A.**, 1989, Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atık Suyunun Adsorpsiyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, Türkiye.
- [49] **Kılıçer, T.**, 2006, Malatya 1. Organize Sanayi Bölgesi Atık Suyunun Aktif Karbon, Zeolit ve Ozon Kullanılarak Arıtımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, Türkiye.
- [50] **Metcalf, L. and Eddy, H. P.**, 1972, Waste Water Engineering, Mc. Graw Hill, USA, p. 346-353.
- [51] **Erkut, E.**, 2008, Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, Türkiye.
- [52] IPCC Özel Raporu, Karbondioksit Tutum ve Depolaması.
- [53] **Dong, X., Jun, Z., Gang, L., Xiao, P., Webley, P., Yu-chun, Z.**, 2011, Effect Of Water Vapor from Power Station Flue Gas on CO₂ Capture by Vacuum Swing Adsorption with Activated Carbon, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 39, 169-174.
- [54] **Maroto-Valer, M.M., Tang, Z., Zhang, Y.**, 2005, CO₂ Capture by Activated and Impregnated Anthracites, *Fuel Processing Technology*, 86, 1487– 1502.
- [55] **Zhang, Z., Xu, M., Wang, H., Li, Z.**, 2010, Enhancement of CO₂ Adsorption on High Surface Area Activated Carbon Modified By N₂, H₂ And Ammonia, *Chemical Engineering Journal*, xxx, xxx–xxx (article in press).
- [56] **Guo, B., Chang, L., Xiel, K.**, 2006, Adsorption of Carbon Dioxide on Activated Carbon, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 15,223-229.
- [57] **Plaza, M.G., Pevida, C., Arenillas, A., Rubiera, F., Pis, J.J.**, 2007, CO₂ Capture by Adsorption with Nitrogen Enriched Carbons, *Fuel*, 86, 2204-2212.
- [58] **Thote, J.A., Iyer, K.S., Chatti, R., Labhsetwar, N.K., Biniwale, R.B., Rayalu, S.S.**, 2010, In Situ Nitrogen Enriched Carbon for Carbon Dioxide Capture, *Carbon*, 48, 396-402.
- [59] **Pellerano, M., Pre, P., Kacem, M., Delaware, A.**, 2009, CO₂ Capture by Adsorption on Activated Carbons Using Pressure Modulation, *Energy Procedia*, 1, 647–653.
- [60] **Çetinkaya, E.**, 2008, Zeytin Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonun Baca Gazı Desülfürizasyonunda Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [61] **Muniz, J., Herrero, J.E., Fuertes, A.B.**, 1998, Treatments to Enhance the SO₂ Capture by Activated Carbon Fibers., *Applied Catalysis B: Environmental*, 18, 171-179.
- [62] **Shimoda, T., Okuhara, T., Misono M.**, 1985, Preparation of Vanadium-Phosphorus Mixed Oxide (P/V=1) Catalysts and Their Application to Oxidation of Butane to Maleic Anhydride, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 2163-2171.

- [63] **Tseng, H.H., Wey, M.Y.**, 2006, Effects of Acid Treatments of Activated Carbon on its Physiochemical Structure as A Support for Copper Oxide in Deso₂ Reaction Catalysts, *Chemosphere*, 62, 756–766.
- [64] **Somy, A., Mehrnia, M. R., Amrei, H. D., Ghanizadeh, A., Safari M.H.**, 2009, Adsorption of Carbon Dioxide Using Impregnated Activated Carbon Promoted by Zinc, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3, 249–254.
- [65] **Carabineiro, S.A.C., Ramos, A.M., Vital, J., Loureiro, J.M., Orfao, J.J.M., Fonseca, I.M.**, 2003, Adsorption of SO₂ Using Vanadium and Vanadium–Copper Supported on Activated Carbon, *Catalysis Today*, 78, 203–210.
- [66] **Davini P.**, 2001, The Effect of Certain Metallic Derivatives on The Adsorption of Sulphur Dioxide on Active Carbon, *Carbon*, 39, 419-424.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: İrem BETON

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 11.10.1986

Adres: Barış Mahallesi, Kıbrıs Caddesi, no:10,
Beylikdüzü/İST

Lisans Üniversitesi: İstanbul Üniversitesi



