

5772

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞIRNAK ASFALTİTLERİNİN
YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Afife KUTSAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

1987

ANKARA

Y. G.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞIRNAK ASFALTİTLERİNİN
YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Afife KUTSAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez ...17.12.1987..... Tarihinde Aşağıdaki Jüri Tara-
fından .Doğan.. (90) Not Takdir Edilerek Oybirliği/~~oyçok-~~
~~luğu~~ İle Kabul Edilmiştir.

A. Çalılı
Doç.Dr.Ayla Çalılı
Danışman

A. Olcay
Prof.Dr.Aral Olcay

J. J.
Prof.Dr.Yuda Yürüm

J.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ŞIRNAK ASFALTİTLERİNİN
YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Afife KUTSAL

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç.Dr.Ayla ÇALIMLI

1987, Sayfa : 93

Jüri : Doç.Dr.Ayla ÇALIMLI

Prof.Dr.Aral OLCAY

Prof.Dr.Yuda YÜRÜM

Siirt/Şirnak asfaltiti ve külü uzaklaştırılan örneklerinin ve bunların 500-900°C sıcaklık aralığında hazırlanan koklarının yüzey özellikleri incelenmiştir. Tüm örneklerin -196°C da N₂ ve 25°C da CO₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri belirlenmiştir.

Yüzey alanları, N₂ adsorpsiyonundan Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Dubinin-Polanyi (D-P) eşitlikleri, CO₂ adsorpsiyonundan ise yalnızca D-P eşitliği ile hesaplanmıştır. Özgül gözenek hacimleri N₂ ve CO₂ adsorpsiyon verilerinin D-P eşitliğine uyarlanması ile bulunmuştur. Gözenek boyut dağılımı ve ortalama gözenek yarıçapı ise, N₂ desorpsiyon verilerinden düzeltilmiş Kelvin eşitliği ile belirlenmiştir.

Orijinal, külü uzaklaştırılan asfaltit ve bunların koklarının N₂ yüzey alanları 10-80 m²/g, CO₂ yüzey alanları 0-300 m²/g arasında; N₂ gözenek hacimleri 0.002-0.042 cm³/g, CO₂ gözenek hacimleri ise 0-0.085 cm³/g arasında değiştiği bulunmuştur. CO₂ ile bulunan yüzey alanları ve özgül gözenek hacimleri N₂ unkinden daha yüksektir. Bu sonuç literatürdeki bilgilerle uyumaktadır.

Yüzey alanları ve özgül gözenek hacimlerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi incelendiğinde; bu değerlerin sıcaklığın artması ile arttığı ve 600-700°C da bir maks-

mundan geçerek azaldığı saptanmıştır.

Gözenek boyut dağılımından da asfaltitlerin ortalama gözenek yarıçapı 10 \AA dolayında bulunmuştur. Bu değere göre, asfaltitler mikrogözeneklere yakın mezogözenekleri içerir.

Tüm bu bulgulara göre, Şırnak asfaltitlerinin yüzey alanı ve özgül gözenek hacminin belirlenmesinde, CO_2 adsorpsiyonu, ortalama gözenek yarıçapının bulunmasında ise N_2 desorpsiyon verilerinin kullanılması daha gerçekçi sonuçlar vermektedir.

ANAHTAR KELİMELER : Asfaltit, piroliz, adsorpsiyon, yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyut dağılımı, yüzey özellikleri.

ABSTRACT

Masters Thesis

INVESTIGATION OF SURFACE
PROPERTIES OF ŞIRNAK ASPHALTITES

Afife KUTSAL

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assoc.Prof.Dr.Ayla ÇALIMLI

1987, Page : 93

Jury : Assoc.Prof.Dr.Ayla ÇALIMLI
Prof.Dr. Aral .OLCAY
Prof.Dr. Yuda YÜRÜM

Surface properties of Siirt/Şirnak asphaltites were investigated. Some samples were used in the original form, some were demineralized and some were coked between 500° and 900° C. Adsorption-desorption isotherms were determined of all samples for nitrogen at -196° C and for carbon dioxide at 25° C.

Both the Brunauer-Emmett-Teller (BET) and the Dubinin-Polanyi (D-P) equation were harnessed to calculate surface areas from nitrogen adsorption. For CO₂ adsorption, on the other hand, only the D-P equation was applicable. Specific pore volumes were found from N₂ and CO₂ adsorption data adapted to the D-P equation. The modified Kelvin equation with data from N₂ desorption yielded the pore size distribution and mean pore radius.

The surface areas of the samples were found to vary between 10 and 80 m²/g for N₂ and between 0 and 300 m²/g for CO₂. Pore volumes, on the other hand, range from 0.002 to 0.042 cm³/g for N₂ and from 0 to 0.085 cm³/g for CO₂. As supported in the literature, N₂ values are lower than those of CO₂.

Both the surface area and the pore volume were observed to increase with rising pyrolysis temperature

until a maximum between 600° and 700°C; they then levelled off.

Pore size distribution gave a figure of about 10 Å for the mean pore radius of asphaltites which indicates micropores approaching mesopores.

In view of all these findings, it would appear to be more appropriate to use CO₂ adsorption for surface area and specific pore volume determinations but to employ N₂ adsorption for mean pore radius estimations.

KEY WORDS : Asphaltites, pyrolysis, adsorption, surface area, pore volume, pore size distribution, surface properties.



TEŞEKKÜR

"Yüksek Lisans Tezi,, olarak hazırlanan bu çalışmanın tasarlanıp yürütülmesi süresince yakın ilgilerini, önerilerini ve katkılarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç.Dr.Ayla ÇALIMLI'ya teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Başta Bölüm Başkanı Sayın hocam Prof.Dr.Aral OLCAY olmak üzere tüm Kimya Mühendisliği Bölümü elemanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca, deneysel çalışmalarım sırasında bilgi ve önerileriyle desteğini gördüğüm Sayın Doç.Dr.Yüksel SARIKAYA'ya da teşekkürlerimi sunarım.

İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
TABLolarIN LİSTESİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Asfaltitler	3
1.1.1. Oluşumu	3
1.1.2. Türkiye'deki asfaltit yatakları	5
1.1.3. Şırnak asfaltitleri üzerinde yapılan araştırmalar	7
1.2. Adsorpsiyon	9
1.2.1. Gözenek çeşitleri	9
1.2.2. Adsorpsiyon izotermeleri	11
1.2.3. Adsorpsiyon izoterm tipleri ..	13
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI ..	16
2.1. Yüzey Özellikleri	16
2.1.1. Yüzey alanının hesaplanması ..	16
2.1.2. Özgül gözenek hacminin bulunması	18
2.1.3. Gözenek boyut dağılımı ve orta- lama gözenek yarıçapının belir- lenmesi	19
2.2. Kaynak Araştırması	21
3. MATERYAL VE METOD	32
3.1. Piroliz Deneyleri	32
3.2. Adsorpsiyon Deneyleri	35

	<u>Sayfa</u>
4. DENEY VERİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ	38
4.1. Piroliz Deney Sonuçları	38
4.2. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Deney Sonuç- ları	39
4.2.1. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon İzo- termleri	39
4.2.2. Yüzey alanının bulunması	43
4.2.3. Özgül gözenek hacminin bulunması	51
4.2.4. Gözenek boyut dağılımı ve ortalama gözenek yarıçapının bulunması	53
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	56
5.1. N ₂ Adsorpsiyonundan Bulunan Yüzey Özel- likleri	56
5.1.1. Yüzey alanı	58
5.1.2. Özgül gözenek hacmi	61
5.1.3. Gözenek boyut dağılımı ve orta- lama gözenek yarıçapı	63
5.2. CO ₂ Adsorpsiyonundan Bulunan Yüzey Özel- likleri	65
5.2.1. Yüzey alanı	66
5.2.2. Özgül gözenek hacmi	68
5.3. Sonuçlar	70
5.4. Öneriler	71
KAYNAKLAR	72
EKLER	
EK A-1 : N ₂ Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Verile- rinin Değerlendirilmesinde Kullanılan Bilgisayar Programı	80
EK A-2 : CO ₂ Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Verile- rinin Değerlendirilmesinde Kullanılan Bilgisayar Programı	85
EK B : V'nin Hesaplanması	89
EK C : En Küçük Kareler Yöntemi	93

SİMGELER

A	Yüzey alanı (m^2/g)
A(BET)	BET eşitliğinden hesaplanan yüzey alanı (m^2/g)
A(D-P) _I	D-P eşitliğinden, $V_m = V_o$ bağıntısıyla hesaplanan yüzey alanı (m^2/g)
A(D-P) _{II}	D-P eşitliğinden, $V_m = V_o/2$ bağıntısıyla hesaplanan yüzey alanı (m^2/g)
a	Adsorplanan gazın bir molekülünün kapladığı alan (m^2/g)
N_A	Avogadro sayısı (6.02×10^{23})
P	Denge basıncı (mmHg)
P_o	Adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı (mmHg)
P/P_o	Bağıl denge basıncı
r	Ortalama gözenek yarıçapı (Å)
t	Adsorpsiyon tabakasının kalınlığı (Å)
V	Adsorplayanın birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi (cm^3/g)
V_g	Özgül gözenek hacmi (cm^3/g)
V_L	Gözeneklerde yoğunlaşan adsorplananın mol hacmi (cm^3/mol)
V_m	Bir gram adsorplayan yüzeyinin tek tabaka ile kaplanması için gerekli gazın normal koşullardaki hacmi, tek tabaka kapasitesi (cm^3/g)
V_N	İdeal gazın normal koşullardaki bir molünün hacmi ($22414 cm^3$)
V_o	Mikrogözenek kapasitesi (cm^3/g)
V_s	Herhangi bir P/P_o bağıl denge basıncında birim adsorplayan başına gözenekleri dolduran adsorplananın sıvı hacmi (cm^3/g)
γ	Yüzey gerilimi (din/cm)
θ	Gözeneklerde yoğunlaşan adsorplanan ile gözenek duvarı arasındaki temas açısı.

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. : Katılarda rastlanan gözenek çeşitleri	11
Şekil 1.2. : Adsorpsiyon izoterm tipleri..	13
Şekil 2.1. : Kömürlerin N_2 ve CO_2 alanlarının karbon içeriği ile değişimi	24
Şekil 2.2. : Japon kömürlerinde mikrogözenek hacimlerinin ısı işlem sıcaklığı ile değişimi	28
Şekil 3.1. : Piroliz sisteminin şematik gösterimi	33
Şekil 3.2. : Adsorpsiyon sisteminin şematik gösterimi	37
Şekil 4.1. : 1.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltitin $600^{\circ}C$ kokunun $-196^{\circ}C$ N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi	41
Şekil 4.2. : 1.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltitin $600^{\circ}C$ kokunun $25^{\circ}C$ CO_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi	42
Şekil 4.3. : a) Orijinal, b) 1.yöntemle ve c) 2.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltitin $800^{\circ}C$ koklarının $-196^{\circ}C$ N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi	44
Şekil 4.4. : Tablo 4.3 verilerinden çizilen BET doğrusu	46
Şekil 4.5. : Tablo 4.4 verilerinden çizilen D-P doğrusu	48

	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.6. : Tablo 4.5 verilerinden çizilen D-P doğrusu	50
Şekil 4.7. : Tablo 4.6 verilerinden çizilen D-P doğrusu	53
Şekil 4.8. : Tablo 4.7 verilerinden çizilen gözenek boyut dağılım eğrileri (a,b)	55
Şekil 5.1. : Orijinal külü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının, -196°C N_2 adsorpsiyonundan BET eşitliği ile bulunan yüzey alanlarının piroliz sıcaklığı ile değişimi	59
Şekil 5.2. : a) Orijinal asfaltit ve koklarının b) 1.yöntemle ve c) 2.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının, BET ve D-P eşitlikleri ile bulunan yüzey alanlarının piroliz sıcaklığı ile değişimi	60
Şekil 5.3. : Orijinal, külü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının -196°C N_2 adsorpsiyon verilerinden D-P eşitliği ile bulunan özgül gözenek hacmi değerlerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi..	62
Şekil 5.4. : Orijinal ve külü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının -196°C N_2 desorpsiyon verilerinden bulunan ortalama gözenek yarıçaplarının piroliz sıcaklığı ile değişimi	64

- Şekil 5.5. : Orijinal, külü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının, 25°C CO₂ adsorpsiyonundan D-P eşitliği ile bulunan yüzey alanlarının piroliz sıcaklığı ile değişimi 67
- Şekil 5.6. : Orijinal, külü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının, 25°C CO₂ adsorpsiyonundan D-P eşitliği ile bulunan özgül gözenek hacimlerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi 69

TABLOLARIN LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1. : Güneydoğu Anadolu asfaltitlerinin sınıflandırılması	6
Tablo 1.2. : Siirt ve Mardin illerindeki asfaltit rezervleri	7
Tablo 1.3. : Fiziksel adsorpsiyonla kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması ...	10
Tablo 2.1. : CO ₂ ve Xe adsorpsiyonlarından bulunan yüzey alanları	26
Tablo 3.1. : Avgamasya asfaltitinin tam ve elementel analizi	32
Tablo 4.1. : Orijinal, külü uzaklaştırılan asfaltitlerin kok verimleri	38
Tablo 4.2. : 1.yönteme göre külü uzaklaştırılan asfaltitin 600 ^o C kokunun -196 ^o C da N ₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon deney verileri ve hesaplama sonucu elde edilen değerler	40
Tablo 4.3. : 1.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltitin 500 ^o C kokunun -196 ^o C N ₂ adsorpsiyon verilerinin BET yöntemine göre değerlendirilmesi.	45
Tablo 4.4. : Orijinal asfaltitin 700 ^o C kokunun -196 ^o C N ₂ adsorpsiyon verilerinin D-P yöntemine göre değerlendirilmesi	47
Tablo 4.5. Orijinal asfaltitin 600 ^o C kokunun 25 ^o C CO ₂ adsorpsiyon verilerinden D-P yöntemine göre yüzey alanının hesaplanması	49

Tablo 4.6. : 2.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltitin 800°C kokunun -196°C N ₂ adsorpsiyon verilerinden özgül gözenek hacminin bulunması	52
Tablo 4.7. : 2.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltitin 700°C kokunun -196°C N ₂ desorpsiyon verilerinden gözenek boyut dağılımı ve ortalama gözenek yarıçapının bulunması	54
Tablo 5.1. : Orijinal asfaltit ve koklarının -196°C N ₂ adsorpsiyonu ile bulunan yüzey özelliklerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi	56
Tablo 5.2. : 1.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının -196°C N ₂ adsorpsiyonu ile bulunan yüzey özelliklerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi	57
Tablo 5.3. : 2.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının -196°C N ₂ adsorpsiyonu ile belirlenen yüzey özelliklerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi	57
Tablo 5.4. : Orijinal asfaltit ve koklarının 25°C CO ₂ adsorpsiyonu ile bulunan yüzey özelliklerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi	65

Tablo 5.5. : 1.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının 25 ^o C CO ₂ adsorpsiyonu ile bulunan yü- zey özelliklerinin piroliz sıcak- lığı ile değişimi	65
Tablo 5.6. : 2.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının 25 ^o C CO ₂ adsorpsiyonu ile bulunan yü- zey özelliklerinin piroliz sıcak- lığı ile değişimi	66

1. GİRİŞ

Kömürlerin, ısı ve buhar üretimi dışında, en uygun özelliklere sahip gaz, sıvı, katı yakıt eldesi ve çeşitli kimyasal proseslerde kullanımı pek çok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Kömürlerle ilgili çeşitli dönüşüm proseslerinin kömür yüzeyi ve gözeneklerinde olması, bu araştırmaların, kömürün gözenek yapısı, yüzey alanı, gözenek hacmi, boyut dağılımı ve yarıçapı gibi yüzey özelliklerinin belirlenmesi yönünde ağırlık kazanmasına neden olmuştur. Bu alanda yapılan çalışmalarda, çeşitli gazların adsorpsiyonu ile kömürlerin yüzey özellikleri incelenmiş ve farklı görüşler ortaya atılmıştır. Yabancı kömürler üzerinde yoğunlaşan bu çalışmalarda, çeşitli gazların adsorpsiyonu ile yüzey alanları, mikrogözenek hacimleri ve gözenek boyut dağılımları değişik yöntemlerle belirlenmiştir. Türk kömürleriyle bu konuda yapılan araştırmalar oldukça azdır. Bunlarda sadece yüzey alanları ve mikrogözenek hacimleri üzerinde durulmuştur.

Asfaltitlerle ilgili çok az çalışma yapılmıştır. Türk asfaltitleriyle yapılan tek çalışmada, Şırnak asfaltiti ve yalnızca 900°C kokunun yüzey alanı belirlenmiş; özgül gözenek hacimleri ve gözenek boyut dağılımları hakkında bir bilgiye rastlanmamıştır.

Bu çalışmanın amacı; Güneydoğu Anadolu bölgesinde çıkarılan asfaltitlerin, çeşitli proseslerle değerlendirilmesine ışık tutabilecek yüzey özelliklerinin gaz adsorpsiyonu yöntemi ile belirlenmesidir. Orijinal ve kül uzaklaştırma işlemi uygulanan asfaltitlerin ve bunların 500-900°C sıcaklık aralığında hazırlanan kokların yüzey alanları, özgül gözenek hacimleri, gözenek boyut dağılımları ve gözenek yarıçaplarını, iki farklı gazın adsorpsi-

yonu ile belirlemek, bu özelliklerin piroliz sıcaklığı ile değişimini incelemek ve bulguları birbirleriyle ve literatürdeki bilgilerle karşılaştırmaktır.

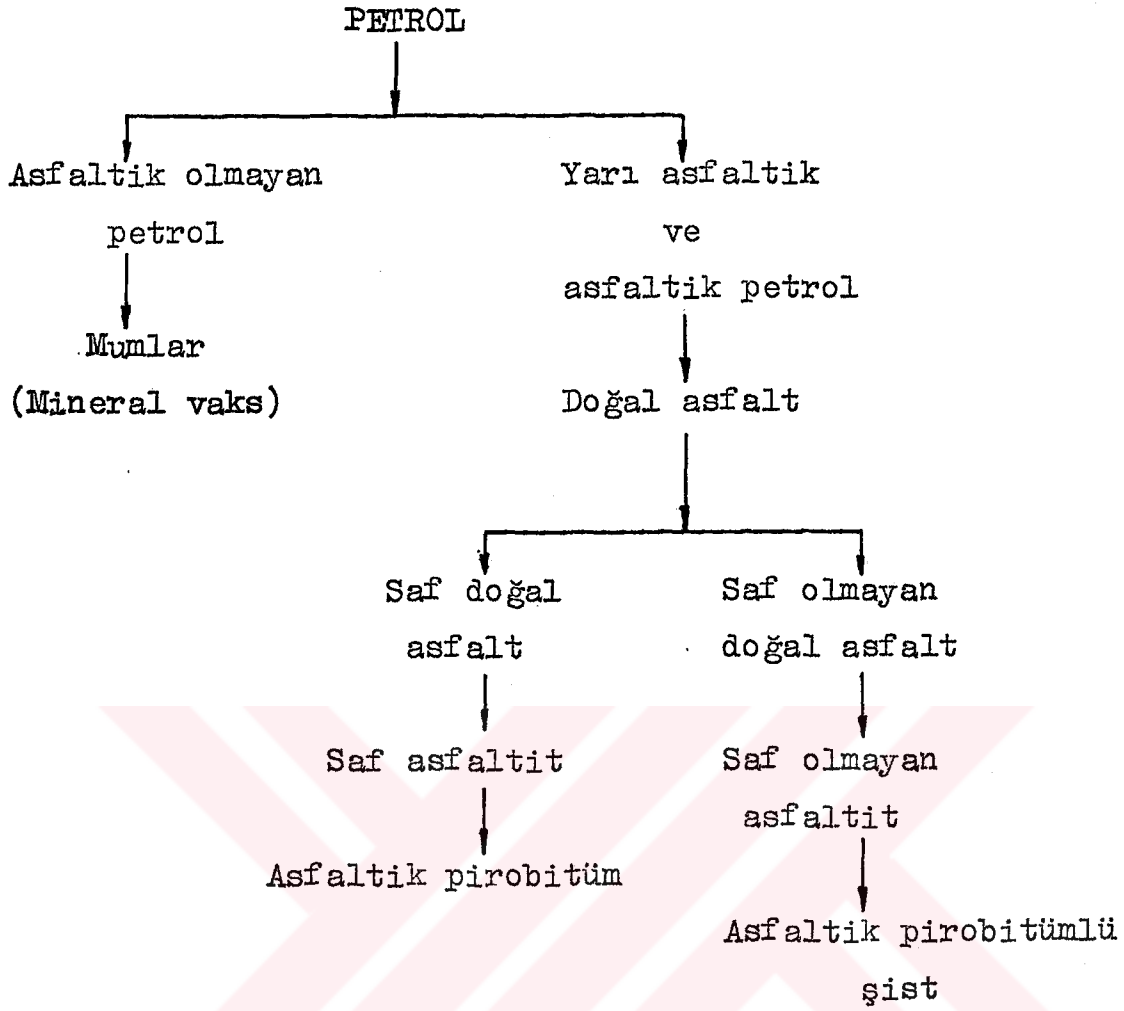


1.1. Asfaltitler

1.1.1. Oluşumu

Asfaltik maddelerin, asfaltik ve yarı asfaltik petrolün metamorfoz denilen bir değişimi sonucunda oluştukları bilinmektedir. Tektonik hareketlerle yatağını terkederek asfaltik ve yarı asfaltik petrol, kayaç çatlaklarına sızarak ve yer yer gömülerek göçer. Bu süreç sırasında petrol, hafif kısmını kaybeder ve sıcaklık, basıncın etkisi altında ortamdaki çeşitli metal oksitlerin katalitik etkisi ile fiziksel ve kimyasal (oksidasyon, sülfürizasyon, polimerizasyon, kondensasyon gibi) bir seri karmaşık değişimler sonucu çeşitli yapılardaki asfaltik maddeleri oluşturur. Bu değişim sırasında hidrokarbonlar, hidrojen kaybına uğrayarak karbonca zenginleşir ve daha yüksek molekül ağırlıklı kompleks bileşiklere dönüşürler. Böylece yarı asfaltik ve asfaltik ham petrolün başlayarak yumuşak ve sert doğal asfalt, asfaltit ve en sonunda asfaltik pirobitüm serisi meydana gelir. Bunlar ya tamamen saftırlar veya çok az mineral madde içerirler. Yüksek oranda mineral madde içerenleri ise, kaya asfaltlarını, saf olmayan asfaltitleri ve asfaltik pirobitümlü şistleri oluştururlar (Gökalp 1977).

Petrolün metamorfozu sırasında her bir basamakta oluşan maddeler aşağıdaki şemada verilmektedir (Orhun 1969):



Doğal asfaltlar, koyu renkli, değişik sertlikte, az miktarda uçucu madde içeren, başlıca hidrokarbonlardan oluşan maddelerdir. Oksijenli bileşikler ve kristalleşen parafinler ya çok az, ya da hiç bulunmazlar. Isıtılınca eriyebilir, karbon sülfürde büyük oranda çözünür ve suda çözünmeyen sülfolama ürünleri verirler.

Asfaltitler, koyu renkli, değişik sertlikte ve uçucu olmayan, başlıca hidrokarbonlardan oluşan katı maddelerdir. Oksijenli bileşikleri ve kristalleşen parafinleri içermez ya da çok az içerirler. Isıtılınca güç erir (120-315°C) ve karbon sülfürde çözünürler. Sülfolama ürünleri suda çözünmez.

Asfaltik pirobitümler, koyu renkli, oldukça sert, uçucu olmayan, başlıca hidrokarbonlardan oluşan katı maddelerdir. Oksijenli bileşikleri içermez ya da çok az içerirler. Isıtılınca erimez ve karbonsülfürde çözünmezler (Abraham 1960).

Asfaltitler, petrolün metamorfozu sırasında kimyasal, doğal asfaltlar ise fiziksel değişim sonucu oluşurlar. Asfaltitlerin ısı etkisiyle eriyebilmesi ve karbon sülfürde çözünebilmesi, bunları asfaltik pirobitümlerden ayıran en önemli özellikleridir.

1.1.2. Türkiye'deki asfaltit yatakları

Ülkemizde asfaltit yataklarının en yoğun olduğu bölgenin Güneydoğu Anadolu bölgesi olduğu, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü'nün (MTA) 1963 yılından bu yana sürdürdüğü çalışmalarla ortaya çıkarılmıştır. Bu bölgede bulunan asfaltik maddelerden bazıları asfaltik pirobitüm, bazıları ise, asfaltitle asfaltik pirobitüm arasında bir özellik gösterir (Gökalp 1977).

Güneydoğu Anadolu bölgesinde bugüne kadar belirlenen ve ekonomik önemi olan asfaltit filonları Siirt (Şırnak) ve Mardin (Silopi) illeri sınırları içinde yer almaktadır.

Bu filonlar : Avgamasya, Milli, Anılmış-Karatepe, Seridahli, Nivekara, İspindoruk, Segürük ve Harbul'dur (Alpan 1976). Bu filonlardan çıkarılan asfaltitlerin türü Tablo 1.1.'de verilmiştir (Günalay 1976; Soydemir 1982):

Tablo 1.1.: Güneydoğu Anadolu asfaltitlerinin sınıflandırılması

İl/ilçe	Filonu	Asfaltik maddenin türü
Mardin/ Silopi	Harbul	Asfaltit ve asfaltik pirobitüm arası
Siirt/ Şırnak	Avgamasya	Asfaltik pirobitüme yakın
"	Segürük	" " "
"	Milli	Asfaltik pirobitüm
"	Seridahli	" "
"	Nivekara	" "
"	Anılmış	" "
"	İspindoruk	" "

MTA Enstitüsünün 1982 yılına kadar yaptığı araştırmalar sonucunda Siirt (Şırnak) ve Mardin (Silopi) il sınırlarında belirlenen asfaltit rezervleri Tablo 1.2.'de verilmektedir (Akçura ve Gerger 1982). Tablodan da görüldüğü gibi, 57 milyon ton toplam rezervin 24,8 milyon tonuyla en büyük rezerve sahip filonu Avgamasya filonudur. Rezervin büyüklüğü açısından Avgamasya'nın ardından Harbul ve Milli filonları gelmektedir.

Avgamasya filonundan alınan asfaltit, en büyük rezerve sahip olmasının yanında, özelliklerinin, Harbul ve Milli asfaltitlerinin özelliklerinin arasında yer alması ve Güneydoğu Anadolu asfaltitleri hakkında genel bir bilgi vermesi nedeniyle, bilimsel araştırmalarda öncelikle seçilmektedir (Alpan 1976).

Tablo 1.2.: Siirt ve Mardin illerindeki asfaltit rezervleri

İl/ilçe	Filon	Toplam rezerv (milyon ton)
Siirt/Şırnak	Avgamasya	24.8
"	Milli	6.5
"	Anılmış-Karatepe	5.5
"	Nivekara	1.7
"	İspindoruk	1.2
"	Segürük	1.1
"	Seridahli	4.0
Mardin/Silopi	Harbul	12.2
		57.0

1.1.3. Şırnak asfaltitleri üzerinde yapılan araştırmalar

Güneydoğu Anadolu bölgesi Şırnak asfaltitlerinden piroliz yöntemi ile sentetik gaz, sıvı ve katı yakıt ile yan ürün olarak amonyak ve kükürtlü hidrojen gazı eldesi olanakları ilk kez MTA Enstitüsünce araştırılmıştır. Deneyler 800°C ve 900°C da değişik ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı + gaz ürün verimine (% 35.39) 900°C da ulaşılmıştır (Alpan 1976;Arbak 1980). Orijinal asfaltitten elektrik enerjisi ve amonyak üretimi, asfaltitin pirolizinden elde edilen katı üründen elektrik enerjisi ve amonyak üretimi konularında fizibilite çalışmaları da yapılmıştır (Alpan 1977). Ayrıca, kül yüzdeleri yüksek olan Şırnak asfaltit ve koklarının kül analizleri yapılarak Mo, Ni, Va un geri kazanılması amacı ile ekstraksiyon çalışmaları yürütülmüştür (Atamer vd 1979).

Sarıkaya ve Koşan (1983), MTA Enstitüsünün piroliz çalışmalarından elde ettikleri 900°C kokunun N_2 (-196°C), CO_2 (-78°C) ve 1000°C külünün NH_3 (0°, 25°, 50°, 100°, 200°C) adsorpsiyonlarını incelemişlerdir.

Ekinci ve arkadaşları (1982), Şırnak ve Harbul asfaltitlerinin 525°C ve 840°C daki pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin yapısal analizini incelemişlerdir. Soydemir ve Kuleli (1983) ise, aynı asfaltitleri, külünü uzaklaştırdıktan sonra 500°C da piroliz etmişlerdir. Pirolizden elde edilen sıvı ürünün üç farklı sıcaklıkta (275°C, 300°C, 325°C) katalitik hidrojenasyonu üzerinde çalışmışlardır.

Şırnak asfaltitlerinin, tetralin ile ekstraksiyonu, benzen ve toluen ile subkritik ve superkritik gaz ekstraksiyonlarını, Şenatalar ve arkadaşları incelemişlerdir. Orijinal ve külü uzaklaştırılmış asfaltitlerle yapılan deneylerden elde edilen bulgular, Soxhlet ekstraksiyonu ve 525°C piroliz ürünleriyle karşılaştırılmıştır (Şenatalar 1984; Şenatalar vd 1985).

Azık (1985), Şırnak asfaltitinin 450°C daki karbonizasyonunu ve bu ısıl işleme $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 'ın etkisini araştırmıştır. Deneylerde, orijinal ve külü uzaklaştırılmış asfaltit örnekleri kullanılmıştır. Karbonizasyon ürünlerinin yapısal analizinden alifatik yapıllı bileşikler olduğu ve C_6 'dan C_{25} 'e kadar n-parafinleri içerdiği bulunmuştur.

Çulfaz ve Eser (1985), Şırnak asfaltitlerinin 800°C ısıl bozunma ürün verim ve bileşimlerini incelemiş, sonuçları Elbistan, Tunçbilek, Seyitömer ve Beypazarı linyit, Kozlu taşkömür ve Beypazarı bitümlü şist piroliz ürünleriyle karşılaştırmışlardır. Kimyasal bileşimce linyitlere benzeyen Şırnak asfaltiti değişik ısıl bozunma özelliği göstermiştir.

1.2. Adsorpsiyon

Gaz ya da buhar moleküllerinin bir katı yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon, tutunan moleküllerin yüzeyden ayrılmasına da desorpsiyon denir. Yüzeyde tutunan maddeye adsorplanan, katı maddeye ise adsorplayan adı verilir.

Adsorplanan molekülleri ile adsorplayan yüzeyi arasında, Van der Waals kuvvetlerine dayanan bir etkileşme varsa olay fiziksel adsorpsiyon, kimyasal bir etkileşme varsa olay kimyasal adsorpsiyondur. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında bazı farklar vardır; bunlar Tablo 1.3.'de özetlenmiştir (Tez 1982).

Bir gazın bir katı üzerindeki fiziksel adsorpsiyonu kendiliğinden olan bir olaydır, bu nedenle gazın serbest enerjisinde azalma olur. Ayrıca, adsorpsiyondan önce üç boyutlu olarak hareket eden moleküller, adsorpsiyon sonucunda ya yüzeye sağlam olarak tutunurlar ya da yüzeyle iki ya da tek boyutlu hareket ederler. Adsorplanmış gaz daha düzenli bir konuma geçtiği için entropide de bir azalma olur. $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ eşitliğine göre fiziksel adsorpsiyon daima ekzotermik bir olaydır. Sıcaklığın azalması ile fiziksel adsorpsiyon artar (Tez 1977).

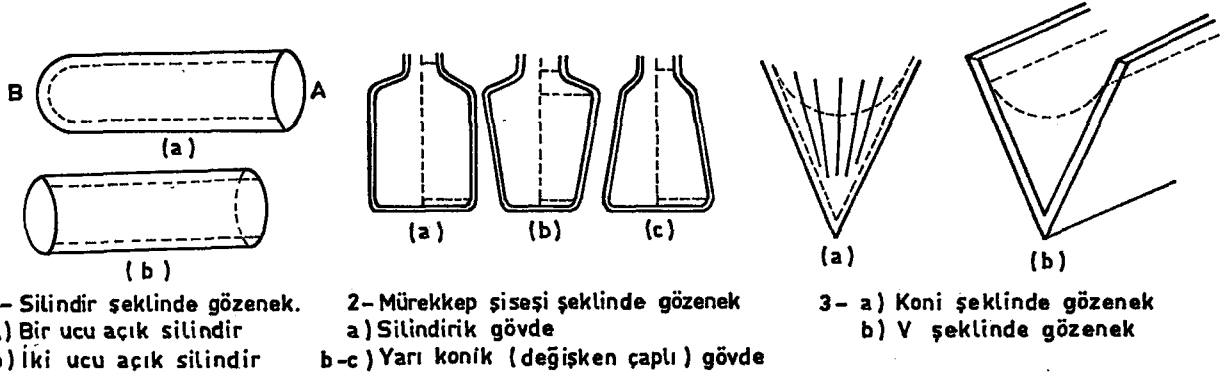
Bu çalışmada, fiziksel adsorpsiyon sözkonusu olduğundan, "fiziksel adsorpsiyon" yerine "adsorpsiyon" terimi kullanılacaktır.

1.2.1. Gözenek çeşitleri

Katılardaki boşluklara gözenek adı verilir. Gözenekler, gerçekte ideal bir geometrik yapıya sahip değildir; silindir, mürekkep şişesi, koni ya da V şeklinde olabileceği ileri sürülmektedir.

Tablo 1.3.: Fiziksel adsorpsiyonla kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması :

Özellikler	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayan-adsorplanan ilişkisi	Herhangi bir adsorplayan-adsorplanan ikilisi arasında cereyan edebilir. Olay ikilinin türüne bağlı değildir.	Adsorplayan-adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir. Olay ikili sistemin türüne bağlıdır.
Sıcaklık	Düşük (adsorplananın kritik sıcaklığının altındaki) sıcaklıklarda cereyan eder. Sıcaklık yükseldikçe azalır.	Genellikle yüksek sıcaklıklarda cereyan eder. Sıcaklık yükseldikçe artar.
Etkin Kuvvetler	Van der Waals kuvvetleri etkindir.	Kimyasal bağ kuvvetleri etkindir.
Adsorpsiyon ısısı	Adsorplananın yoğunlaşma ısısı mertebesinde olup düşüktür. (~ 5-10 Kcal/mol)	Tepkime ısısı mertebesinde olup yüksektir. (~ 10-100 Kcal/mol)
Olayın hızı ve aktiflenme enerjisi	Çok hızlı olup sıfıra yakın bir aktiflenme enerjisine sahiptir.	Hızı, aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler. Aktiflenmemiş kimyasal adsorpsiyonda düşük aktiflenme enerjisi sözkonusu olup olay hızlı cereyan eder. Halbuki, aktiflenmiş adsorpsiyon oldukça yüksek aktiflenme enerjisine sahip olup hızı düşüktür.
Yüzeyin örtülmesi	Çok tabakalı adsorpsiyon olabilir.	En fazla tek tabaka örtülmesi görülür.
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir. Fiziksel olarak adsorplanmış bir gaz, sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca ve tümüyle desorplanabilir.	Çoğu kez tersinmezdir. Kimyasal olarak adsorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri, adsorplayan ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkimenin ürünü olabilir.



Şekil 1.1.: Katılarda rastlanan gözenek çeşitleri (Gregg ve Sing 1982).

Gözenekler ortalama çap ($2r$) değerlerine göre 3 sınıfa ayrılır (Parfitt ve Sing 1976) :

$2r < 20 \text{ \AA}$:	Mikrogözenekler
$20 < 2r < 500 \text{ \AA}$:	Mezogözenekler
$2r > 500 \text{ \AA}$:	Makrogözenekler

Katı yakıtlarda gözeneklerin büyüklükleri, mikrometre mertebesindeki makrogözenekler ile helyumun dahi giremediği (helyumun atom çapı 1.78 \AA) mikrogözenekler arasında değişmektedir. Gözenek hacmi ve boyutu, karbon içeriği ile değiştiği gibi, yakıtların yeraltından çıkarılması, hazırlanması ve kullanılması sırasında uygulanan fiziksel işlemlere bağlı olarak da değişebilir (Gregg ve Sing 1982).

1.2.2. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyonda, adsorplayanın birim kütlesi başına adsorplanan gazın normal koşullardaki (0°C , 1 atm) hacmi (V), denge basıncına (P), sıcaklığa (T), gazın ve katının yapısına bağlıdır (Gregg ve Sing 1982).

$$V = f (P, T, \text{gaz}, \text{katı}) \quad (1.1)$$

Verilen bir gaz-katı ikili sistemi için (1.1) eşitliği, (1.2) şeklini alır.

$$V = f (P, T) \quad (1.2)$$

Bu üç değişkenden biri sabit tutularak çeşitli karakteristik denge eğrileri elde edilir. Sabit sıcaklıkta çizilen $V = f (P)$ eğrisine adsorpsiyon izotermi, sabit basınçta çizilen $V = f (T)$ eğrisine adsorpsiyon izobarı, sabit hacimde çizilen $P = f (T)$ eğrisine ise, adsorpsiyon izokoru denir (Sarıkaya 1973).

Bu çalışmada, sabit sıcaklıkta, P/P_0 bağıl denge basıncına karşı adsorplanan ve desorplanan gaz miktarınının (V) grafiğe geçirilerek adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm-leri çizilmiştir. P_0 , adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncıdır.

Bu bölümde, çalışmada kullanılan BET ve bunun çıkarıldığı izoterm eşitlikleri özetlenmiştir.

Freundlich 1907 yılında, denge basıncının adsorplanan gazın hacmine bağlılığını ifade eden,

$$V = kP^n \quad (1.3)$$

şeklinde ampirik bir eşitlik türetmiştir. Burada, k ve n birer sabittir. Bu eşitlik düşük ve yüksek basınçlarda geçerli değildir.

Langmuir ise, 1915 yılında, her basınç aralığında geçerli olan kuramsal bir eşitlik ortaya atmıştır. Bu denklem, bir gazın bir katı yüzeyindeki adsorpsiyonunun tek tabakadan öteye gidemeyeceği düşüncesi ve dengede adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarınının eşit olacağı prensibi

üzerine çıkarılmıştır. Langmuir izoterm eşitliği,

$$V = \frac{V_m bP}{1 + bP} \quad (1.4)$$

şeklinde verilmektedir. Burada, V_m , bir gram adsorplayanın yüzeyinin tek tabaka ile kaplanması için gerekli gazın normal koşullardaki hacmi, b ise bir sabittir.

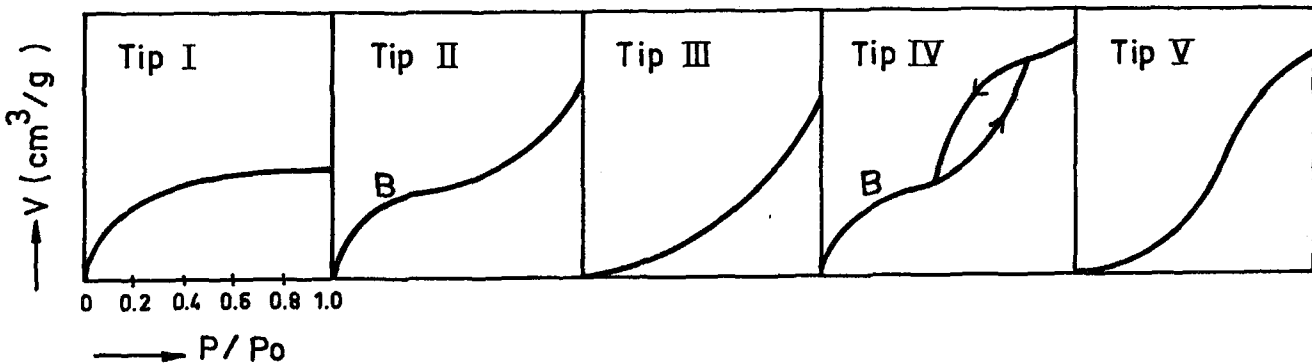
Adsorpsiyon yalnız tek tabakalı değil, çok tabakalı da olmaktadır. Bu durumu ilk kez, Brunauer, Emmett ve Teller (BET) 1938 yılında açıklamış ve Langmuir izoterm eşitliğini kullanarak BET adsorpsiyon izoterm eşitliğini türetmişlerdir.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C\left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right)\left(1 + (C-1)\frac{P}{P_0}\right)} \quad (1.5)$$

Bu eşitlikte, C bir sabittir.

1.2.3. Adsorpsiyon izoterm tipleri

1940 yılında, Brunauer, Deming, Deming ve Teller (BDDT), adsorpsiyonun çok tabakalı olmakla birlikte izotermelerin değişik biçimler alabileceğini belirtmişlerdir. BDDT sınıflandırmasına göre, Şekil 1.2 de verilen değişik adsorpsiyon izotermeleri vardır.



Şekil 1.2.: Adsorpsiyon izoterm tipleri (Gregg ve Sing 1982).

Tip I izotermi, çapı ancak birkaç molekül çapı kadar olan, mikrogözenekli katılardaki fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyonu gösterir. Adsorplanan moleküllerinin katı yüzeyinde tek tabaka halinde tutulmasından ileri gelen bu izoterm, Langmuir izoterm eşitliğine (1.4) uyar.

Tip II izotermi, gazların gözeneksiz katılardaki fiziksel adsorpsiyonunu gösterir. Bu izotermde, Tip I izotermine tersine çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon olur. Tip II izotermi, düşük bağıl basınçlarda bir dönüm noktasına ve orta bağıl basınçlarda ($0.05 < P/P_0 < 0.35$) doğrusal bir bölgeye sahiptir. Bu izoterm, BET izoterm eşitliğine (1.5) uyar.

Tip III izotermi, gözeneksiz ya da makrogözenekli katıların adsorpsiyonunu; Tip V izotermi ise, mezo ya da mikrogözenekli katıların adsorpsiyonunu gösterir. Bununla birlikte, her ikisinde de zayıf gaz-katı etkileşmesi olan adsorpsiyon söz konusudur. Düşük bağıl basınç bölgesinde, Tip III ve Tip V izotermelerindeki artış çok azdır. Bunun nedeni, adsorplayan-adsorplanan kuvvetlerinin çok zayıf olmasıdır. Bu bölgede adsorpsiyon, katı üzerinde adsorplananın bir molekülünün tutulmasıyla başlar. Yüzeyde tutulan bu molekül diğer molekülleri de çekerek yüzeyin kaplanmasını sağlar. Uygulamada Tip III ve Tip V izotermelerine çok az rastlanır.

Tip IV izotermi, gazların mezogözenekli katılardaki adsorpsiyonunu gösterir. Tip IV izotermi ile Tip II izotermi bazı benzerlik ve farklar gösterir. Benzerlikleri; her ikisinde de çok tabakalı adsorpsiyon olması, B dönüm noktasının elde edilebilmesi ve gaz-katı etkileşmesinin kuvvetli olmasıdır. Farkı ise; diğer izotermelerde adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri aynı yolu izlemesine karşın, Tip IV izoterminde orta bağıl basınçlarda

izlenen yol farklıdır. Bu olaya histerezis, izotermler arasında oluşan ilmeğe de histerezis ilmeği adı verilir. Bu bölgede kılcal yoğunlaşma söz konusudur. Kılcal yoğunlaşma, P denge basıncının P_0 doymuş buhar basıncına ulaşmadığı ($P/P_0 < 1$) durumda gözeneklerde görülen yoğunlaşma olayıdır (Gregg ve Sing 1982).



2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Yüzey Özellikleri

Yüzey özellikleri olarak tanımlanan,

1. Yüzey alanı
2. Özgül gözenek hacmi
3. Gözenek boyut dağılımı ve ortalama gözenek yarıçapının bulunmasında değişik yöntemler kullanılır. Örneğin, yüzey alanı, BET eşitliğinin uygulandığı adsorpsiyon yöntemi ve ıslanma ısısı yöntemi ile; özgül gözenek hacmi, Dubinin hacim dolma kuramının uyarlandığı adsorpsiyon yöntemi ve Helyum-Civa yöntemi ile; gözenek boyut dağılımı ve ortalama gözenek yarıçapı ise, Kılcal yoğunlaşma yöntemi ve Civa porözimetresi ile belirlenebilmektedir. Bu bölümde çalışmada kullanılan yöntemler açıklanacaktır.

2.1.1. Yüzey alanının hesaplanması

Adsorpsiyon yönteminde, katıların yüzey alanı (A), aşağıdaki eşitlikten hesaplanır :

$$A = \frac{V_m}{V_N} (N_A)(a) \quad (2.1)$$

Burada, V_N , ideal gazın normal koşullardaki bir molünün hacmi (22414 cm^3); N_A , Avogadro sayısı (6.02×10^{23}); a, adsorplanan gazın bir molekülünün kapladığı alandır.

Bu değer, adsorplanan gazın cinsine bağlı olarak değişir. (N_2 için $a = 16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$; CO_2 için $a = 25.3 \times 10^{-20} \text{ m}^2$; Walker ve Kini 1965) .

V_m tek tabaka kapasitesi olup, bir gram adsorplayan yüzeyinin tek tabaka ile kaplanması için gerekli ga-

zın normal koşullardaki haemidir. Bu değer, adsorpsiyon tipine göre farklı eşitliklerden bulunabilir (Sarıkaya 1969). Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonun söz konusu olduğu durumlarda, BET izoterm denkleminin doğrulaştırılmış şekli olan,

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2.2)$$

eşitliği kullanılır (Sarıkaya 1981). Bu eşitlikteki V , P , P_0 , V_m ve C değerleri Bölüm 1.2 de tanımlanmıştır. P/P_0 a karşı $P/V (P_0 - P)$ değerleri grafiğe geçirildiğinde, $0.05 < P/P_0 < 0.35$ aralığında doğru elde edilir. Bu doğrunun eğim ve kayma değerlerinden V_m bulunur. V_m in bulunduğu diğer bir eşitlik de, hacim dolma kuramına dayanan Dubinin-Polanyi (D-P) eşitliğidir.

$$\log V = \log V_0 - (B/\beta^2) T^2 \left[\log(P_0/P) \right]^2 \quad (2.3)$$

Bu eşitlikte, B adsorplayana, β adsorplanana ait birer sabit, T ise mutlak sıcaklıktır. $\left[\log(P_0/P) \right]^2$ değerlerine karşı $\log V$ grafiğe geçirildiğinde düşük basınçlarda doğrusal bir bölge elde edilir. Bu doğrunun kaymasından V_0 bulunur. Bu değer, V_m tek tabaka kapasitesine eşit ($V_m = V_0$) alınabilir. (Marsh ve Siemieniwska 1965). Brunauer (1972) ise, $V_m = V_0/2$ bağıntısının geçerli olduğunu ileri sürmüştür.

25°C da CO_2 in doygun buhar basıncı yüksek olduğundan, BET eşitliğinin kullanıldığı $0.05 < P/P_0 < 0.35$ aralığında veri alınamamaktadır. Bu nedenle de, CO_2 verilerinden yüzey alanı hesaplanmasında kullanılabilecek en uygun eşitlik D-P eşitliğidir (Walker ve Patel 1970; Marsh ve Siemieniwska 1965; Toda vd 1971; Marsh ve O'Hair 1966).

2.1.2. Özgül gözenek hacminin bulunması

Çok küçük gözenekler içeren katıların özgül gözenek hacimleri, Polanyi adsorpsiyon potansiyeli kuramına dayanarak ortaya atılan Dubinin hacim dolma kuramına göre belirlenir. Bu kuramda; adsorplananın önce mikrogözenekleri daha sonra makrogözenekleri doldurduğu, gözenekleri dolduran buharın sıvı hale geldiği varsayılmıştır (Sarıkaya 1981).

(2.3) de verilen D-P eşitliğinden özgül gözenek hacmini bulabilmek için, eşitliğin sol tarafındaki V yerine,

$$V_s = \frac{V}{V_N} (V_L) \quad (2.4)$$

eşitliğinden hesaplanan V_s değeri konur. Bu eşitlikte, V_s herhangi bir P/P_0 bağıllı denge basıncında birim adsorplayan başına adsorplananın sıvısının doldurduğu gözeneklerin hacmi, V_L ise gözenekleri dolduran sıvının mol hacmidir (N_2 için $V_L = 34.65 \text{ cm}^3/\text{mol}$, CO_2 için $V_L = 42.39 \text{ cm}^3/\text{mol}$; (Ergun 1983)). Bu durumda eşitliğin sağ tarafındaki V_0 , V_g özgül gözenek hacmine eşit olur. (D-P) eşitliğinin özgül gözenek hacmi hesaplanması amacıyla düzenlenen şekli aşağıda verilmiştir.

$$\log V_s = \log V_g - (B/P^2) T^2 \left[\log(P_0/P) \right]^2 \quad (2.5)$$

$\left[\log(P_0/P) \right]^2$ değerlerine karşı $\log V_s$ grafiğe geçirildiğinde, (2.3) eşitliğinde olduğu gibi düşük basınçlarda doğrusal bir bölge elde edilmektedir. Bu doğrunun kaymasından V_g özgül gözenek hacmi bulunur.

2.1.3. Gözenek boyut dağılımı ve ortalama gözenek yarıçapının belirlenmesi

Küçük gözeneklerin boyut dağılımı, kılcal yoğunlaşma (Bölüm 1.2.3) yöntemi ile bulunur.

Belli bir P/P_0 bağıl denge basıncında gözenekler içinde kılcal yoğunlaşmaya uğrayan sıvının hacmi (V_s), (2.4) eşitliğinde, V yerine desorplanan gazın hacmi alınarak hesaplanır (Gregg ve Sing 1982).

Aynı P/P_0 bağıl denge basıncında dolan ve silindirik varsayılan gözeneklerin ortalama yarıçapı r , düzeltilmiş Kelvin eşitliğinden bulunabilir (Smith 1981):

$$r = - \frac{2 \gamma V_L \cos \theta}{RT \ln (P/P_0)} + t \quad (2.6)$$

Burada, γ , yüzey gerilimi, θ , temas açısı, T , adsorplananın yoğunlaşma sıcaklığıdır. (N_2 için; $\gamma = 8.85$ din/cm, $\theta = 0^\circ$, $T = 77.3^\circ K$) t ise, adsorpsiyon tabakasının kalınlığıdır ve aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$t = 7.34 \left[\ln (P_0/P) \right]^{-1/3} \quad (2.7)$$

(2.6) eşitliği N_2 gazı için düzenlendiğinde, r ortalama gözenek yarıçapı (A^0) aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (Sarıkaya 1981):

$$r = \frac{9.52}{\ln(P_0/P)} + \frac{7.34}{\left[\ln(P_0/P) \right]^{1/3}} \quad (2.8)$$

r ye karşı V_s grafiğe geçirilirse gözenek boyut dağılımını veren eğri elde edilir. Bu eğrinin herbir noktasındaki teğetin eğimi dV_s/dr türevine eşittir.

r ye karşı dV_s/dr grafiğe geçirildiğinde ise, maksimum veren bir eğri ortaya çıkar. Eğrinin maksimumuna karşı gelen r değeri, adsorplayan içinde o boyutta çoğunluğu oluşturan gözeneklerin yarıçapıdır.



2.2. Kaynak Araştırması

Bu bölümde, değişik ranklı kömürler ve bunların ısı ile işlemle hazırlanan katı örneklerinin N_2 ve CO_2 adsorpsiyonları üzerinde yapılan çalışmalar özetlenmiştir.

Gözenekli ve gözeneksiz katıların, $-196^\circ C$ da N_2 adsorpsiyonu ile belirlenen BET yüzey alanları, ilk olarak Brunauer, Emmett ve Teller (BET) tarafından bulunmuştur (Sharkey ve McCartney 1981). Aynı yöntem, kömür ve koklara da uygulanmış, ancak saptanan değerlerin beklenenden daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum, Walker (1956) ve Anderson (1956) tarafından, $-196^\circ C$ da N_2 molekülünün kömürlerin gözeneklerine aktiflenmiş difüzyon prosesi ya da gözeneklerin daralmasından dolayı giremediği; Nandi ve Walker (1964) tarafından ise, gözeneklerin fiziksel olarak daralmasının çok önemli olmadığı, azotun bu sıcaklıkta difüzyon hızının çok düşük olduğu için giremediği şeklinde açıklanmıştır.

Lamond ve Marsh (1964) ise, azotun $-196^\circ C$ da çok düşük bağıl basınçlarda, kendi çapından büyük olan kömür gözeneklerini doldurması sonucu, yüzey tek tabaka ile kaplanmadan kılcal yoğunlaşma olduğunu ileri sürmektedirler. Bu durumda, yüzey alanı gerçeğe uymayacak kadar büyük bulunmaktadır.

Kömür ve koklarının, $-196^\circ C$ N_2 adsorpsiyonu ile makro, mezo ve büyük mikrogözeneklerinin yüzey alanı bulunabilmektedir (Walker ve Geller 1956; Anderson vd 1965).

$-196^\circ C$ N_2 adsorpsiyonundaki bu sınırlamalar nedeniyle, mikrogözenekli kömürlerin yüzey alanlarının belirlenmesinde, daha yüksek sıcaklıklarda farklı gazların adsorpsiyonu; oda sıcaklığında Ne adsorpsiyonu, oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda hidrokarbon gazlarının ad-

sorpsiyonu, -78°C da Kr ve 0°C da Xe adsorpsiyonu incelenmiştir (Kini 1964; Sharkey ve McCartney 1981). Fakat bu ölçümlerin hiçbiri kömürlerin toplam yüzey alanını vermemektedir (Mahajan ve Walker 1978).

Kömürlerin yüzey alanlarının ölçülmesinde, -78°C da CO_2 adsorpsiyonu ile yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bu sıcaklıkta CO_2 'in gözeneklere difüzyonu kolay olduğundan, elde edilen yüzey alanı sonuçları güvenilirdir (Sharkey ve McCartney 1981). Walker ve Kini (1965), kömürlerin yüzey alanlarının bulunmasında Kr (-78°C), Xe (0°C), N_2 (-196°C) ve CO_2 (-78°C ve 25°C) gazlarının adsorpsiyonlarını incelemişlerdir. Karbon içerikleri (kuru külsüz temel üzerinden, kkt) % 72.7-95.2 arasında değişen altı ayrı kömür için herbir gazın adsorpsiyonu ile bulunan sonuçlar BET eşitliği ile değerlendirilmiştir. Bu hesaplamalarda, 0.05 ile 0.35 bağıl basınç aralığında adsorpsiyon verileri gerektiğinden ve 25°C da CO_2 'in buhar basıncı 63.5 atm olduğundan, adsorpsiyon deneylerinde tasarımı Kini tarafından yapılan paslanmaz çelikten yüksek basınca dayanıklı bir sistem kullanılmıştır. -78°C ve 25°C da CO_2 adsorpsiyonundan bulunan yüzey alanları, -196°C da N_2 adsorpsiyonundan hesaplanandan çok daha büyük bulunmuştur. Ayrıca, kömürlerin toplam yüzey alanlarının, 0°C da Xe ve -78°C da CO_2 adsorpsiyonlarından hesaplanabileceği ve en güvenilir toplam yüzey alanının ise 25°C da CO_2 adsorpsiyonundan bulunabileceği ileri sürülmüştür.

Marsh ve O'Hair (1966), kömürlerin -77°C , 0°C , 20°C da N_2O ve CO_2 adsorpsiyonlarını incelemiştir. Adsorpsiyon verileri D-P ve BET eşitliklerinde değerlendirilmiştir. Her iki gazın adsorpsiyonunda benzer değerler bulunmakta ancak, N_2O CO_2 'e göre çok daha yavaş dengeye gelmektedir.

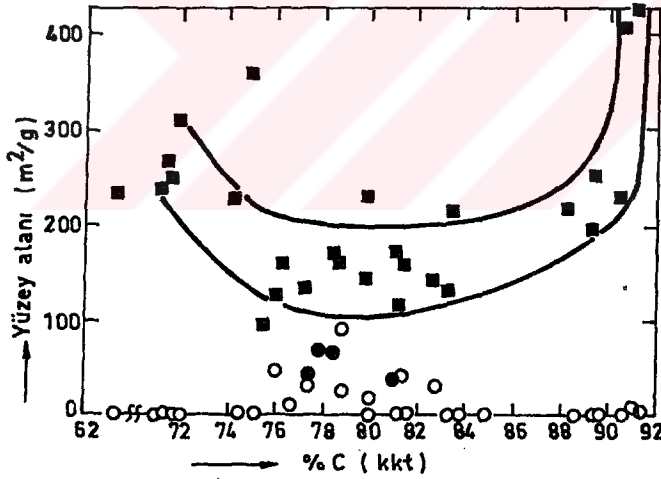
Marsh ve Siemieniowska (1965), karbon içerikleri (kkt) % 76.8 ile % 95.4 arasında değişen oniki adet kömürün, -78°C , 0°C ve 20°C daki CO_2 adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Yüzey alanları, BET, Langmuir ve Dubinin-Polanyi (D-P) eşitlikleri ile hesaplanmış ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Kömürlerin yüzey alanlarının, 20°C da CO_2 adsorpsiyon verilerinden hesaplanmasında D-P eşitliğinin kullanılmasını ve adsorpsiyon deneylerinde, yüksek basınca dayanıklı bir sistem yerine atmosferik basınçta kullanılabilen bir adsorpsiyon sisteminin yeterli olacağını önermişlerdir.

Walker ve Patel (1971), yedi adet değişik ranktaki kömür ve bunlardan değişik gazlaştırma prosesleriyle elde edilen katı ürünlerin 25°C da CO_2 adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon deneyleri, yüksek basınçta ve atmosfer basıncında çalışan iki farklı sistemde yapılmıştır. Yüksek basınç sisteminden elde edilen deney verileri BET eşitliğiyle, atmosferik basınç sisteminden elde edilenler ise D-P eşitliğiyle değerlendirilmiş ve sonuçlar karşılaştırıldığında birbirine çok yakın bulunmuştur. Bu sonuçlar, Walker-Kini (1965) ve Marsh - Siemieniowska (1965)'nin sonuçlarıyla uyum içindedir.

Kömürlerde, D-P eşitliğinden bulunan yüzey alanı, mikrogözeneklerin yüzey alanıdır. Çünkü, D-P eşitliği, önce mikrogözeneklerin dolduğunu varsayan potansiyel kurama dayanmaktadır. (Bölüm 2.1.1). BET eşitliğinden bulunan yüzey alanı ise, toplam yüzey alanını verir. D-P ve BET eşitliğinden bulunan yüzey alanlarının yüksek ranklı kömürlerde birbirine yakın bulunması, bu kömürlerdeki mikrogözenek yüzdesinin yüksek olmasıyla açıklanabilir (Gan vd 1972; Sharkey ve McCartney 1981).

Yüksek ranklı kömürler, düşük ranklı kömürlerden daha büyük CO_2 alanına sahiptir; % 89 civarında karbon içeren kömürlerde ise bir minimum görülmektedir. Ayrıca, farklı ranktaki kömürlerin CO_2 yüzey alanlarının 150-300 m^2/g arasında değiştiği ve 200 m^2/g dan çok fazla olmadığı vurgulanmıştır. Kömürlerin rankı ile yüzey alanının değişiminin, gözenek yapısındaki farklılıktan ileri gelebileceği sonucuna varılmıştır. Thomas ve Damberger da bu görüşü paylaşmaktadır (Marsh ve Siemieniwska 1965; Sharkey ve McCartney 1981).

Gan ve arkadaşları (1972), linyitten antrasite kadar çeşitli ranktaki kömürlerin (-196°C) N_2 ve (25°C) CO_2 yüzey alanlarını incelemişlerdir. N_2 ve CO_2 yüzey alanlarının, karbon içeriğiyle değişimi aşağıdaki şekilde görülmektedir.



Şekil 2.1.: Kömürlerin N_2 ve CO_2 alanlarının karbon içeriği ile değişimi (Gan vd 1972; Nandi ve Walker 1971).

CO_2 adsorpsiyonundan belirlenen yüzey alanları; % 76 ve daha düşük karbon içeren kömürlerde 200-300 m^2/g , karbon içeriği % 76 - % 83 arasında olan kömürlerde azala-

rak 100-200 m²/g ve % 83 den daha fazla karbon içeren kömürlerde ise artarak 200-400 m²/g aralığında değişmektedir. N₂ adsorpsiyonu ile bulunan yüzey alanları ise; % 76- % 83 arasında değişen kömürlerde 10 m²/g dan yüksek, karbon içeriği % 76 dan düşük ve % 83 den yüksek kömürlerde 1 m²/g dan daha düşük bulunmuştur. Yüksek ranklı kömürler içinde bir tek antrasitler 5-8 m²/g civarındaki yüzey alanları ile bu değerden sapmaktadır. Gan bu çalışmada, gözenek hacim değerlerine göre; karbon içeriği % 75 den küçük olan kömürlerin makrogözenekleri, % 75-84 arası olanların mikro ve mezo gözenekleri, % 85-91 arası olanların ise mikrogözenekleri içerdiğini ileri sürmüştür (Gan vd 1972).

CO₂ yüzey alanının N₂ alanından yüksek bulunması Deitz tarafından CO₂'in katı yüzeyindeki hidroksil gruplarıyla etkileşmesi ile açıklanmıştır (Sharkey ve McCartney 1981). Benzer durum, Anderson ve arkadaşlarının (1965), karbon siyahı ve antrasitten linyite kadar değişik ranktaki kömürlerle yaptığı çalışmalar sonunda da bulunmuştur. Artan CO₂ adsorpsiyonu, CO₂'in katı yüzeyindeki oksijenli gruplarla kimyasal olarak etkileşmesinden ileri geldiği belirtilmektedir. Toda (1971, 1972), karbon içeriği (kkt) % 72.7 - 93.2 arasında değişen kömürlerin mikrogözenek hacimlerini 25°C daki CO₂ adsorpsiyon verilerini D-P eşitliğini kullanarak değerlendirmiş ve CO₂'in kömürdeki hidroksil gruplarıyla etkileştiği için, mikrogözenek hacminin belirlenmesinde kullanılmasının uygun olmadığını ileri sürmüştür.

Ramsey (1965) ise, antrasitin havada gama ışınlarıyla oksidasyonundan elde ettiği örneklerde yaptığı CO₂ adsorpsiyonunda, oksidasyonla kömürün oksijen içeriğinin % 40 artmasına karşın CO₂ alanının % 5 arttığını bulmuş-

tur. Bunun sonucu olarak, CO₂ adsorpsiyonu ile yüzey alanı ölçümü, antrasitlerde kullanılabildiği gibi oksijenlenmiş kömürlerde de kullanılabileceği ileri sürülmüştür. Benzer sonuç, Walker ve Kini'nin (1965) Xe (0°C) ve CO₂ (-78°C, 25°C) adsorpsiyonlarından bulunan yüzey alanları ile de elde edilmiştir.

Tablo 2.1.: CO₂ ve Xe adsorpsiyonlarından bulunan yüzey alanları (Walker ve Kini 1965).

%C (kkt)	Yüzey Alanı (m ² /g)		
	CO ₂ (-78°C)	Xe (0°C)	CO ₂ (25°C)
95.2	246	226	224
90.0	146	141	146
86.2	107	109	125
83.6	80	62	104
79.2	92	84	132
72.7	198	149	139

Tabloda görüldüğü gibi, karbon içeriği (kkt) % 72.7 ile % 95.2 arasında değişen kömürlerin Xe (0°C) ve CO₂ (25°C) yüzey alan değerleri çok yakındır. Bu sonuçlar, CO₂ moleküllerinin kömür yüzeyindeki oksijenli gruplarla kimyasal olarak etkileşmesinin önemli olmadığını göstermektedir. Debelak ve Schrodt (1979) da, Kentucky kömürlerinin -77°C da CO₂ adsorpsiyonundan buldukları sonuçlara göre, CO₂'in kömür yüzeyindeki adsorpsiyonunun fiziksel olduğu, kimyasal etkileşmenin olamayacağını ileri sürmüşlerdir.

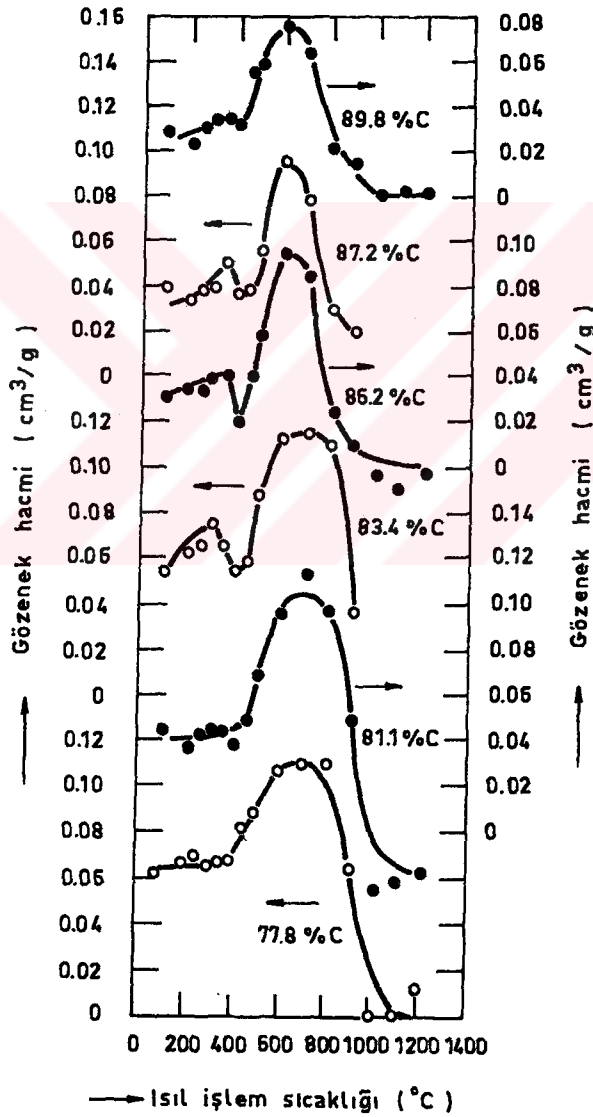
Reucroft ve Sethuraman (1987), karbon içeriği (kkt) % 65.8 - 83.8 aralığında değişen kömürlerin CO₂ adsorpsiyonundan bulunan yüzey alanlarının yüksek olmasını, N₂'un giremediği ancak CO₂'in girebildiği gözeneklerde, CO₂'in çözünmesi ile açıklamaktadırlar.

Kömürler belli sıcaklıklara ısıtıldıklarında, yapıdaki uçucu maddeler iskeleti terkettikleri için gözenek hacmi ve yüzey alanı değişir. Düşük sıcaklıklarda uçucu maddelerin uzaklaşma hızı yüksektir. Bu sıcaklıklarda uçucu maddelerin uzaklaşmasıyla kapalı olan gözeneklerin açılması, açık olanların daha da genişlemesi sözkonusudur. Yüksek sıcaklıklarda, uçucu maddelerin ayrılma hızı düşmekte, bununla beraber çapraz bağların kopması sonucu gözenek hacmi ve yüzey alanında azalmalar görülmektedir. Bu olaylar nedeniyle, gözenek hacmi ve yüzey alanının sıcaklıkla değişiminde bir maksimum elde edilir.

Kömürlerde ısıtma işlem sonucu yüzey özelliklerinde görülen bu değişim miktarı, ısıtma hızı, maksimum sıcaklık ve bu sıcaklıkta tutma süresi, ısıtma işleminin yapıldığı atmosfer, parçacık büyüklüğü, kömürdeki inorganik safsızlıklar ve dağılımı, maseral bileşimi ve adsorpsiyonda kullanılan gazın cinsi, adsorpsiyon sıcaklığı gibi parametrelere bağlıdır. Örneğin antrasitin N_2 ve CO_2 alanları, $700^\circ C$ da maksimuma ulaşıp $900^\circ C$ da ani bir düşüş göstermektedir (Sharkey ve McCartney 1981). Yüksek uçuculu bitümlü A kömürünün N_2 alanı $900^\circ C$ a kadar hemen hemen sabit ($< 1 m^2/g$) kalmasına karşın, CO_2 alanı $600^\circ C$ da bir maksimum verir. Yüksek uçuculu bitümlü B kömürünün ve linyitin N_2 yüzey alanları, $600^\circ C$ da yapılan ısıtma işlem sonucunda, 15 ve 30 katı kadar artmakta, sıcaklığın yükselmesiyle ani olarak azalmaktadır. Her iki kömürün CO_2 alanları ise; $600^\circ C$ daki işlem sonucu 3 kat artmakta, buna karşın $900^\circ C$ daki işlem sonucunda, orijinal kömürün alanına yaklaşacak şekilde azalmaktadır (Jenkins vd 1973). Karbonizasyonu $400^\circ C$ da yapılan kahverengi kömür için, N_2 nin girebildiği gözeneklerden belirlenen yüzey alanı ihmal edilebilecek kadar küçüktür. $500^\circ C$ üzerinde yani $700-900^\circ C$

aralığında CO_2 ve N_2 yüzey alanları hemen hemen eşittir (Sharkey ve McCartney 1981).

Toda (1973), karbon içeriği (kkt) % 77.8 - 89.8 arasında değişen kömürlerin ve bunların 1200°C a kadar değişik sıcaklıklarda hazırlanan örneklerinin mikrogözenek hacimlerini incelemiştir. n-hekzan ve metanol yoğunluklarından yararlanılarak bulunan mikrogözenek hacimlerinin ısıtılma sıcaklığı ile değişimi şekil 2.2. de görülmektedir.



Şekil 2.2.: Japon kömürlerinde mikrogözenek hacimlerinin ısıtılma sıcaklığı ile değişimi (Toda 1973).

Şekil 2.2. de görüldüğü gibi, kömürlerin 350°C 'a kadar gözenek hacminde önemli bir değişiklik olmamaktadır. Bu sıcaklığa kadar, kömürün yapısından yalnızca su uzaklaşmaktadır. Ancak, koklaşan kömürlerde 350°C da bir maksimum görülmekte ve bu değer 400°C da bir minimuma ulaşmaktadır. 350°C nın üzerindeki ısı işlemlerde gözenek hacmi hızla artmakta, yaklaşık 600°C civarında bir maksimumdan geçmektedir. Hızla azalan gözenek hacim değerleri, tüm kömürler için sifıra yaklaşmaktadır. Bu sonuçlara göre, kömürlerin moleküler elek olarak kullanılabilmesi, uygulanan ısı işlem sıcaklığına ve kullanılan kömürün rankına bağlıdır (Toda 1973).

Singla ve arkadaşları (1983), bitümlü ve yarı bitümlü kömürlerin $400-1000^{\circ}\text{C}$ aralığında karbonizasyonundan elde edilen katı ürünlerin, N_2 (-196°C) ve CO_2 (0°C) adsorpsiyonlarını incelemiş ve sonuçları Hg porozimetresi bulguları ile karşılaştırmıştır. İncelenen tüm kömürlerde 600°C a kadar mikro ve makrogözenek hacimlerinin arttığı, 800°C dan sonra, gözenek yapısının çökmesi nedeniyle azaldığını, koklaşmayan kömürlerde ise, mikrogözenek yapısında çökme olmadığını bulmuşlardır.

Youssef (1975), Mısır linyitlerinin N_2 (-196°C , -78°C) ve CO_2 (-196°C , 0°C , 25°C) adsorpsiyonlarını incelemiştir. Adsorpsiyonda, orijinal linyitin $400-800^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığındaki karbonizasyonundan ve orijinal linyitin ZnCl_2 ve su buharı ile aktiflenmesinden sonra 600°C daki karbonizasyonundan elde edilen katı ürünler kullanılmıştır. Aktifleme işlemi ve karbonizasyon sıcaklığının artması, V_m tek tabaka kapasitesini ve mikrogözenek hacmini artırmakta; ancak gözenek boyutunu etkilememektedir.

Canel (1978), Seyitömer linyitinin $300-600^{\circ}\text{C}$, Çatalağzı maden kömürünün $400-1200^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında

hazırlanan koklarının N_2 ($-196^\circ C$, $-78^\circ C$) ve CO_2 ($-78^\circ C$, $0^\circ C$, $25^\circ C$, $50^\circ C$) adsorpsiyonlarını incelemiştir. Isıl işlem sıcaklığının artması ile adsorplanan madde miktarının artarak bir maksimumdan geçtiğini belirtmektedir. Bu maksimum değer, Seyitömer linyitinde $500^\circ C$, Çatalağzı maden kömüründe ise $400^\circ C$ dir.

Ergun (1983), Armutçuk ve Kozlu bitümlü kömürleri, Soma linyiti ve Adıyaman kahverengi kömürü ile, bu kömürlerin $500-900^\circ C$ sıcaklık aralığında koklaştırılması ile elde edilen örneklerin, N_2 ($-196^\circ C$) ve CO_2 ($25^\circ C$) adsorpsiyonunu incelemiştir. BET ve D-P eşitliklerinden bulunan yüzey alanları ve mikrogözenek hacimlerinin karbon içeriği ve koklaşma sıcaklığı ile değişimini araştırmıştır. Koklaşma sıcaklığının artmasıyla yüzey alanı ve mikrogözenek hacminin değiştiğini ve $600-700^\circ C$ arasında bir maksimumdan geçerek azaldığını bulmuştur.

Siemieniowska ve arkadaşları (1985), düşük ranklı kömürlerin $400-1200^\circ C$ aralığında ısıl işlemle hazırlanan katı örneklerinin, benzen ($25^\circ C$) ve CO_2 ($25^\circ C$) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu maksimum değer, düşük oksijen içeren kömürlerde benzen adsorpsiyonundan $500^\circ C$, CO_2 adsorpsiyonundan $800^\circ C$; yüksek oksijen içeren kömürlerde ise benzen adsorpsiyonundan $600^\circ C$, CO_2 adsorpsiyonundan $1000^\circ C$ bulunmuştur. Benzen mikrogözeneklere, CO_2 ise mikrogözeneklerin yanında ultramikrogözeneklere kolayca girebilmektedir. Benzen adsorpsiyonundan bulunan maksimum değerler ($500-600^\circ C$) katı örneklerdeki mikrogözeneklerin; CO_2 dekiler ($800-1000^\circ C$) ise, ultramikrogözeneklerin çokluğu ile açıklanmaktadır.

Buraya kadar özetlenen bilgilerden anlaşılacağı gibi, yüksek ranklı kömür ve koklarının adsorpsiyonu ve yüzey özellikleri ile ilgili araştırmalar oldukça fazla,

buna karşın linyitlerle azdır. Asfaltit ve bunlardan elde edilen koklarının adsorpsiyon özellikleri konusunda ise, çok az çalışmaya rastlanmaktadır (Pokonova vd 1980, 1982, 1983).

Şırnak asfaltitlerinin adsorpsiyonu ile ilgili tek çalışma Sarıkaya ve Koşan (1983) tarafından yapılmıştır. Orijinal asfaltit ve 900°C kokunun N₂ (-196°C) ve CO₂ (-78°C), 1000°C külünün ise NH₃ (0°C, 25°C, 50°C, 100°C, 200°C) adsorpsiyonu incelenmiştir. Ayrıca, kokun % 2-12 H₂SO₄ ile aktiflenmesinden elde edilen örneklerin yüzey alanları, N₂ adsorpsiyonu verilerinin BET eşitliğine uyarlanmasıyla hesaplanmıştır. Bu çalışmada ise, Şırnak asfaltiti, bu asfaltitden kül uzaklaştırma işlemi ile elde edilen örnekleri ve bunların 500-900°C sıcaklık aralığında hazırlanan katı ürünlerinin yüzey özellikleri incelenmiştir. N₂ (-196°C) ve CO₂ (25°C) adsorpsiyon verilerinin BET ve D-P eşitliklerinde değerlendirilmesiyle yüzey alanları ve mikrogözenek hacimleri, düzeltilmiş Kelvin eşitliğinden ise ortalama gözenek yarıçapları bulunmuştur. Yüzey alanı ve mikrogözenek hacmi ve ortalama gözenek yarıçapının, ısıl işlem sıcaklığı ile değişimleri belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

Deneyler, piroliz ve adsorpsiyon olmak üzere iki bölümde yapılmıştır. Örnek olarak orijinal asfaltit ve külü uzaklaştırılmış asfaltit kullanılmış; bunların 500-900°C sıcaklık aralığında kokları hazırlanmıştır.

3.1. Piroliz Deneyleri

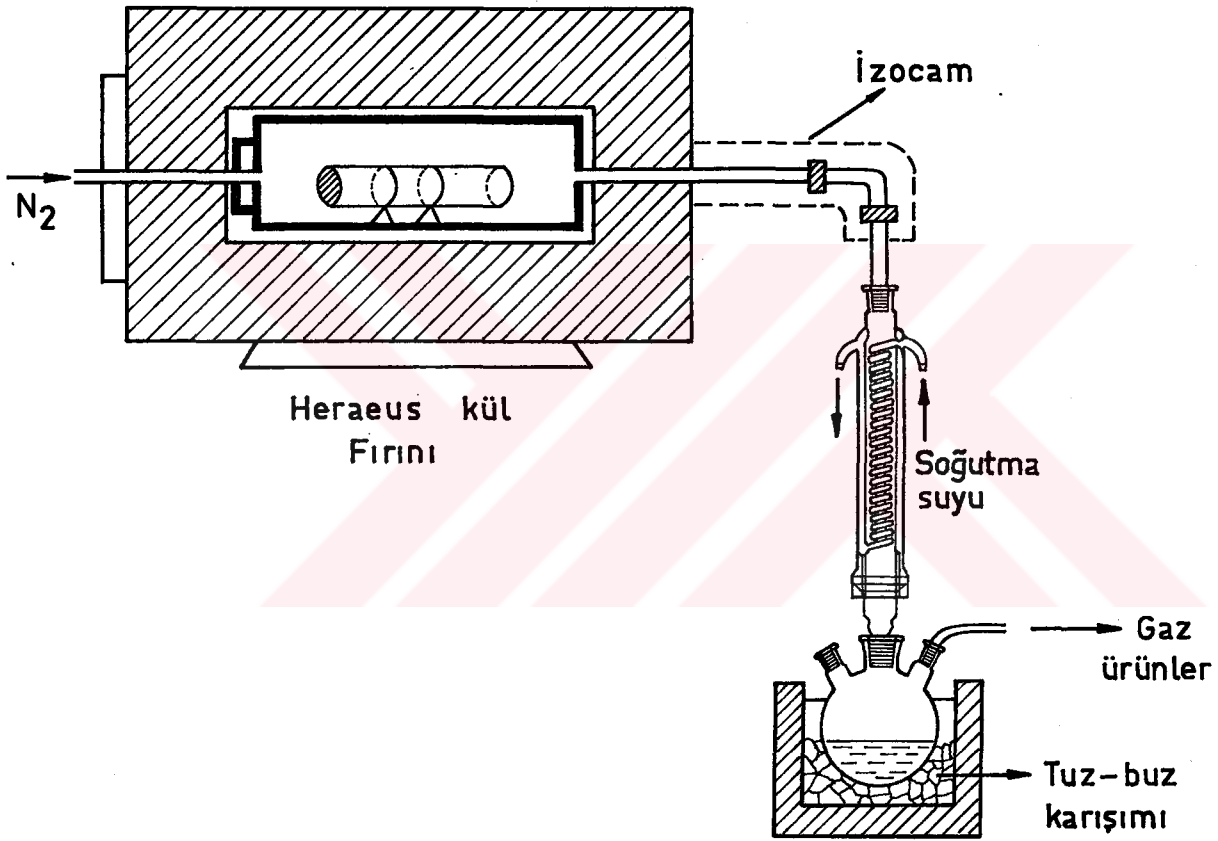
Deneylerde, Siirt ili Şirnak ilçesi Avgamasya fi-
lonundan çıkarılan asfaltit örneği kullanılmıştır. MTA
Enstitüsünden temin edilen asfaltitin, Tablo 3.1. de tam
ve elementel analizi görülmektedir.

Asfaltit, önce bilyalı değirmende öğütülmüş, da-
ha sonra elek analizi yapılarak 0.16 mm tanecik boyutunda-
ki kısım ayrılmıştır. Kapalı kaplarda saklanan bu örnekler
piroliz deneylerinde kullanılmıştır.

Tablo 3.1.: Avgamasya asfaltitinin tam ve elementel anali-
zi (Atamer vd 1979).

Tam Analiz		Elementel Analiz	
	%		%
Su	0.72	C	46.21
Kül	43.21	H	3.82
Uçucu Madde	33.59	S(Yanar)	2.46
Sabit Karbon	22.48	N	0.80
Toplam Kükürt	5.95	Kül	43.21
Külde Kükürt	3.49	O(farktan)	3.50
Yanar Kükürt	2.46		
Üst Isı Değeri	4940 Kcal/Kg		
Alt Isı Değeri	4816 Kcal/Kg		

Piroliz deneyleri, Şekil 3.1 de şematik olarak gösterilen sistemde yapılmıştır. Sistemin ilk kısmını, Heraeus kül fırını içine yerleştirilen kalın saçtan yapılmış bir kap ve bu kabın içindeki ince demirden ayaklar üzerine oturtulan kuvars boru oluşturmaktadır. İkinci kısmını ise, azot gazı ile sürüklenen piroliz ürünlerinin soğutulduğu soğutucu ve tuz-buz karışımına batırılmış sıvı ürün toplama kabı oluşturur.



Şekil 3.1.: Piroliz sisteminin şematik gösterimi.

Piroliz deneylerinde izlenen yol şu şekilde özetlenebilir: Yaklaşık 30 g asfaltit örneği kuvars boru içine konur ve borunun iki tarafı lif asbest ile kapatılır. Böylece piroliz sırasında oluşan ürünler borudan kolayca uzaklaştırılabilir. Sistemden piroliz süresince düşük hızda azot gazı gönderilir.

Azot gazı ile sürüklenen piroliz ürünleri, izocam ile yalıtılmış bir boru ve soğutucudan geçirilir. Yoğunlaşan ürünler tuz-buz karışımına batırılmış balonda toplanır, gaz ürünler ise dışarıya atılır. Deney sonunda sistem soğumaya bırakılır. Kuvars boruda kalan asfaltit koku, piring havanda öğütüldükten sonra elek analizi yapılır. 0.16 mm tanecik boyutundaki kısım adsorpsiyon deneyleri için kapalı kaplarda saklanır.

Deneylerde orijinal asfaltitin yanısıra, külü uzaklaştırılmış asfaltit örnekleri de kullanılmıştır. Asfaltit külünün uzaklaştırılmasında iki ayrı yöntem uygulanmıştır (Şenatalar vd 1985):

- 1.yöntemde; 10 g asfaltit örneği 100 ml % 15 HCl ile 90°C da 2 saat,
- 2.yöntemde; 10 g asfaltit örneği 200 ml % 15 HCl ile 90°C da 4 saat,

süreyle devamlı karıştırılarak ısıtılmıştır. Daha sonra, katı örnek süzüntü nötralleşene kadar saf suyla yıkanmış, vakumda süzölmüş ve kurutulmuştur.

1. ve 2. yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltit örnekleri, ayrı ayrı toplanmış ve kokları aynı piroliz sisteminde hazırlanmıştır. Bu koklar da aynı tanecik boyutuna küçültülerek adsorpsiyon deneyleri için kapalı kaplarda saklanmıştır.

Piroliz sıcaklığı olarak 500, 600, 700, 800 ve 900°C seçilmiş ve bu sıcaklıklara ortalama 10°C/dk ısıtma hızıyla ulaşılmıştır. Piroliz süresi ise, istenen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra 90 dakikadır.

3.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri, hacim ölçme yöntemi ile çalışan bir düzende -196°C da N_2 ve 25°C da CO_2 gazları ile yapılmıştır (Sarıkaya 1969). Düzeneğin Şekil 3.2 de şematik olarak gösterilmiştir.

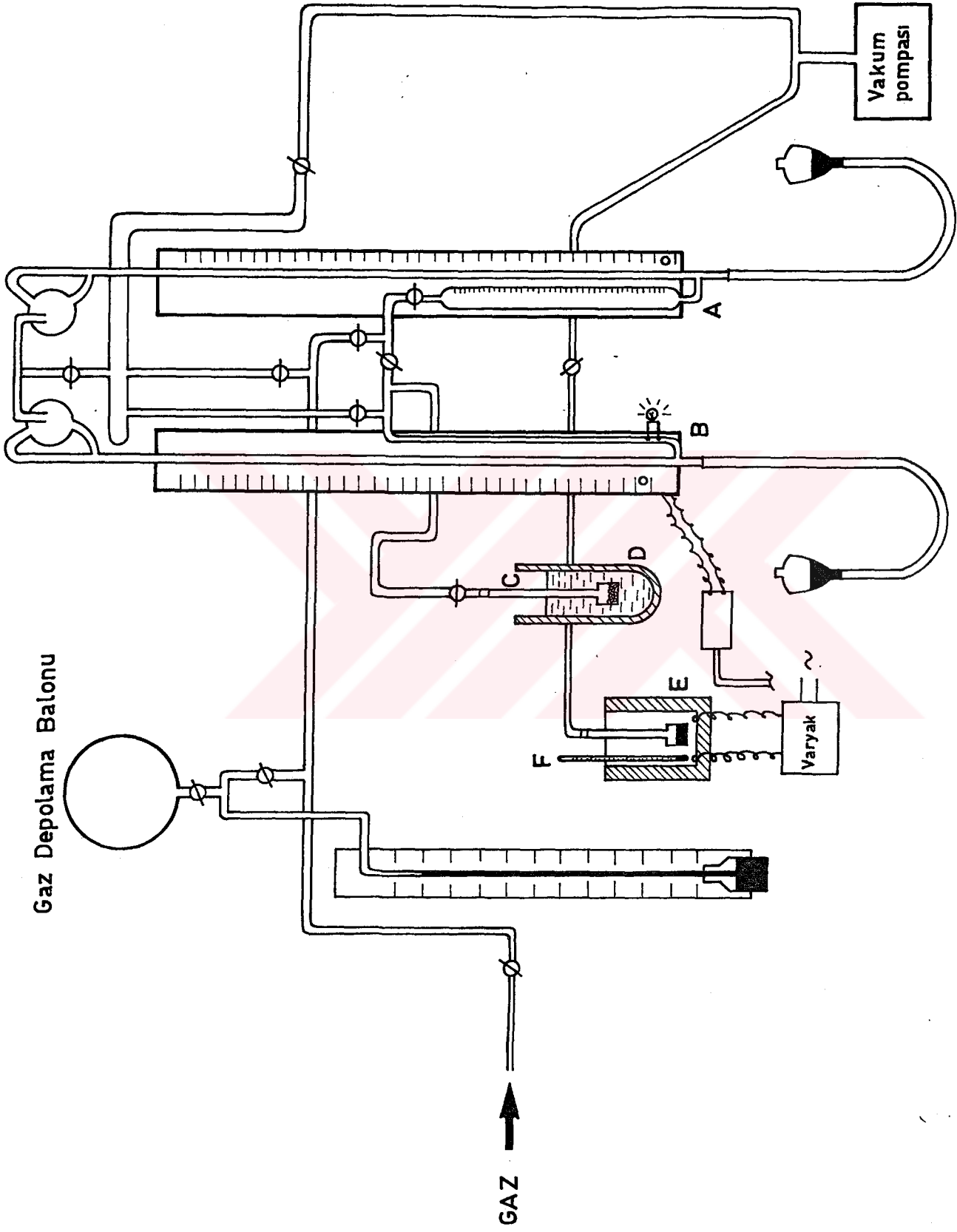
Deneye başlamadan önce, tüm örneklerin gaz uzaklaştırma işlemi (aktifleme), 110°C sıcaklık ve 10^{-4} torr basınçta 4 saat süreyle yapılmıştır (Walker ve Patel 1970). Aktifleme işleminde fırın (E) sıcaklığı, varyak, F termometresi ile kontrol edilir.

Deneylerde şu sıra izlenir : Adsorplanacak gaz, 10 litrelik gaz depolama balonuna alınır. A büreti ve manometresi, B manometresi ve C ile gösterilen numune şişesinin bulunduğu bölgelere vakum uygulanır. Numune şişesi, -196°C da yapılan deneylerde Dewar kabına (D) konan sıvı azota, 25°C da yapılan deneylerde ise, sıcaklığı ısıtıcı ve kontakt termometre devresi ile denetlenen su banyosuna (D) batırılır. A büretine balondan bir miktar gaz alınır ve A manometresi ile basıncı okunur (P_1). Daha sonra C şişesindeki örneğe A büretinden bir miktar gaz gönderilir. A manometresinde tekrar basınç okuması yapılır (P_2). Bu durumda, $(P_1 - P_2)$ basıncını sağlayacak kadar gaz, katı örnek üzerine gönderilmiştir. Bir süre sonra dengeye ulaşıldığında, katı örnek üzerinde adsorplanmadan kalan gazın denge basıncı (P), B manometresinden okunur. Deney sonuna kadar, örnek üzerine belli miktarlarda gaz gönderilerek yukardaki işlemler tekrarlanır. N_2 ile yapılan deneylerde, P_0 doygunluk basıncına erişildiğinde; CO_2 de ise, atmosfer basıncına erişildiğinde adsorpsiyon deneyine son verilir.

Dengeye ulaşma süresi, ortalama 30 dakikadır (Walker ve Patel 1970; Sharkey ve McCartney 1981). Ancak,

N_2 gazı ile dengeye daha kısa sürede ulaşılmasına karşın CO_2 gazında bu süre daha uzundur.

Desorpsiyon deneyleri de, adsorpsiyona benzer şekilde yapılır. Bu kez, gaz C numune şişesinden A büretine alır. Bu işlemde önce A büreti boşaltılır ve basınç okunur (P_1). C şişesinden A büretine bir miktar gaz alınır, tekrar basınç okunur (P_2). Bu durumda, ($P_2 - P_1$) basıncını sağlayacak kadar gaz desorplanmıştır. Denge durumuna ulaşıldığında örnek üzerindeki gazın basıncı B manometresinden okunur (P). Adsorplanan gazın hemen hemen tamamı desorplanana kadar deneye devam edilir. Deney bittiğinde, C numune şişesi yerinden çıkarılır ve tüm sisteme vakum uygulanır. Böylece bir sonraki deneye kadar sistemin vakumda kalması sağlanır.



Şekil 3.2.: Adsorpsiyon sisteminin şematik gösterimi.

4. DENEY VERİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Piroliz Deney Sonuçları

Deneylerde kullanılan orijinal asfaltit örneğinin külü % 43.21 dir. 1.yöntemle kül uzaklaştırmadan sonra kül içeriği % 25.0, 2.yöntemle ise % 24.8 bulunmuştur.

Orijinal ve külü uzaklaştırılan asfaltitden 500-900°C sıcaklık aralığında hazırlanan kokların verimleri kuru temel üzerinden hesaplanmış, sonuçlar tablo 4.1 de verilmiştir. Tablo 4.1 den görüldüğü gibi, piroliz sıcaklığının artması ile kok verimleri azalmaktadır.

Tablo 4.1.: Orijinal, külü uzaklaştırılan asfaltitlerin kok verimleri.

Orijinal asfaltit	% (+) kok
500°C koku	78.86
600°C "	77.51
700°C "	73.51
800°C "	69.66
900°C "	63.39
1.Yöntem, asfaltit	
500°C koku	70.33
600°C "	63.53
700°C "	60.82
800°C "	45.14
900°C "	43.19
2.Yöntem, asfaltit	
500°C koku	68.93
600°C "	43.93
700°C "	42.94
800°C "	39.56
900°C "	30.25

(+) % ler kuru temel üzerinden verilmiştir.

4.2. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Deney Sonuçları

Adsorpsiyon ve desorpsiyon deney verilerinden, orijinal asfaltitin, 1. ve 2. yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltitin ve bunlardan hazırlanan kokların ayrı ayrı;

1- Yüzey alanı

2- Özgül gözenek hacmi

3- Gözenek boyut dağılımı ve ortalama gözenek yarıçapı hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar, EK-A1 ve EK-A2 de verilen bilgisayar programı ile yapılmıştır.

4.2.1. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon İzotermleri

İzotermlerin çizilmesinde ilk adım, adsorplayanın birim kütlesi başına adsorplanan ve desorplanan gazın normal koşullardaki hacminin (V) hesaplanmasıdır. V'nin hesaplanmasında kullanılan eşitlikler EK-B de açıklanmıştır.

Bir örnek olarak Tablo 4.2 de, 1.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltitin 600°C kokunun N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyonundan bulunan sonuçlar verilmiştir. Bu değerlerden çizilen izoterm Şekil 4.1 de görülmektedir. Ayrıca aynı kokun CO₂ izotermi de Şekil 4.2 de verilmiştir. Şekil 4.1 ve 4.2 karşılaştırıldığında, N₂ adsorpsiyon izotermi $0 < P/P_0 < 1$ aralığında çizilebilmesine karşın, CO₂ adsorpsiyon izotermi $0 < P/P_0 < 0.015$ aralığında çizilebilmektedir. Bunun nedeni, 25°C deki CO₂ in doygun buhar basıncının çok yüksek (48500 mm Hg) olmasıdır (Edward 1928).

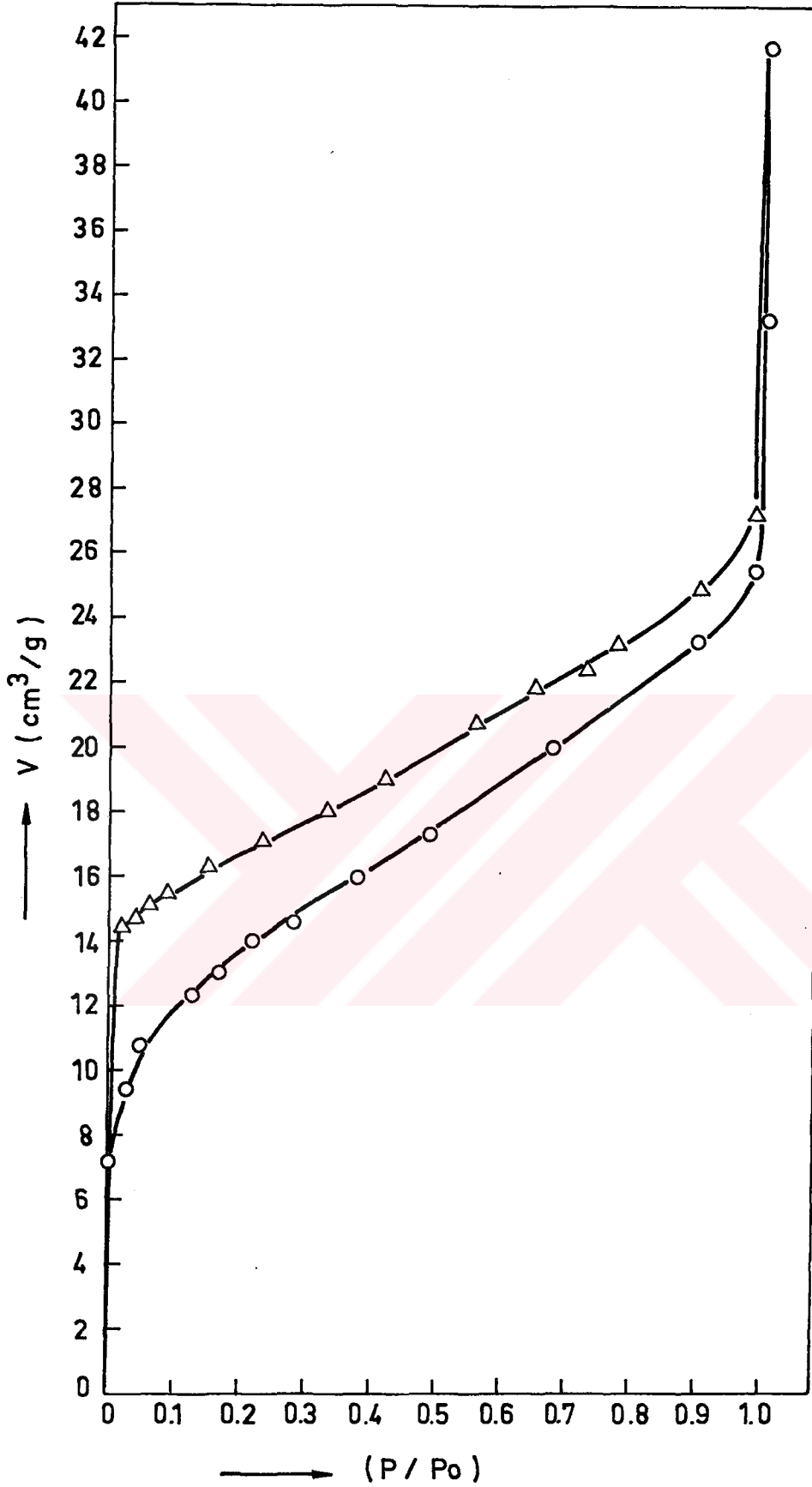
Tablo 4.2.: 1.yönteme göre külü uzaklaştırılan asfalti-
tin 600°C kokunun -196°C da N₂ adsorpsiyon
ve desorpsiyon deney verileri ve hesaplama
sonucu elde edilen değerler.

***** A D S O R P S I Y O N *****

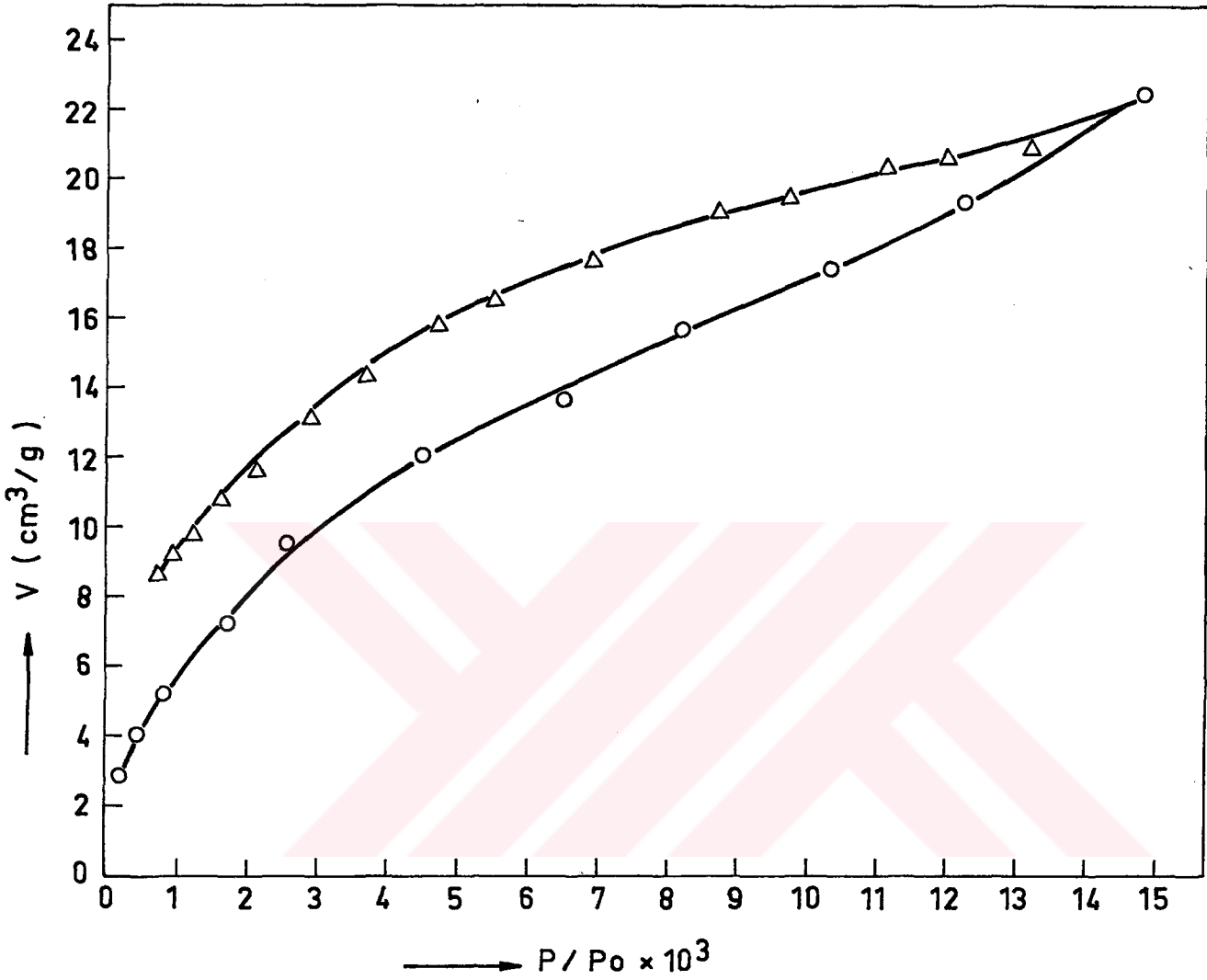
P1	P2	P	P/P0	V1	V2	VN	VNT	V
296.0	233.0	33.0	.05	8.82	2.19	6.63	6.63	3.20
233.0	162.0	85.0	.12	9.94	5.65	6.49	13.11	6.33
162.0	125.0	134.0	.20	5.18	8.90	1.92	15.04	7.26
125.0	75.0	195.0	.28	7.00	12.95	2.95	17.99	8.69
493.0	455.0	242.0	.35	5.32	16.08	2.20	20.18	9.75
455.0	400.0	310.0	.45	7.70	20.59	3.18	23.37	11.28
400.0	324.0	399.0	.58	10.64	26.51	4.73	28.09	13.57
324.0	278.0	459.0	.67	6.44	30.49	2.45	30.55	14.75
278.0	232.0	517.0	.75	6.44	34.35	2.59	33.13	16.00
500.0	455.0	563.0	.82	6.30	37.40	3.24	36.38	17.57
455.0	390.0	639.0	.93	9.10	42.45	4.05	40.43	19.52
390.0	323.0	686.0	1.00	9.38	45.57	6.26	46.69	22.55

***** D E S O R P S I Y O N *****

P1	P2	P	P/P0	V1	V2	VT	V
5.0	55.0	643.0	.94	7.00	42.72	42.54	20.55
0.0	62.0	570.0	.83	8.68	37.87	38.71	18.70
0.0	68.0	484.0	.71	9.52	32.15	34.91	16.86
0.0	58.0	406.0	.59	8.12	26.97	31.97	15.44
0.0	38.0	356.0	.52	5.32	23.65	29.97	14.47
0.0	47.0	293.0	.43	6.58	19.46	27.58	13.32
47.0	106.0	214.0	.31	8.26	14.22	24.56	11.86
106.0	134.0	177.0	.26	3.92	11.76	23.10	11.16
0.0	43.0	119.0	.17	6.02	7.91	20.93	10.11
0.0	32.0	75.0	.11	4.48	4.98	19.38	9.36
0.0	22.0	45.0	.07	3.08	2.99	18.29	8.83
0.0	10.0	27.0	.04	1.40	1.79	18.09	8.73
0.0	6.0	16.0	.02	.84	1.06	17.98	8.68



Şekil 4.1.: 1.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltitin 600°C kokunun -196°C N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri (o : Adsorpsiyon; Δ : Desorpsiyon)



Şekil 4.2.: 1.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltitin 600°C kokunun 25°C CO₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi (o : Adsorpsiyon; Δ : Desorpsiyon)

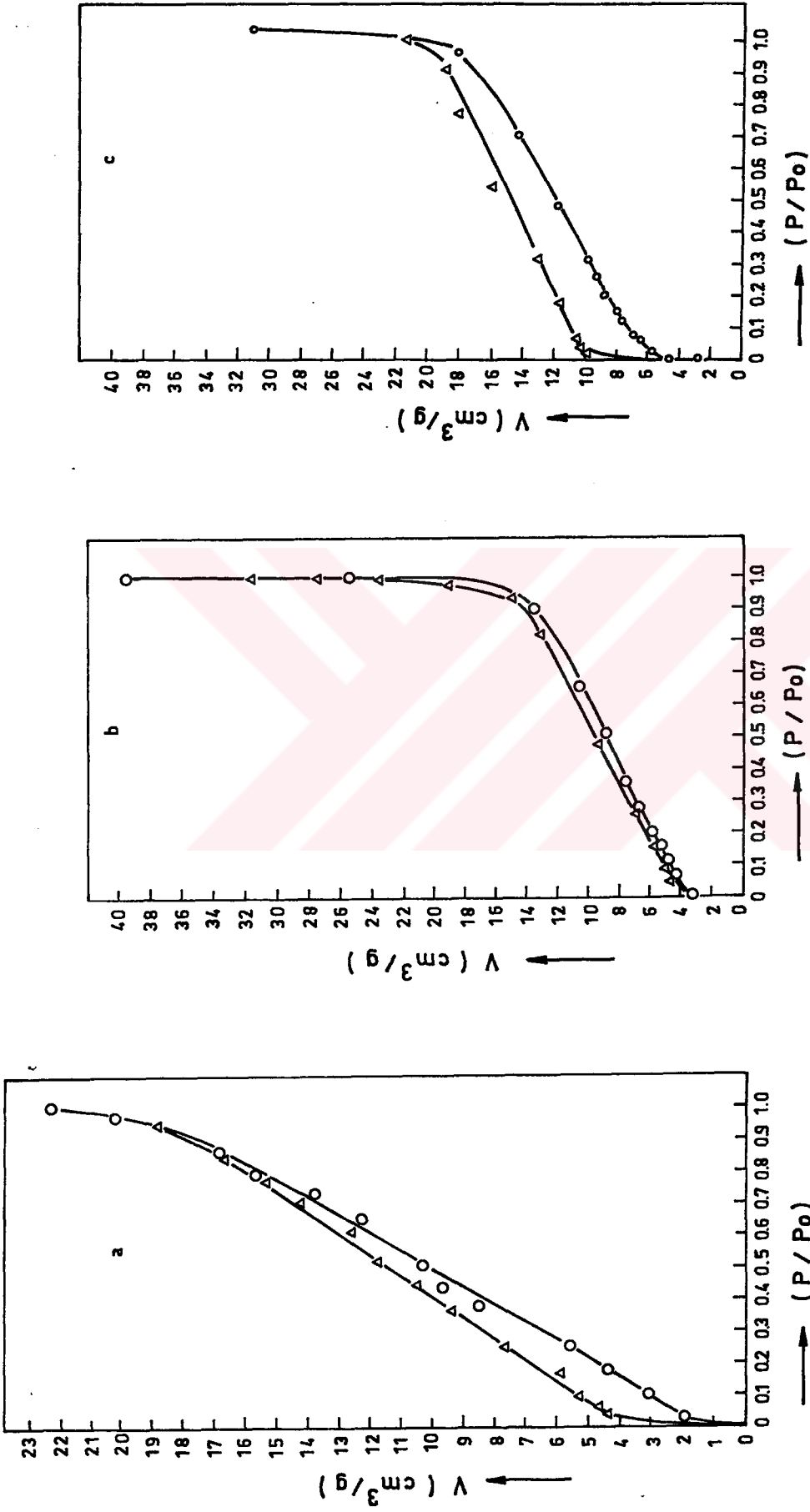
Şekil 4.3 de de, orijinal ve külü uzaklaştırı - lan asfaltitin aynı sıcaklık koklarının izotermeleri verilmiştir. İzotermeler karşılaştırıldığında; orijinal ve külü uzaklaştırılan asfaltit koklarının izoterm şekillerinin farklı olduğu görülmektedir.

1. ve 2. yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltit koklarının izotermeleri ise, birbirlerine ve Tip IV izotermine benzemektedir (Şekil 4.3. b,c).

4.2.2. Yüzey alanının bulunması

Orijinal, külü uzaklaştırılan asfaltit ve bunların koklarının yüzey alanları (Bölüm 2.1.1), (2.1) eşitliğinden hesaplanmıştır. Bu eşitlikteki V_m değerleri; -196°C N_2 adsorpsiyon verileriyle, BET eşitliğinden (2.2) doğrudan ve D-P eşitliğinden (2.3) ise iki farklı şekilde bulunmuştur. D-P eşitliğinden bulunan V_o , $V_m = V_o$ ve $V_m = V_o/2$ bağıntılarında yerine konarak V_m değerleri hesaplanmıştır. $V_m = V_o$ bağıntısından elde edilen V_m in (2.1) de yerine konmasıyla hesaplanan yüzey alanı $(D-P)_I$; $V_m = V_o/2$ bağıntısından bulunan alan ise $(D-P)_{II}$ şeklinde simgelenmiştir. 25°C CO_2 adsorpsiyonundan yüzey alanı hesaplamak için ise, D-P eşitliğinden bulunan V_o , V_m ye eşit alınmış ve bu değer (2.1) de yerine konmuştur.

BET ve D-P doğruları yardımıyla yüzey alanı hesaplanmasına ilişkin bilgisayar çıktıları, birer örnek olması amacıyla Tablo 4.3-5 de verilmiştir. Bu sonuçlara göre çizilen BET ve D-P doğruları Şekil 4.4-6 da görülmektedir.

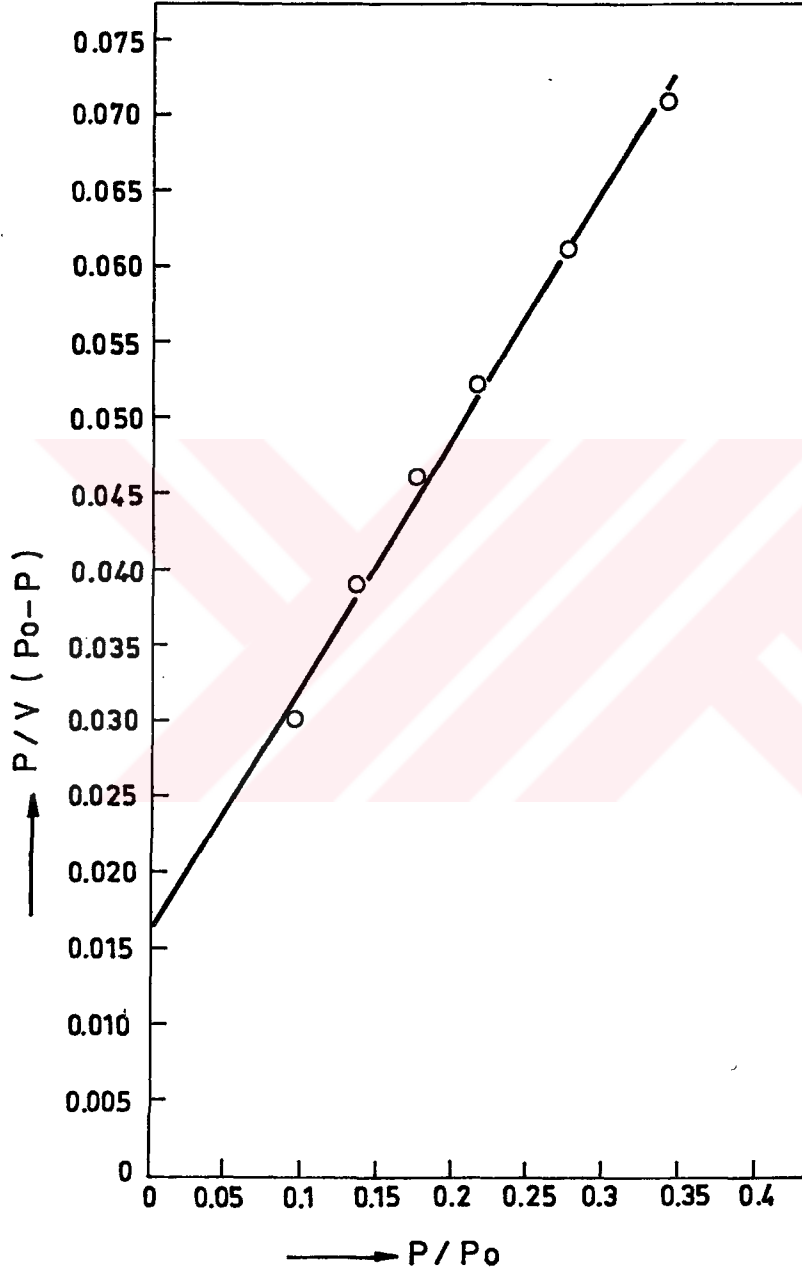


Şekil 4.3.: a) Orijinal, b) 1.yöntemle ve c) 2.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltitin 800°C koklarının -196°C N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri.
(o : Adsorpsiyon ; Δ : Desorpsiyon)

Tablo 4.3.: 1.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltitin 500°C kokunun -196°C N₂ adsorpsiyon verilerinin BET yöntemine göre değerlendirilmesi.

***** BET YONTEMINE GORE YUZEY ALANI *****

P/P0	P/V(P0-P)					
.094	.030					
.134	.039					
.176	.046					
.218	.052					
.275	.061					
.340	.071					
X	Y	XY	X2	Y2		
.0936599	.0301796	.0028266	.0087722	.0009108		
.1340058	.0388271	.0052031	.0179575	.0015075		
.1757925	.0459178	.0080720	.0309030	.0021084		
.2175792	.0517950	.0112695	.0473407	.0026827		
.2752161	.0611705	.0168351	.0757439	.0037418		
.3400576	.0714135	.0242847	.1156392	.0050999		
XT	YT	XYT	X2T	Y2T		
.0936599	.0301796	.0028266	.0087722	.0009108		
.2276657	.0690067	.0080297	.0267297	.0024184		
.4034582	.1149245	.0161017	.0576327	.0045268		
.6210375	.1667195	.0273712	.1049735	.0072095		
.8962536	.2278900	.0442063	.1807174	.0109513		
1.2363113	.2993034	.0684910	.2963566	.0160512		
R2	EGIM	KAYMA	VM	ALAN		
.997	.164	.0161	5.56	24.17		

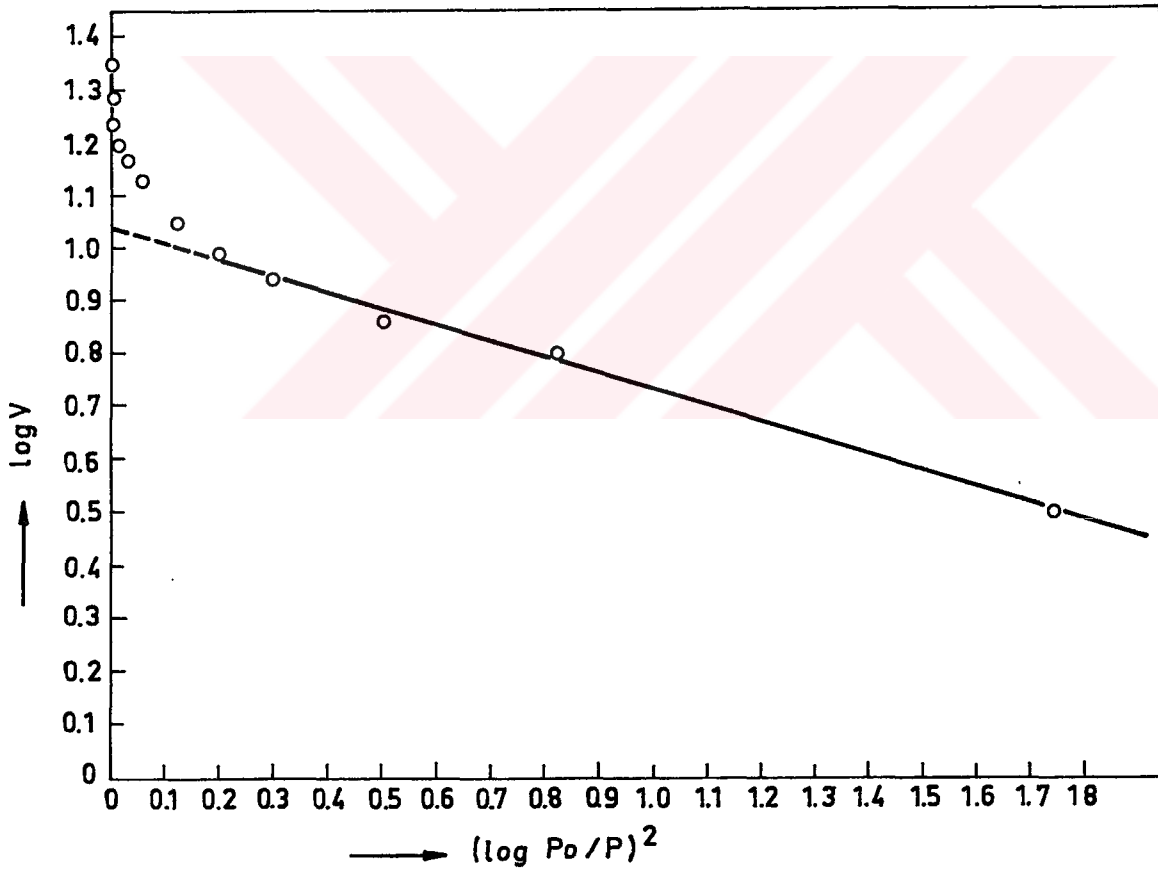


Şekil 4.4.: Tablo 4.3 verilerinden çizilen BET doğrusu.

Tablo 4.4.: Orijinal asfaltitin 700°C kokunun -196°C N₂ adsorpsiyon verilerinin D-P yöntemine göre değerlendirilmesi.

***** DUBININ-POLANYI YONTEMINE GORE YUZEY ALANI *****

(LOG P0/P)2	LOG V					
1.7366240	.50525					
.8224771	.80159					
.5029923	.86107					
.2984344	.93881					
.2047644	.98887					
.1189991	1.05246					
.0553907	1.13249					
.0304544	1.16886					
.0150881	1.20416					
.0073644	1.24473					
.0009501	1.29058					
0.0000000	1.35308					
X	Y	XY	X2	Y2		
1.73662	.50525	.87742	3.0158629	.25527		
.82248	.80159	.65929	.6764686	.64255		
.50299	.86107	.43311	.2530013	.74145		
.29843	.93881	.28017	.0890631	.88136		
.20476	.98887	.20249	.0419285	.97787		
XT	YT	XYT	X2T	Y2T		
1.73662	.50525	.87742	3.0158629	.25527		
2.55910	1.30684	1.53671	3.6923316	.89782		
3.06209	2.16791	1.96982	3.9453328	1.63927		
3.36053	3.10672	2.25000	4.0343957	2.52063		
3.56529	4.09559	2.45248	4.0763240	3.49850		
R2	EBIM	KAYMA	VM	ALAN		
.993	-.305	1.0366	10.88	47.34		



Şekil 4.5.: Tablo 4.4 verilerinden çizilen D-P doğrusu.

Tablo 4.5.: Orijinal asfaltitin 600°C kokunun 25°C CO₂ adsorpsiyon verilerinden D-P yöntemine göre yüzey alanının hesaplanması.

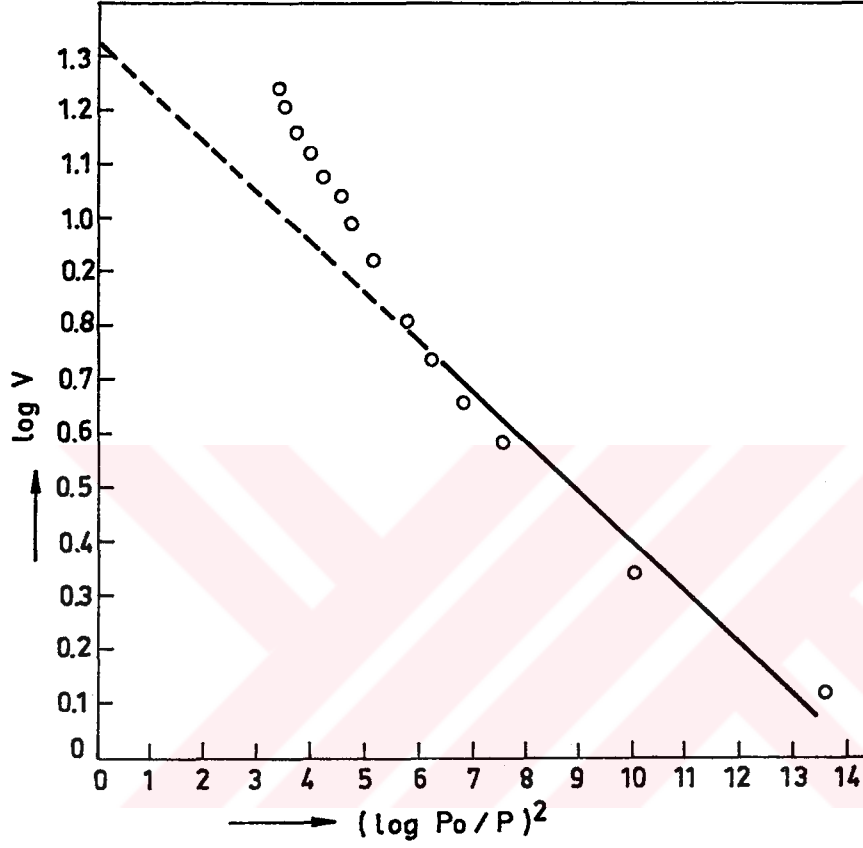
***** DUBININ-POLANYI YONTEMINE GORE YUZEY ALANI *****

(LOG P0/P)2	LOG V
13.58469	.12763
10.03134	.34408
7.48762	.58279
6.77539	.66361
6.18559	.74032
5.73942	.80997
5.17931	.92848
4.68551	.99563
4.51918	1.04576
4.23692	1.08546
3.95766	1.13108
3.75412	1.17381
3.52006	1.21719
3.42504	1.24505

X	Y	XY	X2	Y2
13.58469	.12763	1.73380	184.54393	.01629
10.03134	.34408	3.45157	100.62770	.11839
7.48762	.58279	4.36370	56.06449	.33964
6.77539	.66361	4.49619	45.90585	.44037
6.18559	.74032	4.57930	38.26157	.54807
5.73942	.80997	4.64875	32.94093	.65605
5.17931	.92848	4.80887	26.82526	.86207

XT	YT	XYT	X2T	Y2T
13.58469	.12763	1.73380	184.54393	.01629
23.61603	.47171	5.18537	285.17163	.13468
31.10365	1.05450	9.54907	341.23611	.47432
37.87904	1.71810	14.04526	387.14197	.91470
44.06463	2.45842	18.62456	425.40353	1.46276
49.80405	3.26839	23.27331	458.34445	2.11881
54.98336	4.19687	28.08218	485.16971	2.98088

R2	EGIM	KAYMA	VM	ALAN
.963	-.092	1.319	20.86	141.76



Şekil 4.6.: Tablo 4.5 verilerinden çizilen D-P doğrusu

Şekil 4.4 incelendiğinde, deney verilerinden bulunan noktaların $0.05 < P/P_0 < 0.35$ aralığında bir doğru üzerinde olması BET eşitliğinin; Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 da, doğrunun düşük basınçlarda elde edilmesi D-P eşitliğinin geçerliliğini göstermektedir.

4.2.3. Özgül gözenek hacminin bulunması

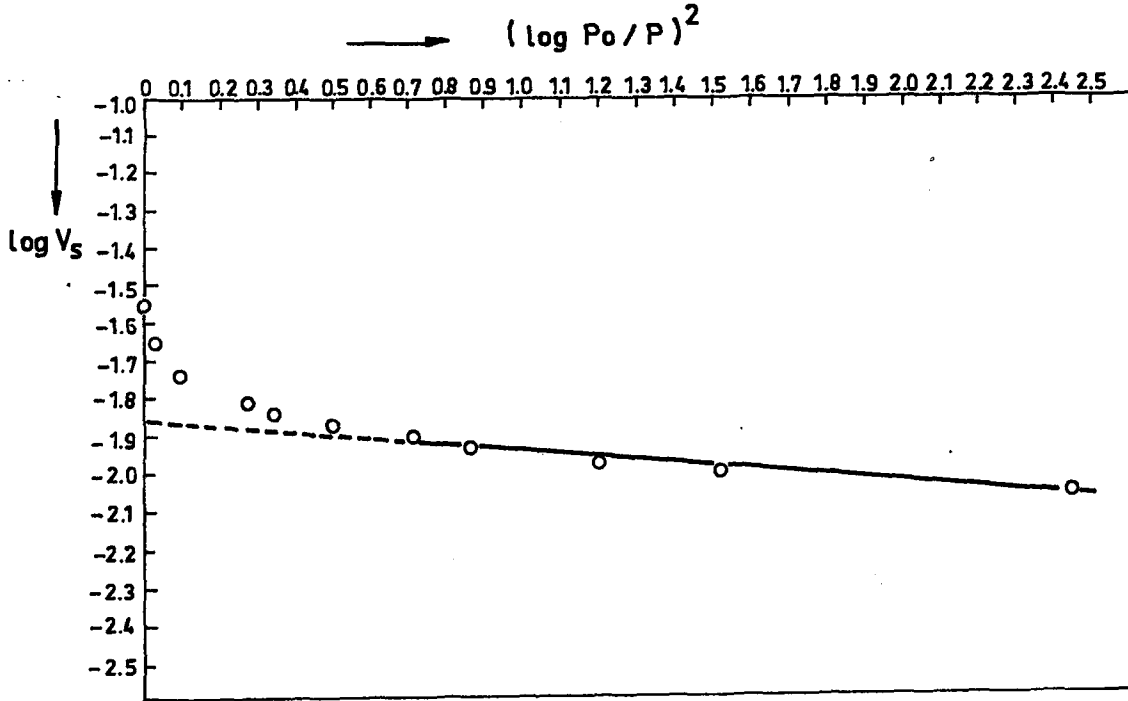
Örneklerin özgül gözenek hacimleri (Bölüm 2.1.2), N_2 ve CO_2 gazlarının her ikisi için de, (2.4) ve (2.5) eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalara ilişkin bir örnek Tablo 4.6 da verilmiştir.

Yüzey alanı ve özgül gözenek hacminin hesaplanmasında kullanılan en uygun doğrunun çizimi, bu doğruların eğim ve kaymaları, En Küçük Kareler Yöntemi kullanılarak bulunmuştur (EK-C).

Tablo 4.6.: 2.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltitin 800°C kokunun -196°C N₂ adsorpsiyon verilerinden özgül gözenek hacminin bulunması.

***** DUBININ-POLANYI YONTEMINE GORE OZGUL GOZENEK HACMI *****

(LOG P0/P)2	LOG VS					
2.4534359	-2.05147					
1.5185989	-1.99522					
1.2032131	-1.97216					
.8672908	-1.93227					
.7141932	-1.90346					
.4885592	-1.86839					
.3422594	-1.84212					
.2691152	-1.81398					
.1092635	-1.73554					
.0251103	-1.65227					
.0008715	-1.54812					
0.0000000	-1.31647					
X	Y	XY	X2	Y2		
2.45344	-2.05147	-5.03315	6.0193477	4.20853		
1.51860	-1.99522	-3.02994	2.3061426	3.98089		
1.20321	-1.97216	-2.37293	1.4477217	3.88941		
XT	YT	XYT	X2T	Y2T		
2.45344	-2.05147	-5.03315	6.0193477	4.20853		
3.97203	-4.04669	-8.06309	8.3254900	8.18943		
5.17525	-6.01885	-10.43601	9.7732115	12.07883		
R2	EGIM	KAYMA	VG			
.9982	-.0627	-1.8981	.01264			



Şekil 4.7.: Tablo 4.6 verilerinden çizilen D-P doğrusu

4.2.4. Gözenek boyut dağılımı ve ortalama gözenek yarıçapının bulunması.

Örneklerin gözenek boyut dağılımları ve ortalama gözenek yarıçapları (Bölüm 2.1.3), N_2 desorpsiyon verilerinin düzeltilmiş Kelvin eşitliğine (2.8) uyarlanması ile bulunmuştur. Bu hesaplamalara ilişkin bir örnek Tablo 4.7 de verilmiştir.

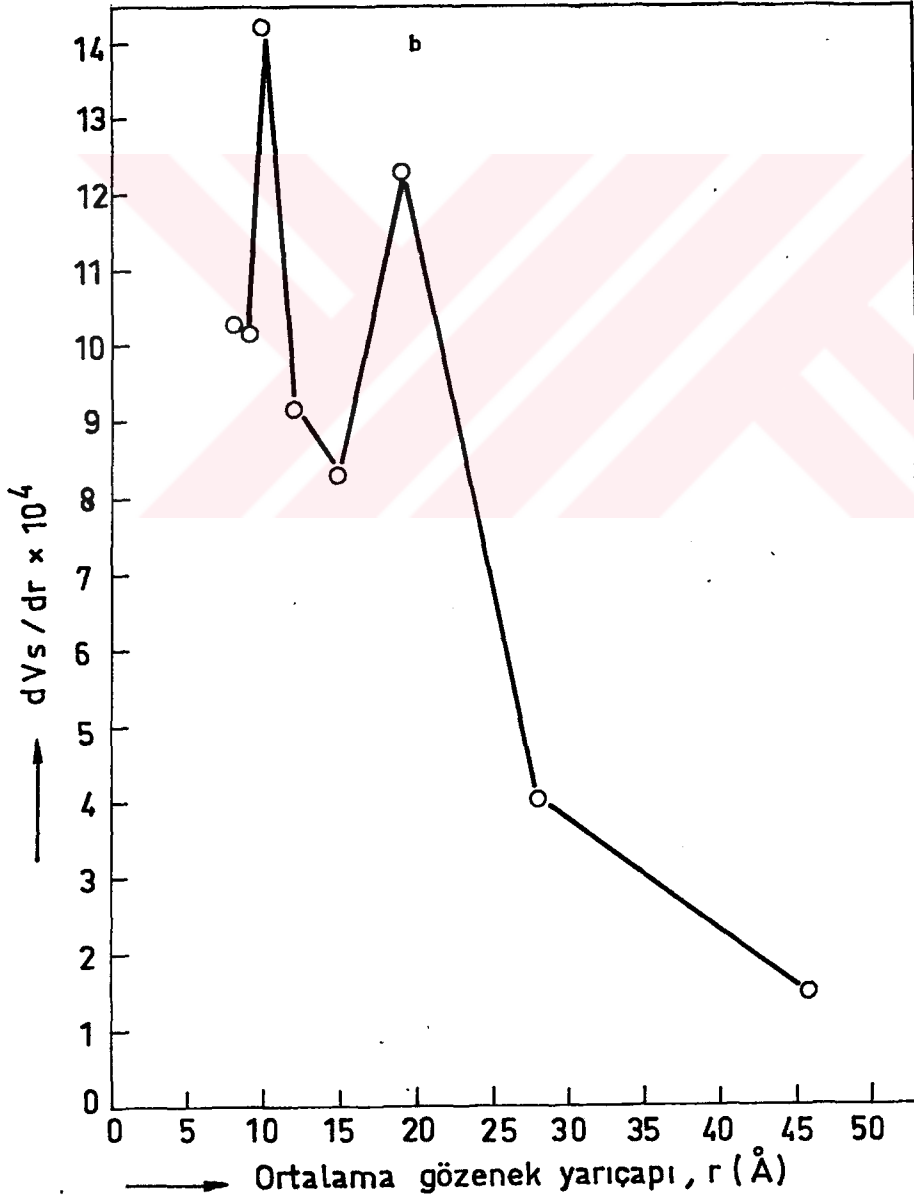
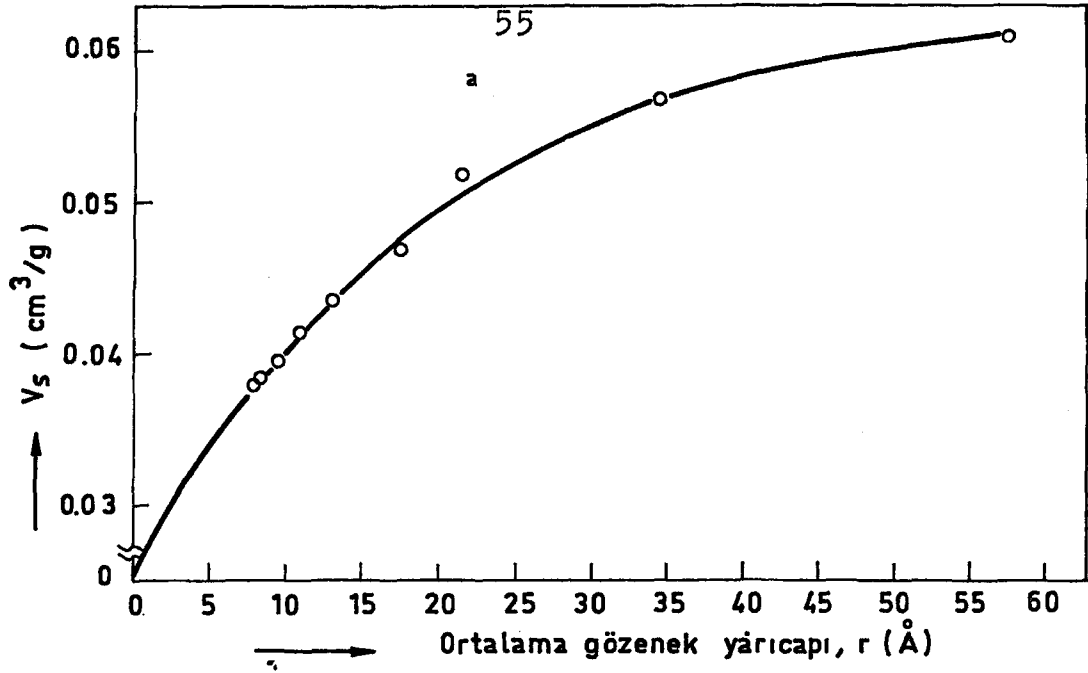
Gözenek boyut dağılımında, Şekil 4.8-b de görüldüğü gibi iki maksimum bulunan eğriler elde edilmiştir. Bu durum, mezogözenekli katılarda yaygın olarak görülmektedir (Debelak vd 1979).

Tablo 5.1-3 de verilen yarıçap değerleri ikinci maksimumdan okunan değerlerdir.

Tablo 4.7.: 2.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltitin 700°C kokunun -196°C N₂ desorpsiyon verilerinden gözenek boyut dağılımı ve ortalama gözenek yarıçapının bulunması.

KILCAL YÖGUNLASMA YONTEMINE GORE GOZENEK BOYUT DAGILIMI

R	VS	R	DVS/DR
3393.413	.0890	2189.399	.00001
985.385	.0749	593.041	.00001
200.696	.0658	129.222	.00003
57.748	.0608	46.104	.00015
34.461	.0573	27.930	.00040
21.400	.0521	19.279	.00123
17.158	.0468	15.198	.00083
13.237	.0436	12.102	.00092
10.967	.0415	10.287	.00142
9.608	.0396	9.155	.00102
8.703	.0387	8.363	.00103
8.023	.0380		



Şekil 4.8.: Tablo 4.7 verilerinden çizilen gözenek boyut dağılım eğrileri (a,b).

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Orijinal, külü uzaklaştırılan asfaltit ve bunların koklarının, N_2 ve CO_2 adsorpsiyonundan bulunan yüzey alanları, özgül gözenek hacimleri ayrı ayrı incelenmiştir. N_2 desorpsiyon verilerinden de, gözenek boyut dağılımları ve ortalama gözenek yarıçapları bulunmuştur.

5.1. N_2 Adsorpsiyonundan Bulunan Yüzey Özellikleri

Örneklerin $-196^\circ C$ N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyonundan bulunan sonuçlar, Tablo 5.1-3 de verilmiştir.

Tablo 5.1.: Orijinal asfaltit ve koklarının $-196^\circ C$ N_2 adsorpsiyonu ile bulunan yüzey özelliklerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi.

	Yüzey Alanı (m^2/g)			Özgül gözenek hacmi (cm^3/g) V_g	Ort. Gözenek yarıçapı (Å) r
	A(BET)	A(D-P) _I	A(D-P) _{II}		
Orijinal aktiflenmemiş asfaltit	4.5	4.1	2.0	0.0014	10.3
Orijinal aktiflenmiş asfaltit	9.8	9.1	4.6	0.0032	11.9
500 $^\circ C$ Koku	19.4	14.6	7.3	0.0052	12.6
600 $^\circ C$ "	31.9	21.4	10.7	0.0076	11.3
700 $^\circ C$ "	28.9	47.3	23.7	0.0168	12.6
800 $^\circ C$ "	24.6	22.1	11.1	0.0079	12.4
900 $^\circ C$ "	12.4	17.1	8.6	0.0061	19.7

Tablo 5.2.: 1.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının -196°C N_2 adsorpsiyonu ile bulunan yüzey özelliklerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi.

	Yüzey Alanı (m^2/g)			Özgül göze- nek hacmi (cm^3/g)	Ort.Göze- nek yarı- çapı (Å)
	A(BET)	A(D-P) _I	A(D-P) _{II}	V_g	r
1.yöntem,asfaltit	12.3	11.3	5.7	0.0040	10.4
500°C Koku	24.2	13.9	6.9	0.0049	10.9
600°C "	46.9	64.7	32.3	0.0229	10.2
700°C "	56.9	68.3	34.2	0.0243	10.2
800°C "	21.8	21.5	10.7	0.0076	10.2
900°C "	35.7	41.2	20.6	0.0146	19.1

Tablo 5.3.: 2.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının -196°C N_2 adsorpsiyonu ile belirlenen yüzey özelliklerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi.

	Yüzey Alanı (m^2/g)			Özgül göze- nek hacmi (cm^3/g)	Ort.Göze- nek yarı- çapı (Å)
	A(BET)	A(D-P) _I	A(D-P) _{II}	V_g	r
2.yöntem,asfaltit	19.6	12.3	6.1	0.0044	10.4
500°C Koku	41.7	52.2	26.1	0.0186	9.6
600°C "	66.9	118.6	59.3	0.0422	9.2
700°C "	77.0	95.5	47.8	0.0339	19.3
800°C "	30.8	35.6	17.8	0.0138	13.4
900°C "	52.9	56.5	28.3	0.0201	21.8

Bu tabloların her üçünde de ilk kolonda yüzey alanları, ikinci kolonda özgül gözenek hacimleri, üçüncü kolonda ise ortalama gözenek yarıçapı değerleri verilmiştir.

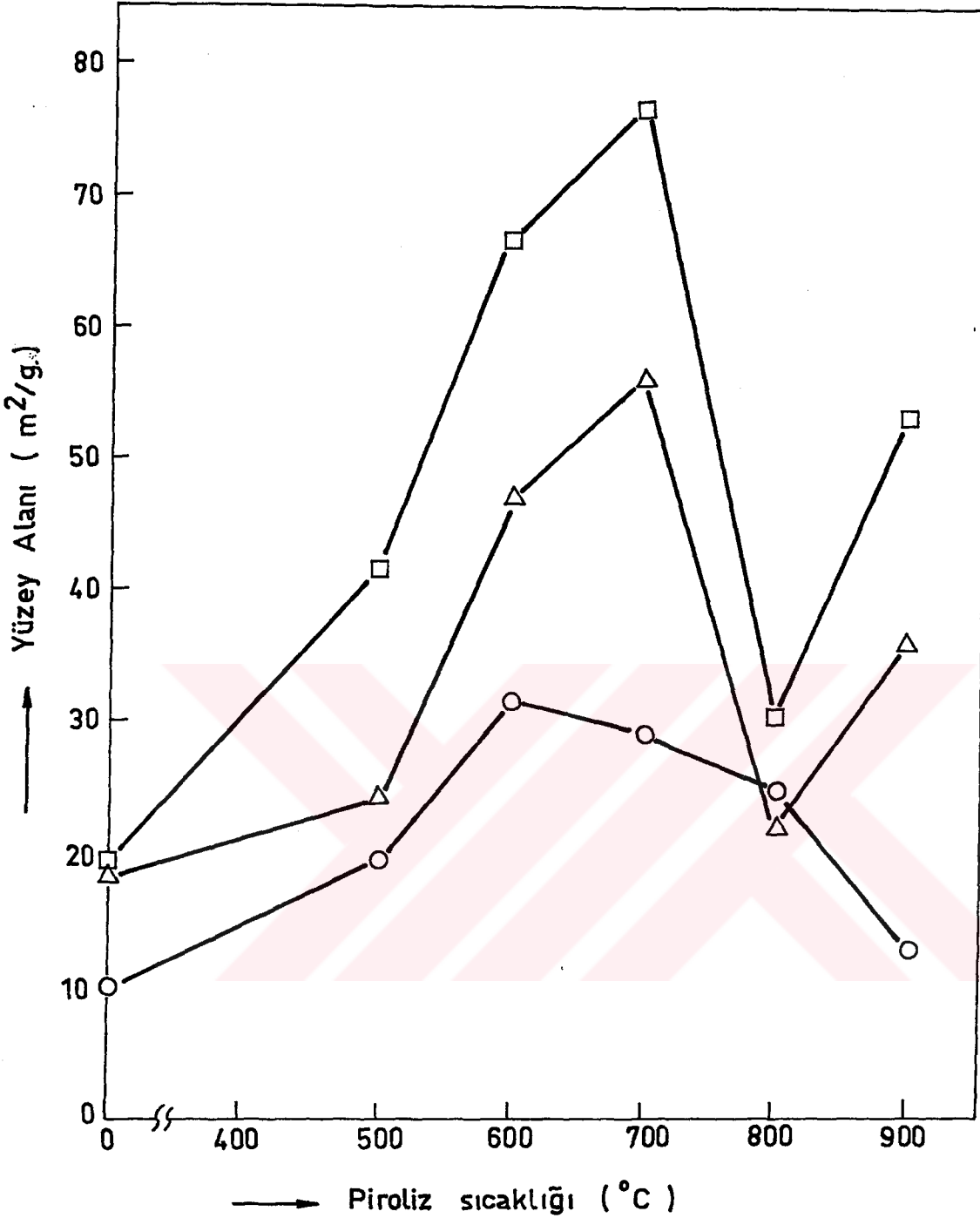
5.1.1. Yüzey alanı

Tablo 5.1-3 deki, BET eşitliği ile bulunan yüzey alanı değerleri, piroliz sıcaklığına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.1).

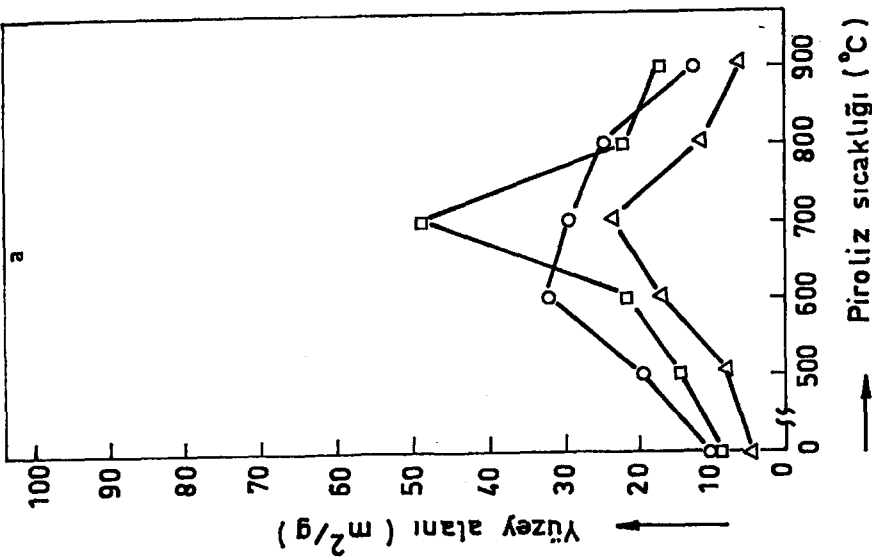
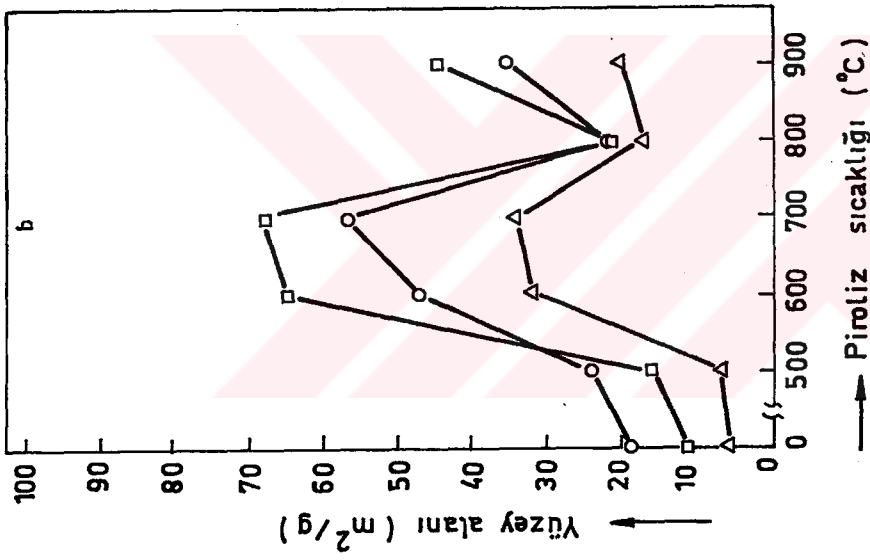
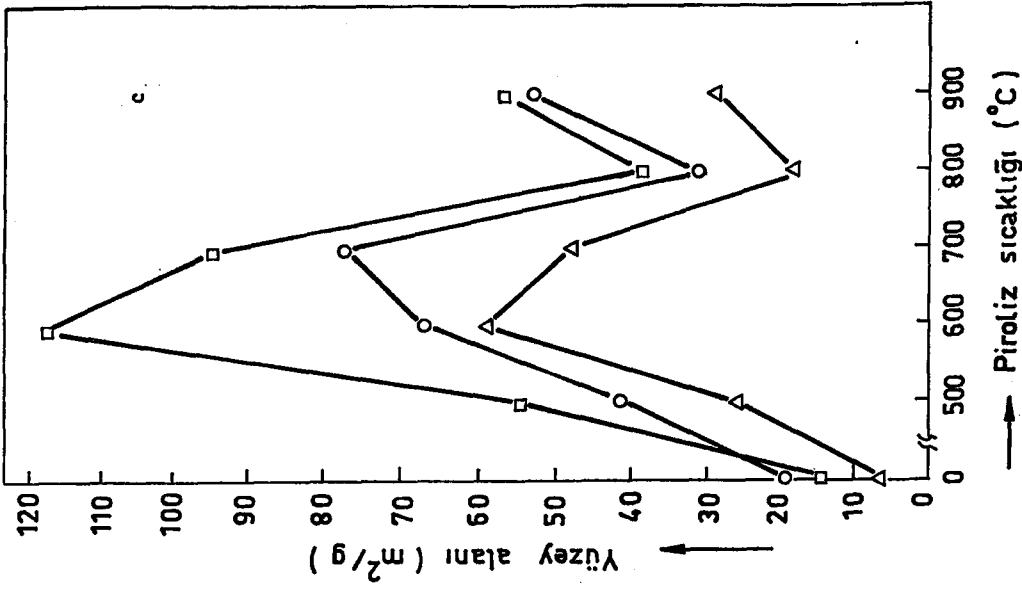
Şekil 5.1 incelendiğinde, kokların yüzey alanlarının asfaltitden daha büyük olduğu görülmektedir. Kokların yüzey alanı piroliz sıcaklığı ile değişmekte; sıcaklık arttıkça yüzey alanı artmakta, daha sonra bir maksimumdan geçmektedir. Maksimum değer, orijinal asfaltit kokunda 600°C da, külü 1.ve 2.yönteme göre uzaklaştırılan asfaltit koklarında ise 700°C dadır. Benzer değişim, literatürde çeşitli ranktaki kömürlerin kokları için de bulunmuştur (Sharkey ve McCartney 1981; Jenkins vd 1973; Toda 1973; Singla vd 1983; Ergun 1983; Siemieniowska vd 1985). Şekil 5.1 den ayrıca, kül uzaklaştırma işleminin yüzey alanını artırdığı, asitle yıkama süresinin de etkin olduğu görülmektedir. Benzer sonuç, Valenzuela ve arkadaşlarının (1987) kül içeriği yüksek İspanyol kömürleriyle yaptıkları çalışmada da elde edilmiştir.

Orijinal asfaltit koklarının yüzey alanları 10-35 m²/g bulunmuştur. Bu değerler bitümlü kömür ve aynı sıcaklık koklarınıninkine oldukça yakındır (Ergun 1983). Külü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının ise 20-80 m²/g arasında değişmektedir.

Tablo 5.1-3 de verilen ve Şekil 5.2 (a,b,c) de grafiğe geçirilmiş olan BET ve D-P eşitliklerinden bulunan



Şekil 5.1.: Orijinal, küllü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının, -196°C N_2 adsorpsiyonundan BET eşitliği ile bulunan yüzey alanlarının piroliz sıcaklığı ile değişimi (o : Orijinal asfaltit ve kokları, Δ : 1.yöntemle küllü uzaklaştırılan asfaltit ve kokları; \square : 2.yöntemle küllü uzaklaştırılan asfaltit ve kokları)



Şekil 5.2.: a) Orijinal asfaltit ve koklarının b) 1.yöntemle ve c) 2.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının, BET ve D-P eşitlikleri ile bulunan yüzey alanlarının piroliz sıcaklığı ile değişimi.

(○, A(BET); □ : A(D-P)_I; △ : A(D-P)_{II})

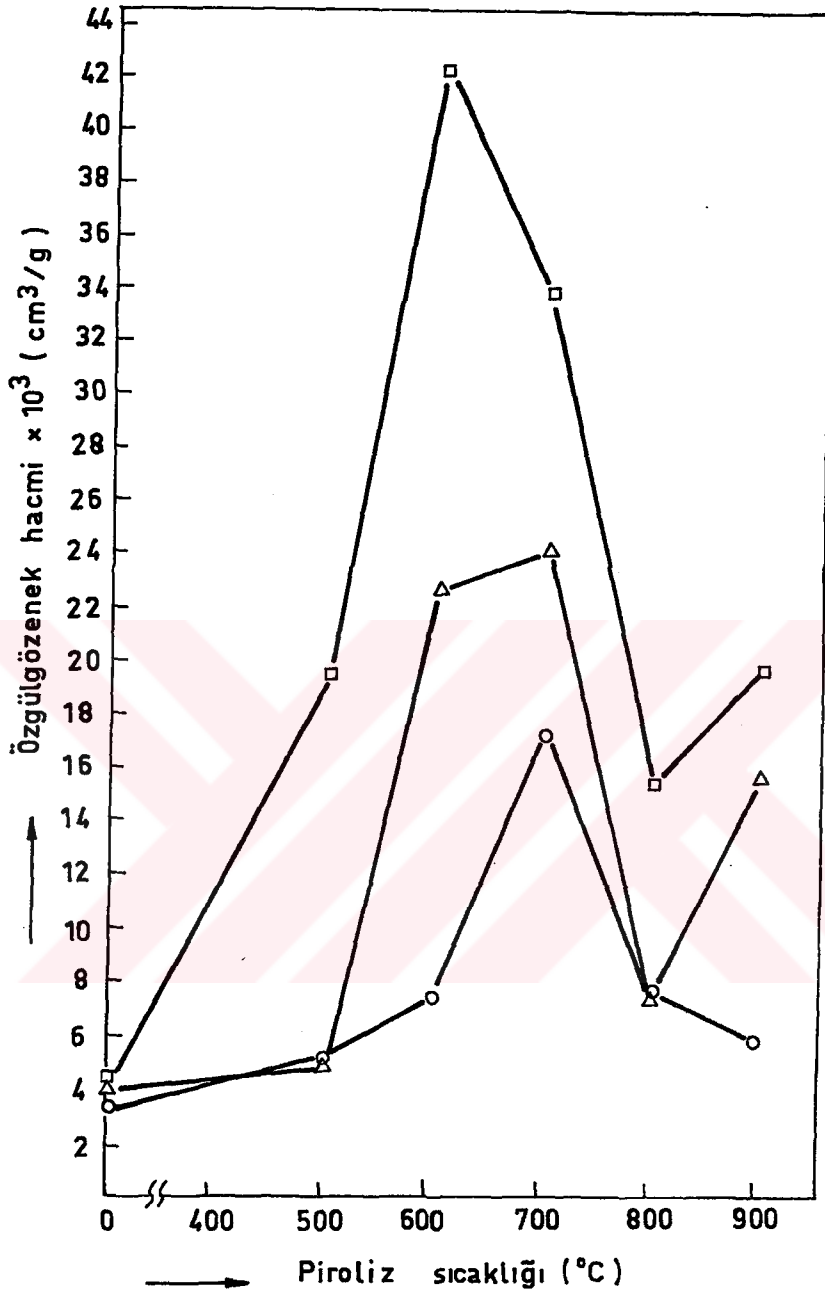
yüzey alan değerleri incelendiğinde; her üç alan değerlerinde piroliz sıcaklığı ile değişiminin benzer olduğu görülmektedir. D-P eşitliği ve $V_m = V_0/2$ bağıntısı ile bulunan yüzey alanları $A(D-P)_{II}$, BET yüzey alanlarından daha düşüktür. Buna karşın, D-P eşitliği ve $V_m = V_0$ bağıntısı ile bulunan yüzey alanları $A(D-P)_I$, sapan birkaç nokta dışında BET yüzey alanlarına daha yakındır. Bu sonuçlara göre, N_2 adsorpsiyonu ile D-P eşitliğinden yüzey alanı bulunmasında, $V_m = V_0$ bağıntısının geçerliliği ileri sürülebilir.

5.1.2. Özgül gözenek hacmi

Özgül gözenek hacimlerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi, Tablo 5.1-3 ve Şekil 5.3 de verilmektedir. Şekil 5.3 deki eğriler, D-P eşitliği ile bulunan yüzey alanlarının piroliz sıcaklığıyla değişimine (Şekil 5.2 (a,b,c)) benzemektedir. Özgül gözenek hacminin bulunmasında kullanılan D-P eşitliğindeki V_s değeri, yüzey alanındaki V nin sabit bir sayıyla çarpılması ile elde edildiğinden bu benzerlik beklenen bir durumdur.

Orijinal asfaltitin özgül gözenek hacmi $0.003 \text{ cm}^3/\text{g}$ bulunmuştur. Bu değer, Gan ve arkadaşlarının (1972) değişik ranktaki kömürler için bulduğu gözenek hacmi değerine yakındır. Orijinal asfaltit koklarının özgül gözenek hacimleri $0.005-0.018 \text{ cm}^3/\text{g}$ değerleri arasında değişmekte ve 700°C da bir maksimum görülmektedir. Bu değişim, Toda'nın (1973) bulgularıyla uyum halindedir.

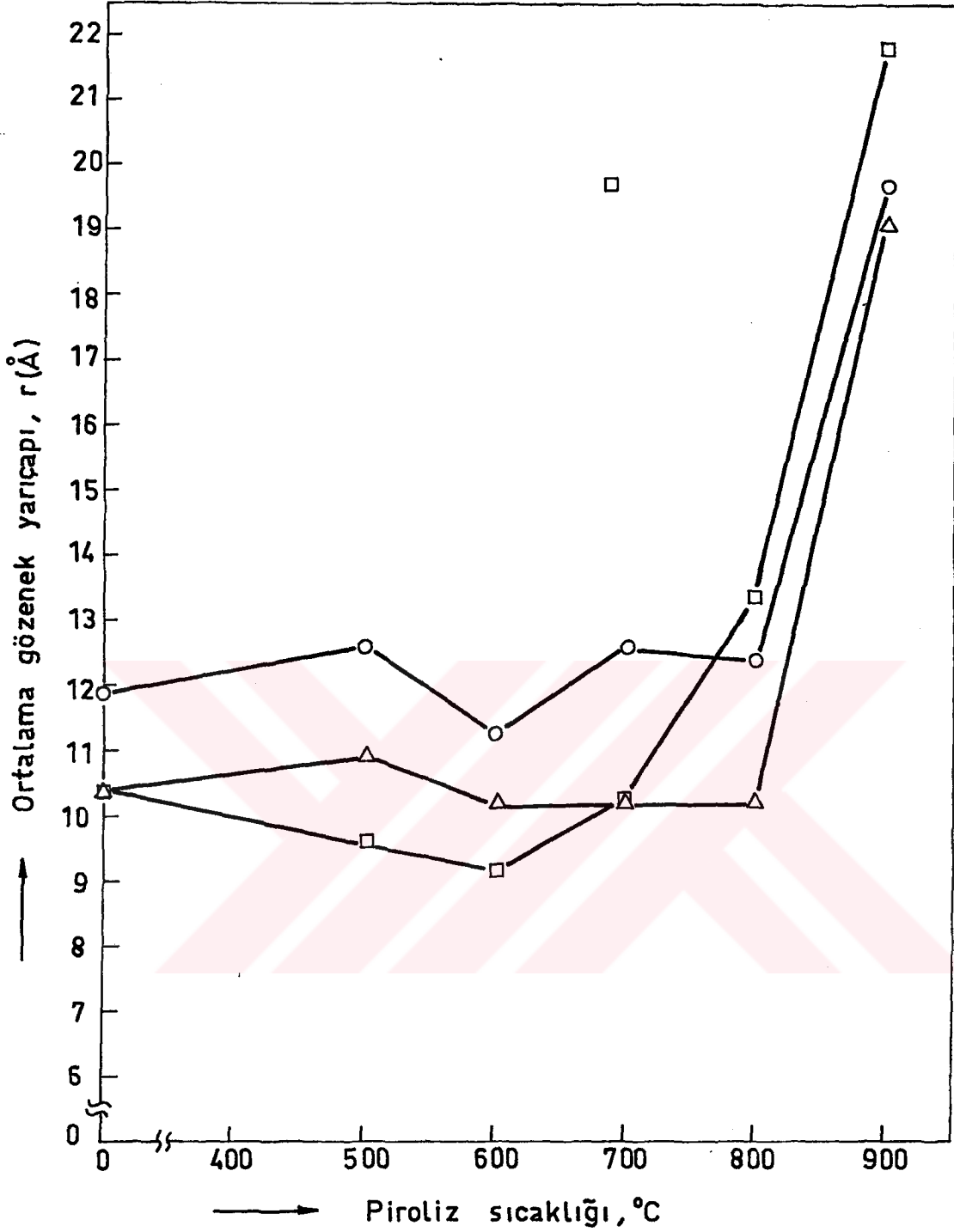
Külü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının özgül gözenek hacimleri $0.004-0.042 \text{ cm}^3/\text{g}$ bulunmuştur. Bu değerler, orijinal asfaltit koklarının özgül gözenek hacimlerinden daha yüksektir.



Şekil 5.3.: Orijinal, külü uzaklaştırılan asfaltit ve kokların -196°C N_2 adsorpsiyon verilerinden D-P eşitliği ile bulunan özgül gözenek hacmi değerlerinin piröliz sıcaklığı ile değişimi. (o : Orijinal asfaltit ve kokları, Δ : 1.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltit ve kokları, \square : 2.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltit ve kokları)

5.1.3. Gözenek boyut dağılımı ve ortalama gözenek yarıçapı

Düzeltilmiş Kelvin eşitliği ile bulunan ortalama gözenek yarıçapları (Tablo 5.1-3 ve Şekil 5.4) orijinal, külü uzaklaştırılan asfaltit ve 500-800°C koklarında 10-13 Å arasında çok az değişmektedir. Bu durum, Youssef'un (1975) aynı sıcaklık aralığında linyitlerle yaptığı çalışmada da görülmektedir. 900°C koklarında ise, bu değer 20 Å'e yükselmektedir. Gözenek yarıçapındaki bu artış, 800°C'in üzerinde gözenek yapısındaki çökmeden (Singla vd 1983) ileri gelebilir.



Şekil 5.4.: Orijinal ve külü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının -196°C N_2 desorpsiyon verilerinden bulunan ortalama gözenek yarıçaplarının piroliz sıcaklığı ile değişimi (O : Orijinal asfaltit ve kokları, Δ : 1.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltit ve kokları, \square : 2.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltit ve kokları).

5.2. CO₂ Adsorpsiyonundan Bulunan Yüzey Özellikleri

Örneklerin 25°C CO₂ adsorpsiyonundan bulunan sonuçlar, Tablo 5.4-6 da verilmiştir.

Tablo 5.4.: Orijinal asfaltit ve koklarının 25°C CO₂ adsorpsiyonu ile bulunan yüzey özelliklerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi.

	Yüzey Alanı (m ² /g) A(D-P) _I	Özgül Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
Orijinal aktiflenmemiş asfaltit	4.0	0.0011
Orijinal aktiflenmiş asfaltit	4.6	0.0013
500°C Koku	163.7	0.0456
600°C "	141.7	0.0391
700°C "	302.1	0.0841
800°C "	293.0	0.0816
900°C "	3.3	0.0009

Tablo 5.5.: 1.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının 25°C CO₂ adsorpsiyonu ile bulunan yüzey özelliklerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi.

	Yüzey Alanı (m ² /g) A(D-P) _I	Özgül Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
1.yöntem, asfaltit	5.4	0.0015
500°C Koku	151.2	0.0421
600°C "	241.5	0.0672
700°C "	230.6	0.0642
800°C "	196.4	0.0547
900°C "	27.5	0.0077

Tablo 5.6.: 2.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının 25°C CO₂ adsorpsiyonu ile bulunan yüzey özelliklerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi.

	Yüzey Alanı (m ² /g) A(D-P) _I	Özgül Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
2.yöntem, asfaltit	14.6	0.0041
500°C Koku	208.9	0.0582
600°C "	245.9	0.0684
700°C "	243.3	0.0677
800°C "	31.5	0.0088
900°C "	60.1	0.0167

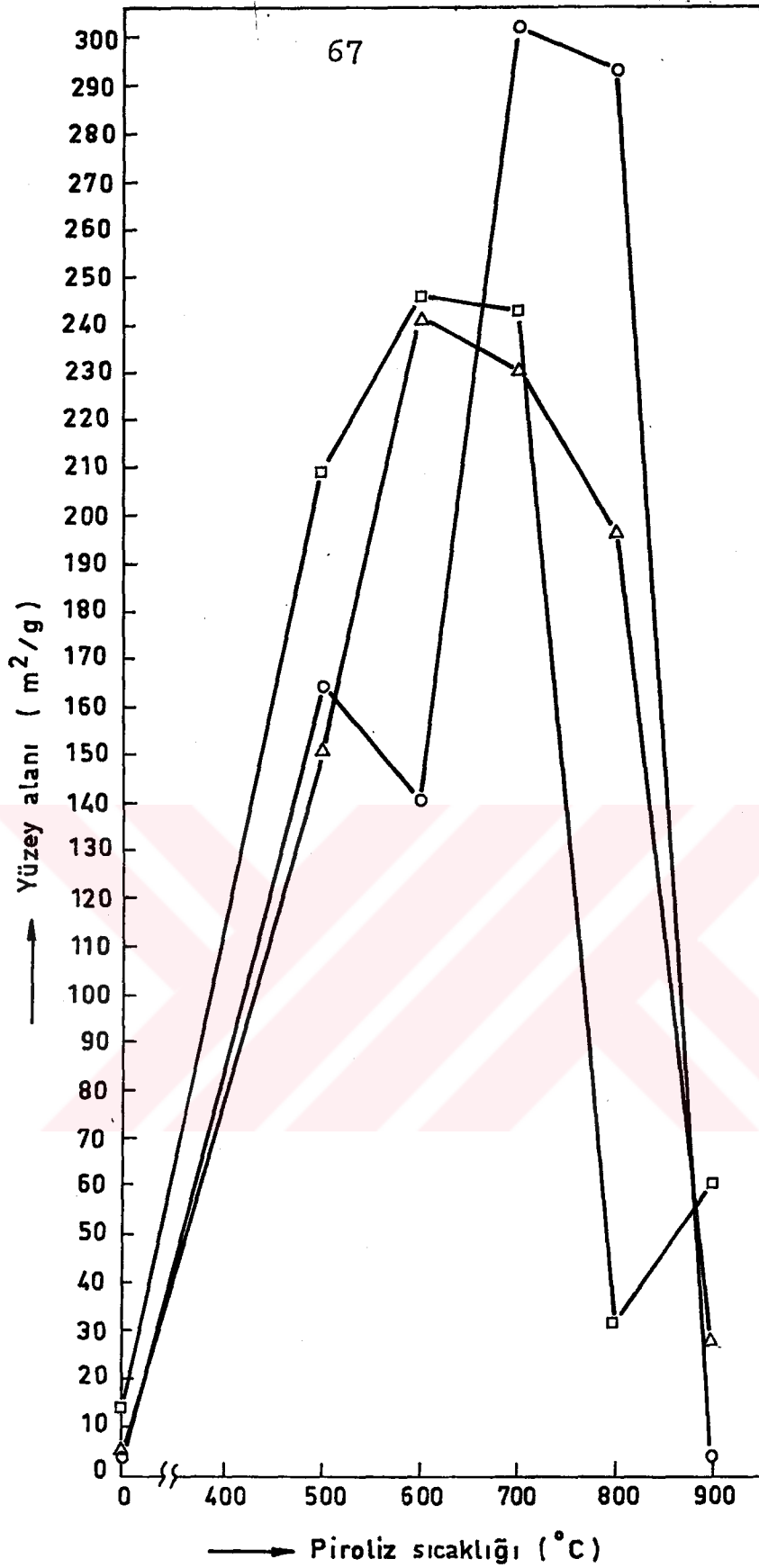
Tabloların her üçünde de, ilk kolonda yüzey alanları, ikinci kolonda ise, özgül gözenek hacimleri verilmiştir.

5.2.1. Yüzey alanı

Orijinal ve külü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının yüzey alanlarının piroliz sıcaklığı ile değişimi, Tablo 5.4-6 ve Şekil 5.5 de görülmektedir.

Orijinal ve külü uzaklaştırılan asfaltitlerin yüzey alanları koklarındakinden oldukça düşüktür. Külü uzaklaştırılan asfaltit koklarının yüzey alanları, piroliz sıcaklığının artmasıyla artmakta ve 600-700°C da bir maksimumdan geçerek azalmaktadır. Bunun yanında, orijinal asfaltitin 700 ve 800°C koklarında beklenmedik bir artış görülmektedir.

Asfaltitlerin 900°C koklarının CO₂ yüzey alanları oldukça küçük bulunmuştur. Jenkins ve arkadaşları (1973) da bitümlü kömürlerden hazırlanan 900°C koku CO₂ yüzey alanlarının orijinal kömürün alanına yaklaşacak şekilde azaldığını göstermişlerdir. Bu sonuç şu şekilde açıklanabilir: 800°C in üzerinde olduğu ileri sürülen yapı çökmesi (Singla



Şekil 5.5 : Orjinal, külü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının, 25°C CO₂ adsorpsiyonundan D-P eşitliği ile bulunan yüzey alanlarının piroliz sıcaklığıyla değişimi (o: Orjinal asfaltit ve kokları, Δ: 1.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltit ve kokları, □: 2.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltit ve kokları)

vd 1985) olayı ile koklaşan kömürlerde mikrogözenekler azalır, makrogözenekler artar. N_2 un giremediği mikrogözeneklere CO_2 girebilir (Gavalas 1982). Buna paralel olarak da, CO_2 yüzey alanının azalması ve N_2 yüzey alanının artması beklenen bir sonuçtur.

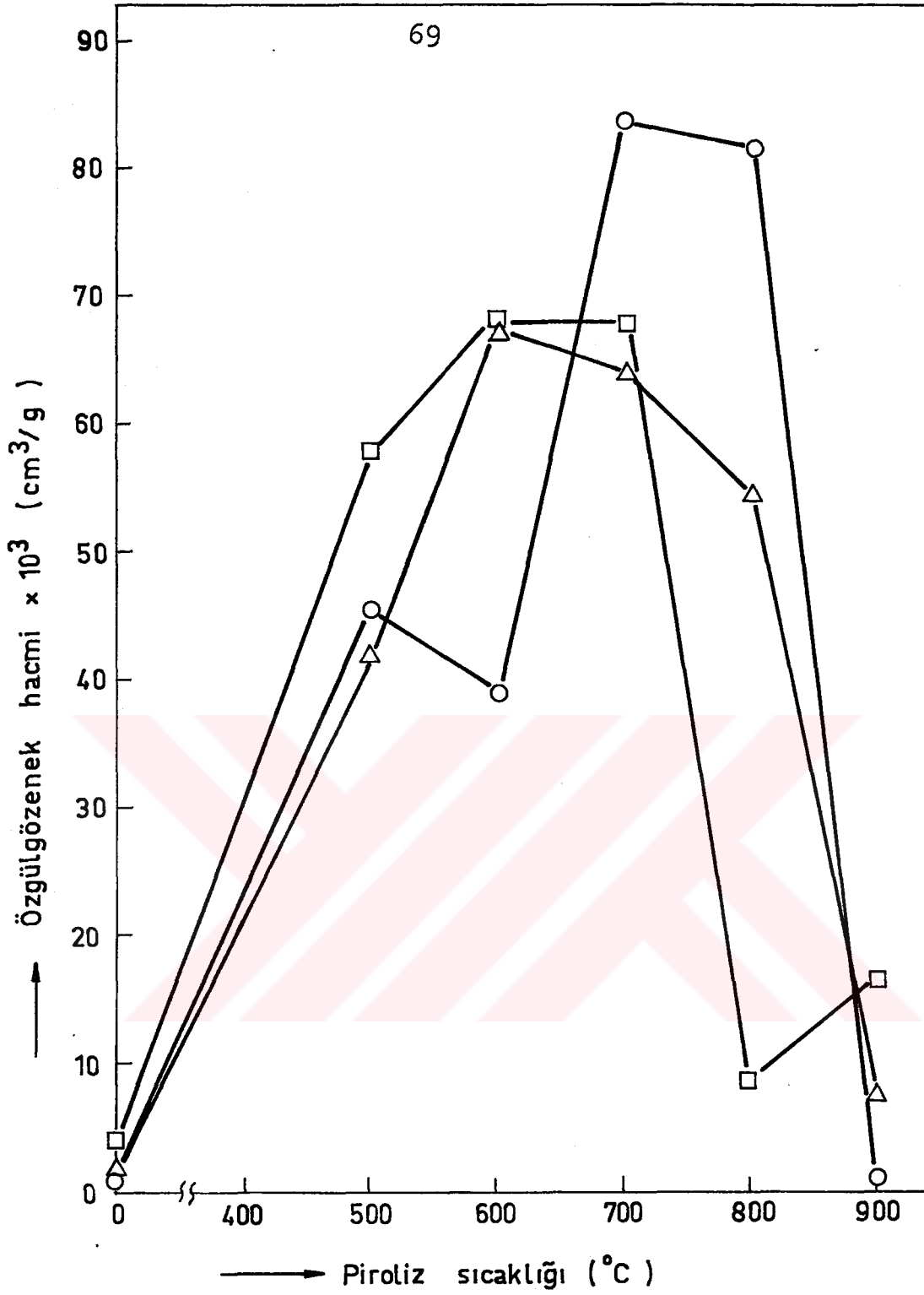
Tüm asfaltit ve kok örneklerinin 0-300 m^2/g arasında değişen CO_2 yüzey alanları, N_2 alanlarından oldukça yüksektir. Bu sonuç, literatürde birçok araştırmacının bulgularıyla uyumaktadır. (Walker ve Kini 1965; Nandi ve Walker 1971; Gan vd 1972; Sharkey ve McCartney 1981; Gavalas 1982).

CO_2 yüzey alanlarının N_2 alanlarından yüksek bulunması, araştırmacılar tarafından farklı şekillerde yorumlanmaktadır. Bazı araştırmacılar, N_2 un yavaş difüzyonunun yanında, CO_2 in katı yüzeydeki oksijenli gruplarla kimyasal olarak etkileştiğini (Deitz vd 1964; Anderson vd 1965; Toda 1971,1972), bazıları, böyle bir etkileşmenin söz konusu olmadığını (Ramsey 1965; Walker ve Kini 1965; Debelak ve Schrodtt 1979) ve yüzey alanının CO_2 N_2 un giremediği mikrogözeneklere girebildiği için (Gavalas 1982) yüksek bulunduğunu vurgulamaktadır. Reucroft ve Sethuraman (1987) ise, CO_2 in girebildiği mikrogözeneklerde çözündüğünü ileri sürmektedir.

5.2.2. Özgül gözenek hacmi

Dubinin-Polanyi eşitliği ile bulunan özgül gözenek hacimlerinin koklaşma sıcaklığıyla değişimi Tablo 5.4-6 ve Şekil 5.6 de verilmiştir.

Tüm asfaltit ve kok örneklerinin özgül gözenek hacimleri 0-0.085 cm^3/g arasında değişmektedir. Şekil 5.5 den görüldüğü gibi, piroliz sıcaklığının artmasıyla artan



Şekil 5.6.: Orijinal, külü uzaklaştırılan asfaltit ve koklarının, 25°C CO₂ adsorpsiyonundan D-P eşitliği ile bulunan özgül gözenek hacimlerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi (o: Orijinal asfaltit ve kokları, Δ: 1.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltit ve kokları, □: 2.yöntemle külü uzaklaştırılan asfaltit ve kokları)

özgül gözenek hacimleri bir maksimumdan geçtikten sonra azalmaktadır. Bu durum, yüzey alanlarının değişimi ile aynıdır. Ayrıca, yüzey alanlarında olduğu gibi, CO₂ adsorpsiyonu ile bulunan gözenek hacimleri N₂ dan bulunan değerlerden daha yüksektir.

5.3. Sonuçlar

1. Asfaltit ve koklarının -196°C daki N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri, mezogözenekli katılarda görülen Tip IV izotermine benzemektedir.

2. Ortalama gözenek yarıçapı 10 Å⁰ dolayındadır ki, bu değer mikrogözeneklerden mezogözeneklere geçiş sınırındadır.

3. Yüzey alanları, CO₂ adsorpsiyonunda Dubinin-Polanyi (D-P) eşitliğinden, N₂ adsorpsiyonunda ise hem Brunauer-Emmett-Teller (BET) hem de Dubinin-Polanyi eşitliğinden bulunmuştur. D-P eşitliğinden hesaplanan CO₂ yüzey alanlarının N₂ değerlerinden büyük olması, CO₂ in mikrogözeneklere girebilme özelliğiyle açıklanabilir. Gözenek çapları mikrogözenek-mezogözenek sınırında bulunan asfaltitlerin yüzey alanları ve özgül gözenek hacimlerinin CO₂ adsorpsiyonu ve D-P eşitliği ile belirlenmesi uygundur.

4. Orijinal ve külü uzaklaştırılan asfaltit koklarında yüzey alanları ve özgül gözenek hacimleri piroliz sıcaklığı ile artmakta ve 600-700°C da bir maksimumdan geçtikten sonra azalmaktadır.

5. Kül uzaklaştırma işlemi sonucunda asfaltit ve koklarının yüzey alanları ve özgül gözenek hacimleri artmaktadır. Bu artış, N₂ adsorpsiyonunda daha belirgindir.

6. Gözenek yarıçaplarının 500-800°C sıcaklık aralığındaki değişimi azdır. 800°C in üzerinde etkin olan yapı çökmesi nedeniyle bir artış görülür.

5.4. Öneriler

1. Asfaltitlerin 25°C da CO₂ adsorpsiyonu, yüksek basınca dayanıklı bir adsorpsiyon düzeneğinde gerçekleştirilebilirse, $0.05 < P/P_0 < 0.35$ aralığında veri alınabilir. Bu durumda BET eşitliği kullanılarak toplam yüzey alanı bulunabilir. Bu değer, atmosferik basınçtaki sistemden alınan verilerin D-P eşitliğine uyarlanması ile bulunan mikrogözenek yüzey alanına yakın çıkması, asfaltitlerin mikrogözenek yapısı hakkında daha kesin bilgi verecektir.

2. Gözenek boyut dağılımı kılcal yoğunlaşma yönteminden bulunmuştur. Bu değerler, mikrogözenekler için önerilen Medek ve mezogözeneklere uygulanan Cranston-Inkley metodları ile karşılaştırılabilir.

3. Asfaltitlerin yüzey özelliklerinin ısı ile değişimi incelenmiştir. Farklı çözücülerle yapılan ekstraksiyon işleminin de bu özelliklere etkisi araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- ABRAHAM, H., 1960. Asphaltites, Asphalt and Allied Substances, Van Nortstand Co., 6.baskı, 1, 10, 220-254.
- AKÇURA, F. ve GERGER, M., 1982. Başlıca Türk Kömürlerinin Özellikleri, MTA Teknoloji Dairesi Başkanlığı Raporu, 3750, Ankara.
- ALPAN, S., 1976. Güneydoğu Anadolu Bölgesi Asfaltitlerinden Piroliz Yöntemi ile Sentetik Gaz, Sıvı ve Katı Yakıt Eldesi Olanaklarının Araştırılması, MTA Enstitüsü Laboratuvarlar Dairesi Raporu, 5835, Ankara.
- ALPAN, S., 1977. Güneydoğu Anadolu Asfaltit Zuhurlarının Çok Yönlü Değerlendirilmesi Projesi, MTA Enstitüsü Laboratuvarlar Dairesi Raporu, 5779, Ankara.
- ANDERSON, R.B., HALL, W.K., LECKY, J. A. ve STEIN, K.C., 1956. Sorption Studies on American Coals, J.Phys. Chem., 60, 1548-1558.
- ANDERSON, R.B., BAYER, J. ve HOFER, L.J.E., 1965. Determining Surface Areas From CO₂ Isotherms, Fuel, 44, 443-453.
- ARBAK, R., 1980. Pyrolysis of Avgamasya Asphaltite and Gasification of Asphaltite Coke, Master Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- ATAMER, H., ÖZDİL, G. ve EŞSİZ, R., 1979. Güneydoğu Anadolu Bölgesi Asfaltit Küllerinden Molibden, Nikel ve Vanadyumun Kazanılması Amacıyla Liçing Araştırması, MTA Enstitüsü Laboratuvarlar Dairesi Raporu, 6636, Ankara.

- AZIK, M., 1985. Şırnak Asfaltitinin Düşük Sıcaklık Karbonizasyonu ve Demir (III) Klorür Hegzahidratın Etkisi, Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- BRUNAUER, S. J., 1972. Further Discussion of Micropore Analysis, J. Colloid of Interface Science, 41(3), 612-614.
- CALAHORO, C. V., CANO, T. C. ve SERRANO, V. G., 1987. Effect of Acid and Heat Treatments on Surface Area and Porosity of a Spanish Coal With High Mineral Matter Content, Fuel, 66, 479-485.
- CANEL, M., 1978. Seyitömer Linyiti ve Çatalağzı Maden Kömürünün Koklaştırılmasında Gözenek Yapılarındaki Değişimin Adsorpsiyonla İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Ankara.
- ÇULFAZ, A. ve ESER, S., 1985. Katı Yakıtların Isıl Bozunma Ürünleri Verim ve Bileşimleri, Doğa, B, 9, 1-11.
- DEBELAK, K. A. ve SCHRODT, J. T., 1979. Comparison of Pore Structure in Kentucky Coals by Mercury Penetration and Carbon Dioxide Adsorption, Fuel, 58, 732-736.
- EDWARD, W. W., 1928. International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, McGraw-Hill, New York, 3, 235.
- EKİNCİ, E., SARAÇ, S. ve BARTLE, K. D., 1982. Characterization of Pyrolysis Products of Harbolite and Avgamasya asphaltites: Comparison With Solvents Extracts, Fuel, 61, 346-350.

- ERGUN, A., 1983. Dört Türk Kömüründe Gözeneklilik ve Yüze Alanının Karbon İçeriği ve Koklaşma Sıcaklığı ile Değişimi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Ankara.
- GAN, H., NANDİ, S.P. ve WALKER, Jr., P.L., 1972. Nature of the Porosity in American Coals, Fuel, 51, 272-277.
- GAVALAS, G.R., 1982. Changes in the porous structure of coal during pyrolysis, Coal Science and Technology 4: Coal Pyrolysis, 5.bölüm, 80-89.
- GÖKALP, T., 1977. Güneydoğu Anadolu Bölgesi Siirt/Şirnak Asfaltitlerinin Ön Zenginleştirme Çalışmaları, MTA Enstitüsü Laboratuvarlar Dairesi Raporu, 5963, Ankara.
- GREGG, S. J. ve SING, K.S.W., 1982. Adsorpsiyon, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, New York.
- GÜNALAY, M. E., 1976. Mardin/Silopi/Harbul Asfaltit Filonu İşletme Projesi, MTA Enstitüsü Laboratuvarlar Dairesi Raporu, 5551, Ankara.
- JENKINS, R.G., NANDİ, S.P. ve WALKER, Jr, P.L., 1973. Reactivity of Heat-Treated Coals in Air at 500°C, Fuel, 52, 288-293.
- KİNİ, K.A., 1964. Measurements of the Surface Area of Coals and cokes by Adsorption of Xenon, Krypton, Argon and Methanol, Fuel, 43, 173-180.
- LAMOND, T.G. ve MARSH, H., 1964. The Surface Properties of Carbon II The Effect of Capillary Condensation At Low Relative Pressures Upon The Determination of Surface Area, Carbon, 1, 281-292.

- MAHAJAN, O.P. ve WALKER, Jr., P.L., 1978. Porosity of Coals and Coal Products, Analytical Methods For Coal and Coal Products, Ed. Karr, Jr., C., Academic Press, New York, 1, 4.bölüm, 125-162.
- MARSH, H. ve SIEMIENIEWSKA, T., 1965. The Surface Areas of Coals as Evaluated From the Adsorption Isotherms of Carbon Dioxide using the Dubinin-Polanyi Equation, Fuel, 44, 355-367.
- MARSH, H. ve O'HAIR, T.E., 1966. The Adsorption of Nitrous Oxide on Coals and Carbons-Considerations of Surface Area and Microporosity, Fuel, 45, 301-309.
- NANDI, S.P. ve WALKER, Jr., P.L., 1964. Diffusion of Nitrogen and Carbon Dioxide From Coals, Fuel, 43, 385-393.
- NANDI, S.P. ve WALKER, Jr., P.L., 1971. Adsorption of Dyes From Aqueous Solution by Coals, Chars and Active Carbons, Fuel, 50, 345-366.
- ORHUN, F., 1969. Güneydoğu Türkiye'deki Asfaltik Maddelerin Özellikleri, Metamorfoz Dereceleri ve Klasifikasyon Problemleri, MTA Enstitüsü Dergisi, 72.
- PARFITT, G.D. ve SING, K.S., 1976. Characterization of Powder Surface, Academic Press, London.
- POKONOVA, Yu.V., OLEINIK, M.S., MARTYNOV, Yu.N., LOSKUTOV, A.I., ve NIKULINA, M.B., 1980. Study of the adsorption properties of carbon adsorbents based on petroleum asphaltites, Issled. v. Obl.Khimii Tekhnol., 552-56.

- POKONOVA, Yu. V. ve OLENİK, M. S., 1982. Preparation and Study of high-performance carbon adsorbents made from petroleum asphaltites, Zh.Prikl. Khim., 55, No.2, 279-282.
- POKONOVA, Yu. V. ve OLENİK, M. S., 1982. Study of the properties and structure of adsorbents based on thermally treated asphaltites, Issled.V.Obl.Khimii Tekhnol., 78-82.
- POKONOVA, Yu. V. ve OLENİK, M. S., 1983. Production and Study of properties of granulated carbon adsorbents from asphaltite semicoke, Technical Report.
- RAMSEY, J. W., 1965. Calculation of Surface Area of Anthracite from Carbon Dioxide Adsorption Data, Fuel, 44, 227-234.
- REUCROFT, P. J. ve SETHURAMAN, A. R., 1987. Effect of Pressure on Carbon Dioxide Induced Coal Swelling, Energy and Fuels, 1, 72-75.
- SARIKAYA, Y., 1969. Moleküler Elekler (Sentetik Zeolitler) de ve Silika Jel'de Adsorplanan Bazı Maddelerin Fiziksel Hallerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Ankara.
- SARIKAYA, Y., 1973. Poröz Katılarda Adsorplanmış Maddelerin Üçlü Noktaları ve Porözite Büyüklüğünün Tayini, Doçentlik Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Ankara.
- SARIKAYA, Y., 1981. Heterojen Katalizörlerde Yüzey Alanı Tayin ve Porozimetresi, Doğa, 5, 203-212.
- SARIKAYA, Y. ve KOŞAN, İ., 1983. Asfaltit Koku ve Külünde Azot, Karbondioksit ve Amonyak Adsorpsiyonu, Doğa, 7, 3, 423-429.

- SHARKEY, Jr., A.G. ve McCARTNEY, J.T., 1981. Physical Properties of Coal and Its Products, Chemistry of Coal Utilization, Ed. Elliott, A.M., John Willey and Sons, Canada, 4.bölüm, 173-186.
- SIEMIENIEWSKA, T., TOMKOW, K., JANKOWSKA, A. ve JASZENKO, M., 1985. Influence of the Oxygen Content of Low-Rank Coals on the Development of Porosity During Carbonization, Fuel, 64, 481-485.
- SINGLA, P.K., MIURA, S., HUDGINS, R.R. ve SILVESTON, P.L., 1983. Pore Development During Carbonization of Coals, Fuel, 62, 645-648.
- SMITH, J.M., 1981. Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill, 3.baskı, Tokyo.
- SOYDEMİR, S., 1982. Asfaltitlerin Isıl Parçalanması ve Elde Edilen Sıvı Ürünün Hidrojenolizi, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- SOYDEMİR, S. ve KULELİ, Ö., 1983. Güneydoğu Anadolu Asfaltitlerinin Isıl Parçalanması ve Sıvı Ürünlerinin Hidrojenolizi, Kimya Müh.Dergisi, 13(1), 104, 23-30.
- ŞENATALAR, A.E., 1984. Avgamasya Asfaltitinin Sıvılaştırma Potansiyelinin ve Ekstrakt Yapılarının İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- ŞENATALAR, A.E., KADIOĞLU, E., TOLAY, M., BARTLE, K.D., SNAPE, C.E. ve TAYLOR, N., 1985. Extraction of Avgamasya Asphaltite With Sub- and Supercritical Solvents, Fuel, 64, 1748-1753.

- TEZ, Z., 1977. Çeşitli Yerli Kil Örneklerinin Adsorpsiyon Yetenekleri, Doktora, Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Ankara.
- TEZ, Z., 1982. Karbon Monoksitin Kobalt Oksit Katalizörü Üzerindeki Kemisorpsiyonu ve Oksidasyonu, Doçentlik Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Ankara.
- TODA, Y., HATAMI, M., TOYODA, S., YOSHIDA, Y. ve HONDA, H., 1971. Micropore Structure of Coal, Fuel, 50, 187-200.
- TODA, Y., 1972. Densities of Coals Measured With Various Liquids, Fuel, 51, 108-112.
- TODA, Y., 1973. A Study by Density Measurement of Changes in Pore Structures of Coals With Heat Treatment: Part 2. Micropore Structure, Fuel, 52, 99-104.
- WALKER, Jr., P.L. ve GELLER, I., 1956. Change in Surface Area of Anthracite on Heat Treatment, Nature, 178, 1001.
- WALKER, Jr., P.L. ve KINI, K.A., 1965. Measurement of Ultra-fine Surface Area of Coals, Fuel, 44, 453-459.
- WALKER, Jr., P.L. ve PATEL, R.L., 1970. Surface Areas of Coals From Carbon Dioxide Adsorption at 298^oK, Fuel, 49, 91-94.
- YOUSSEF, A.M., 1975. Fine Structure of Lignituous Coals, Carbon, 13, 1-6.

EK A-1 : N₂ Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Verilerinin Değerlendirilmesinde Kullanılan Bilgisayar Programı.

EK A-2 : CO₂ Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Verilerinin Değerlendirilmesinde Kullanılan Bilgisayar Programı.

Fortran IV programlama dilinde yazılan bu programlar, CPM sisteminde EPSON QX-16 da çalıştırılmıştır.

EK A-1

C234567 **** AZOT ADSORPSİYONU VERİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ ****

C
C
C
C
C

BİRİNCİ BÖLÜM

**** ADSORPLANAN VE DESORPLANAN AZOT MİKTARI ****

```

DIMENSION P1A(22),P2A(22),PA(22),P1D(22),P2D(22),PD(22)
DIMENSION V1A(22),V2A(22),VN(22),VNT(22),VA(22)
DIMENSION BBA(22),V1D(22),V2D(22),VTD(22),VD(22)
DIMENSION BBD(22),X(22),Y(22),XY(22),X2(22),Y2(22)
DIMENSION XT(22),YT(22),XYT(22),X2T(22),Y2T(22),VU(22)
DIMENSION VUD(22),RB(22),RGO(22),TRV(22)
READ(1,100) N,K
DO 2 I=1,N
2 READ(1,110) P1A(I),P2A(I),PA(I)
DO 3 I=1,K
3 READ(1,110) P1D(I),P2D(I),PD(I)
READ(1,120) T,TARM,P0
VL=54.

V2A(0)=0.
VNT(0)=0.
WRITE(2,200)
WRITE(2,205)
DO 5 I=1,N
BBA(I)=PA(I)/P0
V1A(I)=(113.8*273.16/760.)*(P1A(I)-P2A(I))/(273.16+T)
V2A(I)=(273.16*VL/760.)*PA(I)/(273.16+T)
VN(I)=V1A(I)+(V2A(I-1)-V2A(I))
VNT(I)=VNT(I-1)+VN(I)
VA(I)=VNT(I)/TARM
WRITE(2,210) P1A(I),P2A(I),PA(I),BBA(I),V1A(I),V2A(I),VN(I),
*VNT(I),VA(I)
5 CONTINUE
WRITE(2,217)
WRITE(2,218)
DO 7 I=1,K
BBD(I)=PD(I)/P0
V1D(I)=(113.8*273.16/760.)*(P2D(I)-P1D(I))/(273.16+T)
V2D(I)=(273.16*VL/760.)*PD(I)/(273.16+T)
7 CONTINUE
VTD(1)=VNT(N)+V2A(N)-V1D(1)-V2D(1)
VD(1)=VTD(1)/TARM
DO 8 I=2,K
VTD(I)=VTD(I-1)+V2D(I-1)-V1D(I)-V2D(I)
VD(I)=VTD(I)/TARM
8 CONTINUE
DO 9 I=1,K
9 WRITE(2,219) P1D(I),P2D(I),PD(I),BBD(I),V1D(I),V2D(I),VTD(I),
*VD(I)
100 FORMAT(2I2)
110 FORMAT(3F5.1)
120 FORMAT(F4.1,F6.4,F5.1)
200 FORMAT(10X,6('&'),3X,'A D S O R P S İ Y Ö N',3X,6('&'))
205 FORMAT(/,3X,'P1      P2      P      P/P0      V1      V2      VN',

```



```

*'      VNT      V',/,2X,'-----',
*'-----')
210 FORMAT (2X,F5.1,2X,F5.1,2X,F5.1,3X,F4.2,3X,F5.2,2X,F5.2,2X,F5.2,
*2X,F6.2,2X,F5.2)
217 FORMAT (//,10X,6('&'),3X,'DESORPSIYDN',3X,6('&'))
218 FORMAT (//,3X,'P1      P2      P      P/P0      V1      V2      ',
*'VT      V',/,2X,'-----',
*'-----')
219 FORMAT (2X,F5.1,2X,F5.1,2X,F5.1,3X,F4.2,3X,F5.2,2X,F5.2,2X,F5.2,
*2X,F5.2)

```

C
C
C
C
C
C
C

IKINCI BOLUM

```

***** DUBININ HACIM DOLMA KURAMINA GORE *****
***** OZGUL GOZENEK HACMI *****

```

```

R=0.082
VS=34.65
XT(0)=0.
YT(0)=0.
XYT(0)=0.
X2T(0)=0.
Y2T(0)=0.
M=0
35 J=N-M
DO 30 I=1,J
VU(I)=(VA(I)/22414.)*VS
Y(I)=ALOG10(VU(I))
X(I)=(ALOG10(PO/PA(I)))*2
XY(I)=X(I)*Y(I)
X2(I)=X(I)**2
Y2(I)=Y(I)**2
XT(I)=XT(I-1)+X(I)
YT(I)=YT(I-1)+Y(I)
XYT(I)=XYT(I-1)+XY(I)
X2T(I)=X2T(I-1)+X2(I)
Y2T(I)=Y2T(I-1)+Y2(I)
30 CONTINUE
R23=((XYT(J)-(XT(J)*YT(J)/J)**2)/((X2T(J)-(XT(J)**2/J))*
*(Y2T(J)-(YT(J)**2/J)))
M=M+1
IF(R23.LE.0.98) GO TO 35
EGIM3=(XYT(J)-(XT(J)*YT(J)/J))/(X2T(J)-(XT(J)**2/J))
XKAYM3=(YT(J)/J)-(EGIM3*XT(J)/J)
VB=10**(XKAYM3)
WRITE(2,229)
WRITE(2,232)
DO 31 I=1,N
31 WRITE(2,233) X(I),Y(I)
WRITE(2,220)
DO 32 I=1,J
32 WRITE(2,235) X(I),Y(I),XY(I),X2(I),Y2(I)
WRITE(2,231)
DO 33 I=1,J

```

```

33 WRITE (2,235) XT(I),YT(I),XYT(I),X2T(I),Y2T(I)
WRITE (2,280)
WRITE (2,290) R23,EGIM3,XKAYM3,VG
UCUNCU BOLUM

```

C
C
C
C
C
C
C

```

-----
***** B E T VE DUBININ-POLANYI ESITLIKLERI ILE *****
***** ADSORPLAYANIN YUZEY ALANI *****

```

```

----- DUBININ-POLANYI YONTEMI ILE -----

```

```

S=16.2E-20
M=0

```

```

16 L=N-M

```

```

DO 17 I=1,L
X(I)=(ALOG10(P0/PA(I)))**2
Y(I)=ALOG10(VA(I))
XY(I)=X(I)*Y(I)
X2(I)=X(I)**2
Y2(I)=Y(I)**2
XT(I)=XT(I-1)+X(I)
YT(I)=YT(I-1)+Y(I)
XYT(I)=XYT(I-1)+XY(I)
X2T(I)=X2T(I-1)+X2(I)
Y2T(I)=Y2T(I-1)+Y2(I)

```

```

17 CONTINUE

```

```

R22=((XYT(L)-(XT(L)*YT(L)/L))**2)/((X2T(L)-(XT(L)**2/L))*
*(Y2T(L)-(YT(L)**2/L)))

```

```

M=M+1

```

```

IF(R22.LE.0.98) GO TO 16

```

```

EGIM2=(XYT(L)-(XT(L)*YT(L)/L))/(X2T(L)-(XT(L)**2/L))

```

```

XKAYM2=(YT(L)/L)-(EGIM2*XT(L)/L)

```

```

VMP=10**XKAYM2

```

```

ALANP=(VMP/22414.)*(6.02E+23)*S

```

```

WRITE (2,222)

```

```

WRITE (2,236)

```

```

DO 18 I=1,N

```

```

18 WRITE (2,233) X(I),Y(I)

```

```

WRITE (2,220)

```

```

DO 19 I=1,L

```

```

19 WRITE (2,235) X(I),Y(I),XY(I),X2(I),Y2(I)

```

```

WRITE (2,231)

```

```

DO 20 I=1,L

```

```

20 WRITE (2,235) XT(I),YT(I),XYT(I),X2T(I),Y2T(I)

```

```

WRITE (2,240)

```

```

WRITE (2,250) R22,EGIM2,XKAYM2,VMP,ALANP

```

C
C
C

```

----- B E T YONTEMI ILE -----

```

```

L=0

```

```

DO 11 I=1,N

```

```

IF(BBA(I).GE.0.05.AND.BBA(I).LE.0.35) GO TO 12

```

```

GO TO 11

```

```

12 L=L+1

```

```

X(L)=BBA(I)

```

```

PA(L)=PA(I)
VA(L)=VA(I)
Y(L)=PA(L)/(VA(L)*(PO-PA(L)))
XY(L)=X(L)*Y(L)
X2(L)=X(L)**2
Y2(L)=Y(L)**2
XT(L)=XT(L-1)+X(L)
YT(L)=YT(L-1)+Y(L)
XYT(L)=XYT(L-1)+XY(L)
X2T(L)=X2T(L-1)+X2(L)
Y2T(L)=Y2T(L-1)+Y2(L)
11 CONTINUE
WRITE(2,221)
WRITE(2,260)
DO 13 I=1,L
13 WRITE(2,270) X(I),Y(I)
WRITE(2,220)
DO 14 I=1,L
14 WRITE(2,230) X(I),Y(I),XY(I),X2(I),Y2(I)
WRITE(2,231)
DO 15 I=1,L
15 WRITE(2,230) XT(I),YT(I),XYT(I),X2T(I),Y2T(I)
R21=((XYT(L)-(XT(L)*YT(L)/L))**2)/((X2T(L)-(XT(L)**2/L))*
*(Y2T(L)-(YT(L)**2/L)))
EGIM1=(XYT(L)-(XT(L)*YT(L)/L))/(X2T(L)-(XT(L)**2/L))
XKAYM1=(YT(L)/L)-(EGIM1*XT(L)/L)
VMB=1./(EGIM1+XKAYM1)
ALANB=(VMB/22414.)*(6.02E+23)*S
WRITE(2,240)
WRITE(2,250) R21,EGIM1,XKAYM1,VMB,ALANB
220 FORMAT(/,6X,'X          Y          XY          X2          Y2',/,
*1X,'-----')
221 FORMAT(/,5X,5('*'),2X,'BET YONTEMINE GORE YUZEY ALANI',2X,
*5('*'))
222 FORMAT(/,5X,5('*'),1X,'DUBININ-POLANYI YONTEMINE GORE YUZEY'
*, 'ALANI',1X,5('*'))
229 FORMAT(/,5X,5('*'),1X,'DUBININ-POLANYI YONTEMINE GORE OZGUL ',
* 'GOZENEK HACMI',1X,5('*'))
230 FORMAT(1X,5(F10.7,1X))
231 FORMAT(/,5X,'XT          YT          XYT          X2T          Y2T',/,
*1X,'-----')
236 FORMAT(/,5X,'(LOG P0/P)2          LOG V',/,3X,'-----',
* '-----')
240 FORMAT(/,2X,'R2          EGIM          KAYMA          VM          ALAN',/,1X,
* '-----')
250 FORMAT(1X,F5.3,1X,F6.3,1X,F7.4,2(1X,F6.2))
260 FORMAT(/,2X,'P/P0          P/V(P0-P)',/,1X,'-----')
270 FORMAT(2X,F5.3,4X,F5.3)
232 FORMAT(/,5X,'(LOG P0/P)2          LOG VS',/,3X,'-----',
* '-----')
233 FORMAT(5X,F10.7,2X,F10.5)
235 FORMAT(1X,3(F10.5,1X),F10.7,1X,F10.5)
280 FORMAT(/,3X,'R2          EGIM          KAYMA          VB',/,1X,
* '-----')
290 FORMAT(1X,F6.4,1X,F7.4,1X,F7.4,1X,F7.5)

```

DORDUNCU BOLUM

 ***** KILCAL YOGUNLASMA YONTEMINE GORE *****
 ***** GOZENEK BOYUT DAGILIMI *****
 ----- DUZELTILMIS KELVIN DENKLEMI -----

```

WRITE(2,314)
WRITE(2,315)
DO 40 I=1,K
VUD(I)=(VD(I)/22414.)*VS
RG(I)=(9.52/ALOG(P0/PD(I)))+(7.34/(ALOG(P0/PD(I)))*.33333)
40 WRITE(2,316) RG(I),VUD(I)
WRITE(2,318)
M=K-1
DO 45 I=1,M
RGO(I)=(RG(I)+RG(I+1))/2.
TRV(I)=(VUD(I+1)-VUD(I))/(RG(I+1)-RG(I))
45 WRITE(2,320) RGO(I),TRV(I)
314 FORMAT(/,2X,3('*'),'KILCAL YOGUNLASMA YONTEMINE GORE GOZENEK',
*' BOYUT DAGILIMI',3('*'))
315 FORMAT(/,5X,'R      VS',/,1X,'-----')
316 FORMAT(1X,F8.3,3X,F6.4)
318 FORMAT(/,5X,'R      DVS/DR',/,1X,'-----')
320 FORMAT(1X,F8.3,3X,F7.5)
STOP
END

```

EK A-2

C234567 **** CO2 ADSORPSİYONU VERİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ ****

C
C
C
C
C

BİRİNCİ BÖLÜM

**** ADSORPLANAN CO2 MIKTARI ****

```

DIMENSION P1A(16),P2A(16),PA(16),P1D(16),P2D(16),PD(16)
DIMENSION V1A(16),V2A(16),VN(16),VNT(16),VA(16)
DIMENSION BBA(16),V1D(16),V2D(16),VTD(16),VD(16)
DIMENSION BBD(16),X(16),Y(16),XY(16),X2(16),Y2(16),XT(16)
DIMENSION YT(16),XYT(16),X2T(16),Y2T(16)

```

READ(1,100) N,K

DO 2 I=1,N

2 READ(1,110) P1A(I),P2A(I),PA(I)

DO 3 I=1,K

3 READ(1,110) P1D(I),P2D(I),PD(I)

READ(1,120) T,TARM

VL=54.

P0=48500.

C

V2A(0)=0.

VNT(0)=0.

WRITE(2,200)

WRITE(2,205)

DO 5 I=1,N

V1A(I)=(113.8*273.16/760.)*(P1A(I)-P2A(I))/(273.16+T)

V2A(I)=(273.16*VL/760.)*PA(I)/(273.16+T)

VN(I)=V1A(I)+(V2A(I-1)-V2A(I))

VNT(I)=VNT(I-1)+VN(I)

VA(I)=VNT(I)/TARM

WRITE(2,210) P1A(I),P2A(I),PA(I),V1A(I),V2A(I),VN(I),VNT(I),
*VA(I)

5 CONTINUE

WRITE(2,215)

DO 6 I=1,N

BBA(I)=PA(I)/P0

WRITE(2,216) BBA(I),VA(I)

6 CONTINUE

WRITE(2,217)

WRITE(2,218)

DO 7 I=1,K

V1D(I)=(113.8*273.16/760.)*(P2D(I)-P1D(I))/(273.16+T)

V2D(I)=(273.16*VL/760.)*PD(I)/(273.16+T)

7 CONTINUE

VTD(1)=VNT(N)+V2A(N)-V1D(1)-V2D(1)

VD(1)=VTD(1)/TARM

DO 8 I=2,K

VTD(I)=VTD(I-1)+V2D(I-1)-V1D(I)-V2D(I)

VD(I)=VTD(I)/TARM

8 CONTINUE

DO 9 I=1,K

9 WRITE(2,219) P1D(I),P2D(I),PD(I),V1D(I),V2D(I),VTD(I),VD(I)

WRITE(2,215)

DO 10 I=1,K

BBD(I)=PD(I)/P0

```

WRITE(2,216) BBD(I),VD(I)
10 CONTINUE
100 FORMAT(2I2)
110 FORMAT(22F5.1)
120 FORMAT(F4.1,F6.4)
200 FORMAT(10X,6('&'),3X,'A D S O R P S I Y O N',3X,6('&'))
205 FORMAT(/,3X,'P1      P2      P      V1      V2      ',
*'VN      VNT      V',/,1X,'-----',
*'-----')
210 FORMAT(2X,F5.1,2X,F5.1,1X,F5.1,1X,F6.2,1X,F6.2,1X,F6.2,2X,F6.2,
*1X,F5.2)
215 FORMAT(/,2X,'P/PO      V',/,1X,'-----')
216 FORMAT(2X,F9.7,3X,F5.2)
217 FORMAT(/,10X,6('&'),3X,'D E S O R P S I Y O N',3X,6('&'))
218 FORMAT(/,3X,'P1      P2      P      V1      V2      VTD      V',
*/,1X,'-----')
219 FORMAT(2X,F5.1,2X,F5.1,1X,F5.1,2X,F5.2,2X,F5.2,1X,F5.1,1X,F5.2)

```

C
C
C
C
C
C
C

IKINCI BOLUM

```

*****      DUBININ HACIM DOLMA KURAMINA GORE      *****
*****      ADSORPLAYANIN      YUZEY      ALANI      *****

```

```

S=25.3E-20
XT(0)=0.
YT(0)=0.
XYT(0)=0.
X2T(0)=0.
Y2T(0)=0.
M=0

```

```

12 L=N-M
DO 11 I=1,L
Y(I)=ALOG10(VA(I))
X(I)=(ALOG10(P0/PA(I)))**2
XY(I)=Y(I)*X(I)
Y2(I)=Y(I)**2
X2(I)=X(I)**2
XT(I)=XT(I-1)+X(I)
YT(I)=YT(I-1)+Y(I)
XYT(I)=XYT(I-1)+XY(I)
X2T(I)=X2T(I-1)+X2(I)
Y2T(I)=Y2T(I-1)+Y2(I)
11 CONTINUE
R2=((XYT(L)-(XT(L)*YT(L)/L))**2)/((X2T(L)-(XT(L)**2/L))*
*(Y2T(L)-(YT(L)**2/L)))
M=M+1
IF(R2.LE.0.96) GO TO 12
EGIM1=(XYT(L)-(XT(L)*YT(L)/L))/(X2T(L)-(XT(L)**2/L))
XKAYM1=(YT(L)/L)-(EGIM1*XT(L)/L)
VM=10**(XKAYM1)
ALAN=(VM/22414.)*(6.02E+23)*S
WRITE(2,228)
WRITE(2,236)
DO 13 I=1,N

```

```

13 WRITE(2,233) X(I),Y(I)
   WRITE(2,220)
   DO 14 I=1,L
14 WRITE(2,235) X(I),Y(I),XY(I),X2(I),Y2(I)
   WRITE(2,231)
   DO 15 I=1,L
15 WRITE(2,235) XT(I),YT(I),XYT(I),X2T(I),Y2T(I)
   WRITE(2,240)
   WRITE(2,250) R2,EGIM1,XKAYM1,VM,ALAN
228 FORMAT(/,5X,5('*'),1X,'DUBININ-POLANYI YONTEMINE GORE ',
  *'YUZEY ALANI',1X,5('*'))
229 FORMAT(/,5X,5('*'),1X,'DUBININ-POLANYI YONTEMINE GORE ',
  *'OZGUL GOZENEK HACMI',1X,5('*'))
220 FORMAT(/,6X,'X          Y          XY          X2          Y2',/,
  *1X,'-----')
230 FORMAT(1X,5(F10.7,1X))
231 FORMAT(/,5X,'XT          YT          XYT          X2T          Y2T',/,
  *1X,'-----')
240 FORMAT(/,2X,'R2    EGIM    KAYMA    VM    ALAN ',/,1X,
  *'-----')
250 FORMAT(1X,F5.3,1X,F6.3,2X,F6.3,2(1X,F6.2))

```

C
C
C
C
C
C
C

UCUNCU BOLUM

***** DUBININ HACIM DOLMA KURAMINA GORE *****
 ***** OZGUL GOZENEK HACMI *****

```

VS=42.39
XT(0)=0.
YT(0)=0.
XYT(0)=0.
X2T(0)=0.
Y2T(0)=0.
M=0
35 J=N-M
   DO 30 I=1,J
   P2D(I)=(VA(I)/22414.)*VS
   Y(I)=ALOG10(P2D(I))
   X(I)=(ALOG10(PO/PA(I)))*2
   XY(I)=X(I)*Y(I)
   X2(I)=X(I)**2
   Y2(I)=Y(I)**2
   XT(I)=XT(I-1)+X(I)
   YT(I)=YT(I-1)+Y(I)
   XYT(I)=XYT(I-1)+XY(I)
   X2T(I)=X2T(I-1)+X2(I)
   Y2T(I)=Y2T(I-1)+Y2(I)
30 CONTINUE
   RU2=((XYT(J)-(XT(J)*YT(J)/J)**2)/((X2T(J)-(XT(J)**2/J))*
  *(Y2T(J)-(YT(J)**2/J)))
   M=M+1
   IF(RU2.LE.0.96) GO TO 35
   EGIM=(XYT(J)-(XT(J)*YT(J)/J))/(X2T(J)-(XT(J)**2/J))
   XKAYMA=(YT(J)/(J))-(EGIM*XT(J)/(J))

```

```

      VG=10**(XKAYMA)
      WRITE(2,229)
      WRITE(2,232)
      DO 31 I=1,N
31  WRITE(2,233) X(I),Y(I)
      WRITE(2,220)
      DO 32 I=1,J
32  WRITE(2,235) X(I),Y(I),XY(I),X2(I),Y2(I)
      WRITE(2,231)
      DO 33 I=1,J
33  WRITE(2,235) XT(I),YT(I),XYT(I),X2T(I),Y2T(I)
      WRITE(2,280)
      WRITE(2,290) RU2,EGIM,XKAYMA,VB
232  FORMAT(//,5X,'(LOG P0/P)2      LOG V6',/,3X,'-----',
*-----')
233  FORMAT(5X,F10.5,2X,F10.5)
235  FORMAT(1X,3(F10.5,1X),F10.5,1X,F10.5)
236  FORMAT(//,5X,'(LOG P0/P)2      LOG V',/,3X,'-----',
*-----')
280  FORMAT(//,3X,'R2      EGIM      KAYMA      VG',/,1X,
*-----')
290  FORMAT(1X,F6.4,1X,F7.4,1X,F7.4,1X,F7.5)
      STOP
      END

```


EK B.V'nin Hesaplanması

Adsorpsiyon-desorpsiyon deneyinde her bir adımda adsorplanan ve desorplanmadan kalan gazın normal koşullardaki hacmi aşağıdaki eşitliklerle hesaplanmıştır.

1) Ölü hacmin belirlenmesi

Adsorpsiyon deneylerine başlamadan önce, C numune şişesi ile A büretinden örnek üzerine gaz gönderme işleminde kullanılan musluk (Bölüm 3.2, Şekil 3.2) arasında kalan bölgenin hacmi (ölü hacim) belirlenir. Bu değer, adsorpsiyon sistemine ait bir sabittir ve bir kez belirlemek yeterlidir.

Balondan A büretine alınan ve hacmi (V_b) bilinen azot gazının basıncı (P_b) A manometresinden okunur. Numune şişesine gönderilen azotun oda sıcaklığında adsorpsiyonu söz konusu olmadığından ölü hacmi kaplayan gazın basıncı (P_0) B manometresinden okunur. Ölü hacim Boyle-Mariotte yasasından yararlanılarak bulunur.

$$P_b V_b = P_0 V_0$$

$$V_0 = \frac{P_b V_b}{P_0} \quad (1)$$

2) Adsorplayan üzerine gönderilen gazın normal koşullardaki hacmi (V_1)

A büretinin hacmi bilindiğinden ($V_d = 113.8$ ml), deneyin yapıldığı sıcaklık (T_d) ve gönderilen gazın basıncı (P_d) ölçüldüğü zaman, katı örnek üzerine adsorplanmak üzere gönderilen gazın normal koşullardaki hacmi (V_1) İdeal Gaz yasasından hesaplanır.

$$\frac{P_d V_d}{P_n V_1} = \frac{T_d}{T_n}$$

$$V_1 = \frac{V_d T_n P_d}{P_n T_d} \quad (2)$$

$$V_d = 113.8 \text{ ml}; \quad T_n = 273.16 \text{ }^\circ\text{K}; \quad P_n = 760 \text{ mmHg}$$

$T_d = T_{\text{oda}}$: Deney süresince ölçülen oda sıcaklıklarının aritmetik ortalaması.

$$P_d = P_1 - P_2$$

P_1 = Gaz göndermeden önce A manometresinden okunan basınç (mmHg)

P_2 = Gaz gönderdikten sonra A manometresinden okunan basınç (mmHg)

Bu bilgilerle (2) eşitliği düzenlenirse

$$V_1 = \frac{(113.8)(273.16)}{(760)} \times \frac{(P_1 - P_2)}{T_{\text{oda}}} \quad (3)$$

eşitliği elde edilir.

3) Ölü hacmi kaplayan gazın normal koşullardaki hacmi (V_2)

Ölü hacmi kaplayan yani örnek üzerinde adsorplanmadan kalan gazın basıncı (denge basıncı, P), B manometresinden belirlenir.

$$P V_0 = T_{\text{oda}} \quad (4)$$

$$P_n V_{\text{ön}} = T_n \quad (5)$$

(4) ve (5) eşitlikleri oranlanırsa :

$$V_{\text{ön}} = V_2 = \frac{V_{\text{ö}} T_n}{P_n} \times \frac{P}{T_{\text{oda}}}$$

ve

$$V_2 = \frac{V_{\text{ö}} (273.16)}{(760)} \times \frac{P}{T_{\text{oda}}} \quad (6)$$

eşitliği bulunur.

- 4) Her bir adımda (V_n) adsorplanan gazın normal koşullardaki toplam hacmi (V_{nt})

$$V_1 = {}_1V_1 - {}_1V_2 \quad (1.\text{adım})$$

$$V_2 = {}_2V_1 - {}_1V_2 - {}_2V_2 \quad (2.\text{adım})$$

$$V_3 = {}_3V_1 - {}_2V_2 - {}_3V_2 \quad (3.\text{adım})$$

⋮

$$V_n = {}_nV_1 - (n-1) V_2 - {}_nV_2 \quad (n.\text{adım}) \quad (7)$$

$$V_{nt} = \sum V_n = V_1 + V_2 + V_3 + \dots - V_n \quad (8)$$

- 5) Birim adsorplayan başına adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi (V)

Deneyde m gram katı örnek kullanılmışsa,

$$V = \frac{V_{nt}}{m} \quad (9)$$

olur.

- 6) Adsorplayandan uzaklaştırılan gazın normal koşullardaki hacmi (V_1')

Desorpsiyon için V_1' , 2.şıktaki gibi İdeal Gaz denkleminde hesaplanabilir.

$$V_1' = \frac{(113.8)(273.16)}{(760)} \times \frac{(P_2 - P_1)}{P_{oda}} \quad (10)$$

P_1 : Gaz almadan önce A manometresinden okunan basınç (mmHg)

P_2 = Gaz aldıktan sonra A manometresinden okunan basınç (mmHg)

7) Ölü hacmi dolduran gazın normal koşullardaki hacmi (V_2')

Desorpsiyonda ölü hacimdeki gazın basıncı, desorplanan gazın denge basıncıdır (P) ve B manometresinden okunur.

$$V_2' = \frac{V_{\ddot{o}}(273.16)}{(760)} \times \frac{P}{P_{oda}} \quad (11)$$

8) Adsorplayan üzerinde kalan toplam gazın normal koşullardaki hacmi (V_{nt}')

$$\sum V_1' = V_{nt} + nV_2 - {}_1V_1' - {}_1V_2' \quad (1. adım) \quad (12)$$

$$\sum V_2' = \sum V_1' + {}_1V_2' - {}_2V_1' - {}_2V_2' \quad (2. adım)$$

$$\sum V_n' = \sum V_{(n-1)'} + (n-1) V_2' - nV_1' - nV_2' \quad (n. adım) \quad (13)$$

$$\sum V_n' = V_{nt}'$$

9) Birim adsorplayan başına adsorplanmış durumda kalan gazın normal koşullardaki hacmi (V')

$$V' = \frac{V_{nt}'}{m}$$

EK 6. En Küçük Kareler Yöntemi

Deney verilerinden BET ve D-P doğrularının en uygun biçimde çizilebilmesi için bu yöntem kullanılmıştır.

Aşağıdaki eşitlikle verilen R^2 regresyon katsayısı, deneysel verilerden elde edilen noktaların bir doğru verip vermeyeceğini belirlemede kullanılır. R^2 nin 1 değerine en yakın olduğu durumda noktalar bir doğru üzerindedir.

$$R^2 = \frac{[\sum XY - (\sum X \sum Y/N)]^2}{[\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{N}][\sum Y^2 - \frac{(\sum Y)^2}{N}]} \quad (1)$$

Burada, X yatay eksende, Y düşey eksende yer alan noktaları, N ise kullanılan veri sayısını göstermektedir.

Elde edilen doğrunun eğim ve kayma değerleri, (2) ve (3) eşitliklerinden bulunur.

$$\text{Eğim} = \frac{\sum XY - \frac{\sum X \sum Y}{N}}{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{N}} \quad (2)$$

$$\text{Kayma} = \frac{\sum Y}{N} - (\text{Eğim}) \frac{\sum X}{N} \quad (3)$$

Tablo 4.3 de, $Y = P/V(P_0 - P)$ ve $X = P/P_0$;
Tablo 4.4-5 de $X = (\log P_0/P)^2$ ve $Y = \log V$; Tablo 4.4 de
 $X = (\log P_0/P)^2$ ve $Y = \log V_s$ olarak alınmıştır. Ayrıca
bu tablolarda şu simgeleme kullanılmıştır:

$$XY = X \times Y$$

$$X^2 = X^2$$

$$Y^2 = Y^2$$

$$XT = \sum X$$

$$YT = \sum Y$$

$$XYT = \sum X \times Y$$

$$X^2T = \sum X^2$$

$$Y^2T = \sum Y^2$$