

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI TÜRK LİNYİTLERİNDEN AKTİF KARBON
HAZIRLANABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Çiğdem SARICI

105456

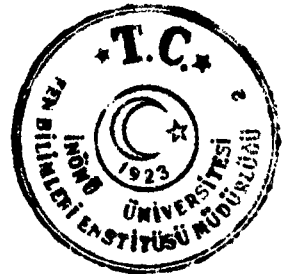
YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

105456

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

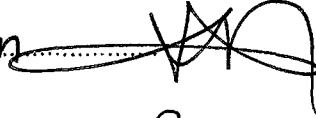
MALATYA-2001

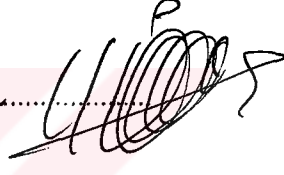


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne;

Bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.


Başkan:.....
Prof. Dr. DURSUN PENLIVAN
Mühendislik Fakültesi Dekanı

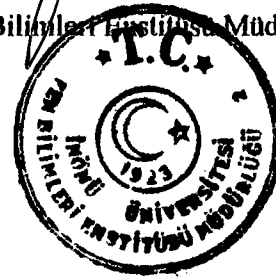
Üye: Prof. Dr. Kadim Ceylan 

Üye: Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL 
(Danışman)

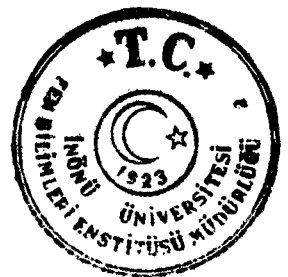
ONAY

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu
onaylım.


Prof. Dr. Satılmış KAYA
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Bu tez İnönü Üniversitesi Araştırma Fon Saymanlığı tarafından 1997/10 nolu proje olarak desteklenmiştir.



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI TÜRK LİNYİTLERİNDEN AKTİF KARBON HAZIRLANABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Çiğdem Sarıcı

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

92 + ix Sayfa

2001

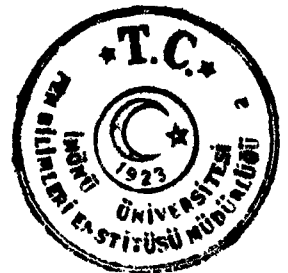
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Yunus Önal

Bu çalışmada iki ayrı Türk linyitinden (Gölbaşı-ADIYAMAN, Kangal-SİVAS) kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon hazırlanması amaçlanmıştır. Aktif karbonlar katı bir karbon kütlesi olup, geniş gözenekliliği nedeni ile endüstriyel saflaştırma işlemlerinde ve kimyasalların geri kazanımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbonlar kömür, petrol, turba, odun ve diğer biokütlesel kaynaklar gibi karbon içerikli her tür maddeden üretilebilirler. Kolay bulunabilirliği ve ucuzluğu nedeni ile kömür en çok kullanılan maddedir.

Temelde, aktif karbon üretimi iki yöntemle gerçekleştirilebilir: Fiziksel(termal) ve kimyasal aktivasyon. Fiziksel aktivasyon yönteminde hammadde önce karbonize edilir ve daha sonra CO₂ ya da su buharı atmosferinde aktivasyona tabi tutulur. Kimyasal aktivasyon yönteminde ise hammadde bir kimyasal madde (ZnCl₂, KOH ve H₃PO₄ gibi) ile kısmen düşük bir sıcaklıkta (400 – 700° C) karbonize edilir.

Bu çalışmada, orijinal, demineralize edilmiş, benzen ve THF ile ön işlem görmüş linyit numunelerinden aktif karbonlar hazırlanmıştır. Aktif karbon hazırlama işleminde linyit numuneleri ZnCl₂ ile impregne edildikten sonra azot atmosferinde ve 500°C sıcaklıkta 1 saat süre ile aktive edilmiştir. Elde edilen sonuçlar demineralize numunelerden elde edilen karbonların yüzey alanlarının ZnCl₂/linyit oranına bağlı olarak değiştiğini göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Aktif karbon, Linyit, Kimyasal aktivasyon, ZnCl₂



ABSTRACT

MSc. Thesis

INVESTIGATION OF ACTIVATED CARBON PREPARATION POSSIBILITIES FROM TURKISH LIGNITES

Çiğdem Sarıcı

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry Engineering

92 + ix Pages

2001

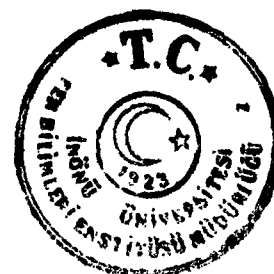
Supervisor: Asst. Prof. Dr. Yunus Önal

The purpose of this study is to prepare activated carbons from two different Turkish lignites (Gölbaşı- ADIYAMAN, Kangal- SİVAS) by chemical activation. Activated carbons, with their, high porosity, are extensively used in industrial purification and chemical recovery operations. Most types of industrial activated carbons are produced from naturally occurring carbonaceous materials like coal, petroleum, peat, wood and other biomass. Coals of all ranks are important precursors for the manufacture of activated carbons. Because of its availability and cheapness, coal is the most commonly used precursor for activated carbon production. In this study, lignites were chosen as a precursor of activated carbon.

Basically, there are two different processes for the preparation of activated carbon: Physical and chemical activation. Chemical activation consist of carbonization at a relatively low temperature (e.g. 400-700°C) in the presence of a dehydrating agent (e.g. ZnCl₂, KOH and H₃PO₄) In this study activated carbons were prepared from raw(original), demineralized and pretreated lignites. Demineralized samples were prepared by using HCl-HF. The pretreatment process was performed by using benzene and THF(Tetrahydrofuran). The preparation process consisted of ZnCl₂ impregnation followed by carbonization in nitrogen at 500°C for 1 hour.

The results reveal that the surface area resulting carbons change with the chemical ratio ZnCl₂/lignite.

KEY WORD: Activated carbon, Chemical activation, Lignite, ZnCl₂



TEŞEKKÜR

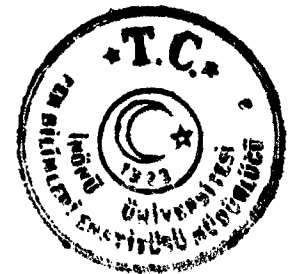
Bu çalışmanın tez konusu olarak seçiminde planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren, bilgilerinden yararlandığım hocam Sayın Yrd. Doç Dr. Yunus Önal'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada elde edilen aktif karbonların DTA ve FTIR ölçümlerinin alınmasında yardımlarını benden esirgemeyen Dr. Arş Grv. Ahmet Gültek'e ve Arş. Grv. M. Galip İçduygu'ya,

Tezin düzenlenmesi aşamasında yardımlarını esirgemeyen bölüm başkanımız Prof. Dr. Kadim Ceylan'a, bölümümüz öğretim üyelerinden Yrd. Doç Dr. Çiğdem Şentorun Shalaby'ye, Maden Mühendisliği Bölümünden Arş Grv. Tolga Depçi'ye

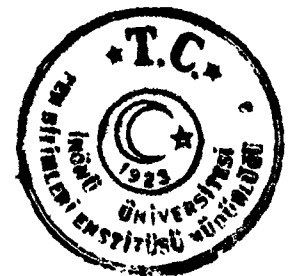
Ayrıca çalışmalarım esnasında sonsuz sabırlarını ve desteklerini gördüğüm AİLEM'e

teşekkür ederim

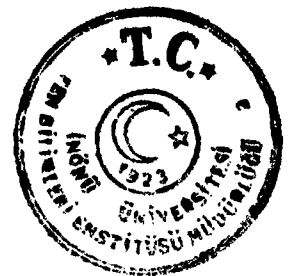


İÇİNDEKİLER

	ÖZET	i
	ABSTRACT	ii
	TEŞEKKÜR	iii
	İÇİNDEKİLER	iv
	ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
	ÇİZELGELER LİSTESİ	viii
	SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1.	GİRİŞ	1
2.	KURAMSAL TEMELLER	2
2.1.	Kömür Oluşumu ve Yapısı	2
2.1.1.	Kömürün Organik Yapısı	2
2.1.2.	Kömürün İnorganik Yapısı	3
2.1.3.	Kömürlerin Sınıflandırılması	5
2.2.	Karbon	6
2.3.	Adsorpsiyon	7
2.3.1.	Adsorpsiyon Tabakaları	9
2.3.1.1.	Monotabakalar ve Multitabakalar	10
2.3.1.2.	Adsorbe Edilen Moleküllerin Büyüklüğünün Etkisi	10
2.3.1.	Yüzey Alanı	11
2.3.2.	Gözenek Yapısı	12
2.3.3.	Adsorpsiyon Denklemleri	13
2.4.	Aktif Karbon	17
2.5.	Aktif Karbonun Uygulama Alanları	19
2.6.	Kullanım Alanlarına Göre Aktif Karbon Çeşitleri	21
2.6.1.	Sıvı Faz Aktif Karbonlar	21
2.6.2.	Gaz Faz Aktif Karbonlar	23
2.7.	Aktif Karbonların Elde Edilmesi	24
2.7.1.	Kimyasal Aktivasyon	24
2.7.1.1.	Fosforik Asit İle Kimyasal Aktivasyon	25
2.7.1.2.	KOH İle Kimyasal Aktivasyon	26
2.7.1.3.	ZnCl ₂ İle Kimyasal Aktivasyon	27
2.7.2.	Termal Aktivasyon	28
2.7.2.1.	Piroliz	28
2.7.2.2.	Aktif Karbon Eldesinde Su Buharı Etkisi	30
2.7.3.	Aktif Karbon Eldesinde Kullanılan Diğer Yöntemler	30
2.8.	Bazı Adsorban Maddeler	31
3.	MATERYAL VE YÖNTEM	33
3.1.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	33
3.2.	Kömür Örneklerinin Hazırlanması	33
3.3.	Kullanılan Alet ve Düzenekler	33
3.4.	Deneysel Yöntemler	36
3.4.1.	Linyitlerin Ön analizleri	36
3.4.2.	Ön İşlemler	39
3.4.3.	Kimyasal Aktivasyon	40

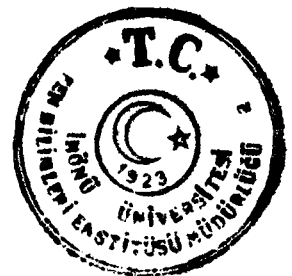


4.	ARAŖTIRMA BULGULARI VE TARTIŖMA	42
4.1.	Ham Linyitlerin Analiz Sonuçları	42
4.2.	HCl-HF n İŖlemi Görmüş Linyitlerin Analiz Sonuçları	42
4.3.	Elde Edilen Aktif Karbonların Analiz Sonuçları	45
4.3.1.	Aktif Karbonların Kl Yüzdeleri	45
4.3.2.	Aktif Karbonların Toplam Kükürt Yüzdeleri	48
4.4.	Ham örneklerin ve Elde Edilen Aktif Karbonların BET Yüzey Alanları Sonuçları	51
4.5.	Ham örneklerin ve Elde Edilen Aktif Karbonların FTIR Sonuçları	56
4.6.	Ham örneklerin ve Elde Edilen Aktif Karbonların XRD Analizi Sonuçları	63
4.7.	Ham örneklerin ve Elde Edilen Aktif Karbonların DTA Analizi Sonuçları	74
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	84
5.1.	Sonuçlar	84
5.2.	neriler	86
6.	KAYNAKLAR	87
	ZGEMİŖ	92

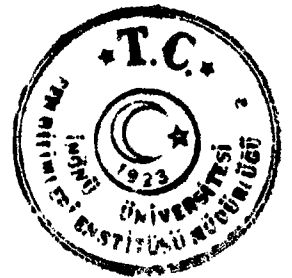


ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Farklı hammaddeler kullanılarak fosforik asit ile kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı-sıcaklık grafiği.	25
Şekil 2.2. KOH kimyasal aktivasyonu ile BET yüzey alanı-sıcaklık değişimi.	26
Şekil 2.3. ZnCl ₂ ile işlem görmüş ve görmemiş kömürlerdeki ağırlık kaybı	27
Şekil 3.1.1. Kangal kömüründen aktif karbon eldesinde deney akım şeması.	34
Şekil 3.1.2. Gölbaşı kömüründen aktif karbon eldesinde deney akım şeması	35
Şekil 4.1. Ham ve demineralize örneklerin FTIR spektrumları	59
Şekil 4.2. Merck aktif karbon ve ham ve demineralize örneklerin ZnCl ₂ ile 85°C de impregnasyonu sonucu elde edilen örneklerin FTIR spektrumları	61
Şekil 4.3. Ham ve demineralize örneklerin benzen ile şişirilmesinden sonra 85 ° C de ZnCl ₂ impregnasyonu ile elde edilen örneklerin FTIR spektrumları.	62
Şekil 4.4. Ham ve demineralize örneklerin THF ile şişirildikten sonra 85 ° C de ZnCl ₂ aktivasyonu sonucunda elde edilen örneklerin FTIR spektrumları .	64
Şekil 4.5. Ham ve demineralize örneklerin oda sıcaklığında ZnCl ₂ ile impregnasyonundan elde edilen örneklerin FTIR spektrumları.	65
Şekil 4.6. Ham ve demineralize örneklerin X ışınları difraktogramları.	67
Şekil 4.7. Standart aktif karbon ve ham ve demineralize örneklerin 85° C de ZnCl ₂ ile impregnasyonu sonucu elde edilen örneklerin X ışınları difraktogramları.	69
Şekil 4.8. Ham ve demineralize örneklerin benzen ile şişirildikten sonra 85° C de ZnCl ₂ ile impregnasyonundan elde edilen örneklerin X ışınları difraktogramları.	70
Şekil 4.9. Ham ve demineralize örneklerin THF ile şişirildikten sonra 85 ° C de ZnCl ₂ ile impregnasyonundan elde edilen örneklerin X ışınları difraktogramları.	72

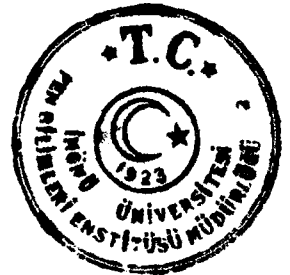


Şekil 4.10. Ham ve demineralize örneklerin oda sıcaklığında $ZnCl_2$ ile impregnasyonundan elde edilen örneklerin X ışınları difraktogramları .	73
Şekil 4.11. Ham ve demineralize örneklerin DTA spektrumları.	76
Şekil 4.12. Merck aktif karbon ve ham ve demineralize örneklerin $85^\circ C$ de $ZnCl_2$ ile impregne edilmesinden elde edilen örneklerin DTA spektrumları.	78
Şekil 4.13. Ham ve demineralize örneklerin benzen ile şişirildikten sonra $85^\circ C$ de $ZnCl_2$ ile imregnasyonundan elde edilen örneklerin DTA spektrumları	79
Şekil 4.14. Ham ve demineralize örneklerin THF ile şişirildikten sonra $85^\circ C$ de $ZnCl_2$ ile impregnasyonundan elde edilen örneklerin DTA spektrumları.	81
Şekil 4.15. Ham ve demineralize örneklerin oda sıcaklığında $ZnCl_2$ ile impregnasyonundan elde edilen örneklerin DTA spektrumları.	82



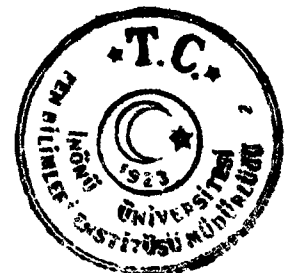
ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1. Kömürde gözlenen minerallerin oluşum evresi.	4
Çizelge 2.2. Karbon ve grafitin uygulama alanları	8
Çizelge 2.3. Bazı adsorbanların minimum gözenek çapları.	12
Çizelge 2.4. Aktivasyon zamanı ve yüzey alanı değişimi.	13
Çizelge 2.5. Aktif karbonun bileşimi ve temel özellikleri	18
Çizelge 4.1.1. Ham linyitlerin ön analiz sonuçları	43
Çizelge 4.1.2. Ham linyitlerin elementel analiz sonuçları.	43
Çizelge 4.2. HCl-HF ön işlemi görmüş demineralize kömürlerin analiz sonuçları	44
Çizelge 4.3.1. Elde edilen aktif karbonların kül yüzdeleri	46
Çizelge 4.3.2. Elde edilen aktif karbonların toplam kükürt miktarları	49
Çizelge 4.4. Ham örneklerin ve elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları.	55
Çizelge 4.5. Karbon yüzeyleri üzerindeki fonksiyonel grupların tayin edilen IR dalga boyları	57



SİMGELER VE KISALTMALAR

A°	Angstrom
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ASTM	The American Standarts for Testing Materials
atm	Atmosfer Basıncı
BS	British Standarts
cm ³	Santimetrektüp
C	Karbon
cal	Kalori
dk	Dakika
DSC	Differantial Scanning Calorimetry
DTA	Diferantial Thermal Analysis
DTG	Differantial Thermo Gravimetry
FC	Bağlı Karbon
ft	Feet
FTIR	Frouier Transform İnfrared Spektroskopi
g	Gram
kJ	Kilojoule
mg	Miligram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
m ²	metrekare
N	Normalite
S	Kükürt
S _o	Organik kükürt
S _p	Piritik kükürt
S _s	Sülfat kükürdü
S _T	Toplam Kükürt
T	Sıcaklık
THF	Tetrahidrofur
TS	Türk Standartları
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
vb	Ve benzerileri
vd	Ve diğerleri
VM	Uçucu Madde
XRD	X – Işınları Difraktometresi
μ	Mikron

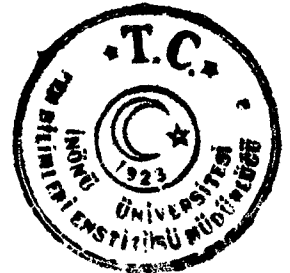


1.GİRİŞ

Endüstriyel proseslerin çoğunda ve günlük yaşamda adsorpsiyon önemli bir yere sahiptir. Bilindiği gibi adsorpsiyon gaz ya da sıvı moleküllerinin katı yüzeyinde tutunması olayıdır. Adsorpsiyonda önemli olan parametrelerden bir tanesi işlemin gerçekleşmesi için gerekli olan katıdır. Bunlara adsorban maddeler denilmektedir. Endüstride birçok adsorban madde kullanılmaktadır. Bunlar içerisinde aktif karbonlar önemli bir yere sahip olup geniş bir yüzeyi olan ve yüksek adsorplama kapasitesine sahip karbonca zengin maddelerdir. Tüm adsorbanlar adsorplanacak maddeyi kendi bünyesine adsorbe edip bundan kimyasal yapılarında hiçbir değişiklik yapmadan bırakırlar.

Aktif karbonların kullanım alanları oldukça geniştir. Fakat bütün amaçlar için tek tip aktif karbon kullanılmaz. Farklı kullanım alanlarına göre farklı aktif karbonlar kullanılır. Bu nedenle kullanım alanlarına göre aktif karbon üretimi için hammaddeler farklılık gösterir. Hammadde olarak genellikle endüstriyel ve tarımsal temelli karbon içerikli atıklar kullanılır. Bunlar içinde en çok kullanılanlar odun, kömür, petrol atıkları, meyve çekirdek ve kabuklardır. Üretilen aktif karbonun yüzey alanı ile mikro ve makro gözenek yapısı hammadde kaynağına ve üretim yöntemine göre farklılık gösterirken, kullanım alanına bağlı olarak toz, granül, pellet ve fiber şeklinde üretilebilir.

Aktif karbon üretimi iki yöntemle gerçekleştirilebilir: Kimyasal yöntem, fiziksel(termal) yöntem. Termal yöntemle aktivasyon işleminde piroлиз ön plana çıkar. Kimyasal aktivasyon işleminde ise kullanılan kimyasal madde önem taşımaktadır. H_3PO_4 , KOH , $ZnCl_2$ gibi bileşikler kimyasal madde olarak kullanılmaktadır. Gerçekleştirilen çalışmada $ZnCl_2$ kullanılmıştır. Kömür ve çinko klorür karışımı oranları büyük önem taşımaktadır. Ayrıca, fırın sıcaklığı ve fırında kalma süresi de önem taşımaktadır. Yapılan deneysel çalışmalarda optimum fırın sıcaklığının $500^\circ C$ ve kalma süresi 1saat olarak tespit edilmiş olup bu değerlerde sabit tutulmuştur.



2.KURAMSAL TEMELLER

2.1. KÖMÜR OLUŞUMU VE YAPISI

Kömürün oluşumu hakkında çeşitli araştırmacılar tarafından değişik hipotezler ortaya atılmıştır. Kömürler; sınırlı derecede bozunmaya uğramış artık bitki yığınlarının oluşturduğu sertleşmiş organik tortullardır. Esas olarak White tarafından öne sürülen bu teoriye göre kömür oluşumunun iki temel basamaktan geçtiği kabul edilmektedir.

1. Biyokimyasal basamak veya turba basamağı
2. Dinamokimyasal veya metamorfik basamak

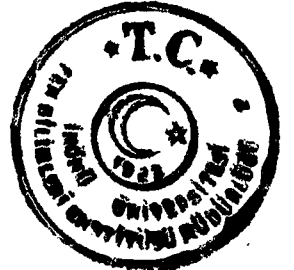
Diğer bir ifade ile kömür oluşum prosesinin



basamaklarından geçtiği kabul edilmektedir. Bu kabule göre kömürler organik atıkların çok yavaş bozunması sonucu oluşan bir ara ürün olup nihai ürün grafitir. Kömürlerin özellikleri, hem orijinal organik atıkların özelliklerine hem de kömürleşme süresinde cereyan eden kimyasal tepkimeler sonucu kömürün elementel bileşimindeki değişime bağlıdır. Ancak kömürleşme süresince oluşan bu tepkimeler ve mekanizmaları hakkında tam bir fikir birliği yoktur [1].

2.1.1. Kömürün Organik Yapısı

Kömürün organik yapısı esas itibari ile C, H, S, N, O elementlerinden oluşur. Bundan başka organik yapı homojen olmayıp gerek kimyasal gerekse fiziksel özellikler açısından farklı birimleri içerir. Bugüne kadar ki çalışmalar kömürün makromoleküler yapılardan oluştuğunu, ancak bu yapıların kömürden kömüre hatta aynı kömür havzası içerisinde damardan damara önemli ölçüde değiştiğini göstermektedir. Çeşitli analiz sonuçlarına dayanılarak kömür molekülü



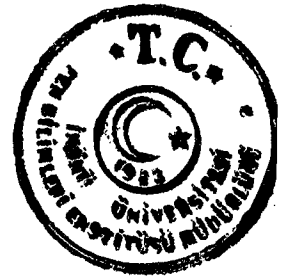
yapısı için bazı modeller geliştirilmiştir. Ancak önerilen bu yapılar daha ziyade mevcut yapısal birimleri içeren temsili modellerden ibarettir. Orjine ve uğradığı değişim prosesine bağlı olarak kömür içerisinde farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösteren organik fazlarına maseral denilmektedir. Kömürlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen temel parametrelerden biri de kömürün maseral yapısıdır. Maseral yapı özellikle jeolojik olaylara bağlı olarak önemli ölçüde değişime uğramış ve kömürün rankı arttıkça maseral çeşidi de azalmıştır. Bitümlü ve alt bitümlü kömürlerde genel olarak vitrinit, eksinit ve inertinit gibi üç temel maseral grubu bulunmakla beraber linyitler için maseral yapılar çok çeşitlilik göstermektedir [1] . .

2.1.2. Kömürün İnorganik Yapısı

Kömürün temel organik elementleri (C, H, N, O,S) dışında kalan elementlerin tümü mineral madde veya inorganik bileşenler olarak adlandırılır. Mineral madde kömürün organik kısmında kimyasal olarak bağlı elementleri de kapsamakta olup organik atıkların birikmesi döneminde katmanlar arasına sızan bitki yapısındaki inorganik maddelerden ileri gelir. Mineral maddeleri başlıca, kil mineralleri, karbonatlar, sülfatlar, sülfürler ve az miktarda da diğer elementlerden oluşmaktadır. Kömürde gözlenen mineral oluşum evreleri Çizelge 2.1'de verilmektedir.

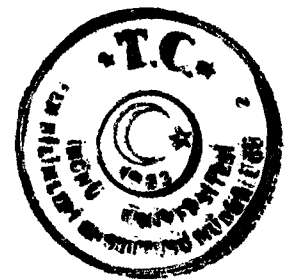
Kömürdeki mineral maddeleri aşağıdaki şekilde sıralanmaktadır.

- 1- Nadir ve eser elementler
- 2- Dağılmış haldeki mineral maddeler,
- 3- Detrial mineral maddeler,
- 4- Kırıklar, damarlar, çatlaklar ve boğumlu kütleler arasındaki kristal mineral maddeler,
- 5- Bağlı kirlilikler.[2]



Çizelge 2.1: Kömürde gözlenen minerallerin oluşum evreleri [1]

Mineral Kümesi	Eş Oluşumlu Birincil		Ard Oluşumlu İkincil	
	Taşınma	Eş oluşum	Çatlaklarda	Dönüşüm
Killer	İllit Serizit Kaolen Kil taşı Montmor			İllit Klorit
Karbonatlar		Siderit- Ankerit topları, Dolomit Kalsit	Ankerit, kalsit, Dolomit,	
Sülfürler		Pirit topları MelnikovitPirit- K. Pirit Sfalerit topları	Pirit, Markasit, Sfalerit, K.pirit	Siderit Pirit Dönüşümü
Diğerleri	Kuvars taneleri Apatit Rutil Turmalin Ortoz Turmalin	Kaldeson, Kuvars, Hematit, Fosforit, Apatit,	Götit Lepidokrosit, Kuvars, Klorür, Sülfat, Nütrat,	



Nadir ve eser elementlerin kaynağı, yaşayan bitkilerin bozununcaya kadar organik maddeler ile olan ilişkileri sonucudur. Yani bitkinin yaşamı süresince bünyesine aldığı elementler olduğu gibi kömüre yansımıştır.

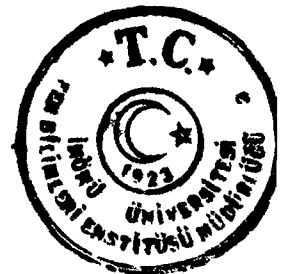
Yapılan çalışmalarda orijinal kömür külü ile ayrılabilir minerallerin külünü karşılaştırdığında kömürün organik kısmı ile külün sıkı sıkıya ilişkili olduğunu gözlemlemiştir. Buna göre kül; B, Be, Fe, Na, Sc, U elementlerince daima As, Ge, Ce, Ti, Zr elementlerince çoğu kez Co, Ni, Mn, Mo, Pb, Sn, Sr, Y, Yb elementlerince de bazen zenginleştirilmiştir. Kül Ca bakımından asla zenginleşmemiştir.

Kristalli mineral madde kırıklar, damarlar, taşlaşmalar içinde yoğunlaşmaktadır. Oluşan bu mineral türler kalsit, pirit ve kaolinittir. Bunlar dışındaki mineraller illit ve montmorillonittir. Mineral kristalleri genel olarak kömürün makro ve mikro boşluk yapısı içerisinde yayılmış olarak bulunmaktadır. Tanecik büyüklüğü 10 – 80 mikron aralığında olup bu oluşumda pirit kristal yapı tipindedir.

Kömürdeki mineral maddelerin tanımlanmasında önceleri genellikle optik mikroskopik yöntemler kullanılırken günümüzde XRD, radyografi, DTA, TG, IR ve elektron mikroskobu gibi teknikler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tekniklere ilaveten kömürdeki mineral madde çeşitli kimyasal yöntemlerle de tayin edilmektedir.

2.1.3. Kömürlerin sınıflandırılması

Doğada bulunan kömürlerin çok çeşitlilik göstermesi nedeni ile özellikle ticari işlemlerde kömür kalitesinin belirlenmesinde bazı kriterlerin esas alınması gerekli görülmüştür. Sınıflandırmada gözetilen ortak ilke, kömürleşme derecesinin olgunluğunun ve kullanım özelliklerinin tespitidir. Bir kömür için kömürleşme derecesi yükseldikçe, kömürün fizikokimyasal özelliklerinde birçok değişim gözlenir. Bu değişimler aşağıdaki gibi özetlenebilir [2].



1. Karbon içeriği düzenli ve sürekli artar,
2. % 89 karbon içeriğine ulaşıncaya kadar hidrojen içeriği önce düzenli, sonra hızlı artar,
3. Organik maddelerin uçucu madde içeriği giderek azalır,
4. % 4.5 hidrojen içeriğine kadar ısıl değer artar,
5. Nem içeriği düşer,
6. Yoğunluk artar,
7. Belirli bir olgunlaşma aralığında koklaşma özellikleri gelişir,
8. Alkali zeltelerde znrlğ azalır,
9. Yansıtabilirliği artar, renk koyulaşır ve parlaklaşır,
10. Oksidasyona ve hidrojenasyona karşı hassasiyeti azalır.

ASTM(D 388) 'e göre kömürler ranklarına göre linyitten antrasite doğru sınıflandırılırken, ISO sınıflandırmasında kömürler üst ısđ değerlerine göre önce iki temel gruba ayrılmaktadır.

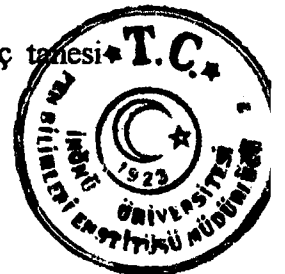
Buğn daha çok kullanılmakta olan bu sistemde kuru külsüz temelde üst ısđ değerleri 5700 kcal / kg 'dan yüksek olan kömürler sert kömür olarak isimlendirilmekte ve uçucu madde içeriği, ısđ değerleri ve koklama özelliklerine göre alt gruplara ayrılarak kodlanmaktadır. Üst ısđ değerleri 5700 kcal/kg' dan düşük olan kömürler ise kahverengi kömürler ve linyit olarak isimlendirilmekte, nem içeriği ve katran verimine bağlı olarak alt sınıflara bölünüp kodlanmaktadır[2].

2.2. KARBON

Karbonun çeşitli elektriksel, fiziksel ve termal özellikleri bulunmaktadır. Elementel şekilde amorf ya da kristal yapıdaki katılardır. İki allotropu bulunmaktadır[3].

1. Grafit
2. Elmas

Bu yapılarda 6 adet karbon 4 bağ yapar. Yapılan bu bağların üç tanesi kuvvetli bağlar, bir tanesi de zayıf Vander Walls bağlarıdır.



Elmas çok sert bir yapıya sahiptir. Belirli basınçlarda termodinamik açıdan grafitten daha stabildir. 60 Gpa basıncında ve oda sıcaklığında genellikle yüksek yoğunluğa sahiptir (3.51 g / cm³). Elmas kafesinde atomlar arası ilişkiden dolayı elektriksel kondüktivite düşüktür. Elmasın grafitte dönüşmesi 1500 ° C' nin altında mümkün değildir. Grafit için ideal yapı 1924 yılında Bernal tarafından saptanmıştır. Bu tanımlamaya göre karbon atomları çok büyük tabakalarda bulunmaktadır. Karbonda madde kayıpları ölçülebilir. Bu ölçme işlemi yapılırken fırınlarda madde 800 – 1400 ° C arasında yakılır. Uzaklaşan maddeler sonucunda ölçüm yapılır. Yeşil karbonlar fırında yakılmaz[4].

Katı karbon genelde iki yapı içerir.

1. Grafitleşebilir
2. Grafitleşemez

Grafitleşemez karbonlarda karbonizasyon işleminde sıvı faza geçiş gözlenmez. Bunlar genelde odundan ve kabuklu yemişlerden elde edilir. Bunların yüzey alanları 1000 m² / g arasındadır[5].

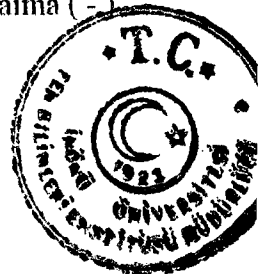
Ticari olarak grafit ve karbon özellikle nükleer ve havacılık uygulamalarında kullanılmaktadır. Her ikisinin de kullanım alanları Çizelge 2.2 'de gösterilmektedir.

Karbon ve grafit endüstrisinde önemli gelişmeler E. G. Ancheson tarafından 1896 yılında başlamıştır. Grafitleşme için 3000 ° C' ye çıkabilecek fırınları keşfetmiştir. 1942 yılında E. Fermi tarafından nükleer alanda değişimler incelenmiştir.

2.3. ADSORPSİYON

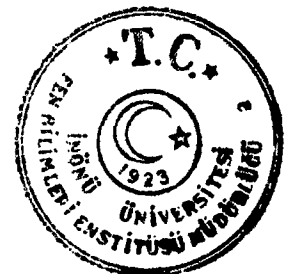
Adsorpsiyon atom, iyon ya da moleküllerin katı yüzeyinde tutunması olayıdır. Bu işlemde katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilmektedir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta adsorpsiyon olayının kendiliğinden olmasından dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi ΔG daima (-)



Çizelge 2.2. Karbon ve grafitin uygulama alanları[3]

Havacılık Alanında
Hortum ağızlıklarında Ses konilerinde Motor parçalarında Kontrol vanalarında Çıkış konilerinde Tüplerde Termal izolasyonda
Kimyasal Alanda
Santrifüj pompalarında Elektrokimyasal üretimlerde Elektrik fırınlarında Reaksiyon kulelerinde Tıbbi alanlarda Aktif karbon eldesinde Grafit eldesinde
Elektriksel Alanda
Elektrik motorlarında Güç makinelerinde Elektronik tüplerde Telefon ekipmanlarında Disklerde Akümülatörlerde, pillerde Devre kesicilerde Elektrik değişim makinelerinde
Metalurji Alanında
Demir gibi metallerin üretimi için elektrik fırınlarında Alüminyum Potalarında
Nükleer Alanda
Reflaktörlerde, termal kolonlarda Koruyucularda Kontrol çubuklarında Petrol elementlerinde
Diğer Alanlar
Spektroskopik analizler Yapısal analizler



işaretlidir. Diğer taraftan gaz veya sıvı ortamında düzensiz olan moleküler katı yüzeyine tutunarak düzenli hale geldiğinden ΔS (-) işaretli olur. Bu sonuçtan yola çıkılarak;

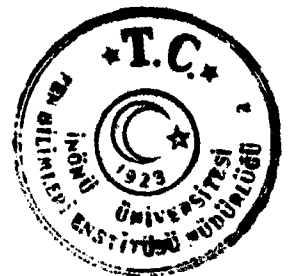
$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ ifadesinden ΔH ' in (-) işaretli olması gerekmektedir.

Adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır. Entalpisi – 20 kJ / mol civarında olan adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon , - 200 kJ / mol civarında olan adsorpsiyona kimyasal adsorpsiyon adı verilir. Fiziksel adsorpsiyonda katı yüzeyi ile tanecik arasında zayıf Vander Walls bağları etkili iken kimyasal adsorpsiyonda kovalent bağ etkilidir. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermiktir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır, fiziksel adsorpsiyon ya bir tabakalı ya da çok tabakalı olmaktadır. Diğer taraftan fiziksel adsorpsiyonların çoğu tersinirdir. Kimyasal adsorpsiyonlar ise tersinmezdir.

2.3.1.Adsorpsiyon Tabakaları

Sıvı sistemlerinde meydana gelen adsorpsiyon işlemi hakkında yeterince bilgi bulunmamaktadır. Yüzeyde basit moleküllerin olduğu ortaya çıkarıldığında çeşitli yorumlar yapılmış ve doğal adsorpsiyon tabaka hakkında bilgiler elde edilmeye başlanmıştır. Ne yazık ki endüstriyel uygulamalarda kataliz ve sonrasındaki olaylar incelendiğinde adsorpsiyon hakkında yeni bilgilere ulaşılmamıştır. Adsorpsiyonda tabaka kalınlığı X- ışınları yardımı ile yeterli bir şekilde belirlenememiştir. Optiksel ve magnetik çalışmalar bu özellikleri azda olsa tanımlamaktadır.

Adsorpsiyon olayı fiziksel olarak meydana geliyorsa daha çok ürünlerin yer değişimi söz konusu olmaktadır. Bu sebeple adsorbe edilen sıvı film ve bunun sıvı hacmi özellikleri arasındaki farklılıklar tamamı ile sıvı faz arasında bulunan farklılıklardan ve katı-gaz faz etkileşimlerinden kaynaklanır.



Yüksek kapasiteli çalışmalarda yapılan işlemlerde tabakadaki adsorbe edilen moleküller önem taşır.

Adsorbe edilen moleküller yapılan çeşitli ölçümler sonucu bulunabilirler. Spesifik ısıda yapılan ölçümlerde adsorpsiyon sırasında önceden alınan tedbirlerin sıcaklık değişimi ile belirli değerlere doğru değişim gösterdiği saptanmıştır.

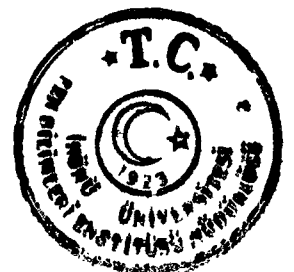
2.3.1.1. Monotabakalar ve Multitabakalar

Adsorplanmış tabakalar ile ilgili tartışmalar genellikle söz konusu tabakaların muhtemel kalınlığı ile ilgilidir. Potansiyel teori, adsorplanmış moleküllerin katı yüzeyinde düşük atmosferlerde gerçekleştiğini göstermektedir. Langmuir'a göre basit tabakalarda katı yüzeyinde adsorpsiyon kuvveti etkindir. Tek tabaka formu oluşur. İkinci tabakada moleküller hızlı bir şekilde buhar haline gelir. İkinci tabakadaki moleküllerde birinci tabakaya göre azalmalar olur. Üçüncü bir tabakaya geçiş gözlenmez. Diğer teorilerde multitabakalarda gelişmeler gözlenmektedir. Multimoleküler teori, Branuer-Emmett-Teller (BET) tarafından 1938 ve Branuer-Deming, Deming-Teller tarafından 1940'larda önerilmiştir. Bu teorinin açıkladığı sadece ilk adsorpsiyon tabakası yüzeyinde kuvvetli bir hareketlenme olduğu ve adsorpsiyon boyunca tabakadan tabakaya azaldığıdır.

Çözeltilerden adsorpsiyonda sık sık tartışılan bir konu sadece eriyen maddelerin adsorbe olduğudur. Fakat; çözücünde hissedilebilir bir şekilde adsorbe olduğu bilinmektedir. Sıvı yoğunluğunun konsantrasyonunda, çözücü ve çözünenin adsorpsiyonu farklılıklar gösterir[6].

2.3.1.2. Adsorbe Edilen Moleküllerin Büyüklüğünün Etkisi

Gözeneklerden büyük moleküllerin adsorplanabilirliğinin küçük moleküllere göre daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Küçük moleküller basit noktalara



bağlanabilirler, bağları kırılır kırılmaz desorbe olurlar. Geniş moleküllerin içlerde adsorbe olması basit ortamlara doğru bağlanma ile olur. Diğer taraflar ile ilişki kurulduğundan bağlayıcı desteklenir.

Desorpsiyon sonrasında büyük moleküller bütün noktadaki bağlantıları aynı anda kopmadan sistemden uzaklaşamazlar ve bunların bağlarının kopması küçük moleküllerin bağlarının kopmasından daha hızlı gerçekleşir.

2.3.2. Yüzey Alanı

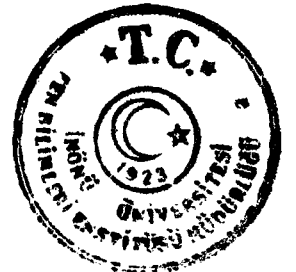
1940 'lara kadar adsorbentlerin adsorpsiyon olayına toplam alanda nasıl etkili oldukları bilinmiyordu.

Gözenekli doğal karbonlarda mikroskopik deneyler ile sadece dış yüzeyler ölçülebiliyordu. Genellikle direkt olmayan metotlar kullanılıyordu. Yapılan işlemlerde alan ölçümleri için adsorpsiyon izotermi ya da termal etkiler kullanılmaktaydı.

Burada açıklanan metotta m^2 'lik yüzeyde kesinliği olmayan tabakalara bağlı olarak adsorbe edilen bölgeler belirlenir. Kapalı olmayan alan adsorplanan molekül ile örtülür. Bu sırada ölçümler esnasında tanımlamalarda zorluklar ile karşılaşılabilir. Düzlem yüzeyde, basit adsorplanan bir molekül basit bir karbona bağlanabilir. Gözenekleri aynı büyüklükte olan molekül karbon atomu ile örtülür. Büyüklük ve adsorbe etme gücü moleküllerde buna bağlıdır. Alifatik asitlerin moleküllerinde yanal tabakada karbon atomları örtülür. Bağlanmalar ile bu örtünme gerçekleşir.

Katlarda adsorpsiyon işleminde temel olan; spesifik çözeltilerde belirginliğin tam olmadığıdır. Bu sistemde sadece sınır alan bölgelerde katılar bağlı olabilirler. Ve bu işlemde pH gibi birçok değer önem taşımaktadır. Sonrasında çözeltilerde adsorpsiyon belirlemesinde genellikle alan değişimi çözücü adsorbent moleküllere bağlıdır[4,6].

Adsorpsiyon işleminde yüzey alanı değeri gazlarda, çeşitli denklemlerden hesaplanır. Başvurulan denklemlerden biri BET denklemidir.



2.3.3. Gözenek Yapısı

Grant[6] tarafından adsorbatlar için çeşitli minimum por çapları aşağıda Çizelge.2. 3 'de yerilmiştir.

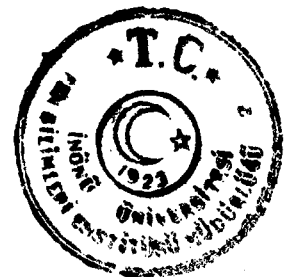
Çizelge 2.3. Bazı adsorbanların minimum gözenek çap dağılımları[6]

Adsorbat	Minimum Gözenek Çapı ° A
İyot	10
Potasyumpermanganat	10
Metilen mavisi	15
Eritrosin kırmızısı	19
Melas	28

Karbonun gözenekleri farklı şekillerde olup karmaşık ağ yapısına sahiptir. Bu biçimler silindirik ya da dikdörtgen geçişli olabilir. Değişim aralığı 10 - 100000 ° A arasındadır. Bu büyüklükler gözenek büyüklüğü dağılımı ile adlandırılmakta olup temel alınan materyallerin yapısına, metod ve aktivasyon derecesine bağlıdır.

Gözenekler genelde makrogözenekler ve mikrogözenekler olarak adlandırılır. Birçok literatürde küçük gözenekler ve büyük gözenekler olarak da geçer. Makrogözeneklerin çapları 1000 ° A 'dan geniştir. Gözeneklilik ölçümleri basınç altında civa kullanılarak yapılır. Mikrogözeneklerde ise gözenek çapları 10 - 1000 ° A arasında değişir. Ölçümlerde bir miktar gazın adsorbe edilmesi ile gaz basıncındaki değişimler gözlenir. Gözenek boyut dağılımı çeşitli eşitlikler ile hesaplanır. Gözenek boyut dağılımı kontrol edilebilir bir özelliktir.

Karbonların belirli zaman aralıklarındaki adsorpsiyonlarının yüzey alanı değişimi Çizelge 2.4'de verilmektedir.



Çizelge 2.4. Aktivasyon zamanı ve yüzey alanı değişimi[6]

Aktivasyon zamanı (dk)	Yüzey alanı m^2 / g karbon	Adsorpsiyon(g/gcarbon)	
		Fenol	Anilin Mavisi
10	402	0.09	0.05
20	600	0.15	0.11
30	815	0.15	0.14
40	990	0.15	0.20
45	1065	0.15	0.28

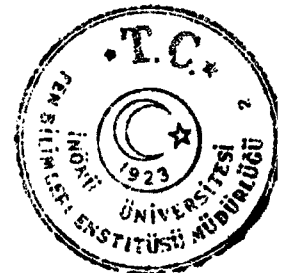
2.3.4. Adsorpsiyon Denklemleri

Katı yüzeyindeki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu incelemek için birçok denklem türetilmiştir. Bu denklemler sayesinde katının yüzey alanı ve gözenek hacmi bulunabilmektedir. Bu denklemler;

- Langmiur denklemi,
- Branuer-Emmett-Teller (B.E.T.) denklemi,
- Freundlich denklemi,
- Polony denklemi,
- Debinin-Radushkevich-Kagener (D.R.K.) denklemi,
- Do Boer – Lippens (D.L.) denklemi,
- Ksilev denklemidir[7].

a) Langmiur Denklemi:

Amerikalı bir bilim adamı olan Langmiur tarafından türetilmiştir. Langmiur'a göre adsorbanın üst tabakasındaki atomlar adsorpsiyona etki ederler ve çıplak yüzeye çarpan tanecikler hemen yansıtılmayıp bir süre yüzeyde kalırlar.



Evvelce örtülmüş bir yüzeye çarpanlar ise hemen yansıtılırlar. Yani adsorpsiyon gerçekleşmiş tek tabaka yüzeyinde ikinci bir adsorpsiyon söz konusu değildir.

Denge konumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları yazılırsa;

$$k_a (1 - \theta) = k_d \theta \Rightarrow [\theta / (1 - \theta)] = (k_a / k_d) = k_p \quad (2.1)$$

$$\theta = (k_p / 1 + k_p) = n / n_m = V / V_m \quad (2.2)$$

$$P / n = (1 / kn_m) + (P / n_m) \quad (2.3)$$

$$(P / P_0) / n = (1 / kn_m) + [(P / P_0) / n_m]$$

k_a = Adsorpsiyon sabiti

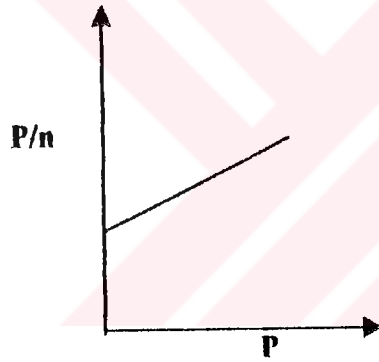
k_d = Desorpsiyon hız sabiti

$(1 - \theta)$ = Çıplak yüzey kesri

θ = Örtülü yüzey kesri

P = Gazın basıncı

n_m = Tek tabaka kapasitesi



Denklem 2.3 'de görüldüğü gibi $P/n-P$ karşı grafiğe geçirildiğinde eğim = $(1/n_m)$, kayma = $(1/kn_m)$ olan bir doğru elde edilir

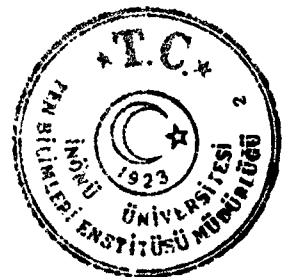
Buradan bulunan n_m değeri kullanılarak yüzey alanı ifadesi aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$A = (V_m / 22400) * L * a_m = n_m * L * a_m \quad (2.4)$$

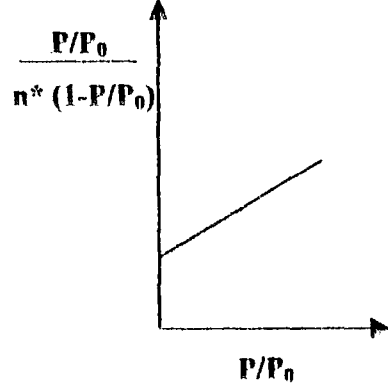
b) Branuer-Emmett-Teller (BET) Denklemi

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilmiş bir denklemdir.

$$\frac{P / P_0}{n * (1 - P / P_0)} = \frac{1}{n_m * C} + \frac{C - 1}{n_m C} * \frac{P}{P_0} \quad (2.5)$$



P/P_0 = Bağıl denge basıncı
 n_m = Tek tabaka kapasitesi
 C = Sabit



Grafikte;
eğim = $C/n_m \cdot C$, kayma = $(1/n_m \cdot C)$
olmaktadır.

Bu ifadeler kullanılarak n_m değeri bulunur, ve buradan yüzey alanı hesaplanır.

c) Freundlich Denklemi

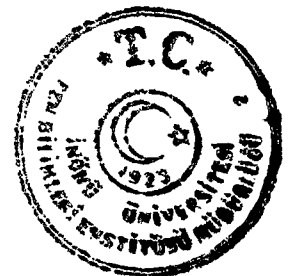
Langmuir izoterminin bu modifikasyonu deneysel sonuçlardan faydalanılarak elde edilmiştir.

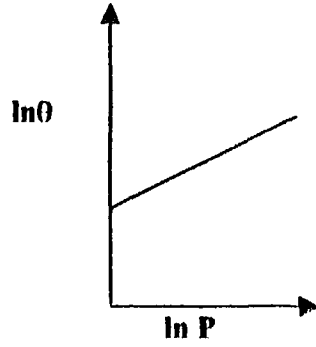
$$\theta = K \cdot P^{1/n} \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilir. Burada K ve n değerleri her sıcaklık için bir sabittir. Denklem grafiğe edilmesi için logaritmik ifadesi yazılacak olursa denklem;

$$\ln \theta = \ln K + (1/n) \ln P \quad (2.7)$$

halini almaktadır. $\ln \theta - \ln P$ grafiğe geçirildiğinde aşağıda da şekilde verildiği gibi eğimden n ve kaymadan K değerleri bulunur.





d) Polony Denklemi

Polony adsorplanan fazın sıvı özeliğinde olduğunu ve bu sıvının buhar basıncının aynı sıcaklıktaki yığın sıvının buhar basıncına eşit olduğunu ileri sürmüştür.

$$t = w = \Delta G = RT \ln(P/P_0) \quad (2.8)$$

şeklinde tanımlamıştır. Burada;

P= Basınc

P₀ = Denge basıncı

Adsorplanan ve adsorplayıcı değişmedikçe Polony Potansiyeli değişmez.

e) Debinin-Radushkevich-Kagener (D.R.K.) denklemi

$$\ln V = \ln V_m - D \ln^2 (P / P_0) \quad (2.9)$$

şeklinde tanımlanmaktadır.

Burada;

$$D = (\beta / B^2) * T^2 \quad (2.10)$$

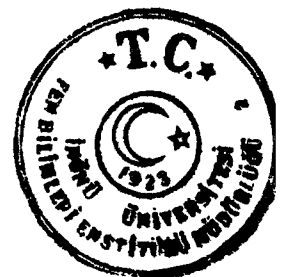
V_m = Gözenek hacmi olmaktadır.

V= Adsorplayıcı sıvının molar hacmi,

B= $K.R^2$ adsorplayıcıya bağlı sabit,

β=Adsorplanan maddeye bağlı sabit,

olarak tanımlanır.



f) Do Boer-Lippens (DL) Denklemi

Azotun normal sıcaklığı olan 77 K' deki adsorpsiyonunda tabaka kalınlığı Boer-Lippens tarafından;

$$t = 0.354n/n_m = 0.354V/V_m = 1.547V/\Lambda = 10^{-5}V_s/\Lambda = 0.43(-5/\ln(P/P_0))^{1/3} \quad (2.11)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Burada;

t/n_m : Tabaka kalınlığı

n : Azotun molar miktarı mol/g

V : Azotun molar hacmi cm^3/g

g) Ksilev Denklemi

$$\Lambda_k = (RT/\sigma) \int \ln(P/P_0) dn \quad (2.12)$$

Λ_k : Özgül kor yüzeyi

σ : Denev sıcaklığındaki yüzey gerilimi

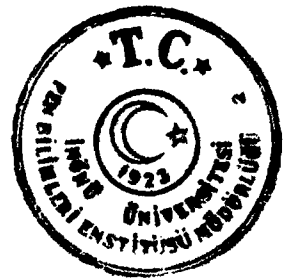
n_k : Kor oluşması için gereken maddenin mol miktarı

n : Mezo gözenek tümüyle dolana kadar katıda bulunan maddenin toplam miktarı

7]

2.4. AKTİF KARBON

Aktif karbon, geniş yüzey alanı nedeniyle yüksek adsorplama kapasitesine sahip gözenekli katı bir karbon küttlesidir. Genellikle kömürden ya da lignoselülozik kaynaklı hammaddelerden elde edilebilir. Aktif karbonun bileşimi Çizelge 2.5'de verilmektedir.



Çizelge 2.5. Aktif karbon bileşimi ve temel özellikleri [6]

Görünüş	İnce, siyah, hafif toz
Renk alma özelliği	Min. 20 g metilen mavisi/100 g
Sulu ekstraktın pH'ı	4 - 9
Kuru miktar	Min %90
Kül	Max %5
Demir	Max 750 ppm
Arsenik	Max 2 ppm
Kurşun	Max 10 ppm
Bakır	Max 20 ppm
Klorür	Max %0.1
Sülfat	Max %0.1

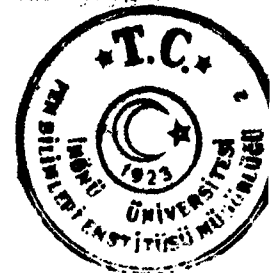
Aktif karbonun hacim yoğunluğu veya granül yoğunluğu bir madde için spesifik tutma kapasitesi ile birlikte hesaplanır. Bir adsorpsiyon sisteminin dizaynı yapılırken yatak kapasitesinin veya sürekli bir sistemin gerektirdiği karbon miktarının hesabında da bu değerler kullanılır.

Aktif karbonun tanecik boyutlarının dağılımı önemlidir. Adsorplama kapasitesi tanecik boyutu ile ters orantılıdır; yani küçük tanecikler daha hızlı adsorplama kapasitesine sahiptir.

Aktif karbonun mekaniksel dayanıklılığı(sertliği) ve aşınma derecesi tanecikler için önemlidir. Çünkü basınç düşüşü karbon kayıplarına etki eder.

Gaz fazı adsorpsiyonunda, yüksek adsorpsiyon ısılarında karbon atomlarının aşırı ısınmasını önlemek amacı ile karbonun tutuşma noktasının yeterince yüksek olması gerekmektedir.

Aktif karbonun birçok uygulama alanları bulunmaktadır. Arıtma işlemlerinde, kimyasal işlemlerde, ilaç sanayiinde, gıda sanayiinde yaygın kullanılmaktadır.



Aktif karbonların gözeneklilik yapısına bağı olarak adsorplama özellikleri artar. Aktif karbonların adsorplama kapasitesini kimyasal yapısı da etkiler. Aktif karbonlar iki tip safsızlık içermektedir: Bunlardan birincisi aktif karbona kimyasal bağlanmış olan elementlerdir. Başlangıç maddelerinden türeyen ve tamamlanmamış karbonizasyon sonucu olarak aktif karbonun yapısında kalan veya aktivasyon esnasında yüzeye kimyasal olarak bağlanan oksijen ve hidrojen bu safsızlıklardandır. İkincisi ise ürünün organik kısmı olmayan inorganik bileşenler içeren kül kısmıdır[4].

Yüzey alanı aktif karbonun en önemli fiziksel özelliklerindedir. Özel uygulamalarda adsorpsiyon için faydalı yüzey alanı, aktif karbonun gözenek çapına ve adsorbe edilecek maddenin moleküler büyüklüğüne bağlıdır.

Aktif karbon üretiminde kömürlerin yanı sıra karbon içerikli olan hemen hemen her madde, kullanılabilir. Hammaddeye ve kullanılan üretim koşullarına bağı olarak elde edilen aktif karbonların adsorplama özellikleri de farklılıklar gösterir. Endüstriyel ürün proseslerde aktif karbonun başlangıç maddesi olarak çoğunlukla ;

Biyolojik atıklar: Odun, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, kayısı çekirdeği, üzüm kabuğu

Fosil maddeler: Linyit ve her tür ranktaki kömürler

Endüstriyel atıklar: Petrol fraksiyonları, kok, atık araba lastikleri, polimer temelli atıklar, yün ve tekstil atıkları kullanılmaktadır.

2.5. AKTİF KARBONUN UYGULAMA ALANLARI

Aktif karbonların önde gelen uygulama alanları karnış, pancar ve mısır şekeri çözeltilerinin temizlenmesi gibi çözelti saflaştırma, sebze ve meyve sularından, içme suyundan, hayvansal ve bitkisel yağlardan, alkollü içeceklerden, kimyasal ve formastik maddelerden tat ve koku giderilmesidir.

Aktif karbonun buhar adsorplayan tipi ilk defa belirli bir kısım gazları adsorplama yeteneğinden dolayı askeri amaçlı gaz maskelerinde kullanılmıştır. Aktif karbon büyük işletmelerde, konferans salonlarında ve hava alanı bekleme salonlarında havalandırma sistemlerinde kullanılmaktadır. Önemli bir uygulama alanı buharların endüstriyel geri kazanımı ve kontrolüdür. Aktif karbon yaklaşı



37°C'de pratik olarak herhangi bir organik çözücüyu adsorplayabilir. Ve 120° C' den daha yüksek bir sıcaklığa ısıtıldığında bu bileşenleri bırakır. İster tablet, ister granül halde olsun aktif karbonun sebep olduğu basınç düşüşü başlıca ortalama tanecik büyüklüğüne bağlıdır. Tabletleşmiş madde daha düzenli dolgulamayı güvenlik altına alır. Bu sebepten dolayı daha düzenli bir hava akımı sağlar[4,8].

Aktif karbonların kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir:

Gaz ve buhar adsorpsiyonunda;

1. Doğal gazlardan benzenin alınması,
2. Yapay gazlardan benzolinin alınması,
3. Lastik ürünleri, suni deri, ambalajlar, film, dumanlız barut ve plastik gibi maddelerin üretimleri, kuru temizleme, materyallerin yağlardan temizlenmesi, çözücü ekstraksiyonu, fermantasyon v.b. prosesler esnasında oluşan çözücü buharlarının geri kazanımı,
4. H₂, N₂, He, NH₃, CO₂ ve CO gibi gazlardan yabancı maddelerin uzaklaştırılması,
5. Havalandırma esnasında havadaki kokunun giderilmesi,
6. Nükleer reaktörlerden yayılan radyoaktif ışınların adsorplanması.

Sıvılarda renk giderme ve saflaştırmada,

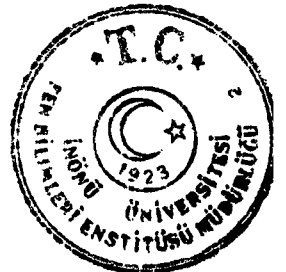
1. Kamış şekeri, pancar şekeri, glukoz ve diğer şekerlerin rafinasyonunda,
2. Pamuk çekirdeği yağı, hindistan cevizi yağı, bitkisel ve hayvansal yağların rafinasyonunda,
3. Jelatin, sirke kakao yağı, pektin, meyve suları ve alkollü içecekler gibi gıda maddelerinden yabancı maddelerin uzaklaştırılması,
4. Kimyasal maddelerden asitler dahil yabancı maddelerin uzaklaştırılması,
5. Su saflaştırma, renk, koku ve tat giderme. [9,10]

Katalizör ve katalizör destek maddesi olarak,

1. Vinil klorür üretimi için kullanılan HgCl₂ katalizörüne destek maddesi,
2. Vinil asetat üretimi için kullanılan, çinko asetat katalizörüne destek maddesi,
3. Hidrojenasyon katalizörleri için taşıyıcı(yağların hidrojenasyonu),

İlaç,

1. Gazlar, zehirler ve toksinlerin adsorpsiyonu için ilaç,



2. Yönlendiren adsorplayıcı ilaçlar,
3. Ülser ve yaralardan oluşan dokular için adsorplayıcı madde.

2.6. KULLANIM ALANLARINA GÖRE AKTİF KARBON ÇEŞİTLERİ

Kullanım alanlarına bağlı olarak aktif karbonlar temelde iki çeşittir.

- Sıvı faz aktif karbonlar
- Gaz faz aktif karbonlar

Her ikisinin de uygulama alanları bazen birbiri ile çakışabilir. Endüstrinin çeşitli alanlarında kullanılırlar. Sıvı faz ve gaz faz karbonlarda gözenek çapları 20° A altındadır. Burada gözenek azalmaları 100°A civarında gerçekleşir. Sıvı faz karbonlarda etkileşim gaz faz karbonlara göre % 50 daha fazladır. Bunun yanı sıra sıvı faz aktif karbonlar 20-100° A arasında yüksek derecede gözenek dağılımı gösterir[10]

2.6.1. Sıvı Faz Karbonlar

1962 yılından bu zamana kadar U.S.A' da sıvı faz işlemlerinde aktif karbon oldukça fazla kullanılmaktadır. Yüksek aktivitesine, yüksek gözenekliliğine bağlı olarak kullanım alanları ve kullanım miktarı farklılıklar gösterir. Uygulamalarda sıvı faz aktif karbonlar granül yada toz halinde kullanılır. Toz halinde aktif karbonların kullanımı % 85'lere ulaşmıştır. Toz halinde kullanım genel olarak;

1. Çözeltilerde kirliliklere sebep olabilecek renk, koku, tat yada diğer etkilerin giderilmesi ve kristalizasyon,
2. Diğer işlemlerde.

Granüler karbonlar ise daha çok devamlılık isteyen ve kompleks karışımlar için karıştırmalı yataklardaki proseslerde kullanılır[11,12].

Sıvı faz aktif karbonların önemli kullanım alanları aşağıda verilmiştir;

Şeker Endüstrisinde Renk Giderimi

Şeker rafinasyonunda hala birçok yöntem kullanılmaktadır. Aktif karbonların kullanımı son zamanlarda yaygınlaşmış ve birçok denemesi yapılmıştır. Aktif karbon azotlu yapıda ve hipokloritli yapıda değişime neden olur. Filtreden geçebilen sıvıların evaporatörde köpürmeye sebep olması engellenir. Kristalizasyon hızını artırır. Üzüm şekeri endüstrisinde de bu yöntem



kullanılmaktadır. Burada genellikle granüler aktif karbon kullanılır. Rejenerasyon işlemi buhar ve hava ile yüksek sıcaklıklarda geniş döner veya çok yönlü Heroskoff fırınlarda gerçekleştirilir.

İçme Sularında

Büyük yerleşim alanlarında kirli suların temizlenmesinde klor kullanılmaktadır. Bu işlem esnasında suda istenmeyen bir tat kalmaktadır. Fakat çoğunlukla su içindeki mikroorganizmalar ya da diğer yabancı maddeler klor ile temizlenir. 1930'da Spalding tarafından kullanılan metotta aktif karbon toz halinde işleme alınmış ve kısa bir zamanda istenilen sonuca ulaşılmıştır. Granüler haldeki aktif karbonların kullanılması daha çok derin yataklardadır. Fakat bulunmalarının zor olması, pahalı olması ve kirliliğin çok etkin bir şekilde giderilmesinde yetersiz kalmaları nedeniyle kullanım alanları daralmıştır. Bununla beraber granüler aktif karbonlar endüstriyel alanda ve mutfak eşyalarının filtre sistemlerinde daha çok kullanılmaktadır.

Cözücülerin Geri Kazanımında

Kullanılan çözücülerin çoğu standart çözücüler (petrol distile eden) ve perklor etilendir. Bu tür çözücüler genellikle destilasyon metodu ile gerçekleştirilir. Fakat bu çok pahalı bir maliyet getirir ve tam olarak temizlemeyi sağlamaz. Toz haldeki aktif karbonlar da bu sıvılarda renklerin ve kötü kokuların etkisini ortadan kaldırır.

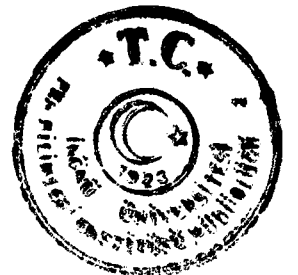
Lastik Yapımında

Beyaz lastiklerin üretiminde aktif karbonlar % 10-30 dolaylarında kullanılmaktadır. Aktif karbon toz halde tercih edilir.

Diğer Kullanım Alanları

Birçok ilaçlarda, antibiyotik, vitamin, hormon ilaçları dahil hepsinin yapılmasında aktif karbon rol oynar. Aktif karbon biyokimyasal formda sulandırılır. Solüsyon sonrasında filtre edilir. Aktif karbon filtre keki için uygun çözücü belirlenir. Bu çözücüler genelde keton, ester ya da alkoldür. Basınç düşüşü altında , karıştırılmaz çözücüler konsantresi ile ya da biyokimyasal işlem ile destile edilir. Penicilin bu yöntemler doğrultusunda hazırlanan ilaçların ilkidir[12].

Aktif karbonların kullanım alanları arasında yiyecek ve meşrubat sanayi de bulunmaktadır. Genellikle renk, koku ve istenmeyen tatların uzaklaştırılmasında kullanılır.



2.6.2. Gaz Faz Aktif Karbonlar

Gaz faz aktif karbonların kullanım aşamasında sıvı faz aktif karbonlara göre farklılıkları vardır. Onlar çok büyük aktifliğe sahiptir. Partikülleri oldukça geniş, ağır ve dayanıklıdır. Yüzey alanları 1000-2000 m² / g arasında değişir. Gözenek çapları 20-1000^oA arasında değişir.

Gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlarda aranan özellikler şunlardır:

- a- Hacim başına yüksek adsorplama kapasitesi,
- b- Yüksek tutma ve alıkoyma gücü,
- c- Belirtilen şartlarda gaz ve buhar için yüksek seçicilik,
- d- Gaz akışı esnasında dirençte azalma,
- e- Kırılma işleminde yüksek direnç,
- f- Adsorpsiyon olaylarında sıcaklık artışı ve basınç düşüşü [12].

Gaz faz aktif karbonların başlıca kullanım alanları şunlardır:

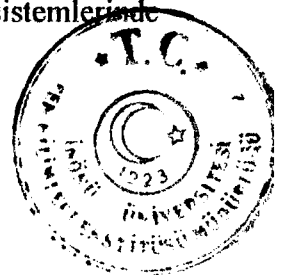
Cözücülerin Geri Kazanımı

Geniş bir kullanım alanı havadaki çözücü buharlarının geri kazanımıdır. Çözücü karışımları plastik parçalardan, hidrokarbonlardan, lastiklerden ve lastik tabakalardan elde edilir.

Aktif karbon ile geri kazanım prosesinde hava filtresi, havalandırma tertibatı, 1-2 ft derinlikte iki adet yatay yatak, buhar kondensörü, çözücü aktarıcısı bulunmaktadır. Bu proseste, buhar yüklü hava havalandırma tertibatı ile aşağı hareket eder. Dıştan gelen etkiler doğrultusunda hava filtresinde yer değiştirmeler gerçekleşir. Toz halinde ilk adsorplayıcı elde edilir. Sonra aktif karbon doygunluğa erişir, buhar yatak içerisinde emilir. Buhar hava yüklü makastan geçerek ikinci adsorplayıcıya gelir. Adsorbe edilen çözücü düşük basınçta buhar ile birinci adsorberden geçer. Buharla çözücü karışımı ayrılır. Eğer çözücü su içinde çözünmez ise destile edilir.

Gazların Temizlenmesi ve Ayrılması

Gaz fazındaki birçok endüstriyel işlemlerde aktif karbonlar istenmeyen safsızlıkların uzaklaştırılmasında önemli rol oynar. Hava içerisindeki kokular da aktif karbon ile uzaklaştırılır. Gaz maskelerinde ve havalandırma sistemlerinde kullanılır. Zehirleyici gazların ve buharların solunumuna engel olur.



Endüstriyel gazların temizlenmesinde genellikle basınçlı yataklı sistemler kullanılır. Kulelerden aktif karbon beslenir. Diğerleri rejenere olur. Buhar verilir, kurutulur ve soğutulur. Operasyon esnasında gazın akış hızının büyük bir önemi vardır. Diğer taraftan aktif karbonun gazların temizlenmesinde kullanımını aşağıdaki endüstriyel alanlarda gerçekleştirilir.

- Hidrojenin kritingi ve yağların hidrojenasyonunda,
- Kuru buz eldesinde karbondioksitin kokusunun giderilmesinde,
- Doğal gazlarda organik sülfür ve hidrojen sülfürün alınmasında.

Katalitik İşlemlerde

Uzun bir süreden bu yana organik ve inorganik komponentlerin katalitik oksidasyonunda aktif karbonlar kullanılmaktadır. Ferro sülfür, sodyum arsenik, potasyum nitrat gibi çözeltiler aktif karbon ile okside edilir. Bu işlemlerde genelde granüler karbon kullanılır.

Hidrojen peroksidin katalitik olarak ayrışması işlemlerinde de aktif karbonlar yaygın olarak kullanılmaktadır[12].

2.7. AKTİF KARBONLARIN ELDE EDİLMESİ

Ticari aktif karbonlar yüzey alanlarının genişletilmesi ve gözenekliliklerinin artırılması için genelde kimyasal ve fiziksel aktivasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Ancak son yıllarda aktif karbonun kullanım alanlarının genişlemesi sonucu, özel amaçlı uygulamalarda süper aktif karbon ve özellikle katalitik işlemlerde kullanılmaya başlayan fiber aktif karbon üretimine yönelik, geleneksel metotlara alternatif olan yeni metotlar geliştirilmeye başlanmıştır. Mekanik aktivasyon yöntemi, dondurarak kurutma bu metotlardan bazılarıdır.

2.7.1. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işleminde karbon içerikli hammaddeler bir inorganik kimyasal bileşen ile karıştırılır. En yaygın olarak kullanılan kimyasallar fosforik asit, çinko klorür, hidroksitler (KOH, NaOH) karbonatlar ve alkali metallerdir. Ham madde kimyasal bileşenler ile homojen bir şekilde karıştırılır ve daha sonra 400-600°C'de aktivasyon işlemine tabi tutulur. Kimyasal aktivasyon daha çok su

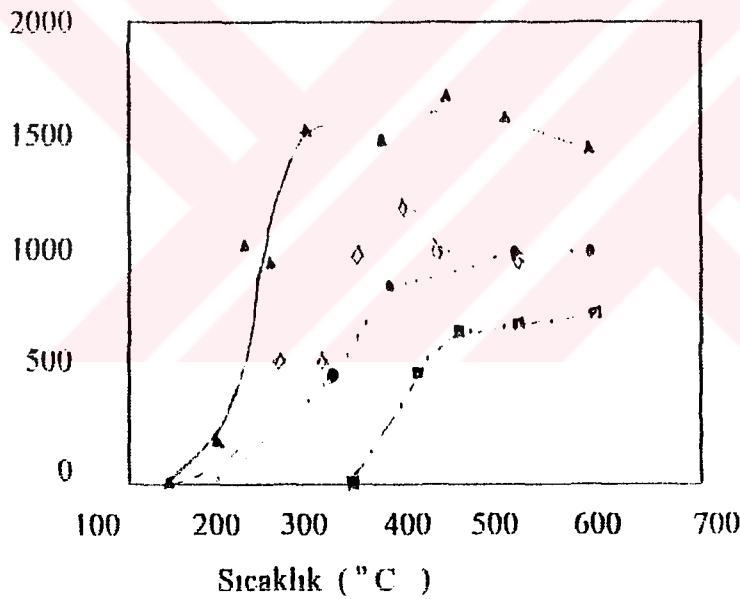


faz uygulamalara yönelik aktif karbonların üretiminde kullanıldı [13-18]

2.7.1.1. Fosforik Asit İle Kimyasal Aktivasyon

Selülozik maddelerden aktif karbon elde edilmesinde genellikle fosforik asit kullanılmaktadır. Fosforik asit ile gerekli olan işlemler yapıldıktan sonra farklı sıcaklıklara karşılık gelen farklı yüzey alanı değerleri elde edilir. Çok yüksek sıcaklıklarda asit aktif olmayan forma dönebilir ve gözenek yapısındaki uygunluk yok olabilir. H_3PO_4 ile aktivasyonda uygun derişimde asit hammaddenin derişimine bağlı olarak farklı miktarlardaki numuneler ile karıştırılır ve paslanmaz çelik bir reaktör içerisinde önce belirli bir süre yaklaşık $170^{\circ}C$ 'de işleme tabi tutulur. Sonrasında $650^{\circ}C$ 'de ısıt işleme tabi tutularak aktivasyon işlemi gerçekleştirilir. Son olarak saf su ile yıkanır ve $100^{\circ}C$ 'de kurutulur [19].

Fosforik asit karışımı ile çeşitli hammaddeler kullanılarak BET yüzey alanı ile sıcaklık arasındaki değişim Şekil 2.1' de görölmektedir [13].



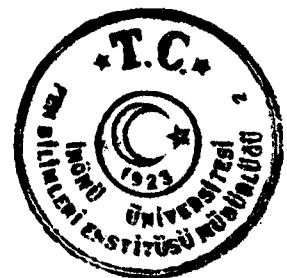
Şekil 2.1: Farklı hammaddeler kullanılarak fosforik asit ile kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı - Sıcaklık grafiği

(◇) : Hindistan cevizi kabuğu

(▲) : Beyaz karbon

(●) : Az bitümlü kömür

(■) : Bitümlü kömür



Asit hammadde oranı kimyasal aktivasyonda önemli bir parametredir. Asit / kömür oranının artması ile mezogözeneklerde ve mikrogözeneklerde artma olur.

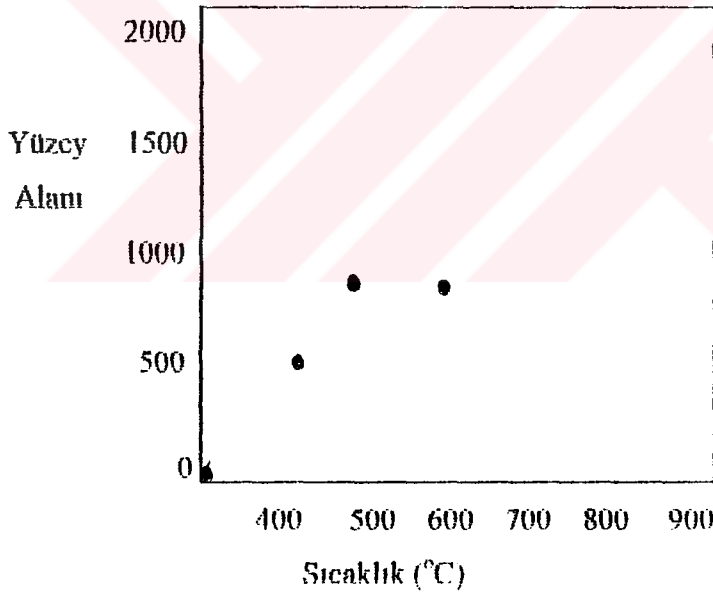
2.7.1.2. KOH ile Kimyasal Aktivasyon

Grup 1,2 metal hidroksitler katılan maddeler ile karbonizasyondan sonra aşınma meydana getirirler . Bu gibi işlemlerde KOH kullanılır [4,9,20] .

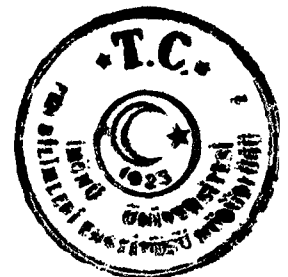
H_3PO_4 'ün aksine KOH ile yapılan aktivasyonda yüzey alanı sıcaklık ile artarken aynı zamanda yüksek derecede mikrogözenek ile düşük mezogözenek yüzey alanına sahip olurlar. Genellikle KOH aktivatör olarak süper aktif karbon eldesinde kullanılır. Genellikle süper aktif karbon eldesinde KOH aktivatör olarak kullanılır.

KOH / kömür oranının yüzey alanının gelişiminde önemi büyüktür. Şekil 2.2'de BET yüzey alanının sıcaklık değişimi KOH için verilmektedir.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda KOH ile aktivasyonda $2000 \text{ m}^2/\text{gr}$ 'ın üzerinde yüzey alanı elde edilmiştir

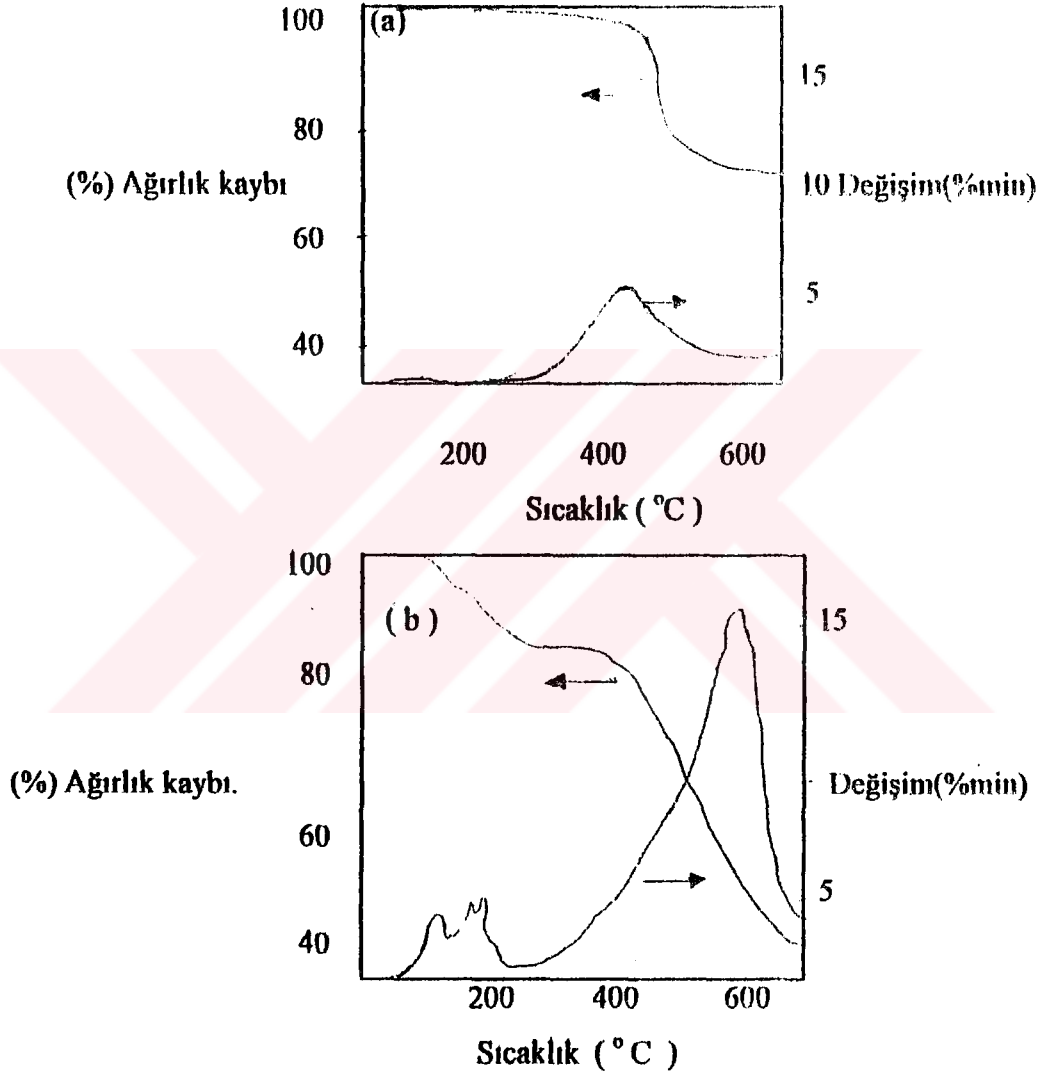


Şekil-2.2 : KOH kimyasal aktivasyonu ile BET yüzey alanı- sıcaklık değişimi



2.7.1.3. ZnCl₂ ile Kimyasal Aktivasyon

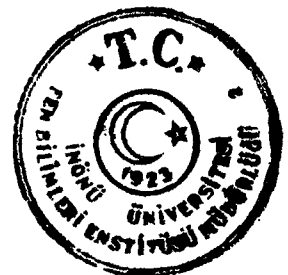
ZnCl₂ ile yapılan kimyasal aktivasyonda hammaddenin yapısı önem taşımaktadır. Bitümlü kömürlerde yapılan çalışmalarda kok özellikleri ham kömürde aktif karbon gözenek yapısının belirlenmesinde ZnCl₂ işleminin büyük bir önemi olmaktadır. Şekil 2.3'de ZnCl₂ işleminden önce ve sonra kömürün ağırlığında ve değişimindeki değerler verilmiştir.[15,21]



Şekil-2.3: ZnCl₂ ile işlem görmüş ve görmemiş kömürlerdeki ağırlık kaybı değişimi(14)

a) İşlem görmemiş kömür

b) İşlem görmüş kömür



2.7.2. Termal Aktivasyon

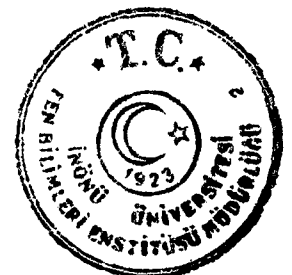
Birçok işlemlerde kömür aktif karbon üretiminde bir başlangıç maddesidir. Bu kömürün iç mikro yapısı ve yüzey kimyası özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Ham madde olarak kömür kullanımı ile birçok problem ortaya çıkmaktadır. Bunlardan biri kömürün mineral madde içeriğidir. Mineraller genellikle kömür yüzeyinde aktivasyon işlemi sonrasında birikir. İkinci olarak ise, yüksek ve düşük ranklı ömürlerde ısı işlemler aktif karbonun elde edilmesinde önemli olmaktadır. Bu nedenle kömürdeki bu olumsuzlukları kaldırmak için ısı işleminden sonra bitümlü kömürlerin aktivasyon işlemine hazırlanması tavsiye edilmektedir. Bu amaçla aktif karbon eldesinde termal aktivasyon yöntemi kullanılmaktadır. Bu işlemde karbon içerikli örnekler ilk önce 500- 600 ° C' de proliz edilir [22- 25].

Gözeneklerin gelişimi ve yüzey alanında ki artış 800-1100°C sıcaklık aralığında karbondioksit aktivasyonu ile gerçekleşir. Karbonizasyon sırasında sıcaklık artışı nedeniyle ile gözenek yapılarında değişim meydana gelir ve bu değişim belirli bir sıcaklıktan sonra negatif etki yaratır.

2.7.2.1. Piroliz

Proliz prosesleri dönüşüm ve kullanımda, kekleşmede, hidrojenasyonda, oksidasyonda ve çözücülerin ekstraksiyonunda önemlidir. Bu işlemlerde gaz, sıvı ve katı artıklar dahil olmak üzere belirli miktarlarda ve oranlarda olması gerekmektedir [26]. İyi bir verim ve istenen özelliklerin sağlanması için piroliz işlemi sırasında önemli olan parametreler bulunmaktadır. Bunlar;

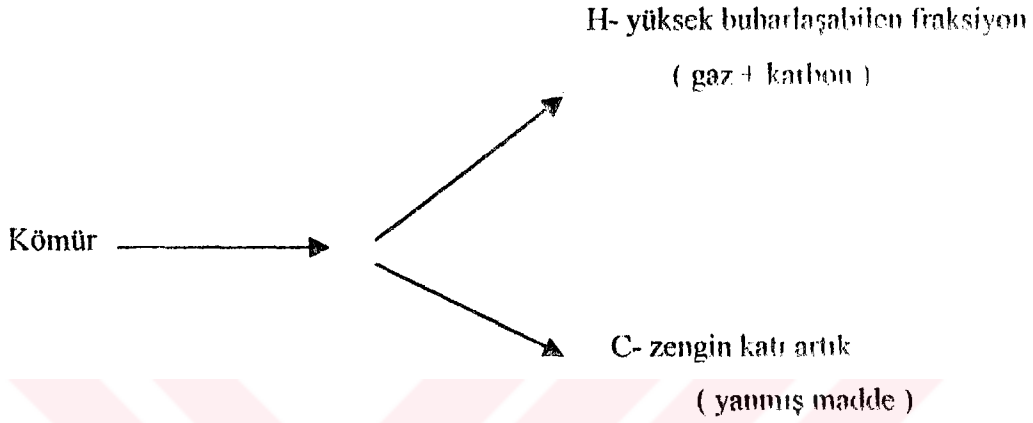
- Hammaddenin yapısı,
- Tanecik büyüklüğü,
- Sıcaklık,
- Zaman,
- Atmosfer,



- Basınç,
- Reaktör sistemi' dir.

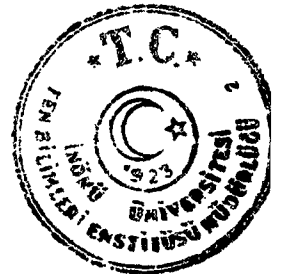
Aynı cins kömürde, organik materyallerin ortaya çıkması yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Bu işlem piroliz olarak adlandırılır. Kömürde piroliz işleminde hidrojen zengin olup buharlaşabilen maddeler ayrılır. Geride gaz ihtiva edenler, buharlar ve karbonca zengin katı artıklar kalır[4].

Piroliz olayı şu şekilde şematik olarak özetlenebilir.



Piroliz esnasında meydana gelen olaylara değinecek olursak: kömür içinde kuvvetli olmayan bağlarda ayrışmalar meydana gelir. Kuvvetli olmayan bağlar metilen, oksijen ve sülfür köprüleri ile aromatik yapı bloklarıdır . Bu bağların kırılması sonucu çok büyük sayıda radikal komponentler oluşur ki, bunların bir kısmı deney şartlarında buharlaşabilen bileşenlerdir. Bu radikaller çok reaktiftir ve kreaking karbon oluşumu gibi hem içinde hem de dışında partiküllerle ikinci bir reaksiyona sebebiyet verebilirler. Çeşitli gaz akışları ile buhar haline getirilmiş katran moleküllerinin gaz akış miktarları buhar basınçları ile orantılı olarak değişim gösterir. Düşük buhar basınçlarında hafif moleküllerin verimlerinde azalmalar gerçekleşir. Polimerizasyon ve yoğunlaşma reaksiyonlarında buharlaşabilen ve buharlaşamayan radikal komponentler karışma gerçekleşmeden belirli bir yol izlerler. Yüksek piroliz sıcaklıklarında geniş mikrogözenekler elde edilirken, gözenek yapısında açılmalar ve makrogözeneklerin yüzey alanlarında genişlemeler olur[27].

Piroliz süresi önemlidir. Bir süre sonra açılan gözenekler tekrar kapanabilir [22,27].



Piroliz işleminde kullanılan reaktörün özelliklerinin ve kömür örneklerine ilişkin özelliklerin işlem sırasında gaz akışındaki değişimine neden olacağından, verim üzerinde etkili olacağı yapılan deneyler sonucu belirlenmiştir. Karıştırılmalı derin yataklarda katran buharının kalma süresine bağlı olarak yataktaki kek oluşumuna sebep olduğu ve yapıda katran veriminde azalmaya neden olduğu gözlenmiştir [28].

2.7.2.2. Aktif Karbon Eldesinde Su Buharın Etkisi

Buhar molekülleri, kömürün mikrogözeneklerine kolaylıkla nüfus edebilir. Diğer taraftan gaz halindeki maddenin ekstraksiyonuna ve desorpsiyonuna yardımcı olur. Katı tortulda desorpsiyon ile birlikte spesifik yüzey alanı ve toplam gözenek hacminde artışlar gözlenir.

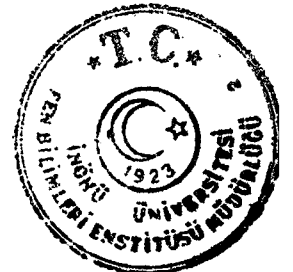
Kömürlerin iç yüzeyinde buhar aktivitesi 500-800°C arasında gerçekleşmektedir. Kömür mikrogözeneklerinde bu sıcaklıkta gelişmeler gözlenir.

Buhar aktivasyonunda gözenek büyüklüğünde belirgin bir gelişme gözlenir. Karışımındaki küçük moleküller adsorpsiyon için aynı uzunlukta gözenek yapısında açılmaları için uygun olmazlar. Aktif karbonlar su ile yıkanarak temizleme işlemi gerçekleştirilir. Eğer çok yüksek derecede temiz aktif karbon isteniyorsa organik bileşikler gidermek için aktive edilen karbon ilk önce asit ile yıkanır, sonra su ile yıkamaya geçilir [4,29].

2.7.3. Aktif Karbon Eldesinde Kullanılan Diğer Yöntemler:

Aktif karbon eldesinde kimyasal ve fiziksel aktivasyonun dışında yeni yöntemlerde son zamanlarda kullanılmaktadır.

Mekaniksel aktivasyon işlemi bu yöntemlerden bir tanesidir ve 1 mm 'den küçük öğütmeyi sağlayabilecek bilyalı değirmenlerde kömür oda sıcaklığında yaklaşık 100 Pa basınçta 1000 saat öğütülmektedir. Öğütme sırasında belirli zaman aralıklarında örneklerin karakterizasyonu için değirmenden numuneler alınır. 2 ile 100 saat arasında öğütülen kömürlerin yüzey alanlarında artış meydana gelirken,



100 saatten sonra 1000 saate kadar öğütülen kömürlerin yüzey alanlarında azalmalar olur[30].

Dondurarak kurutma işleminde soğuk formaldehit reçine jellerinden, jellerin yoğunlaştırılması ile sentezlenmiş ve formaldehit reçinelerinde i-bütanol ile dondurarak kurutulmuştur. Bu soğuk jellerin karakterizasyonunda N₂ adsorpsiyonu ve yoğunluk ölçümleri yapılmaktadır. Soğuk formaldehit reçine jellerinin mezogözenekleri 0.58 cm³/g 'ın üzerindedir. Aktif karbon soğuk jelleri inert atmosferde soğuk formaldehit reçine jellerinin prolizi ile belirlenmektedir. Yüzey alanları 800 m²/g' ın üzerinde ve mezogözenek hacimleri 0.55 cm³/g' dır[31].

Çeşitli tekstil artıkları kullanılarak elde edilen aktif karbonlarda izoterm eşitlikleri kullanılarak ölçümler yapılmaktadır. İzotermlerden 0.05 gram aktif karbon belirlenmiştir. Bu aktif karbonların partikül büyüklükleri 500-710µm arası değişmektedir. Temas süresi 21 gündür. Veri analizleri iki basamakta yapılmaktadır.

1-Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson denklemleri yardımı ile,

2- Sadece Langmuir denklemi kullanılarak gerçekleştirilir[32]. Aktif karbonların karakterizasyonu 298°C'de fenol, m-klorofenol, m- aminofenol adsorpsiyonu ile yapılmaktadır[33, 34].

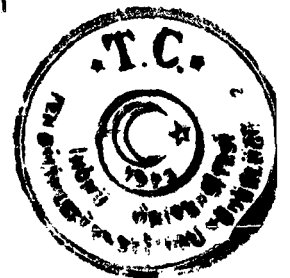
2.8. BAZI ADSORBAN MADDELER

Aktif karbon haricinde endüstride kullanılan daha başka adsorplayıcı maddelerde bulunmaktadır. Bu adsorbanların özellikleri ve kullanım alanları aşağıda kısaca belirtilmektedir[8].

a) Killi Toprak: Bunlar doğal killerdir. En fazla Amerika'da bulunmaktadır. Magnezyum alimüna silikat içerir. Sıcaklık ve kurutma işlemi boyunca gözenek yapısında ve kafeslerde gelişme gözlenir. Killer ağartma, asit giderme, kurutma, petrol ürünlerinde, sebze ve hayvan yağlarının üretiminde kullanılmaktadır.

b) Aktif Alimuna: Bu madde hazırlanırken hidrat halindeki alimunyum oksit aktiflenir. Yüzey alanı 200 – 500 m²/ g, gözenek çapları 20-140°A 'dur. Gözenekli ürünler granül ya da toz halindedir. Gazların kurutulmasında kullanılır.

c) Boksit: Doğal olarak oluşan alimunyum hidrate ile aktive olur. Sıcaklıktaki değişim 130 – 815 ° C arasındadır. Petrol ürünlerinin ağartılmasında ve gazların kurutulmasında kullanılır.



d) Ağartılmış Karbon : Ağartılmış karbon çeşitli şekillerde üretilmektedir. Bunlardan bir tanesi; kalsiyum klorit gibi inorganik madde içeren sebze karışımlarından karbonizasyon ve leaching işlemi ile inorganik maddenin eldesidir. Diğeri ise organik madde içeren talaş tozu gibi cisimlerden, sünger gibi gözenekli cisimlerden elde edilir. Şeker solüsyonlarında, ağartma, endüstriyel kimyada, ilaç sanayiinde, sıvılarda kurutmada ve temizlemede, maden cevherinde gümüş ve altın eldesinde kullanılır.

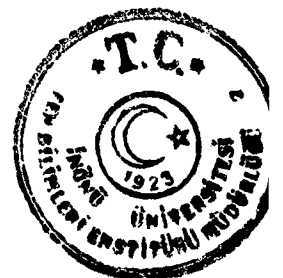
e) Sentetik Polimerler : Sentetik polimerlerin çeşitli şekillerde olanları bulunmaktadır. Küre şeklindeki yapılarının çapları 0.5 mm, mikrogözenek halindeki yapılarının çapları 10^{-4} mm civarındadır. Adından da anlaşılacağı gibi sentetik bir materyaldir. Yapımı polimerize monomerlerden iki şekilde olur. Doymamış aromatikler (stiren ve divinilbenzen) çözeltilerden polar olmayan organiklerin adsorbe edilmesi ile gerçekleştirilir. Genellikle sulu çözeltilerdeki işlemlerde, düşük molekül ağırlıklı alkollerde ve ketonlarda kullanılır.

f) Silikajel: Bu adsorban genellikle asit işlemlerinde, silikat solüsyonlarında, kurutmada, hava ve diğer gazların dehidratasyonunda, gaz maskelerinde ve hidrokarbonların fraksiyonlarında kullanılır. Çok gözenekli bir yapıya sahiptirler. Yüzey alanları $600-800 \text{ m}^2/\text{g}$ gözenek çapları $20-50 \text{ \AA}$ 'dur.

g) Gaz Adsorplayan Karbon: Bu karbon karbonizasyon işlemi ile karbon içerikli materyallerden elde edilir. Genellikle kısmi oksidasyon proseslerinde sıcak hava ve buhar geçirilerek yapılır. Granüler halde yada pelletler halindedir. Gaz karışımlarının ayrılmasında, doğal gazlarda kullanılır.

h) Moleküler Taramalı Aktif Karbon: Bu karbon küçük moleküllü maddelerde etkindir. Etkinlik çapları $5-5.5 \text{ \AA}$ dolayındadır. Gözenek kontrolleri bu çaplarda sınırlıdır. Bu tür küçük gözenek daha çok parafin hidrokarbonlarda olur. Geniş moleküler çaptaki izoparafinler etkisizdir. Asetilende, asitlerde, ketonlarda, aldahitlerde yararlıdır.

ı) Moleküler Elekler : Bunlar gözenekli zeolit kristalleri, metal alimüna silikatlarıdır. Kafesler kristal hücreler şeklindedir. Geniş gözenek büyüklüğüne sahiptirler. Zeolitlerin birçok çeşidi bulunmaktadır. Bundan dolayı gözenek büyüklükleri farklılık gösterir. $3-10 \text{ \AA}$ arasında değişir. Gazların ve sıvıların dehidratasyonunda, gaz ve sıvı hidrokarbonların ayrışmasında kullanılır [8].



3 .MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Yapılan deneylerde birçok kimyasal madde kullanılmıştır. Bunlar çinko klorür, hidroklorik asit, nitrik asit, hidrojen florür, amonyak, baryum klorür, metil kırmızısı, hidrojen peroksit, potasyum bikromat, brom, metil oranj Merck firmasının olup bunların çeşitli derişimlerdeki çözeltileri hazırlanmıştır. Eschka yine Merck firmasının olup doğrudan kullanılmıştır. Bunların yanında deneysel işlemlerde benzen ve tetrahidrofuranda kullanılmıştır. Su kullanımının gerekli olduğu yerlerde demineralize su kullanılmıştır.

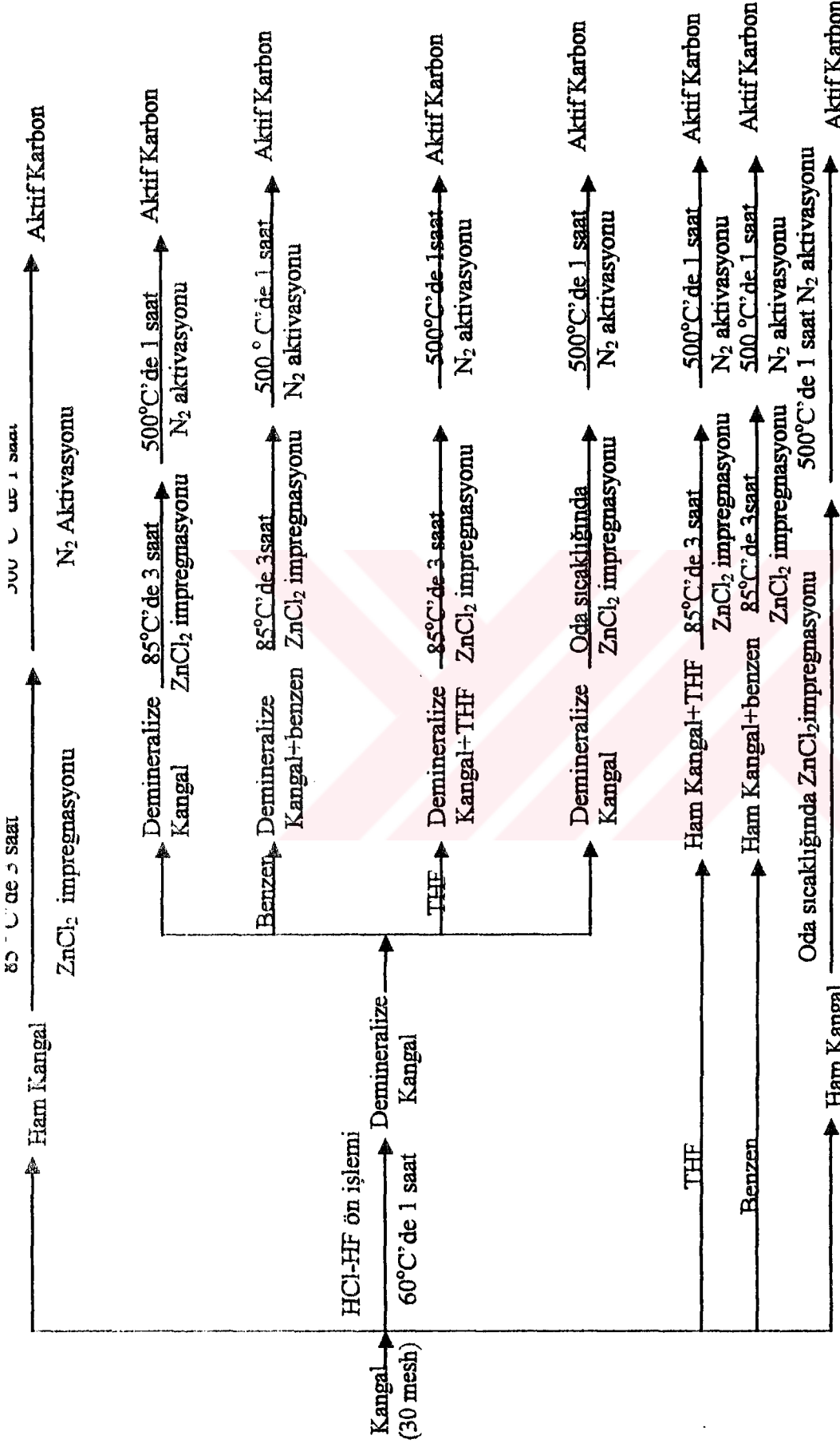
3.2. Kömür Örneklerinin Hazırlanması

Deneyde Gölbaşı ve Kangal linyitleri kullanılmıştır. Örnekler işletmelerden 10kg'lık paketler halinde iç içe geçirilmiş torbalar şeklinde getirilmiştir. Laboratuarda örnekler öğütülmüş, iri tanecikler tekrar öğütüldükten sonra % 95'i 30 mesh elek altına geçecek şekilde elenmiştir. Elenen örnek laboratuvar koşullarında aliminyum folyo üzerine yaklaşık 3 mm kalınlıkta yayılarak 12 saat kurutulduktan sonra kapaklı şişelerde hava sızmayacak şekilde korunmuştur. Deneylerde buradan alınan örnekler kullanılmıştır. Yapılan deneylere ait akım şemaları Şekil-3.1.1 ve Şekil 3.1.2'de verilmiştir.

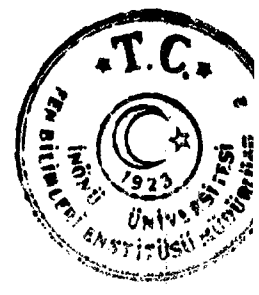
3.3. Kullanılan Alet ve Düzenekler

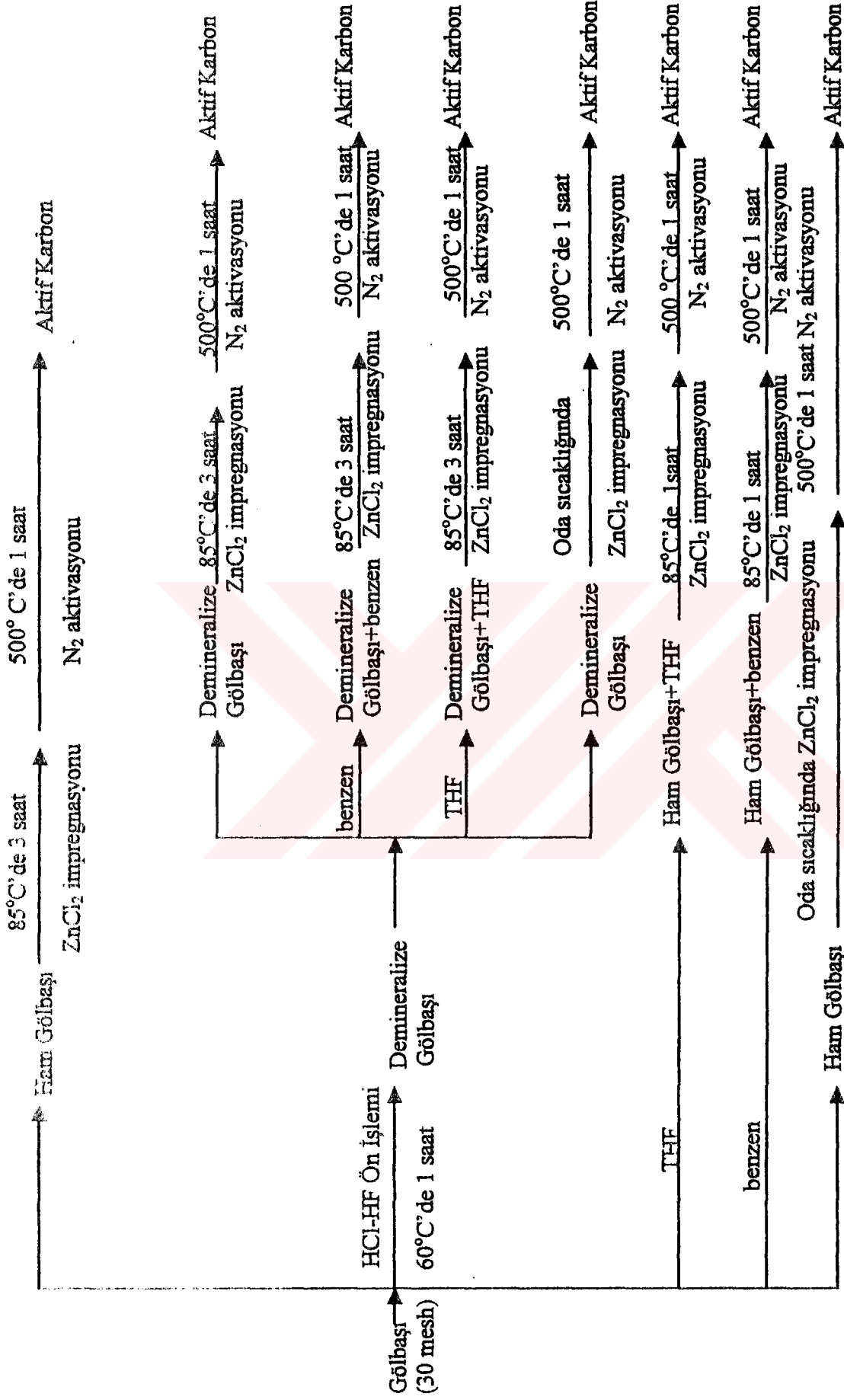
Aktivasyon işleminde 5cm iç çapında, otomatik ayarlı, quartz, Lenton marka borsal bir fırın kullanılmıştır. Demineralize örneklerin hazırlanmasında yıkama işlemlerinde ve sonradan yapılan yıkama işlemlerinde mikropor huni kullanılmıştır. Elde edilen örneklerin kurutulması nuve EV018 tipi vakum etüvünde sağlanmıştır. Kül, uçucu madde, kükürt tayinlerinde 1200°C'ye çıkabilen Heraeus marka kül fırını kullanılmıştır. DTA analizleri Shimadzu DTA 50 , FTIR analizleri Mattson1000 FTIR Spektrofotometre, XRD analizleri Rigaku Geigerflex D/Max B ,B.E.T. yüzey alanı tayinleri 77 K 'de N₂ adsorpsiyonunda Quantachrome QS-17 de yapılmıştır. Elementel analizler O.D.T.Ü. Kimya Mühendisliği laboratuvarlarında yapılmıştır.



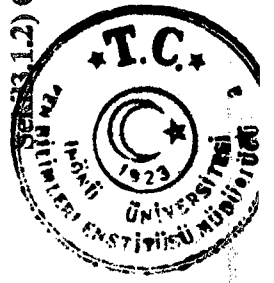


Şekil3.1.1) Kargal Kömüründen Aktif Karbon Eldesi İçin Yapılan İşlemler





Şekil 1.2) Gölbaşı Kömüründen Aktif Karbon Eldesi İçin Yapılan İşlemler



3.4. Deneysel Yöntemler

3.4.1. Linyitlerin Ön Analizleri

Nem Tayini: TS 1051’de tanımlanan destilasyon metoduna göre yapılır. 10 g örnek su ile doyurulmuş 200 ml ksilen içerisinde konularak su tayin cihazındaki su seviyesi sabit kalıncaya kadar kaynatılmıştır. Su toplama kısmındaki sıvı seviyesi okunup kalibrasyon grafiğinden de yararlanılarak su miktarı belirlenmiştir. Aşağıdaki bağıntı kullanılarak nem hesaplanır[35].

$$\% \text{ Nem} = (a / m) * 100$$

Burada;

a: Düzeltilmiş su seviyesi okuması (ml su)

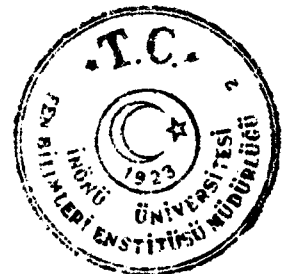
m : Örnek miktarı (g)

Toplam Kükürt: TS 363’de tanımlanan Eschka metoduna göre yapılmıştır. 1 g örnek 4 g Eschka karışımı ile karıştırılıp 800 ° C’ ye gelmesine 1 saat kalan fırına bırakılır ve sabitlenince 1.5 saat bu sıcaklıkta kalır. Fırından alınan kroze içerisinde 50 ml sıcak su bulunan beher içerisinde alınır ve kroze sıcak su ile yıkanır. Behere katı maddeyi çözmek için yaklaşık 17 ml HCl ilave edilir. Karbondioksiti gidermek için 5 dk kaynatılır. Daha sonra çözünmeyen madde süzülür ve süzgeç kağıdı yıkanır. Süzüntü ve yıkama suları bir beherde toplanır. 2-3 damla metil kırmızısı ilave edilir. Eser miktarda çökelti meydana gelinceye kadar ve renk değişimi oluncaya kadar NH₃ ilave edilir. Kaynatılır, kaynama kesilinceye kadar sıcaklık yavaş yavaş düşürülür. Ve 20 sn’ lik katma zamanı içerisinde beherde 10 ml BaCl₂ (% 8.5’lik w / v) ilave edilir. Çözelti 30 dk bekletildikten sonra süzülür. Süzgeç kağıdı 800 ° C’ lik fırında 15 dakika yakılır. Toplam kükürt aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır. Aynı şartlar altında birde şahit deney yapılır[36].

$$S_T = (13.74 * (a - b + 0.0080)) / m$$

Burada;

m : Örnek miktarı (g)



- a : Esas deneyde bulunan BaSO₄ ağırlığı (g)
b : Şahit deneyde bulunan BaSO₄ ağırlığı (g)
S_T: Kömürdeki toplam kükürt yüzdesi

Sülfat Kükürdü: TS 329'da tanımlanan gravimetrik metoda göre yapılmıştır. Yaklaşık 5 g örnek 50 ml HCl (420 ml HCl / 1 lt saf su) ile soğuk uçlu soğutucu altında 30 dk kaynatıldıktan sonra süzülür ve süzöntüye 1 ml bromlu su eklenir. Amonyak çözeltisi demir çöktüncüye kadar ilave edilir. Süzme işleminden sonra çöktürülen ve süzgeç kağıdında kalan Fe(OH)₃ pirit kükürdü tayininde kullanılmak üzere saklanır. Çözeltiye 2-3 damla metiloranj ilave edilir. Çözeltinin rengi değişinceye kadar HCl ilave edilir. Süzöntüdeki sülfat BaCl₂(%48.5 w/v) çözeltisi ile BaSO₄ halinde çöktürülüp 800 ° C' de sabit tartıma getirilerek aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır. Aynı şartlarda bir de şahit deney yapılır[37].

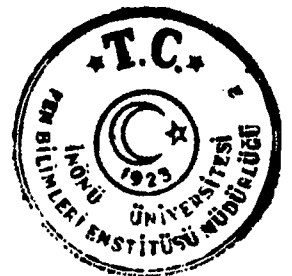
$$S_s = (13.74 * (a - b)) / m$$

Burada;

- m : Örnek miktarı (g)
a : Esas deneyde bulunan BaSO₄ ağırlığı (g)
b : Şahit deneyde bulunan BaSO₄ ağırlığı (g)
S_s : Kömürdeki sülfat kükürdü yüzdesi

Piritik Kükürt: TS 329'da belirtilen oksidasyon yöntemine göre yapılmıştır. 1 g örnek 50 ml HNO₃ (125 ml der. HNO₃ / 1lt saf su) ile soğuk uçlu soğutucu altında 30 dakika kaynatıldıktan sonra süzülür ve üzerine 2 ml derişik hidrojen peroksit ilave edilerek 5 dakika kaynatılır. Daha sonra süzöntüdeki demir derişik NH₃ ilavesi ile hidrosit halinde çöktürülüp çözelti süzülerek ayrılır. Bu çökelti HCl ile sıvı faza alınarak 0.0179 N K₂Cr₂O₇ ile titre edilir ve aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır. (Sülfat kükürdü tayininde çöktürülen Fe(OH)₃ burada kullanılmıştır.)

$$S_p = 0.115 ((a / m) - (b / x))$$



Burada;

a : m gram ağırlığındaki örnekte toplam demire eşdeğer olan $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin hacmi (ml)

b : x gram ağırlığındaki örnekte pirit halinde olmayan demire eşdeğer olan $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinin hacmi (ml)

S_p : Kömürdeki pirit kükürdünün yüzdesi.

Organik Kükürt: Toplam kükürttten, sülfat ve pirit kükürdü toplamının çıkartılması ile hesaplanmıştır.

$$S_o = S_T - (S_s - S_p)$$

S_o = Organik kükürt yüzdesi.

Uçucu Madde: BS 1016'da tanımlanan yöntemle göre yapılmıştır. Yaklaşık 0.5 gram örnek kapalı bir krozede $900^{\circ}C$ 'de 7 dk ısıtılmıştır. Aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır[38].

$$VM : [(m_2 - m_3) / (m_2 - m_1)] * 100 - M_1$$

Burada;

m_1 : Kapaklı boş krozenin ağırlığı

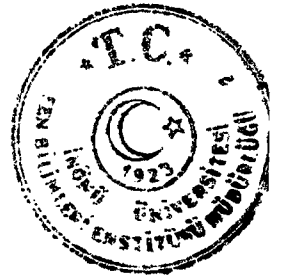
m_2 : Isıtma işleminden önce içerisindeki örnekle birlikte kapaklı krozenin ağırlığı (g)

m_3 : Isıtma işleminden sonra içerisindeki kalıntı ile birlikte kapaklı krozenin ağırlığı (g)

M_1 : Analizi yapılan numunenin nem yüzdesi

VM: Analizi yapılan örneğin yüzde olarak uçucu madde miktarı

Kül Tayini: TS 1042'de tanımlanan yöntemle göre yapılmıştır. Yaklaşık 1 g numune $815^{\circ}C$ ' de yakılarak sabit tartıma getirilmesi ile tayin edilerek aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır[39].



$$\% \text{ K\u00fcl} = (a / b) * 100$$

Burada;

a: K\u00fcl miktar\u0131 (g)

b: \u00d6rnek a\u011f\u0131rl\u0131\u011f\u0131 (g)

Ba\u011fl\u0131 Karbon: U\u00e7ucu madde, nem, k\u00fcl y\u00fcdeleri toplam\u0131n\u0131 y\u00fcdeden \u00e7ıkarılması ile bulunmu\u015ftur.

$$FC = 100 - (\% VM + \% K\u00fcl + \% Nem)$$

Burada;

FC : Ba\u011fl\u0131 karbon

Aktif Karbonların K\u00fcl Analizi : TS 6879'da tanımlanan y\u00f6nteme g\u00f6re yapılmı\u015ftır. İ\u00e7erisinde 0.1 g aktif karbon bulunan kroze k\u00fcl firmunda 650±25 ° C sıcaklıkta 3 ile 16 saat s\u00fcre ile tutulup 0.1 mg hassasiyette tartılmı\u015ftır [40],

$$\text{Toplam k\u00fcl } K = (D - B / C - B) * 100$$

Burada;

K = Toplam k\u00fcl y\u00fcdesi (%)

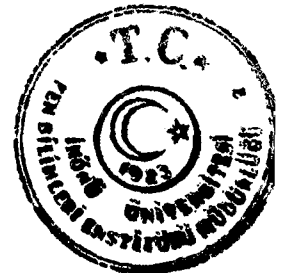
B = Kroze k\u00fctlesi (g)

C = Numune ile birlikte kroze k\u00fctlesi (g)

D = K\u00fcl ile birlikte kroze k\u00fctlesi (g)

3.4.2. \u00d6n İşlemler

HCl – HF \u00f6n işlemi: 18 gr k\u00f6m\u00fcr 120 ml 5 N HCl ile beraber bir beher i\u00e7erisinde 60°C'de 1 saat kar\u0131\u015ftırılmı\u015ftır. Kar\u0131\u015fım Buchner hunisinden s\u00fcz\u00fclm\u0131\u015f ve s\u00fcz\u00fclnt\u00fcl klor\u00fcr tepkimesi vermeyinceye kadar ılık demineralize su ile yıkanmı\u015ftır. Daha sonra yıkanan k\u00f6m\u00fcr 120 ml 22N HF ile 60°C'de 1 saat kar\u0131\u015ftırılmı\u015ftır. Plastik huniden s\u00fcz\u00fclerek ılık demineralize su ile yıkanmı\u015ftır. Kalan k\u00f6m\u00fcr 120 ml 12 N HCl ile 60°C'de 1 saat kar\u0131\u015ftırılmı\u015ftır. Buchner hunisinden s\u00fcz\u00fclm\u0131\u015f ve s\u00fcz\u00fclnt\u00fcl klor\u00fcr tepkimesi vermeyinceye kadar AgNO₃ ile kontrol edilerek ılık



demineralize su ile yıkanmıştır. Kömür vakum etüvünde 90 ° C' de 5 saat kurutulduktan sonra kapaklı şişelerde saklanmıştır[41].

THF ve Benzen Ön İşlemi : Her iki işlemde de kömür örneklerinin tam olarak ıslanabilirliği temel alınarak yeteri kadar THF ve benzen ilave edilmiştir.

20 gram kömür alınıp, içerisine 15 ml THF eklenmiştir. Tamamen karıştırıldıktan sonra maddenin ağzı kapatılarak bir gece bekletilmiştir.

Benzen ile işlem yapılırken 20 g örnek alınmış ve üzerine 12 ml benzen ilave edilmiştir. İyice karıştırıldıktan sonra ağzı kapatılarak bir gece bekletilmiştir. THF ve benzen ön işlemi ham kömürlere yapıldığı gibi demineralize kömürlerle de aynı şekilde yapılmıştır.

3.4.3. Kimyasal Aktivasyon

Ham kömürler, demineralize kömürler, THF ve benzen ile şişirilmiş kömürlerden 20 g alınmıştır. Üzerine %40'lık $ZnCl_2$ 'den 40 gram ve 60 ml su ilave edilmiştir. Karışımdaki kömür / $ZnCl_2$ oranı 1: 2 'dir. Daha sonra bu karışım 85° C'de 3 saat karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra örnekler vakum etüvünde 100 ° C' de 24 saat kurutulmuştur. Literatür çalışmasında linyitler ile yapılan çalışmalarda en yüksek yüzey alanı için optimum oran olarak kömür/ $ZnCl_2$ oranı ½ olarak alınmıştır[15].

Vakum etüvünde tam bir kurutma sağlandıktan sonra alınan numuneler borsal fırında 100 ml/dk N_2 atmosferi altında 30 °C/dk 500 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta bir saat bekletildikten sonra örnekler fırından alınmıştır.

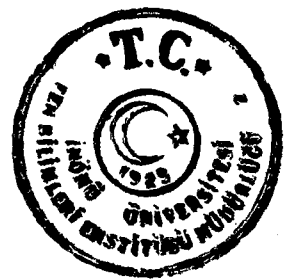
Fırından alınan numuneler ilk önce $ZnCl_2$ 'deki çinkoyu ve diğer kirlilikleri uzaklaştırmak için 0.5 N HCl (100ml HCL/ 1g kömür) ile yıkanmıştır. Asit ile yıkama işleminde kalan Cl^- 'nin ortamdan uzaklaştırılması için 85°C'deki sıcak su (150 ml / 1g kömür) ile $AgNO_3$ testi yapılarak yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından aktif karbon 50 ° C' de 24 saat kurutulmuştur.

Vakum etüvünden alınan ürünler gerekli analizlerin yapılması için etiketlenerek kapaklı şişelerde hava sızdırmayacak şekilde saklanmıştır.

Ayrıca; ham kömür ve demineralize kömürlerin $ZnCl_2$ ile impregnasyonu oda sıcaklığında yapılarak örnekler bir gece ağzı kapalı bir şekilde bekletilmiştir. Vakum etüvünde tam bir kurutma sağlandıktan sonra borsal fırında aynı işlemlere



tabi tutulmuştur. Yıkama işlemleri aynı şekilde yapılmıştır. Bu şekilde elde edilen aktif karbonlarda etiketlenerek analizler için saklanmıştır.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Ham Linyitlerin Analiz Sonuçları:

Kullanılan ham linyit örneklerinin kısa analizleri ve kükürt türleri dağılımı Çizelge 4.1.1' de, element analizleri ve H/C atomik oranları Çizelge 4.1.2 'de görülmektedir. Görüldüğü gibi linyit örneklerinin analiz sonuçları birbirlerinden farklılıklar göstermektedir. Kangal kömürünün kül içeriği Gölbaşı kömürünün kül içeriğine nispeten daha fazladır. Nem içeriği Gölbaşı kömüründe daha fazla olup uçucu madde oranları her iki kömürde de yaklaşık olarak aynı değerlerde olmakla beraber Gölbaşı kömüründe biraz daha fazladır.

Toplam kükürt içeriği Kangal kömüründe daha fazla belirlenmiştir. Kangal kömürünün organik kükürdü içeriği de daha yüksek çıkmıştır.

Kangal kömürünün pirit kükürdü ve sülfat kükürdü Gölbaşı kömürünün değerlerine göre daha fazladır. Örneklerin pirit içerikleri minerolojik olarak XRD analizlerde detaylı olarak tartışılacaktır.

Elementel analiz sonuçları incelendiğinde her iki kömüre ait karbon içeriklerinin farklı olmasına karşın H/C oranı her iki kömür için de yaklaşık değerdedir.

Hidrojen içerikleri fazla olmamakla beraber Kangal kömürünün hidrojen içeriği daha azdır. Bu sonuçlara bakıldığında her iki linyitin de alifatik yapılarca zengin olduğu söylenilebilir. Ama bunun yanında Gölbaşı kömürünün Kangal kömürüne göre daha aromatik yapıda olduğu gözlenmektedir. Oksijen miktarı açısından Kangal kömürü daha zengindir. Linyitlerde azot miktarı fazla olmamaktadır. Azotun hemen hemen tamamının organik azot olduğu gözönüne alınırsa Gölbaşı linyitlerinin azotlu fonksiyonel gruplar (piridin, anilin, vs) açısından daha zengin olduğu ifade edilebilir[1].

4.2. HCl-HF Ön İşlemi Görmüş Linyitlerin Analiz Sonuçları

Çizelge 4.2'de HCl- HF ön işlemi görmüş yani demineralize edilmiş kömürlerin analiz sonuçları verilmektedir. Bu sonuçlara göre kül içeriklerinde



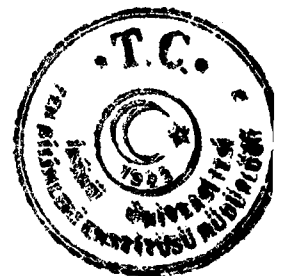
**Çizelge 4.1.1 Ham Linyitlerin Ön Analiz Sonuçları
(Havada kurutulmuş)**

	Kangal	Gölbaşı
Nem	39.60	48.15
Kül	30.56	12.06
Uçucu madde	22.28	23.15
Toplam kükürt	2.14	0.93
Sülfat kükürdü	0.38	0.22
Piritik kükürt	0.24	0.09
Organik kükürt	1.52	0.62

Çizelge 4.1.2.Ham Linyitlerin Elementel Analiz Sonuçları

	C	H	N	S	O*	H/C
Ham Kangal	35.48	4.26	1.00	2.14	57.12	1.44
Ham Gölbaşı	42.92	5.36	1.21	0.93	49.58	1.50

* : Farktan hesaplanmıştır

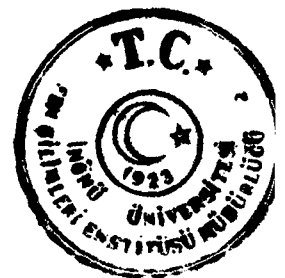


Çizelge 4.2. HCl-HF Ön İşlemi Görmüş Demineralize Kömürlerin Analiz Sonuçları

	Demineralize Kangal	Demineralize Gölbaşı
Kısa analizler		
Kül	2.57	0.87
Toplam Kükürt	7.33	2.23
Uçucu Madde	38.8	40.4
Elementel analizler		
C	56.43	58.80
H	5.04	4.63
N	1.74	1.37
S	7.33	2.23
O*	29.46	32.97
H/C	1.07	0.94

* : Farktan hesaplanmıştır.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
TEKİRİZLİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ



örneklere kıyasla belirgin bir azalmanın meydana gelirken toplam kükürt miktarlarında ise bir artış olmuştur. Demineralize Kangal kömürünün toplam kükürdü demineralize Gölbaşı kömürünün toplam kükürdünden daha yüksek çıkmıştır. Temelde bu sonuç Kangal linyitlerindeki kükürdün büyük oranda organik yapıda olduğu şeklinde ifade edilebilir. Ayrıca piritik yapıdaki kükürt içeriği işlem esnasında uzaklaşmadığından yapıda pirit zenginleşmesinin olduğu ifade edilebilir.

Elementel analiz sonuçlarına bakıldığında ise; demineralize edilen linyitlerin C miktarlarında ham linyitlere nazaran belirgin bir artmanın gerçekleştiğidir. Bu artış, demineralize olan Gölbaşı kömüründe daha fazla olmaktadır. H oranlarında ise önemli bir değişim meydana gelmemiştir. Demineralize edilen her örneğin N miktarında bir artma gözlenmiş; fakat bu artış demineralize olmuş Kangal için daha fazla ölçülmüştür. Diğer miktarların artmasına bağlı olarak O miktarında da belirgin bir azalma söz konusudur. H/C atomik oranlarına bakıldığında ham örneklerin oranlarına kıyasla bir azalma görülmektedir.

Sonuç olarak oksijenli fonksiyonel gruplar açısından demineralize kömürlerin her ikisi de aynı sonucu vermekte, azotlu fonksiyonel gruplar açısından pek fark olmamakla beraber demineralize edilmiş Kangal kömürünün daha zengin olduğu gözlenmektedir. Ham kömürlere demineralizasyon işlemi yapılarak C zenginleştirilmeleri sağlanmış , kül miktarlarında düşme gerçekleştirilmiştir [1,41-44].

4.3. Elde Edilen Aktif Karbonların Analiz Sonuçları

4.3.1. Aktif Karbonların Kül Yüzdeleri

TS 6879'a göre yapılan analizlerin sonuçları Çizelge 4.3.1'de gösterilmektedir[40].

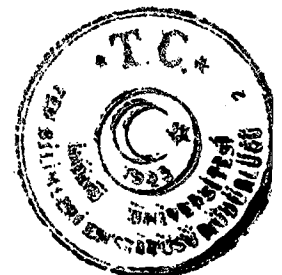
Kangal ve Gölbaşı kömürlerinin kül miktarlarının demineralize işleminden sonra oldukça düştüğü görülmüştür. Fakat ham kömürlerin 85 ° C'de $ZnCl_2$ ile karışımları sonucunda elde edilen aktif karbonların kül yüzdelerinde artış meydana gelmektedir. Aynı artış bu kömürlerin demineralize olduktan sonra aynı sıcaklıkta $ZnCl_2$ ile karışımlarından elde edilen aktif karbonlarda da görülmektedir. Ham kömürlerin benzerle ön işleminden sonra 85° C 'de $ZnCl_2$ ile karıştırılmasında



Çizelge 4.3.1.Elde Edilen Aktif Karbonların Kül Yüzdeleri

Numunenin Adı	Kodu	Kül Yüzdesi
Ham Kangal	T1	30.56
Ham Gölbaşı	T2	12.05
Deminerale Kangal	T3	2.57
Deminerale Gölbaşı	T4	0.871
Ham Kangal + ZnCl ₂	T5	42.92
Ham Gölbaşı + ZnCl ₂	T6	14.84
Deminerale Kangal + ZnCl ₂	T7	17.45
Deminerale Gölbaşı + ZnCl ₂	T8	4.42
Ham Kangal + Benzen + ZnCl ₂	T9	51.18
Ham Gölbaşı + Benzen + ZnCl ₂	T10	15.52
Deminerale Kangal + Benzen + ZnCl ₂	T11	8.8
Deminerale Gölbaşı + Benzen + ZnCl ₂	T12	1.1
Ham Kangal + THF + ZnCl ₂	T13	45.5
Ham Gölbaşı + THF + ZnCl ₂	T14	22.85
Deminerale Kangal + THF + ZnCl ₂	T15	7.82
Deminerale Gölbaşı + THF + ZnCl ₂	T16	1.325
Ham Kangal + ZnCl ₂ *	T17	52.9
Ham Gölbaşı + ZnCl ₂ *	T18	23.47
Deminerale Kangal + ZnCl ₂ *	T19	15.15
Deminerale Gölbaşı + ZnCl ₂ *	T20	3.03

* : Oda sıcaklığında karışım sonucu elde edilen aktif karbonlar



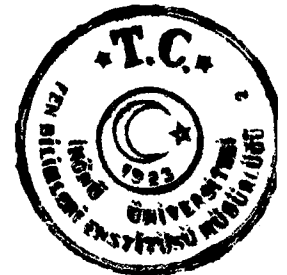
elde edilen aktif karbonların kül yüzdesi de ham kömürlerin kül yüzdelерinin üzerindedir. Buradaki artışlar temelde aktif karbon elde edilirken yapıdaki küçük molekülü organik bileşiklerin ve makromoleküler yapıda yan zincirlerde bulunan alkil v.b. yapıların uzaklaşması sonucudur. Artış oranları;

T5→ %40 (T1 'e göre)

T6→ %23 (T2 ' ye göre)

T7→ % 6

T8→ %4 şeklinde olmaktadır. Dikkat edileceği gibi Kangal kömüründe küldeki zenginleşme daha fazla olmaktadır. Bu da daha önce ifade edildiği üzere Kangal örneği daha alifatik bir yapı gösterirken Gölbaşı örneğinin daha aromatik bir yapı gösterdiği şeklinde ifade edilebilir. Demineralize işleminden geçen kömürlerin benzen ön işleminden geçtikten sonra 85° C 'de $ZnCl_2$ ile impregne edildikten sonra elde edilen aktif karbonların kül yüzdeleri ise işlem görmeyen demineralize örneklerinkinden yüksek, sadece 85°C'de $ZnCl_2$ karışımından elde edilen aktif karbonlardan düşüktür. Ham kömürlerin THF ön işleminden sonra deney sıcaklığında $ZnCl_2$ ile karışarak elde edilen aktif karbonların kül yüzdeleri yüksek olmakla beraber, Gölbaşı kömürü için bu değer daha da fazladır. Demineralizasyon ön işleminden geçen kömürlerin THF ön işleminden sonra deney sıcaklığında $ZnCl_2$ ile karışımından elde edilen aktif karbonların kül yüzdeleri demineralize işleminden geçen deney sıcaklığında $ZnCl_2$ ile impregne edilerek elde edilen aktif karbonların kül yüzdelерinden ve benzen ön işlemi ile elde edilen aktif karbonların kül yüzdelерinden düşük olduğu gözlenmiştir. Fakat Gölbaşı kömürü için bu değer yüksek çıkmaktadır. T9-T16 arasındaki aktif karbon örneklerinde önce organik yapı-çözücü etkileşimi sonucu yapıda çözülebilen bileşenler alınmaktadır. Daha sonra organik yapı- $ZnCl_2$ etkileşimi ve inorganik yapı- $ZnCl_2$ etkileşimi gerçekleşmektedir. Ancak T9 ve T10 da küldeki daha fazla zenginleşme (T5 ve T6 'ya göre) çözünebilir yapıların küçük molekülü gruplar şeklinde olması sonucu aktivasyon sıcaklığında uzaklaşması ile açıklanabilir. T11 ve T12 aktif karbonlarının kül değerleri T7 ve T8 ile karşılaştırıldığında küldeki zenginleşmenin daha az olması esas itibarı ile demineralizasyon işlemi esnasında organik yapının daha kararlı olması yanında organik yapı-çözücü etkileşiminin sınırlı kalması ile açıklanabilir. Ham kömürlerin oda sıcaklığında $ZnCl_2$ ile impregne edilmesinden

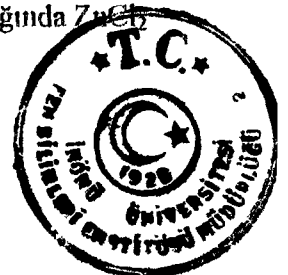


elde edilen aktif karbonların kül yüzdeleri ham kömürlere ve 85° C 'de impregne edilenlere kıyasla daha yüksek bir değer vermektedir. Demineralize işleminden geçen kömürlerin oda sıcaklığında ZnCl₂ ile karışımında elde edilen aktif karbonların ise; demineralize olan kömürlerin kül yüzdelerinden yüksek olduğu fakat; 85° C 'de ZnCl₂ impregne edilmesi ile elde edilen aktif karbonların kül yüzdelerinden az olduğu saptanmaktadır.

Çizelge 4.3.1'den görüldüğü üzere elde edilen aktif karbonların kül yüzdeleri başlangıç maddelerinin kül yüzdelerinin üzerindedir. Bu beklenen bir sonuç olup 500° C sıcaklıkta yapılan işlemde uçucu bileşenlerin uzaklaşmasına bağlı olarak yapı organik madde bakımından fakirleşirken inorganik madde içeriği açısından zenginleşmektedir[45,46].

4.3.2. Aktif Karbonların Kükürt Yüzdeleri

Çizelge 4.3.2'ye bakıldığı zaman ham linyitlerin 85°C 'de ZnCl₂ ile impregne edilmesi sonucu elde edilen aktif karbonların toplam kükürt miktarı, ham kömürlere göre bir artış göstermektedir. HCl-HF ile demineralize olan örneklerde durum değişiklik göstermektedir. Demineralize Kangal'ın 85°C'de ZnCl₂ ile impregnasyonu sonucunda elde edilen aktif karbonun toplam kükürt içeriği , demineralize Kangalın kükürt içeriğinden daha küçüktür. Demineralize edilmiş Gölbaşı linyitinin 85° C 'de ZnCl₂ ile impregnasyonundan elde edilen aktif karbonun toplam kükürt miktarı, demineralize edilmiş Gölbaşı kömürünün toplam kükürt içeriğinden daha fazladır. Bu sonuç daha sonra tartışacağı üzere(XRD analizleri) Kangal linyitindeki kükürdün Gölbaşına nazaran piritik yapıda olmasından kaynaklanmaktadır. Yapılan ön işlemlerde piritik yapıların uzaklaştırılması mümkün olmadığından piritik yapıdaki kükürt inorganik yapıyı zenginleştirmiştir. Aynı zamanda her iki örnek için organik kükürt miktarının da fazla olması, Kangal örneğinde ağırlık piritik kükürt içeriği olmakla beraber organik kükürtlü yapılarda yer alması, Gölbaşı kömüründe ise organik kükürtlü yapıların daha fazla olması şeklinde göze çarpmaktadır. Ham Kangal linyitinin benzen ile şişirilmesinden sonra deney sıcaklığında ZnCl₂ ile impregnasyonundan elde edilen aktif karbonun toplam kükürt miktarı ham Kangal linyitinin toplam kükürt miktarından azdır. Aynı zamanda ham Kangalın deney sıcaklığında ZnCl₂

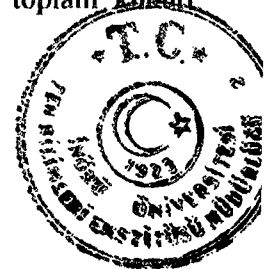


Çizelge 4.3.2.Elde Edilen Aktif Karbonların Toplam Kükürt Miktarları:

Kodu	Toplam Kükürt Miktarı
T1	2.14
T2	0.93
T3	7.33
T4	2.23
T5	4.08
T6	2.13
T7	7.12
T8	2.88
T9	2.14
T10	2.34
T11	6.05
T12	1.73
T13	3.59
T14	2.17
T15	5.62
T16	1.9
T17	3.17
T18	2.01
T19	5.4
T20	1.96



ile karışımından elde edilen aktif karbonun toplam kükürt miktarından da azdır. Bu azalma yarı yarıya bir değer göstermektedir. Ham Gölbaşı kömürünün benzen ile ön işleminden sonra deney sıcaklığında $ZnCl_2$ ile impregnasyonundan elde edilen aktif karbonun toplam kükürt miktarı; ham Gölbaşı kömürünün toplam kükürt miktarına göre artma gösterirken, ham Gölbaşı kömürünün deney sıcaklığında $ZnCl_2$ ile karışımından elde edilen aktif karbonun toplam kükürt miktarına yakın bir değer vermektedir. Demineralize edilmiş Kangal kömürünün benzen ile şişirildikten sonra deney sıcaklığında $ZnCl_2$ ile karışımından elde edilen aktif karbonun toplam kükürt miktarı ; demineralize edilmiş Kangal kömüründen ve demineralize edilmiş Kangal kömürünün deney sıcaklığında $ZnCl_2$ ile karışımından elde edilen aktif karbonun toplam kükürt miktarına göre azalma göstermiştir. Demineralize edilmiş Gölbaşı kömürünün benzen ile şişirilmesinden sonra deney sıcaklığında $ZnCl_2$ ile impregnasyonundan elde edilen aktif karbonun toplam kükürt miktarı; demineralize edilmiş Gölbaşı kömürünün toplam kükürt miktarından ve demineralize edilmiş Gölbaşı kömürünün deney sıcaklığında $ZnCl_2$ ile impregnasyonundan elde edilen aktif karbonun toplam kükürt miktarından az olduğu görülmektedir. Ham Kangal kömürünün THF ile şişirildikten sonra deney sıcaklığında $ZnCl_2$ ile impregnasyonundan elde edilen aktif karbonun toplam kükürt miktarı; ham Kangalın toplam kükürt miktarından ve ham Kangal kömürünün benzen şişirilmesinden geçerek elde edilen aktif karbonunun toplam kükürt miktarından fazladır. Ham Gölbaşı kömürünün THF ile şişirilmesinden sonra deney sıcaklığında $ZnCl_2$ ile impregnasyonundan elde edilen aktif karbonun toplam kükürt miktarı da Kangal kömüründe olduğu gibi bir artış göstermiştir. Fakat benzen ön işleminden geçerek elde edilen aktif karbonun toplam kükürt içeriğinde bir azalma görülmektedir. Demineralize edilmiş Gölbaşı ve Kangal kömürlerinin THF ile şişirildikten sonra $85^{\circ}C$ de $ZnCl_2$ ile yaptığı karışımlardan elde edilen aktif karbonların kükürt miktarları, demineralize olmuş Gölbaşı ve Kangal kömürlerinin toplam kükürt miktarlarından ve bu kömürlerin deney sıcaklığında $ZnCl_2$ ile yaptığı karışımlardan elde edilen aktif karbonların toplam kükürt içeriklerinden az olduğu görülmektedir. Bu kömürlerin benzen ile şişirme işleminden geçirilerek elde edilen aktif karbonların toplam kükürt miktarlarının, THF ile şişirilmesinden geçerek elde edilen aktif karbonlarının toplam kükürt



miktarlarına kıyasla Kangal linyitinde bir artış meydana gelmekte ve Gölbaşı linyitinde bir azalma olmaktadır.

85° C' de değil de oda sıcaklığında ZnCl₂ impregnasyonu sonucu elde edilen aktif karbonların toplam kükürt içeriklerinde ise; ham kömürlerin kükürt içeriklerinin üzerinde olduğu fakat, 85° C' de ZnCl₂ ile impregne edilmesi ile elde edilen aktif karbonların toplam kükürt miktarlarından azalma gösterdiği. Demineralize edilmiş kömürlerden elde edilen aktif karbonların toplam kükürt içeriklerinde bir azalma görülmektedir[45]. Kangal örneğinin 85° C' de ZnCl₂ impregnasyonu ile elde edilen aktif karbon örneklerinin S_T değerleri karşılaştırıldığında (T5, T7, T9, T11, T13, T15) genel olarak ZnCl₂ ile kükürt arasında bir etkileşimden söz edilebilir. Bu durum BET yüzey alanı değerlendirilmesinde genişçe tartışılmaktadır.

4.4. Ham Kömürlerin ve Elde Edilen Aktif Karbonların B.E.T. Yüzey Alanı Sonuçları

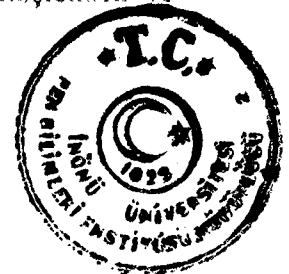
Aktif karbon kalitesini belirleyen en önemli karakteristiklerden biri yüzey alanıdır. Yüzey alanı geniş olan aktif karbonlar adsorplama kapasitesinden dolayı büyük önem taşımaktadır. Gözenek yapısının tanımlanmasında yüzey alanının büyük bir önemi vardır. Aktif karbonların yüzey alanları aktif karbon eldesinde kullanılan yöntem ve hammaddeye bağlı olarak değişmektedir. Literatürde çeşitli hammaddelerden değişik yöntemlerle aktif karbonlar elde edilmiş ve bu karbonların yüzey özellikleri incelenmiştir.

Teng ve Yeh[15] çalışmalarında kömürü 85° C 'de ZnCl₂ ile impregne ettikten sonra değişik sıcaklıklarda aktivasyona tabi tutmuşlardır. Yapılan bu işlemler sonucunda karbonizasyon süresine ve yıkama işlemine bağlı olarak değişik BET yüzey alanı değerleri elde edilmiştir. Bu sonuçlar arasında en yüksek yüzey alanı Black Water karbonunda 1 saatlik karbonizasyon süresi ile asitle yıkama işlemi sonucu 1300m²/g'dır. Mt. Tharley karbonunda aynı süre ve aynı yıkama prosesi için yüzey alanı değeri 1080m²/g 'dır. Graham ve Ekinci[26] tarafından Göynük bitümlü şist atıklarından aktif karbon eldesi için yapılan çalışmada su buharı aktivasyonu ZnCl₂ katalizörü ile yapılmaktadır. BET yüzey alanı sonucu 400m²olarak bulunmaktadır. ZnCl₂ haricinde yapılan diğer bir çalışma Jagtoyen[44] tarafından gerçekleştirilmektedir. Farklı derişimlerde H₃PO₄ ile kömür örnekleri



impregne edilmiş sonrasında da farklı sıcaklıklarda aktivasyona tabi tutulmuştur. H_3PO_4 derişimine ve aktivasyon sıcaklığına bağılı olarak elde edilen yüzey alanı değerlerinde en yüksek yüzey alanı 77 K 'de N_2 adsorpsiyonunda %85 H_3PO_4 (wt) ile 719 m^2/g ve 195 °K'de CO_2 adsorpsiyonunda % 50 H_3PO_4 (wt) ile 1168 m^2 / g olmaktadır. Her iki işlemde de aktivasyon sıcaklığı 500°C'dir. Diğer sıcaklıklarda ve derişimlerdeki yüzey alanları küçük çıkmaktadır. Teng [13] v.d'leri tarafından ile yapılan diğer bir çalışmada kömürün H_3PO_4 ile impregne edilmesi sırasındaki sıcaklık ve impregne zamanına bağılı olarak yüzey alanı belirlenmiştir. Bu çalışmada H_3PO_4 ile impregnasyon sıcaklığının 85°C ve impregnasyon süresinin 3 saat olduğu değerlerin optimum değerler olduğu belirlenmiştir. Çünkü bu işlemler sonunda BET yüzey alanı en yüksek değerde olup 551 m^2 / g 'dir. Değişik sıcaklıklarda karbonizasyon işlemi sonrasında yüzey alanı sonuçları 500 ° C' de en yüksek değerini verip 854 m^2 / g olarak bulunmuştur. Guillena ve Martínez'in [23] yaptığı çalışmada İspanya kömürleri ilk önce aktivasyona tabi tutulmuştur. Yüzey alanı karakterizasyonunda iki adsorpsiyon ölçümü kullanılmıştır. 77 K 'de N_2 adsorpsiyonunda elde edilen yüzey alanı değeri en fazla 1057 m^2 / g iken; 273 K'de CO_2 adsorpsiyonunda 898 m^2 / g olmuştur. Pis [25] v.d'leri tarafından yapılan çalışmada okside edilen kömürlerden iki aşamada karbonizasyon işlemi ile aktif karbon eldesi için yapılan yüzey alanı karakterizasyonunda, 77 K 'de N_2 adsorpsiyonunda yüzey alanı değeri oksidasyon sıcaklığının 543 K ve oksidasyon süresinin 14 gün olduğu aşamada 495 m^2 / g olarak ölçülmüştür. CO_2 adsorpsiyonunda en fazla değer aynı sıcaklık ve sürede 584 m^2/g olarak belirlenmiştir. Petrov [34] v.d.'leri çalışmalarında okside edilmiş kömürlerin yüzey alanı karakterizasyonunu incelemişler ve yüzey alanının N_2 adsorpsiyonunda 750°C'de ve 2 saatlik su buharı aktivasyonu sonucunda 1100 m^2 / g olarak tesbit etmişlerdir. Kovacık [46] v.d'leri tarafından yüksek ranktaki Kanada kömürlerinden aktif karbon eldesi CO_2 aktivasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Reaktörde kalma süresine ve sıcaklığa bağılı olarak örneklerin yüzey alanı karakterizasyonları yapılmıştır. 900 ° C'de karbonizasyonda ve 60 dakika fırında kalma süresi sonucunda yüzey alanı değeri en fazla bulunmuş ve bu değer 1243 m^2 / g olarak belirlenmiştir.

Aktif karbon eldesinde ön işlemler önem taşımaktadır. Termal veya kimyasal işlem yapmadan önce numunelerin gözenek yapısını genişletmek ve



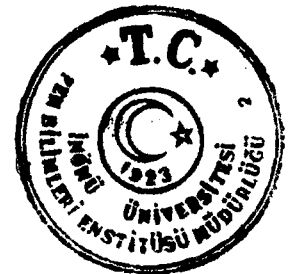
alanını biraz da olsa arttırmak deney sonucuna daha rahat ulaşmaya yardım etmektedir. Yapılan çalışmaların çoğunda ham örnekler demineralizasyon ön işlemine tabi tutulmuştur. Ve demineralizasyon işleminde genellikle HCl-HF ikilisi kullanılmaktadır. Rivera [47] çalışmasında HCl-HF ön işleme tabi tutulmuş kömürlerden aktif karbon elde etmiştir. Bu aktif karbonların yüzey alanları en fazla 77K'de N₂ adsorpsiyonunda 828 m² / g olarak belirlenmiştir. Linares-Solana[45] v.d.'leri tarafından yapılan başka bir çalışmada ise ön işlem görmüş kömürler 850° C 'de değişik aktivasyon sürelerinde aktifleştirilmiştir. Yüzey alanı karakterizasyonları CO₂ ve su buharında da yapılmıştır. CO₂ adsorpsiyonunda en yüksek yüzey alanı değeri 5 saatlik aktivasyon süresi sonunda 1404 m²/ g ,su buharı aktivasyonunda ise 8 saatlik aktivasyon süresi sonunda 1369 m²/ g olarak belirlenmiştir. Ottova [9] v.d'leri çalışmalarında KOH ile gerçekleştirilen impregnasyon sonucunda elde ettikleri aktif karbonun yüzey alanı değerini 3100 m²/ g olarak tespit etmişlerdir.

Değişik hammaddeler kullanılarak aktif karbonların elde edilebileceği uzun bir süre araştırma konusu olmuştur.Petrov v.d'leri[48] tarafından yapılan çalışmada kayısı çekirdeği, üzüm kabuğu ve şeftali çekirdeğinden aktif karbon eldesi sağlanmıştır. En yüksek yüzey alanı değerini hammaddesi kayısı çekirdeği olan aktif karbon vermiştir. Kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun 700°C'de 2 saat aktivasyon süresi ile elde edilen yüzey alanı 1175 m² / g olmaktadır. Gergova ve Eser[28] tarafından sadece kayısı çekirdeklerine yönelik yapılan bir çalışmada karbonizasyon+aktivasyon işlemi buhar atmosferinde gerçekleştirilmiştir.CO₂ adsorpsiyonunda yüzey alanı 175 m²/ g olarak bulunmuştur. Yalçın ve Sevinç[21] tarafından pirinç kabuklarından aktif karbon eldesi incelenmiştir. Bu çalışmada yüzey alanı karakterizasyonu impregnat maddelere göre yorumlanmıştır. Bunun sonucunda ZnCl₂ ile impregnasyon uygun görülmüştür. En fazla yüzey alanı değeri 168 m²/ g olarak belirlenmiştir. Tancredi v.d.'leri [49] tarafından yapılan çalışmada okaluptus yapraklarından CO₂ ,CO₂ – O₂ ve buhar aktivasyonu sonucunda aktif karbon eldesinde yüzey alanı en fazla 1190 m²/ g olarak belirlenmiştir. Ferraz [50] v.d.'leri tarafından yapılan çalışmada yüzey alanının değişimine işlem sırasının önemi olup olmadığı incelenmiştir. Bu çalışmada ilk aktivasyon sonrasında impregnasyon yapılması sonucunda yüzey alanı değeri en fazla 386 m²/ g bulunurken, işlem sırasının değişip impregnasyonun önce aktivasyonun sonra



yapıldığı durumlarda yüzey alanının $1070 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu görülmüştür.

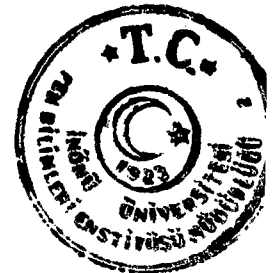
Çizelge 4.4'de 77 K 'de N_2 adsorpsiyonunda bu çalışma için yapılan BET yüzey alanı değerleri verilmiştir. Kömürlerin değerleri oldukça az çıkmaktadır. Kangal kömürünün yüzey alanı değeri, Gölbaşı kömüründen biraz daha fazladır. Elde edilen aktif karbonların yüzey alanı değerlerini kıyaslamak için bir standart Merck aktif karbon kullanılmıştır. Bu standart aktif karbonun yüzey alanı değeri $562,61 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Ham örneklerin 85°C 'de 3 saat ZnCl_2 ile impregnasyonu sonucu elde edilen aktif karbonlardan, Gölbaşı örneğinin BET yüzey alanı değeri $1167,89 \text{ m}^2/\text{g}$ çıkmaktadır. Kangal kömüründen elde edilen aktif karbonun yüzey alanı bu değerlerin çok altındadır. HCl-HF demineralize ön işleminden geçen kömür örneklerinin deney sıcaklığında impregnasyonu sonucunda elde edilen örneklerin yüzey alanı değerleri en fazla yine Gölbaşı kömürü temelli aktif karbonda elde edilmiş ve bu değer $1299,7 \text{ m}^2/\text{g}$ bulunmuştur. Ve buda göstermektedir ki demineralizasyon ön işlemi ile yüzey alanı artmıştır. Benzen ön işleminden geçtikten sonra deney sıcaklığında impregnasyon işlemine tabi tutulan örneklerden elde edilen aktif karbonların yüzey alanları Gölbaşı kömürü için $801,93 \text{ m}^2/\text{g}$ olup Kangal kömürünün hemen hemen dört katı değerindedir. HCl-HF ile ön işleminden geçen kömürlerin benzen ile karıştıktan sonra deney sıcaklığında impregnasyonundan elde edilen aktif karbonların yüzey alanları değeri fazla bir artış göstermemektedir. Ham kömürlerin THF ön işleminden geçtikten sonra yapılan işlemler sonucunda elde edilen aktif karbonların yüzey alanı değerleri yine en fazla Gölbaşı kömürü için olmakla beraber $1104 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. THF benzene göre daha iyi bir şişme sağlamış ve gözeneklerin açılmasına sebebiyet vermiştir. HCl-HF ön işleminden geçmiş kömürlerin THF ile karışımından elde edilen aktif karbonun yüzey alanı değerleri her iki kömür için aynı sonuç vermektedir. Genel olarak BET yüzey alanı değerleri kıyaslandığında Ham Kangal örneğinin yüzey alanı yüksek olmasına rağmen söz konusu örnekten elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı değerleri Gölbaşı örneğine nazaran daha düşük çıkmıştır. Temelde bunun nedeni Kangal linyitinin organik yapısı yanında mineral bileşenlerce daha zengin olması ile açıklanabilir. Mineral bileşenler içinde özellikle kalsit ve pritik yapıların diğerlerine kıyasla fazla olması ZnCl_2 'in aktivasyon yeteneğini kanıtlamaktadır. Özellikle ZnCl_2 pritik yapılarla ılımlı şartlarda etkileştiği düşünülürse ki,



Çizelge 4.4: Aktif Karbonların BET Yüzey Alanları

Kodu	Yüzey Alanı (m ² / g)
S0*	562.61
T1	44.4
T2	24.53
T3	22.08
T4	15.77
T5	289.36
T6	1167.89
T7	1142.9
T8	1299.71
T9	207.45
T10	801.93
T11	331.41
T12	507.2
T13	284.06
T14	1104
T15	608
T16	673.24
T17	406.31
T18	1004.9
T19	296.21
T20	351.07

*: Standart aktif karbon (merck)



demineralize örneklerde bu durum daha açıkça görülmektedir. Nitekim demineralizasyon işleminde kalsit yapıdan tamamen uzaklaşırken $ZnCl_2$ -pirit etkileşimi daha da ön plana çıkmakta bunun sonucu olarak da $ZnCl_2$ 'ün aktivasyon yeteneği daha da azalmaktadır. Özellikle demineralize örneklerdeki küll ve S_T değerleri bunu desteklemektedir. Bu durum XRD sonuçlarında da açıkça görülmektedir. Nitekim ham Kangal örneğinden elde edilen aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanı değerlerinde demineralize örneklere nazaran tümünde düşük kalmıştır. Daha önce de ifade edildiği gibi $ZnCl_2$ – mineral etkileşimi ham örneklerde daha fazla olmaktadır.

Ham kömürlerin oda sıcaklığında $ZnCl_2$ ile impregnasyonundan elde edilen yüzey alanı değerleri farklılıklar göstermektedir. $85^\circ C$ 'de 3 saat $ZnCl_2$ ile impregne edilerek elde edilen aktif karbonlardan Kangalın yüzey alanı $289,36 m^2 / g$ iken, aynı kömürün oda sıcaklığında $ZnCl_2$ ile impregne edilmesi sonucunda elde edilen yüzey alanı değeri $406,31 m^2 / g$ olarak belirlenmiştir. Ve buda göstermektedir ki Kangal kömürü için impregne sıcaklığına bağlı olarak yüzey alanı değişiklikler göstermektedir. Ham Gölbaşı kömürünün $85^\circ C$ 'de 3 saat impregnasyonu sonucu elde edilen aktif karbonların yüzey alanı $1167,89 m^2 / g$ iken, aynı kömürün oda sıcaklığında $ZnCl_2$ ile impregnesinden elde edilen aktif karbonun yüzey alanı $1004,9 m^2 / g$ olmaktadır. Gölbaşı kömüründe az da olsa yüzey alanının da bir azalma meydana gelmektedir. Buda gösterir ki impregne sıcaklığının düşmesi Gölbaşı kömüründen elde edilen aktif karbon için yüzey alanının azalmasına sebebiyet vermektedir. HCl-HF ön işleminden geçen kömürlerin oda sıcaklığında impregnasyonundan elde edilen aktif karbonlarının yüzey alanı değerleri , aynı işlemde geçen $85^\circ C$ 'de impregne edilen aktif karbonların yüzey alanı değerlerinin oldukça altında değer vermektedir. İmpregnasyon sıcaklığının düşmesi ile demineralize edilmiş kömürlerden hazırlanan aktif karbonların yüzey alanları da azalmaktadır.

4.5 Ham Kömürlerin ve Elde Edilen Aktif Karbonların FTIR Sonuçları

Bir moleküldeki bağlar ve özellikle fonksiyonel grupların yapısı ve cinsi hakkında FTIR analizleri önemli ipuçları vermektedir. Karmaşık yapılu moleküllerde veya farklı yapılardaki bileşiklerden meydana gelmiş karışımlarda üst üste binmesi nedeni ile spektrumların incelenmesi güçleşmektedir. Bu güçlüğü



aşmak amacı ile son yıllarda FTIR deconvolution metodu uygulanarak çıkarılan bu bandların çözümüne yönelik çalışmalar önem kazanmıştır[51,52].

Genellikle linyitler ile ilgili çalışmalarda yapıdaki fonksiyonel grupların nicel belirlenmesi açısından FTIR büyük bir öneme sahiptir. Gerek organik gerekse anorganik yapı hakkında FTIR sonuçları önemli bilgiler vermektedir. Soloman ve Carangelo [53] OH değişimini 2000-3000 cm^{-1} aralığında FTIR ile tayin etmişlerdir. Martinez- Tarazona v.d'leri [54-55] bazı linyit örneklerini asitler ile işleme tabi tutulmadan önce ve sonra , organik ve mineral yapıları FTIR ile karakterize etmişlerdir. Stersinic [56] kömürlerin asit ile demineralizasyonu sırasında karboksil gruplardaki değişimi nicel olarak belirtmiştir. Bunlar dışında Stvart,[57] Tooke ve Grint [58], Schefer [59,60,61], Soloman ve Carangelo [62] ve Caletma v.d'leri [63] linyitlerin organik ve anorganik yapıları hakkında FTIR ile detaylı çalışmalar yapmışlardır. Aktif karbon için ise diğer örneklere bağlı olarak yapısındaki fonksiyonelliğin dolayısıyla yüzey kimyasının açıklanması açısından FTIR önemli bir yere sahiptir.Karbon yüzeyleri üzerindeki fonksiyonel gruplar ile ilgili olarak Fanning ve Vannice [64] Çizelge 4.5'deki değerleri vermişlerdir.

Çizelge 4.5. Karbon yüzeyleri üzerindeki fonksiyonel grupların tayin edilen IR dalga boyları [64]

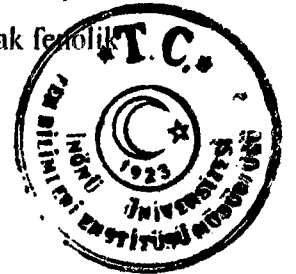
Fonksiyonel Grup	Tayin Aralığı (cm^{-1})		
	1000-1500	1500-2050	2050- 3700
Eterdeki C-O	1000-1300		
Alkoller	1049-1276		3200-3640
Fenolik gruplar:			
C-OH	1000-1220		
O-H	1160-1200		2500-3620
Karbonatlar,karboksilik karbonat	1100-1500	1590-1600	
C=C Aromatikler		1585-1600	
Kinonlar		1550-1680	
Karboksilik asitler	1120-1200	1665-1760	2500-3300
Laktonlar	1160-1370	1675-1790	

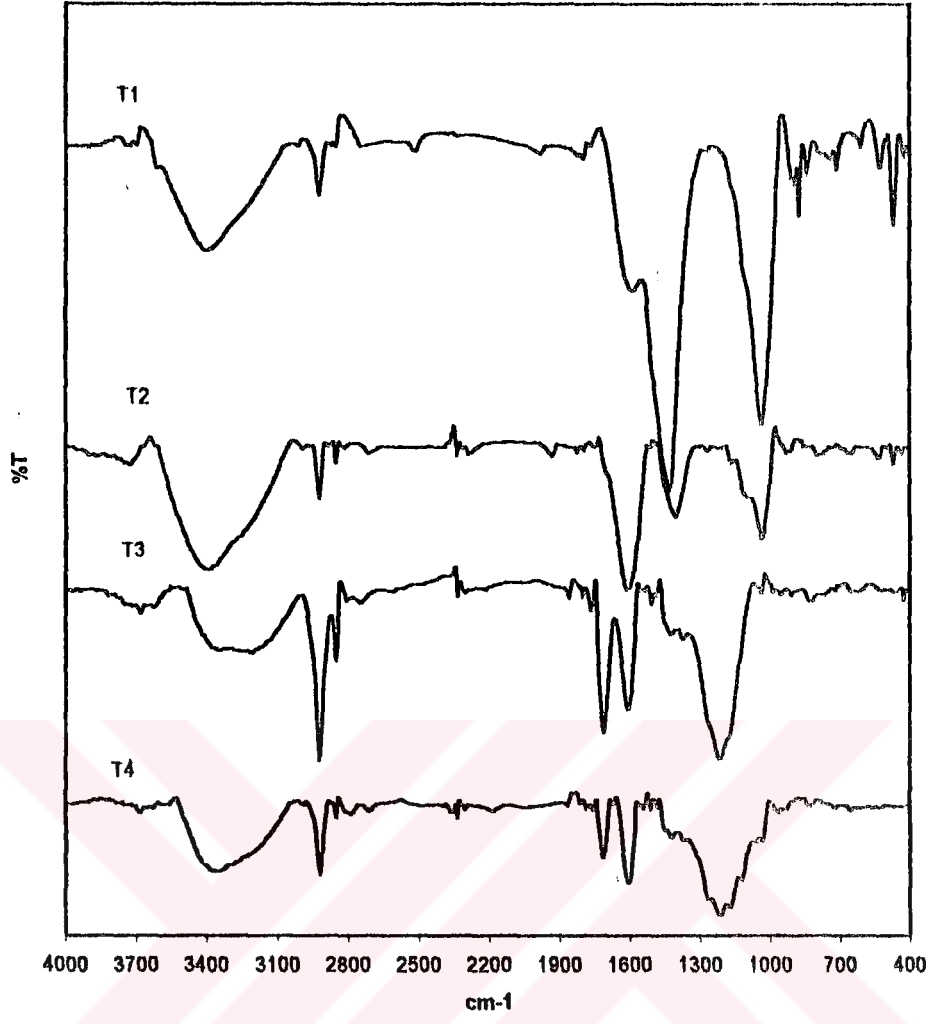


Bhabendra v.d.'leri [65] iki ticari karbonu HNO_3 , H_2O_2 ve $(NH_4)_2S_2O_8$ ile oksidasyona tabi tutarak yüzey kimyasındaki değişimi FTIR ile karakterize etmişlerdir.

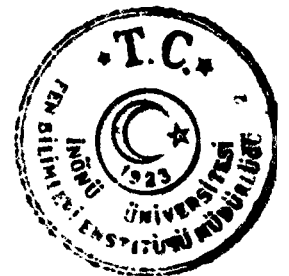
Gomez-Serrano v.d.'leri [66] Merck aktif karbonu farklı derişimlerdeki HNO_3 çözeltisi ile ve farklı sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutarak yapısındaki fonksiyonel grup derişimlerini incelenmişlerdir. Jagtoyen ve Derbyshire [19] White Oak Yellow Poplar'ın H_3PO_4 ile aktivasyonda örneklerin yüzey yapısını ve reaksiyon mekanizmasını açıklamak amacı ile FTIR tekniğini kullanmışlardır. Jagtoyen v.d.'leri [67] ve Solum vd'leri [68] yaptıkları farklı bir çalışmada FTIR karakterizasyonunda sert ağacın H_3PO_4 ile reaksiyonunda $>250^\circ C$ 'de C-O-C, C-O-H, C=O gruplarının kaybolmasına bağlı olarak alifatik karakterin azalırken, aromatikliğin arttığını, $>450^\circ C$ 'de ise selüloz fosfat yoğunluğunun önemli ölçüde azalarak keton ve esterlere ait bandların gözlemlendiğini saptamışlardır. C. Morone-Castilla v. d. 'leri [69] zeytin çekirdeğini HCl, HF ve HNO_3 ile işleme tabi tutarak çok düşük kül içerikli materyallerden aktif karbon elde etmişlerdir. Elde edilen aktif karbonların yüzey kimyasındaki derişimi karakterizasyonunu FTIR ile saptamışlardır.

Bu çalışmada kullanılan ham, ön işlem görmüş linyitlerin FTIR karakterizasyonu için Şekil 4.1 'den spektrumlar incelendiğinde her iki ham linyitte de (T1,T2) asimetrik ve simetrik karboksilat [70] yapıları ait ~ 1600 ve 1429 cm^{-1} bandları gözlenmektedir. Demineralize ön işleminden geçmiş örneklerde (T3,T4) özellikle simetrik karboksilata ait 1429 cm^{-1} piki tamamen kaybolmakta, asimetrik karboksilata ait $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ deki pik genişliğini kaybetmekte ve şiddeti azalarak keskinleşmektedir. $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ deki pik esas olarak aromatik C=C titreşimine ait olmakla beraber [71,72] linyitlerin fonksiyonel gruplarının zengin olmasından dolayı özellikle karboksilat yapıların bu piki etkilediği belirtilmektedir. [54,55,72,73] Demineralizasyon sonucu karboksilat yapısındaki kationun uzaklaşmasına bağlı olarak 1708 cm^{-1} deki karboksilik asitlere ait pik belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Ham örneklerin her ikisinde de gözlenen ~ 2849 ve 2920 cm^{-1} bandları alifatik C-H'a ait olup demineralizasyon sonucu mineral maddenin uzaklaştırılmasına bağlı olarak keskin ve şiddetli bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Pik maksimumu 3200 cm^{-1} 'deki geniş pik esas olarak fenolik





Şekil 4.1. Ham ve demineralize örneklerin FTIR spektrumları

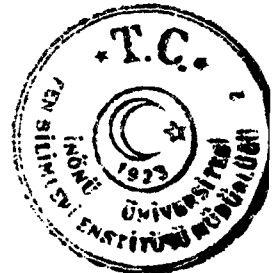


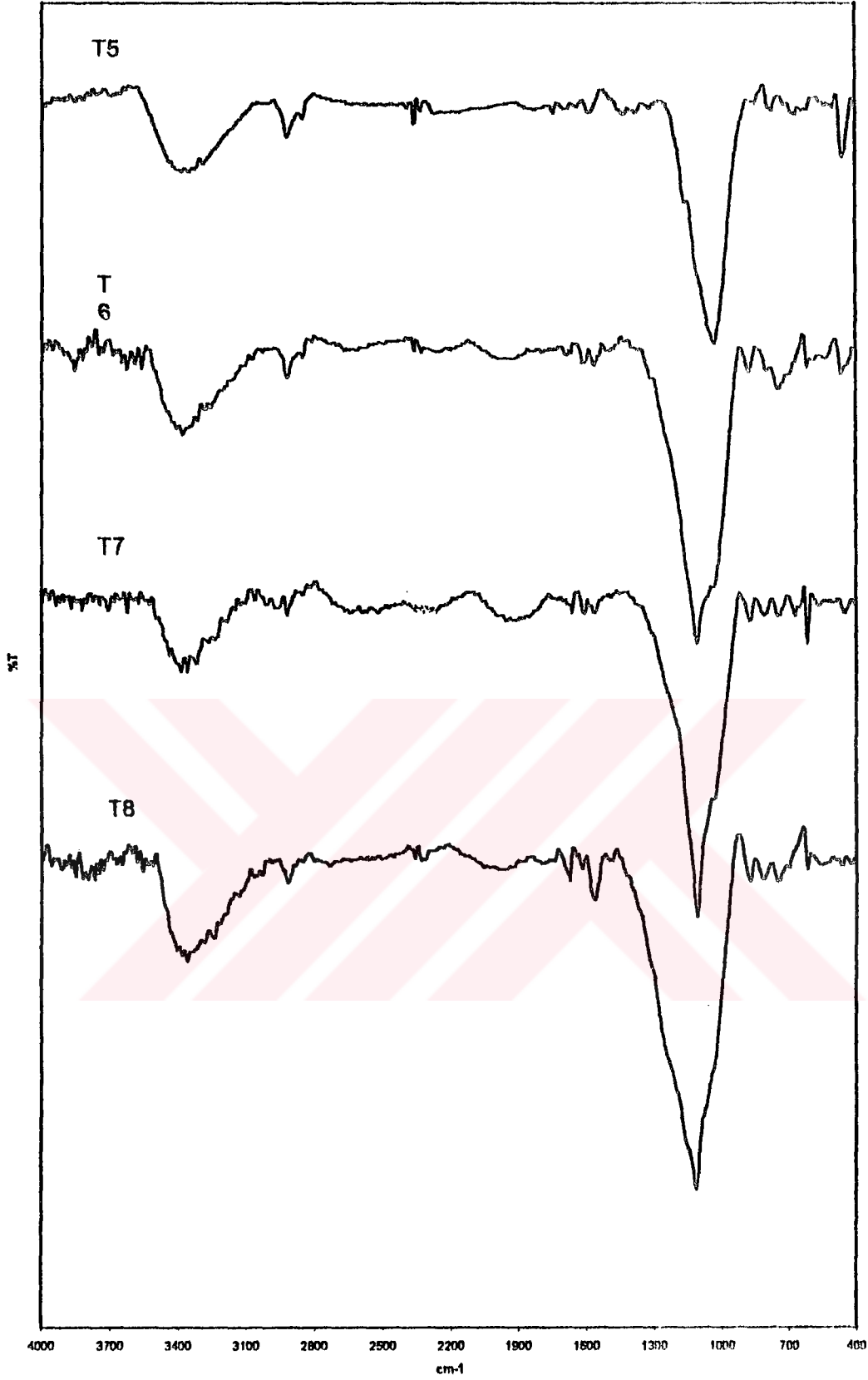
OH ile ilgilidir. Nitekim FTIR çekimleri gerek KBr'nin gerekse hazırlanan diskin defalarca kurutulması sonucunda çekilmiştir. Ayrıca Y. Önal [1] yaptığı çalışmada fonksiyonel grup analizleri ile bu tanıyı destekleyen sonuçlar elde etmiştir. Gerek ham gerekse demineralize örneklerin tümünde küçük şiddette de olsa gözlenen $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ deki pik linyitlerin yapısında bulunan kil minerallerine ait OH pikine aittir.

Şekil 4.2'deki ham ve demineralize örnekleri ZnCl_2 ile impregne edilmiş numunelerden elde edilen aktif karbonların FTIR spektrumlarıdır. (T5, T6, T7 ve T8) Genel olarak tüm spektrumlar benzer bir yapı göstermektedir. Aktif karbon örneklerinde $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$ C-O, =H alkolik fenolik, karboksilik gruplar ve 1175 cm^{-1} fenolik OH, 1125 cm^{-1} 'de karboksilik-OH görülmektedir.

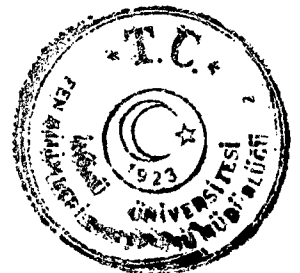
Aktif karbon örneklerinin $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki geniş ve büyük pik esas itibarı ile alkolik , fenolik ve karboksilik C-O ve O-H yapılarına aittir [64]. Ancak T6 ve T7 örneklerine ait FTIR spektrumlarında $\sim 1032 \text{ cm}^{-1}$ deki omuz esas itibarıyla mineral yapıda(kil mineralleri) Si – O – Si yapılarına aittir. Nitekim bu durum ham örneklere ait T1 ve T2 spektrumlarında açıkça görülmektedir. Demineralizasyon sonucu mineral giderimi tam olmadığı için 1035 cm^{-1} deki bu pik tam kaybolmamakta ve küçük bir omuz şeklini göstermektedir. Esas itibarı ile T5,T6,T7 ve T8 spektrumları Merck aktif karbona ait Spektrumla benzer bir değer göstermektedir.

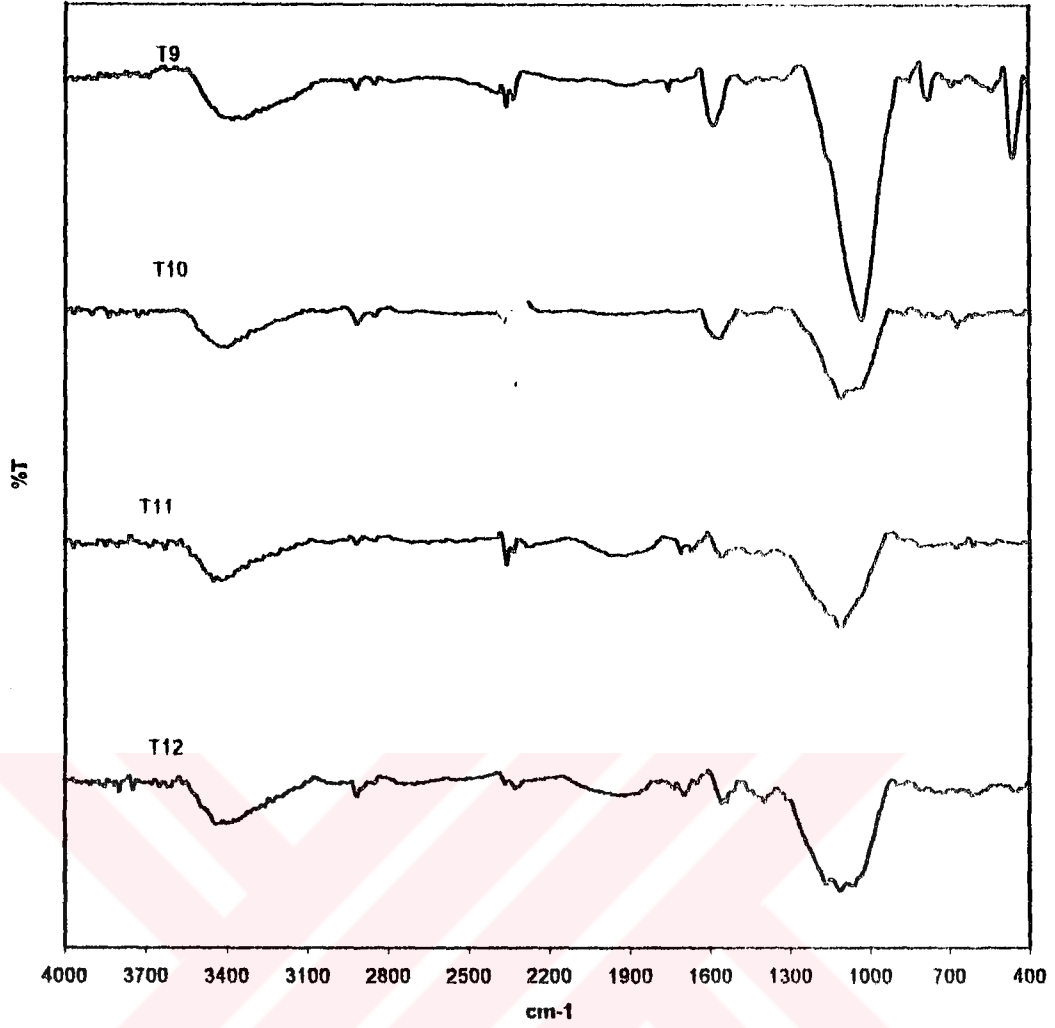
Şekil 4.3 'de (T9,T10,T11,T12,) ham ve demineralize edilmiş örneklerin benzen + ZnCl_2 ile 85°C 'de impregne edildikten sonra aktivasyona tabi tutularak elde edilmiş aktif karbon örneklerine ait FTIR spektrumlarıdır. T9 ve T10 spektrumları yapı olarak hemen hemen benzerlik göstermektedir. Ancak T11 ve T12 aktif karbon örneklerinin spektrumları gerek T9 ve T10 gerekse T5 T6 T7 T8 aktif karbonlarının spektrumlarından tamamen farklı bir yapı göstermektedir. Genel olarak bu iki aktif karbon örneğinin de fonksiyonel gruplar açısından daha da zenginleştiği ifade edilebilir. Nitekim gerek $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$ bölgesi değerlerine göre daha geniş bir band şeklinde ortaya çıkmaktadır ki, bu standart aktif karbon ile büyük benzerlik göstermektedir. Özellikle $1570-1750 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ortaya çıkan pikler yapıda karboksil karbonatlar, C=C aromatik ketonlar, karboksilik asitler , laktonlar ve karboksilik anhidritli yapılar oluştuğunu göstermektedir[64].



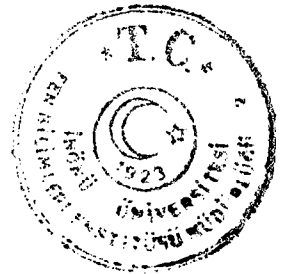


Şekil 4.2. Ham ve demineralize örneklerin 85° C de ZnCl₂ ile impregnasyonundan elde edilen aktif karbonların FTIR spektrumları





Şekil 4.3. Ham ve demineralize örneklerin benzen ile şişirildikten sonra 85° de ZnCl₂ ile impregnasyonundan elde edilen aktif karbonların FTIR spektrumları



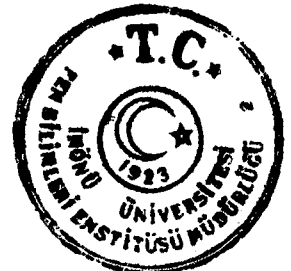
Bu sonuç esas itibarı ile örneklerin önce benzen ile şişirilmesi sonucu $ZnCl_2$ 'nin aktivasyon yeteneğinin artması ve mikrogözeneklerde kalan benzenin de yapıda kalarak aktivasyona uğraması olarak yorumlanabilir.

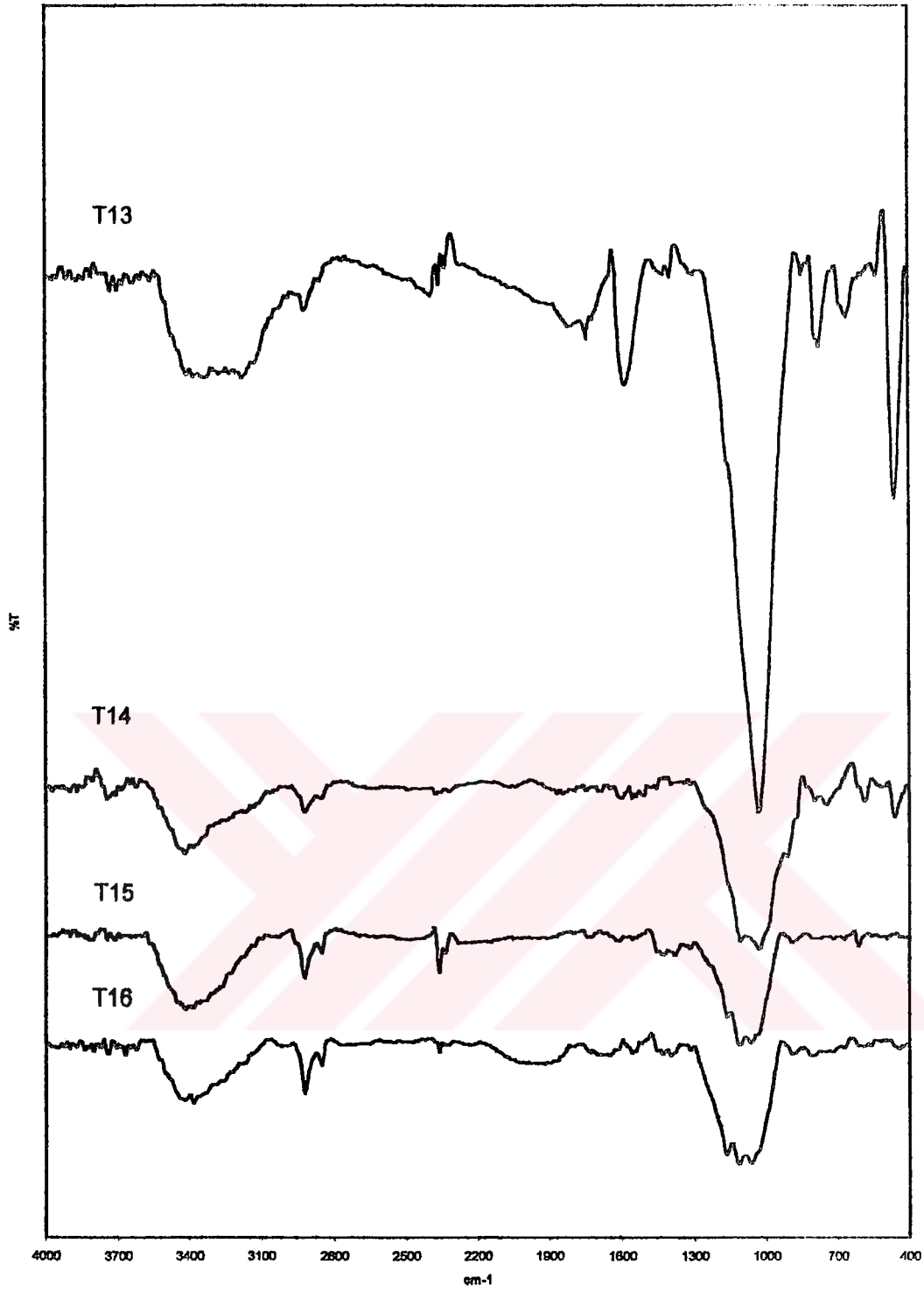
Şekil 4.4 (T13 T14 T15 T16) ham ve demineralize örneklerin THF+ $ZnCl_2$ ile $85^\circ C$ 'de impregne edildikten sonra aktivasyona tabi tutularak elde edilmiş aktif karbon örneklerine ait FTIR spektrumlarıdır. Ham örneklere ait spektrumlar ile kıyaslandığında T9 ve T10 fonksiyonel gruplar açısından daha zengin görülmekte, T11 ve T12 ile kıyaslandığında tüm spektrumlar olarak fonksiyonelliğin daha da arttığı açıkça izlenmektedir. Burada THF'in iyi bir çözücü olması yanında benzene göre hidrojen bağı yapıcı özelliğine sahip olması daha etkili olmaktadır. Benzene göre çok daha fazla [1] linyitleri şişirmesi yani mikrogözeneklere daha fazla ulaşması ve söz konusu bölgeleri aktif merkezlere hakim getirerek $ZnCl_2$ 'in aktivasyon etkisini artırma yönünde olmaktadır.

Şekil 4.5 (T17 T18 T19 T20) ham ve demineralize örneklerin oda sıcaklığında $ZnCl_2$ ile impregne edildikten sonra elde edilmiş aktif karbon örneklerine ait spektrumlarıdır. T17 ve T18, T5 ve T6 ile kıyaslandığında oda sıcaklığındaki impregnasyonda $ZnCl_2$ 'nin etkisinin daha fazla olduğunu göstermektedir. T5 ve T6 'da gözlenen 1161 ve $1111cm^{-1}$ bandları T17 de hemen hemen görülmezken T 18 de kısmen de olsa ortaya çıkmaktadır. Ancak T19 ve T20 T7 ve T8 ile kıyaslandığında fonksiyonelliğin daha da arttığı görülmektedir. Diğer tüm deneysel şartlar aynı olmasına rağmen sadece demineralize örnekler için $85^\circ C$ 'de karışım sonucu elde edilen aktif karbona göre oda sıcaklığında yapılan işlem sonucu elde edilen aktif karbonun fonksiyonel grupların daha zengin çıkması $85^\circ C$ 'de çözültideki su buharı kaybı sonucu $ZnCl_2$ 'nin mikrogözeneklere ulaşmasının daha zor olabileceği oda sıcaklığında aynı $ZnCl_2$ 'nin etkisinin daha iyi olması şeklinde yorumlanabilir.

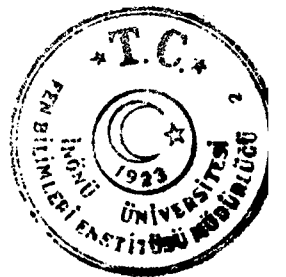
4.6 Ham Kömürlerin ve Elde Edilen Aktif Karbonların XRD Analizi Sonuçları

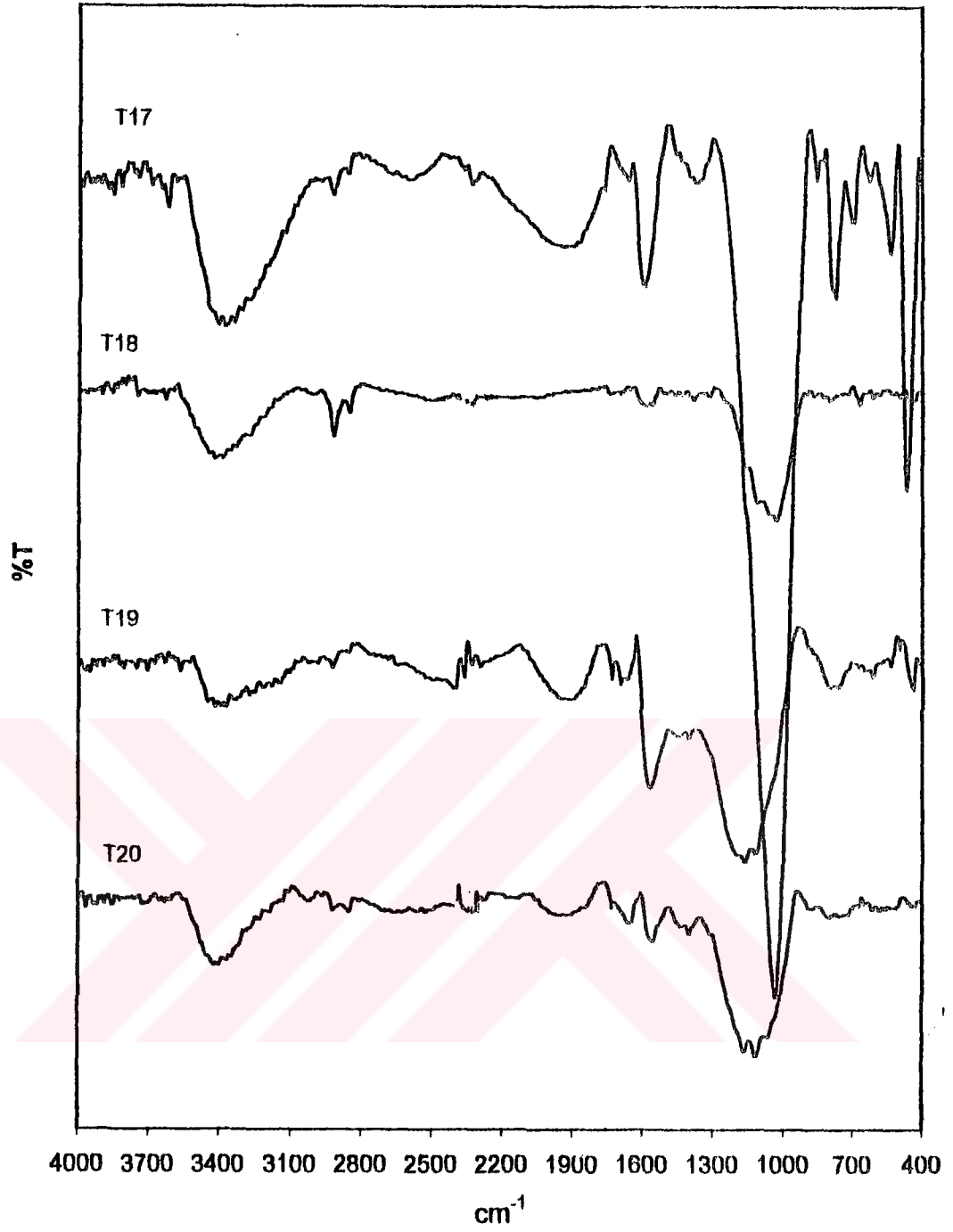
Kömürlerin bileşiminde bulunan alimüna silikat mineralleri (killer) kömür dönüşüm proseslerinde (hidrojenasyon, kraking v.d.) önemli ölçüde katalitik etki göstermektedir. [74,75] Bu minerallerin bileşiminin saptanması (kalsit, kuartz, pirit, kaolinit, montmorillonit, illit, v. d.) kömürler için uygun dönüşüm



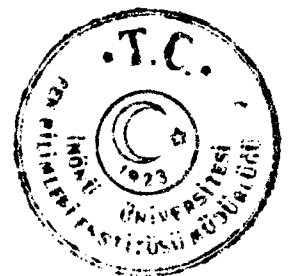


Şekil 4.4. Ham ve demineralize örneklerin THF ile şişirildikten sonra 85° C'de ZnCl₂ aktivasyonu sonucunda elde edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları.





Şekil 4.5. Ham ve demineralize örneklerin oda sıcaklığında ZnCl₂ ile impregnasyonundan elde edilen aktif karbonların FTIR spektrumları

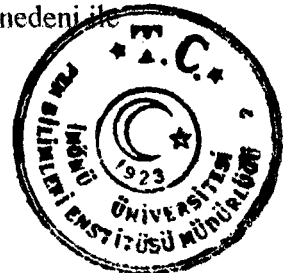


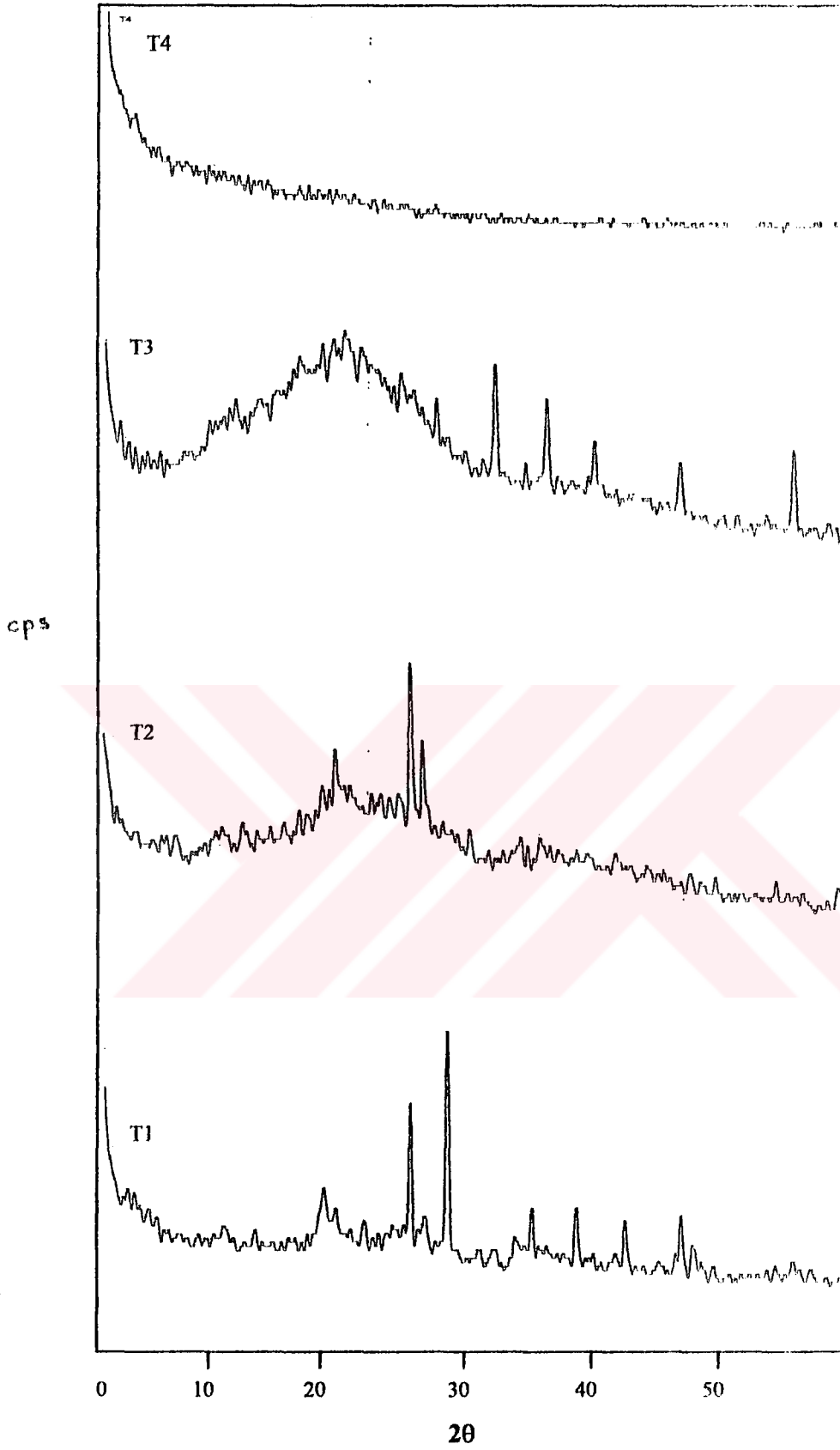
proseslerinin seçiminde ve değerlendirme olanaklarının saptanmasında önemli bir rol oynamaktadır. XRD bu araştırmalar için önemli bir yere sahiptir. Ve bu tür konularda çalışanların sürekli başvurduğu temel spektroskopik tekniktir[47-76-77]

Genel olarak ister kömür temelli ister diğer bileşen temelli olsun aktif karbonlar düşük kristal ve amorf yapı gösterirler. Bu nedenle aktif karbonların yapı analizinde SEM ve TEM teknikleri yanında tamamlayıcı olarak XRD kullanılmaktadır [78].Welham ve William[79] sentetik grafit ile hindistan cevizi kabuğundan elde ettikleri aktif karbonun öğütülmesi esnasında ve yüksek sıcaklıkta yeniden kristallenmesinde kristal yapı değişimlerini XPD ile incelemiştir. Wang ve Lu[80] HCl, HNO₃ ve HF ile işlem görmüş ve işlem görünemiş aktif karbonu Ni ile impregne ederek katalizör amaçlı yeni materyal sentezlemiştir. Yeni materyalin yüzey kimyasal özelliklerini ve gözenek yapısındaki değişimleri XPS,TGA ve XRD ile incelemiştir.

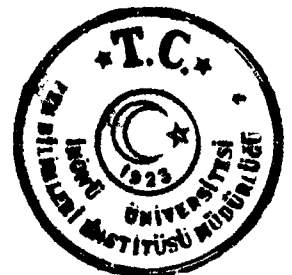
Manivannan v.d.'leri [81] hindistan cevizi ve ağaç kabuğundan farklı yöntemler ile elde ettikleri üç aktif karbon örneğinin kristal yapısını ve içerdikleri safsızlıkları saptamak amacı ile geniş açılı XRD tekniğini kullanmışlardır. Ayrıca aynı teknik ile atık lastiklerden üretilen aktif karbonda safsızlıklar olarak Quartz, Magnetit v. b. mineralleri saptamışlardır. Pradhan ve Sandle[82] iki ticari aktif karbonu farklı oksidasyon reaktifleri (HNO₃ , H₂O₂, (NH₄)₂S₂O₈) ile oksidasyon işlemine tabi tutarak FTIR ve XRD ile yapı karakterizasyonu incelemiştir.Lua ve Gu[83] oil-palm stones'den CO₂ aktivasyonu ile sentezledikleri aktif karbonun karakterizasyonunda XRD tekniği kullanmışlardır. İnogali ve Tanaike[84] farklı işlem sıcaklıkları ile elde ettikleri pirolitik karbon ve kokların çeşitli organik çözeltiler ortamında interkalasyonuna ait elde ettikleri ürünlerin karakterizasyonunda XRD tekniğinden faydalanmışlardır.

Ham ve HCl-HF demineralizasyon ön işlemi görmüş örneklerin XRD spektrumları Şekil 4.6'da verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde ham Kangal örneğinin (T1) mineral içeriği açısından büyük oranda kalsit (3.035 Å) bunun yanında azda olsa illit minerali içerdiği görülmektedir. Demineralize Kangal 'a ait T3 spektrumunda ise işlem gereği kalsitin tamamının ortandan uzaklaşmasına bağlı olarak söz konusu minerale ait pikler tamamen kaybolmaktadır. Buna ilaveten örneğin, genelde amorf bir yapıya sahip olduğu ifade edilebilir. Aynı zamanda S₁ açısından zengin olması ve ön işlem sonucu kükürtçe zenginleşmesi nedeni ile





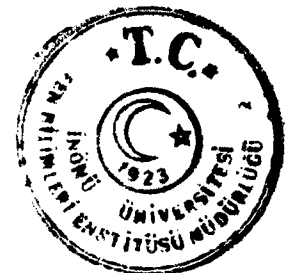
Şekil 4.6. Ham ve demineralize örneklerin X-ray Difraktogramları



pirite ait 3.11 A°, 2.71 A°, 2.42 A° pikleri açıkça ortaya çıkmaktadır. Bu beklenen bir sonuç olup, kangal örneğinde ön işlem sonucu kül yüzdesi 30.56'dan 2.57 (w/w) değerine düşmüştür. Yani mineral içeriğinin tamamına yakın ön işlem sonucu uzaklaştırılmıştır. Kalan miktar ise piritik yapıdan kaynaklanmaktadır. Nitekim S_T ham örnekte % 2.14 'den 7.33 değerine yükselmiştir. T4 incelendiğinde ise ön işlem sonucu mineral madde giderimine bağlı olarak yapının tamamen amorf yapıli karbon iskelete dönüştüğü ifade edilebilir. Kül değeti %12.05'den 0.87 değerine düşürülmüştür. S_T değerindeki zenginleşme Kangal örneğine göre daha düşük düzeyde kaldığı için piritik yapılara ait difraksiyon izleri görülememiştir.

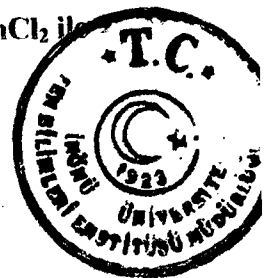
Şekil 4.7'de ham ve demineralize örneklerin ZnCl₂ ile 85 ° C 'de impregne edildikten sonra elde edilen aktif karbon örneklerine (T5, T6, T7, T8) ve Merck aktif karbona (S0) ait X- ışınları difraktogramlarıdır. Genel olarak ana yapı aktif karbonların amorf yapısına benzemektedir. Bunun yanında ham örnekler için kömür yapısındaki uçucu bileşenlerin uzaklaşmasından dolayı mineral içerik açısından her iki örneğin zenginleşmesine bağlı olarak bu yapılara ait X ışınları izleri daha belirgin ortaya çıkmıştır. Benzer ilişki demineralize örneklerden elde edilen T7 ve T8 aktif karbonlarında da görülmektedir. Nitekim demineralize örneklerin kül içeriklerindeki zenginleşme ham örneklere nazaran daha fazla olup, bu tamamen uçucu bileşenler ile ilişkilidir. S_T değerinde fazla bir artış olmaması da bu sonucu desteklemektedir.

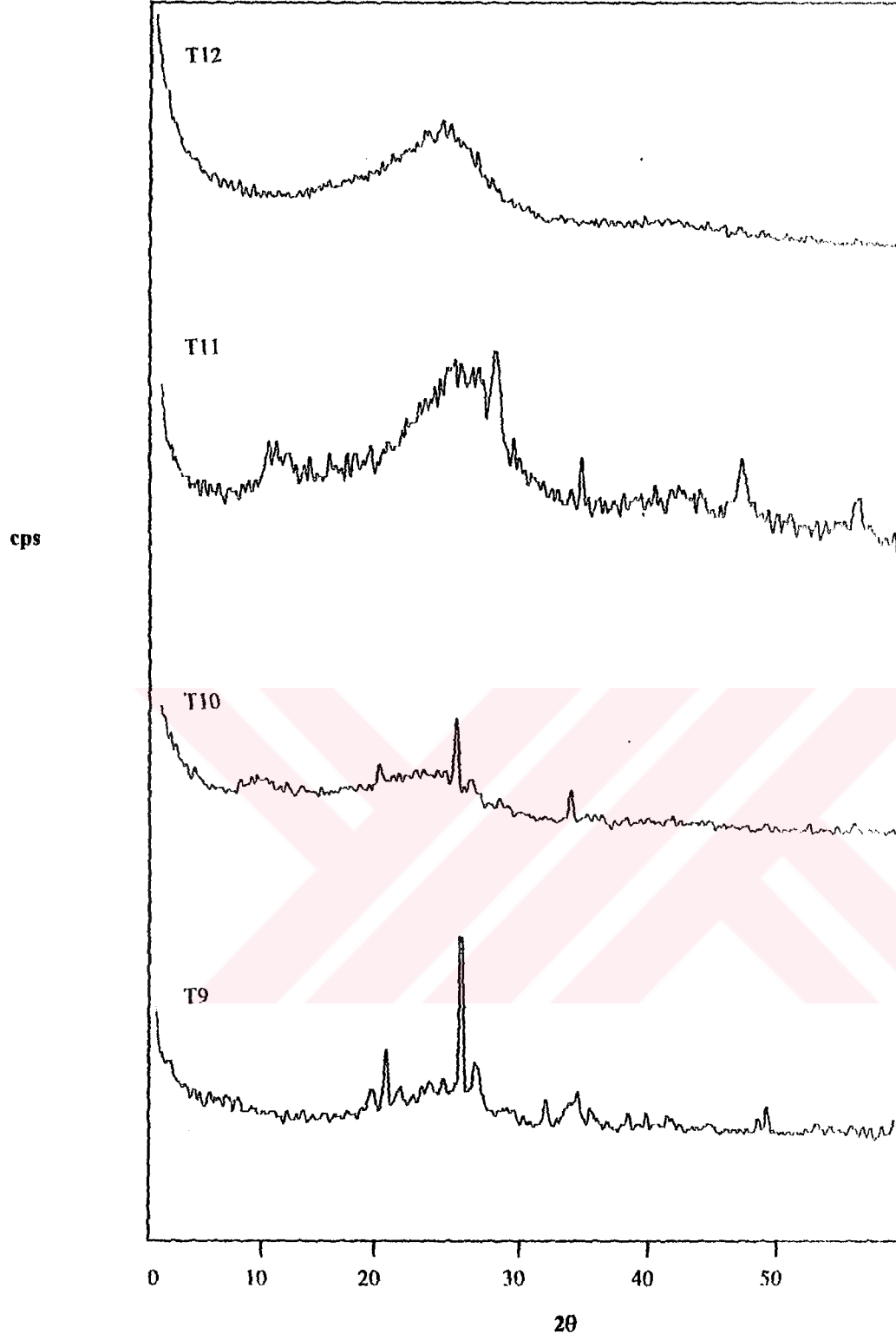
Şekil 4.8'de ham ve demineralize örneklerin benzen ile şişirildikten sonra 85 ° C'de ZnCl₂ ile impregnasyonu sonucu elde edilen aktif karbonlara (T9, T10, T11, T12) ait X-ışınları difraktogramları verilmiştir. T9 ve T10 incelendiğinde T5 ve T6 örnekleri ile büyük bir benzerlik gösterdiği ortaya çıkmaktadır. Ancak T9 ve T10 örneklerinde kül yüzdelerindeki artış T5 ve T6 örneklerine nazaran daha yüksektir. Ve bunun sonucu difraktogramlardaki pik sayısı ve şiddeti T9 ve T10 örneklerinde daha belirgindir. T11 ve T12 aktif karbonlarına ait difraktogramlar incelendiğinde T11 de kül yüzdesindeki artış çok az olmakta, bunun sonucunda da demineralize örnekte olduğu gibi (T4) pirite ait izler açıkça ortaya çıkmaktadır. Ancak T12 örneğinde küldeki artış oranı ~ % 25 civarında kalmakta bunun sonucu olarakta genel karakteristik S0 'a benzer bir yapı olarak ortaya çıkmaktadır. T8'e göre yapısının daha amorf çıkması ön şişirme sonucu yapıda kalan benzeninde



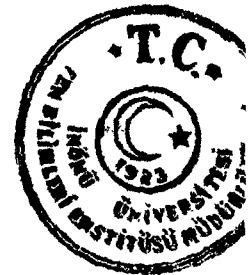


Şekil 4.7. Standart aktif karbon ham ve demineralize örneklerin 85^o C'de ZnCl₂ ile impregnasyonundan elde edilen örneklerin X-ray Diffraktogramları.





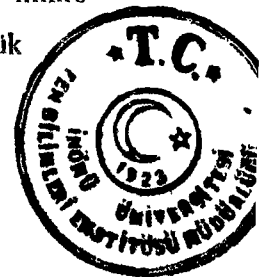
Şekil 4.8. Ham ve demineralize örneklerin benzen ön işleminden geçerek 85°C'de ZnCl₂ ile impregnasyonundan elde edilen örneklerin X-ray Difraktogramları

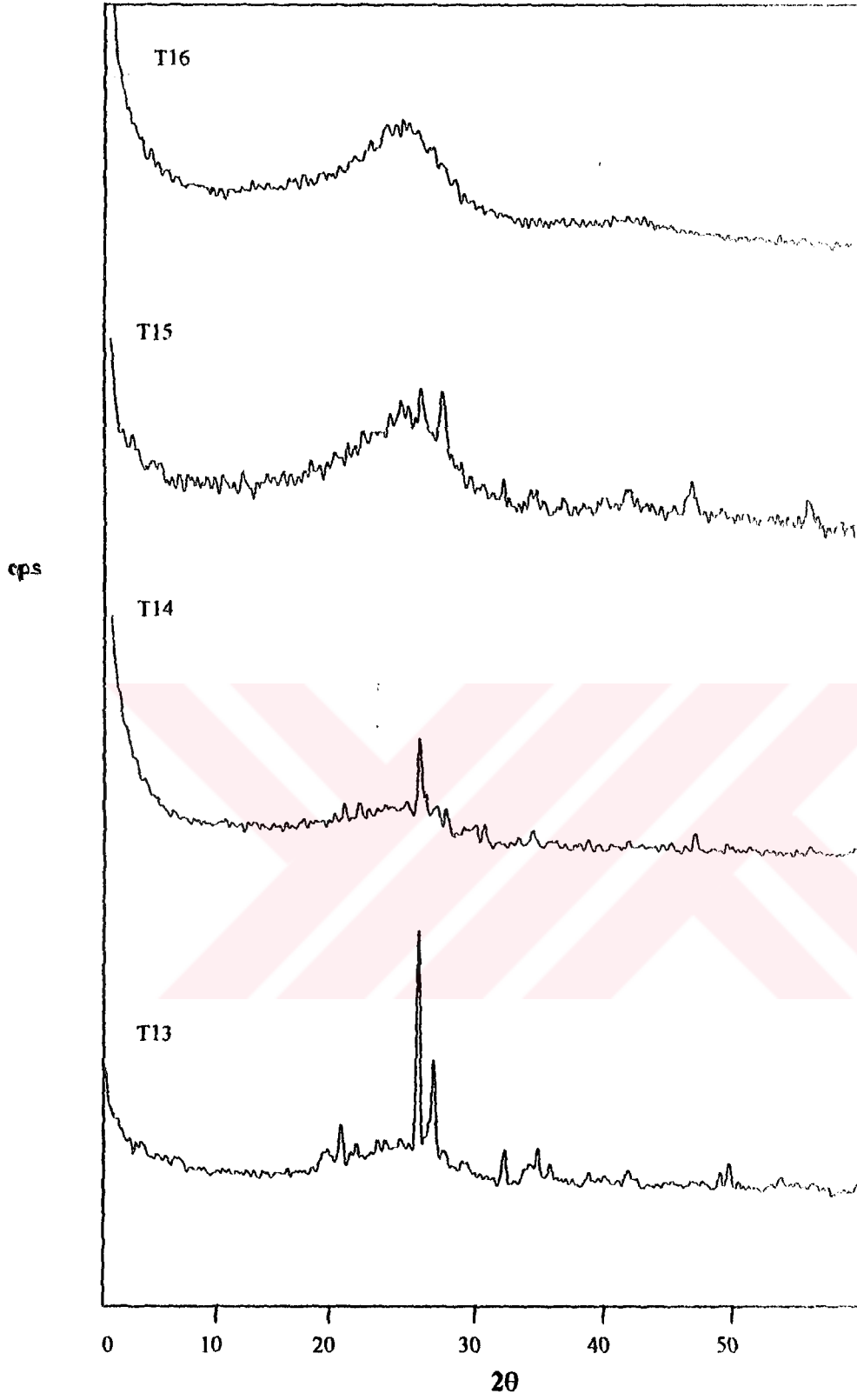


aktivasyon işlemi sırasında yapıda kaldığı şeklinde ifade edilebilir. Nitekim bu sonucu FTIR verileri desteklemektedir.

Şekil 4.9 'da ham ve demineralize örneklerin oda sıcaklığında THF ile şişirilip 85° C 'de ZnCl₂ ile impregnasyonu sonucu elde edilen aktif karbonların (T13, T14, T15, T16) X- ışınları difraktogramları verilmektedir. Genel olarak kömür örneklerinin aktivasyonları incelendiğinde esas yapı olarak amorf bir yapı arz etmekte olup Merck aktif karbon örneğinin difraktogramına benzemektedir. T13 ve T14 incelendiğinde THF ile şişirilme sonucu organik yapının kısmen çözünmesi ve aktivasyon sıcaklığında çözünen bileşenlerin uzaklaşmasına bağlı olarak inorganik bileşenler açısından zenginleşme sonucu ham kangala ait T13 de quartz ve kaolinite ait pikler T1 'e göre daha belirgin ortaya çıkmaktadır. Burada diğer aktif karbonların aksine yapıda kükürtçe zenginleşme çok az olmakla beraber difraktogramda piritik yapıya ait piklerin hemen hemen kaybolduğu gözlenmektedir. Bu beklenen bir sonuç olup söz konusu örnekteki kükürdü büyük bir kısmı organik kükürt yapısındadır. [1] T15 ve T16 aktif karbon örneklerine ait difraktogramlar incelendiğinde kül içeriklerinde kısmen zenginleşme olmasına rağmen (T3 ve T4 'e göre) yapıdaki amorfliğin artmasına bağlı olarak inorganik bileşenlere ait piklerin T15 de kısmen de olsa görünürken T16 örneğinde hemen hemen hiç görünmemektedir. Nitekim Kangal örneğinde esas mineral yapı kalsite ait olup demineralizasyon sonucu bu yapı tamamen uzaklaşmakta piritik yapı ise THF şişirilmesi ve aktivasyon sıcaklığında ortamdaki uzaklaşması sonucu pikler hemen hemen kaybolmaktadır. Aynı örneğin S_T değeri benzen ile yapılan şişirme sonucu elde edilen aktif karbondaki 7.33'den 6.05'e düşerken THF ile şişirme sonucu elde edilen aktif karbondaki 5.62 değerine düşmektedir. Bu sonuç yapıdaki kükürtlü bileşenlerin THF de daha fazla çözüldüğü şeklinde yorumlanabilir. Benzer ilişki aynı örneklerin mineral madde içeriklerinde de görülmektedir.

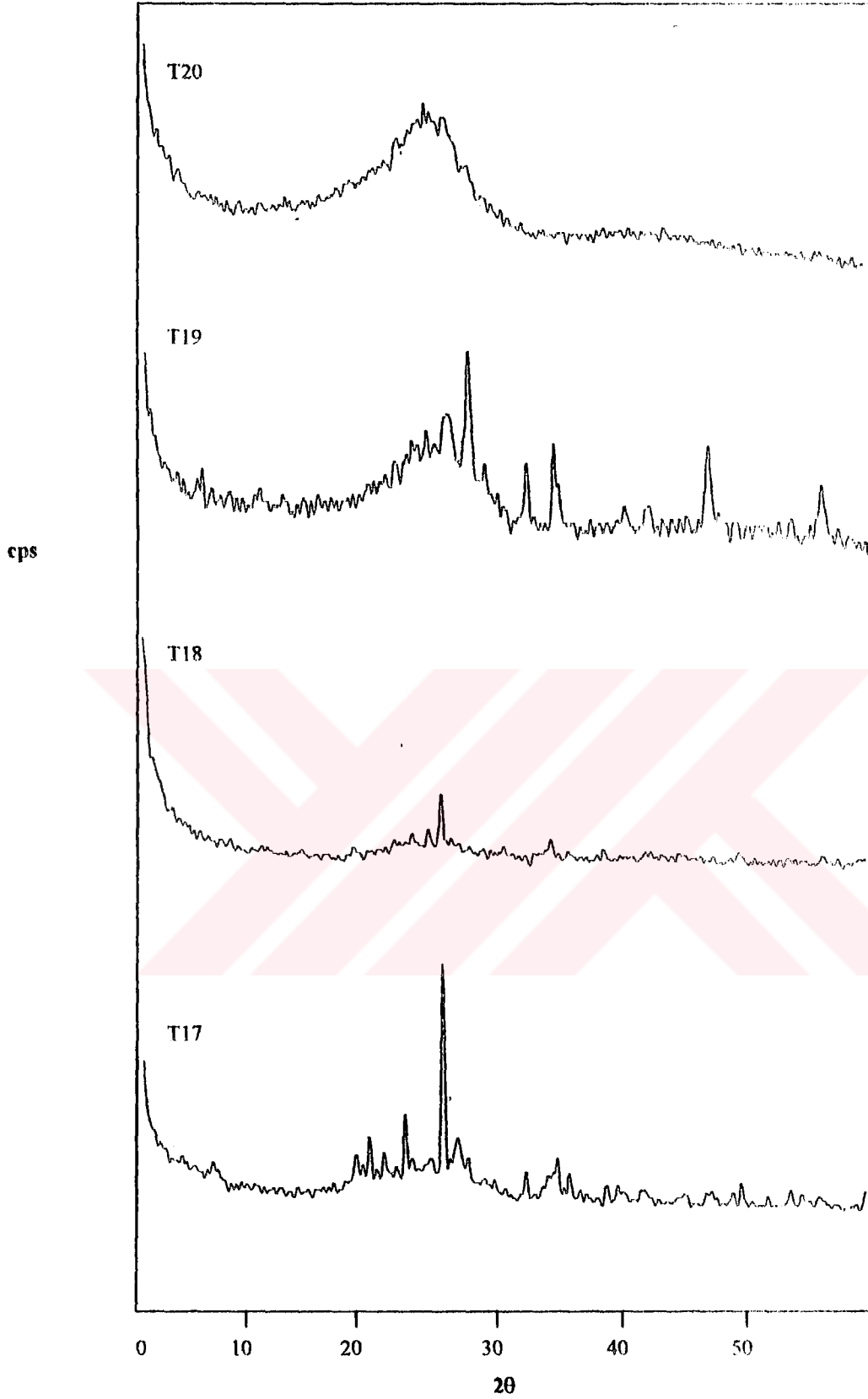
Şekil 4.10 'da ham ve demineralize örneklerin oda sıcaklığında ZnCl₂ ile impregne edildikten sonra elde edilen aktif karbonlara(T17, T18, T19, T20) ait X- ışınları difraktogramlarıdır. Genel karakteristik olarak örnekte amorf bir yapı arz etmektedir. T17 örneğinde quartz ve illite ait 3.35 Å pikinin kaybolması 500° C ısıtma işlemi sıcaklığında ZnCl₂ ile CaCO₃ 'ün reaksiyona girmesi ile açıklanabilir. Aynı zamanda ZnCl₂ impregnasyonu oda sıcaklığında yapıldığından mikro gözeneklere ulaşamamasından dolayı S_T değeri T5 örneğine göre daha düşük



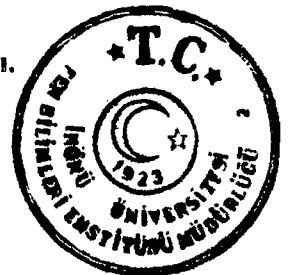


Şekil 4.9. Ham ve demineralize örneklerin THF ön işleminden geçerek 85°C'de $ZnCl_2$ ile impregnasyonundan elde edilen aktif karbonların X-ray Difraktogramları





Şekil 4.10. Ham ve demineralize örneklerin oda sıcaklığında $ZnCl_2$ ile impregnasyonundan elde edilen aktif karbonların X-ray Difraktogramları.

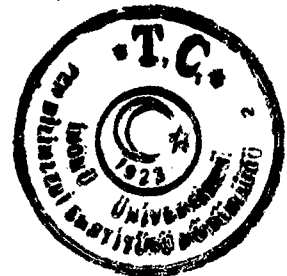


çıkarken bu yapıların uzaklaşmamasına bağlı olarak mineral madde içeriği T5'e göre daha fazla olmuştur. Benzer özellik T18 aktif karbonunda görülmekte olup oda sıcaklığındaki impregnasyonda esas etkileşmenin $ZnCl_2$ - mineral madde arasında olduğu yorumlanabilir. Nitekim montmorillonit, illit ve quartz'a ait pikler hemen hemen kaybolmaktadır. T19 ve T20 örneklerine ait X-ışınları difraktogramları incelendiğinde T19 ile T7 arasında büyük benzerlik görülmektedir. T20 ise T8 ile kıyaslandığında yukarıda açıklandığı üzere oda sıcaklığında yapılan impregnasyon sonucu $ZnCl_2$ - mineral madde etkileşmesinin daha ön plana çıktığı şeklinde izah edilebilir. Nitekim oda sıcaklığında yapılan impregnasyon sonucu elde edilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanları (T19, T20), aynı örneklere ait $85^\circ C$ 'de yapılan impregnasyon sonucu elde edilen aktif karbonların (T7 , T8) yüzey alanı değerlerinden her iki demineralize örnek için yaklaşık 4 kat daha düşük çıkmaktadır. T7 $1143 m^2 / g$ iken T19; $296 m^2 / g$, T8; $1300 m^2 / g$ iken T20; $351 m^2 / g$ 'dir. Bu sonuç oda sıcaklığındaki $ZnCl_2$ -- mineral madde etkileşimi ifadesini desteklemektedir.

4.7. Ham Kömürlerin ve Elde Edilen Aktif Karbonların DTA Analizi Sonuçları

Termal analiz yöntemleri (DTA, TGA, DSC, DTA v.d.) linyitlerin çeşitli özelliklerinin belirlenmesinde oldukça faydalı bilgiler vermektedir. Bu teknikler ile linyitlerin ve karbon içeren materyallerin kısa analizleri, ısıl özellikleri, ve yüksek sıcaklık reaksiyonları hakkında daha ileri çalışmalara temel olacak faydalı bilgiler (özellikle proliz reaksiyonlarının incelenmesinde yaygın bir kullanıma sahiptir) elde edilmektedir. [85,86] Alexandre de Koranyi [87] kömürlerin DTA, DSC ve TG-DTA teknikleri ile karakterizasyonu, Earnest [88] kömürlerin düşük sıcaklık (LTA) küllerinin karakterizasyonu boyunca Bojana v.d'leri [89] sıvılaştırmada kullanılan kömürlerin DTA, TG ile karakterizasyonu. Mary Ben Harris [90] bitümlü kömürlerin DSC ve TG ile karakterizasyonu, John P. Elder [91] linyitlerin TG ile kısa analizlerini ve Martn Ottoway [92] linyit ve kokların kısa analizleri TG tekniklerini kullanarak saptamışlardır.

Termal teknikler arasında özellikle DTA tekniği ile kömürlerin yapısı ve özellikleri üzerine önemli bilgiler elde edilmektedir. Genel olarak kömürler ile ilgili bu bilgiler kömürlerin sınıflandırılması, çeşitli atmosferik şartlar altında



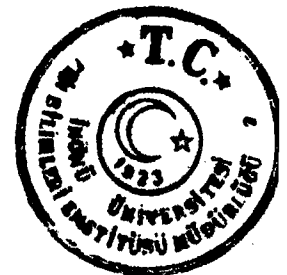
karbonizasyon, tutuşma sıcaklığının tayin edilmesi, akışkan yatak reaktör çalışmaları , mineral içeriğinin saptanması ve diğer inorganik kayaların içerdikleri karbonlu metaryallerin tayin edilmesi şeklinde özetlenmiştir.[86]

Şentorun v.d.'leri 25 farklı Türk linyitlerinin mineral içeriklerinin yanma üzerine etkisini DTA ile incelemişlerdir [93-96].

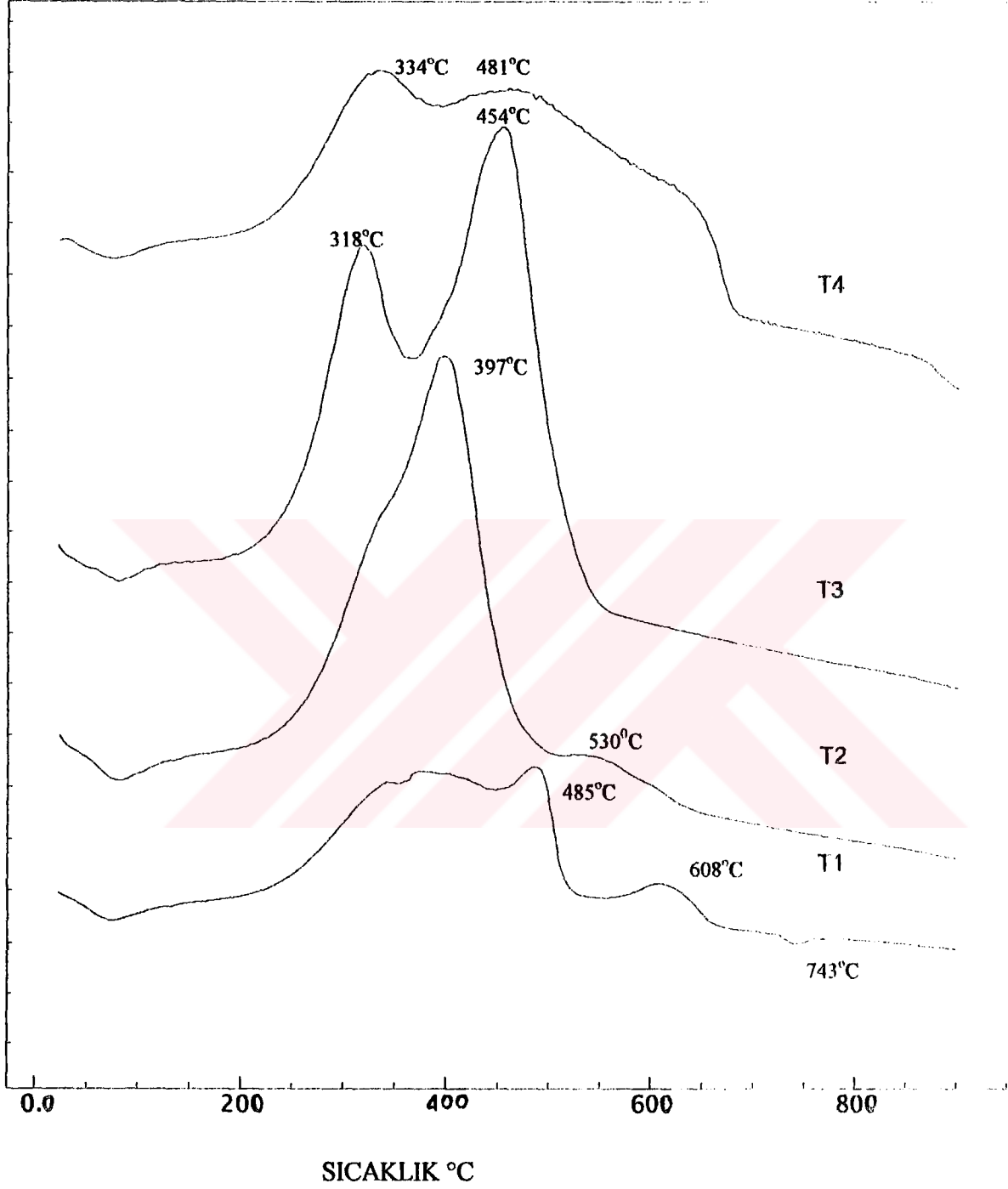
Munoz-Guillena v.d.'leri [23] farklı ranktaki 7 İspanya kömüründen iki kademeli CO₂ aktivasyonu ile elde ettikleri aktif karbonların karakterizasyonunda DTA'yı kullanmışlardır. J.Alcaniz-Menge v.d.'leri [97] kömür katranlarının karakterizasyonunda DTA kullanmışlardır. Suzin v.d.'leri [98] aktif karbonun tutuşma proseslerinin karakterizasyonu için TGA ve DSC teknikleri kullanmışlardır.

Ham ve demineralize örneklerin DTA termogramları (T1, T2, T3, T4) Şekil 4.11'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde dört spektrumda da nem çıkışını karakterize eden ve numunenin nem içeriği ile orantılı bir büyüklükteki endotermik pik görülmektedir. Daha sonra U.M ve sabit karbonun yanması sonucu oluşan ısının neden olduğu bir veya iki ekzotermik pik görülmektedir. Ham Gölbaşı örneğinde (T2) ~ 400 ° C 'de tek bir ekzotermik pik görülürken , ham Kangal örneğinde (T1) oldukça geniş ve üç tepe şeklinde ekzotermik bir pik görülmektedir. Bu durum kömürün mineral madde içeriği ile ilgili olup, yüksek mineral madde içerikli kömürlerde organik madde-hava temas yüzeyinin azalması sonucu yanma yavaş ilerlemektedir. Bunun yanında bazı mineral maddelerinde yanmayı katalizlediği bilinmektedir.Özellikle örneklerdeki CaO içeriği arttıkça linyit numunelerinin tutuşma sıcaklıklarında düşme göstermektedir. Kangal örneğinin mineral madde içeriğinin yüksek olması ve bileşiminde kalsit mineralinin olması bu sonucu desteklenmektedir. Nitekim ~ 743 ° C' deki endotermik pik kalsitin CaO' a dönüşümüne aittir.

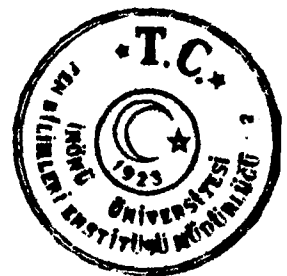
Demineralize örneklere ait T3 ve T4 spektrumları incelendiğinde mineral madde giderimine bağlı olarak ekzotermik pikler keskinleşmekte, pik maksimumları daha belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. Buna bağlı olarak Gölbaşı örneğinde maksimum pik sıcaklıklarında daha yüksek çıkmaktadır. T4 de 335 ° C, 482 ° C ancak Kangal örneğinde piklerin keskinleşmesine rağmen maksimum sıcaklıkların daha düşük çıkmasına, mineral gideriminin daha düşük kalması



DTA
uV



Şekil 4.11. Ham ve Demineralize örneklerin DTA Spektrumları

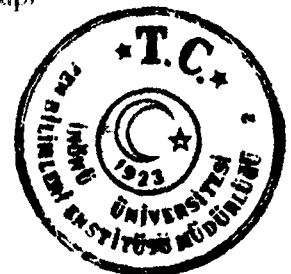


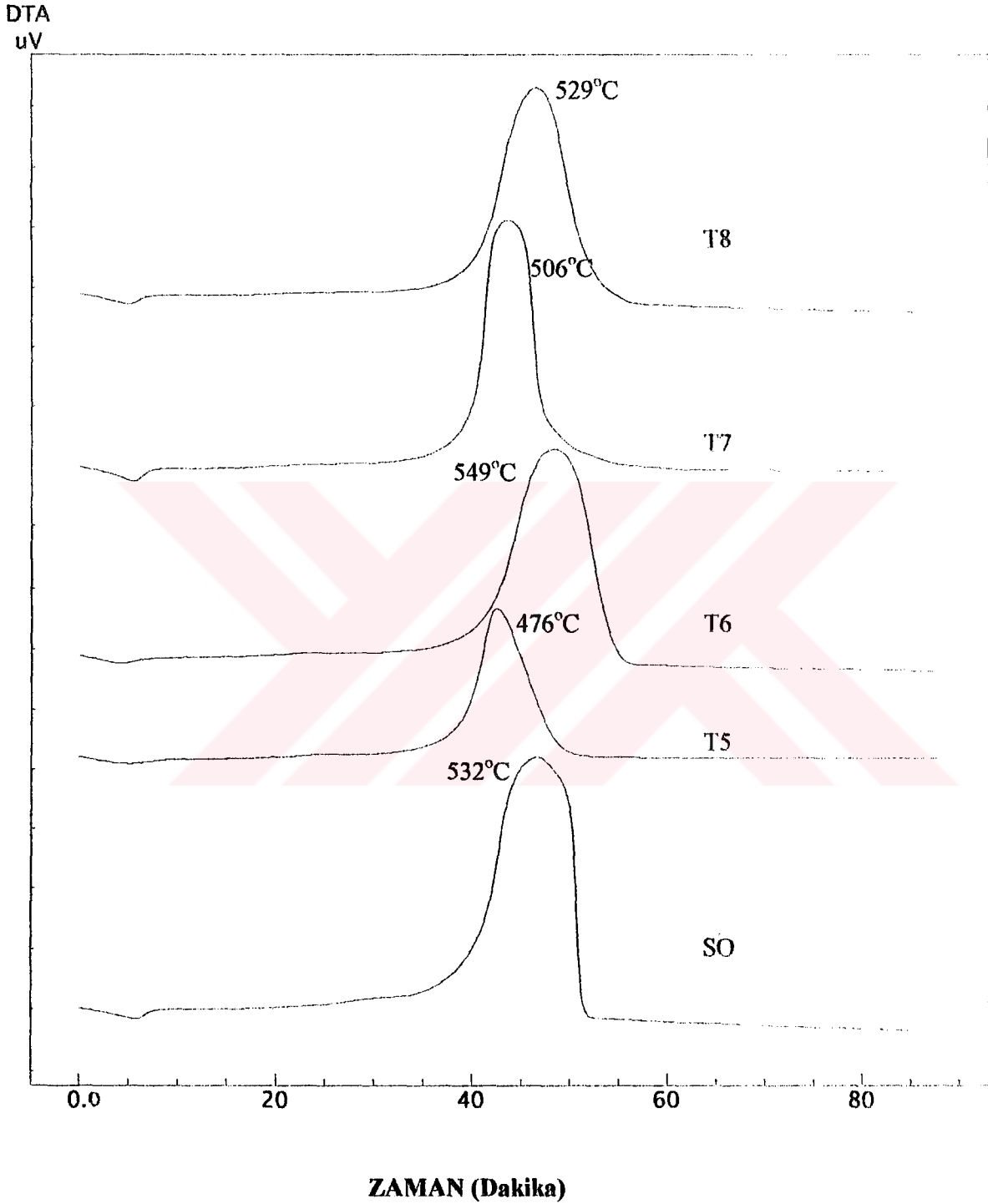
yanında yapının kükürtçe zenginleşmesi ve bununda piritik kükürt bileşeni şeklinde olması ile izah edilebilir. Nitekim demineralize Kangal örneğine ait daha öncede tartışıldığı üzere XRD spektrumları açıkça görülmektedir. Demineralizasyon esnasında CaCO_3 giderimi saptandığından T3'e ait spektrumda -743°C deki endotermik pik tamamen kaybolmaktadır.

Ham ve demineralize örneklerin ZnCl_2 ile 85°C de impregne edildikten sonra elde edilen aktif karbon örneklerine ait DTA spektrumları (T5, T6, T7, T8) ve Merck aktif karbona ait DTA spektrumu Şekil 4.12 'de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde genel karakteristik aynı olmakla beraber pik maksimum sıcaklıklarında farklılıklar görülmektedir. Yapıdaki nem uzaklaşmasına bağlı olarak başlangıçta küçük bir endotermik pik tüm örneklerde görülmektedir. Tüm örneklerdeki ekzotermik pikler benzer olup pik maksimum sıcaklıklarında farklılıklar göstermektedir. T5 ve T7 de sırası ile $476, 507^\circ\text{C}$ ye çıkarken , T6 ve T8 de $549, 529^\circ\text{C}$ de çıkmaktadır. Gölbaşı kömürü için beklenen bir sonuç olup, mineral giderimine bağlı olarak sıcaklık yükselirken, Kangal kömürü için 20°C 'lik bir düşüş olmaktadır. Bu durum kükürtçe zengin olan bu örnekte impregnasyon esnasında linyitteki kükürdün ZnCl_2 ile reaksiyona girerek ZnS 'ün oluşması ile açıklanabilir. [99] Nitekim demineralize örneklerden elde edilen aktif karbon örneklerinin kül değerleri karşılaştırıldığında Kangal'a ait olanda % 17,45 iken Gölbaşında bu değer % 4,42 de kalmıştır. Yani T7 8 kat zenginleşirken T8 4 kat zenginleşmiştir. Bu ilişki aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanı değerlerinde de açıkça görülmektedir. ZnCl_2 kükürtlü yapılar ile reaksiyona girdiği için aktivasyon etkisi azalmış bunun sonucu olarak kükürtçe zengin olan Kangal kömürünün yüzey alanı değerleri Gölbaşı örneğine nazaran düşük kalmıştır. Ayrıca pik maksimum sıcaklıklarının yüksek çıkması, uçucu bileşenlerin aktivasyon sıcaklığında yapıdan ayrıldığından dolayı, daha kararlı yapıların bozunmasının daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi ile de açıklanabilir.

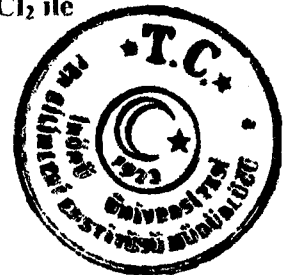
Ham ve demineralize örneklerin benzen ile şişirildikten ve ZnCl_2 ile 85°C de impregnasyonundan elde edilen aktif karbon örneklerine ait DTA spektrumları (T9, T10, T11, T12) Şekil.4.13'de verilmiştir.

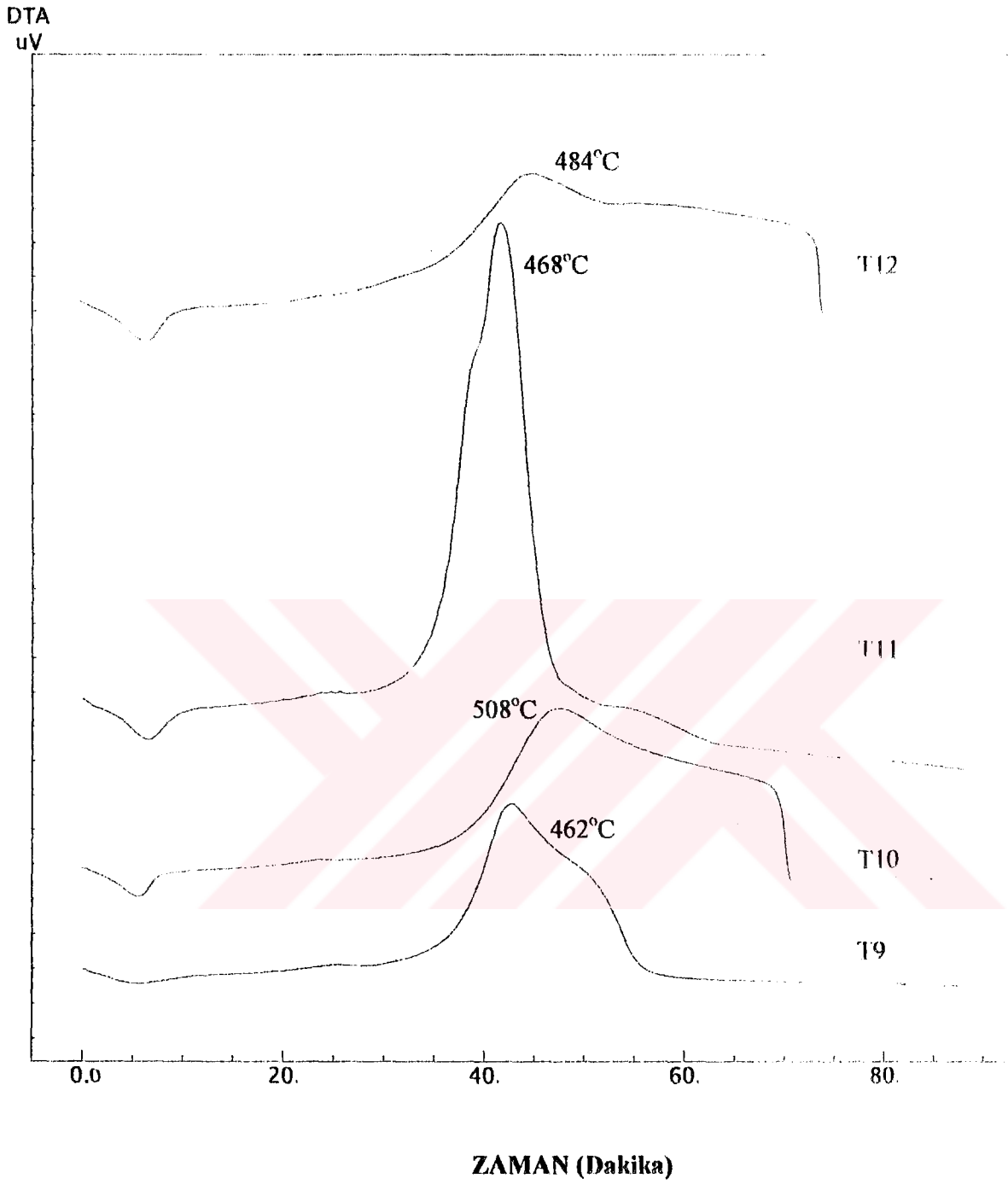
Spektrumlar incelendiğinde tümünde nemin uzaklaşmasına ait endotermik pik görülmektedir. Ham örneklere ait T9 ve T10 aktif karbonlarında benzen ile ön şişirmeye bağlı olarak küçük molekül gruplarının uzaklaşması nedeniyle yapı



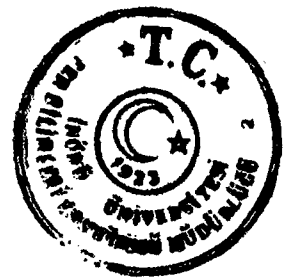


Şekil 4.12. Merck aktif karbon -ham ve demineralize örneklerin 85°C'de $ZnCl_2$ ile impregnasyonundan elde edilen örneklerin DTA spektrumları





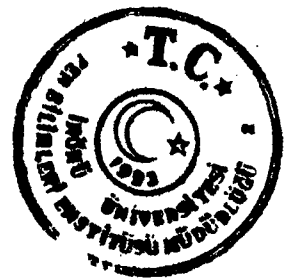
Şekil 4.13 Ham ve demineralize örneklerin benzen ile şişirildikten sonra 85° C'de $ZnCl_2$ ile impregnasyonu sonucu elde edilen örneklerin DTA spektrumları

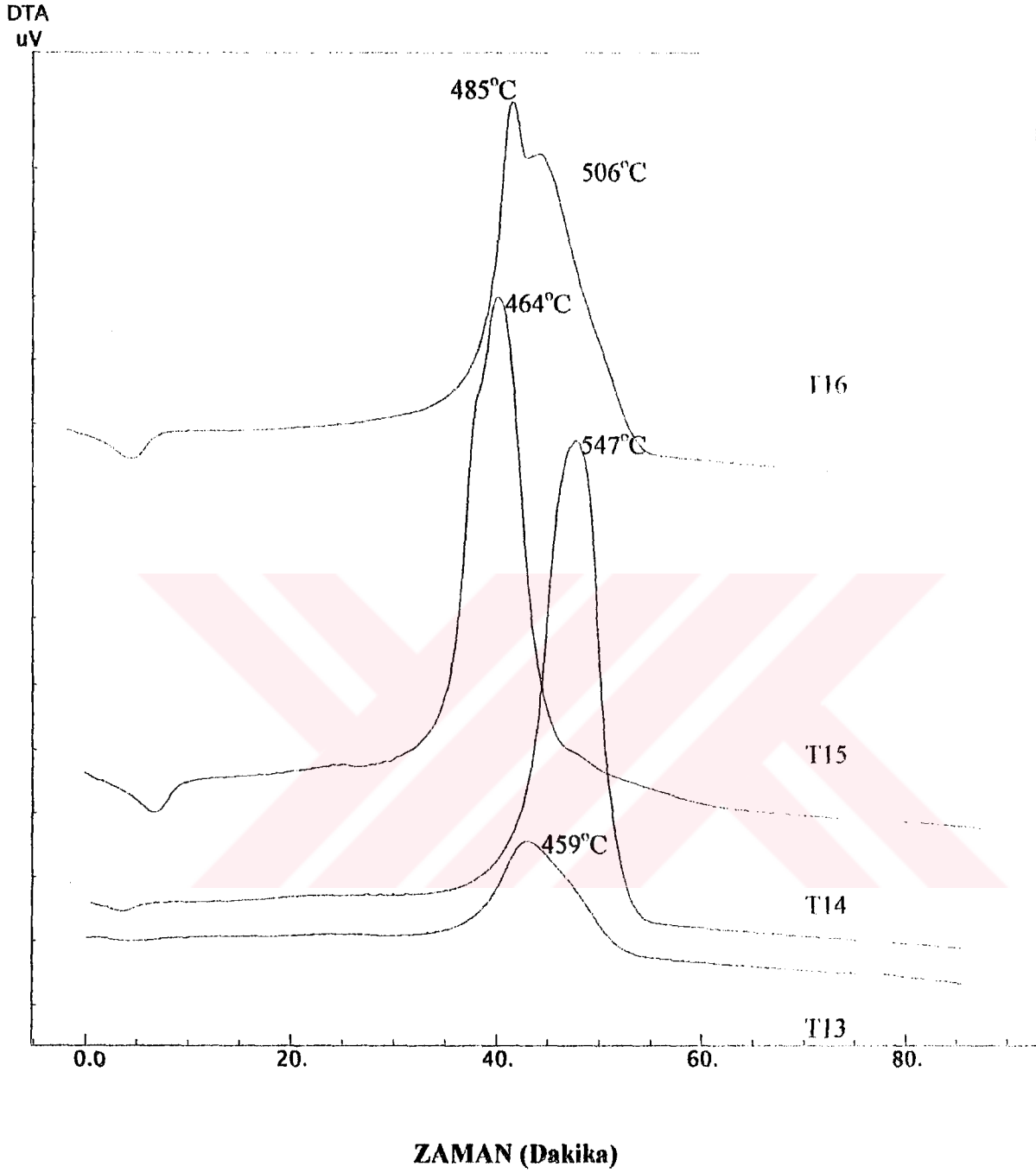


inorganik bileşenlerce zenginleşmiş bunun sonucu olarakda geniş tek bir pik ortaya çıkmıştır. Pik maksimum sıcaklıkları T9’da 462° C de gözlenirken T10 ‘da 508° C de gözlenmiştir. Esas olarak bunun nedeni şişirme sonucu kalan yapının T10 da daha kararlı bir yapı olması yanında T9 daki mineral zenginleşmesinin daha fazla olması ile izah edilebilir. Benzer durum T11 ve T12 örnekleri için de söz konusudur. Ancak küldeki zenginleşmenin bu iki örnekte diğerlerine göre daha düşük kalması; özellikle T7 ve T8 ‘e göre kükürtlü yapıların daha çok organik formda ve benzende çözülebilir bir formda olması ile açıklanabilir. Nitekim T11 ‘e ait XRD analizlerindeki piritte ait pikler daha sönük çıkmaktadır.

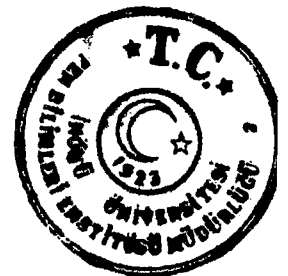
Ham ve demineralize örneklerin THF ile şişirildikten ve 85 °C ‘de $ZnCl_2$ ile impregnasyona tabi tutulduktan sonra elde edilen aktif karbonların(T13, T14, T15, T16)DTA spektrumları Şekil 4.14’ de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde tümüyle nemin uzaklaşmasına bağlı olarak endotermik pik gözlenmektedir. SO örneğine benzer bir şekilde tek bir ekzotermik pik ortaya çıkmakta olup sadece T16 örneğinde iki tane ekzotermik pik birbirine yakın görülmektedir. Ekzotermik piklere ait sıcaklıklar sırası ile 459, 547, 464, 506 ° C olup, benzen ile şişirilen örneklere nazaran daha yüksektir. Temelde THF’in linyitler için iyi bir çözücü olduğu düşünülürse mikro ve mezo gözeneklerdeki hapsolmuş küçük moleküllerin uzaklaşması yanında, yapısında kısmen bozulmaya bağlı olarak $ZnCl_2$ ’ün etkisi artmış ve bunun sonucu geriye kalan yapı daha kararlı hale ulaşmıştır. Bu ifadeyi söz konusu örneklerin kül içerikleri ve yüzey alanı değerleri de desteklemektedir.

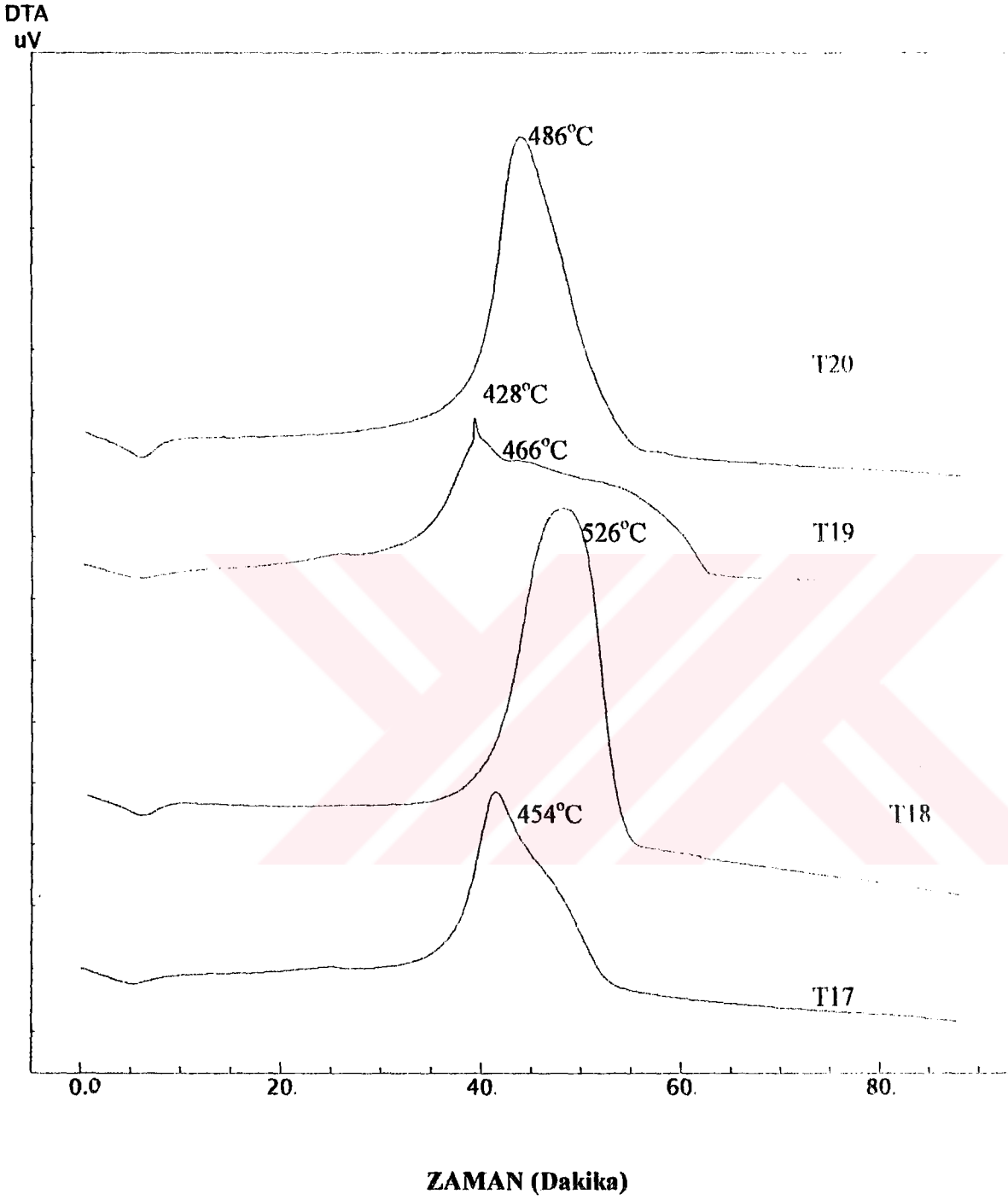
Ham ve demineralize olmuş örneklerin oda sıcaklığında $ZnCl_2$ ile impregnasyonundan elde edilen aktif karbonların(T17, T18, T19, T20) DTA spektrumları Şekil 4.15 ‘de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde diğerlerinde olduğu gibi nemin uzaklaşmasına bağlı olarak endotermik pik gözlenmektedir. T17 ve T18’de inorganik bileşenlerce daha fazla zenginleşme olmamasına rağmen ekzotermik pikler daha dar ve keskin çıkması $ZnCl_2$ ’in söz konusu ham örnekler için oda sıcaklığında daha etkili olduğu, özellikle Kangal örneğinde ZnS ‘ün oluşmadığı sonucu ile ifade edilebilir. Nitekim T5 ve T17’ye ait yüzey alanı değerleri kıyaslandığında bu durum açıkça görülmektedir. T5: 289 m²/g iken T17: 406m²/g değerleri elde edilmiştir. T17 deki ekzotermik pik sıcaklığının T1 ve T5’ e göre daha düşük çıkması önce ifade edildiği üzere inorganik yapının diğerlerine



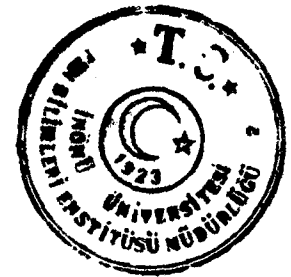


Şekil 4.14. Ham ve demineralize örneklerin THF ile şişirildikten sonra 85°C'de ZnCl₂ ile impregnasyonundan elde edilen örneklerin DTA spektrumları

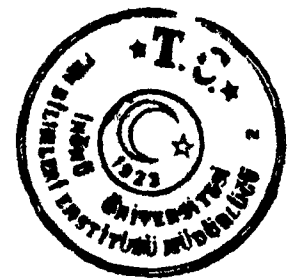




Şekil 4.15. Ham ve demineralize örneklerin oda sıcaklığında $ZnCl_2$ ile impregnasyonundan elde edilen örneklerin DTA spektrumları



oranla daha fazla zenginleşmesi olarak açıklanabilir. T19 ve T20 , T7 ve T8 ile kıyaslandığında Gölbaşına ait T8 ve T20 büyük bir benzerlik göstermektedir. T20'de ekzotermik pik maksimumunun 485 ° C de çıkması (T7: 529° C) inorganik bileşence zenginleşmenin daha az olması yanında ZnCl₂'ün oda sıcaklığında daha az etkili olduğu sonucunu göstermektedir. Oda sıcaklığında ZnCl₂'ün mikro ve mezo gözeneklere ulaşamaması küçük moleküllü bileşenlerin yapıda kalması sonucu ekzotermik pik sıcaklığının daha düşük çıkmasına neden olmuştur. T7 ve T19 kıyaslandığında T19 daki ekzotermik pikin daha geniş çıkması esas itibarıyla ZnCl₂'ün oda sıcaklığında impregnasyon etkisinin daha az olması ile açıklanabilir. Nitekim T19 ve T20 aktif karbon örneklerine ait BET yüzey alanları gerek T7 ve T8 'e göre gerekse 85 ° C deki impregnasyona göre daha az çıkmıştır.



5.SONUÇ VE ÖNERİLER

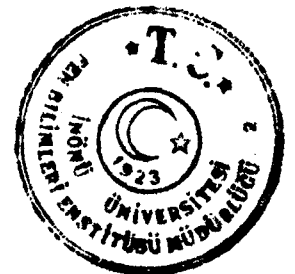
5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada iki Türk linyiti $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur. Aktivasyon üzerine çeşitli ön işlemlerin (HCl-HF demineralizasyonu, benzen ve THF ile şişirme) etkisi araştırılmıştır. Elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu BET yüzey alanı tayini yanında FTIR, DTA ve XRD teknikleri ile yapılmıştır. Bunun dışında BET yüzey alanı değerleri, örneklerin S_T ve kül içerikleri ile kıyaslanmıştır.

Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon eldesinde dört ana başlıkta işlem gerçekleştirilmiştir. Birincisinde, ham örnekler HCl-HF ön işlemine tabi tutularak demineralize edilmişler ve $ZnCl_2$ ile impregnasyona tabi tutulmuşlardır. İkincisinde, ham ve demineralize örnekler benzen ile şişirildikten sonra $85^\circ C$ 'de $ZnCl_2$ ile impregne edilmişlerdir. Üçüncüsünde ise; ham ve demineralize örnekler THF ile şişirildikten sonra $85^\circ C$ 'de impregne edilerek aktif karbon elde edilmiştir. Son olarak ham ve demineralize örnekler oda sıcaklığında $ZnCl_2$ ile impregne edilerek aktif karbon elde edilmiştir. Mineral madde içeriği açısından ham örneklerin kalsitli ve pritik yapılarca zengin olduğu saptanmıştır.

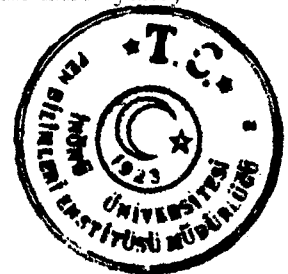
Bu çalışmada elde edilen ve daha ileri çalışmalar için örnek olabilecek bazı deneysel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. HCl-HF ile demineralize edilen örneklerin kül yüzdelerinde ve toplam kükürt miktarlarında ham örneklere nazaran değişim gözlenmektedir. Demineralize örneklerin kül yüzdeleri Kangal örneğinde % 30.56 'dan % 2.57 'ye düşmekte, Gölbaşı örneğinde ise % 12.05 'den % 0.87 'ye indirgenmiştir. Toplam kükürt miktarlarında ise; Kangal örneğinde 2.143'den 7.33'e zenginleşme Gölbaşı örneğinde ise; 0.93 'den 2.227 'ye zenginleşme saptanmıştır. Demineralize örneklerin elementel analiz sonuçlarında ise; C oranlarında ham örneklere nazaran artış olmuştur. Yüzey alanı değerlerinde bir azalma gözlenmiştir.
2. Ham ve demineralize örneklerin $85^\circ C$ 'de $ZnCl_2$ ile impregnasyonundan elde edilen örneklerin kül yüzdelerinde, ham örneklerden elde edilen aktif karbonlara nazaran artma olmuştur. Aynı artış demineralize örneklerde de gözlenmiştir. Toplam kükürt miktarları ham örneklerde artış gösterirken



demineralize örneklerde değişimler göstermiştir. BET yüzey alanı değeri ham Kangal örneği haricinde diğer üç örnekte $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 'ın üzerinde çıkmıştır. Demineralize Gölbaşı örneğinden elde edilen aktif karbonun yüzey alanı $1299.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ elde edilmiştir. Bu sonuçlar esas itibarı ile Gölbaşı örneği için beklenen bir sonuçtur. Nitekim Gölbaşı örneğinin kül yüzdesindeki artış aktivasyon sıcaklığında piroliz sonucu küçük organik yapıların ayrılmasına bağlı olarak Kangal'a göre düşük kalmıştır. Ancak Kangal örneğinde küldeki zenginleşme daha fazla olurken gerçekte bu artışın sebebi S_T değerinden kaynaklanmaktadır. Nitekim BET yüzey alanının düşük çıkması temelde, impregnasyon sıcaklığında ZnCl_2 -kükürt etkileşiminin ön plana çıkması sonucu aktivasyonda ZnCl_2 'nin etkisini azaltmıştır.

3. Ham ve demineralize örneklerin benzen ile şişirildikten sonra 85°C 'de ZnCl_2 ile impregnasyonundan elde edilen örneklerin kül yüzdesinde ham ve demineralize örneklere nazaran artış gerçekleşmiştir. Toplam kökürt miktarlarında ise; Kangal örneğinde fazla bir değişim olmamakla beraber Gölbaşı örneğinde değişimlere rastlanmıştır. BET yüzey alanı değerleri $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 'ın üzerinde çıkmamakla beraber en yüksek değer Gölbaşı örneğinden elde edilen aktif karbonda $801.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ olarak saptanmıştır. Bu sonuçlar beklenen bir sonuç olup, aktivasyon sonrasında mikro ve mezo gözeneklerin şişmesinden dolayı, benzen girdiği için ZnCl_2 'nin impregnasyonu sınırlı kalmıştır. Benzenin çözücü etkisi de göz önüne alındığında piroliz sırasında diğerlerine göre daha fazla organik materyal yapıdan uzaklaşmış ve ana yapı inorganik bileşence daha fazla zenginleşmiştir.
4. Ham ve demineralize örneklerin THF ile şişirildikten sonra 85°C 'de ZnCl_2 ile impregnasyonundan elde edilen örneklerde kül yüzdesinde artma gözlenmiştir. Toplam kökürt miktarlarında ise; ham örneklerde artma olurken, demineralize örneklerde azalma gerçekleşmiştir. $1104 \text{ m}^2 / \text{g}$ yüzey alanı değeri ham Gölbaşı örneğinden elde edilen aktif karbonda saptanmıştır. THF'in şişirme ve bunun sonucu olarak çözücü etkisinin ılımlı şartlar altında benzene göre daha yüksek olması sonucu, ZnCl_2 'in kısmende olsa impregnasyon etkisini artırmıştır. Bunun sonucu olarak BET yüzey



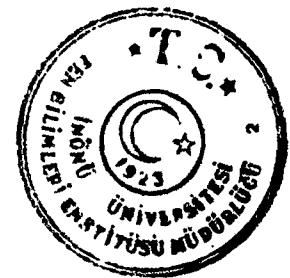
alanı değerleri THF ile şişirmede daha fazla çıkmıştır.

5. Ham ve demineralize örneklerin oda sıcaklığında $ZnCl_2$ ile aktivasyonundan elde edilen örneklerde kül yüzdelerinde oldukça fazla bir artış gerçekleşirken, toplam kükürt miktarlarında değişimler olmuştur. Gölbaşı örneğinde yüzey alanı değeri $1004.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ olarak saptanmıştır. Oda sıcaklığında impregnasyonda $ZnCl_2$ 'nin difüzyon etkisi 85°C 'ye göre farklılık göstermiştir. Bunun sonucu olarak, ham örneklerde elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları benzen ile şişirme işleminden elde edilen aktif karbonlara göre yüksek çıkarken, THF ile şişirme işleminden geçirilerek elde edilen aktif karbonlardan düşük çıkmıştır.

5.2. Öneriler

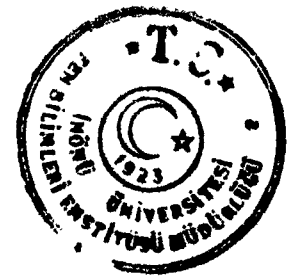
Bu çalışma sonucu ileriki çalışmalara ışık tutabilecek öneriler aşağıda verilmiştir. Türkiye açısından gerek linyitlerin büyük bir rezerve sahip olması, gerekse de aktif karbonun kullanım alanları düşünüldüğünde aşağıdaki öneriler daha fazla önem taşımaktadır.

1. Linyitlerden kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbon çalışmalarında linyitlerin kükürt içeriği açısından konunun ayrı bir çalışma olarak detaylandırılması gerekmektedir. Özellikle aktivatör olarak kullanılan kimyasalların kükürtlü yapılarla etkileşiminin mekanizma açısından incelenmesi gerekmektedir.
2. Benzer şekilde mineral madde içerikleri açısından tam olarak detaylandırılarak uygun aktivasyon yöntemi belirlenmelidir.
3. THF ile ön şişirme işleminde olduğu gibi linyitler için daha farklı çözücüler ile çalışılarak aktivasyon üzerine ön şişirmenin etkisi detaylandırılabilir.

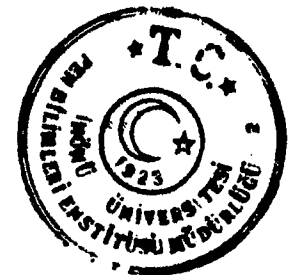


6.KAYNAKLAR

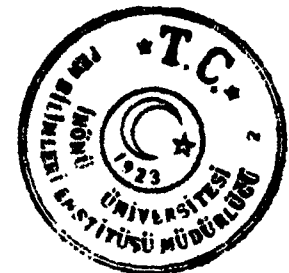
- [1] Y. Önal, “ Linyitlerin Bazı Özelliklerinin Ön İşlemler ile Değiştirilmesi ” ,
Doktora Tezi, İnönü Üniv., Malatya, 1990
- [2] O. Kural, Kömür, Kurtiş Matbaası, İstanbul, 1991
- [3] R. E. Kirk, D. E. Otter, Concise Encyclopedia Of Chemical Technology,
1986, Vol 24, pp 204-206
- [4] E. Apak, “ The Manufacture Of Activated Carbon From Ağaçlı Coal ”, M. Sc.
Thesis, İstanbul Technical University, Turkey, 1994
- [5] J. Lahaye, Fuel, Vol 77, 1998, pp 543-547
- [6] W. Hassler, Activated Carbon, Chemical Publishing Company, New York,
1963, pp 200-241
- [7] Y. Sarıkaya, Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1993
- [8] R.E. Treybal, Mass-Transfer Operations, Chemical Eng. Series, 1993
- [9] T. Ottawa, Y. Nojima, T. Miyazaki Carbon, Vol 35, 1997, pp 1315-1319
- [10] H. Ekinci, N. Karabay, M. Sağlam, M. Yüksel, UKMK-2. İstanbul, 1996, pp
1159-1163
- [11] L.M. Weht, N. Peppas, Fuel, Vol 66, 1987, pp 803-809
- [12] R.E. Kirk, D.E. Otter, Encyclopedia Of Chemical Technology, Vol 4, 1986,
pp149-158
- [13] H. Teng, Y. Tien-Sheng, L. Hsu, Carbon, Vol 36, 1998, pp 1387-1395
- [14] E. Apak, M. Jagtoyen, A Akar, E. Ekinci, F. Derbyshire UKMK-2, İstanbul,
1996, pp 793-797
- [15] H. Teng, T.S. Yeh, Ind. Chem. Res., Vol 37, 1998, pp 58-65
- [16] A. Huidobra, A. Paster, F. Rodriguez, Carbon, Vol 39, 2001, pp 389-398
- [17] H. Benaddi, T.J. Bandesz, J.A. Schwarz, J. N. Rauzaud, D. Legtas, F. Beguin,
J. Jagrello, Carbon, Vol 38, 2000, pp 669-674
- [18] M. J. B. Evens, E. Halliop, J. A. F. McDanold, Carbon, Vol 37, 1999, pp 269-
274
- [19] M. Jagtoyen, F. Derhyshe, Carbon 36, 1998, pp 1085-1094
- [20] H.Marsh, D. Yan, Carbon, Vol 22, 1984, pp 603-611
- [21] N. Yalçın, V. Sevinç, Carbon, Vol 38, 2000, pp 1943-1945



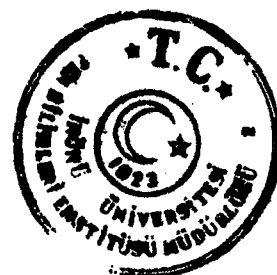
- [22] J. Sun, E.J. Hippo, H. Mash, W.S.O. Brien, J.C. Crelling, Carbon, Vol 35, 1997, pp 341-352
- [23] M.J. Munez-Guillona, J.M.Matin- Martinez, M. J. Illan-Gomez, A. Linares-Solona, C. Salinaz-Martinez de Lacca, Energy and Fuels, Vol 6, 1992, pp 341-352
- [24] K. Gergova, A. Galushka, N. Petrov, V. Minkova, Carbon, Vol 30, 1992, pp 721-727
- [25] J. J. Pis, M. Mahamud, J. B. Barra, J. A. Pajares, Fuel Processing Tech., Vol 50, 1997, pp 249-260
- [26] U. Graham, E. Ekinci, M. F. Yardim, T. Robi, UKMK-1, 1994, Ankara, pp 206-213
- [27] B Beczek, Fuel, Vol 78, 1999, pp 1443-1448
- [28] K. Gergova, S. Eser, Carbon, Vol 34, 1996, pp 879-888
- [29] T. Siemeniawska, A Albimrak, Fuel, Vol 77, 1997, pp 509-517
- [30] N. J. Welham, P. G. Chapman, Fuel Processing Techonology, Vol 68, 2000, pp 75-82
- [31] H. Taman, H. Ishizaka, T. Yamamota, T. Suzuki, Carbon, Vol 37, 1999, pp 2049-2055
- [32] K. H. Kerth, G. Mckoy, J. Porter, Resorces, Consevation and recycling, Vol 27, 1999, pp 57-71
- [33] C. Moreno-Costilla, J. Rivera-Utrilla, M. V. Lopez-Ramon, F. Carrosso-Marin, Carbon, Vol 33, 1995, pp 845-851
- [34] N. Petrov, T. Budinova, M. Rezorgova, E. Ekinci, F. Yaedim, V. minkova, Carbon, Vol 38, 2000, pp 2069-2075
- [35] TS 1051, Turb ve Linyitlerde Volumetrik Metot ile Rurubet Tayini, TSE, Ankara, 1972
- [36] TS 363, Eschka Metodu ile Maden Kömüründe Toplam Kükürt Tayini, TSE, Ankara, 1980
- [37] TS 329, Maden Kömürlerindeki Kükürt Şekillerinin Tayini, TSE, Ankara, 1966
- [38] BS 1016, British Standart Methos For Analysis and Testung of Coal Cake, Part 6, 1977
- [39] TS 1042, Turb ve Linyitlerde Kül Tayini, TSE, Ankara, 1966
- [40] TS 6879 , Aktif Karbonda Kül Tayini, TSE, Ankara, 1989



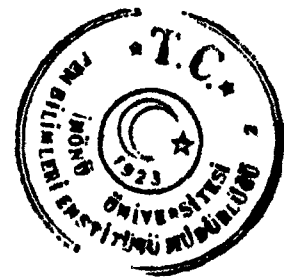
- [41] S. Akyol, " Ön İşlem Görmüş Bazı Türk Linyitlerinin Çözücü Ekstraksiyonu Üzerine Ön Şişirmenin Etkisi, Y. Lisans Tezi, İnönü Üniv. Malatya, 1997
- [42] E. Balat, S. Sağlam, S. Pişkin, Fuel Processing Tech., Vol 57, 1998, pp 93-98
- [43] J. Rivera-Utrilla, M. V. Lopez-Raman, F. Carroca-Marin, C. Moreno-Costilla, F.J. Maldonado-Hedar, Carbon, Vol 34, 1996, pp 917-921
- [44] M. Jagtoyen, T. Thwaites, J. Sentencel, B. Mcenaney, F. Derbyshire, Carbon, Vol 30, 1992, pp 1089-1096
- [45] A. Lineros-Solona, I. Martin-Gullon, C. Salinas-Martinez de Lecea, B. Serrano-Talavera, Fuel, Vol 79, 2000, pp 635-643
- [46] G. Kovacık, B. Wang, E. Frumsky, Fuel Processing Technology, Vol 41, 1995, pp 89-99
- [47] Rivera, Carbon, Vol 34, 1996, pp 917-921
- [48] N. Petrov, V. Minkova, J. Chem. Tech. Biotechnol, Vol 56, 1993, pp 77-82
- [49] N. Tancredi, T. Cordero, J. Rodriguez-Murasal, J. Rodriguez, Fuel, Vol 75, 1996, pp 1701-1706
- [50] M. C. Ferraz, J. C. Monterio, Fuel, Vol 79, 2000, pp 645-650
- [51] M. Sabkoviak, P. Painter, Fuel, Vol 71, 1992, pp 1105-1125
- [52] S. H. Wang, P. R. Griffiths, Fuel, Vol 64, 1985, pp 229-236
- [53] P.R. Soloma, R.M. Carangelo, Fuel, Vol 61, 1982, pp 663
- [54] M. R. Martinez-Tarazona, J. M. Palacios, Fuel Processing Tech, Vol 25, 1990, pp 81
- [55] Martinez-Tarazano, A. Tascan-Juan, Fuel, Vol 69, 1990, pp 362
- [56] M. Starsinic, Y. Otake, P.C. Pounter, Fuel, Vol 63, 1984, pp 1002
- [57] A.D. Stuart, Fuel, Vol 65, 1986, pp 1003
- [58] F. B. Tooke, A. Grint, Fuel, Vol 62, 1983
- [59] H. Schfer, N. S. Maher, Fuel, Vol 55, 1979, 138
- [60] H. N. S. Schafer, Fuel, Vol 58, 1979, 667-672
- [61] H. N. S. Schafer, Fuel, Vol 58, 1979, 673
- [62] P.R. Solomon, R. M. Corangelo, Fuel, Vol 67, 1988, 949
- [63] V. Calenna, R. Rousa, R. Margitt, Fuel Vol 67, 1988, 764
- [64] P. E. Fanning, M. A. Vannice, Carbon, Vol 31, 1993, 721
- [65] K. P. Bhabendra, N. K. Sadte, Carbon, Vol 37, 1999, 1323-1332
- [66] V. Gomez-Serrano, M. Acedo-Ramoz, A. J. Lopez-Peihado, C. Valanzude-Calaharro, Thermochemica Acta, Vol 291, 1997, 109-115



- [67] M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Carbon, Vol 37,1989,191
- [68] M. S. Solum, R. J. Pugmire, M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Carbon, Vol 35, 1995, pp 1247-1253
- [69] C. Mirane-Costilla, F. Carasco-Marin, F. J. Maldonado-Hodan, J. Rivera-Utrilla, Carbon, Vol 36(1-2),1998, pp145-151
- [70] R. M. Silverstein, C. G. Bassler, T. C. Morrill, Spectrometric identification of organic compounds, Third edition, John Wiley and Sons,1974
- [71] J. Clarence, Karr, Analytical Methods for Coal and Coal Product, Volume 2, Chapter 22, Academic Press, 1978
- [72] J. Clarence, Karr, Analytical Methods for Coal and Coal Product, Volume 1, Chapter 26 Academic Press,1978
- [73] J. Kister, M. Guilliona, G. Mille, Fuel, Vol 67, 1988, pp 1077
- [74] D. K. Mukherje, P. B. Chawdhury, Fuel, Vol 55, 1976, 4
- [75] D.K. Mukhuje, P. B. Chowdhury, Fuel, Vol 63, 1984. pp 72-75
- [76] M. E. Margon, R. G. Jenking, Jr Walker, Fuel, Vol 60, 1981,pp 189-192
- [77] J. Makzonic, I. Orlic, M. Joaksic, Fuel, Vol 62, 1983, pp 1247-1252
- [78] N. Yashizowo, K. Maryyama, Y. Yamadi, M. Zielinkska-Blget, Fuel, Vol 79, 2000, pp 1461-1466
- [79] N. J. Welham, J. S. William, Carbon, Vol 36(9), 1998, pp 1309-1315
- [80] S. Wang, G. O. Lu, Carbon, Vol 36(3), 1998, pp 283-292
- [81] A. Manivannan, M. Chritla, M. C. Giles, Carbon, Vol 37, 1999, pp 1741-1747
- [82] B. K. Pradhan, N. K. Sandle, Carbon, Vol 37, 1999, pp 1323-1332
- [83] A. C. Lua, J. Gu, Coloids and Surfaces, A: Physicochemicoland Eng. Aspect, Vol 179, 2001, pp 151-162
- [84] M. Inagali, O. Tanaike, Carbon, Vol 39, 2001, pp1083-1090
- [85] A. Larclanidis, A. Georgakopoulos, K. Markova, A. Flippidis, A. Kassoli-Fournaraki, Thermochimica Acta, Vol 37, 2001, pp 137-141
- [86] M. I. Pope, M. D. Judd, Differential Thermal Analysis, "A guide to the technique and its applications" Haydon and Sons Ltd, London, 1980
- [87] A. De Karanyi, Thermochimica Acta, Vol 110, 1987, pp 527-532
- [88] C. M. Earnest, W. P. Brennan, R. L. Fyans, Thermochimica Acta, Vol 93, 1985, pp361-366
- [89] B. D. Aleksic, V. R. Kasanic, Thermochimica Acta , Vol 93, 1985, pp 697-702
- [90] J. P. Elder, M. B. Harris, Fuel, Vol 63, 1984, pp 262-270



- [91] J. P. Elder, Fuel, Vol 62, 1983, pp 580-586
- [92] M. Ottoway, Fuel, Vol 61, 1982, pp 713-718
- [93] Ç. Şentorun, B. Dürüs, S. Küçükbayrak, Journal of Thermal Analysis, Vol 47, 1996, pp 821-831
- [94] Ç. Şentorun, H. Hayıki, S. Küçükbayrak, Thermochimica Acta, Vol 297, 1996, pp 65-73
- [95] Ç. Şentorun, S. Küçükbayrak, Thermochimica Acta, Vol 287, 1996, pp 139-147
- [96] Ç. Şentorun, S. Küçükbayrak, Thermochimica Acta, Vol 285, 1996, pp 35-46
- [97] J. Alcantaz-Mage, D. Cazarla- Amaros, Alinares-Golano, Fuel, Vol 80, 2001, pp 41-48
- [98] Y. Suzin, L.C. Buettern, C. A. Duc, Carbon, Vol 37, 1999, pp335-346
- [99] J. Yanik, M. Sağlam, G. Üstün, M. Yüksel, Fuel, Vol 71, 1992, pp 712-717



ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Malatya'da doğmuştur. İlk ve orta öğretimini Erzurum Atatürk Lisesinde tamamlamıştır. 1994 yılında İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazanmıştır. 1998 yılında üniversite eğitimini bölüm birincisi olarak tamamlamıştır. 1999 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü yüksek lisansını ve aynı yılda aynı üniversite de araştırma görevliliğini kazanmıştır.

Halen aynı görevde çalışmaktadır.



T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANISYON MERKEZİ

