

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ**

**AKTİF KARBON ÜRETİM SÜRECİNİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ  
İLE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Kim. Müh. Burcu ÖZDEMİR**

**Anabilim Dalı : Enerji Bilim ve Teknoloji**

**Programı : Enerji Bilim ve Teknoloji**

**TEMMUZ 2009**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ**

**AKTİF KARBON ÜRETİM SÜRECİNİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ  
İLE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Kim. Müh. Burcu ÖZDEMİR  
(301061008)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 4 Mayıs 2009**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 5 Haziran 2009**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ (İTÜ)  
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL (İTÜ)  
Doç. Dr. Nesrin ALTINSOY (İTÜ)**

**TEMMUZ 2009**



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarımnda, her türlü destek ve anlayışıyla, zor zamanlarda gösterdiği alternatif çözümlerle ve motive edici yaklaşımıyla bana çok büyük rehberlik yapan değerli hocam Doç. Dr. Nilgün Karatepe Yavuz'a içtenlikle teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımnda bilgi ve fikirlerini benden esirgemeyen, saygıdeğer hocam Prof. Dr. Selahattin Gültekin'e, birlikte çalıştığımız süre boyunca bana öğrettikleri için teşekkürü bir borç bilirim.

Farklı birimlerden olmamıza rağmen, akademik çalışmalarımnda beni her zaman destekleyerek, yol gösteren genç hocalarım Yrd. Doç. Dr. Mehmet Cem Çalık ve Doç. Dr. Serkant Ali Çetin'e ne kadar teşekkür etsem azdır.

Yüksek lisans eğitimim boyunca yardımları ve fikirleriyle sonsuz destek bulduğum arkadaşım Fulya Çifter'e, ayrıca Serkan Sütlü ve Diyadin Can'a teşekkür etmek isterim. Meslektaşım İlkün Orbak'a tez çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerini benimle paylaştığı için teşekkür ederim.

Son olarak anneme, her ne olursa olsun inançlarından vazgeçmeyerek gösterdiği bitmek bilmeyen çabaları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

TEMMUZ 2009

Burcu Özdemir  
Kimya Mühendisi



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>xiii</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>xv</b>
<b>1. GİRİŞ ve AMAÇ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. AKTİF KARBON İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>3</b>
2.1 Aktif Karbonun Tanımı .....	3
2.2 Aktif Karbonun Tarihçesi.....	4
2.3 Molekül ve Kristal Yapı.....	6
2.4 Kimyasal Yapı.....	7
2.5 Oksijen Yüzey Kompleksleri .....	8
2.6 Fonksiyonel Gruplar .....	9
2.7 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılabilen Hammaddeler.....	10
2.8 Aktif Karbonun Hazırlanışı .....	13
2.8.1 Karbonizasyon .....	13
2.8.2 Aktivasyon .....	14
2.8.2.1 Fiziksel Aktivasyon .....	15
2.8.2.2 Kimyasal Aktivasyon.....	17
2.9 Aktif Karbonun Özelliklerinin Belirlenmesi.....	19
2.10 Aktif Karbonun Sınıflandırılması.....	20
2.10.1 Toz aktif karbon .....	21
2.10.2 Granül aktif karbon .....	21
2.10.3 Küresel aktif karbon.....	21
2.10.4 Emprenye karbonlar .....	21
2.10.5 Polimer kaplanmış aktif karbon .....	22
2.10.6 Aktif karbon lifi .....	22
2.11 Aktif Karbonun Uygulama Alanları.....	22
2.11.1 Buhar faz uygulamaları.....	22
2.11.2 Sıvı faz uygulamaları .....	23
<b>3. ISIL ANALİZ YÖNTEMLERİ</b> .....	<b>27</b>
3.1 Diferansiyel Isıl Analiz (DTA) .....	28
3.2 Termogravimetri (TG) .....	29
3.3 Diferansiyel Termogravimetri (DTG).....	30
<b>4. KARBONİZASYON KİNETİĞİ</b> .....	<b>33</b>
4.1 Karbonizasyon .....	33
4.2 Karbonizasyon Kinetiği.....	34
4.2.1 Kinetik denklemler içeren modeller.....	35
4.2.1.1 İzotermal .....	35
4.2.1.2 İzotermal olmayan .....	37

4.2.2 ASEM ( yarı ampirik model).....	43
4.2.3 Kinetik ve taşınım olayının tek bir tanecik için modellenmesi .....	43
<b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>47</b>
5.1 Aktif Karbon Üretimi İçin Seçilen Hammaddenin Özellikleri.....	47
5.2 Aktif Karbon Üretimi Amacıyla TG Cihazında Gerçekleştirilen Deneyler ....	47
5.2.1 Fiziksel aktivasyon .....	48
5.2.2 Kimyasal aktivasyon .....	49
5.3 Sonuçlar ve Değerlendirme .....	50
5.3.1 Fiziksel aktivasyon (karbonizasyon + aktivasyon) sonuçlarının değerlendirilmesi .....	51
5.3.1.1 Gaz akış hızı etkisi .....	51
5.3.1.2 Isıtma hızı etkisi .....	52
5.3.1.3 Tane boyutu etkisi .....	53
5.3.2 Kimyasal aktivasyon sonuçlarının değerlendirilmesi.....	55
5.3.2.1 Linyit/ZnCl <sub>2</sub> ağırlık oranı etkisi .....	56
5.3.2.2 Sıcaklık etkisi .....	56
5.3.3 Fiziksel aktivasyon + kimyasal aktivasyon sonuçlarının değerlendirilmesi .....	58
5.3.3.1 FAC/ ZnCl <sub>2</sub> ağırlık oranı etkisi .....	58
5.3.3.2 Sıcaklık etkisi .....	59
5.3.4 Fiziksel aktivasyon + karbonizasyon sonuçlarının değerlendirilmesi.....	60
5.4 Karbonizasyon TG eğrilerinden elde edilen kinetik sonuçların .....	61
<b>6. SONUÇLAR.....</b>	<b>69</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>73</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>79</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>85</b>



## KISALTMALAR

<b>AK</b>	: Aktif Karbon
<b>AO</b>	: Aktifleyici madde oranı
<b>FAC</b>	: Fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbon
<b>CR</b>	: Coats-Redfern yöntemi
<b>DK</b>	: Dharwadkar-Karkhanavala yöntemi
<b>MCT</b>	: MacCallum-Tanner yöntemi
<b>HM</b>	: Horowitz-Metzger yöntemi
<b>VK</b>	: Van Krevelen yöntemi
<b>TG</b>	: Termogravimetrik
<b>IH</b>	: Isıtma hızı
<b>G</b>	: Gaz
<b>GH</b>	: Gaz hızı
<b>m</b>	: Kütle
<b>T</b>	: Sıcaklık
<b>t</b>	: Zaman



## ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Çizelge 2.1 :</b> Aktif karbon üretmek için kullanılan hammaddeler [15] .....	11
<b>Çizelge 2.2 :</b> Bazı hammaddelerin ve bunlardan elde edilen aktif karbonların özellikleri ve kullanım alanları [15].....	13
<b>Çizelge 2.3 :</b> Aktif karbonun buhar faz uygulamaları [17] .....	24
<b>Çizelge 2.4 :</b> Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları [7].....	26
<b>Çizelge 5.1 :</b> Tunçbilek linyitinin kısa analizi ve BET yüzey alanı .....	47
<b>Çizelge 5.2 :</b> Karbonizasyon ve fiziksel aktivasyon koşullarına bağlı olarak numunelerin kütle kayıpları .....	49
<b>Çizelge 5.3 :</b> Kimyasal aktivasyon koşullarına bağlı olarak numunelerin kütle kayıpları .....	50
<b>Çizelge 5.4 :</b> Kimyasal aktivasyon koşullarına bağlı olarak FAC numunelerinin kütle kayıpları .....	50
<b>Çizelge 5.5 :</b> Fiziksel aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunelerinin karbonizasyon aşamasında kinetik parametrelerin belirlendiği deney koşulları.....	61
<b>Çizelge 5.6 :</b> Kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunelerinin karbonizasyon (aktivasyon) aşamasında kinetik parametrelerinin belirlendiği deney koşulları.....	62
<b>Çizelge 5.7 :</b> Fiziksel aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunelerinin karbonizasyon koşullarına bağlı olarak ve çeşitli yöntemlere göre elde edilen kinetik parametreler.....	63
<b>Çizelge 5.8 :</b> Kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunelerinin karbonizasyon (aktivasyon) koşullarına bağlı olarak ve çeşitli yöntemlere göre elde edilen kinetik parametreler.....	66



## ŞEKİL LİSTESİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Şekil 2.1 : Grafit kristallerinin yapısı [9] .....	6
Şekil 2.2 : Başlıca fonksiyonel gruplar [14] .....	10
Şekil 2.3 : Aktif karbonun üretim şeması [15] .....	12
Şekil 5.1 : TG sistemi .....	48
Şekil 5.2 : Gaz akış hızının fiziksel aktivasyona etkisi .....	52
Şekil 5.3 : Isıtma hızının fiziksel aktivasyona etkisi .....	53
Şekil 5.4 : Linyit tane boyutunun fiziksel aktivasyona etkisi .....	54
Şekil 5.5 : Sıcaklığın CO <sub>2</sub> ortamında gerçekleştirilen karbonizasyona etkisi .....	54
Şekil 5.6 : Sıcaklığın N <sub>2</sub> ortamında gerçekleştirilen karbonizasyona etkisi .....	55
Şekil 5.7 : Linyit/ZnCl <sub>2</sub> oranının kimyasal aktivasyona etkisi .....	56
Şekil 5.8 : Sıcaklığın kimyasal aktivasyona etkisi (N <sub>2</sub> atmosferi) .....	57
Şekil 5.9 : Sıcaklığın kimyasal aktivasyona etkisi (CO <sub>2</sub> atmosferi) .....	57
Şekil 5.10 : FAC/ZnCl <sub>2</sub> ağırlık oranının kimyasal aktivasyona etkisi .....	59
Şekil 5.11 : Sıcaklığın kimyasal aktivasyona etkisi .....	60
Şekil 5.12 : Sıcaklığın karbonizasyona etkisi .....	60



## AKTİF KARBON ÜRETİM SÜRECİNİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ İLE İNCELENMESİ

### ÖZET

Aktif karbon yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon prosesi ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş adsorbent malzeme olarak tanımlanabilmektedir. Bu yapıyı ifade eden herhangi bir kimyasal formül bulunmamaktadır. Aktif karbonun genişletilmiş yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi eşsiz bir adsorbent olarak kullanılmasını sağlar. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0.2 ml/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400m<sup>2</sup>'den (azot gazı kullanılarak BET yöntemine göre ölçülen yüzey alanı) daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin angstrom arasında değişmektedir.

Günümüzde aktif karbon yüksek karbon ve düşük inorganik madde içeriğine sahip birçok bol ve ucuz maddeden üretilebilmektedir. Hammadde olarak genellikle kömür, petrol kalıntısı, ağaç, hindistan cevizi kabuğu, küspe çamuru, talaş ve fosil yakıtların pirolizinden elde edilen zift kullanılmaktadır. Hammadde seçiminde en temel kriterler temin edilebilirlik, fiyat ve saflık olmakla birlikte üretim prosesi ve kullanım amacı da dikkate alınan faktörlerdir.

Aktif karbon üretimi, karbonizasyon ve aktivasyon kademeleri olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmektedir. Karbonizasyon, hammadde içerisindeki nemin ve uçucu maddenin inert ortamda giderilmesi sonucunda temel gözenek yapısının oluştuğu bir işlemdir. Aktivasyon işleminde ise karbonizasyon süresince oluşmuş gözeneklerin hacmi ve yarıçapı artar ve yeni gözenekler oluşur. Gözeneklerin yapısını ve gözeneklerin boyut dağılımını karbonizasyonun şartları ve hammaddenin yapısı belirler. Aktivasyon işleminde; hammaddeye, kullanılan kimyasal maddeye ve aktivasyon süresine bağlı olarak mikro, mezo ve makro gözenekler oluşur. Aktivasyon işlemi fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilir. Fiziksel aktivasyon işleminde sağlanan aktivasyon derecesi, aktivasyon sıcaklığına ve kullanılan gazın yapısına bağlıdır. Kullanılan gazlar; su buharı, CO<sub>2</sub> veya yanma gazı ürünleri, klor, kükürt buharları, amonyak ve diğer bazı gazlardır. Kimyasal aktivasyon işlemi, genel olarak, kimyasal aktifleyici bir madde ile hammaddenin belirli bir sıcaklıkta bozundurulması esasına dayanmaktadır ve tek aşamada gerçekleştirilmektedir.

Aktif karbon üretimi; karbonizasyon ve aktivasyon gibi termokimyasal süreçler ile gerçekleştiğinden, bu süreçler için uygun sistemlerin tasarımının yapılabilmesi için özellikle karbonizasyon kinetiğinin bilinmesi gerekmektedir. Karbonizasyon gibi katı faz bozunma tepkimelerinin kinetiğini termoanalitik yöntemlerle incelemek mümkündür. Bu amaçla yaygın olarak uygulanan yöntem, termogravimetrik (TG) analiz yöntemidir. TG eğrilerinden kinetik değişkenleri elde etmek üzere, geliştirilmiş olan çeşitli yöntemler bulunmaktadır.

Bu çalışmada, Tunçbilek linyitinden aktif karbon üretimi, karbonizasyon ve aktivasyon kademeleri olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon prosesinde; inert ortam olarak azot gazı veya CO<sub>2</sub> kullanılmış; sıcaklık ve farklı gaz ortamlarının etkisi incelenmiştir. Aktivasyon işleminde fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri uygulanmıştır. Fiziksel aktivasyonda, aktifleyici madde olarak karbondioksit gazı (CO<sub>2</sub>) kullanılmış; CO<sub>2</sub> gaz akış hızı, ısıtma hızı ve tane boyutunun etkisi araştırılmıştır. Kimyasal aktivasyon prosesinde ise aktifleyici madde olarak ZnCl<sub>2</sub> kullanılmış ve aktif karbon üretimi, fiziksel aktivasyondaki gibi iki aşamada değil, tek aşamada gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık ve aktive edici madde oranının aktivasyona etkisi incelenmiştir.

Çalışmada ayrıca, karbonizasyon prosesine ait TG eğrilerinden elde edilmiş verilerin, Coats-Redfern, Horowitz-Metzger, Dharwadkar-Karkhanavala, MacCallum-Tanner ve Van Krevelen yntemlerine uygunlukları POLYMATH programı kullanılmak suretiyle incelenmiş ve en uygun yöntemler belirlenmiştir.



## INVESTIGATION OF ACTIVATED CARBON PRODUCTION PROCESS USING THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

### SUMMARY

Activated carbon, is defined as an adsorbent material with enhanced internal surface area and pore volume provided by the activation process applied to highly porous carbonaceous materials. There is no chemical formula representing this structure. Enhanced surface area, micro porous structure, high adsorption capacity and surface reactivity makes it serve as an excellent adsorbent.

Activated carbon's pore volume is generally defined as being greater than 0.2 ml/g, and the internal surface area is generally larger than 400 m<sup>2</sup>/g as measured by the nitrogen BET method. The width of the pores varies from 3 Å to several thousand angstroms.

Nowadays activated carbons can be prepared from a large number of cheap materials. Generally coal, peat, wood, coconut shell, sludge residue, shavings and tar obtained from the pyrolysis of fossil fuels are used as raw materials. The main criteria for the selection of raw material is availability, cost and purity; in addition production process and the aim of use are also taken into account.

The production of the activated carbons involves two main steps: carbonization and activation. The first stage in the preparation of active carbon involves the carbonization of the raw material.

The volume and the radius of the pores developed by carbonization process increases and new pores are formed during activation process. But the structure and the size distribution of the pores are determined by the carbonization conditions. Depending on the chemical substances and activation time micro, mezo and macro pores are formed in the activation process. Activation process may occur in two different ways as physical and chemical activation. The activation degree provided by the physical activation depends on the activation temperature and the gas used during the process. Effective gases are generally water vapor, CO<sub>2</sub> and oxidation gas products such as chlorine, sulfur vapor, ammonium and some other gases. In chemical activation, generally chemical activating agents and the precursors are mixed and carbonized in a single step.

When activated carbon production is occurred by thermo-chemical processes, carbonization kinetics should be known in order to design the appropriate system. Kinetics of solid state decomposition reaction such as carbonization may be analyzed by thermo-analytical methods. Most widely used method is the thermogravimetric (TG) analysis method. There are also some methods providing to obtain the kinetic variables from the TG curves.

In this study, production of activated carbon from Tunçbilek lignite is carried by two processes; carbonization and activation. In carbonization process, nitrogen or CO<sub>2</sub> gas is used and the effects of temperature and different gas medium are investigated.

Moreover, in the study, data which are derived from TG curves of carbonization process are analyzed for the determination of the kinetic parameters using Coats-Redfern, Horowitz-Metzger, Dharwadkar-Karkhanavala, MacCallum-Tanner and Van Krevelen Methods.

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Aktif karbon geçmişi çok eskilere dayanan, günümüzde adsorpsiyon amaçlı kullanımı her geçen gün artan bir madde olup, belirli bir kimyasal formülü bulunmamaktadır. Aktif karbonun bir adsorbent olarak geliştirilmesi, yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon prosesi sonucunda i yüzey alanı ve gözenek hacminin artırılması ile mümkün olmaktadır.

Aktif karbonun, laboratuvar ölçekli üretiminde karbon içeriğine sahip birçok malzemeden faydalanılabılır. Kullanılacak hammadde için bir sınırlama olmamasına rağmen, düşük inorganik içerikli, yüksek karbon içeriğine sahip ucuz hammaddeler, aktif karbon üretimi için tercih edilmektedir. Ancak, ticari amaçlı aktif karbonlar genellikle turba, linyit, kömür, ağaç ve hindistan cevizi gibi hammaddeler kullanılarak üretilmektedir. Hammadde, hazırlanması düşünülen aktif karbon özelliklerini belirleyen en önemli etkenlerden birisidir.

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

Ülkemizde aktif karbon kullanımı gerek endüstriyel uygulamalarda gerekse günlük yaşamda sık sık karşımıza çıkmasına rağmen endüstriyel anlamda aktif karbon üretimi gerçekleştiren bir tesis mevcut değildir. Bu nedenle aktif karbon çeşitli ticari isimlerle ithal edilerek kullanıma sunulmaktadır. Ancak aktif karbon üretimi ve kullanımıyla ilgili alanlarda birçok araştırma ve geliştirme çalışması mevcuttur nk ülkemiz aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılabilecek birçok kaynağa sahiptir. Bu kaynaklar arasında karbon içeriği yüksek, rezervi bol linyit, biyokütle (odun talaşı, çeşitli meyve çekirdekleri ve kabukları vb.) ve endüstri atıkları yer almaktadır.

Bu çalışmanın amacı, karbonizasyon ve aktivasyon kademeleri olmak üzere iki aşamada gerçekleşen aktif karbon üretimini etkileyen parametrelerin termogravimetrik analiz ile incelenmesidir. Karbonizasyon prosesinde, sıcaklık ve farklı gaz ortamlarının etkisi incelenmiştir. Aktivasyon işleminde fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri uygulanmıştır. Fiziksel aktivasyonda, CO<sub>2</sub> gaz akış hızı, ısıtma hızı ve tane boyutunun etkisi araştırılmış, kimyasal aktivasyon prosesinde ise Tunçbilek linyiti ile ZnCl<sub>2</sub> farklı oranlarda karıştırlarak, azot gazı atmosferinde, sıcaklık ve aktive edici madde oranı etkileri incelenmiştir.

Bu çalışmanın bir başka amacı da, karbonizasyon prosesine ait TG eğrilerinden elde edilmiş verilerin katı faz bozunma tepkimelerini açıklayan çeşitli yöntemlerle ilişkilerini inceleyerek, uygun yöntemleri belirlemektir.

## 2. AKTİF KARBON İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

### 2.1 Aktif Karbonun Tanımı

Aktif karbon yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon prosesi ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş adsorbent malzeme olarak tanımlanabilmektedir. Bu yapıyı ifade eden herhangi bir kimyasal formül bulunmamaktadır. Aktif karbonun eşsiz bir adsorbent olarak kullanımı, genişletilmiş yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi ile sağlanır. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0.2 ml/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400m<sup>2</sup>'den (azot gazı kullanılarak BET yöntemine göre ölçülen yüzey alanı) daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin angstrom arasında değişmektedir [1].

Bileşiminde % 87-97 oranlarında karbon içeren organik esaslı aktif karbon, geri kalan oranlarda hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilir. Bununla birlikte, kullanılan hammaddeye ve proseste ilave edilen diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir [2].

Aktif karbon bulunan ilk adsorbenttir ve hala endüstride geniş bir kullanım alanına sahiptir; ancak hazırlanması için uygun yöntemin geliştirilmesi ve gözenek yapısının anlaşılması yolundaki gelişmeler halen devam etmektedir [3].

Aktif karbonu diğer adsorbentlerden daha üstün özellikler arasında; ayırma ve saflaştırma gibi endüstriyel prosesler öncesinde nem giderme işlemine gereksinim duymaması, geniş ve girilebilir iç yüzey alanı sayesinde polar olmayan veya çok az polar olan molekülleri adsorplama özelliğine sahip olması, adsorpsiyon temelinde Vander Waals bağlarına dayanması ve bunun sonucu olarak da rejenerasyon için gerekli olan enerji ihtiyacının diğer adsorbentlere oranla düşük olması yer almaktadır [4].

## 2.2 Aktif Karbonun Tarihçesi

Eski çağlarda karbon sadece yakıt olarak değil farklı amaçlar için de kullanılmıştır. Mısır papirüslerinde karbonun tıbbi amaçlarla kullanıldığına rastlanmıştır (MÖ 1500). Hipokrates zamanında, odun “char”ları çeşitli hastalıklar için kullanılmıştır. Eski Hintliler içme sularını kok kömüründen geçirip filtre etmişlerdir [5].

Japonya’da MS 13. yüzyılda Kashiwara Jingu, Nara’da inşa edilmiş eski bir türbenin içerisinde kok kömürü filtresi kullanılan bir kuyu bulunmuştur [6].

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

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

19. yüzyılda, farklı hammaddelerden, ağartma özelliğine sahip aktif karbonların üretimi konusunda çalışmalar yapılmıştır. 1822’de, Bussy, kemik charlarının kandaki potas ile birlikte ısıtılması durumunda ağartma gücünün 30 kat arttığını tespit etmiştir. Laboratuvarında hazırlanan kan charları modern anlamdaki aktif karbonun ilk örnekleridir [7].

Eski Avrupa’da odun kömürü ve daha sonra kok kömürü, şeker pancarını rafine etmek için kullanılmıştır. Bu işlem Napolyon zamanında kıtaya karşı ambargo nedeni ile Fransa’da başlatılmıştır [6].

Klorür çözeltilisinden altının adsorplanmasında aktif karbon kullanımı ilk olarak 1847 yılında gerçekleşmiştir. Davis bu fikirden yola çıkarak 1880 yılında klörlü boğma liköründen altının alınması işleminde odun kok kömürünü kullanmıştır. Bu yöntem, Avustralya’da yaygın olarak kullanılmaktadır [5].

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

Stenhouse 1856'da, un, katran ve magnezyum karbonat karışımını ısıtarak ağartıcı char; Lee 1863'te, turbayı, hava ve buhar ile ısıtarak, koku giderici özelliğe sahip aktif karbon hazırlamışlardır. Fakat bu ürünlerin ticari boyutta üretimleri olmamıştır [3]. 1894 yılında Johnson, siyanat çözeltisinden altın eldesinde odun kok kömürünün kullanılması patentini almıştır [5].

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

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

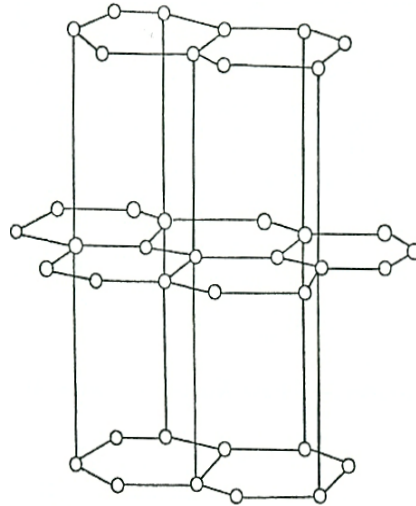
1915'te I. Dünya Savaşı sırasında Almanlar klor gazını silah olarak kullanmışlardır. Bu gaz insanların nefes almalarını engelleyip, boğulmalarına sebep olmaktadır. Rüzgarla dağılan bu gaza karşı her iki taraf da korunma yolunu bilmiyordu. Bu durum, zaman zaman Alman askerlerinin de ölmesine neden olmaktadır.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

Aktif karbonun en önemli uygulama alanı sudan tat, koku, renk verici ve istenmeyen organik kirliliklerin uzaklaştırılması işlemidir. Birçok ecza ve kimya ürünlerinin saflaştırılmasında gaz faz uygulaması olarak karşımıza çıkmaktadır. Son yıllarda aktif karbonun hidrometalurji alanında altın, gümüş ve molibdenin geri kazanımındaki uygulamaları giderek artmaktadır. Günümüzde aktif karbonlar doğrudan veya dolaylı yollarla da olsa gündelik hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir [7].

Aktif karbonun, dünyadaki çevresel uygulama ve su temizleme alanlarındaki kullanımı, yıllık 300 milyon kg olup, bu değer her yıl %7 oranında artış göstermektedir [8].

### 2.3 Molekül ve Kristal Yapı

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



Şekil 2.1 : Grafit kristallerinin yapısı [9].

Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık 1.415 Å'dır. Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar



arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çifte bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu, grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, bir çok aromatik çekirdek (grafitteki benzer) oluşmaktadır. X-ışını ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristalin yapısında olduğunu göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı 150 Å'dır. Mikrokristaller arasındaki uzaklık 20-50 Å'dır [9].

Hazırlama metodundan ve safsızlıkların olmasından dolayı mikrokristalin yapıda bazı boşluklar oluşmaktadır. Garten ve Weiss'a [10] göre, hazırlama işlemi veya hammaddenin doğasından dolayı, düzlemin kenarındaki halka yapılar heterosiklidir. Heterosiklik gruplar, adsorpsiyon, desorpsiyon özelliklerini ve komşu düzlemin uzaklığını etkilemektedir [9].

Aktif karbonun yapısı, grafitte göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkaları, bazı molekül kırılmasına uğramış, rastgele sıralanmış, biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla 'turbo ince tabakalı' olarak belirtilebilmektedir. Aktif karbonlardaki yüksek mertebeden yapısal bozukluklar nedeniyle, düzlemsel katmanların köşelerindeki karbon atomları için birçok reaksiyon olasılığı vardır. Sonuç olarak, genellikle kırık grafitik halka sistemlerinin kenarlarında mevzilenmiş oksijen içeren organik fonksiyonel gruplar karbonun yüzeyinde bulunmaktadır [3].

## 2.4 Kimyasal Yapı

Serbest elektronların (özellikle polar veya polarize olabilen maddeler) varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedir. Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle kimyasal bağ yapmış elementleri içermektedir. Bu elementler hammaddeden gelebilmekte veya ideal olarak gerçekleştirilemeyen karbonizasyon sonucunda ortaya çıkmakta ve aktivasyon süresince yüzeyle kimyasal bağ yapmaktadır. Mineral madde, oksijen ve hidrojen aktif karbonun özelliklerini etkilemektedir. Mineral madde yapısı, aktif karbonun cinsine göre bileşimini değiştirmektedir. Elektrolit ve elektrolit olmayan çözeltilerin adsorpsiyonunda mineral maddenin küçük miktarları bile önem taşımaktadır [9].

## 2.5 Oksijen Yüzey Kompleksleri

Karbon yüzeyini oksidasyona uğratmanın temel amacı, daha çok oksijen içeren hidrofilik yüzeye sahip olmasını sağlamaktadır. Yüzey fonksiyonel grupları oluşumu, karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri süresince aktive edici veya ortamda bulunan bazı safsızlıkların hammadde ile olan doğrudan teması sonucu meydana gelmektedir [11].

Oksijen, karbon ile  $C_xO_y$  gibi çeşitli kompleksler yapmaktadır. Bu kompleksler yeterince yüksek sıcaklığa ısıtıldıklarında, CO ve CO<sub>2</sub> gazını verecek şekilde bozunmaktadır. Oksijen içeren yüzey komplekslerini oluşturmanın çeşitli yöntemleri vardır; oksitleyici gazların kullanımı, oksitleyici çözeltilerin kullanımı. Kullanılan oksitleyici gazlar; su buharı, CO<sub>2</sub> ve azot oksitlerdir. Oksitleyici çözeltiler; asidik potasyum permanganat, nitrik asit, sülfirik asit, sodyum hipoklorit, amonyum persülfat gibi kimyasal maddelerdir.

Yüzey oksitler ikiye ayrılır; asidik ve bazik. Asidik yüzey oksitler, 473-773 K arasında karbonun oksijen ile yanmasıyla veya sulu oksidasyon çözeltileri ile elde edilmektedir. Bazik yüzey oksitler, vakumda veya inert atmosferde ısıtma yapıldıktan sonra, oksijen ile temas ettirilmek ve daha sonra düşük sıcaklıklara soğutularak elde edilmektedir. Asidik yüzey oksitlerin baskın olduğu karbonlara L-karbonlar, bazik grupların baskın olduğu karbonlara H-karbonlar adı verilmektedir. Elektrokinetik çalışmalara göre, H-karbonlar pozitif yüzey potansiyeli, L-karbonlar negatif yüzey potansiyeli göstermektedir [9].

Karbonlu bileşiklerin adsorban olarak kullanımı oldukça yaygındır. Gözenek yapılarının ve yüzey alanlarının öneminin yanında yüzeylerinin kimyası, çeşitli maddeleri adsorplamada önemli rol oynamaktadır. Karbonun yüzey kimyası, karbon yüzeyinin heteroatomları ile ilgili olup asidik veya bazik yüzey fonksiyonel grupları ile belirlenir. Fakat şimdiye kadar karbon yüzeyinin temel karakteri tam olarak anlaşılamamıştır. Karbon-oksijen yüzey bileşikleri su adsorpsiyonu, sıcaklık programlı desorpsiyon veya Boehm metodu gibi teknikler ile belirlenebilmektedir [12].

## 2.6 Fonksiyonel Gruplar

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

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

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

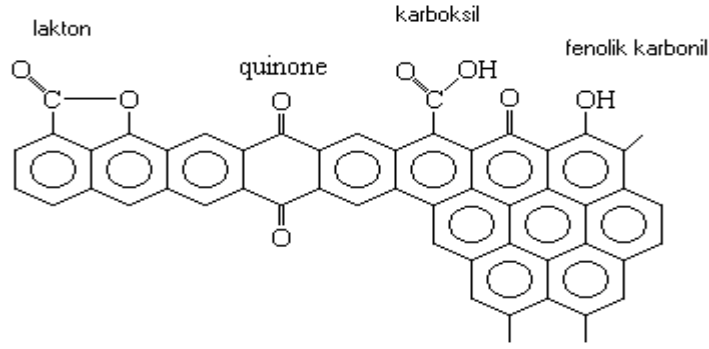
- Karboksilik gruplar
- Fenolik hidroksilik gruplar
- “Kuion” tipi karbonil gruplar
- Normal laktonlar
- “Fluoresceintype” laktanlar
- Karboksilik asit anhidritler
- Siklik peroksitler

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

Karboksilik gruplar, laktanlar ve fenolik gruplar “*asidik*” yüzey oksitlerdir. Boehm ve çalışma arkadaşları [13], bu asidik grupları farklı bazlarla nötralize ederek tespit etmişlerdir.  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  ve sodyum etoksit, karboksilik grupları nötralize etmektedir.  $\text{NaCO}_3$ , karboksilik, f-laktanlar ve fenolik grupları nötralize

etmektedir. Bu yöntem, bazik yüzey oksitlerin yapısının belirlenmesi için çok uygulanabilir bir yöntem değildir.

Aktif karbondaki karboksilik grupların varlığı kalsiyum asetat, sodyum bikarbonat, diazometan gibi tuz çözeltileri ile iyon değiştirici işlemin yapılmasıyla veya infrared analiz ile karakterize edilebilmektedir [9].



Şekil 2.2 : Başlıca fonksiyonel gruplar [14].

## 2.7 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılabilen Hammaddeler

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

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

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

**Çizelge 2.1** : Aktif karbon üretmek için kullanılan hammaddeler [15].

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

Fosil ve bitkisel kaynaklı hammadde için mineral madde içeriğinin %3'ten fazla olması tercih edilmemektedir. Tercih edilen mineral madde içerikleri odun ve kömür için %2, turba için %1-2'dir. Endüstriyel ölçekli aktif karbon üretimine baktığımızda, karşımıza beş farklı tipte karbonlu madde çıkmaktadır. Bunlar önem sırasına göre şöyledir; odun 130000 ton/yıl, kömür 100000 ton/yıl, linyit 50000 ton/yıl, hindistan cevizi kabuğu 35000 ton/yıl, turba 35000 ton/yıl ve diğerleri 10000 ton/yıl'dır.

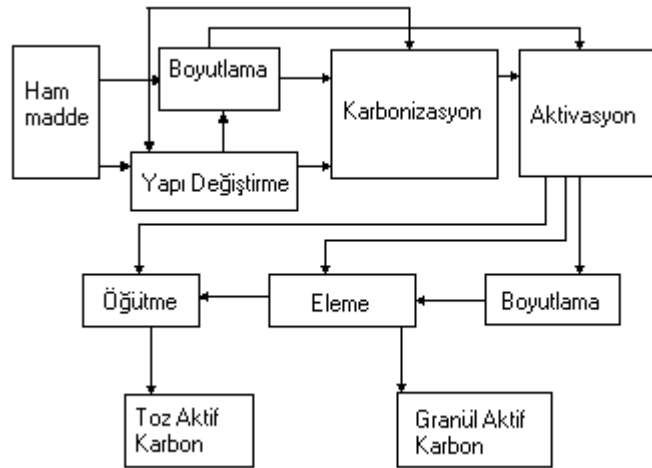
Odun hammaddesi içerisinde çam, yıllık 70000 ton ile en büyük paya sahiptir. Bitümlü ve yarı bitümlü kömür, kömürden aktif karbon üretiminin %90'nını oluşturmaktadır [15].

Kullanılan hammaddeye göre elde edilen aktif karbonun özellikleri değişmektedir. Hammaddenin uçucu madde içeriği ve yoğunluğu elde edilen aktif karbonun özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Odun ve lignin gibi düşük yoğunluklu maddeler yüksek uçucu madde içermektedir. Bunlardan üretilen aktif karbon, düşük yoğunluklu ve büyük gözenek hacimli olması nedeniyle, gaz adsorpsiyonu için uygun olmamaktadır. Karbonizasyon süresince daha az karbon kaybı görülür. Hindistan cevizi kabuğu, meyve çekirdeği ve fındık kabukları, odundan daha yüksek yoğunluğa ve sert kömürden daha yüksek uçucu madde içeriğine sahiptir. Granül halindeki aktif karbonların büyük mikro gözenek hacmine sahip olması nedeniyle,

sıvı faz uygulamaları yanında gaz faz için de uygundur. Linyitten üretilen sert karbonların mikro gözenek hacimleri düşüktür. Bunlar genellikle su arıtılması için uygundur. Yumuşak kömürler, karbonizasyondan önce yeniden yapılandırılmalıdır. Yumuşak kömürlerden elde edilen aktif karbonların, linyit ve hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbonlar arasında bir yoğunluğu ve sertliği vardır. Petrol kokundan elde edilen aktif karbon, yumuşak kömürden elde edilene benzemektedir. Yarı sert ve sert kömürden üretilenler ise, hindistan cevizi kabuğu ile üretilenlere benzer özellikler göstermektedir.

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

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



**Şekil 2.3** : Aktif karbonun üretim şeması [15].

**Çizelge 2.2** : Bazı hammaddelerin ve bunlardan elde edilen aktif karbonların özellikleri ve kullanım alanları [15].

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

## 2.8 Aktif Karbonun Hazırlanışı

Aktif karbon üretimi iki aşamada gerçekleştirilmektedir: karbonizasyon ve aktivasyon.

### 2.8.1 Karbonizasyon

Karbonizasyon, temel gözenek yapısının, hammadde içerisindeki nemin ve uçucu maddenin inert ortamda giderilmesi sonucu oluşturulduğu bir işlemdir. Kalsiyum klorür, magnezyum klorür ve çinko klorür gibi nem alıcı tuzların katalizör görevi gördüğü karbonizasyon işlemi sonucunda, ürünün karbon içeriği ve mineral maddenin özelliğine göre kül içeriği göreceli olarak artmaktadır. Burada kullanılan tuzun hammaddeye oranı, ürünün karakteristik özelliklerini etkileyebilmektedir. Çinko klorür ve fosforik asit, karbon hidratların pirolitik yoğunlaşmasında katalitik

etkiye sahiptir. Karbonizasyon sıcaklığı gözenek hacmini etkileyebilmektedir. Kaliteli ve verimli karbonize ürün elde etmek için önemli parametreler; ısıtma hızı, sonuç sıcaklık, sonuç sıcaklıkta kalma süresi, hammaddenin doğal ve fiziksel durumudur. Düşük ısıtma hızı ile piroliz sonucunda, düşük uçucu madde giderme ve yüksek kömürleşme (char) verimi elde edilebilmektedir. Çünkü dehidrasyon artmakta ve polimerik bileşenler daha kararlı olmaktadır. Char'ın mikro gözenekliliğinin, piroliz işlemindeki ısıtma hızından ve hammaddenin bileşiminden bağımsız olduğu görülmüştür [16]. Temel mikro yapı 773 K'de oluşmaktadır. Bu gözeneklerin bazıları oluşan piroliz ürünleri yüzünden başlangıçta kullanılamaz hale gelmekte, ancak yüksek sıcaklık uygulanarak tekrar kullanılabilir hale getirilebilmektedir. Yukarıda bahsedilen faktörler sonuç ürünün kalitesini ve aktivasyonunu etkilemektedir.

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

### **2.8.2 Aktivasyon**

Karbonizasyon süresince oluşmuş gözeneklerin hacim ve yarıçapının artırılması ve ayrıca yeni gözeneklerin oluşumu aktivasyon işlemiyle sağlanır. Gözeneklerin yapısı ve boyut dağılımında ise belirleyici olan karbonizasyonun şartları ve hammaddenin yapısıdır. Aktivasyon işleminde, kimyasal maddelerin kullanımıyla düzgün yapıdaki karbon tabakalar, deforme edilerek gözenek yapısının oluşumu sağlanmaktadır. Reaksiyon devam ettikçe gözeneklerin gelişmesi ve komşu gözenekler arasındaki duvarların yıkılması sonucunda daha büyük gözeneklerin oluşması söz konusu



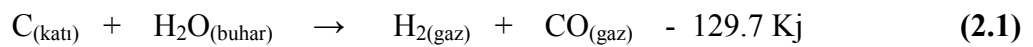
olabilmektedir. Aktivasyon işleminde kullanılan maddeye, aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeye ve aktivasyon süresine bağlı olarak, mikro, mezo ve makro gözenek yapısı değişiklikler göstermektedir. Aktivasyon derecesi (yani kütle azalımı), aktivasyon işlemi esnasında, karbonize edilmiş maddenin ağırlığındaki yüzde azalma olarak tanımlanmaktadır. Aktivasyon işleminin mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır. Aktivasyon işlemi genellikle 15 dakika ile birkaç saat arasında değişmektedir. Aktivasyon işleminin karbon içeriğinde bir kayıba sebep olması nedeniyle, aktivasyonun ekonomik olmaktan çıktığı bir aktivasyon süresi söz konusudur. Aktivasyon işlemi iki şekilde gerçekleştirilmektedir: fiziksel ve kimyasal aktivasyon.

### 2.8.2.1 Fiziksel Aktivasyon

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

Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive edici maddeler genellikle buhar, CO<sub>2</sub> veya yanma gazı ürünleri olmakla beraber klor, kükürt buharları, SO<sub>2</sub>, amonyak ve diğer bazı gazlar da nadiren de olsa aktivasyon amacıyla kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda buhar ve CO<sub>2</sub> en çok karşılaşılan fiziksel aktive edici maddelerdir.

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



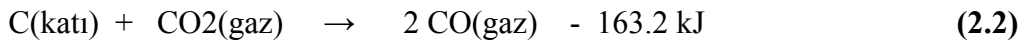
Bu tepkime, sadece aktivasyon açısından değil, su gazı üretimini de kapsamı nedeniyle oldukça geniş ölçüde incelenmiştir. Ancak, mekanizma tam olarak aydınlatılamamıştır. Karbonlu maddenin önemli ölçüde farklılıklar gösterebilmesi ve karbonlu malzeme içerisindeki safsızlıkların katalitik etkiler yapması,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

Karbon ile su buharı reaksiyonu, H<sub>2</sub> gazının mevcudiyetinden olumsuz yönde etkilenmektedir. Bununla birlikte CO gazının ortamdaki varlığının önemli olmadığı belirtilmektedir [17]. Buharla gerçekleştirilen reaksiyonda ürün olarak açığa çıkan H<sub>2</sub>

gazı karbon yüzeylerin aktif merkezleri tarafından adsorblanması nedeniyle, reaksiyon hızını yavaşlatmaktadır.

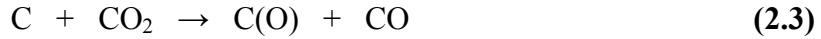
Buhar ile aktivasyon, oksijensiz ortamda 1023-1223 K sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Ortamda oksijen olmasının istenmemesinin nedeni, bu sıcaklıklarda oksijenin karbon yüzeyine şiddetle hücum etmesi ve yüzey kütle azalımı ile ürün miktarını azaltmasıdır. Karbonun buhar ile reaksiyonu, alkali metal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

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



Bu reaksiyonun, aşağıda belirtilen reaksiyon mekanizmalarına göre gerçekleştiği belirtilmektedir [18].

#### Mekanizma-I



#### Mekanizma-II



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

Birinci mekanizmada (2.3) nolu denklemini geri reaksiyon hızının ihmal edilebilir düzeyde olduğu ve CO'in olumsuz etkisinin, aktif kısımların denklem (2.5)'de gösterildiği şekilde, adsorplanmış CO ile bloke edilmesinden kaynaklandığı ileri

sürülmektedir. 2. mekanizmaya göre, (2.3) reaksiyonunun geri tepkime hızının önemli olduğu ve CO'in etkisinin (2.6) nolu denkleme göre reaksiyonun denge durumu ile açıklanmaktadır. (2.4) nolu reaksiyonun çok yavaş ilerlediği hemen hemen konu ile ilgili araştırma yapan bütün çalışmacılar tarafından kabul edilen bir durumdur.

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

### **2.8.2.2 Kimyasal Aktivasyon**

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

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

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

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

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

Kimyasal aktivasyon genellikle 673-1273 K arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir; çinko klorürün aktive edici madde olarak kullanılması

durumunda optimum aktivasyon sıcaklığının 873-973 K, fosforik asitle aktivasyon için ise 648-773 K olduğu belirtilmektedir [5]. Bu maddeler, aromatik yapıdaki karbon iskeleti parçalayarak gözenekli yapının oluşmasını sağlamaktadır.

Kimyasal aktivasyon işlemini etkileyen faktörler şunlardır [19]:

1. **Karbonizasyon Süresi** : Genel olarak 15 dakika ile 2 saat arasında değişmektedir. Karbonizasyon süresi ısıtma hızına göre değişim göstermektedir.
2. **Karbonizasyon Sıcaklığı** : Genel olarak 673-1073 K arasında olup kullanılan hammaddeye göre değişmektedir. Sıcaklık, kullanılacak aktive edici maddeye göre de ayarlanmalıdır. Çünkü, düşük sıcaklıklarda bazı kimyasal maddeler, nüfuz ettikleri hammaddeden ayıramamaktadır (fosforik asit gibi). Çinko klorür 773 K'de, potasyum hidroksit 873-973 K'de ve fosforik asit 1073 K'de ortamdan uzaklaşmaktadır. Karbonizasyon sıcaklığı, yüzey alanı ve gözenek hacim oluşumlarını etkilemektedir.
3. **Aktive Edici Maddenin Oranı** : Aktive edici madde, ağırlık bazında, hammaddenin 4 katı değerine kadar kullanılabilir. Aktivasyon sürecindeki kütle kaybı, kullanılan kimyasal aktive edici madde oranına bağlı olarak artmaktadır.
4. **Hammaddenin Tane Boyutu** : Tane boyutu, elde edilecek aktif karbonun gözenek hacmini etkilemektedir. Küçük tanecik boyutu ile çalışıldığında yüzey alanı ve gözenek hacmi daha fazla gelişmektedir.
5. **Hammadde ile Aktive Edici Maddenin Karıştırılma Yöntemi** : Genel olarak iki çeşit karıştırma yöntemi uygulanmaktadır: fiziksel ve impregnasyon. Yapılan çalışmalar, impregnasyon yönteminin, fiziksel karıştırma yönteminden etkili olduğunu göstermiştir. Çünkü bu yöntemde kimyasal aktive edici madde karbonlu tanecik içerisinde daha iyi bir dağılım göstermektedir.
6. **Tepkime Mekanizması** : Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan aktive edici maddeler ile aktif karbon üretimi amacıyla kullanılan hammadde arasındaki tepkime mekanizmaları ile ilgili olarak bazı fikirler öne sürülmüştür [20-22]. Ancak bunlar tam olarak ispatlanabilmiş mekanizmalar değildir.

Kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyon işlemine göre üstünlükleri şunlardır [23]:

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

## 2.9 Aktif Karbonun Özelliklerinin Belirlenmesi

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

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

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

Aktif karbonun inorganik madde içeriği, kullanılan hammaddeye ve üretim yöntemine bağlı olarak değişmektedir [7]. Aktif karbon içerisindeki demir miktarı, eser miktarlarla %1 arasında değişmektedir. Buhar ile aktive edilmiş aktif karbonlarda, demirin bir miktarı manyetik ayırıcılarla uzaklaştırılabilmektedir. Asitle

yıkandığında demir,  $Fe^{3+}$  ve  $Fe^{2+}$  haline dönüşmektedir. Karbonun, demir tuzlarını güçlü bir şekilde tutması nedeniyle, asitle yıkamak çoğunlukla demiri gidermek için yeterli olmamaktadır.

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

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

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

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

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

Granül haldeki aktif karbonlarda karşımıza çıkan bir diğer önemli özellik sertliktir. Bu, karbonun aşınmaya karşı direncini gösteren bir özelliktir. Sertlik, hammaddeye ve aktivasyon derecesine bağlı olarak değişiklik göstermektedir [17].

## **2.10 Aktif Karbonun Sınıflandırılması**

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

### **2.10.1 Toz aktif karbon**

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

### **2.10.2 Granül aktif karbon**

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

### **2.10.3 Küresel aktif karbon**

Katori ve çalışma arkadaşları [22], Nagai ve çalışma arkadaşları [25] katrandan küresel aktif karbon üretmişlerdir. Katran, naftalin ve tetralin içerisinde eritilerek küreler elde edilmektedir. Bu küreler nafta çözücüsü ile temas ettirilmekte ve naftalin ekstrakte edilmektedir. Bu şekilde gözenek yapısı oluşturulmaktadır. Bu gözenekli küreler ağırlıkça %30 oksijen içeren oksidasyon gazlarının varlığında 373-673 K arasındaki bir sıcaklığa ısıtılmaktadır. Katran küreler, oksijenin %10'unu kimyasal olarak adsorblar. Okside küreler, amonyak ile 423-973 K sıcaklıkları arasında ısıtılır. Daha sonra CO<sub>2</sub> veya buharla aktive edilir. Bu karbonların yüksek mekanik dayanıklılığı vardır ve SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> adsorpsiyon kapasitesi çok yüksektir.

### **2.10.4 Emprenye karbonlar**

İyot [26], gümüş [27], alüminyum, magnezyum, çinko, demir, lityum, kalsiyum [28], ketonlar [29], tersiyer aminler [30] içeren karbonlar kullanılarak hazırlanırlar. Örneğin; iyotla emprenye edilmiş aktif karbonlar, gazlardan SO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S'in uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılmaktadır.

### **2.10.5 Polimer kaplanmış aktif karbon**

Fennimore ve çalışma arkadaşları [31] nin, pürüzsüz ve geçirgen bir “biocompatible” polimeri, gözenekli karbonların etrafına ince tabaka halinde kaplayarak elde ettikleri aktif karbondur.

### **2.10.6 Aktif karbon lifi**

Fenolik reçine, poliakrilik reçine ve viskoz suni ipekli kumaş gibi sentetik lifler, yüksek sıcaklıkta inert atmosferde karbonize edilir ve uygun bir aktivasyon süreci ile aktif karbon lifi hazırlanır. Bu lifler 7-15 µm çapında olup, toz aktif karbondan daha küçüktür. Aktif karbon lifi, lifli hasır ve kumaş formunda sağlanır ve çeşitli boyutlarda kesilir. Bu şekilde hazırlanan aktif karbon lifi, çözücünün geri kazanımı, hava temizleme gibi işlemlerde kullanılmaktadır [6].

## **2.11 Aktif Karbonun Uygulama Alanları**

### **2.11.1 Buhar faz uygulamaları**

Birçok çözücü buharı, hava ile karıştırıldığında yanıcı özellik göstermektedir. Kimyasalın cinsine bağlı olarak değişen hava/kimyasal buharı oranı, kritik miktarın üstüne çıktığında yanıcılık görülmektedir. Bu durumda buhar konsantrasyonu belli bir değerin altında tutulmalıdır. Bu, çalışılan sistemin güvenliği ve ekonomisi için de gereklidir. Aktif karbonla çözücünün geri kazanıldığı sistemler hızlı ve etkili çalışmaktadır. Çözücünün kazanımı %85-95 oranında sağlanmaktadır. Bu işlemin maliyeti de düşüktür. Günümüzde aktif karbonla geri kazanım aseton, izopropanol, tetra kloretilen, benzen, etanol, etil asetat, etil eter, ksilen, metanol, metil asetat, petrol naftası, çözücü naftası, toluen, trikloretilen gibi çözücülerin kullanımı ile mümkündür.

Fermentasyon işlemlerinde de aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon mikroorganizmalar için zehirli olan maddeleri adsorplayarak fermentasyonu hızlandırmaktadır. Fakat, enzimleri ve mikroorganizma besinlerini de adsorplamakta ve işlemin yavaşlamasına da neden olabilmektedir [7].

Aktif karbon, sigara ağızlıklarında filtre olarak, kötü kokuyu ve duman içinde bulunan bazı zararlı maddelerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Benzer amaçlarla aktif karbon başka yerlerde de karşımıza çıkmaktadır. Örneğin; evsel ve



endüstriyel atıkların imhasındaki baca gazı filtreleri, endüstriyel işlemlerden kaynaklanan gazların uzaklaştırılması, buzdolabı filtreleri gibi.

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

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

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

Doğal gaz, aktif karbon adsorpsiyonu ile uzaklaştırılabilen %3 propan ve %4-5 yüksek hidrokarbonları içermektedir. Propanın %35'i, pentanın %98-99'u ve yüksek hidrokarbonlar aktif karbon tarafından uzaklaştırılabilmektedir [17].

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

### **2.11.2 Sıvı faz uygulamaları**

Yeryüzündeki su kaynakları kısıtlı olduğundan, suyun insan hayatındaki önemi çok büyüktür. Bu nedenle, kullanılmış suların tekrar kullanımı söz konusu olmaktadır. Su arıtmanın temel amacı, insanların kullanması için kimyasal ve bakteriyolojik açıdan

temiz suyun elde edilmesidir. Eğer atık suların verildikleri kaynaklardan, daha sonraları endüstriyel ve içme suları sağlanıyor ise, son derece dikkatli ve hassas olmak gerekmektedir. Başta ilaç ve gıda sanayileri olmak üzere, tüm sanayi suları ve özellikle de içme suları berrak, kokusuz, lezzetli olmalı ve sağlığa zarar verecek organizmalardan, metal iyonlarından arındırılmış olmalıdır.

Suya istenilen özellikleri verebilmek amacıyla, atık suların en ileri yöntemlerle arıtılarak doğaya verilmesi gerekmektedir. Atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtmaya tabi tutulmaktadır. Bu işlemlerden biri veya hepsi birden uygulanabilmektedir.

**Çizelge 2.3 : Aktif karbonun buhar fazı uygulamaları [17].**

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

Atık sular, arıtma teknolojisi açısından;

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

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

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

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

Adsorpsiyon işlemi, su arıtımında; çözülmüş halde, tat ve kokuya sebep veren klorlu-hidrokarbon bileşikleri ve bazı ağır metallerin giderimi ve son zamanlarda, atık su arıtımında çürümeyen biyolojik atıkların, yüzey aktif maddelerin, tarım ilaçları ve bazı zehirli metal iyonları gibi atıkların giderimi için uygulanmaktadır [15].

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

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

Şarap ve alkollü içecekler, granül aktif karbon yatağından geçirilerek, fuzel yağının eser miktarı uzaklaştırılmaktadır. Kanyak depolanırken ve üretilirken istenmeyen

tatlar oluşur bunların giderilmesi için aktif karbon kullanılmaktadır. Burada meydana gelen renk maddeleri ve fenolü gidermek için de kullanılmaktadır.

Trigliseritler, bitkisel ve hayvansal kaynaklardan elde edilen yağ ve gliseritlerin başlıca içeriğidir. Ham yağ, az miktarlarda serbest yağ asidi ve diğer bileşenleri içermektedir. Yağın içerdiği kirlilikler üç aşamada giderilmektedir; nötralizasyon, ağartma ve koku giderme. Aktif karbonun renk veren ve koku veren maddeleri uzaklaştırma özelliği vardır. Burada dikkat edilmesi gereken konu, kullanılan aktif karbonun pH'ının 5-8 arasında olmasıdır. Aktif karbonun küçük miktarlardaki ilavesi bile istenilen etkiyi yaratmaktadır [7]. Çizelge 2.4'de aktif karbonun sıvı fazdaki kullanım alanları görülmektedir.

**Çizelge 2.4 : Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları [7].**

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

### 3. ISIL ANALİZ YÖNTEMLERİ

Isıl analiz, ICTA (International Confederation For Thermal Analysis) ve Mackenzie [31, 32] tarafından “kontrollü bir şekilde ısıtılan bir maddenin veya tepkime ürününün fiziksel bir özelliğinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup teknik” olarak tanımlanır.

Belirtilen tanıma göre, bir ısıl tekniğin termoanalitik olarak kabul edilebilmesi için aşağıdaki şartları yerine getirmesi gereklidir:

- a) Fiziksel bir özellik ölçülmeli,
- b) Ölçüm, doğrudan veya dolaylı olarak sıcaklığın fonksiyonu olarak ifade edilmeli,
- c) Ölçüm, kontrollü bir sıcaklık programı ile gerçekleştirilmeli

İncelemek istenen madde ile termal olarak inert davranan diğer bir maddenin, yukarıda belirtilen koşullara göre kontrollü bir ısıtma sırasında, kütle, hacim ve sıcaklıkları arasında oluşan farklara dayanan çok çeşitli enstrümantal analiz yöntemleri geliştirilmiştir. Yaygın olarak kullanılan teknikler, maddenin bileşimi konusunda en doğru sonuçları veren DTA (Differential Thermal Analysis), TG (Thermogravimetry) ve DTG (Derivative Thermogravimetry)'dir. Bu yöntemler günümüzde ayrı ayrı veya aynı numunenin her üç termal eğrisi ile fırın sıcaklığının değişimini aynı anda kaydedebilen karmaşık sistemler kullanılarak uygulanabilmektedir. Birçok durumda tek bir termal analiz tekniğinin uygulanması araştırma konusu olan madde ile ilgili yeterli bilgi vermez. Bu nedenle, hemen hemen tüm DTA verilerine TG verileri de eşlik etmektedir [33].

Isıl analitik yöntemler minerolojide uygulanan standart yöntemlerden biridir. Bir minerale veya diğer bir maddeye uygulanan termal işlemler (ısıtma veya soğutma) sırasında meydana gelen tepkimeler nedeniyle olan kütle ve enerji değişimleri saptanabilmekte ve net bir şekilde de ölçülebilmektedir.

Isıl analiz teknikleri kullanılarak yaygın olarak incelenen maddeler inorganiktir; onları polimerler, metallere ve metal alaşımları ile organik maddeler izlenmektedir.

### 3.1 Diferansiyel Isıl Analiz (DTA) [34, 35]

Yöntem, analizi yapılmak istenen numune ile ısı açıdan inert davranan bir maddenin, kontrollü olarak ısıtılan veya soğutulan bir ortamda aynı sıcaklık değişimine maruz bırakıldıklarında aralarında oluşan sıcaklık farkının kaydedilmesi tekniklerini içermektedir. Numune ile aynı anda ısıtılan inert maddenin ısı kapasiteleri ile ısı iletim katsayıları arasındaki fark ihmal edilirse, ısıtıldıklarında, numunede hiç tepkime olmuyorsa, aynı sıcaklıkta olmaları gerekmektedir.

DTA yöntemi pratikte, fırın sıcaklığı (veya termal açıdan inert davranan maddenin sıcaklığı) (T) ile analiz edilmesi istenen numunenin sıcaklığı arasında ki farkın ( $\Delta T$ ) kaydedilmesi şeklinde uygulanmaktadır. Numune ile inert maddenin sıcaklıkları arasındaki fark doğru şekilde, biri numune diğeri ise inert madde içine yerleştirilmiş bir diferansiyel ısı çift yardımıyla kaydedilebilmektedir. Fırın içindeki numune ile inert maddenin sıcaklıkları aynı ise, sıcaklık farkı sıfır olmakta ve kaydedici cihazda bu ana hat "Base line" olarak tespit edilmektedir ( $\Delta T$ ). Eğer numune ısı olarak veya vererek bir faz değişikliğine uğruyor veya bir parçalanma tepkimesi gerçekleşiyorsa, numune içindeki sıcaklık dağılımı inert maddeninkinden farklı olmakta ve sıcaklık değişimleri ana hattan sapmalar halinde kaydedilmektedir. Bu sapmanın yönü numune ile inert madde arasındaki sıcaklık farkına bağlıdır ve ısıl prosesin yapısını göstermektedir. Ekzotermik prosesler pozitif, endotermik prosesler ise negatif sıcaklık farklarına neden olmaktadır.

Sıcaklığın neden olduğu fiziksel veya kimyasal tepkime, sıcaklığın zamanın bir fonksiyonu olduğu eğride [ $\Delta T = f(t)$ ] bir maksimum oluşmasına neden olur; bu maksimumdan yararlanarak sıcaklık ve dönüşüm hızı hakkında bilgi elde edilir. Çizilen eğriye DTA eğrisi denir; sıcaklık farkı ( $\Delta T$ ) ordinatta, zaman veya sıcaklık ise apsiste yer alır ve soldan sağa doğru artar. DTA pikinin altında kalan alan yardımıyla tepkime ısısını veya değişikliğini,  $\Delta H$ , dikkatli bir kalibrasyon sonucunda saptamak olasıdır; çünkü, pik alanı tepkime ısısının büyüklüğüyle orantılıdır.

Endotermik tepkimelere; dehidrasyon (adsorbe edilmiş veya yapıda bağlı suyun  $H_2O$  veya OH olarak uzaklaşması), yapısal bozunma, erime, buharlaşma, süblimasyon, ısı

etkisiyle olan yapısal dönüşmeler, manyetik dönüşme (ferromanyetik bir maddenin manyetik özelliğinin giderilmesi), indirgeme, ekzotermik tepkimelere ise oksidasyon (yanma dahil), dondurma prosesleri, kristal bir yapının yeniden düzenlenmesi, soğuma sırasında olan yapısal dönüşümler örnek olarak verilebilir.

### 3.2 Termogravimetri (TG) [36]

Bu ısı analitik yöntem, incelenecek numunenin belirli bir ortamda ve sabit bir hızla ısıtıldığı veya soğutulduğu zaman ağırlığının, zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak [ $m=f(t \text{ veya } T)$ ] kaydedildiği teknikleri kapsamaktadır. TG eğrilerine dayanarak numunenin ağırlığının ısı etkisiyle nasıl değiştiğini saptamak olasıdır.

TG eğrilerinde genellikle üç bölge bulunur. Bu bölgeler; ağırlık artış bölgesi, ağırlık azalma bölgesi ve ağırlığın sabit kaldığı yatay bölgedir. Isıl analitik uygulama açısından, özellikle bir bileşiğin kararlılığı kontrol edilirken TG eğrilerindeki yatay bölgeler en önemli kısımlardır. Ancak, bu yöntemin pratikte uygulanmasında önemli sorunlar vardır. Örneğin, iki tepkime çok yakın gerçekleşiyorsa aynı sıcaklık aralığında etkileri birleşmektedir; tepkime hızlarının farklı olması da sorun yaratmaktadır. Böyle durumlarda TG eğrilerinin yorumlanması zor olmakta ve yöntemin hassasiyeti de azalmaktadır. TG yaygın olarak üç farklı şekilde uygulanmaktadır:

1. Numunenin kütlesinin sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği izotermal termogravimetri,
2. Numunenin, artan bir seri sıcaklıktan her birinde kütlesi sabit kalıncaya kadar ısıtıldığı quasi-izotermal termogravimetri,
3. Numunenin, sıcaklığı önceden belirlenmiş bir şekilde (tercihen lineer hızla) değiştirilen bir ortamda ısıtıldığı dinamik termogravimetri.

Dinamik termogravimetri genellikle TG olarak tanımlanmaktadır. Termogravimetrik analiz sonucunda oluşan sıcaklığa bağlı kütle değişim eğrisi; orijinal numunenin kararlılığı ve bileşimi, oluşabilecek herhangi bir ara ürünün ısı kararlılığı ile bileşimi ve eğer varsa artığın bileşimi konusunda bilgi verir. Bu teknikle yorumlanabilir bilgi edinebilmek için numunenin çeşitli fiziksel ve kimyasal prosesler sonucu oluşan uçucu bir ürün içermesi gerekmektedir.

Termogravimetrisinin uygulama alanlarından bazıları şunlardır: İnorganik, organik ve polimerik maddelerin termal ayrışmaları, metallerin yüksek sıcaklıklarda ve çeşitli atmosferlerdeki korozyonu, katı-hal tepkimeleri, minerallerin kalsinasyon ve kavrulmaları, sıvıların distilasyon ve evaporasyonu, kömür, petrol ve odunun pirolizi, nem, uçucu madde ve kül içeriğinin saptaması ile evaporasyon ve süblimasyon hızlarının belirlenmesidir.

Termogravimetride çeşitli hata kaynakları vardır. Bunlardan en önemlilerini aşağıdaki şekilde özetlemek olasıdır.

1. Numune kabına etkiyen kaldırma kuvveti,
2. Fırındaki konveksiyon akımları ve türbülans,
3. Kaydetme mekanizmasındaki ve terazideki rastgele oynamalar,
4. Fırın indüksiyon etkileri,
5. Terazi mekanizmasına olan elektrostatik etkiler,
6. Sıcaklık ölçüm ve kalibrasyonu,
7. Numunenin içinde bulunduğu kap ile tepkimeye girmesi,
8. Sıcaklık oynamaları.

### **3.3 Diferansiyel Termogravimetri (DTG) [37]**

Bu ısıl analitik yöntem, kütle değişiminin zaman göre birinci türevini [ $dm/dt=f'(t)$ ] deneysel olarak kaydeden teknikleri kapsamaktadır. Bu yöntem TG ile çok yakından ilgilidir; çünkü bu yöntemde  $m = f(T)$  eğrisinin zamana göre türevi kaydedilmektedir.

Diferansiyel termogravimetrisinin esası magnetik indüksiyona dayanmaktadır. Bu tür cihazlarda genellikle termal terazinin diğer kolunun yerini yüksek dönme hızına sahip bir bobin almıştır; bu bobin sürekli bir mıknatısın homojen alanına konur. Eğer termal terazi, numunede olan bazı termal prosesler nedeniyle denge durumunu kaybederse indüksiyon bobini magnetik alanın eğrilerinden geçer. Sonuçta oluşan indüksiyon akımı terazideki yer değişikliği ile orantılı olmaktadır.

Bu yöntemin uygulanması sonucu oluşan grafiksel kayıtlara DTG eğrileri denmektedir. Kütle değişiminin türevleri ordinatta, zaman veya sıcaklık ise apsiste



yer almaktadır. Yöntem ağırlık değişim miktarlarını ölçtüğünden, eğrinin altında kalan alan gerçekleşen toplam ağırlık değişimini göstermektedir.



## 4. KARBONİZASYON KİNETİĞİ

### 4.1 Karbonizasyon

Karbonizasyon, hammaddenin inert ortamda ısıtılarak sıvı, katı ve yoğunlaşmayan gaz ürünlere dönüşmesini sağlayan termokimyasal dönüşüm prosesidir. Eğer yüksek katı ürün verimi elde edilmek isteniyorsa, ısıl bozundurma işlemi, düşük sıcaklık ve ısıtma hızında gerçekleştirilir. İşlem sonunda oluşan ana ürün karbon içeriği yüksek bir katı olan “char”dır. Char odundan elde edildiğinde, odun kömürü adını almaktadır. Söz konusu ürün yakıt olarak, metalurji ve kimya endüstrisinde kullanılabilir. Döküm yoğunluğu, kül içeriği, kükürt içeriği, uçucu madde içeriği, porozite, yüzey alanı, ısıl değer, sertlik ve öğütülebilirlik gibi özellikler kullanım için önem taşımaktadır. Bozundurma işlemi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinde gaz ürün veriminde düşme görülmektedir.

Sıvı ürün verimi daha yüksek olduğunda, söz konusu termokimyasal işlem piroliz adını almaktadır [39]. Piroliz, bir maddenin inert ortamda ve yüksek sıcaklıkta kimyasal bozunma işlemidir. Bu proses sonucu ürünler, yüksek karbon içeren bir katı (residue), düşük-orta kalorili yakılabilir gaz karışımı ve katrandan (tar) meydana gelen bir sıvı fazdır. Pirolizin gerçekleşme şekline göre, faz verimleri (yield) ve bileşim değişmektedir. Genel olarak katı faz %70'ten daha yüksek oranda karbon içeriğine sahiptir ve bu özellik aktif karbon üretimi için iyi bir sağlayıcı olmasına olanak vermektedir. Piroliz işlemiyle, nem ve uçucu bileşenler giderilir [40]. Uçucu bileşenlerin ve gazların char ile reaksiyona girmesi, farklı tipte yeni uçucular, gazlar ve char oluşumuna sebep olabilir [41]. Isıtma hızı, karbonizasyon ve piroliz ürününde sıvı/katı ürün verimini doğrudan etkileyen bir parametredir ve düşük ısıtma hızlarında, katı ürün verimi en yüksek değerini alır. Dolayısıyla düşük sıcaklıklarda, uzun sürede gerçekleştirilen piroliz işlemi, yüksek katı ürün verimiyle; yüksek sıcaklıklarda, kısa sürede gerçekleştirilen piroliz işlemi ise düşük sıvı ürün verimiyle sonuçlanmaktadır [39].

Piroliz prosesi nemin buharlaşması ile hammaddenin bozunması sonucu uçucu maddelerin yapıdan ayrılması kademelerini içerir. Piroliz ürününde yer alan uçucu maddelerin en önemlileri CO ve H<sub>2</sub>' dir. Bunlar dışında, CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> gazları da, hammaddenin nem içeriği ve çalışma koşullarına bağlı olarak, değişen oranlarda, üründe yer alabilmektedir [39]. Sulu kanalizasyon çamuru çok çeşitli organik ve inorganik bileşenler ihtiva eden heterojen bir maddedir ve pirolizi karmaşık bir procestir. Shao ve çalışma arkadaşlarının [42] sulu kanalizasyon çamuru ile azot atmosferinde çeşitli ısıtma hızlarında, termogravimetrik reaksiyon sisteminde gerçekleştirdikleri çalışmada, pirolizin esas olarak 150-550°C sıcaklıkta meydana geldiği tespit edilmiştir. Bunun yanında, farklı piroliz koşulları altında açığa çıkan gaz ürünleri Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisiyle analiz edildiğinde, sonuçlar gaz bileşiminin yüksek oranda sıcaklığa bağlı olduğunu ve piroliz işleminde çamurdaki kütle kaybının, gaz türlerinin açığa çıkışıyla doğru orantılı olduğunu göstermiştir. FTIR analizinde ayrıca, gaz ürünlerin CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve hafif hidrokarbonlardan oluştuğu gözlemlenmiştir.

#### **4.2 Karbonizasyon Kinetiği**

Karbonizasyon karmaşık bir proses olduğundan, ısı bozunmayı açıklayacak uygun kinetik modelleri belirlemek oldukça zordur. Katı faz tepkimelerinin kinetik modellerinde izotermal homojen gaz veya sıvı faz kinetik denklemlerinin uygulanabileceği kabul edilmiştir.

Kullanılan hammaddeye bağlı olarak karbonizasyon ve piroliz prosesinde, paralel ve ardışık, farklı hızlara sahip, birçok tepkime meydana gelmektedir. Yapıda bulunan farklı bileşenlere ait ısı bozunma davranımları ve mekanizmaları tam olarak bilinmemektedir. Ayrıca tüm tepkimeleri kapsayan, bir kinetik modelin geliştirilmesi olanaksızdır [39].

Karbonizasyon ve piroliz gibi katı faz bozunma tepkimelerinin kinetik modelleri temel olarak üç ana grupta sınıflandırılabilir:

- Kinetik denklemler içeren modeller
- Yarı-ampirik modeller
- Tek bir hammadde taneciğinde kinetik ve taşınım olaylarını birleştiren modeller [43]

## 4.2.1 Kinetik denklemler içeren modeller

Bu bölümde yer alan modeller iki alt gruba ayrılmaktadır.

### 4.2.1.1 İzotermal

Çoğu zaman izotermal bölgede yer alan modeller seri-paralel reaksiyon mekanizmaları içerir. Bu modeller, hammaddenin her bir reaksiyon ürününe bağımsız, tek ve moleküler reaksiyon ile bozunduğunu kabul etmektedir.

Birinci ve n. derece reaksiyonlar incelenmiştir. Birinci derece reaksiyon kabul edilen piroliz çalışmaları, kalan katının ısıl bozunmasıyla oluşan gazları içerir. Bu modelde her bir gazın hız sabiti ve aktivasyon enerjileri belirlenir. Bir gazın oluşum hızı aşağıdaki denklemle ifade edilebilir:

$$r = \frac{d_m}{d_t} \quad (4.1)$$

Burada m, üretilen toplam gazın mol sayısını ifade eder. Belirli bir zamanda (t), mol sayısı (m) şu şekilde ifade edilir:

$$m = \int_0^t CFd_t \quad (4.2)$$

C reaktördeki gazın konsantrasyonunu, F ise toplam gaz akış hızını ifade etmektedir. Reaksiyonlar birinci dereceden olduğuna göre, katının ısıl bozunma hızı aşağıdaki gibidir:

$$-\frac{d_M}{d_t} = kM \quad (4.3)$$

Burada M, piroliz işleminden sonra kalan katının kütlesidir. (4.3) denkleminde yer alan m,  $\gamma$  şeklinde bir sabitin oluşturulmasıyla kalıntı kütle kaybı ( $M_0 - M$ ) cinsinden yazılabilir.

$$m = \int_0^t CFd_t = \gamma(M_0 - M) \quad (4.4)$$

Burada  $M_0$ , piroliz edilecek katının başlangıç kütlesidir. Denklem (4.1)'den

$$\frac{d_m}{d_t} = -\gamma \frac{d_M}{d_t} = \gamma kM = \gamma k \frac{m - \gamma M_0}{-\gamma} = k(m_0 - m) \quad (4.5)$$

Burada  $m_0 = a M_0$  ifadesi, tüm piroliz işlemi tamamlandığında oluşan toplam gazın mol sayısıdır. Bu değer yüksek sıcaklıkta ve uzun sürede yapılan deneylerle elde edilebilir. Değişkenlerin ayrılması ve integral işlemleri ardından denklem 4.5 şu şekli alır.

$$\ln \frac{m_0}{m_0 - m} = kt \quad (4.6)$$

Denklem (4.6)' da; sol tarafta bulunan ifadenin zamana karşı grafiği çizildiğinde, eğim gaz oluşum reaksiyon hız sabitini (k) verir.

Gonzalez ve arkadaşları kiraz çekirdeğiyle gerçekleştirdikleri termogravimetrik yöntemle izotermal ve izotermal olmayan sistemler üzerine çalışmışlardır. İzotermal koşullarda, piroliz işlemi iki kademedен oluşmuştur. En basit model, bir katının reaktif kısmının tüm bozunma reaksiyonlarının birinci derece olduğunu kabul eder, böylece bozunma hızı şu şekilde ifade edilebilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha) \quad (4.7)$$

Burada  $\alpha$ , dönüşüm faktörüdür.

$$-\ln(1 - \alpha) = kt \quad (4.8)$$

Sharma ve Rao [45] yaptıkları çalışmada, izotermal koşullarda n. dereceden reaksiyon modelini tanımlamışlardır, buna göre n. dereceden hız denklemi:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1 - \alpha)^n \quad (4.9)$$

$$\alpha = \frac{(M_0 - M)}{(M_0 - M_\infty)} \quad (4.10)$$

n=1 için,

$$F(\alpha) = -Ln(1 - \alpha) = kt \quad (4.11)$$

n≠1 için,

$$F(\alpha) = \frac{\left[ \frac{(1 - \alpha)^{n-1}}{1 - n} - 1 \right]}{1 - n} = kt \quad (4.12)$$

#### 4.2.1.2 İzotermal olmayan

Genel olarak, TG eğrilerinin şeklinin tepkime kinetiğinin bir fonksiyonu olacağı, dolayısıyla kinetik değişkenlerin TG eğrilerinden hesaplanabileceği bilinmektedir.

Bu amaçla geliştirilmiş olan çeşitli yöntemler Flynn ve Wall [39] tarafından aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır:

1. Ağırlığın sıcaklıkla değişiminin kullanıldığı “integral yöntemler”,
2. Ağırlık değişim hızının kullanıldığı “diferansiyel yöntemler”,
3. Ağırlık değişim hızındaki ikinci farkların göz önünde bulundurulduğu “fark diferansiyel yöntemler”,
4. İlk hızlara uygulanabilen özel yöntemler,
5. Lineer olmayan ısıtma hızının kullanıldığı yöntemler.

Söz konusu yöntemler temel olarak üç eşitliğin birlikte kullanılması prensibine dayanmaktadır [39]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (4.13)$$

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \quad (4.14)$$

$$T = T_0 + b \cdot t \quad (4.15)$$

burada,  $\alpha$ , Bozunma oranı veya dönüşüm; k, Tepkime hızı sabiti ( $s^{-1}$ ); A, Frekans çarpanı ( $s^{-1}$ ); E, Tepkime aktivasyon enerjisi ( $kJ \cdot mol^{-1}$ ); R, Gaz sabiti ( $kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ); b, Sabit ısıtma hızı ( $K \cdot s^{-1}$ );  $T_0$ , Başlangıç sıcaklığı (K) ve T, t anındaki sıcaklık (K) dir.

$\alpha$  değeri aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty} \quad (4.16)$$

Burada,  $W_0$ , numunenin tepkime başlangıcındaki ağırlığı;  $W_t$ , numunenin t anındaki ağırlığı ve  $W_\infty$ , numunenin tepkime sonundaki ağırlığı, (4.13), (4.14) ve (4.15) numaralı eşitlikler birleştirildiğinde aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} = \left[ \frac{A}{b} \right] - \exp \left[ \frac{-E}{R \cdot T} \right] \quad (4.17)$$

Bu eşitliğin her iki tarafının logaritması alındığında, lineerleştirilir.

$$\ln \frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} = \ln \left[ \frac{A}{b} \right] - \left[ \frac{E}{R \cdot T} \right] \quad (4.18)$$

(4.13) eşitliği için kinetik değişkenlerin hesaplanması amacıyla, farklı araştırmacılar tarafından farklı  $f(\alpha)$  fonksiyonları kullanılmıştır; dolayısıyla söz konusu eşitlik  $f(\alpha)$  fonksiyonunun yapısına bağlı olarak, karmaşık ya da basit olabilmektedir. Eşitliğin sol tarafı ile  $1/T$  arasında çizilen grafikte elde edilen doğrunun eğiminden “E”, kayımından ise “A” değeri hesaplanabilmektedir. Burada,  $f(\alpha)$  fonksiyonu bozunma tepkimesi için geçerli olan en uygun kinetik modeli ifade etmektedir.

TG eğrilerinden kinetik değişkenleri elde etmek üzere, çeşitli araştırmacılar tarafından geliştirilmiş olan 6 farklı yöntem aşağıda özetlenmiştir.

#### **Coats-Redfern yöntemi [46]**

Bu bir integral yöntemidir.

$$a.A(k) \leftrightarrow b.B(k) + c.C(g) \quad (4.19)$$

Yukarıdaki denklem için A maddesinin bozunma hızını ifade eden kinetik eşitlik aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k.(1 - \alpha)^n \quad (4.20)$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4.21)$$

n= Tepkime mertebesi

(4.20) eşitliğinin integrali alınarak yapılan lineerleştirme sonucu eşitlikler şu şekilleri alır:

1.  $n \neq 1$  için

$$\log \left[ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1 - n).T^2} \right] = \log \left[ \frac{A.R}{b.E} \right] - \left[ \frac{E}{2.303.R.T} \right] \quad (4.22)$$



Uygun “n” değeri seçilerek, 1/T’ye karşılık  $\log\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n).T^2}\right]$  grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden “E”, kayımından ise logA değeri hesaplanabilmektedir.

2. n=1 için;

$$\log\left[-\log\frac{(1-\alpha)}{T^2}\right] = \log\left[\frac{A.R}{b.E}\right] - \left[\frac{E}{2.303.R.T}\right] \quad (4.23)$$

1/T’ye karşılık  $\log\left[-\log\frac{(1-\alpha)}{T^2}\right]$  grafiği çizilerek eğimi  $\left[-\frac{E}{2.303.R.T}\right]$ , kayımı  $\log\left[\frac{A.R}{b.E}\right]$  olan bir doğru elde edilmekte ve kinetik değişkenler hesaplanabilmektedir.

#### **Horowitz-Metzger yöntemi [47]**

Bu integral yöntem uygulanırken, bir  $\theta$  değişkeni tanımlanmıştır. Bu değişken, TG analiz sonucu elde edilen ve tepkime eğrisine ait eğiminin en yüksek olduğu sapma noktası olarak adlandırılan noktanın sıcaklığı (referans sıcaklığı) ( $T_s$ ) ile lineer olarak değişen ortam sıcaklığına (T) bağlıdır.

$$\theta = T - T_s \quad (4.24)$$

Sapma noktasındaki dönüşüm ( $\alpha_s$ ), tepkime mertebesini belirtmektedir.  $1 - \alpha_s = 1/e$  olduğu durumda tepkimenin mertebesi bire eşit olmaktadır.

n=1 için tepkime kinetiği aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir:

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = \left[\frac{E}{R.T_s^2}\right].\theta + C \quad (4.25)$$

$\theta$  ile  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  arasında grafik çizildiğinde, eğimi ( $E/R.T_s^2$ ) ve kayımı “C” olan bir doğru elde edilmektedir.

n≠1 için aşağıdaki eşitlik türetilmiştir:

$$\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)}\right] = \left[\frac{E}{R.T_s^2}\right].\theta + C \quad (4.26)$$

Uygun  $n$  değeri seçildikten sonra  $\theta$ 'ya karşı  $\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)}\right]$  grafiği çizilerek, elde edilen doğrunun eğiminden  $\left[\frac{E}{R.T_s^2}\right]$  ve kayımından “C” değeri bulunarak, kinetik değişkenler hesaplanabilmektedir.

#### **Dharwadkar-Karkhanavala yöntemi [48]**

Horowitz-Metzger yönteminde numune miktarı ve ısıtma hızı aktivasyon enerjisinin değişiminden büyük ölçüde etkilenmektedir. Dharwadkar-Karkhanavala yaptıkları çalışmada numune miktarı ve ısıtma hızındaki değişimlerin, bir katı faz bozunma tepkimesinde aktivasyon enerjisini nasıl etkilediğini incelemişler ve kullandıkları eşitliği, aktivasyon enerjisinin numune miktarı ve ısıtma hızındaki değişimlerden bağımsız olacağı şekilde modifiye etmişlerdir.

$n=1$  için değiştirilmiş eşitlik şu şekli almıştır:

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = \left[\frac{E}{R.T_i^2}\right] \cdot \left[\frac{100}{T_f - T_i}\right] \cdot \theta + C \quad (4.27)$$

$T_i$  ve  $T_f$ , tepkimenin başlangıç ve bitiş sıcaklıklarıdır; C ise farklı ısıtma hızları için farklı sayısal değerler alan ve tepkime aktivasyon enerjisini etkilemeyen bir sabittir. Aktivasyon enerjisi, Horowitz-Metzger yöntemine göre elde edilen doğrunun eğiminden yararlanılarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmaktadır.

$$E = (\text{egim}) \cdot \frac{T_f - T_i}{100} \cdot R \cdot T_i^2 \quad (4.28)$$

Birinci mertebe kinetiği temel alınarak ulaşılan bu eşitliklerin, diğer kinetik modeller içinde kullanılabileceği gösterilmiştir.

#### **Zsako tarafından düzenlenmiş Doyle yöntemi [49]**

Dinamik sistemlerde, sıcaklık lineer olarak artarken, söz konusu sıcaklık değişiminin zamana bağlı olarak ifadesi (4.8) eşitliğinde verilmiştir. Dönüşüm, zamanın bir fonksiyonu olarak aşağıdaki şekle dönüştürülebilmektedir:

$$\frac{d\alpha}{dT/b} = k \cdot f(\alpha) \quad (4.29)$$

(4.13) eşitliği (4.29) eşitliğinde yerine konur ve düzenlenirse:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{b} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (4.30)$$

eşitliği elde edilmektedir. İntegral yöntemlerde, eşitliklerin integrale edilmiş hali kullanıldığından, (4.30) eşitliği şu şekliyle ifade edilebilir:

$$g(\alpha) = \frac{A.E}{b.R} P(x) \quad (4.31)$$

Burada,  $g(\alpha)$  dönüşüm fonksiyonunun integralidir ve (4.32) eşitliği ile ifade edilebilmektedir:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (4.32)$$

$P(x)$  ise eksponansiyel integraldir ve  $U=E/RT$  değişken dönüşümü yapılarak aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir:

$$P(x) = \int_x^{\infty} \frac{e^{-U}}{U^2} dU \quad (4.33)$$

$P(x)$  eksponansiyel integralinin kesin bir çözümü yoktur. Doyle, aşağıdaki ampirik ifade ile bu integralin hesaplanabileceğini göstermiştir:

$$P(x) = e^{-x} \frac{1}{x(x+2)} \quad x = \frac{E}{RT} \quad (4.34)$$

(4.31) eşitliğinin,  $x=E/R.T$ 'nin 10-50 arasındaki değerleri için mükemmel sonuçlar verdiği saptanmıştır.  $P(x)$  integralinin hesaplanabilmesi için verilen ve daha iyi yaklaşım sağlayan diğer bir ampirik eşitlik de (4.34) eşitliğindeki gibidir; bu eşitlik Zsako tarafından kullanılmıştır.

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{(x+2) \cdot (x-d)} \quad \left[ d = \frac{16}{x^2 - 4 \cdot x + 84} \right] \quad (4.35)$$

(4.31) eşitliğinin logaritması alınarak lineerleştirildiğinde şu şekli alır:

$$\log g(\alpha) = \log \frac{A.E}{R.b} + \log P(x) \quad (4.36)$$

Bu yöntem,  $\log g(\alpha)$  ve  $\log P(x)$  fonksiyonlarının farkının sabit olması esasına dayanmaktadır.

$$B = \log \frac{A.E}{R.b} = \log g(\alpha) - \log P(x) \quad (4.37)$$

TG eğrisi üzerinde seçilen her iki nokta için, (4.37) eşitliğinde kullanılarak belirlenen “B” değerleri (4.38) ve (4.39) eşitliklerinde yerine konularak, standart sapma değerleri hesaplanabilmektedir.

$$\delta = \left[ \frac{\sum (B_i - \bar{B})^2}{M} \right]^{1/2} \quad (4.38)$$

$$D = \left[ \frac{\sum (B_i - \bar{B})^2}{M \cdot \bar{B}^2} \right]^{1/2} \quad (4.39)$$

$B_i$ : TG eğrisinin herhangi bir noktası için hesaplanan değer,

$\bar{B}$ :  $B_i$  değerlerinin aritmetik ortalaması,

$M$ : Kullanılan deneysel veri sayısıdır.

Bu yöntemde minimum standart sapma gösteren  $g(\alpha)$  fonksiyonu, tepkimenin kinetik modeli olarak kabul edilmekte ve aktivasyon enerjisi:

$$B = \log \frac{A.E}{R.b} \quad (4.40)$$

Frekans faktörü ise:

$$\log A = \bar{B} + \log(R.b) - \log E \quad (4.41)$$

Eşitliklerinden yararlanılarak hesaplanmaktadır.

#### **MacCallum-Tanner yöntemi[50]**

$$\log \left[ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1 - n} \right] = \log \left[ \frac{A.E}{b.R} \right] - 0.483 \cdot E^{0.435} - \frac{(0.449 + 0.217 \cdot E) \cdot 1000}{T} \quad (4.42)$$

Uygun “n” değeri seçilerek,  $1/T$ 'ye karşılık  $\log \left[ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1 - n)} \right]$  grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden “E”, kayımından ise  $\log A$  değeri hesaplanabilmektedir.

### Van Krevelen yöntemi [51]

Bu integral yöntem kullanılırken, TG analizi sonucu elde edilen tepkime eğrisine ait eğimin en yüksek noktasını ifade eden bir referans sıcaklık olarak ( $T_s$ ) tanımı yapılmıştır.

$$\ln \left[ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1-n} \right] = \ln \left[ \frac{A}{b} \cdot \left[ \frac{0.368}{T_s} \right]^{\frac{E}{RT_s}} \cdot \left[ \frac{E}{RT_s} \right]^{-1} \right] + \left[ \frac{E}{RT_s} + 1 \right] \cdot \ln T \quad (4.43)$$

Uygun “n” değeri seçilerek,  $\ln T$ 'ye karşılık  $\ln \left[ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1-n)} \right]$  grafiği çizildiğinde,

eğimi  $\left( \left[ \frac{E}{RT_s} \right] + 1 \right)$  ve kayımı  $\left( \ln \left[ \frac{A}{b} \cdot \left[ \frac{0.368}{T_s} \right]^{\frac{E}{RT_s}} \cdot \left[ \frac{E}{RT_s} \right]^{-1} \right) \right)$  olan bir doğru elde

edilmektedir.

### 4.2.2 ASEM (yarı ampirik model)

Daha öncede belirtildiği gibi, piroliz prosesinde ardı ardına meydana gelen tepkimelerin tümünü göz önünde bulunduran, çok sayıda kinetik model geliştirmek pratik olarak mümkün değildir. Bu zorluk, yarı-ampirik modeller kullanılarak aşılabilir. Green ve Feng [52,53] mısır küspesi kullanarak gerçekleştirdikleri piroliz çalışmalarında, zamandan bağımsız ASEM metodolojisini, piroliz verim datalarının organizasyonu için uygulamışlardır. Analitik yarı-ampirik model ile tüm ürünlerin verimi şu şekilde ifade edilmiştir.

$$Y(T) = W \cdot [L(T)]^p \cdot [F(T)]^q \quad (4.44)$$

$$L(T) = \frac{1}{1 + \exp Z}, \quad Z = \frac{T_0 - T}{D} \quad (4.45)$$

$$F(T) = 1 - L(T) = \frac{1}{1 + \exp X}, \quad X = -Z = \frac{T - T_0}{D} \quad (4.46)$$

### 4.2.3 Kinetik ve taşınım olayının tek bir tanecik için modellenmesi

Piroliz prosesinde sınıflandırmalardan birisi de kimyasal kinetiğin, taşınım olaylarıyla birleştirilmesidir. Fan ve çalışma arkadaşları, piroliz prosesi için bir tanecik içinde ısı ve kütle transferini içeren bir model geliştirmişlerdir [53].

Miyunami ve çalışma arkadaşları bahsedilen bu model üzerinde reaksiyon ısısının etkisini incelemişlerdir [54]. Bamford ve çalışma arkadaşları da oluşan bu modeli ısı oluşumu parametresini kapsayacak şekilde düzenlemişlerdir [55]. Kung ise dönüşüm ve değişken taşınım özelliklerini dikkate alarak modeli modifiye etmiştir [56]. Kansa ve arkadaşları katı içinde yer alan piroliz gazlarının hareketlerine ait olan momentum denklemini ilave etmiş ve deneysel veriler ile karşılaştırabilmeleri için ikincil reaksiyonların gerekli olduğunu vurgulamıştır [57].

Koufoponus ve çalışma arkadaşları sıcaklık ve dönüşümün doğrusal bir fonksiyonu olan ısı özellikler için ampirik bir model geliştirmişlerdir [58]. Biyokütle pirolizinde çok değişkenli fiziksel özelliklerinin etkisini tahmin edebilmek için kinetik, ısı ve kütle transferi etkilerini içeren taşınım modelinin gerekli olduğunu ileri sürmüştür. Larfeldt ve çalışma arkadaşları odun taneciği pirolizinde tanecik yapısının ve ısı transferinin etkisini inceleyen çalışmalar gerçekleştirmiştir [59]. Boutin ve çalışma arkadaşları selüloz peletlerinin flaş pirolizini incelemişlerdir [60]. Yukarıdaki tüm modellerde kütle ve enerji korunumu ile gözenekli ortamda yer alan katı, gaz fazlar dikkate alınmıştır. Bu modellerde katı tanecik (char) büzülmesi ele alınmamıştır. Katı taneciğe ait büzülme, pirolizi çeşitli şekillerde etkiler. Ortam özellikleri (gözeneklilik, geçirgenlik, yoğunluk, kütle difüzyonu, özgül ısı kapasitesi ve ısıl iletkenlik), katının (odun, char) kapladığı hacim ve taneciğin toplam hacmi sürekli olarak değişmektedir. Piroliz süresince oluşan kimyasal oluşum sonucu char yoğunluğu artar. Taneciğin sıcaklık profili, piroliz bölgesinin uzaklığı ile azalır. Ürün verimi char katmanının incilmesi ve ısınmasından etkilenir. Bryden ve Hagge, önce nem içeren odun pirolizinde büzülme olmayan tanecik modelini incelemişler, ardından nemsiz odun taneciklerin pirolizinde büzülmeyi de dikkate alarak söz konusu çalışmayı genişletmişlerdir [61]. Bu çalışmada, termal olarak ince bir piroliz rejimi için, piroliz işleminde büzülmenin ihmal edilebilir bir etkisi olduğunu gözlemlemişlerdir. Colomba di Blasi, büzülen biyokütle taneciğinde taşınım olaylarını incelemişlerdir [62]. Bellais ve arkadaşları odun taneciklerinin pirolizinde ve büzülmenin etkisini ve önemini simülasyon çalışmalarıyla vurgulamışlardır [63]. Babu ve Chaurasia'da büzülen biyokütle taneciğinin pirolizinde, ısı transferi ve kinetik mekanizmaları incelemişlerdir [64].

Odun taneciğinin pirolizinde, tanecik üzerinde kömür kok tabakası gelişir. Char'ın ısıl iletkenliği odundan düşük olduğu için bu tabakada ısı transferi, iç kısımlardaki

biyokütle taneciklerinin hızı için sınırlayıcı bir etki yapmaktadır. Larfeldt ve çalışma arkadaşlarına göre, iletkenlik sadece gaz fazı iletkenliğinin sıcaklıkla artışı ve gözeneklerdeki radyasyonun artışı ile artmaktadır [59]. Kömür kokunda gözenek boyut dağılımı için daha geniş bir bilgiye ihtiyaç duyulmaktadır. Mikro gözenek yapı odunun yapısına bağlıdır, ancak makro gözenek yapısı piroliz süresince ısıtma hızı, tanecik boyutu ve nem gibi hammadde ve piroliz işlem özelliklerine bağlıdır.





## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1 Aktif Karbon Üretimi İçin Seçilen Hammaddenin Özellikleri

Aktif karbon üretimi için hammadde olarak Tunçbilek linyiti seçilmiştir. Linyit numunesinin kısa analizi (nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon) sonuçları ve BET yüzey alanı değeri Çizelge 5.1’de verilmiştir. Aktif karbon üretimi için Linyit örneğine ait iki farklı tane boyut aralığı (1700-700 µm ve 150-100 µm) seçilmiştir.

**Çizelge 5.1 :** Tunçbilek linyitinin kısa analizi ve BET yüzey alanı.

Numune	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
Tunçbilek linyiti	15.42	34.11	35.61	14.86	13.77

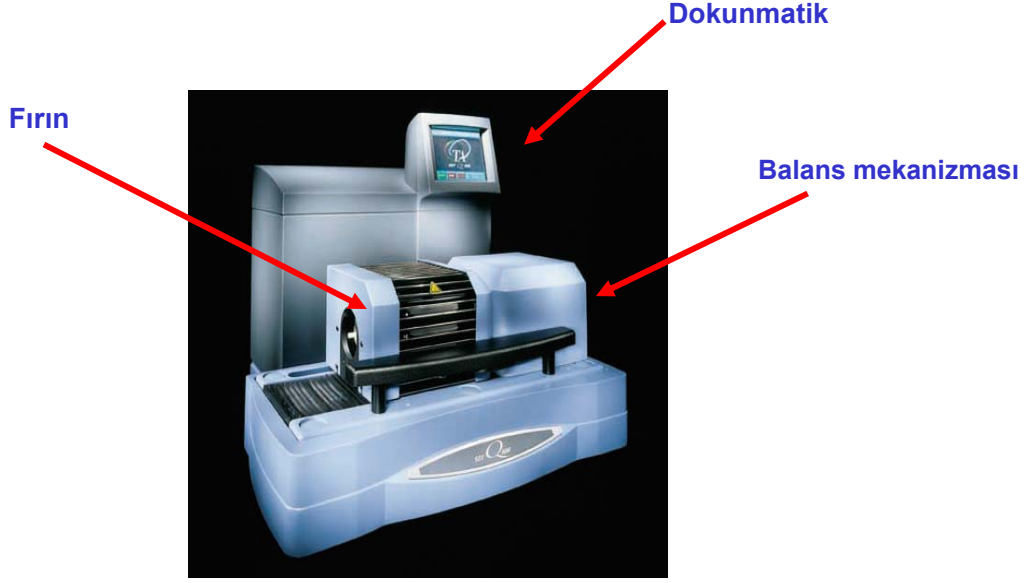
### 5.2 Aktif Karbon Üretimi Amacıyla TG Cihazında Gerçekleştirilen Deneyler

Fiziksel ve kimyasal aktivasyon deneyleri termogravimetrik (TG) analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. TG cihazı TA firmasının Q600 SDT modelidir. Cihazın en yüksek çalışma sıcaklığı 1500°C’dir. Sıcaklık ölçümünün yapıldığı ısıl çift Pt-Rh alaşımıdır. Cihazda aynı anda iki numune ile çalışmak mümkündür.

TG cihazı çeşitli gaz atmosferlerinde çalışabilecek şekilde tasarlanmıştır. Kullanılabilecek en yüksek gaz hızı 50ml/dk’dır. Gerektiğinde 7 Pa 0.05 Torr’a kadar vakum altında çalışmak da olasıdır.

Isıtma hızı 0.1 ile 100°C/dk arasında değişmektedir. Analiz için kullanılabilecek madde miktarı en fazla 200 mg ve ağırlık hassasiyeti 0.1 mg’dır. TG sistemi Şekil 5.1’de görülmektedir.

Aktif karbon üretimine etki eden parametreleri inceleyebilmek için deneyler fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemlerine göre farklı gaz atmosferlerinde, farklı sıcaklıklarda ve ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak kütle kayıpları kaydedilmiştir.



Şekil 5.1 : TG sistemi.

### 5.2.1 Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon iki aşamada gerçekleşmektedir. Numune önce karbonize edilmekte, daha sonra aktifleyici bir madde kullanılarak aktivasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Fiziksel aktivasyona etki eden parametreleri incelemek amacıyla deneylerde 60 mg numune ve aktifleyici madde olarak karbon dioksit ( $\text{CO}_2$ ) gazı kullanılmıştır. Literatürde gerçekleştirilen ve daha önce yapılan çalışmalar göz önünde bulundurularak karbonizasyon süresi olarak 1 saat, aktivasyon süresi olarak 3 saat seçilmiştir. Karbonizasyon aşamasında inert gaz olarak azot ( $\text{N}_2$ ) gazı kullanılmış, karbonizasyon sıcaklığı olarak  $800^\circ\text{C}$  seçilmiş ve farklı gaz akış hızının ( $15 \text{ cm}^3/\text{dk}$  ve  $40 \text{ cm}^3/\text{dk}$ ), ısıtma hızının ( $10^\circ\text{C}/\text{dk}$  ve  $30^\circ\text{C}/\text{dk}$ ) karbonizasyona olan etkileri incelenmiştir. Sıcaklık  $800^\circ\text{C}$ 'ye ulaştığında 1 saat bu sıcaklıkta beklenmiştir. Daha sonra azot gazı sistemden çekilmiş, aktifleyici madde olarak  $40 \text{ cm}^3/\text{dk}$  gaz akış hızına sahip karbon dioksit sisteme beslenmiş ve  $950^\circ\text{C}$  sıcaklığa çıkılarak 3 saat süre ile aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Fiziksel aktivasyon deneyleri ayrıca, karbonizasyon aşamasında  $\text{N}_2$  gazı yerine  $\text{CO}_2$  gazı kullanılarak da gerçekleştirilmiştir.  $800^\circ\text{C}$  sıcaklığa  $30^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızı ile çıkılmış, 1 saat bu sıcaklıkta beklenmiş, daha sonra  $950^\circ\text{C}$  sıcaklığa çıkılmış, 3 saat bu sıcaklıkta beklenerek fiziksel aktivasyon tamamlanmıştır.

Karbonizasyon aşaması fiziksel aktivasyonda numunenin temel gözenek yapısının oluştuğu önemli bir aşamadır ve aktif karbon üretim prosesinin tasarımında önemli rol oynar. Bu nedenle; sıcaklık (T) (500°C, 650°C ve 800°C), farklı gaz atmosferi (FG) (N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>), ısıtma hızı (IH) (10°C/dk ve 30°C/dk) ve süre (t) (1 saat ve 2 saat) gibi parametrelerin karbonizasyon prosesine olan etkileri incelenmiştir. Karbonizasyon ve fiziksel aktivasyon koşullarına bağlı olarak elde edilen termogravimetrik analiz sonuçları (numunelerin kütle kayıpları) Çizelge 5.2’de verilmiştir.

**Çizelge 5.2 :** Karbonizasyon ve fiziksel aktivasyon koşullarına bağlı olarak numunelerin kütle kayıpları.

Numune	Karbonizasyon + Aktivasyon Koşulları (T / IH / G / GH / t + T / G / GH / t)	Kütle Kaybı (%)
AK1 (p)	800 /30 / N <sub>2</sub> /15 /1 + 950 / CO <sub>2</sub> /15 /3	73.66
AK2 (p)	800 /30 /N <sub>2</sub> /40 /1 + 950 /CO <sub>2</sub> /40 /3	83.27
AK3 (p)	800 /10 /N <sub>2</sub> /40 /1 + 950 / CO <sub>2</sub> /40 /3	83.73
AK4 (g)	800 /30 /N <sub>2</sub> /40 /1 + 950 / CO <sub>2</sub> /40 /3	81.24
AK5 (g)	800 /30 /CO <sub>2</sub> /40 /1 + 950 /CO <sub>2</sub> /40 /3	87.48
AK6 (g)	950 /30 /CO <sub>2</sub> /40 /3	87.89
AK7 (g)	500 /30 /CO <sub>2</sub> /40 /2	31.9
AK8 (g)	650 /30 /CO <sub>2</sub> /40 /2	32.89
AK9 (g)	500 /30 /N <sub>2</sub> /40 /2	36.33
AK10 (g)	650 /30 /N <sub>2</sub> /40 /2	36.5

### 5.2.2 Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon ise tek aşamada gerçekleşmektedir. Hammadde, kimyasal bir malzeme ile karıştırılarak ve karbonizasyon prosesine tabi tutularak aktive edilmektedir. Kimyasal aktivasyon deneylerinde, aktifleyici madde olarak çinko klorür (ZnCl<sub>2</sub>) kullanılmış, aktivasyon süresi 2 saat olarak seçilmiştir. Tunçbilek linyiti ZnCl<sub>2</sub> ile karıştırılarak kimyasal aktivasyon işlemine tabii tutulmuş, linyit/ZnCl<sub>2</sub> oranı (ağırlıkça) (L/K) (1/0.5 ve 1/1), sıcaklık (500°C, 650°C ve 800°C), karbonizasyon gaz atmosferi (N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>) gibi parametrelerin aktivasyona olan etkileri incelenmiştir. Kimyasal aktivasyon koşullarına bağlı olarak elde edilen termogravimetrik analiz sonuçları (numunelerin kütle kayıpları) Çizelge 5.3’de verilmiştir.

**Çizelge 5.3 :** Kimyasal aktivasyon koşullarına bağlı olarak numunelerin kütle kayıpları.

Numune	Kimyasal aktivasyon koşulları (T / AO /IH/G / GH / t )	Kütle kaybı (%)
AK11	500 /1:1 /30 /N <sub>2</sub> /40 /2	58.33
AK12	650 /1:1 /30 /N <sub>2</sub> /40 /2	63.61
AK13	800 /1:1 /30 /N <sub>2</sub> /40 /2	64.33
AK14	500 /1:1 /30 /CO <sub>2</sub> /40 /2	61.99
AK15	650 /1:1 /30 /CO <sub>2</sub> /40 /2	63.43
AK16	800 /1:1 /30 /CO <sub>2</sub> /40 /2	81.94
AK17	800 / 1:0.5 /30 /N <sub>2</sub> /40 /2	54.45

Ayrıca, fiziksel aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbon (FAC) numunesine de kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmış, sıcaklık (500°C, 650°C ve 800°C) ve linyit/ZnCl<sub>2</sub> oranı (1/0.5, 1/1 ve 1/2) gibi parametrelerin aktivasyona etkileri incelenmiştir. Kimyasal aktivasyon koşullarına bağlı olarak elde edilen termogravimetrik analiz sonuçları (numunelerin kütle kayıpları) Çizelge 5.4’de verilmiştir.

**Çizelge 5.4 :** Kimyasal aktivasyon koşullarına bağlı olarak FAC numunelerinin kütle kayıpları.

Numune	Kimyasal aktivasyon koşulları (T / AO /IH/G / GH / t )	Kütle kaybı (%)
AK18	800 /1:0.5 / 30/ N <sub>2</sub> / 40 / 2	45.75
AK19	800 / 1:1 / 30 / N <sub>2</sub> / 40 / 2	56.72
AK20	800 / 1:2 / 30 / N <sub>2</sub> / 40 / 2	72.03
AK21	500 / 1:1 / 30 / N <sub>2</sub> / 40 / 2	51.19
AK22	650 / 1:1 / 30 / N <sub>2</sub> / 40 / 2	56.87
AK23	800 /30 /N <sub>2</sub> /40 /2	14.95
AK24	650 /30 /N <sub>2</sub> /40 /2	16.06
AK25	500 /30 /N <sub>2</sub> /40 /2	18.33

### 5.3 Sonuçlar ve Değerlendirme

Hammadde olarak Tunçbilek linyitinin seçildiği, fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri uygulanarak aktif karbon üretimi ile ilgili bu çalışmada, aktivasyon işlemine ortam sıcaklığının, Tunçbilek linyitinin tane boyutunun, hammadde/ZnCl<sub>2</sub> impregnasyon oranının ve aktivasyon işleminde kullanılan farklı gaz ortamlarının ve gaz akış hızlarının etkileri termogravimetri cihazında analiz edilerek incelenmiştir. Bunun yanı sıra, aktif karbon üretiminde temel gözenek yapısının oluştuğu

karbonizasyon aşamasının kinetiği araştırılmış ve uygun modeller belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler, mevcut hammadde ve aktive edici kimyasal madde kullanılarak belirli özelliklere sahip ürün geliştirilmesi istendiğinde, hangi parametreler değiştirilerek sonuca varılabileceği konusunda bir yön gösterecektir.

### **5.3.1 Fiziksel aktivasyon (karbonizasyon + aktivasyon) sonuçlarının değerlendirilmesi**

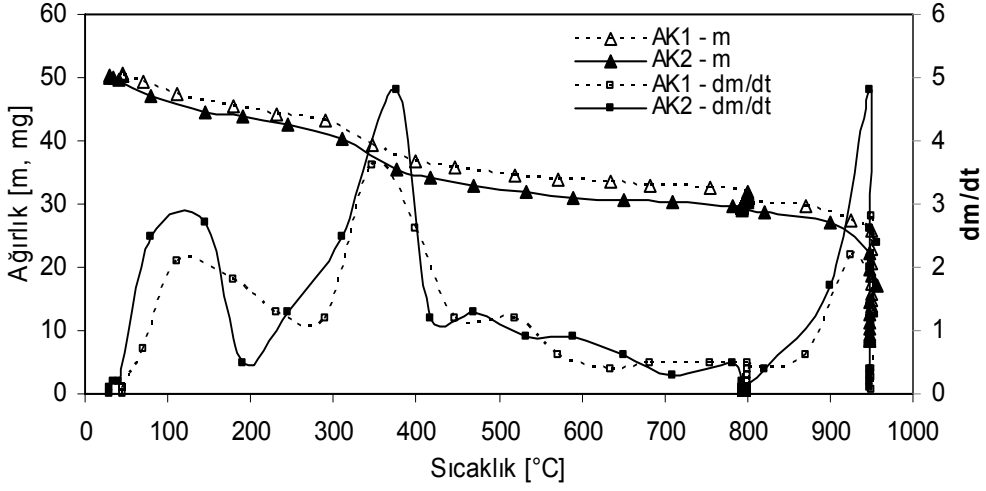
Gaz akış hızı, ısıtma hızı ve tane boyutu etkileri karbonizasyon ve fiziksel aktivasyonun ardı ardına yürütüldüğü iki aşamalı prosesle incelenirken, sıcaklığın etkisi yalnızca karbonizasyonun ele alındığı tek basamaklı işlemde incelenmiştir.

#### **5.3.1.1 Gaz akış hızı etkisi**

Fiziksel aktivasyon, karbonizasyon ve aktivasyon olmak üzere iki kademe gerçekleşmektedir. Karbonizasyon kademesinde N<sub>2</sub> gazı, aktivasyon kademesinde ise CO<sub>2</sub> gazı kullanılmıştır. Tunçbilek linyiti, 30°C/dak ısıtma hızıyla 800°C'ye ısıtılarak karbonize edilmiş ve bu sıcaklıkta 1 saat beklenmiştir. Daha sonra 950°C'ye ısıtılmış ve 3 saat süre ile fiziksel aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Gaz akış hızının etkisi, N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazlarının iki farklı akış hızı (15 ve 40 cm<sup>3</sup>/dk) için incelenmiştir (AK1 ve AK2). Fiziksel aktivasyonda söz konusu iki farklı gaz akış hızının % kütle kaybına olan etkileri Şekil 5.2'de görülmektedir. Gaz akış hızının artmasıyla kütle kaybı da artmaktadır. 15 cm<sup>3</sup>/dk gaz akış hızıyla yürütülen fiziksel aktivasyonda kütle kaybı %73.66 iken, 40 cm<sup>3</sup>/dk gaz akış hızıyla yürütülen fiziksel aktivasyonda ise kütle kaybı %83.27 olarak bulunmuştur. Maksimum pik sıcaklığı (DTG eğrilerinden belirlenen ve ağırlık değişiminin en yüksek olduğu andaki sıcaklık) gaz akış hızı arttıkça artmıştır.

Literatürde yapılan benzer çalışmalarda ise % kütle kaybının gaz akış hızından etkilenmediği gözlemlenmiştir[65, 66]. Bu farklılık doğaldır, çünkü 25 mg gibi az bir numunenin kullanıldığı termogravimetrik analizlerde, 40 cm<sup>3</sup>/dk debideki N<sub>2</sub> gazı gaz fazda oluşan dış ısı ve kütle transferinden kaynaklanan potansiyel farkı azaltmak için yeterlidir. Dolayısıyla bu akış değerinin üzerinde, gaz akış hızının etkisi ortadan kalkmaktadır[65]. CO<sub>2</sub> gaz akış hızı arttırıldığında ise karbon-CO<sub>2</sub> reaksiyonu gelişerek kütle kaybında (%) artışa neden olur. Ancak 100 cm<sup>3</sup>/dk ve üzerindeki tüm

gaz akış hızları reaksiyon gerçekleşmesi için yeterli olduğundan, gaz akış hızının artmasıyla, % kütle kaybı hemen hemen aynı kalmaktadır [67].



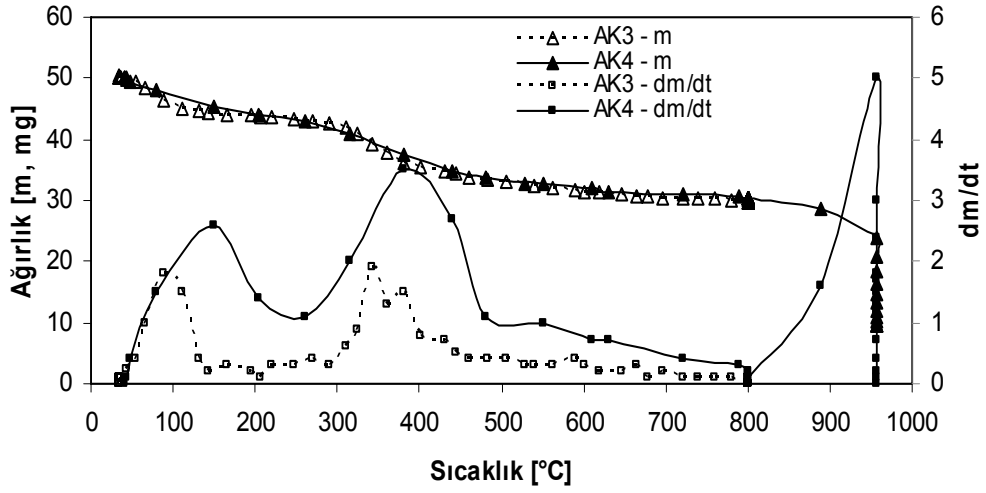
Şekil 5.2 : Gaz akış hızının fiziksel aktivasyona etkisi.

### 5.3.1.2 Isıtma hızı etkisi

Fiziksel aktivasyonda istenilen sıcaklıklara ulaşabilmek için ısıtma iki farklı hızda (10 ve 30°C/dk) gerçekleştirilmiştir (AK3 ve AK4). Isıtma hızının fiziksel aktivasyona etkisi Şekil 5.3'de verilmiştir. 10°C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilen fiziksel aktivasyonda, kütle kaybı %83.73 olup, 30°C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilende %81.24 olarak bulunmuştur. Isıtma hızının ihmal edilebilir bir etkisi olduğu açıkça görülmektedir. Maksimum pik sıcaklığı ise ısıtma hızının artması ile yükselmiştir.

Yang ve arkadaşlarının [65] palmye yağı atıklarıyla gerçekleştirdikleri piroliz işleminde, ısıtma hızının 0.1°C/dk değerinden 100°C/dk değerine çıkarılması ile % kütle kaybının düştüğünü gözlemlemişlerdir. Bu düşüş, ısıtma hızı arttığında ısı aktarımının daha hızlı olması ve temas süresinin kısılmasıyla açıklanabilir[67]. Shao ve çalışma arkadaşlarının [68] sulu kanalizasyon çamuru ile azot atmosferinde gerçekleştirdikleri pirolizde ise, ısıtma hızının etkisi 5, 10, 20°C/dk olan üç farklı değerde incelenmiş, ısıtma hızının artmasıyla % kütle kaybının arttığı belirtilmiş ve bu artış uçucu bileşenlerin kottan ayrılma hızının yükselmesi ile açıklanmıştır.

Literatürde yapılan benzer çalışmalarda, ısıtma hızının artmasıyla maksimum pik sıcaklığın yükseldiği gözlemlenmiştir[68, 69].

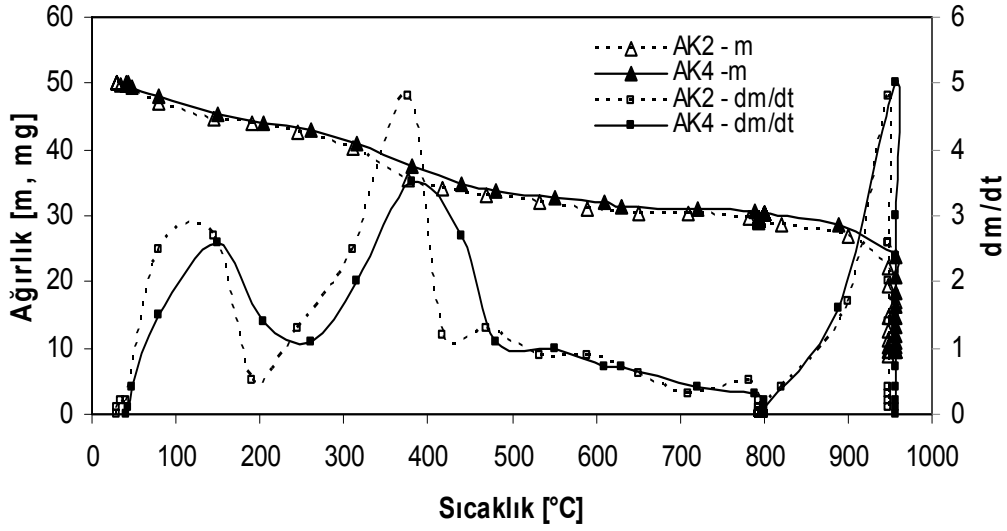


Şekil 5.3 : Isıtma hızının fiziksel aktivasyona etkisi.

### 5.3.1.3 Tane boyutu etkisi

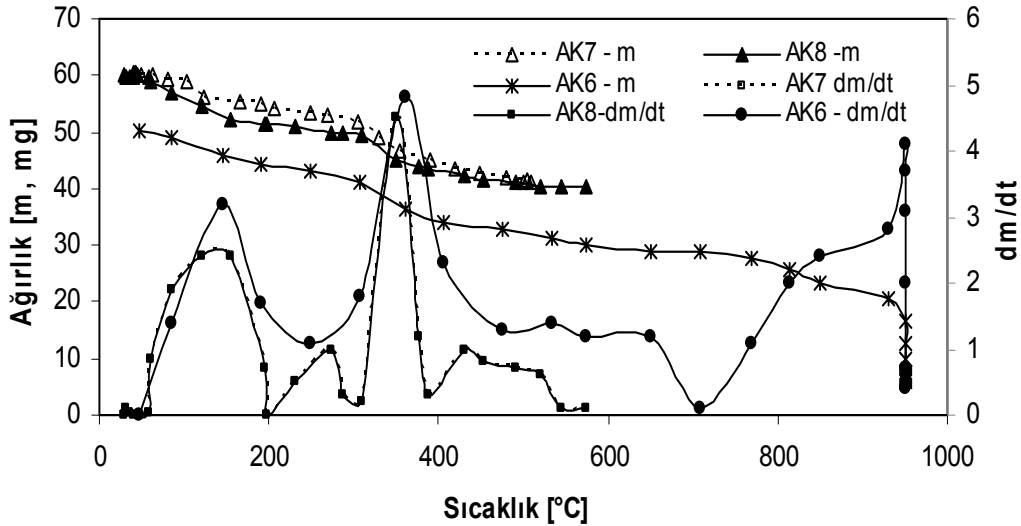
Fiziksel aktivasyonda tane boyutunun etkisini incelemek amacıyla iki farklı tane boyut aralığına sahip (1700-700  $\mu\text{m}$  ve 150-100  $\mu\text{m}$ ) linyit kullanılmış (AK4 ve AK2) ve elde edilen veriler Şekil 5.4'de görülmektedir. Tane boyutu 1700-700  $\mu\text{m}$ 'den 150-100  $\mu\text{m}$ 'e düşürüldüğünde kütle kaybı %81.24'den %83.27'ye ihmal edilebilir bir artış göstermiştir. Ayrıca maksimum pik sıcaklıklarının da bu değişimden etkilenmediği belirlenmiştir.

Aranda ve çalışma arkadaşlarının [66] boyutu küçültülmüş lastik parçalarının piroliziyle elde edilen karbon karasıyla, Yang ve çalışma arkadaşlarının [65] da palmye yağı atıklarıyla gerçekleştirdikleri piroliz çalışmalarında benzer sonuçlara ulaşılmıştır.



Şekil 5.4 : Linyit tane boyutunun fiziksel aktivasyona etkisi.

Tunçbilek linyiti ve CO<sub>2</sub> gazı kullanılarak karbonizasyon işlemi gerçekleştirildiğinde, sıcaklığın etkisi üç farklı sıcaklık (500°C, 650°C ve 950°C) için incelenmiştir (AK7, AK8 ve AK6). Elde edilen veriler Şekil 5.5’de görülmektedir. Sıcaklık 500°C iken kütle kaybı %31.9, sıcaklık 650°C’ye çıkarıldığında kütle kaybı %32.89 olmuştur. Sıcaklık 950°C’ye çıkarılarak gerçekleştirilen karbonizasyonda ise kütle kaybı %87.89’a yükselmiştir.



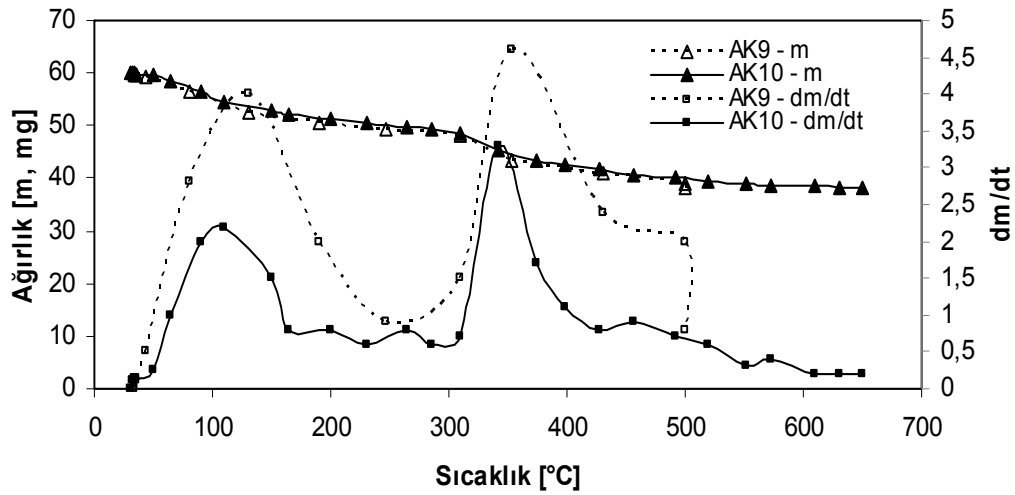
Şekil 5.5 : Sıcaklığın CO<sub>2</sub> ortamında gerçekleştirilen karbonizasyona etkisi.

Görüldüğü gibi CO<sub>2</sub> gazı ile karbonizasyonda, düşük sıcaklıklarda % kütle kaybı artışı önemsiz olsa da, yüksek sıcaklıklarda çok büyük bir artış göstermektedir. Bunun nedeni şu şekilde açıklanabilir; karbon-CO<sub>2</sub> reaksiyonu 600°C dolaylarında



başlarsa da, reaksiyon 800°C ve üzerindeki sıcaklıklarda etkili olmaktadır. Sonuç olarak çok daha büyük miktarda uçucu bileşen koktan ayrılmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla, maksimum pik sıcaklıkları da artmıştır.

Tez çalışmasında, N<sub>2</sub> gazı kullanılarak sıcaklığın karbonizasyona etkisi de incelenmiş (AK9 ve AK10) ve elde edilen veriler Şekil 5.6'da verilmiştir. 500°C'de gerçekleştirilen karbonizasyonda kütle kaybı %36.33 iken, sıcaklık 650°C'ye çıkarıldığında kütle kaybı %36.5 olarak bulunmuştur. Sıcaklıktaki artış, kütle kaybında değişime neden olmamıştır. Maksimum pik sıcaklığında ise hafif bir düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 5.6 : Sıcaklığın N<sub>2</sub> ortamında gerçekleştirilen karbonizasyona etkisi.

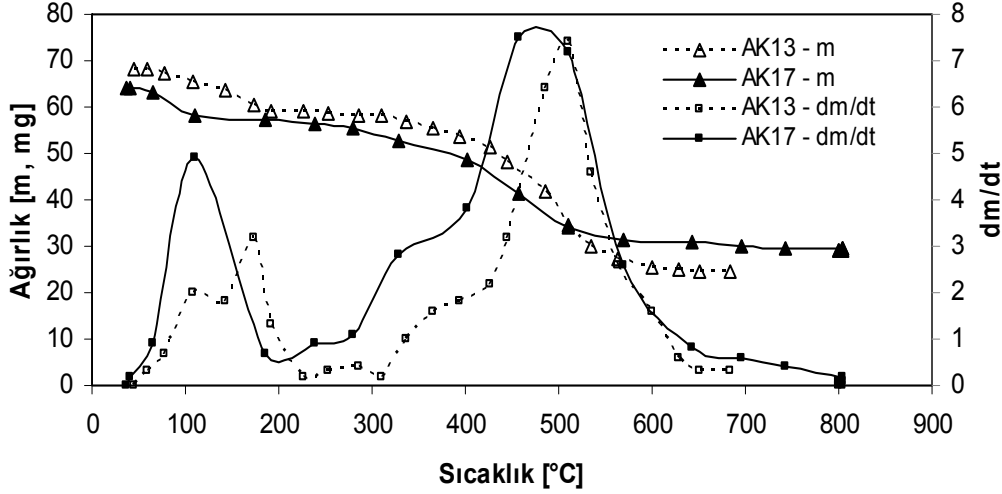
500°C ve 650°C'de N<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleşen karbonizasyonda kütle kaybı, CO<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirilen karbonizasyondaki kütle kaybına oranla daha yüksektir. Bunun nedeni ise daha öncede belirtildiği gibi karbon-CO<sub>2</sub> reaksiyonunun yüksek sıcaklıklarda etkili olmasıdır. Palmiye yağı atıklarıyla gerçekleştirdikleri piroliz çalışmalarında benzer sonuçlara ulaşılmıştır.

### 5.3.2 Kimyasal aktivasyon sonuçlarının değerlendirilmesi

Aktifleyici madde olarak çinko klorür (ZnCl<sub>2</sub>) kullanılarak kimyasal aktivasyon gerçekleştirilmiş, linyit/ZnCl<sub>2</sub> oranı ve sıcaklık gibi parametrelerin aktivasyona etkileri incelenmiştir

### 5.3.2.1 Linyit/ZnCl<sub>2</sub> ağırlık oranı etkisi

Kimyasal aktivasyona linyit/ZnCl<sub>2</sub> oranı etkisini incelemek amacıyla, 800°C’de N<sub>2</sub> atmosferinde iki farklı ağırlık oranı (1/0.5 ve 1/1) için deneyler gerçekleştirilmiştir (AK17 ve AK13). Elde edilen veriler Şekil 5.7’de verilmiştir. 1/0.5 oranı için kütle kaybı %54.45 iken, 1/1 oranı için kütle kaybı %64.33 olarak bulunmuştur. İmpregne edilmiş ZnCl<sub>2</sub> oranı arttıkça % kütle kaybı ve maksimum pik sıcaklık yükselmiştir.



Şekil 5.7 : Linyit/ZnCl<sub>2</sub> oranının kimyasal aktivasyona etkisi.

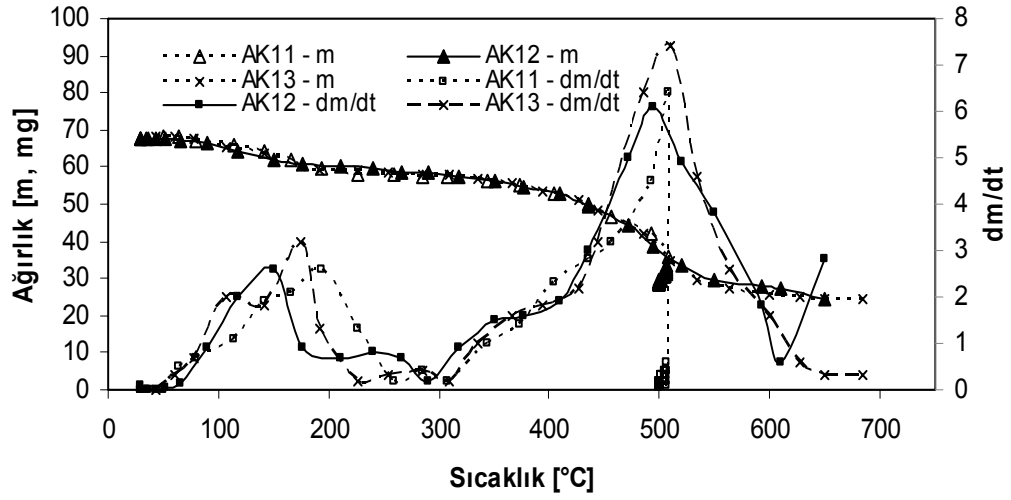
Li ve çalışma arkadaşlarının [70] ZnCl<sub>2</sub> ile gerçekleştirdikleri kimyasal aktivasyonda sadece suyun gerekli olduğu, basit bir işlemle ZnCl<sub>2</sub> geri kazanılarak hem madde tasarrufu sağlandığı hem de çinko bileşiklerinin çevreye vereceği zararlı etkilerin minimize edildiği ve bu nedenle ZnCl<sub>2</sub>’ün uygun kimyasal aktifleyici bir madde olduğu belirtilmiştir.

Ioannidou ve Zabaniatou’nun [43] gerçekleştirdikleri çalışmada ise kimyasal aktivasyonda impregne edilerek kullanılacak diğer bileşikler incelenmiş ve bu bileşikler KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> olarak tespit edilmiştir.

### 5.3.2.2 Sıcaklık etkisi

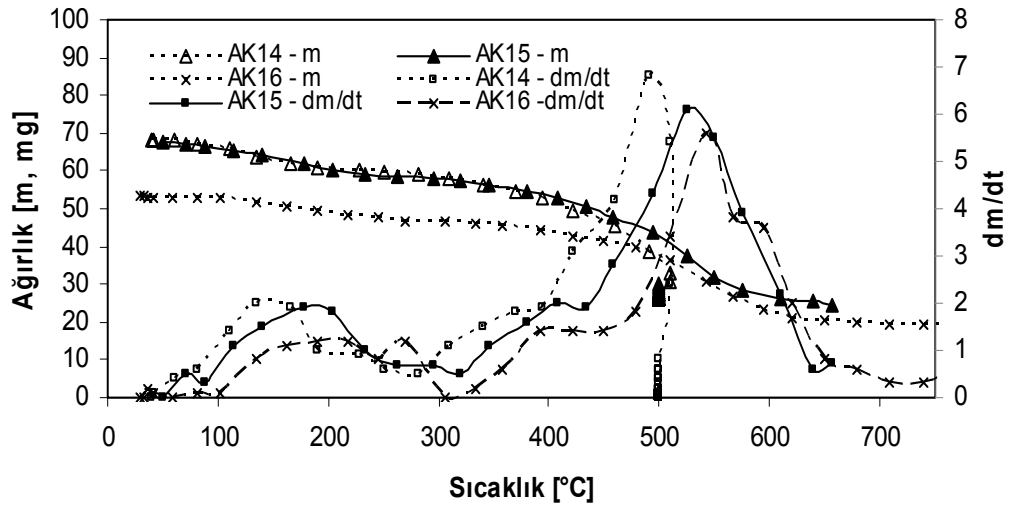
Kimyasal aktivasyonda sıcaklığın % kütle kaybına etkisi, N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazları kullanılarak incelenmiştir. N<sub>2</sub> gazının kullanıldığı aktivasyonda; sıcaklığın etkisi incelenirken 1/1 linyit/ZnCl<sub>2</sub> oranı için üç farklı sıcaklıkta (500°C, 650°C ve 800°C) deneyler gerçekleştirilmiştir (AK11, AK12 ve AK13). Elde edilen veriler Şekil 5.8’de görülmektedir. 500°C’de kütle kaybı %58.33 iken, 650°C’de %63.61 ve

800°C’de ise %64.33 olarak tespit edilmiştir. Aktivasyon sıcaklığı arttığında, % kütle kaybı ve maksimum pik sıcaklığı da yükselmiştir.



Şekil 5.8 : Sıcaklığın kimyasal aktivasyona etkisi (N<sub>2</sub> atmosferi).

CO<sub>2</sub> kullanılan aktivasyonda ise sıcaklık etkisi, 1/1 linyit/ZnCl<sub>2</sub> oranı için üç farklı sıcaklıkta (500°C, 650°C, ve 800°C) incelenmiştir (AK14, AK15 ve AK16). 500°C’de kütle kaybı %61.99 iken, 650°C’de %63.43 ve 800°C’de ise %81.94 olarak bulunmuştur. CO<sub>2</sub> atmosferi altında sıcaklığın kimyasal aktivasyona etkisi Şekil 5.9’de görülmektedir.



Şekil 5.9 : Sıcaklığın kimyasal aktivasyona etkisi (CO<sub>2</sub> atmosferi).

CO<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirilen kimyasal aktivasyonda olduğu gibi, N<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirilen kimyasal aktivasyonda da, sıcaklık artırıldığında, % kütle kaybı ve maksimum pik sıcaklığı yükselmiştir. Ancak sıcaklık 800°C’ye

çıkarıldığında CO<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleşen kimyasal aktivasyon sonucu ulaşılan % kütle kaybı çok daha yüksek olmaktadır. Bu sıcaklıkta gerçekleştirilen kimyasal aktivasyonda maksimum pik sıcaklığı, CO<sub>2</sub> için daha yüksek olmaktadır. Bunun nedeni fiziksel aktivasyonda da geçerli olan, CO<sub>2</sub> için çok daha yüksek % kütle kaybına neden olan ve yüksek sıcaklıklarda etkisi artan karbon-CO<sub>2</sub> reaksiyonudur.

Farklı koşullarda gerçekleştirilmiş fiziksel ve kimyasal aktivasyon sonuçları karşılaştırıldığında; genellikle kimyasal aktivasyonda daha düşük % kütle kaybı gerçekleşmekte ve daha yüksek maksimum pik sıcaklıkları gözlenmektedir.

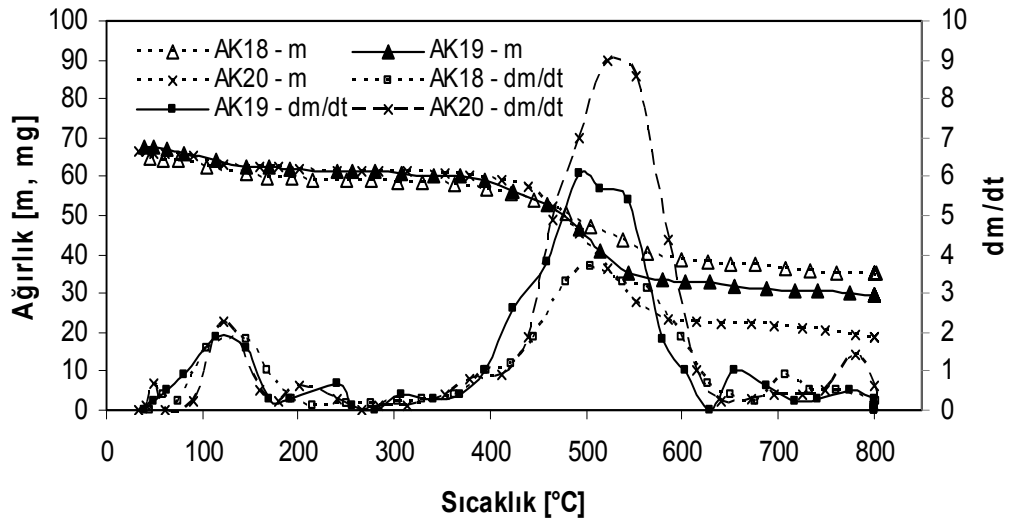
Rosas ve çalışma arkadaşlarının [71], H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile gerçekleştirdikleri kimyasal aktivasyonda sıcaklığın aktivasyona etkisi incelenmiştir. Son ürün ağırlığının, başlangıç ağırlığa oranını ifade eden verim, % kütle kaybıyla ters orantı göstermiştir. Söz konusu çalışmada, verim aktivasyon sıcaklığının artmasıyla düşmektedir. 200°C'nin altındaki sıcaklıklarda, kütle kaybı miktarı oldukça düşüktür. Bunun nedeni, söz konusu düşük sıcaklıklarda yalnızca nemin açığa çıkmasıdır. Sıcaklık 200°C ve 500°C arasındayken kütle kaybı çok büyük artış göstermektedir. Çünkü bu sıcaklıklarda büyük yapıli biyopolimerler açığa çıkmaktadır. Sıcaklık 500°C üzerine çıktığında ise daha kararlı uçucu maddelerin açığa çıkması söz konusu olduğundan, kütle kaybı düşmektedir.

### **5.3.3 Fiziksel aktivasyon + kimyasal aktivasyon sonuçlarının değerlendirilmesi**

Fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbon (FAC) numunesine kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmış, FAC/ZnCl<sub>2</sub> oranı ve sıcaklık gibi parametrelerin aktivasyona etkisi incelenmiştir.

#### **5.3.3.1 FAC/ZnCl<sub>2</sub> ağırlık oranı etkisi**

Fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbona uygulanan kimyasal aktivasyon deneylerinde, 800°C'de farklı ZnCl<sub>2</sub> impregnasyon oranları (1/0.5, 1/1, 1/2) kullanılmıştır (AK18, AK19 ve AK20). Elde edilen veriler Şekil 5.10'da görülmektedir. ZnCl<sub>2</sub>/FAC oranı 1/0.5 olduğunda kütle kaybı %45.75, 1/1 olduğunda %56.72 ve 1/2 olduğunda ise %72.03 olarak bulunmuştur.



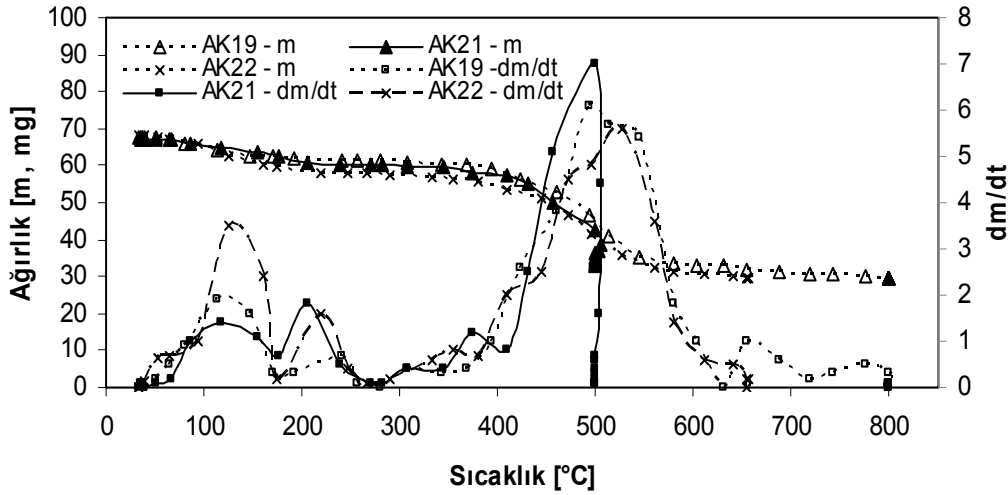
**Şekil 5.10 :** FAC/ZnCl<sub>2</sub> ağırlık oranının kimyasal aktivasyona etkisi.

Görüldüğü gibi FAC/ZnCl<sub>2</sub> oranı arttıkça, % kütle kaybı da yükselmektedir. Ancak FAC/ZnCl<sub>2</sub> oranı arttıkça, maksimum pik sıcaklığındaki artış, ağırlık kayıplarında gözlenen kadar dikkate değer bir artış değildir.

### 5.3.3.2 Sıcaklık etkisi

Sıcaklık etkisi ise, FAC/ZnCl<sub>2</sub> oranı 1/1 seçilerek N<sub>2</sub> atmosferinde üç farklı sıcaklık (500°C, 650°C ve 800°C) için incelenmiştir (AK21, AK22 ve AK19). Elde edilen veriler Şekil 5. 11'de görülmektedir. 500°C'de kütle kaybı % 51.19 iken, 650°C'de %56.87 ve 800°C'de ise %56.72 olarak bulunmuştur. 650°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda % kütle kaybı değişmemiştir. Sıcaklığın artmasıyla maksimum pik sıcaklıklarında ise genel olarak bir artış gözlenmiştir.

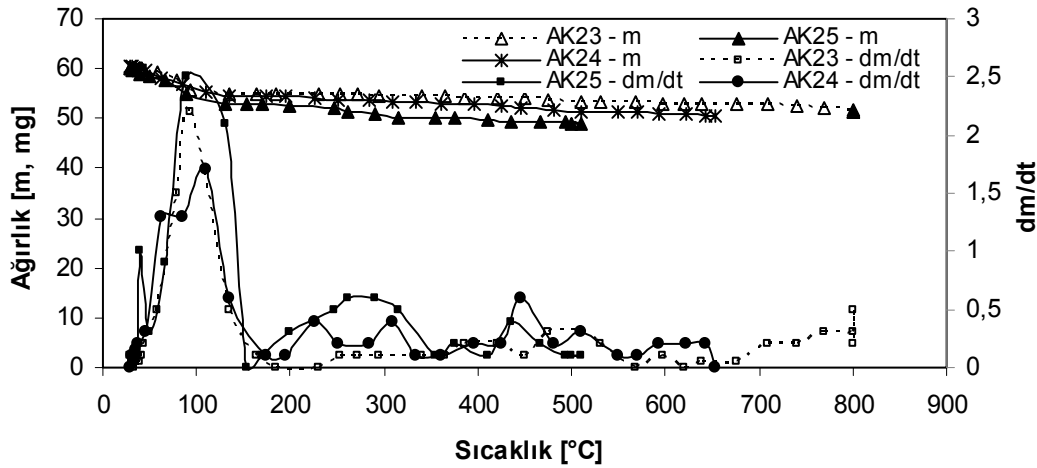
Fiziksel aktif karbon numunesine kimyasal aktivasyon uygulandığında meydana gelen kütle kaybı ile linyit numunesine uygulanan kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen kütle kayıpları karşılaştırıldıklarında, FAC numunelerinde meydana gelen kütle kaybı daha düşüktür. Bunun nedeni, fiziksel aktivasyon sırasında yapıdan uçucu maddelerin uzaklaştırılmış olmasıdır.



Şekil 5.11 : Sıcaklığın kimyasal aktivasyona etkisi.

### 5.3.4 Fiziksel aktivasyon+ karbonizasyon sonuçlarının değerlendirilmesi

FAC numunesine sadece karbonizasyon işlemi uygulanmış ve sıcaklığın karbonizasyona etkisi incelenmiştir. Bu amaçla üç farklı sıcaklık (500°C, 650°C ve 800°C) seçilmiştir (AK25, AK24 ve AK23). Elde edilen veriler Şekil 5.12’de görülmektedir. 500°C’de kütle kaybı % 18.33, 650°C’de % 16.06 ve 800°C’de % 14.95 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.12 : Sıcaklığın karbonizasyona etkisi.

Beklenildiği gibi kütle kayıplarında sıcaklığa bağlı artış gözlenmemiştir ve % kütle kaybı değerleri oldukça düşüktür. Bu da kimyasal aktivasyon öncesi fiziksel aktivasyonun etkisini göstermektedir ve kimyasal aktivasyon öncesi fiziksel aktivasyon uygulamasının gerekli olmadığını vurgulamaktadır.

#### 5.4 Karbonizasyon TG eğrilerinden elde edilen kinetik sonuçların değerlendirilmesi

Aktif karbon üretiminde karbonizasyonun önemi büyüktür. Fiziksel aktivasyon; karbonizasyon ve aktivasyon olmak üzere iki ayrı aşamada gerçekleşirken, kimyasal aktivasyon kimyasal bir madde ile hammaddenin karbonizasyonu ile tek aşamada gerçekleşmektedir. Her iki üretim yönteminde de karbonizasyon aşaması vardır. Çizelge 5.5 ve 5.6'da belirtilen koşullarda karbonizasyonu gerçekleştirilen numunelerin karbonizasyon kinetiği 4. Bölümde açıklanmış olan yöntemlerden beş tanesi uygulanarak incelenmiştir:

1. Coats-Redfern
2. Horowitz-Metzger
3. Dharwadkar-Karkhanavala
4. Mac Callum Taner
5. Van Krevelen

Bu yöntemlerde kullanılan eşitliklerde farklı reaksiyon mertebeleri ( $n=0, 1, 1/3, 1/2, 2/3, 2$  ve  $3$ ) için kinetik hesaplamalar POLYMATH programı ile gerçekleştirilmiş ve lineerleştirilmiş eşitliklerdeki katsayılardan yararlanılarak tepkime aktivasyon enerjisi "E" ve frekans çarpanı "A" hesaplanmıştır. Her bir tepkime mertebesi için korelasyon katsayıları incelenmiş ve en yüksek katsayıyı veren tepkime kinetik modeli olarak seçilmiştir.

**Çizelge 5.5** : Fiziksel aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunelerinin karbonizasyon aşamasında kinetik parametrelerin belirlendiği deney koşulları.

Numune	Karbonizasyon + Aktivasyon Koşulları (T / IH / G / GH / t + T / G / GH / t)
AK4 (g)	800 / 30 / N <sub>2</sub> / 40 / 1 + 950 / CO <sub>2</sub> / 40 / 3
AK6 (g)	950 / 30 / CO <sub>2</sub> / 40 / 3
AK7 (g)	500 / 30 / CO <sub>2</sub> / 40 / 2
AK8 (g)	650 / 30 / CO <sub>2</sub> / 40 / 2
AK9 (g)	500 / 30 / N <sub>2</sub> / 40 / 2
AK10 (g)	650 / 30 / N <sub>2</sub> / 40 / 2

**Çizelge 5.6** : Kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunelerinin karbonizasyon (aktivasyon) aşamasında kinetik parametrelerinin belirlendiği deney koşulları.

Numune	Aktivasyon Koşulları (T / AO / IH /G /GH / t )
AK11	500 /1:1 /30 /N <sub>2</sub> /40 /2
AK12	650 /1:1 /30 /N <sub>2</sub> /40 /2
AK13	800 /1:1 /30 /N <sub>2</sub> /40 /2
AK14	500 /1:1 /30 /CO <sub>2</sub> /40 /2
AK15	650 /1:1 /30 /CO <sub>2</sub> /40 /2
AK16	800 /1:1 /30 /CO <sub>2</sub> /40 /2

AK7 numunesi için tepkime mertebesi 1 kabul edilerek POLYMATH programında gerçekleştirilen kinetik hesaplama sonuçları EKLER bölümünde verilmiştir.

Karbonizasyon sürecine ait kinetik parametreler Bölüm 4’de açıklandığı gibi karbonizasyon sırasında gerçekleşen tepkimelere ve bu tepkimelerin etkileşimine bağlı olarak değişmektedir. Termogravimetrik analiz ile, karbonizasyon sırasında meydana gelen çok sayıdaki ısıl bozunma tepkimeleri nedeniyle olan toplam kütle kaybı ölçülmektedir. Bu nedenle termogravimetrik analiz, tek tek gerçekleşen tepkimeler için değil, toplam tepkime kinetiği ile genel olarak veri sağlamaktadır. Ayrıca, termogravimetrik analiz sonucu elde edilen eğrinin şeklinin tepkime kinetiğinin bir fonksiyonu olduğu; bu nedenle hesaplanan kinetik parametrelerin eğrinin şekline bağlı olarak değiştiği bilinmektedir.

Linyit numunelerinin farklı koşullarda karbonizasyonu sonucu elde edilen TG eğrileri Bölüm 5.3.2, Şekil 5.5, 5.6, 5.7 ve 5.8’de verilmiştir. Bu eğriler incelendiğinde, genellikle iki kütle kayıp bölgesinin olduğu tespit edilmiştir. Bunlardan birincisi, numunelerdeki nemin çıkışından kaynaklanmaktadır. İkinci kütle kayıp bölgesinin başlama bitiş sıcaklıklarının karbonizasyon koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle kinetik parametreler, esas olarak linyitin bozunmasını temsil eden ikinci kütle kayıp bölgesi için hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.7 ve 5.8’de verilmiştir.



**Çizelge 5.7 : Fiziksel aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunelerinin karbonizasyon koşullarına bağlı olarak ve çeşitli yöntemlere göre elde edilen kinetik parametreler.**

	Coats-Redfern					Horowitz-Metzger					Dharwadkar-Karkhanavala					Mac Callum Taner					Van Krevelen				
	ao	a1	E (kJ/mol)	A (s-1)	r2	ao	a1	E (kJ/mol)	C	r2	ao	a1	E (kJ/mol)	C	r2	ao	a1	E (kJ/mol)	A (s-1)	r2	ao	a1	E (kJ/mol)	A (s-1)	r2
<b>AK 4</b>																									
n = 1	-13,32	-766,38	6,36	0,00062933	0,35	0,54	0,0043	14,47	0,54	0,75	0,54	0,00	33,02	0,54	0,75	1,7862	-1995,13	1,92	0,06	0,78	-22,26	3,18	11,48	0,00	0,77
n = 0	-14,11	-445,30	3,70	0,00016546	0,27	-0,11	0,0034	11,33	-0,11	0,73	-0,11	0,00	25,85	-0,11	0,73	0,9932	-1674,05	1,28	0,03	0,87	-18,61	2,58	8,34	0,00	0,81
n = 2	18,09	3733,68	-30,99	-1,3356E+11	0,70	1,52	0,0059	19,82	1,52	0,60	1,52	0,01	45,23	1,52	0,60	2,9802	-2504,93	2,94	0,16	0,53	-28,37	4,16	16,64	0,01	0,57
n = 3	19,54	-4362,08	36,21	6,6534E+11	0,51	2,73	0,0079	26,53	2,73	0,47	2,73	0,01	60,52	2,73	0,47	4,4304	-3133,33	4,20	0,66	0,36	-35,99	5,38	23,07	0,08	0,41
n = 1/3	16,32	-2991,54	24,83	1,838E+10	0,95	0,07	0,0036	12,17	0,07	0,75	0,07	0,00	27,76	0,07	0,75	1,2185	-1762,79	1,46	0,04	0,86	-19,59	2,74	9,19	0,00	0,81
n = 1/2	16,45	-3041,90	25,25	2,1189E+10	0,94	0,07	0,0036	12,17	0,07	0,75	0,07	0,00	27,76	0,07	0,75	1,2185	-1762,79	1,46	0,04	0,86	-19,59	2,74	9,19	0,00	0,81
n = 2/3	16,21	-3174,60	26,35	1,746E+10	0,92	3,58	0,0004	1,37	3,58	0,97	3,58	0,00	3,13	3,58	0,97	3,6896	183,81	-	-	0,97	1,43	0,30	-	-	1,00
<b>AK 6</b>																									
n = 1	-12,96	-692,71	5,75	0,00081863	0,41	-1,42	0,0039	13,03	-1,42	0,86	-1,42	0,00	29,74	-1,42	0,86	2,2654	-2048,59	2,03	0,09	0,84	-20,76	3,03	10,68	0,00	0,87
n = 0	-14,23	-108,41	0,90	3,5873E-05	0,07	-1,59	0,0026	8,70	-1,59	0,86	-1,59	0,00	19,86	-1,59	0,86	0,9931	-1464,62	0,86	0,04	0,96	-14,98	2,09	5,75	0,00	0,92
n = 2	19,65	-4436,73	36,82	7,566E+11	0,74	-1,22	0,0063	20,94	-1,22	0,71	-1,22	0,01	47,78	-1,22	0,71	4,4261	-3080,52	4,09	0,66	0,60	-31,27	4,71	19,55	0,05	0,67
n = 3	22,34	-5735,96	47,61	1,4476E+13	0,60	-1,00	0,0093	30,96	-1,00	0,60	-1,00	0,01	70,64	-1,00	0,60	7,1207	-4379,75	6,69	9,76	0,48	-44,58	6,84	30,76	0,99	0,55
n = 1/3	16,55	-2973,00	24,68	2,2992E+10	0,97	-1,53	0,0029	9,81	-1,53	0,88	-1,53	0,00	22,38	-1,53	0,88	1,3328	-1616,80	1,17	0,04	0,94	-16,46	2,33	7,02	0,00	0,92
n = 1/2	16,75	-3062,83	25,42	2,8849E+10	0,96	-1,50	0,0031	10,47	-1,50	0,88	-1,50	0,00	23,89	-1,50	0,88	1,53	-1706,62	1,35	0,05	0,92	-17,34	2,48	7,77	0,00	0,92
n = 2/3	17,01	-3210,30	26,65	3,93E+10	0,95	3,34	0,0004	1,28	3,34	0,98	3,34	0,00	2,93	3,34	0,98	3,7074	-203,47	-	-	0,97	1,42	0,30	-	-	1,00
<b>AK 7</b>																									
n = 1	-9,67	-1818,48	15,09	5,74E-02	0,91	-0,36	0,01	35,45	-0,36	0,83	-0,36	0,01	43,93	-0,36	0,83	5,04	-3044,52	4,02	1,23	0,94	-39,90	6,21	26,07	0,68	0,89
n = 0	-11,29	-1232,65	10,23	7,68E-03	0,76	-0,76	0,01	25,14	-0,76	0,80	-0,76	0,01	31,16	-0,76	0,80	3,12	-2181,59	2,30	0,20	0,93	-28,94	4,43	17,14	0,05	0,87
n = 2	21,71	-4659,24	38,67	6,24E+12	0,94	0,82	0,02	46,95	0,82	0,95	0,82	0,02	58,19	0,82	0,95	7,30	-3710,30	5,36	11,52	0,91	-49,38	7,87	34,40	15,31	0,94
n = 3	24,90	-5843,66	48,50	1,91E+14	0,86	2,00	0,02	64,22	2,00	0,92	2,00	0,02	79,60	2,00	0,92	10,50	-4898,28	7,73	292,90	0,83	-65,48	10,58	47,94	1089,63	0,88
n = 1/3	17,98	-3290,10	27,31	1,05E+11	0,98	-0,58	0,01	27,33	-0,58	0,83	-0,58	0,01	33,87	-0,58	0,83	3,57	-2341,16	2,62	0,30	0,94	-31,02	4,78	18,91	0,09	0,90
n = 1/2	17,98	-3290,10	27,31	1,05E+11	0,98	-0,49	0,01	28,60	-0,49	0,85	-0,49	0,01	35,45	-0,49	0,85	3,82	-2433,02	2,80	0,39	0,95	-32,22	4,98	19,93	0,13	0,91
n = 2/3	18,51	-3483,12	28,91	1,91E+11	0,98	3,34	0,00	1,75	3,34	0,99	3,34	0,00	2,17	3,34	0,99	3,58	-140,56	-	-	0,99	1,45	0,30	-	-	1,00

**Çizelge 5.7 (devam):** Fiziksel aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunelerinin karbonizasyon koşullarına bağlı olarak ve çeşitli yöntemlere göre elde edilen kinetik parametreler.

	Coats-Redfern					Horowitz-Metzger					Dharwadkar-Karkhanavala					Mac Callum Taner					Van Krevelen					
	ao	a1	E (kJ/mol)	A (s-1)	r2	ao	a1	E (kJ/mol)	C	r2	ao	a1	E (kJ/mol)	C	r2	ao	a1	E (kJ/mol)	A (s-1)	r2	ao	a1	E (kJ/mol)	A (s-1)	r2	
<b>AK 8</b>																										
n = 1	-9,21	-1990,60	16,52	1,00E-01	0,86	0,11	0,01	35,26	0,11	0,83	0,11	0,01	43,70	0,11	0,83	5,18	-2916,87	3,77	1,42	0,94	-38,94	6,11	25,56	0,81	0,89	
n = 0	-10,93	-1410,86	11,71	1,27E-02	0,68	-0,64	0,01	26,97	-0,64	0,71	-0,64	0,01	33,43	-0,64	0,71	3,46	-2337,13	2,61	0,27	0,88	-31,24	4,79	18,96	0,08	0,80	
n = 2	22,45	-4839,66	40,17	1,36E+13	0,95	1,36	0,02	50,20	1,36	0,92	1,36	0,02	62,22	1,36	0,92	8,06	-3913,40	5,76	24,81	0,93	-52,58	8,43	37,17	40,38	0,93	
n = 3	26,06	-6094,53	50,58	6,34E+14	0,88	2,92	0,02	69,16	2,92	0,93	2,92	0,02	85,72	2,92	0,93	11,67	-5168,27	8,27	957,13	0,85	-69,85	11,36	51,85	4774,06	0,90	
n = 1/3	18,31	-3416,30	28,36	1,53E+11	0,95	-0,44	0,01	29,09	-0,44	0,74	-0,44	0,01	36,06	-0,44	0,74	3,92	2490,03	-	-	0,90	-33,23	5,13	20,67	0,14	0,83	
n = 1/2	18,31	-3416,30	28,36	1,53E+11	0,95	-0,32	0,01	30,36	-0,32	0,76	-0,32	0,01	37,63	-0,32	0,76	4,19	2579,69	-	-	0,91	-34,42	5,33	21,69	0,21	0,85	
n = 2/3	18,88	-3606,22	29,93	2,84E+11	0,96	3,34	0,00	1,76	3,34	0,98	3,34	0,00	2,18	3,34	0,98	3,58	137,10	-	-	0,98	1,45	0,30	-	-	1,00	
<b>AK 9</b>																										
n = 1	-9,66	-1704,89	14,15	5,45E-02	0,78	3,26421	0,011	33,16	3,26	0,79	3,264207	0,01	41,10	3,26	0,87	4,67	-2609,17	3,15	0,88	0,90	-35,49	5,58	22,91	0,46	0,86	
n = 0	-11,09	-1238,64	10,28	9,50E-03	0,60	1,95876	0,009	26,28	1,96	0,69	1,958756	0,01	32,58	1,96	0,78	3,25	-2142,92	2,22	0,23	0,84	-29,28	4,50	17,54	0,06	0,77	
n = 2	21,09	-4206,71	34,92	3,02E+12	0,96	4,27135	0,012	35,86	4,27	0,81	4,271353	0,01	44,45	4,27	0,88	5,62	-2744,75	3,42	2,24	0,87	-37,07	5,94	24,71	1,47	0,85	
n = 3	23,66	-5070,19	42,08	4,76E+13	0,93	7,64029	0,019	57,09	7,64	0,92	7,640289	0,02	70,75	7,64	0,95	9,32	-4165,91	6,27	87,90	0,91	-56,81	9,23	41,19	252,05	0,93	
n = 1/3	17,99	-3179,08	26,39	1,03E+11	0,94	2,00588	0,007	22,63	2,01	0,54	2,005875	0,01	28,05	2,01	0,64	3,34	-1943,61	1,82	0,27	0,73	-25,55	3,99	14,95	0,05	0,64	
n = 1/2	18,21	-3253,27	27,00	1,32E+11	0,94	2,00588	0,007	22,63	2,01	0,54	2,005875	0,01	28,05	2,01	0,64	3,34	-1943,61	1,82	0,27	0,73	-25,55	3,99	14,95	0,05	0,64	
n = 2/3	18,46	-3333,52	27,67	1,73E+11	0,94	3,51412	6E-04	1,82	3,51	0,99	3,514119	0,00	2,25	3,51	0,98	3,57	-133,72	-	-	0,99	1,45	0,30	-	-	1,00	
<b>AK 10</b>																										
n = 1	-10,04	-1636,46	13,58	3,58E-02	0,80	-0,33	0,01	27,38	-0,33	0,80	-0,33	0,01	33,94	-0,33	0,80	4,48	-2613,64	3,16	0,72	0,93	-33,04	5,14	20,72	0,19	0,87	
n = 0	-11,72	-1057,15	8,77	4,28E-03	0,54	-0,97	0,01	20,14	-0,97	0,65	-0,97	0,01	24,96	-0,97	0,65	2,79	-2034,33	2,00	0,15	0,85	-25,74	3,89	14,49	0,02	0,76	
n = 2	21,74	-4561,02	37,86	6,29E+12	0,96	0,58	0,01	32,77	0,58	0,87	0,58	0,01	40,62	0,58	0,87	5,99	-2957,29	3,85	3,19	0,90	-37,42	5,97	24,88	1,33	0,90	
n = 3	25,19	-5791,26	48,07	2,53E+14	0,91	1,92	0,02	56,31	1,92	0,95	1,92	0,02	69,78	1,92	0,95	10,68	-4814,09	7,56	348,30	0,89	-61,70	9,99	45,01	576,13	0,94	
n = 1/3	17,76	-3165,62	26,27	8,19E+10	0,95	-0,59	0,01	16,29	-0,59	0,50	-0,59	0,01	20,18	-0,59	0,50	2,64	-1742,45	1,42	0,15	0,73	-21,23	3,25	11,25	0,01	0,62	
n = 1/2	18,03	-3255,82	27,02	1,10E+11	0,95	-0,59	0,01	16,29	-0,59	0,50	-0,59	0,01	-	-	0,50	2,64	-1742,45	1,42	0,15	0,73	-21,23	3,25	11,25	0,01	0,62	
n = 2/3	18,32	-3356,20	27,86	1,51E+11	0,96	3,33	0,00	1,64	3,33	0,98	3,33	0,00	2,03	3,33	0,98	3,60	-144,94	-	-	0,98	1,44	0,30	-	-	1,00	

Söz konusu verileri değerlendirirken, hesaplanan E ve A değerlerinin uygun aralıklarda olması önemli bir kriterdir. En uygun durumda, korelasyon katsayısı ( $r^2$ ) değeri bire yakın olmalı ve varyans değeri de mümkün olduğunca küçük olmalıdır. Bu incelemelerde gerek karbonizasyon ve fiziksel aktivasyonda, gerekse kimyasal aktivasyonda deneysel verilere model uygunluğunu ifade eden  $r^2$  değeri, farklı modeller için incelenen hemen hemen tüm numunelerde  $n=2/3$  reaksiyon mertebesi için en yüksek değerine ulaşmıştır. Dolayısıyla bu reaksiyon mertebesi reaksiyon kinetiğini ifade eden en uygun değer olarak belirlenmiştir.

Literatürde gerçekleştirilen benzer kinetik çalışmalar incelendiğinde; Coats-Redfern kinetik modeline göre hesaplanmış E ve A değerlerinin literatürdeki verilerle benzerliği tespit edilmiş ve bu modelin deney verilerini en iyi şekilde ifade ettiği sonucuna varılmıştır.

CO<sub>2</sub> atmosferinde ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen karbonizasyon deney koşullarına göre belirlenmiş kinetik parametreler incelendiğinde (AK7, AK8, AK6); sıcaklık 500°C'den 650°C'ye çıkarıldığında E ve A değerlerinin arttığı, 650°C'den 950°C'ye çıkarıldığında ise E ve A değerlerinin azaldığı görülmektedir. Ancak söz konusu iki durumda da A'daki değişim daha belirgin olmakla birlikte, aktivasyon enerjilerindeki değişim göz önünde bulundurulduğunda; sıcaklık 500°C'den 650°C'ye çıkarıldığında reaksiyon hızının azaldığı, 650°C'den 950°C'ye çıkarıldığında ise reaksiyon hızının arttığı anlaşılmaktadır.

N<sub>2</sub> atmosferinde ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen karbonizasyon deney koşullarına göre belirlenmiş kinetik parametreler incelendiğinde ise, sıcaklığın 500°C'den 650°C'ye çıkarıldığında (AK9, AK10) E değerinin yükselip, A değerinin düşmesi reaksiyon hızındaki azalışı göstermektedir. 800°C'de gerçekleşen karbonizasyonda hem E hem de A değeri daha düşüktür. Bu azalma, reaksiyon hızının arttığına bir göstergesidir. Çünkü karbonizasyon sırasında ayrışma kolaylaşmış ve aktivasyon enerjisi azalmıştır.

**Çizelge 5.8 :** Kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunelerinin karbonizasyon (aktivasyon) koşullarına bağlı olarak ve çeşitli yöntemlere göre elde edilen kinetik parametreler.

	Coats-Redfern					Horowitz-Metzger					Dharwadkar-Karkhanavala					Mac Callum Taner					Van Krevelen					
	ao	a1	E (kJ/mol)	A (s-1)	r2	ao	a1	E (kJ/mol)	C	r2	ao	a1	E (kJ/mol)	C	r2	ao	a1	E (kJ/mol)	A (s-1)	r2	ao	a1	E (kJ/mol)	A (s-1)	r2	
<b>AK 11</b>																										
n = 1	-11,20	-1149,88	9,54	7,84E-03	0,27	0,89	0,01	52,99	0,89	0,86	0,89	0,01	238,46	0,89	0,86	3,16	-2222,64	2,38	0,21	0,44	-38,29	5,87	31,56	0,91	0,83	
n = 0	-12,88	-555,92	4,61	7,08E-04	0,22	-0,11	0,01	22,71	-0,11	0,89	-0,11	0,01	171,46	-0,11	0,89	1,62	-1666,89	1,27	0,06	0,50	-28,58	4,27	21,17	0,05	0,89	
n = 2	19,53	-3427,41	28,45	5,19E+11	0,30	-0,02	0,01	21,01	-0,02	0,91	0,01	0,01	158,61	0,01	0,91	1,01	-1158,82	0,25	0,08	0,29	-26,83	4,02	19,57	0,04	0,94	
n = 3	23,28	-4797,69	39,82	3,08E+13	0,27	5,46	0,02	70,51	5,46	0,68	5,46	0,02	532,25	5,46	0,68	9,39	-4194,79	6,32	93,49	0,25	-80,99	12,95	77,46	227624,46	0,65	
n = 1/3	15,34	-1913,18	15,88	4,38E+09	0,31	0,27	0,01	23,50	0,27	0,92	0,27	0,01	177,42	0,27	0,92	1,45	-1310,28	0,55	0,08	0,30	-29,55	4,47	22,50	0,09	0,94	
n = 1/2	16,35	-2675,70	22,21	1,68E+10	0,48	0,44	0,01	25,00	0,44	0,92	0,44	0,01	188,71	0,44	0,92	1,70	-1401,33	0,73	0,08	0,30	-31,19	4,74	24,26	0,15	0,94	
n = 2/3	16,61	-2772,08	23,01	2,27E+10	0,47	0,64	0,01	26,69	0,64	0,92	0,64	0,01	201,48	0,64	0,92	2,00	-1504,59	0,94	0,10	0,31	-33,04	5,05	26,24	0,27	0,93	
<b>AK 12</b>																										
n = 1	-10,23	-2118,58	17,58	3,82E-02	0,91	0,37	0,01	35,07	0,37	0,87	0,37	0,01	351,76	0,37	0,87	4,22	-3069,36	4,07	0,54	0,96	-55,55	8,30	46,48	4,71	0,90	
n = 0	-11,12	-1814,89	15,06	1,35E-02	0,86	-0,19	0,01	30,75	-0,19	0,81	-0,19	0,01	308,50	-0,19	0,81	3,35	-2765,67	3,46	0,23	0,95	-51,43	7,62	42,17	1,48	0,93	
n = 2	19,87	-4436,20	36,82	9,47E+11	0,96	1,13	0,01	41,13	1,13	0,91	1,13	0,01	412,54	1,13	0,91	5,41	-3485,41	4,91	1,74	0,95	-61,05	9,21	52,25	21,79	0,85	
n = 3	21,31	-4943,04	41,03	4,44E+12	0,93	2,05	0,02	48,59	2,05	0,93	2,05	0,02	487,36	2,05	0,93	6,85	-3992,25	5,92	7,36	0,90	-67,69	10,30	59,19	135,34	0,77	
n = 1/3	18,07	-3805,78	31,59	1,34E+11	0,98	-0,03	0,01	32,01	-0,03	0,83	-0,03	0,01	321,07	-0,03	0,83	3,61	-2855,00	3,64	0,30	0,95	-52,66	7,83	43,45	2,09	0,92	
n = 1/2	18,21	-3854,71	31,99	1,56E+11	0,98	0,06	0,01	32,70	0,06	0,84	0,06	0,01	328,01	0,06	0,84	3,75	-2903,92	3,74	0,34	0,96	-53,32	7,94	44,15	2,52	0,92	
n = 2/3	18,36	-3906,67	32,43	1,84E+11	0,98	0,16	0,01	33,44	0,16	0,85	0,16	0,01	335,43	0,16	0,85	3,90	-2955,89	3,85	0,39	0,96	-54,02	8,05	44,89	3,07	0,91	
<b>AK 13</b>																										
n = 1	-10,85	-1624,56	13,48	1,58E-02	0,78	0,42	0,01	25,50	0,42	0,90	0,42	0,01	275,15	0,42	0,90	3,83	-2701,60	3,34	0,37	0,90	-32,88	5,00	25,33	0,10	0,91	
n = 0	-12,94	-600,07	4,98	7,23E-04	0,63	-0,38	0,01	18,34	-0,38	0,80	-0,38	0,01	197,89	-0,38	0,80	2,30	-2069,39	2,07	0,09	0,91	-25,07	3,71	17,63	0,02	0,87	
n = 2	21,11	-4881,94	40,52	3,59E+12	0,84	1,76	0,01	38,41	1,76	0,89	0,42	0,01	414,52	0,42	0,89	6,43	-3804,91	5,54	4,85	0,78	-46,81	7,28	40,83	11,93	0,84	
n = 3	24,38	-6277,78	52,11	1,22E+14	0,73	3,44	0,02	54,85	3,44	0,83	3,44	0,02	591,85	3,44	0,83	9,71	-5200,75	8,34	134,03	0,67	-64,51	10,18	59,66	1568,75	0,76	
n = 1/3	16,90	-2844,65	23,61	3,12E+10	0,95	-0,17	0,01	20,17	-0,17	0,84	-0,17	0,01	217,63	-0,17	0,84	2,70	-2234,28	2,40	0,13	0,92	-27,08	4,04	19,79	0,04	0,89	
n = 1/2	17,62	-3408,83	28,29	7,65E+10	0,96	-0,04	0,01	21,26	-0,04	0,86	-0,04	0,01	229,47	-0,04	0,86	2,94	-2331,79	2,60	0,16	0,92	-28,28	4,24	21,07	0,05	0,90	
n = 2/3	17,88	-3518,39	29,20	1,03E+11	0,95	0,10	0,01	22,51	0,10	0,87	0,10	0,01	242,88	0,10	0,87	3,21	-2441,36	2,82	0,21	0,92	-29,63	4,47	22,52	0,08	0,91	

**Çizelge 5.8 (devam):** Kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunelerinin karbonizasyon (aktivasyon) koşullarına bağlı olarak ve çeşitli yöntemlere göre elde edilen kinetik parametreler.

	Coats-Redfern					Horowitz-Metzger					Dharwadkar-Karkhanavala					Mac Callum Taner					Van Krevelen					
	ao	a1	E (kJ/mol)	A (s-1)	r2	ao	a1	E (kJ/mol)	C	r2	ao	a1	E (kJ/mol)	C	r2	ao	a1	E (kJ/mol)	A (s-1)	r2	ao	a1	E (kJ/mol)	A (s-1)	r2	
<b>AK 14</b>																										
n=1	-9,33	-2135,48	17,72	9,45E-02	0,82	1,20	0,01	34,21	1,20	0,91	1,20	0,01	28,70	1,20	0,91	5,26	-3151,34	4,24	1,51	0,90	-40,02	6,21	32,97	2,02	0,91	
n=0	-11,73	-1230,57	10,21	4,94E-03	0,77	-0,06	0,01	23,38	-0,06	0,86	-0,06	0,01	19,61	-0,06	0,86	2,86	-2246,43	2,43	0,15	0,93	-28,80	4,33	21,08	0,06	0,90	
n=2	24,55	-5962,63	49,49	1,37E+14	0,80	3,66	0,02	55,90	3,66	0,81	3,66	0,02	46,89	3,66	0,81	9,96	-4946,77	7,83	170,45	0,74	-62,44	9,95	56,67	1626,94	0,78	
n=3	30,51	-8247,13	68,45	7,36E+16	0,69	6,77	0,03	83,54	6,77	0,73	2,20	0,01	34,81	2,20	0,73	15,92	-7231,27	12,40	76639,04	0,63	-91,02	14,71	86,85	6176758,57	0,69	
n=1/3	18,03	-3481,39	28,90	1,18E+11	0,96	-0,95	0,00	10,96	-0,95	0,15	-0,95	0,00	9,19	-0,95	0,15	0,58	-1155,08	0,24	0,06	0,19	-15,05	2,13	7,13	0,00	0,17	
n=1/2	18,39	-3616,78	30,02	1,76E+11	0,96	-0,87	0,00	11,54	-0,87	0,15	-0,87	0,00	9,68	-0,87	0,15	0,73	-1205,42	0,34	0,05	0,20	-15,65	2,23	7,78	0,00	0,18	
n=2/3	18,81	-3774,04	31,32	2,79E+11	0,96	-0,79	0,00	12,17	-0,79	0,16	-0,79	0,00	10,21	-0,79	0,16	0,88	-1260,24	0,45	0,05	0,20	-16,30	2,34	8,49	0,00	0,18	
<b>AK 15</b>																										
n=1	-8,35	-2855,68	23,70	3,37E-01	0,27	0,20	0,01	23,64	0,20	0,90	0,20	0,01	41,10	0,20	0,90	3,45	-2624,58	3,18	0,26	0,92	-31,48	4,74	24,82	0,12	0,93	
n=0	-12,39	-1063,11	8,82	2,22E-03	0,83	-0,38	0,01	18,82	-0,38	0,88	-0,38	0,01	32,72	-0,38	0,88	2,33	-2161,09	2,26	0,09	0,96	-26,01	3,84	18,83	0,02	0,93	
n=2	16,98	-3126,55	25,95	3,70E+10	0,22	1,09	0,01	31,52	1,09	0,84	1,09	0,01	54,81	1,09	0,84	5,18	-3357,64	4,65	1,39	0,79	-40,32	6,19	34,45	1,72	0,82	
n=3	19,13	-4045,74	33,58	4,12E+11	0,26	2,20	0,01	41,49	2,20	0,74	2,20	0,01	72,15	2,20	0,74	7,33	-4276,84	6,49	12,00	0,66	-51,48	8,02	46,58	41,96	0,71	
n=1/3	17,44	-3425,75	28,43	6,43E+10	0,98	-0,18	0,01	20,60	-0,18	0,91	-0,18	0,01	35,83	-0,18	0,91	2,73	-2327,78	2,59	0,13	0,96	-28,01	4,17	21,01	0,04	0,95	
n=1/2	17,68	-3526,66	29,27	8,40E+10	0,98	-0,05	0,01	21,71	-0,05	0,92	-0,05	0,01	37,74	-0,05	0,92	2,96	-2428,68	2,79	0,16	0,96	-29,24	4,37	22,35	0,06	0,95	
n=2/3	17,96	-3646,09	30,26	1,15E+11	0,97	0,09	0,01	23,03	0,09	0,93	0,09	0,01	40,05	0,09	0,93	3,24	-2548,12	3,03	0,21	0,95	-30,70	4,61	23,94	0,09	0,95	
<b>AK 16</b>																										
n=1	-11,00	-1904,03	15,80	1,58E-02	0,35	-0,72	0,01	21,03	-0,72	0,93	-3899,89	0,01	40,89	-3899,89	0,93	3,65	-2946,80	3,83	0,31	0,94	-32,95	4,87	26,16	0,08	0,95	
n=0	-12,97	-1094,50	9,08	1,27E-03	0,92	-1,33	0,01	15,74	-1,33	0,90	-1,33	0,01	30,60	-1,33	0,90	2,06	-2299,66	2,53	0,07	0,99	-25,95	3,72	18,38	0,01	0,96	
n=2	20,99	-5104,56	42,37	3,34E+12	0,62	0,27	0,01	30,31	0,27	0,82	0,27	0,01	58,92	0,27	0,82	6,34	-4061,78	6,06	4,44	0,76	-45,16	6,86	39,67	2,95	0,80	
n=3	24,39	-6514,97	54,07	1,27E+14	0,57	1,51	0,01	42,08	1,51	0,71	1,51	0,01	81,81	1,51	0,71	9,74	-5472,19	8,88	140,16	0,61	-60,66	9,40	56,80	232,59	0,67	
n=1/3	17,53	-3679,69	30,54	7,53E+10	0,99	-1,16	0,01	17,16	-1,16	0,92	-1,16	0,01	33,36	-1,16	0,92	2,49	-2474,53	2,88	0,10	0,98	-27,83	4,03	20,47	0,02	0,97	
n=1/2	17,78	-3783,14	31,40	9,98E+10	0,98	-1,06	0,01	18,00	-1,06	0,93	-1,06	0,01	35,00	-1,06	0,93	2,75	-2577,98	3,09	0,13	0,98	-28,95	4,21	21,71	0,02	0,97	
n=2/3	18,07	-3899,89	32,37	1,37E+11	0,98	-0,95	0,01	34,63	-0,95	0,93	-0,95	0,01	36,86	-0,95	0,93	3,03	-2694,73	3,32	0,17	0,97	-30,21	4,42	23,12	0,03	0,97	

N<sub>2</sub> atmosferinde ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon deney koşullarına göre belirlenmiş kinetik parametreler incelendiğinde (AK11, AK12, AK13); sıcaklık 500°C'den 650°C'ye çıkarıldığında E ve A değerlerinin arttığı, sıcaklık 650°C'den 800°C'ye çıkarıldığında ise E ve A değerlerinin düştüğü görülmektedir. Her iki durumda da A'daki değişimin daha baskın oluşu ve E değerlerindeki değişim, ilk durumda reaksiyon hızının düştüğünü, ikinci durumda ise arttığını göstermektedir.

CO<sub>2</sub> atmosferinde ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon deney koşullarına göre belirlenmiş kinetik parametreler incelendiğinde (AK14, AK15, AK16); sıcaklık 500°C'den 650°C'ye çıkarıldığında E değeri artmakta, A değeri ise ise daha büyük oranda düşmektedir. E değerindeki bu artış reaksiyon hızının düştüğünü ifade etmektedir. Sıcaklık 800°C'ye çıkarıldığında ise E değerinin daha düşük, A değerinin ise daha yüksek oluşu bu sıcaklıkta reaksiyon hızının daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni fiziksel aktivasyonda da geçerli olan, CO<sub>2</sub> için çok daha yüksek % kütle kaybına neden olan ve yüksek sıcaklıklarda etkisi artan karbon-CO<sub>2</sub> reaksiyonudur.

Genel olarak, seçilen tüm numuneler için karbonizasyon prosesinin kinetik parametrelerin belirlenmesinde "Coats-Redfern" yönteminin uygun bir hesaplama yöntemi olduğu tespit edilmiştir.

## 6. SONUÇLAR

Yüzey alanı ve gözenek hacmi yüksek, iyi bir adsorbent malzeme olan ve kullanımı gittikçe artan aktif karbonun, Tunçbilek linyitinden fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri kullanılarak üretimine etki eden parametrelerin incelendiği ve karbonizasyon kinetiğinin araştırıldığı çalışmanın genel sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- 1) Tunçbilek linyitinden fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi, karbonizasyon ve aktivasyon olmak üzere iki kademedede gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon kademesinde N<sub>2</sub> gazı, aktivasyon kademesinde ise CO<sub>2</sub> gazı kullanılmıştır.
- 2) Fiziksel aktivasyonda, gaz akış hızının etkisi incelenmiş ve gaz akış hızının artmasıyla kütle kaybının ve maksimum pik sıcaklığının arttığı belirlenmiştir.
- 3) 10°C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilen fiziksel aktivasyonda, kütle kaybı %83.73 olup, 30°C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilende %83.27 olarak bulunmuştur. Isıtma hızının aktivasyona etkisinin olmadığı, ancak maksimum pik sıcaklığının ısıtma hızının artması ile yükseldiği tespit edilmiştir.
- 4) Fiziksel aktivasyona linyit tane boyutunun etkisi incelendiğinde; tane boyutu 1700-700 µm' den 150-100 µm' e düşürüldüğünde kütle kaybı %81.24'den %83.27'ye ihmal edilebilir bir artış göstermiştir. Ayrıca maksimum pik sıcaklıklarının da bu değişimden etkilenmediği belirlenmiştir.
- 5) Tunçbilek linyiti ve CO<sub>2</sub> gazı kullanılarak karbonizasyon işlemi gerçekleştirildiğinde, sıcaklık 500°C iken kütle kaybı %31.9, sıcaklık 650°C'ye çıkarıldığında kütle kaybı %32.89 olmuştur. Sıcaklık 950°C'ye çıkarılarak gerçekleştirilen karbonizasyonda ise kütle kaybı %87.89'a yükselmiştir.
- 6) CO<sub>2</sub> gazı ile karbonizasyonda, düşük sıcaklıklarda % kütle kaybı artışı önemsiz olsa da, yüksek sıcaklıklarda çok büyük bir artış göstermektedir.

Bunun nedeni, 800°C ve üzerindeki sıcaklıklarda karbon-CO<sub>2</sub> reaksiyonları gerçekleşmekte ve daha büyük miktarda uçucu bileşen koktan ayrılmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla, maksimum pik sıcaklıkları da artmıştır.

- 7) N<sub>2</sub> gazı kullanılarak sıcaklığın karbonizasyona etkisi de incelendiğinde; 500°C'de gerçekleştirilen karbonizasyonda kütle kaybı %36.33 iken, sıcaklık 650°C'ye çıkarıldığında kütle kaybı %36.5 olarak bulunmuştur. Sıcaklıktaki artış, kütle kaybında değişime neden olmamıştır. Maksimum pik sıcaklığında ise hafif bir düşüş gözlemlenmiştir.
- 8) 500°C ve 650°C'de N<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleşen karbonizasyonda kütle kaybı, CO<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirilen karbonizasyondaki kütle kaybına oranla daha yüksektir. Bunun nedeni, karbon-CO<sub>2</sub> reaksiyonunun yüksek sıcaklıklarda etkili olmasıdır.
- 9) Tunçbilek linyitinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi, aktifleyici madde olarak çinko klorür (ZnCl<sub>2</sub>) kullanılarak tek aşamada ve karbonizasyon prosesi ile gerçekleştirilmiştir.
- 10) Kimyasal aktivasyona linyit/ZnCl<sub>2</sub> oranı etkisi incelendiğinde; 1/0.5 oranı için kütle kaybı %54.45 iken, 1/1 oranı için kütle kaybı %64.33 olarak bulunmuştur. İmpregne edilmiş ZnCl<sub>2</sub> oranı arttıkça % kütle kaybı ve maksimum pik sıcaklık yükselmiştir.
- 11) Kimyasal aktivasyonda sıcaklığın % kütle kaybına etkisi, N<sub>2</sub> gazı ortamında incelendiğinde; 500°C'de kütle kaybı %58.33 iken, 650°C'de %63.61 ve 800°C'de ise %64.33 olarak tespit edilmiştir. Aktivasyon sıcaklığı arttığında, % kütle kaybı ve maksimum pik sıcaklığı da yükselmiştir.
- 12) N<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirilen kimyasal aktivasyonda olduğu gibi, CO<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirilen kimyasal aktivasyonda da, sıcaklık artırıldığında, % kütle kaybı ve maksimum pik sıcaklığı yükselmiştir. Ancak sıcaklık 800°C'ye çıkarıldığında CO<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleşen kimyasal aktivasyon sonucu ulaşılan % kütle kaybı çok daha yüksek olmuştur. Bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda etkisi artan karbon-CO<sub>2</sub> reaksiyonudur.
- 13) Farklı koşullarda gerçekleştirilmiş fiziksel ve kimyasal aktivasyon sonuçları karşılaştırıldığında; genellikle kimyasal aktivasyonda daha düşük % kütle



kaybı gerçekleşmekte ve daha yüksek maksimum pik sıcaklıkları gözlenmektedir.

- 14) Fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbon (FAC) numunesine kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmış, FAC/ZnCl<sub>2</sub> oranı 1/0.5 olduğunda kütle kaybı %45.75, 1/1 olduğunda %56.72 ve 1/2 olduğunda ise %72.03 olarak bulunmuştur. FAC/ZnCl<sub>2</sub> oranı arttıkça, % kütle kaybı da yükselmektedir. Ancak FAC/ZnCl<sub>2</sub> oranı arttıkça, maksimum pik sıcaklığındaki artış, ağırlık kayıplarında gözlenen kadar dikkate değer bir artış değildir.
- 15) FAC'nın kimyasal aktivasyonunda, 500°C'de kütle kaybı %51.19 iken, 650°C'de % 56.87 ve 800°C' de ise % 56.72 olarak bulunmuştur. 650°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda % kütle kaybı değişmemiştir. Sıcaklığın artmasıyla maksimum pik sıcaklıklarında ise genel olarak bir artış gözlenmiştir.
- 16) Fiziksel aktif karbon numunesine kimyasal aktivasyon uygulandığında meydana gelen kütle kaybı ile linyit numunesine uygulanan kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen kütle kayıpları karşılaştırıldıklarında, FAC numunelerinde meydana gelen kütle kaybı daha düşüktür. Bunun nedeni, fiziksel aktivasyon sırasında yapıdan uçucu maddelerin uzaklaştırılmış olmasıdır.
- 17) Kimyasal aktivasyon öncesi linyit numunesine fiziksel aktivasyon uygulamasının gerekli olmadığı belirlenmiştir.
- 18) Numunelerin karbonizasyon kinetiği; Coats-Redfern, Horowitz-Metzger, Dharwadkar-Karkhanavala, Mac Callum Taner ve Van Krevelen yöntemleri uygulanarak incelenmiştir.
- 19) Seçilen numuneler için uygun model "Coats-Redfern Yöntemi" ile bulunmuştur.



## KAYNAKLAR

- [1] **Orbak, İ., 2002.** “Tunç bilek linyitinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi”, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi.
- [2] **Akyıldız, H., 2007.** “H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi”, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi.
- [3] **Martinez, M. L., Torres M. M., Guzman C. A., Maestri D. M., 2006** Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells, *Industrial Crops and Products*, 23, 23–28
- [4] **Yang, T. Y.,** Adsorbents: 2003. Fundamentals And Applications, A John Wiley&Sons Inc Publications, New Jersey
- [5] **McDouGall, G.J., 1991.** The Physical Nature and Manufacture of Activated Carbon, *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, pp 109-120.
- [6] **Stavitskaya, S.S., 2000.** Catalytical Properties of Active Carbon and The Mean Factors Determining Them, 1st *Carbon Confeence on Carbon, Vol II*, Berlin-Germany.
- [7] **Hassler J., 1967.** Actived Carbon, Chemical Publishing Co. Inc., Leonard Hill-London.
- [8] **Lussier, M. G., Shull, J. C. and Miller, D.J., 1994.** Activated Carbon from Cherry Stones, *Carbon Vol 32*, pp 1493-1498.
- [9] **Cheremisinoff P. N. and Ellerbusch F., 1978.** Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Publishers, Inc., New York.
- [10] **Garten, N.A. and Weiss D. E., 1957.** The Ion and Electron-Exchange Properties of Activated Carbon in Relation to Its Behavior as a Catalyst and Adsorbent, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 7, 69-75.
- [11] **Skim, J. W., Ryu, S. K. and Park, S. J., 2000.** Metal Adsorption Properties of Pitch-based Activated Carbon Fibers Modified by HNO<sub>3</sub> and NaOH, 1st *Carbon Confeence on Carbon, Vol II*, Berlin-Germany.
- [12] **Valsamakis, S. And Simitzis, J., 2000.** Characterization of Surface Functional Groups of Carbonaceous Materials Obtained from Precursors of Olive Stones with Novalac Resin, 1st *Carbon Confeence on Carbon, Vol II*, Berlin-Germany.

- [13] **Boehm, H. P. and Voll, M.**, 1970. *Carbon*, 7, 227-.
- [14] **Mattson, J. S. and Mark, H. B.**, 1971. *Activated Carbon*, Marcel Dekker, New York.
- [15] **Gür, N.**, 1994. Pestisitlerin bentonitle adsorpsiyonu, *Bitirme Ödevi*, İTÜ Kimya-Metalurji Fak., İstanbul.
- [16] **Mackay, D. M. and Roberts, P. V.**, 1982. *Carbon*, 20, 95-98.
- [17] **Bansal R. C., Donnet J. B. and Stoeckli F.**, 1988. *Active Carbon*, Marcel Dekker, Inc. New York.
- [18] **Smisek, M. and Cerny, S.**, 1970. *Active Carbon Manufacture, Properties and Application*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York.
- [19] **Marsh, H.**, 1987. *The Preparation of Active Carbons from Coal by Chemical and Physical Activation*.
- [20] **Marsh, H., Yan, D. S., O'Grady and Wennerberg, A.**, 1984. Formation of Activated Carbon From Cokes Using Potassium Hydroxide, *Carbon* 22, 603.
- [21] **Caturla, F., Molina-Sabio, M. and Rodriguez-Reinoso, F.**, 1991. Preparation of Activated Carbon by Chemical Activation with  $ZnCl_2$ , *Carbon* 25, 990-1007.
- [22] **Ibarra, J. V., Moliner, R. and Palacios, J. M.**, 1991. Catalytic Effect of Zincchloride in the Pyrolysis of Spanish High Sulfur Coals, *Fuel* 70, 727-732.
- [23] **Nevskaia, D. M., Lopez-Peinado, A., Lopez-Gonzales, J.de D. and Jerez. A.**, 2000. Preparation of Activated Carbon from Sisal by Chemical Activation, 1st *Carbon Confeence on Carbon, Vol II*, Berlin-Germany.
- [24] **Katori, K., Nagai, H. and Shūki, Z.**, 1977. *U.S. Patent* 4, 045, 368, Aug. 30 1977.
- [25] **Nagai, H., Katori, K., Shūki, Z. and Amagi, Y.**, 1975. *U.S. Patent* 3, 909, 449, 30 Sept. 1975.
- [26] **Sterp, K., Wirth, H., Rottinger, G. and Hohmann, V.**, 1978. *U. S. Patent* 4, 075, 282, 21 Feb. 1978.
- [27] **Piccione, S. and Urbanic, J. E.**, 1966. *U.S. Patent* 3, 294, 572, 27 Dec. 1966.
- [28] **Zall, D. M.**, 1975. *U.S. Patent* 3, 876, 451, 8 Apr. 1975.

- [29] **Urbanic, J. E. and Sutt, R. F.**, 1973. *U.S. Patent* 3, 962, 441, 11 Dec. 1973.
- [30] **Dietz, V. R. and Blachly, C. H.**, 1977. *U.S. Patent* 4, 040, 802, 9 Aug.1977.
- [31] **Fennimore, J., Ruder, G. and Simmonite, D.**, 1978. *U.S. Patent* 4, 076, 892, 28 Feb. 1978.
- [32] **Mackenzie, R. C.**, 1970: *Differential thermal analysis*, Vol.1, Academic press, London, 775.
- [33] **Mackenzie, R.C.**, 1979: *Thermochimica Acta*, Vol.28, No.1
- [34] **Küçükbayrak, S.**, 1998: Kömürün ısıl analizi, Kömür özellikleri, teknolojisi ve çevre ilişkileri (Ed. Orhan Kural), Bölüm 7, 113-125.
- [35] **Smykatz-Kloss, W.**, 1974: *Differential thermal analysis*, Springer-Verlag, Heidelberg.
- [36] **Karr, C. Jr.**, 1978: *Analytical methods for coal and coal products*, Vol.2, Academic press, London.
- [37] **Kissinger , H. E.**, 1957: *Reaction kinetics in DTA*, *Analytical Chemistry*, Vol.29, 1702-1706.
- [38] **Warne, S. St. J.**, 1990: *Fossil fuels: an overview of trends, methods and applications of thermal analysis*, *Thermochimica Acta*, Vol.166, 343-349.
- [39] **Bay, B.**, 2006. “Çeşitli biyokütle numunelerinin karbonizasyon davranımının incelenmesi”, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi.
- [40] **Gan̄a'n, J.\*, Gonza'lez, J. F., Gonza'lez-Garci'a, C. M., Ramiro, A., Sabio, E., Roma'n, S.**, 2005. Carbon dioxide-activated carbons from almond tree pruning: Preparation and characterization, *Elsevier*, 2006. 252, 5993–5998
- [41] **Sheth, Pratik N. and Babu, B. V.**, 2009. 'Differential Evolution Approach for Obtaining Kinetic Parameters in Nonisothermal Pyrolysis of Biomass', *Materials and Manufacturing Processes*, 24:1,47 — 52
- [42] **Shao, J., Yan, R., Chen, H., Wang, B., Lee, D. H. and Liang, D. T.**, *Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Sewage Sludge by Thermogravimetry Fourier Transform Infrared Analysis*, State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074
- [43] **Ioannidou, O., Zabaniotou, A.**, 2007. 11, 1966–2005 2006. *Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review*, Chemical Engineering Department, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece.

- [44] **Gonzalez, J. F., Encinar J.M., Canito J.L., Sabio E., Chacon M.,** 2003. Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study. *J Anal Appl Pyrol*, 67:165–90.
- [45] **Sharma, A., Rao, T. R.,** 1999. Kinetics of pyrolysis of rice husk. *Bioresource Technol.* 67:539.
- [46] **Coats, A.W., Redfern, J. P.,** “Kinetic parameters from thermogravimetric data”, *Nature*, 201, 1964, 68-79.
- [47] **Horowitz, H. H., Metzger, G.,** 1973. “A new analysis of thermogravimetric traces”, *Analytical Chemistry*, 35, 1464–1468.
- [48] **Dharwadkar, S. R., Karkhavala, M. D.,** 1969. “Calculation of activation energy of decomposition reactions from thermogravimetric analysis”, Vol.II, Academic pres, New York, 1049-1059.
- [49] **Zsako, J.,** 1973. *Journal of Thermal Analysis*, 8, 593-599.
- [50] **Callum, M. J. R., Tanner, J.,** 1970. “Derivation of rate equations used in thermogravimetry”, *Nature*, 225, 1127-1128.
- [51] **Kravelen, V., D. W., Heerden, V. C., Huntjens, F. J.,** 1951. “Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds, *Fuel*, 30, 253-258.
- [52] **Green, A. E. S., Feng J.,** 2005. Systematics of corn stover pyrolysis yields and comparisons of analytical and kinetic representations. *J Anal Appl Pyrol*.
- [53] **Fan, L. T., Fan, L. S., Miyanami, K., Chen, T.Y., Walawender, W. P.,** 1977. Mathematical-model for pyrolysis of a solid particle-effects of Lewis number. *Can J Chem Eng*, 55:47–53.
- [54] **Miyanami, K., Fan, L. S., Fan, L. T., Walawender, W. P.,** 1977. Mathematical model for pyrolysis of solid particle-effects of heat of reaction. *Can J Chem Eng*, 55:317–25.
- [55] **Bamford, C. H., Crank, J., Malan, D. H.,** 1946. Combustion of wood. *Proc Cambridge Philos Soc*, 42:166–82.
- [56] **Kung, H. C.,** 1972. A mathematical model of wood pyrolysis. *Combust Flame*,18:185–95.
- [57] **Kansa, E. J., Perlee, H. E., Chaiken, R. F.,** 1977. Mathematical model of wood pyrolysis including Internal Forced Convection. *Combust Flame*, 29:311–24.

- [58] **Koufopoulos, C. A., Papayannakos, N., Maschio, G., Lucchesi, A.,** 1991. Modelling of the pyrolysis of biomass particles—studies on kinetics, thermal and heat-transfer effects. *Can J Chem Eng*, 69:907–15.
- [59] **Larfeldt, J., Leckner, B., Melaaen, M. C.,** 2000. Modeling and measurements of heat transfer in charcoal from pyrolysis of large wood particles. *Biomass Bioenergy*, 18:507–14.
- [60] **Boutin, O., Ferrer, M., Lede, J.,** 2002. Flash pyrolysis of cellulose pellets submitted to a concentrated radiation: experiments and modelling. *Chem Eng Sci*, 57:15–25.
- [61] **Bryden, K. M., Hagge, M.J.,** 2003. Modelling the combined impact of moisture and char shrinkage on the pyrolysis of a biomass particle. *Fuel*, 82:1633–44.
- [62] **Di Blasi, C.,** 1996. Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation. *Chem Eng Sci*, 51:1121–32.
- [63] **Bellais, M., Davidsson, K.O., Liliedahl, T., Sjoström, K., Pettersson, J. B. C.,** 2003. Pyrolysis of large wood particles: a study of shrinkage importance in simulations. *Fuel*, 82:1541–8.
- [64] **Babu, B. V., Chaurasia, A. S.,** 2004, Heat transfer and kinetics in the pyrolysis of shrinking biomass particle. *Chem Eng Sci*, 59:1999–2012.
- [65] **Yang, H., Yan, R., Chin, T., Liang, D. T., Chen, H., and Zheng, C.,** Thermogravimetric Analysis-Fourier Transform, Infrared Analysis of Palm Oil Waste Pyrolysis, *Energy & Fuels*, 2004, 18, 1814-1821.
- [66] **Aranda, A., Murillo, R., Garc'ia, T., Call'en, M.S., Mastral, A. M.,** 2006. Steam activation of tyre pyrolytic carbon black: Kinetic study in a thermobalance, *Chemical Engineering Journal*, 126 (2007) 79–85.
- [67] **Yang, T. and Lua, A. C.,** 2003. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation, *Journal of Colloid and Interface Science* , 267 (2003) 408–417.
- [68] **Shao, J., Yan, R., Chen, H., Wang, B., Lee, D. H., and Liang, D. T.,** 2007. Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Sewage Sludge by Thermogravimetry Fourier Transform Infrared Analysis, *Energy Fuels*, 2008, 22, 38–45.
- [69] **Benbouzid, M., Hafsi, S.,** 2007. Thermal and kinetic analyses of pure and oxidized bitumens. *Fuel* 87, 1585–159.
- [70] **Li, W., Penga, J., Zhanga, L., Xia, H., Li, N., Yanga, K., Zhua, X.,** 2008. Investigations on carbonization processes of plain tobacco stems and

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-impregnated tobacco stems used for the preparation of activated carbons with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation, Elsevier.

- [71] **Rosas, J. M., Bedia, J., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., 2008.** HEMP derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid.



## EKLER

**EK A.1:** AK7 numunesi için tepkime mertebesi 1 kabul edilerek POLYMATH programında gerçekleştirilen kinetik hesaplama sonuçları

### Coats-Redfern yöntemi

POLYMATH Report  
Linear Regression

**Model:**  $CR = a_0 + a_1 \cdot Z$

Variable	Value	95% confidence
a0	-9,66954	0,6376924
a1	-1818,477	294,4112

### General

Regression including a free parameter  
Number of observations = 19

### Statistics

R <sup>2</sup>	0,9090191
R <sup>2</sup> adj	0,9036673
Rmsd	0,0810326
Variance	0,139437

### Source data points and calculated data points

	Z	CR	CR calc	Delta CR
1	0,00315457	-16,0821427	-15,40605	-0,67609
2	0,00309598	-15,71155971	-15,29951	-0,4120515
3	0,00298507	-15,26841793	-15,09782	-0,170597
4	0,00283286	-14,39601288	-14,82103	0,4250177
5	0,00265252	-14,24821835	-14,49309	0,2448681
6	0,00251889	-13,37269612	-14,25008	0,8773872
7	0,0022779	-13,37348657	-13,81185	0,438362
8	0,00215983	-13,32517537	-13,59714	0,2719657
9	0,00208768	-13,29145904	-13,46594	0,1744789
10	0,00191939	-13,30888434	-13,15991	-0,1489779
11	0,00184162	-13,30348389	-13,01848	-0,2850004
12	0,0017331	-13,2435523	-12,82114	-0,4224099
13	0,00165837	-12,91673175	-12,68525	-0,2314841

14	0,0015949	-12,62539346	-12,56983	-0,0555646
15	0,0015083	-12,52409116	-12,41235	-0,1117424
16	0,001443	-12,36724215	-12,2936	-0,0736399
17	0,00138696	-12,24895482	-12,19169	-0,05726
18	0,00132802	-12,09022819	-12,08451	-0,0057144
19	0,001287	-11,7914675	-12,00992	0,2184524

## Horowitz-Metzger yöntemi

### POLYMATH Report

Linear Regression

**Model:**  $HM = a_0 + a_1 \cdot Q$

Variable	Value	95% confidence
a0	-0,3565838	0,464905
a1	0,0117457	0,002758

### General

Regression including a free parameter

Number of observations = 19

### Statistics

R <sup>2</sup>	0,8260866
R <sup>2</sup> adj	0,8158564
Rmsd	0,1842821
Variance	0,7211485

### Source data points and calculated data points

	Q	HM	HM calc	Delta HM
1	-286	-4,879002032	-3,715868	-1,163134
2	-280	-4,590047959	-3,645393	-0,9446546
3	-268	-4,590047959	-3,504444	-1,085604
4	-250	-4,365629701	-3,293021	-1,072609
5	-226	-2,861928676	-3,011123	0,1491943
6	-206	-1,806042683	-2,776208	0,9701653
7	-164	-1,144278086	-2,282887	1,138608
8	-140	-0,691597806	-2,000989	1,309391
9	-124	-0,578249705	-1,813057	1,234807
10	-82	-0,578249705	-1,319735	0,7414855
11	-60	-0,50065122	-1,061329	0,5606775
12	-26	-0,351972373	-0,6619733	0,3100009
13	0	-0,308714867	-0,3565838	0,047869

14	24	-0,280153765	-0,0746859	-0,2054679
15	60	0,348588551	0,3481611	0,0004275
16	90	0,533417353	0,7005335	-0,1671162
17	118	0,583198081	1,029414	-0,4462164
18	150	0,766756693	1,405278	-0,6385218
19	174	0,947873438	1,687176	-0,739303

## Dharwadkar-Karkhanavala yöntemi

POLYMATH Report  
Linear Regression

**Model:**  $DK = a_0 + a_1 \cdot Q$

Variable	Value	95% confidence
a0	-0,3565838	0,464905
a1	0,0117457	0,002758

### General

Regression including a free parameter  
Number of observations = 19

### Statistics

R <sup>2</sup>	0,8260866
R <sup>2</sup> adj	0,8158564
Rmsd	0,1842821
Variance	0,7211485

### Source data points and calculated data points

	Q	HM	HM calc	Delta HM
1	-286	-4,879002032	-3,715868	-1,163134
2	-280	-4,590047959	-3,645393	-0,9446546
3	-268	-4,590047959	-3,504444	-1,085604
4	-250	-4,365629701	-3,293021	-1,072609
5	-226	-2,861928676	-3,011123	0,1491943
6	-206	-1,806042683	-2,776208	0,9701653
7	-164	-1,144278086	-2,282887	1,138608
8	-140	-0,691597806	-2,000989	1,309391
9	-124	-0,578249705	-1,813057	1,234807
10	-82	-0,578249705	-1,319735	0,7414855
11	-60	-0,50065122	-1,061329	0,5606775
12	-26	-0,351972373	-0,6619733	0,3100009
13	0	-0,308714867	-0,3565838	0,047869

14	24	-0,280153765	-0,0746859	-0,2054679
15	60	0,348588551	0,3481611	0,0004275
16	90	0,533417353	0,7005335	-0,1671162
17	118	0,583198081	1,029414	-0,4462164
18	150	0,766756693	1,405278	-0,6385218
19	174	0,947873438	1,687176	-0,739303

## MacCallum-Tanner yöntemi

POLYMATH Report  
Linear Regression

**Model:**  $MCT = a_0 + a_1 * Z$

Variable	Value	95% confidence
a0	5,042542	0,8393454
a1	-3044,523	387,5107

### General

Regression including a free parameter  
Number of observations = 19

### Statistics

R <sup>2</sup>	0,9417434
R <sup>2</sup> adj	0,9383165
Rmsd	0,106657
Variance	0,2415667

### Source data points and calculated data points

	Z	HM	HM calc	Delta HM
1	0,00315457	-4,879002032	-4,56162	-0,3173824
2	0,00309598	-4,590047959	-4,383241	-0,2068069
3	0,00298507	-4,590047959	-4,045573	-0,544475
4	0,00283286	-4,365629701	-3,582166	-0,7834637
5	0,00265252	-2,861928676	-3,033117	0,171188
6	0,00251889	-1,806042683	-2,626277	0,8202344
7	0,0022779	-1,144278086	-1,892577	0,7482993
8	0,00215983	-0,691597806	-1,533111	0,8415127
9	0,00208768	-0,578249705	-1,313448	0,7351985
10	0,00191939	-0,578249705	-0,8010853	0,2228356
11	0,00184162	-0,50065122	-0,5643128	0,0636616
12	0,0017331	-0,351972373	-0,2339211	-0,1180513

13	0,00165837	-0,308714867	-0,0064039	-0,302311
14	0,0015949	-0,280153765	0,186832	-0,4669858
15	0,0015083	0,348588551	0,4504877	-0,1018992
16	0,001443	0,533417353	0,6492951	-0,1158778
17	0,00138696	0,583198081	0,8199102	-0,2367121
18	0,00132802	0,766756693	0,9993544	-0,2325977
19	0,001287	0,947873438	1,124241	-0,1763673

## Van Krevelen yöntemi

### POLYMATH Report

Linear Regression

**Model:**  $HM = a_0 + a_1 \cdot P$

Variable	Value	95% confidence
a0	-39,89859	6,815696
a1	6,208615	1,094566

### General

Regression including a free parameter  
Number of observations = 19

### Statistics

R <sup>2</sup>	0,8939105
R <sup>2</sup> adj	0,8876699
Rmsd	0,1439305
Variance	0,4399103

### Source data points and calculated data points

	P	HM	HM calc	Delta HM
1	5,75890177	-4,879002032	-4,143788	-0,7352137
2	5,77765232	-4,590047959	-4,027373	-0,5626745
3	5,81413053	-4,590047959	-3,800894	-0,7891537
4	5,86646806	-4,365629701	-3,475951	-0,889679
5	5,93224519	-2,861928676	-3,067566	0,2056372
6	5,98393628	-1,806042683	-2,746636	0,9405931
7	6,08449941	-1,144278086	-2,122278	0,978
8	6,13772705	-0,691597806	-1,791808	1,10021
9	6,1717006	-0,578249705	-1,580879	1,00263
10	6,25575004	-0,578249705	-1,059049	0,4807992
11	6,29710932	-0,50065122	-0,802265	0,3016138
12	6,35784227	-0,351972373	-0,4251976	0,0732252
13	6,4019172	-0,308714867	-0,1515533	-0,1571616

14	6,44094654	-0,280153765	0,0907648	-0,3709186
15	6,49677499	0,348588551	0,4373822	-0,0887936
16	6,54103	0,533417353	0,7121445	-0,1787271
17	6,58063914	0,583198081	0,9580624	-0,3748643
18	6,62406523	0,766756693	1,227678	-0,4609215
19	6,65544035	0,947873438	1,422474	-0,4746008

## **ÖZGEÇMİŞ**

Burcu ÖZDEMİR 1978 yılında İstanbul'da dünyaya geldi. 1996 yılında Eyüboğlu Koleji'nden mezun oldu ve ertesi yıl kazandığı Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalürji Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünden 2001 yılında dereceyle mezun oldu. 2006 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisans eğitimini tamamladı ve aynı yıl Enerji Enstitüsü Enerji Bilim ve Teknoloji Yüksek Lisans eğitimine başladı.