

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TOLUENİN ÇEŞİTLİ TİCARİ AKTİF KARBON FİLTRELERLE
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Buse GERÇEK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

MAYIS 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TOLUENİN ÇEŞİTLİ TİCARİ AKTİF KARBON FİLTRELERLE
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Buse GERÇEK
506111005**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK

MAYIS 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **506111005** numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **BUSE GERÇEK** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**TOLUENİN ÇEŞİTLİ TİCARİ AKTİF KARBON FİLTRELERLE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. SADRIYE KÜÇÜKBAYRAK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. AYŞEGÜL MERİÇBOYU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. SEVİL YÜCEL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **22 Nisan 2015**
Savunma Tarihi : **12 Mayıs 2015**

Rahmetli Dedeme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarımda bilgi birikimleri ve manevi destekleriyle yanımda olan, değerli görüşleri ile çalışmalarına her noktasına yön veren, ilgi ve anlayışını esirgemeyen saygı değer hocam Sn. Prof. Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımın gerçekleşmesi için olanaklarını sunarak bana destek olan Arçelik A.Ş. Ar-Ge Direktörü Sn. Cem KURAL'a, Mekanik Teknolojiler Yöneticisi Sn. Dr. Faruk BAYRAKTAR'a, Program Yöneticisi Sn. Yalçın GÜLDAL'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmamın başarılı bir şekilde ilerlemesinde bana her zaman destek olan, bilgi ve tecrübelerini paylaşan ve tez çalışmalarım sırasında bana daima yol gösteren Arge Temizleme Teknolojileri Ailesi Takım Lideri Sn Kimya Yük. Müh. Zehra ÜLGER'e, bu tez çalışmasının varlığında en büyük katkılardan birini sağlayan hayatta ve Arçelik'te daima yol gösteren zor zamanlarda bile bir aile yakınlığında desteğini ve değerli fikirlerini esirgemeyen Sn. Mak. Yük. Müh. Onur HARTOKA'ya hayatıma kattığı değer ve destekleri için sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Tez süresince fikirleri ve destekleriyle birlikte çıktığımız bu yolda arkadaşlıklarıyla yol gösterici olan ve hayatıma kattıkları değerlerle bundan sonraki hayatımda yanımda olmalarını temenni ettiğim dostlarım Bükra KALAYCI, Eda BUDAK, Ezgi GÜNEŞ, Başak Arslan İLKİZ, Gökhan SIR, Uğur SARITAŞ ve Temizleme Teknolojileri Ailesi Yüksek Lisans çalışma arkadaşlarım Betül BULUT, Merve AYDIN, Pervin SAYGIN başta olmak üzere tüm Arçelik A.Ş. Ar-Ge Yüksek Lisans öğrencisi arkadaşlarıma, bana göstermiş oldukları samimiyet ve anlayışları için tüm içtenliğimle teşekkürlerimi sunarım.

Arçelik A.Ş. dahilinde sürdürdüğüm çalışma hayatında birikim ve tecrübelerini benimle paylaşmaktan çekinmeyen, tüm samimiyetleriyle beni yönlendiren çalışma arkadaşlarım Sn Yük. Müh. Burcu YAKARTAŞ, Sn Yük. Müh. Fatih KASAP, Yük. Müh. Onur POYRAZ, Sn Yük. Müh. Merve GÜRSES'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalar sırasında deney düzeneklerinin kurulması, devreye alınması, bu süre zarfında çıkan teknik problemlerin çözümü ile ilgili konularda yardımlarını ve tecrübelerini esirgemeyen Sn. Mehmet KAYA, Sn. Murat ELGÜN tüm Arçelik A.Ş. Ar-Ge Temizleme Teknolojileri Ailesi teknisyenlerine teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım aşamasında teknik bilgi ve desteklerini esirgemeyen Ar-Ge Malzeme Yöneticiliği'nden Sn. Dr. Başak BENGÜ'ye, gaz kromatografi deneylerinde gösterdikleri destek ve sabırları için Termodinamik Ailesi'nden Sn. Yük Müh. Aylın MET, Zülbiye EKİZKUYU ve Esen KUVET'e, BET analizlerinin gerçekleşmesi için tanıdıkları imkan ve yardımları için Dr. Yusuf YUSUFOĞLU, Yük. Müh. Ceren ÖNEY ve Kadir ERDOĞAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Arçelik hayatımda çalışmalarım sırasında yoğunluktan kaçış noktam olan beni her zaman motive eden yüzme takımına, madalyalarımızın mükafatımız olduğu güzel günlerimiz için teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen her daim koşulsuz olarak yanımda destek olan ve bugünlere gelmemde benden çok emekleri olan kıymetli annem Tülay GERÇEK, babam Süleyman GERÇEK, ananem Mesude ERİM ve manevi kızkardeşim Şeyda ADIGÜZEL'e en derin duygularıyla sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Mayıs 2015

Buse GERÇEK
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
2. AKTİF KARBON.....	5
2.1 Genel Karbon Tanımları.....	5
2.2 Aktif Karbon Tanımı ve Özellikleri	7
2.3 Aktif Karbonun Tarihsel Gelişim Süreci	8
2.4 Adsorpsiyon	11
2.4.1 Adsorpsiyon basamakları	11
2.5 Aktif Karbon Üretimi	12
2.5.1 Üretimde kullanılan hammaddeler	12
2.5.2 Üretimde uygulanan ön işlemler.....	15
2.5.3 Karbonizasyon.....	16
2.5.4 Aktivasyon.....	18
2.6 Aktif Karbonun Özelliklerinin Belirlenmesi	20
2.6.1 Kimyasal özellikler.....	21
2.6.2 Fiziksel özellikler.....	21
2.6.3 Adsorptif özellikler	24
2.6.3.1 Gözenek yapısının önemi	25
2.7 Aktif Karbon Çeşitleri	27
2.7.1 Toz aktif karbon.....	27
2.7.2 Granüler aktif karbon.....	28
2.7.3 Diğer formlardaki aktif karbonlar.....	29
2.7.3.1 Aktif karbon lifler.....	29
2.7.3.2 Aktif karbon kumaşlar.....	30
2.7.3.3 Monolitik yapıli aktif karbonlar	31
2.8 Aktif Karbonların Uygulama Alanları.....	33
2.8.1 Gaz faz uygulamaları.....	34
2.8.2 Sıvı faz uygulamaları.....	36
2.9 Aktif Karbon Rejenerasyon Yöntemleri.....	38
2.10 Dayanıklı Tüketim Malları Ürün Gruplarında Aktif Karbonların Kullanımı	38
3. AKTİF KARBON ADSORPSİYON DENEY DÜZENEĞİ TASARIMI ve DENEYSEL ÇALIŞMALAR	43
3.1 Giriş	43
3.2 Aktif Karbon Adsorpsiyon Deney Akışının Belirlenmesi	48

3.3 Aktif Karbon Adsorpsiyon Ünitesi Deney Düzeneği Tasarımı	49
3.3.1 Gaz kromatografisi cihazı ile analiz	55
3.3.2 Yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü.....	56
3.4 Aktif Karbonlar ile Gerçekleştirilen Deneysel Çalışmalar.....	57
3.4.1 Aktif karbon numuneleri.....	57
3.4.2 Toluen özellikleri	58
3.4.3 Deney düzeneğinin özelliklerinin belirlenmesine yönelik ön deneyler....	59
3.4.3.1 Adsorpsiyon sürelerinin belirlenmesi	59
3.4.3.2 Gaz kromatografisinin kalibrasyon deneyleri	60
3.4.4 BET yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm	61
3.4.5 Çalışma koşulları	61
3.4.6 Adsorpsiyon veriminin hesaplanması	64
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	65
4.1 BET Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Ölçümlerinin Sonuçları	65
4.2 Gaz Kromatografisi ile Kalibrasyon Deneylerinin Sonuçları	66
4.3 Yüzey Alanının Aktif Karbon Adsorpsiyon Performansına Etkisi	68
4.4 Derişimin Aktif Karbon Adsorpsiyon Performansına Etkisi.....	75
4.5 Aktif Karbonun Fiziksel Yapısı ve Hava Akışının Adsorpsiyon Performansına Etkisi	78
4.6 Adsorpsiyon Kapasitesi	88
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	91
5.1 Sonuçlar	91
5.2 Gelecek Çalışmalar.....	94
KA YNAKLAR.....	95
ÖZGEÇMİŞ.....	99

KISALTMALAR

ASHRAE	: American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers
ASTM	: American Society for Testing and Materials
AWWA	: American Water Works Association
GC-FID	: Gaz Kromatografisi-Alev İyonizasyon Detektörü
EPA	: Environmental Protection Agency
MATS	: Mercury Air Toxics Standards
CTC	: Carbon Tetra Klorür
CAD	: Computer Aided Design
PID	: Photoionization Detector
WHO	: World Health Organization

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Aktif karbon üretiminde kullanılan bazı hammaddelerin özellikleri ...	14
Çizelge 2.2 : Aktif karbona uygulanan standart testlerin sınıflandırılması	22
Çizelge 2.3 : Aktif karbon külünün içerdiği bazı inorganik bileşiklerin derişimleri	23
Çizelge 2.4 : Aktif karbon gözeneklerinin sınıflandırılması.	25
Çizelge 2.5 : Gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların seçim kriterleri	36
Çizelge 2.6 : Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların seçim kriterleri	37
Çizelge 2.7 : Aktif karbonun adsorpsiyon mekanizması ile etki ettiği organik ve inorganik moleküller.	38
Çizelge 2.8 : Klima üretici firmalara ait filtre analizi.....	40
Çizelge 3.1 : Literatürde yapılan çalışmaların deneysel koşulları ve kullandıkları yöntemlere ait özetleri.	47
Çizelge 3.2 : Geliştirilen GC fırın sıcaklık programı.	56
Çizelge 3.3 : Kullanılan aktif karbon numunelerin özellikleri.	58
Çizelge 3.4 : Ticari toluenin özellikleri.	59
Çizelge 3.5 : Deneylerde kullanılan aktif karbonlar ve deney parametreleri	63
Çizelge 4.1 : Aktif karbonların yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri.	65

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırma yöntemlerinin sınıflandırılması.	3
Şekil 2.1 : Karbonun temel alotrop şekilleri ve bu şekillerden türeyen diğer karbon yapıları.....	6
Şekil 2.2 : Grafit kristal yapısına sahip aktif karbonun molekül yapısı.....	7
Şekil 2.3 : Aktif karbonun gözenek yapısı – (a) Taramalı elektron mikroskobu, (b) Optik mikroskop.	7
Şekil 2.4 : Adsorpsiyon basamakları ve adsorbanın tutunma mekanizması.....	12
Şekil 2.5 : Hammaddeden aktif karbon üretimi akış şeması	16
Şekil 2.6 : Karbon içeren hammaddelerin karbonizasyon tepkimeleri.....	17
Şekil 2.7 : Aktif karbon özelliklerinin sınıflandırılması.....	20
Şekil 2.8 : Aktif karbon gözeneklilik yapısı.	26
Şekil 2.9 : Aktif karbon 2011-2020 yılları pazar trendi.....	28
Şekil 2.10 : Aktif karbonun gözenek yapıları (a) Granüler aktif karbon, (b) Aktif karbon lif yapısı.....	30
Şekil 2.11 : Aktif karbon kumaş ve dokuma kumaştan geliştirilen aktif karbonun SEM görüntüsü (Calgon Carbon)	31
Şekil 2.12 : Aktif karbon çeşitleri (a) toz aktif karbon, (b) granül aktif karbon, (c) pelet aktif karbon, (d)-(e) petek şeklinde aktif karbon, (f) polimer esaslı aktif karbon kaplanmış filtre.	32
Şekil 2.13 : 2012 yılı verileri aktif karbon kullanım alanları.	33
Şekil 2.14 : Dayanıklı tüketim mallarında farklı ürün gruplarındaki aktif karbon kullanımı ile ilgili patentleri dağılımı.....	39
Şekil 3.1: Deney akış şeması.	49
Şekil 3.2 : Aktif karbon adsorpsiyon ölçüm deney tasarımının genel akış şeması....	50
Şekil 3.3 : CAD ortamında deney tasarımı.....	50
Şekil 3.4 : Deney düzeneğinin tamamlanmış görüntüsü.	51
Şekil 3.5 : Kapalı çevrim boru hattı görseli.	52
Şekil 3.6 : Adsorpsiyon test bölmesi.	52
Şekil 3.8 : Debi ölçer (annubar), sıcaklık ve nem sensörü.	53
Şekil 3.7 : Numune bölmeleri ve şırıngaları.....	53
Şekil 3.9 : Taşınabilir uçucu organik bileşik algılayıcı cihaz.....	54
Şekil 3.10 : Sistem kontrol ve takip ünitesi.	55
Şekil 3.11 : Gaz kromatografisi cihazı.	56
Şekil 3.12 : Yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm cihazı.....	57
Şekil 3.13 : Farklı yapısal şekillere sahip aktif karbon numunelerin kasetler içerisindeki yerleşimleri (pelet, kumaş, honeycomb).....	57
Şekil 3.14 : Yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm deney akışı.	61
Şekil 4.1 : Gaz fazdaki toluen derişiminin hesaplanması için hazırlanan kalibrasyon eğrisi.....	67
Şekil 4.2 : Pelet-800 aktif karbon numunesinin tekrarlı adsorpsiyon sonuçları.	68

Şekil 4.3 : Farklı yüzey alanlarına sahip granül yapıdaki aktif karbonların toluen adsorpsiyon a) çıkış/giriş derişimi ile b) verim eğrileri (1000 ppm).....	69
Şekil 4.4 : Farklı yüzey alanlarına sahip granül yapıdaki aktif karbonların toluen adsorpsiyon a) çıkış/giriş derişimi ile b) verim eğrileri (500 ppm).....	71
Şekil 4.5 : Farklı yüzey alanlarına sahip pelet yapıdaki aktif karbonların toluen adsorpsiyon eğrileri (1000 ppm).	72
Şekil 4.6 : Farklı yüzey alanlarına sahip pelet yapıdaki aktif karbonların toluen adsorpsiyon verimleri (1000 ppm).	73
Şekil 4.7 : Farklı yüzey alanlarına sahip pelet yapıdaki aktif karbonların toplam toluen adsorpsiyon verimleri (1000 ppm).	73
Şekil 4.8 : Yüzey alanı ve adsorpsiyon verimi ilişkisi.....	74
Şekil 4.9 : Farklı toluen besleme derişimlerindeki Granül-850 aktif karbonu için adsorpsiyon verimleri.	75
Şekil 4.10 : Farklı toluen besleme derişimlerindeki Pelet-800 aktif karbonu için adsorpsiyon verimleri.	77
Şekil 4.11 : Farklı toluen başlangıç derişimlerindeki Honeycomb-1000 aktif karbonu için adsorpsiyon verimleri.	77
Şekil 4.12 : Farklı fiziksel yapılara sahip (granül ve pelet) aktif karbonların toluen adsorpsiyon verimleri.	79
Şekil 4.13 : Farklı fiziksel yapılara sahip (pelet ve honeycomb) aktif karbonların toluen adsorpsiyon eğrileri.	81
Şekil 4.14 : Farklı fiziksel yapılara sahip (pelet ve honeycomb) aktif karbonların toluen adsorpsiyon verimleri.	82
Şekil 4.15 : Farklı fiziksel yapılara sahip (pelet ve honeycomb) aktif karbonların toplam toluen adsorpsiyon verimleri.	82
Şekil 4.16 : Farklı fiziksel yapılara sahip (pelet, granül, kumaş) aktif karbonların toluen adsorpsiyon eğrileri (1000 ppm).	83
Şekil 4.17 : Farklı fiziksel yapıya sahip (pelet, granül, kumaş) aktif karbonların toluen adsorpsiyon verimleri (1000 ppm).	84
Şekil 4.18 : Farklı fiziksel yapıya sahip (pelet, granül, kumaş) aktif karbonların toluen adsorpsiyon verimleri (500 ppm).	86
Şekil 4.19 : Farklı yapılardaki aktif karbonların toplam toluen adsorpsiyon verimleri	87
Şekil 4.20 : Aktif karbon numunelerin adsorpsiyon kapasitelerinin zamanla değişimi.	89
Şekil 4.21 : Adsorpsiyon kapasitesi ve verimlerinin karşılaştırılması.	90

TOLUENİN ÇEŞİTLİ TİCARİ AKTİF KARBON FİLTRELERLE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

ÖZET

İnsanlar, yaşamları süresince zamanlarının % 80-90'lık bir dilimini ev, ofis, okul vb. kapalı iç ortamlarda geçirmektedirler. İç ortamlar; sürekli bir hava sirkülasyonunun olmadığı ve barındırdığı canlıların aktiviteleri sonucunda veya eşya vb. yapılardan farklı yollarla hava ortamına çeşitli kimyasalların yayıldığı ortamlar olarak tanımlanırlar. İnsan yaşamının kalitesi, bu tip iç ortamların hava kalitesi ile doğrudan bağlantılı olup, iç ortam hava kalitesinin artırılması özellikle son yıllarda başlı başına bir çalışma alanı olarak önem kazanmıştır. İç ortam hava kalitesinin iyileştirilmesi için gaz fazda bulunan kirleticiler arasında, özellikle uçucu organik bileşikler (UOB) hedef alınmaktadır.

Uçucu organik bileşiklerin iç ortamlardan uzaklaştırılması için, fiziksel olarak filtrasyonuna veya kimyasal ve biyolojik yöntemlerle yapı değişikliğine dayalı çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Adsorpsiyon yöntemini temel alan aktif karbonların; geniş bir aralıktaki hedef kirletici üzerinde etkinlik göstermeleri, ekonomik olmaları ve çeşitli proseslerle olan uyumlulukları nedeniyle, uçucu organik bileşiklerin giderilmesinde kullanımları oldukça yaygındır.

Gerçekleştirilen bu çalışmada; ticari olarak temin edilen aktif karbonların, uçucu organik bileşiklerin giderilmesindeki etkinliklerinin incelenebilmesi için bir deney düzeneğinin kurulumu ve bu numunelerin çeşitli ortam koşullarındaki performanslarının kıyaslanması ve değerlendirilmesi hedeflenmiştir.

Yapılan bu çalışmada; üreticilerden farklı yapısal şekillere, hammaddelere ve yüzey alanlarına sahip çeşitli özelliklerde temin edilen aktif karbon numunelerinin, uçucu organik bileşiklerin fiziksel adsorpsiyon etkinliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Aktif karbon adsorpsiyon performansının değerlendirilebilmesi için, kapalı-çevrim ve statik hacimsel deney yöntemi prensibine dayalı bir sistem tasarımı gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, temel bileşenleri fan, adsorpsiyon yatağı, debi ve sıcaklık-nem ölçen sensörler olan bir deney düzeneği kurulumu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, deney ortamında bulunan hedef kirleticiler dışındaki diğer kirleticilerin uzaklaştırılması amacıyla, uygulanacak ön işlemler için deney düzeneğine bağlı sentetik hava tesisatı kurulmuştur. Standartlar ve yapılan önceki çalışmalar ışığında tek bir bileşiğin hedef kirletici olarak belirlenmesine karar verilmiştir. Toluene, aktif karbon ile olan yüksek affinitesi ve kimyasal olarak diğer uçucu organik bileşiklerini en iyi temsil eden yapıya sahip olması nedeni ile bu çalışmada kullanılması uygun bulunmuştur.

Kurulumu gerçekleştirilen deney düzeneğinde, bilinen başlangıç derişimindeki toluene (1000 ve 500 ppm) sisteme beslenmesinin ardından, derişimin zamana göre ortam koşullarındaki değişimi incelenmiştir. Deney sisteminde, sıcaklık $27\pm3^{\circ}\text{C}$ ve

bağıl nem %5-10 aralığında sabit tutulmuştur. Toluen hava akışının debisi, sabit fan gücünde her bir aktif karbonun fiziksel yapısına bağlı olarak bağımsız değişken olarak kabul edilmiştir. Debi etkileri, fiziksel yapı etkileri ile birlikte yorumlanmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri süresince, belirlenen zaman aralıklarında (her 30dk) deney ortamından toplanan gaz örnekleri (hava-toluen karışımı) içerisindeki toluen derişimindeki değişim, gaz kromatografisi (GC) cihazı kullanılarak izlenmiştir. Farklı özelliklere sahip aktif karbonların toluen adsorpsiyon performansları için, toluen derişimindeki zamana göre azalma referans alınarak adsorpsiyon verimleri kıyaslanmıştır. Aktif karbonların karakteristik özelliklerinin adsorpsiyon performanslarına etkileri incelenmiştir. Buna göre, aktif karbon numunelerinin özgül yüzey alanları arttıkça adsorpsiyon veriminin de arttığı sonucuna varılmıştır. Farklı toluen besleme derişimleri (500-1000ppm) için, aktif karbon adsorpsiyon performansları karşılaştırılmıştır. Toluen giriş derişiminin artması ile adsorpsiyon veriminin azaldığı ve aktif karbonların doygunluk noktasına ulaşma sürelerinin kısaldığı görülmüştür.

Aktif karbonun fiziksel yapısının, toluen ile etkin olarak temas eden aktif karbon yüzey alanına bağlı olarak adsorpsiyon performansını etkilediği belirlenmiştir. Daha küçük tanecik boyuta sahip, aktif karbonların toluen adsorpsiyon verimlerinin daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, bu tip küçük tanecikli aktif karbonlar için gaz akışında oluşturduğu basınç kaybı nedeniyle akış hızlarının da etkilendiği belirlenmiştir.

DETERMINATION OF TOLUENE ADSORPTION ON DIFFERENT TYPE COMMERCIAL ACTIVATED CARBON FILTERS

SUMMARY

Rapid economic development and population growth have treated to human health and also have triggered series of challenges to maintain the clean air. Indoor air quality (IAQ) plays an important role in human health because as human being mostly spends their time in indoor environment. The Environment Protection Agency (EPA) has reported that most people spend up to 90% of their time indoor environment, and that the air within homes, offices and other buildings can be more seriously polluted. Thus, poor IAQ compromises human health, comfort and productivity.

Volatile organic compounds (VOCs) are one of most important indoor air pollutants that are emitted in gas phase from different sources through indoor environment, with regard to their health effects on humans. Exposure to VOCs can cause both acute and chronic health effects. Asthma, carcinogenic effect and sick building syndrome (SBS) symptoms are the most common health symptoms. The impacts of VOC inhalation on human health include: headaches, fatigue, eye and mucous membrane irritation, respiratory problems, and unpleasant odors. Besides, from an environmental point of view, it is necessary to limit and control vapor emissions because they also affect the change of climate.

Recommended techniques for reducing organic vapors include substitution or reformulation, thermal or catalytic incineration and adsorption processes (activated carbon, zeolite etc.). Volatile organic compounds are major gas-phase indoor air pollutants, and their filtration to remove from the indoor air is promising methods to control its concentration levels. Among the various techniques, adsorption is one of the most effective methods and presents a great range of applicability in terms of concentration of VOCs. Activated carbons are the most often used porous materials due to high specific surface areas.

The various factors are affecting the adsorption process are:

- 1) The physical parameters of activated carbon media (specific surface area, porosity)
- 2) The sorption properties of the contaminant with activated carbon
- 3) The operational and environmental parameters (concentration of contaminants, air flow rate, temperature, relative humidity, etc.)

According to previous studies, there experimental methods are typically used to evaluate activated carbon adsorption. The test methods for adsorption systems can be classified as static volumetric method, dynamic column method or gravimetric method. The static volumetric method is also known as constant volume method. In this method; after feeding the contaminant at constant amount, concentration of

contaminant decreases until equilibrium state is reached. The adsorption performance determines due to the concentration differences between initial and equilibrium. Dynamic column method requires the contaminant generation at a constant rate and continuous concentration monitor during test method. For gravimetric method, the adsorption performance is determined from weight change of activated carbon during adsorption. This method can be used only for physical adsorption and need to high accuracy measurement. The adsorption tests also can be carried out in an open loop, a closed loop or partially closed loop system. All of these methods have both advantages and drawbacks.

Most experiments were conducted using only one VOC compounds and toluene was generally selected as a representative compounds of VOC. Toluene is one of the most frequently detected and abundant VOC in indoor air. Toluene is also the best adsorbate for the adsorption experiments due to its high affinity coefficient to activated carbon.

The major objectives of this study were as follows: a) set-up of an experimental test system to study the adsorption performance for removal of toluene as a representative VOC by commercially available activated carbons, b) Obtain and compare activated carbon performance by efficiency under varying operating conditions such as inlet concentration, types of activated carbon and their properties.

Among these experimental methods, the most suitable method was applied to evaluate toluene adsorption performance for activated carbons. Commercially available activated carbons performances were investigated using static volumetric-closed loop system with toluene as a representative VOC.

In this study, the effects of morphology of activated carbon, specific surface area of the activated carbon, injection concentration of toluene and air-toluene mixture flow rate on the filter performance were experimentally investigated.

The adsorption experiments were carried out under various operating conditions. The conditions determined as, temperature 27 ± 3 °C, 10-15% RH, with constant toluene inlet concentrations of 500 ppm and 1000 ppm and weight of adsorbent 3-4 g. The temperature, relative humidity and gas flow rate were not controlled during experiments. These variables are only monitored with sensors and flowmeter.

In this study, to investigate activated carbon toluene adsorption performance in a static-closed loop test system, experimental set up was developed. Synthetic air was used as carrier gas for toluene. Toluene was injected using a gas-tight syringe via an injection port. The injected amount of toluene was well mixed with the carrier air to ensure a uniform concentration of challenge gas before interact with the activated carbons. As adsorption occurs, the sampling gas was collected from the toluene-air mixture at any given time. The concentration change of toluene in air was determined by gas chromatography with flame ionization detector. According to differences of toluene inlet and outlet concentration at any given time during adsorption process, the adsorption efficiency is obtained.

The results showed that, with an increase in the inlet concentration at equilibrium flow rates, due to the blockage of the pores, the total amount of toluene which diffused through the pores decreased. Therefore, the saturation of activated carbons occurred in relatively shorter time.

The effect of the characteristic properties of activated carbons on the adsorption performances was investigated. According to results, with an increase in the specific surface area of the activated carbon, the efficiency of the activated carbon increased.

Results implied that, the shape differences of the active carbons, has an impact on pressure drop of gas flow and it affected the gas flow rate. According to the combining effects of flow rate and physical properties on adsorption performance the most efficient activated carbon was chosen with the lowest flow rate and highest surface area.

Activated carbon cloth (ACF) and traditional form of activated carbon's efficiencies were compared to determine if the carbon cloth may serve as an alternative adsorbent. ACF with high surface area is very suitable for indoor gas phase applications considering its higher adsorption performance and lower pressure drop in addition to its advantages over granular activated carbon or pelletized activated carbon.

Generally, it has been found out that it is not only one factor which is controlling the overall efficiency. Various parameters combination (physical properties, contaminant (toluene) inlet concentration, surface area of activated carbon, gas flow rate etc.) are controlled the overall adsorption process.

1. GİRİŞ

1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Değişen çevre şartları ve nüfus artışları, insan sağlığını etkileyen birçok farklı etmenler yaratmıştır. Özellikle insanların yaşamlarının büyük bir çoğunluğunu ev, ofis vb. iç ortamlarda geçirmeleri nedeniyle, iç ortam kalitesi son zamanlarda güncel bir konu olarak önem kazanırken; iç ortam hava kalitenin iyileştirilmesi başlıca çalışma alanları arasına girmiştir. Yapılan araştırmalara göre bu tip ortamlarda, dış ortamlar kadar doğal havalandırma sağlanamadığı için hava kalitesi de daha düşüktür. Çevre koruma ajansının (EPA, 2013) yayınladığı raporunda, iç ortamların hava kirliliğinin, toplum sağlığını etkileyen ilk beş çevresel risk etmeni arasında bulunduğu bildirilmiştir.

Düşük iç ortam kalitesine bağlı olarak oluşan sağlık problemleri iki ana başlık altında incelenmektedirler (Lee vd., 2006):

- ✓ Hasta bina sendromu (sick building syndrome-SSB); Baş ağrısı, gözlerde tahriş, solunum güçlüğü, uyuşukluk, yorgunluk hissi, genel keyifsizlik.

- ✓ Binayla ilgili hastalıklar (Building-related illnesses); Özel enfeksiyonlar, alerjik hastalıklarının yanı sıra Lejyoner hastalığı ve aşırı hassas pnömonit (hypersensitivity pneumonitis) gibi bilinen klinik vakalar iç ortam kaynaklı kirleticiler tarafından yaratılmaktadır.

Liu (1995), iç ortam hava kirleticilerini üç ana başlık altında toplamıştır: Biyolojik kirleticiler (mikroorganizmalar vb.), teneffüs edilebilen parçacıklı kirleticiler, gaz fazlı kirleticiler.

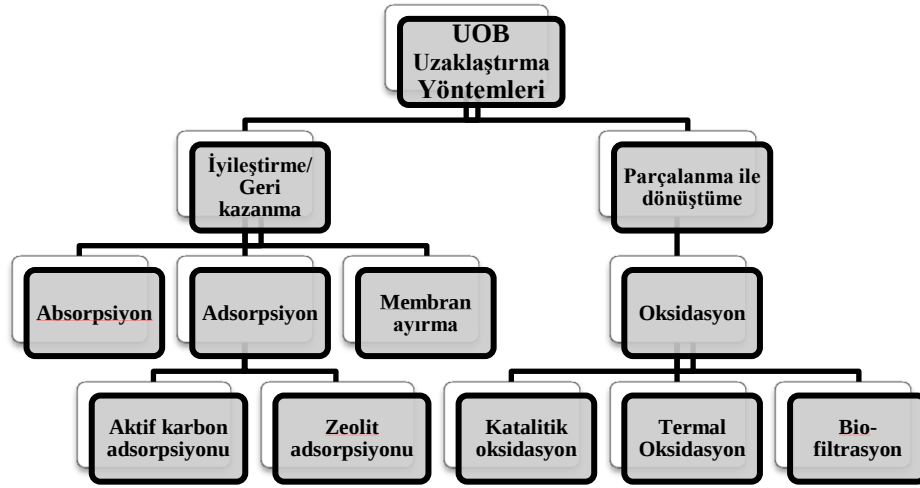
- Biyolojik kirleticiler, hava kaynaklı olup, dış ortam havasında bulunabilen ve çeşitli havalandırma, iklimlendirme cihazları ile iç ortamlara taşınabilen veya insan aktivitesine bağlı olarak iç ortamlarda oluşabilen mikroorganizmaları kapsamaktadır. Uygun nem ve besin ortamında, iç ortamlarda kirlilik yaratacak seviyede çoğalmaları mümkündür.

- Solunabilen parçacıklı kirleticiler, 10 µm parçacık boyutu altında ve kişinin solunumu ile vücuda girdiğinde, insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen kirleticileri kapsamaktadırlar. Bu tip kirleticiler, özellikle yanma sonucu oluşan ve sigara dumanında bulunan kimyasalları içermektedirler. Özellikle bazı insanlarda, alerjik belirtilere neden olan evcil hayvanların tüyleri de parçacıklı kirleticiler grubunda yer almaktadır.

- Gaz fazlı kirleticiler, çoğunlukla insan faaliyetleri veya havalandırma sistemlerinin çalışması sonucunda dış ortamlardan taşınan ozon, azot oksit, karbon monoksit, kükürt oksit vb yapılar ile uçucu organik bileşikleri kapsamaktadırlar.

Uçucu organik bileşikler, en genel olarak fotokimyasal olarak aktif ve ortam şartlarında uçuculaşabilen organik bileşikler olarak tanımlanmaktadırlar (WHO, EPA, ASTM). Bu kimyasallar yüksek aktiviteleri nedeniyle, kimyasal tepkimelere girebilmekte ve çevredeki canlı ekosisteme zararlı etkileri olan çeşitli kimyasal bileşikler oluşturabilmektedirler. Uçucu organik bileşikler, iç ortamlarda genellikle düşük derişimlerde (ppm ve ppb) mevcut olup; dış ortamlardan havalandırma yoluyla ulaşan veya ortamdaki eşyalardan (halı, yapı malzemeleri vb.), temizlik malzemelerinden, parfüm gibi kişisel bakım ürünlerinden, sigara dumanından yayılan veya insan faaliyetleri sonucu oluşan organik bileşikler olarak tanımlanmaktadırlar. Yapılan araştırmalar sonucunda 900’ den fazla iç ortamlarda bulunabilen uçucu organik bileşik olduğu belirtilmiştir (EPA, 2013).

Uçucu organik bileşiklerin, iç ortam havasından uzaklaştırılması veya derişimlerinin kontrol altına alınması için birçok farklı teknik bulunmaktadır. Bu uzaklaştırma yöntemlerinin her birinin kendi içerisinde avantajları ve kullanım amaçlarına yönelik sınırlamaları bulunmaktadır (Khan vd., 2000). Şekil 1.1’ de UOB’lerin iç ortam havasından uzaklaştırılması için kullanılan yöntemler yer almaktadır. Bu yöntemler arasında aktif karbon adsorpsiyon yöntemi; mevcut teknolojisinin gelişmiş olması, düşük maliyetli olması, çok çeşitli uçucu organik bileşikler üzerindeki etkinliği, proses veriminin yüksek olması ve kolayca adapte edilebilir olması nedeniyle en çok tercih edilen yöntemlerden biridir.



Şekil 1.1 : Uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırma yöntemlerinin sınıflandırılması (Khan vd. 2000).

Bu çalışma kapsamında, aktif karbon adsorpsiyon deneyleri için referans olarak tek bir uçucu organik bileşik kullanılmıştır. Tercih edilen uçucu organik bileşik (UOB) için, ASHRAE 145-1 standardında yer alan şu maddeler referans alınmıştır:

- ✓ UOB, iç ortam havasında bulunmalıdır.
- ✓ UOB, insan sağlığı üzerinde potansiyel bir sağlık etkisi oluşturmamalıdır.
- ✓ UOB, analiz edilmesi ve gözlemlenmesi kolay olmalı, ayrıca ortamda bulunan diğer bileşenleri temsil edebilmelidir.
- ✓ Ekstra güvenlik önlemleri gerektirmeden ortam çalışma koşullarında çalışması için uygun olmalıdır.

ASHRAE tarafından önerilen bu kıstaslar ve yapılan araştırmalar sonucunda aktif karbon özelinde gerçekleştirilecek deneysel çalışmalar için *toluen* ile çalışılmasına karar verilmiştir.

İç ortam havasında bulunan uçucu organik bileşikler (UOB) göz önünde bulundurulduğunda *toluen*, BTEX (benzen, toluen, etilbenzen, ksilen) grubu içerisinde yer alan birincil seviyede ve nispeten yüksek derişimlerde birçok iç ve dış ortamlarda var olabilen bir bileşiktir. EPA tarafından yapılan bir araştırmada, 56 farklı ofis ortamından alınan iç ortam hava örneklerinin tamamında toluene rastlanmaktadır (Lee vd., 2006). Ayrıca, toluen laboratuvar koşullarında çalışmaya uygun, ölçümü ve izlenebilirliği nispeten kolay olan bir aromatik bileşiktir. İç ortam havasının iyileştirilmesine olarak yapılan çalışmalarda genellikle referans bileşik olarak toluen kullanıldığı belirlenmiştir. Toluenin kaynama noktasının (~110 °C) ortamda sıklıkla

bulunabilen yaklaşık 35 UOB'nin (formaldehit hariç) kaynama noktalarının ortalamasına olması da referans bileşik olarak bu çalışmalarda kullanılmasının nedenleri arasındadır (Lee vd., 2006).

Aktif karbonlar, herhangi bir yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen, oldukça yüksek gözeneklilik ve yüzey alanına (500-2500 g/m²) sahip grafitleştirilemeyen karbon ailesinden olan bir yapı olarak tanımlanmaktadırlar. Aktif karbon yapıları fiziksel olarak molekül büyüklüklerine ve şekillerine göre toz, granül veya pelet olarak üretilebilmektedirler. Ayrıca, özellikle gaz faz uygulamalarında kullanılmak üzere özel şekillerde (honeycomb vb.) veya kumaş yapısından da üretilebilmektedirler.

Bu çalışmanın birinci amacı; farklı özelliklere sahip aktif karbonların uçucu organik bileşikleri uzaklaştırma performanslarının ölçülebileceği bir test düzeneğinin kurulumu ve bu test düzeneğinin özelliklerinin belirlenebilmesi ve uygun şartlarda çalıştırılabilmesi için ön deneylerin gerçekleştirilmesidir. İkinci olarak ise; sıcaklık, nem değerleri sabit tutularak çeşitli deneysel parametrelerin (aktif karbon fiziksel yapısı, yüzey alanı, UOB başlangıç derişimi, gaz akış hızı vb.) ticari olarak temin edilen aktif karbon numunelerinin performanslarına etkilenin incelenmesi ve sonuçlarının değerlendirilmesidir.

2. AKTİF KARBON

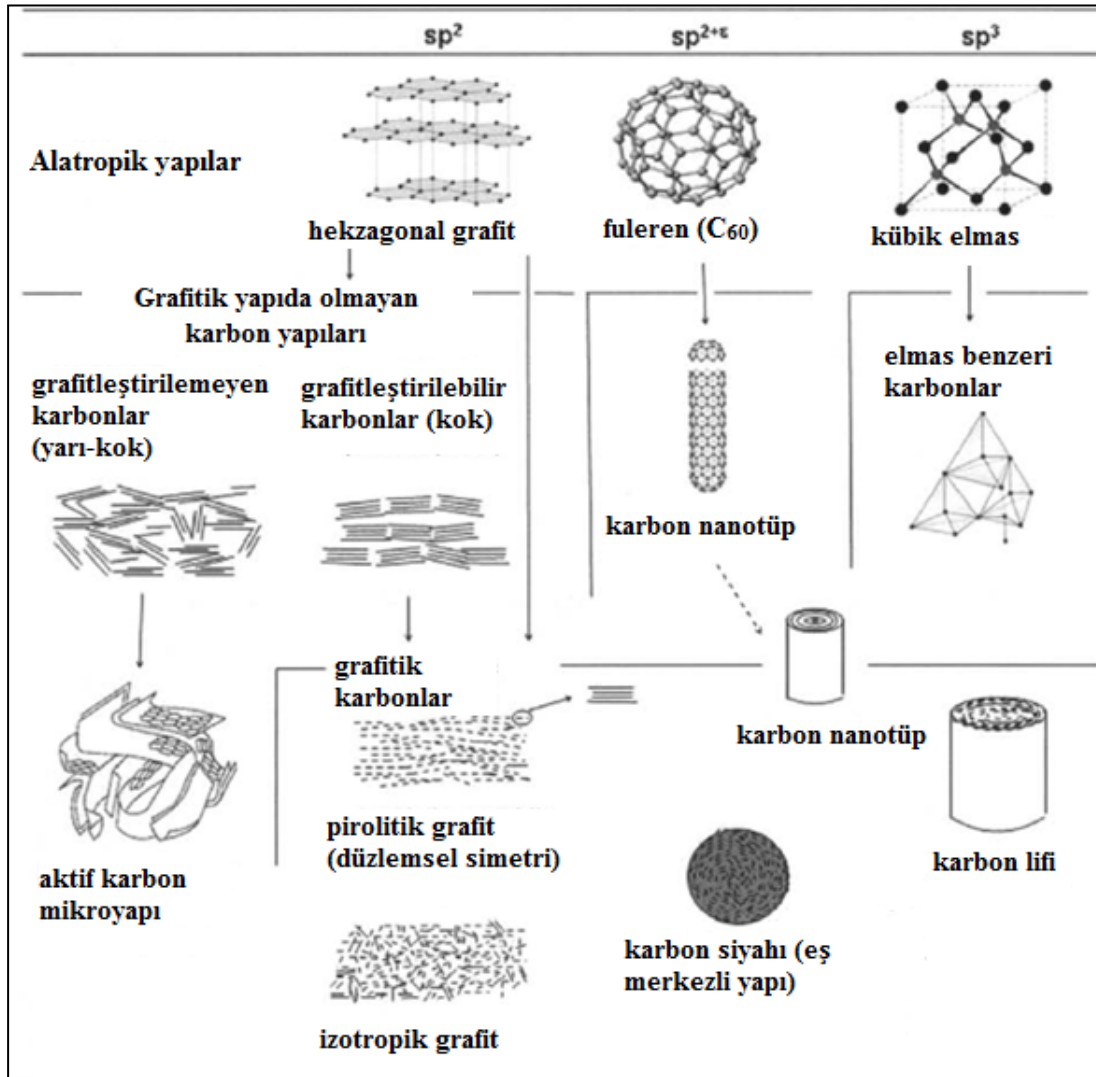
2.1 Genel Karbon Tanımları

Karbon malzemeler, temel olarak elementel karbondan oluşmaktadırlar. Karbon atomunun hibritleşme şekline bağlı olarak, diğer karbon atomları ile bağ yapma şekilleri de farklılık göstermektedir. Karbon atomunun üç farklı temel allotropik şekli bulunmaktadır (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006):

- Elmas, sert ve izotropik 3-D şekline sahip olup yapısındaki her bir karbon atomu komşusu ile dört farklı σ -bağı (sigma bağı) gerçekleştirir. Bu durum, kendisine kübik bir yapı oluşturma özelliği sağlar. Diğer allotroplar arasında en yüksek yoğunluğa sahip olup, ısı iletkenliğinin ve ergime sıcaklığının en yüksek olduğu sert bir malzemedir.
- Grafit, grafen (yalnızca bir grafit katmanı) tabakalarının oluşturduğu katmanlı bir yapıya sahip olup komşu karbon atomları ile σ - ve π - bağları gerçekleştirir. Grafit düzlemi van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle paralel bir sıralanma gerçekleştirir. Grafit, elmas yapısından daha iyi ısı ve elektriksel iletkenlik özelliği göstermektedir.
- Fulerenler, altmış ve daha fazla karbon atomunun boş bir kafes şeklini oluşturmak suretiyle birbirlerine bağlandığı, üç boyutlu karbon yapısı olarak oluşmaktadırlar.

Atomik boyutlarda bakıldığında birçok karbon şekli, grafit allotrop kökeninden, yani sp^2 yapısından gelmektedir. Elmas benzeri yapıya sahip karbonlar ve fulerenlerden türeyen karbonlar daha sınırlı bir çerçevede kalmaktadırlar. Üçüncü boyutta kristal dizilimleri göz önüne alındığında grafit allotropundan oluşan karbonlar; grafitik karbonlar veya grafitik yapıda olmayan karbonlar olarak alt gruplara ayrılmaktadırlar.

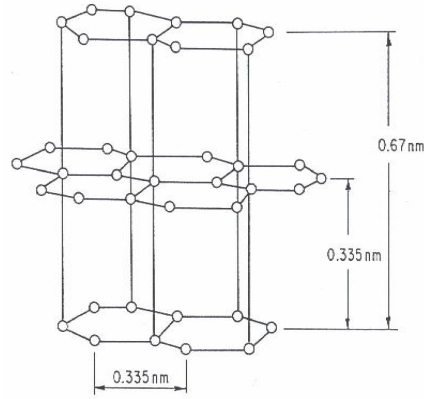
Grafitik olmayan karbon yapıları, grafit şekline dönüştürülebilir veya grafit şekli oluşturulamayan karbonlar olarak kendi içinde ayrıca gruplandırılmaktadır. Grafitik olmayan, ancak ısı uygulamaları ile grafit yapısı elde edilebilen karbonlar da bulunmaktadır. Grafit şekli oluşturamayan karbonlara ise atmosferik veya daha düşük basınçlarda, yüksek sıcaklık uygulamalarına ($\sim 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$) rağmen grafit formu kazandırılmamaktadır. Şekil 2.1’ de karbon alotropundan oluşan karbon temelli malzemelerin sınıflandırılması yer almaktadır (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).



Şekil 2.1 : Karbonun temel alotrop şekilleri ve bu şekillerden türeyen diğer karbon yapıları (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

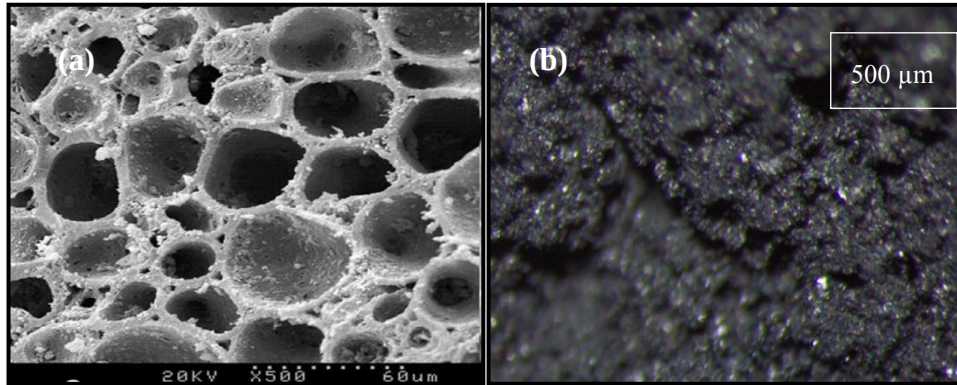
2.2 Aktif Karbon Tanımı ve Özellikleri

Aktif karbonlar, geniş bir spektrumda farklı özelliklere ve yapılar sahip karbon ailesinin bir üyesidir. Aktif karbonlar; herhangi bir yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen, oldukça yüksek gözeneklilik ve yüzey alanına sahip, grafitleştirilemeyen karbonlu yapılar olarak tanımlanmaktadırlar. Aktif karbonun hekzagonal kristal molekül yapısı Şekil 2.2’de görülmektedir (Orbak, 2002).



Şekil 2.2 : Grafit kristal yapısına sahip aktif karbonun molekül yapısı (Orbak, 2002).

Karbonun kristal yapısındaki boşluklar, gözenekli ve geniş yüzey alanlarına sahip aktif karbon yapısını oluşturmaktadırlar. Aktif karbonların özgül yüzey alanları, genel olarak $250\text{-}2500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ aralığında değişebilmektedirler (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006). Aktif karbonlar, geniş yüzey alanları ve yüksek gözenekli yapıları nedeniyle, süngerimsi karbonlu yapılar olarak da tanımlanabilirler (Şekil 2.3). Bu özellikleri sayesinde gaz veya sıvıdan adsorpsiyon yoluyla istenmeyen moleküllerin uzaklaştırılmasında etkinlik göstermektedirler.



Şekil 2.3 : Aktif karbonun gözenek yapısı – (a) Taramalı elektron mikroskobu (Chen, 2013), (b) Optik mikroskop.

Aktif karbonlar; adsorpsiyon kabiliyetleri sayesinde saflaştırma, ağartma, koku giderme, derişiklendirme, filtreleme ve ayrıştırma gibi birçok fiziksel veya kimyasal proseslerde geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Aktif karbonlarda kullanım alanına göre aranılan özellikler farklılık göstermesine karşın genel olarak, geniş yüzey alanları, yüksek yüzey aktivitesi, uygun gözenek dağılımı ve mekanik dayanım (sertlik ve aşınmaya karşı direnç) tercih edilen en önemli karakteristik özelliklerindendir. Bu özel yapılar, karbon içeren birçok hammaddeden üretilmektedirler. Düşük inorganik içeriği ile yüksek karbon içeriği ve kimyasal aktiviteleri nedeniyle kömür, turba, odunsu ve bitkisel yapılar ile özellikle hindistan cevizi kabuğu gibi malzemelerden ticari olarak aktif karbon üretiminde yararlanılmaktadır.

2.3 Aktif Karbonun Tarihsel Gelişim Süreci

Aktif karbonun, eski çağlardan günümüze kadar olan tarihsel süreçte birçok farklı alanda kullanımına rastlanmıştır. Aktif karbonun kullanımının tarihsel olarak çok eskilere dayandığı bilirse de, ilk kullanım tarihini belirtmek mümkün değildir. Bu konudaki ilk kaynaklar, MÖ 3750 yıllarında Mısır ve Sümerler’de odun kömürünün bakır, çinko ve diğer cevherlerden bronz elde etmek için uygulanan indirgeme işlemlerinde kullanımından bahsetmektedir (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006). Gözenekli karbon yapısına ilaveten, adsorpsiyon özelliğinin de keşfedilmesiyle Antik Mısır papirüslerinde (MÖ. 1500) tıbbi amaçlarla da kullanıldığından söz edilmektedir. Daha sonraları tıp biliminin kurucularından olan Hipokrat (MÖ 400) ve Pliny (MS 50) tarafından epilepsi, vertigo gibi birçok hastalıkların, özellikle de mide rahatsızlıklarının tedavi sürecinde kullanımına rastlanırken, günümüzde de açık ameliyatlardan sonra veya aşırı dozda ilaç alımı sonrasında midenin temizlenmesi amacıyla kullanıldığı bilinmektedir [1]. Hipokrat’ın, içme suyundan kötü tat ve kokunun uzaklaştırılması amacıyla odun kömürü ile muamele edilmesini önerdiği bilinmektedir. O çağlardaki bütün kültürlerde aktif karbon uygulamalarının yaygınlaştığının bir başka kanıtı da, Fenikelilerin (MÖ 450) deniz yolculukları sırasında içme suyunu kömürleştirilmiş odun fiçilerde saklaması ile tat ve kokunun korunduğu belirtilmiştir [1]. 18. yüzyıla kadar olan süreçte kan, kemik, hayvansal ve odun temelli kaynaklardan elde edilen toz şeklindeki karbonun sıvıların saflaştırılmasında kullanılmasına rağmen,

günümüzdeki en yaygın kullanım alanlarından biri olan gaz faz uygulamaları hakkında herhangi bir kayıt bulunamamıştır (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

Odun kömürünün gaz adsorpsiyon özelliği ilk olarak, 1773 yılında İsveçli kimyager Karl Wilhelm Scheele tarafından saptanmıştır. 1785 yılında ise Rus akademisyen Lowitz, aktif karbonun sıvı çözeltilerden renk veren moleküllerin uzaklaştırılması ile renk giderme özelliğine sahip olduğunu belirlemiştir (Küçükgül, 2004).

Aktif karbonun endüstriyel anlamdaki ilk uygulaması, 1794 yılında İngiltere’de şeker endüstrisinde odun kömürünün kullanılarak, ağartma/reng giderme işleminin yapılmasıdır. Günümüzde de aktif karbonların, renk giderme ve geri kazanma amacıyla şeker endüstrisinde halen kullanımları mevcuttur (Küçükgül, 2004). 1811 yılında kemik koklarının (bone-char), odun koklarından daha etkin olduğu ve hedeflenen ölçülerde rejenere edilebildiği kanıtlanmıştır. 1817 yılında ise, aktif karbonun ısıl rejenerasyonu üzerine ilk patent alınmıştır. Aktif karbonun ilk büyük ölçekli gaz faz uygulaması ise, 1854 yılında Londra Belediye Başkanının bütün alt yapı drenaj havalandırma sitemlerinde odun kömürü kullanılan aktif karbon filtrelerin kurulması ile gerçekleşmiştir. Daha sonraki yıllarda Hunter, hindistan cevizinden elde edilen aktif karbonun, gaz adsorpsiyon kapasitesinin birçok farklı türdeki aktif karbon örneklerine göre çok daha yüksek olduğunu belirlemiştir (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

Osterejko, 1900-1901 yıllarında aktif karbonun üretimi için iki farklı yöntemi temel alan üretim prosesleri için patent almıştır (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

- Metal klorürler ile lignoselülözük malzemelerin karbonizasyonu (kimyasal aktivasyonun temeli)
- Yüksek sıcaklıklarda buhar veya karbondioksit ile kömürün kısmi gazlaştırılması (fiziksel veya ısıl aktivasyon temeli)

Patentlenen bu üretim şekillerinde kimyasal ve buhar aktivasyon proseslerinin odun bazlı kaynaklardan yalnızca toz halinde aktif karbon (ticari isim: Eponit) elde edilebildiği belirtilmiştir. Kimyasal olarak aktive edilmiş ilk ticari karbon ise (ticari isim: Carboraffin), Aussig’de (Çek Cumhuriyeti-1914) aktivasyon ajanı olarak $ZnCl_2$ ve odun talaşı kullanılarak üretilmiştir. 1911 yılında şeker üretiminde kullanılan aktif karbonu ise günümüzde halen faaliyet göstermekte olan Norit adlı firma Hollanda’

da üretmiştir. Aktif karbonun endüstriyel proseslerde kullanımının yanı sıra, tarihsel süreçte görüldüğü üzere ilk kullanım amacı olan sağlık uygulamaları da halen devam etmektedir. (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

Birinci dünya savaşı, aynı zamanda aktif karbonun gelişim sürecinde de bir dönüm noktasını teşkil etmiştir. Kişisel korunma amacıyla kullanımı, ilk defa bu savaş sırasında gündeme gelmiştir. Almanlar, saldırılarında kullandıkları kimyasal zehirleyici gazların kendi askerlerini de etkilemesi üzerine korunma sağlamak amacıyla aktif karbonları kullanmışlardır. Prof. Nikolai Zelinski (Moskova Üniversitesi), aktif karbonun kapalı küçük bir hacim içerisinde paketlenerek gaz maskelerinde kullanılması fikrini ortaya koymuştur. Kısa bir süre sonra ABD’ de, hindistan cevizi temelli granüler aktif karbonun kapalı bir hacme yerleştirilerek, zehirli gazların uzaklaştırılması amacıyla kullanılması için yoğun bir araştırma programı başlatılmıştır. Bu araştırmalar sırasında kullanılan aktif karbonlar, nispeten küçük gözenek boyutlarına sahip olup gaz fazı uygulamalarına uygun olarak seçilmiştir (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

20. yüzyıla bakıldığında ise, sanayi devriminin gelişimi ile birlikte yeni düzenlemeler ve yasalar ortaya çıkmıştır. Bu durumun aktif karbon gelişimine katkısı incelendiğinde, su kaynakları (atık su, içme suyu vb.) ve hava kirliliği/temiz gaz uygulamalarında çevresel düzenlemelerin getirilmesi ve değerli kimyasalların ekonomik yollarla geri kazanım uygulamaları ile aktif karbonun büyük bir önem kazandığı ve kullanımının hızla yaygınlaştığı görülmektedir (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

Gelişimini günümüzde de devam eden aktif karbonların ticari olarak veya bilimsel araştırmalarda kontrollü koşullar altında düzenli dizilimleri ile farklı uygulamalarda da kullanılabilir özelliklerde üretimleri mümkün olmaktadır. Bununla birlikte, son yıllarda gelişen teknoloji sayesinde viskoz yapay ipek (rayon) (1966), saran (1970), fenol formaldehit reçinesi (1980) veya kömür ziftinden (1985) elde edilen *aktif karbon lif ve kumaşa* olan eğilim ile kullanım alanlarındaki çeşitlilik ve yaygınlık artmaktadır. (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

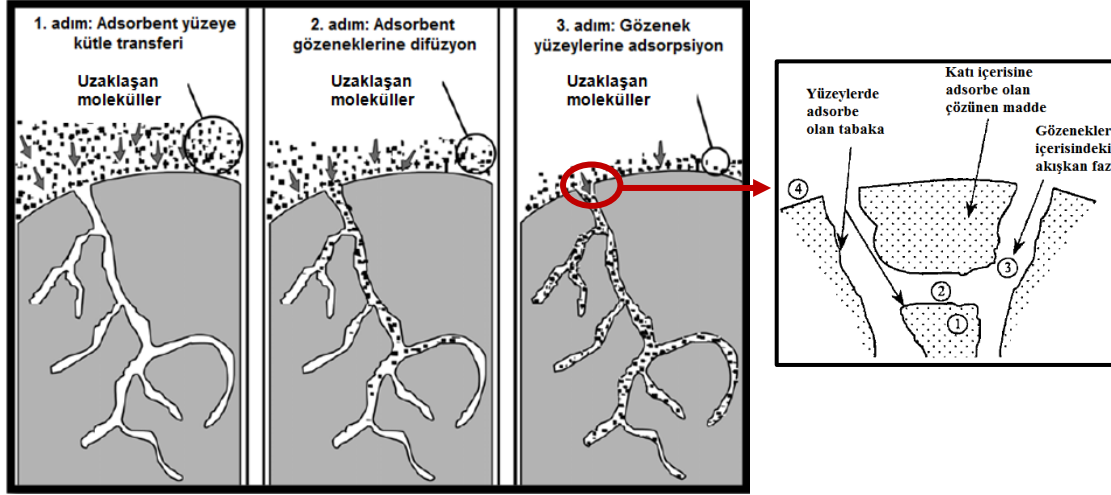
2.4 Adsorpsiyon

Akışkan moleküllerin, katı adsorbent maddenin yüzeylerinde ve gözenekli yapılarda katının iç bölgelerinde hapsedilmesi sonucunda bulunduğu ortamdan ayrılmasına *adsorpsiyon* adı verilmektedir. Adsorpsiyon, adsorbent ve adsorban maddenin sınır yüzeylerinde moleküller arası kuvvetlerin çekim kuvvetleri ile itici kuvvetlerin etkileri sonucunda oluşmaktadır. Adsorpsiyon, fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki alt başlık altında incelenmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda, fiziksel kuvvetler (van der Waals kuvvetleri) ile elektrostatik ve polarizasyon kuvvetleri etkisi altında, adsorban moleküllerin katı yüzeylerde zayıf fiziksel bağlarla bağlanması ile tutunma gerçekleştirebilmektedir. Bağlanan moleküllerin kimyasal yapısında bir değişiklik gerçekleşmezken, çoğu durumda fiziksel adsorpsiyon tersinir olarak gerçekleşen bir proses olarak tanımlanır. Yapıdaki bu tutunmanın özellikleri farklı parametreler tarafından etkilenmektedir. Değişkenlerin etkileri, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonda farklı yönelimler gösterebilmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda; sıcaklık, basınç, nem, katı kütlenin yüzeyi ile gaz molekülleri arasındaki potansiyel etkileşim gibi değişkenler önemlidir. Kimyasal adsorpsiyonda ise; adsorbe olan madde ve adsorbent arasında güçlü bir kimyasal bağlanma gerçekleşirken, kolay tersinir bir yapı oluşumu gerçekleşmemektedir. Kimyasal adsorpsiyona etki eden değişkenler ise; kimyasal etkileşim, katı kütledeki kimyasal katkıların derişimi ve türü, sıcaklık, basınç ve nem olarak sıralanabilir (Condon, 2006; EPA 2013).

2.4.1 Adsorpsiyon basamakları

Adsorpsiyon işlemi, birkaç adımda oluşmaktadır. Birinci adımda, adsorban moleküllerin bulundukları hacimden adsorbent yüzeylere transferleri gerçekleşir. İkinci adımda, adsorbe olan bu moleküller, adsorbentin dış yüzeylerinden önce makro gözeneklere, ardından geçiş gözenekleri olan mezo gözeneklere ve son olarak da mikro gözeneklere doğru difüze olurlar. Birçok adsorpsiyon işleminde, esas adsorpsiyonun, yani tutunmanın gerçekleştiği gözenekler mikro gözeneklerdir. Bu nedenle, mikro gözeneklerin aynı zamanda adsorbent yapısının yüzey alanını belirlemede büyük ölçüde etkili olduğu söylenebilir. Üçüncü adımda ise moleküller, gözeneklerin yüzeylerine doğru adsorbe olmaya başlarlar. Şekil 2.4' de kütle transferi, difüzyon ve adsorpsiyon adımlarını içeren genel bir çizim yer almaktadır. Adsorbe olan moleküllerin içerisinde bulunduğu derişik hacim ile temas ettiği

adsorbent arasındaki derişim farklılıklarından, birinci ve ikinci adım oluşmaktadır. Üçüncü adımda ise, adsorbent yüzeyi ile moleküller arasında fiziksel bir bağlanma gerçekleşmektedir. Birbirleri ile temas yoğunluğunun en fazla olduğu bu adım, birinci ve ikinci adıma göre daha hızlı gerçekleşmektedir (EPA, 2013).



Şekil 2.4 : Adsorpsiyon basamakları ve adsorbanın tutunma mekanizması (EPA, 2013; Perry, 2008).

2.5 Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretim prosesi temelde, uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve farklı işlemler sonucunda hammadde yapısında gözeneklilik yaratılarak malzemeye yeni bir fonksiyon kazandırılması olarak tanımlanmaktadır. Hammaddede sıcaklık uygulamaları sonucunda, yani ‘aktive’ edildiğinde, bir kısım bileşenler yapıdan ayrılmakta ve sonuçta gözenekli bir yapı oluşmaktadır. Aktif karbonu diğer adsorbanlardan ayıran en önemli özelliği, gelişmiş bir gözenek ağına sahip olması ve kontrol edilebilirliği sayesinde benzer özellikte malzeme üretiminin gerçekleştirilebilir olmasıdır.

2.5.1 Üretimde kullanılan hammaddeler

Genel olarak, karbonca zengin ve grafitleştirilemeyen birçok organik malzeme aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Bu malzemeler, karbonizasyon sırasında ergimeye uğramadan başlangıçtaki şekillerini koruyarak yapıdan uzaklaşan bileşenler sayesinde gözenekli karbon yapısını oluştururlar (yarı-kok). Özellikle odunsu yapılar, lignoselülozik biyokütle yapıları (hindistan cevizi kabuğu, meyve çekirdekleri, bitkisel atıklar), kömür, petrol koku vb. malzemeler aktif karbon

dönüşümü için sıklıkla kullanılan hammaddeler arasındadırlar. Bu hammaddeler; ucuz olmaları, nispeten yüksek oranda karbon içermeleri ve düşük oranda inorganik bileşenlere sahip olmaları nedeniyle, aktif karbon üretiminde kullanılmaktadırlar (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

Aktif karbonun son ürün yapısı, büyük ölçüde elde edildiği hammaddenin özelliklerine bağlı olmaktadır. Ancak, uygulama alanına uygun aktivasyon prosesi seçilerek son ürüne farklı özellikler de kazandırılması mümkündür. Aktif karbon üretiminde, hammaddenin seçimi son ürünün özelliklerini belirlemede oldukça önemlidir. Bu nedenle, hammadde seçiminde uyulması gereken bazı kriterler ön plana çıkmaktadır (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006; Çuhadar, 2005):

- Yüksek adsorpsiyon kapasitesi, uygun yoğunluk ve sertlik özelliği sağlayabilmesi muhtemel bir hammadde seçimi gereklidir.
- İnorganik malzeme gözenekli olmayan bir yapıda olduğundan, adsorpsiyon kapasitesini düşürmektedir. Bu nedenle, hammaddenin düşük inorganik içeriğe sahip olması tercih edilir.
- Hammadde kaynağının sürdürülebilir olmasına, hammaddeye ulaşılabilirliğin kolay ve düşük maliyetli olmasına dikkat edilir.
- Hammaddenin depolama sürecinde düşük bozunma özelliğine sahip olması beklenir.
- Kolay aktive olabilecek hammaddeler tercih edilmektedir.

Aktif karbon üretiminde sıklıkla kullanılan hammaddeler, özellikleri ve oluşturdıkları aktif karbon yapısı Çizelge 2.1’ de listelenmiştir. Çizelge 2.1 incelendiğinde, aktif karbonun uygulama alanına uygun hammadde seçiminin önemi ön plana çıkmaktadır.

Çizelge 2.1 : Aktif karbon üretiminde kullanılan bazı hammaddelerin özellikleri (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

Hammadde	Karbon (% ağı.)	Uçucu Madde (% kkb ağı.)	Yoğunluk (cm³ g⁻¹)	Kül (%ağı.)	Aktif Karbon Yapısı
Odun	40-50	55- 65	0.4-0.88	0.3-1.2	Yumuşak, geniş gözenek hacmi
Linyit	35-40	58-60	0.3-0.4	5-15	Yumuşak, geniş gözenek hacmi
Fındık kabuğu	30-45	55-60	1.4	N/A	Sert, geniş mikro gözenek hacmi
Yumuşak kömür	65-80	20-30	1.25-1.5	2-12	Orta sert, orta gözenek hacmi
Petrol koku	70-85	15-20	1.35	0.5-0.7	Orta sert, orta gözenek hacmi
Sert kömür	70-75	10-15	1.45	5-15	Sert, geniş gözenek hacmi
Bitümlü kömür	80-91	14-40	N/A	N/A	Sert, geniş gözenek hacmi
Antrasit	85-95	5-10	1.5-1.8	2-15	Sert, geniş gözenek hacmi

kkb: Kuru-külsüz bazda, N/A: Bilgi bulunamamıştır.

Odun, talaş, hindistan cevizi, fındık kabuğu veya meyve çekirdekleri gibi selülozik hammadde yapıları genellikle kimyasal yolla aktive edilirler. Hindistan cevizi, fındık kabuğu ve meyve çekirdekleri gibi bazı hammaddelerin aktivasyonu için aynı zamanda ısıl aktivasyon yöntemleri de tercih edilmektedir. Ancak, genel eğilim hammaddeye ulaşılabilirlik, maliyet ve uygun özellikleri nedeniyle, özel uygulamalara hazırlanacak aktif karbonlar hariç, turba ve çeşitli kömür cinsleri ile hindistan cevizi kabuğunun hammadde olarak kullanımıdır.

Sert kömürler; granüler boyutlarda, gözenek yapısı geliştirilmiş sert ve daha yüksek maliyetli aktif karbon üretiminde tercih edilmektedirler. Bu tip kömürler, doğası gereği genç kömürlere göre daha az gözenekli yapıya sahiptirler. Bu durumda, aktif karbon olarak doğrudan kullanımları yeterli olmadığından aktivasyon işlemleri ile gözenek yapısının geliştirilmesi gerekmektedir. Düşük dereceli kömürler ise (turba, linyit vb.), karbonizasyon sırasında ergimeye uğramazlar. Bu tip malzemeler geniş-gözenekli boyut dağılımına sahip aktif karbon üretiminde kullanılırlar. Turba ve linyit özellikle ABD ve Avrupa ülkelerinde aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerdendir. Genellikle bu iki tip karbon kaynağı sıvı faz uygulamalarında kullanılacak olan aktif karbonların üretiminde kullanılmaktadırlar. Aynı zamanda, kömürden aktif karbon üretim verimi, lignoselülozik yapılardan daha yüksek olup ağı. %30'un üzerindedir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

Bitümlü kömürler ise aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanıldığında ısıtma işlemi sırasında genellikle yumuşama gibi sorunlarla karşılaşıldığı belirtilmiştir. Bu problemin önlenmesi için, kömürün hava ile ön oksidasyon işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Bu ön işlemleri geleneksel karbonizasyon işlemi takip eder. Ancak, oksidasyon işlemi sırasında çıkan ısı, sıcaklık kontrolünü de zorlaştırmaktadır. Düşük dereceli kömürler, yüksek uçucu organik madde içerikleri ve düşük yumuşama sıcaklıkları nedeniyle bazı durumlarda ön oksidasyon işlemine tabi tutulmadan sertlik dereceleri düşük pelet veya granüler aktif karbon üretimi için de kullanılmaktadırlar.

Daha güncel ürünler olan ve sıklıkla gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbon lifler ve kumaşların ticari üretimlerinde genellikle sentetik ipek, poliakrilonitril (PAN), fenolik reçine, asetat, petrol ve kömür katranının kullanımı yaygın olarak görülmektedir. Ticari aktif karbon kumaşların üretiminde genellikle ısıtma işlemi öncesinde, Lewis asit çözeltisi katılmış viskoz yapay ipek hammaddesi kullanıldığı belirtilmiştir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

Aktif karbon hammaddesi olarak kullanılacak birçok farklı karbon içerikli malzeme grubu bulunmasına rağmen, son üründe bulunması istenen özellikler (gözenek yapısı, adsorpsiyon verimi, fiziksel/kimyasal/fizikokimyasal özellikler) ve üretim prosesinin yapısı itibarıyla sadece bir kısmı ticari olarak aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır. Kullanılan hammadde, ürünün kullanım alanına göre değişmektedir. Dolayısıyla aktif karbon üretimi için hammadde seçim kriterleri de uygulanacağı alana göre değerlendirilmelidir.

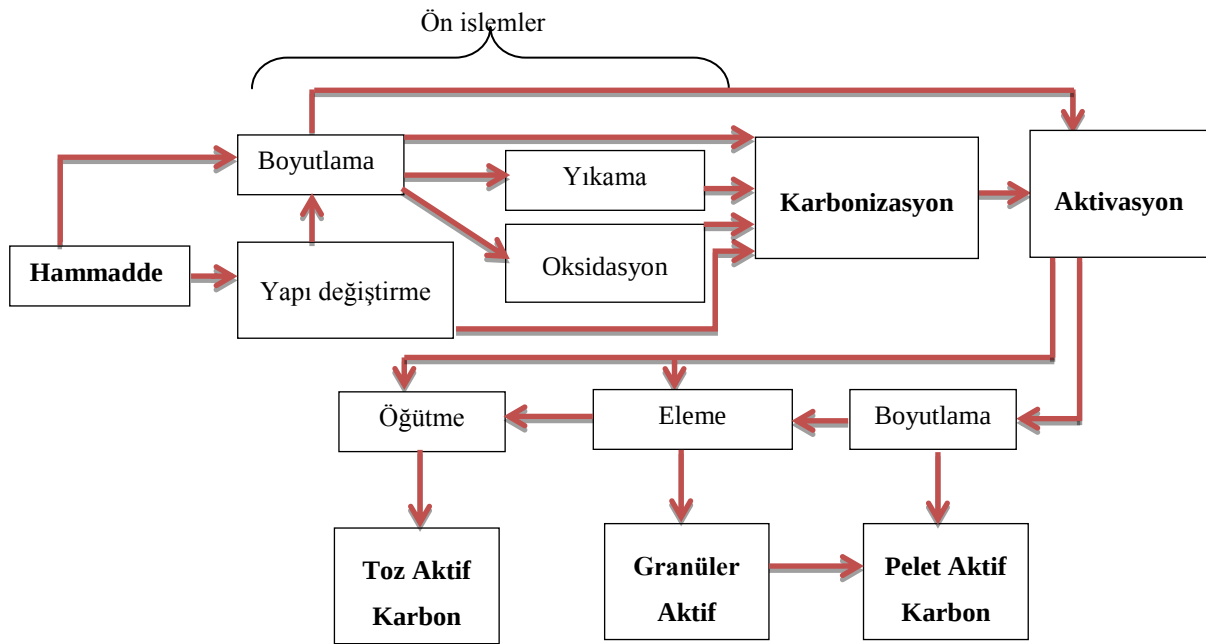
2.5.2 Üretimde uygulanan ön işlemler

Aktif karbon üretimi için kullanılabilecek bazı hammaddeler aktivasyon öncesinde bir ön işlem gerektirebilir. Örneğin, toz veya granüler aktif karbon üretimi için hammaddenin, öğütme ve eleme gibi ön işlemlerle uygun tanecik büyüklüğüne getirilmesi gerekmektedir. Hammaddedeki istenmeyen safsızlıklar veya mineral maddelerin giderilmesi amacıyla ise, yıkama veya asit ile muamele işlemleri de bazı durumlarda uygulanmaktadırlar.

Özellikle hammadde yumuşama eğilimi gösterebilecek bir kömür yapısına sahip ise, ön oksidasyon işlemi uygulanmaktadır. Hava kullanılarak gerçekleştirilen uzun süreli ve 453-573 °C sıcaklık aralığındaki bu oksidasyon işleminde kömürün yapısı çapraz

bağlanma ile stabilize olarak karbonizasyon sırasında yapının yumuşaması önlenebilir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

Bazı durumlarda hammadde önce toz haline getirilir, briketlenir ve tekrar öğütülerek istenilen tanecik boyutuna ulaşılır. Bu uygulama genellikle, düşük uçuculuğa sahip orta ve yüksek dereceli kömür gibi hammaddeler için gerçekleştirilir. Bu hammaddelerde mezo ve makro gözenek yapısı karbonizasyon aşamasında yeterince geliştirilemediğinden, aktivasyon ajanı bir sonraki adımının gerçekleştirilebilmesi için gözeneklere difüze olamaz. Briketlerin tekrar öğütülmesi sonucunda granüler yapıda oluşturulan yeni çentikler ile gözenekler arasındaki taşınım ağı geliştirilerek aktivasyon ajanının daha rahat bir şekilde gözeneklere difüze olması sağlanır. Aktif karbonların hammaddeden itibaren son ürün elde edilmesine kadar genel üretim akış şeması Şekil 2.5’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.5 : Hammaddeden aktif karbon üretimi akış şeması (Orbak, 2002).

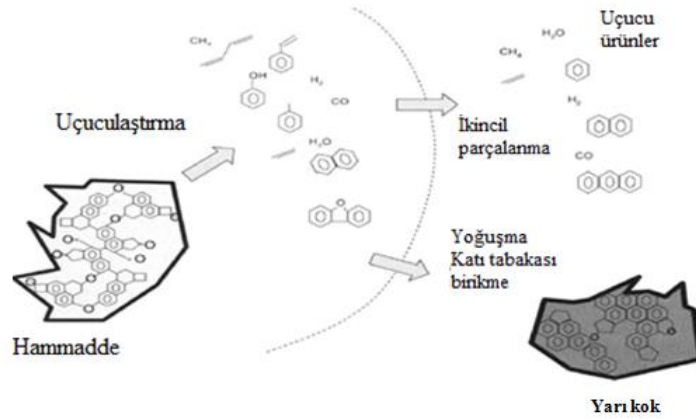
2.5.3 Karbonizasyon

Aktif karbon üretiminde hammaddenin üretim şartlarına uygun hale getirilebilmesi için uygulanan ön işlemlerinin ardından “Karbonizasyon” adımı uygulanır. Karbonizasyon adımı, aktif karbon toplam üretim verimi için kritik bir aşamadır. Karbonizasyon sırasında, aktif karbona adsorpsiyon özelliği kazandıracak olan gözenek yapısı bu aşamada şekillenmeye başlar. Bu oluşum sonraki aşamaları da

etkileyeceği için oldukça önemlidir. Karbonizasyon, karbon içeren malzemelerin (kömür, odun vb.) inert koşullar altında ısı etkiyle indirgenme işlemi şeklinde tanımlanırlar. Isıl indirgenme, kısmi veya tamamen uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılması şeklinde uygulanır. Karbonizasyon prosesinde, uygulanan ısı işlemler sonucunda istenilen özelliklerde (gözenek yapısı, sertlik, yoğunluk açısından) yarı kok elde edilmesi amaçlanmaktadır (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

Karbonlu bir hammaddenin karbonizasyon prosesi sırasında gerçekleşen tepkimeleri Şekil 2.6’ da genel olarak görülmektedir. Şekil 2.6’ ya göre, organik makromoleküler yapıya sahip hammadde, ısı işlemler sonucunda parçalanarak daha küçük moleküllere ayrılmaktadır (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006):

- Gaz fazı; hidrojen zengin, hafif hidrokarbonlar ve katran ağırlıklıdır.
- Katı faz; karbonca zengin olup kok veya yarı-kok olarak isimlendirilir.



Şekil 2.6 : Karbon içeren hammaddelerin karbonizasyon tepkimeleri (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

Karbon içeren katı hammaddeden öncelikli olarak gazlar ve uçucu bileşenler ayrılır. Katı yapıdan ayrılan gaz fazlı bileşenler birçok kararsız radikal türün oluşumunu sağlar. Buhar fazı içerisinde yer alan bu bileşikler, ortamda kalma zamanı ve sıcaklığa bağlı olarak kendi aralarında da ikincil tepkimelere (~500°C) girerek ikincil ürünleri oluşturabilirler. Artan sıcaklıkla beraber, gaz fazında gerçekleşen ikincil tepkimeler yüksek sıcaklarda metan, hidrojen ve kurum oluşmasına neden olurlar. Isıl işlem, eğer yüksek ısıtma hızlarında gerçekleştirilirse kraking (parçalanma) tepkimeleri çok hızlı bir şekilde gerçekleşir ve yeni bileşenler yarı-kok üzerinde birikebilirler. Yarı-kokun özelliklerinin anlaşılabilmesi için karbonizasyon aşamasında

gerçekleşen kimyasal tepkimeler ve oluşum özellikleri dikkatlice incelenmelidir (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

Yarı-kokun oluşması, tepkimeye giren hammaddeye bağlı olarak karbon içeriğinin ve aromatikliğinin zenginleştirilmesi olarak belirtilir. Hammaddeden karbonizasyon sırasında uzaklaşan kütle ile birlikte yeni fonksiyonel grupların oluşumu ve köprü zincirlerin ortaya çıkmasının ardından yapıda boşlukların oluşumu başlar. Geriye kalan yarı-kok düzensiz dizilimlere sahip grafitik kristallerin bir araya gelmesiyle oluşan bir yapı olarak belirir. Bu kristaller arasında kalan küçük boşluklar (mikro gözenekler), genellikle bu aşamada makro/mezo gözeneklerin ulaşım ağları kurum birikimi (özellikle yüksek sıcaklık ve yüksek ısıtma hızı uygulamaları sonucunda) ile tıkanmış olduğundan yarı-kok yüzeyinden erişilemeyen boşluklar olarak oluşurlar. Yüksek ısıtma hızı, uçucu bileşiklerin hızla uzaklaşmasını sağlayarak, katı tanecilerde makro ve mezo gözenek ağ ulaşımının gelişimini olumlu yönde etkilerken, son ürün olan katının düşük yoğunluk, düşük aşınma dayanımı ve sertlik olarak özelliklerine katkıda bulunmaktadır. Ancak, yavaş ısıtma hızlarında uygulanan karbonizasyonda, hızlı ısıtmaya göre son ürünün sertlik ve yoğunluk değerleri daha yüksektir (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006). Yoğun ve sert yapıda bir aktif karbon üretimi için karbonizasyon aşamasındaki uygun koşulların; düşük ısıtma hızları ve çok yüksek olmayan bir sıcaklık değeri ile uzun kalma süreleri olduğu belirtilmiştir (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

2.5.4 Aktivasyon

Karbonizasyon adımının ardından, oluşan malzeme yeni var olmaya başlayan gözenek yapılarını içermektedir ve adsorban malzeme olarak kullanılmak üzere geliştirilmeye yani aktive edilmeye ihtiyacı vardır.

Aktivasyon işleminde; düzgün yapıdaki grafit tabakalar, kullanılan ajanlar tarafından deforme edilerek gözenekli bir yapının oluşumu ve gelişimi sağlanmaktadır. Karbonizasyon sonucunda elde edilmiş olan malzemenin adsorpsiyon potansiyelinin geliştirilebilmesi ve yeni yapısal özellikler kazandırılabilmesi için, genel olarak endüstriyel proseslerde iki farklı yöntem uygulanmaktadır. Birinci yöntem; karbonun, gazlaştırma ajanı olan buhar, CO₂ vb. gazlar ile ayrı proseslerde veya gaz karışımı olarak kullanılmasıyla fiziksel olarak modifikasyonunu sağlayacak olan aktivasyon yöntemidir. Bu yöntem, *ısıt veya fiziksel aktivasyon* olarak isimlendirilir.

Diğer bir yöntem ise; fosforik asit, çinko klorür veya potasyum hidroksit vb. kimyasal katkıları ile yapısal modifikasyon sonucunda gözenek yapısının geliştirilmesidir. Bu yöntem ise, *kimyasal aktivasyon* olarak isimlendirilmektedir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

Aktif karbon üretiminde, gözeneklerin yapısı ve boyut dağılımları hammaddeye ve karbonizasyonun koşullarına bağlı olarak değişmektedir. İleri aşamalarda ise (aktivasyon), gözeneklerin gelişerek komşu gözenekler ile birleşmesiyle daha büyük çaplı gözeneklerin (mezo/makro) oluşumu gerçekleşmektedir. Aynı zamanda bu oluşan gözenekler ile mikro gözeneklere ulaşım kanalları açılırken yeni mikro gözenek oluşumları da desteklenmektedir. Aktivasyon sırasında kullanılan aktivasyon ajanına ve aktivasyon süresine bağlı olarak, gözenek çap dağılımı da değişiklik göstermektedir. Aktivasyon işlemi aynı zamanda kütle kaybına sebep olduğundan, ekonomik olarak düşünüldüğünde belirli bir optimum süre de söz konusu olmaktadır.

Endüstriyel adsorpsiyon proseslerinde, gözenekli karbon yapısının son derece gelişmiş olması beklenir. Bu gibi durumlarda, kimyasal ve fiziksel aktivasyon prosesleri istenilen özelliklerde aktif karbon üretimini sağlamak amacıyla her iki yöntemin uygulandığı durumlar da vardır (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

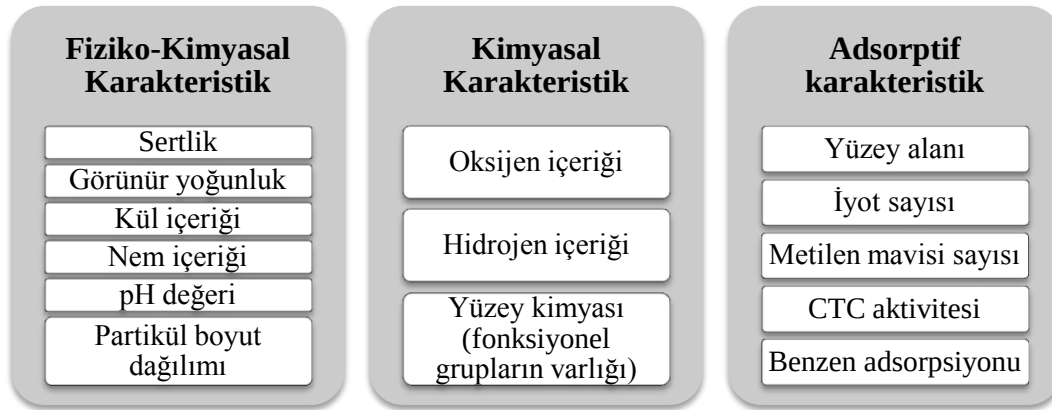
Farklı yapıdaki hammaddeler, kimyasal yapısına ve aktif alanlarının varlığına göre aktivasyon prosesi ve gözeneklerin gelişimi konusunda farklılık göstermektedirler. Bazı hammaddelerin mineral içerikleri gazlaştırma sırasında az da olsa katalizör olarak görev alabilmektedirler. Karbon yapısında yer alan alkali metal oksit ve karbonatlar da katalizör olarak sistemi etkileyebilmektedirler.

Buhar aktivasyonu, hemen hemen tüm ülkelerde aktif karbon üreticilerinin sıklıkla kullanmayı tercih ettikleri bir yöntemdir. Buhar aktivasyonu yöntemiyle, hammadde özellikleri göz önünde bulundurularak (kül içeriği %10'dan az) ortalama 1000 m²/g yüzey alanı ve %50 aktivasyon dönüşüm oranı elde edilebilmektedir. Buhar aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlar, genellikle mikro gözenek yapısına sahip olup, bu gözenek yapıları aktivasyon oranı ile geliştirilebilmektedir (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006). Aktivasyon sonucunda elde edilen ürün; kullanım amacına göre, kurutma, asitle yıkama veya kimyasal katkılandırma gibi farklı işlemlere de tabi tutulabilmektedir.

2.6 Aktif Karbonun Özelliklerinin Belirlenmesi

Aktif karbonun üretim prosesinde uygulanan karbonizasyon veya aktivasyon işlemleri neticesinde oluşan gözenekli yapı, adsorpsiyon prosesleri için gerekli geniş yüzey alanlarını meydana getirmektedir. Bununla birlikte, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini belirleyen başka özellikleri de bulunmaktadır. Uygulama alanına en uygun adsorbent seçiminin gerçekleştirilebilmesi için, aktif karbonun fiziksel, kimyasal ve adsorpsiyon özellikleri ayrı ayrı irdelenmelidir.

Genel olarak; aktif karbonun gözenek yapısı kapasitesini, kimyasal yapısı adsorbentler ile etkileşimini, aktif bölgeler ise gerçekleşecek kimyasal adsorpsiyon özelliklerini belirlemektedirler. Aktif karbon seçerken adsorptif davranışlarının yanı sıra gözenek yapısı, boyut dağılımı veya yüzey alanının dışındaki diğer özelliklerinin de göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Aktif karbonun seçiminde kıyas kriterleri olarak kullanılan özellikleri Şekil 2.7’ de sınıflandırılmıştır. Bir aktif karbonun karakteristik özelliklerini, hammaddenin özelliklerinden üretim yöntemine kadar birçok değişken etkileyebilmektedir. Örneğin; aynı yüzey alanına sahip iki aktif karbonun üretim yöntemi farklılıklarından dolayı adsorptif özellikleri de birbirinden farklılık gösterebilmektedir.



Şekil 2.7 : Aktif karbon özelliklerinin sınıflandırılması
(Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

Aktif karbon üretiminde uygulanan karbonizasyon veya gazlaştırma işlemleri sırasında karbon yapısındaki kütle kaybı arttıkça, gözenekliliği arttığı için adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır. Ancak, kütle kaybı ile birlikte mikro gözenekler, mezo ve makro gözeneklere doğru genişlerken (mikro gözeneklerin duvarları yıkılarak birleşim sonucu çaplarında artış gerçekleşir) büyük moleküllerin

adsorpsorplanma yeteneğinde artış olmasına karşın, küçük moleküller gözenekler arasında hapsolmadan desorpsiyona uğrayarak geri salınabilmektedirler. Bu durumda adsorplanacak kimyasalın özelliklerinin bilinmesi, bu özelliklere uygun aktif karbon seçimi açısından oldukça önemlidir. Üretim sırasında uygulanan ısıtma hızının, aktivasyon için seçilen yöntemin ve uygulama süresinin de oluşacak son ürünün yapısını ve uygulama alanını etkilediği belirtilmektedir.

2.6.1 Kimyasal özellikler

Aktif karbonların adsorpsiyon özellikleri, gözenek yapısı vb. özelliklerinin yanı sıra kimyasal bileşimine de bağlı olarak değişim göstermektedir. Başlangıç mikrokristal yapısındaki etkileşimler, karbon iskeletindeki elektron bulutlarının düzeninin değişmesine neden olur. Sonuç olarak, eşleşmemiş veya tamamlanmamış değerlikli elektronlar (özellikle polar veya polarize olabilen maddeler) oluşur. Bu durum, aktif karbonun özellikle polar yapıdaki maddeler için adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedir.

Aktif karbonun kimyasal yapısı iki farklı yapıda bulunan gruplardan oluşmaktadır. Birinci grup, kimyasal olarak aktif karbona bağlı hidrojen ve oksijen elementlerini içermektedir. Bu grup hammaddenin başlangıçtaki kimyasal içeriğinden veya aktif karbon üretimindeki ideal olmayan karbonizasyon veya aktivasyon işlemleri sonucunda yapıda yer alabilmektedir. İkinci grup ise, ürünün külü ve organik kısımlarını içermektedir. Aktif karbonun bıraktığı kül miktarı bileşimine göre çeşitlilik göstermektedir (Smisek ve Cerny, 1970).

Tipik bir aktif karbonun bileşimi %85-90 C, %0.5 H, %0.5 N, %1 O, %1 S ve % 5-6 kül olarak belirlenmiştir. Ancak, kimyasal içeriği aktif karbonun kalitesi veya adsorpsiyon özellikleri hakkında bir yorum getirmeye yeterli olmamaktadır (Çuhadar, 2005).

Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar da aktivasyon yöntemine bağlı olarak değişkenlik göstermekle birlikte, aktif karbonun üretildiği hammaddenin yapısına da bağlı olarak oluşmaktadır.

2.6.2 Fiziksel özellikler

Aktif karbonun adsorptif ve fiziksel özelliklerinin kıyaslanabilmesi için ASTM, AWWA ve diğer organizasyonlar tarafından belirlenmiş standart testler

bulunmaktadır (Çizelge 2.2). Aktif karbon kalite kontrolü ve uygulama alanlarına göre seçim kriterleri için bu standart testler sayesinde üreticilerinden temin edilen karbonların özelliklerinde güvenilir bir karşılaştırma sağlanmaktadır.

Çizelge 2.2 : Aktif karbona uygulanan standart testlerin sınıflandırılması (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006; Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006)

Adsorpsiyon Özellikleri	
İyot sayısı	İç yüzey alanının ölçüsü (küçük moleküllü yapıların adsorpsiyonu için bir kıyas)
Metilen mavisi adsorpsiyonu	Büyük moleküllü yapıların adsorpsiyon kapasitesinin ölçüsü
Fenol adsorpsiyonu	İçme suyundaki uygulamalarında aktif karbonun kullanılabilirlik kriteri
Melas sayısı	Şeker endüstrisinde aktif karbonun kullanılabilirlik kriteri
Bütan adsorpsiyon sayısı	Gaz faz uygulamalarında aktif karbonun uygulanabilirliğinin kriteri (çözücü geri kazanımı vb.)
Fiziksel Özellikleri	
Yığın yoğunluğu	Aktif karbonun filtrasyon hacminin değeri
Tanecik boyutu	Adsorpsiyon kinetiğini ve akış karakterini belirleyen parametre
Mekanik dayanım (sertlik, aşınma dayanımı vb.)	Proses sırasında aşınma ve kopmalara karşı gösterdiği dayanım
Kimyasal ve Fiziko-Kimyasal Özellikler	
Nem ve kül miktarı	Aktif karbonun saflığı hakkında bilgi ve bazı uygulamalarda kullanılabilirlik kriteri
Tutuşma sıcaklığı	Sıcak hava ortamındaki uygulamalarda uygulanabilirlik sınırı
pH değeri	Sistemi etkileyebilecek inorganik ve yüzey gruplarının varlığı ile asidik veya bazik karaktere sahip olduğunun göstergesi

Granül veya pelet formundaki aktif karbonların, hammaddeye ve aktivasyon derecesine bağlı olarak gösterdikleri sertlik dereceleri, gaz faz uygulamalarında önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Mekanik dayanım, sertlik ve aşınma dayanımı olarak iki ayrı şekilde incelenir ve yapıda aşınma ve kopmalara karşı direncinin hesaplanmasında kullanılmaktadır. Genellikle, hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbonun sertlik derecesi diğerlerine göre oldukça yüksek olup, dar mikro gözenek yapısı ile gaz faz uygulamaları için iyi bir adsorban özelliği taşıdığı belirtilmiştir. Bunun nedeni olarak, hindistan cevizi kabuğunun içeriğinde yer alan potasyum içeren mineral madde olarak gösterilmektedir.

Aktif karbonun hammaddeye bağlı olarak değişkenlik gösterebilen pH değeri, sistemi etkileyebilecek inorganik ve yüzey gruplarının varlığında asidik veya bazik karaktere sahip olduğunun bir göstergesidir. Örneğin, hindistan cevizi kabuğundan

elde edilen aktif karbon genellikle 9-11 aralığında bir pH değeri göstermektedir. Genellikle ticari kullanılan aktif karbonların 6-8 pH değeri aralığında nötr değere sahip olması ve adsorpsiyon uygulamasının karakterini etkilemeyecek şekilde olması beklenir.

Aktif karbonun bıraktığı kül, karbonizasyon ve gazlaştırma prosesleri sonunda uçucu bileşenlerin uzaklaşmasıyla hammadde yapısında var olan inorganik yapı, inert ve arta kalan diğer maddelerden oluşmaktadır. Genel olarak, aktif karbonun ağ. %2-5'den fazla kül bırakmasının adsorpsiyon özelliklerini olumsuz yönde etkilediği belirtilmiştir (Çizelge 2.3). Ağırlıkça %10'un üzerinde kül bıraktığı takdirde kullanım öncesinde uygulanabilen ön işlemler ile aktif karbondan bu istenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılması önerilmektedir.

Çizelge 2.3 : Aktif karbon külünün içerdiği bazı inorganik bileşiklerin derişimleri (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

Kül içeriğinde inorganik bil.	Aktif karbon içeriği
Kükürt	< %2
Fosfat	< %3
Demir	< %1
Kalsiyum	< %1
Klor	< %0.5
Sodyum	< 20ppm

Aktif karbonun fiziko-kimyasal özellikleri arasında bulunan bir diğer parametre ise, yapıya fiziksel olarak bağlı bulunan nem içeriğidir. Aktif karbonun nem, kül ve suda çözünür madde içerikleri karbon yapısının saflığının göstergesidir. Yapıdaki nem miktarı genellikle hammaddeye, üretim ve üretim sonrası, kullanım alanına veya taşımaya bağlı olarak eklenir. Genellikle, üretim sonrasında paketlenmiş aktif karbonların ağırlıkça %3-6 aralığında yapıya bağlı fiziksel nemi barındırır. Nem içeriği daha yüksek olan aktif karbonlar, kullanım öncesinde nemi uzaklaştırmak amacıyla ön işlemlere tabi tutulabilirler.

Aktif karbon özellikleri arasındaki önemli parametrelerden biri de tanecik boyut dağılımıdır. Tanecik boyut dağılımı, aktif karbonun adsorpsiyon kinetiğini ve akış karakterini etkilemektedir. Küçük taneciklerin varlığı, yüzey alanına adsorban moleküllerin penetresyonunu hızlandırarak adsorpsiyon hızını artırmaktadır. Özellikle, buhar/gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlarda tanecik boyut dağılımı basınç düşüşüne neden olurken, enerji verimliliğini de etkilemektedir.

2.6.3 Adsorptif özellikler

Aktif karbonların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra adsorptif karakteristiğinin doğru belirlenebilmesi de, uygulama alanına göre ideal bir seçim gerçekleştirilebilmesi için önemlidir. Bir aktif karbonun adsorptif karakteri incelendiğinde, özgül yüzey alanı ve gözenek yapısı ön plana çıkmaktadır.

Günümüzdeki aktif karbon üretim teknolojileri ile kontrollü koşullarda yüzey alanının ve homojen dağılıma sahip gözenek yapısının sağlanabildiği bilinmektedir. Aktif karbonlar üretim teknolojilerine, hammaddeye ve son ürün yapısına göre 500-2500 m²/g aralığında değişen farklı yüzey alanlarına sahip yapılar olarak üretilmektedirler. Genel olarak, iyi kalitede ticari aktif karbonların yüzey alanlarının 800 m²/g değerinden daha yüksek olması tercih edilmektedir. Daha yüksek değerler için ise özel üretimler söz konusudur. Granül formundaki aktif karbonların yüzey alanlarının 900-1500 m²/g aralığında bulunması maliyet/fayda oranı olarak uygulama alanlarına göre avantaj sağlamaktadır. Özellikle gaz faz uygulamalarında ön plana çıkan aktif karbon lif ve kumaşların yüzey alanlarının 2500 m²/g kadar olması modern üretim teknolojileri ile mümkün olmaktadır.

Aktif karbonun yüzey alanı, gözeneklerinin yapısına bağlı olarak özelleşmektedir. Yüzey alanının büyüklüğü, gözenekliliğinin ve gözenek hacminin de fazla olması anlamına gelmektedir. Özellikle mikro gözeneklere sahip aktif karbonlar daha yüksek yüzey alanlarına sahiptirler. Bununla birlikte mikro gözenek dağılımı aktif karbonun uygulama alanına göre farklılık göstermektedir. ASTM standartlarına göre aktif karbonların yüzey alanları yapısına göre değişmekle birlikte genellikle BET (Brunauer, Emmett ve Teller) yöntemi ile tayin edilmektedir.

Aktif karbon seçimi için adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesinde yüzey alanının ölçüsü tek başına yeterli olmamaktadır. Bunun yanı sıra küçük moleküllerin adsorpsiyonu için iyot sayısı ve büyük moleküllerin adsorpsiyonu için metil mavisi adsorpsiyon değerinin de bilinmesi gerekmektedir. Genellikle, ticari aktif karbonlarda yüzey alan değerlerinin yanı sıra iyot sayısı da bu değeri desteklemektedir. İyot sayısı, ASTM standartlarına göre deney koşullarında 1 g aktif karbonun adsorplayabildiği miligram cinsinden iyot miktarı olarak verilmektedir (ASTM-D4607). İyot numarası genel olarak 500 mg/g değerinin üstünde olan aktif karbonlar performans değerlendirmesine göre tercih edilmektedirler (Küçükgül,

2004). Aynı şekilde metilen sayısı (mg/g) da boya gibi büyük moleküllerin aktif karbonlar tarafından adsorplanma değeri için bir kontrol kriteridir.

2.6.3.1 Gözenek yapısının önemi

Karbon iskelet yapısı, grafitte benzeyen kristal yapı ile alifatik-aromatik bileşiklerin kompleks oluşumlarının düzensiz fazlarının birleşimi olarak tanımlanabilir. Bu kristal yapı, yaklaşık olarak 2.10^9 m çapında bulunan birkaç grafit tabakasının paralel olarak (yaklaşık üç) birleşmesiyle meydana gelmektedir (Şekil 2.2). Kristallerin yüzeyinde yer alan bu karbon bağları ile oluşan anizotropik düzenli kristal yapı aktivasyon prosesi sırasında parçalanarak boşlukların oluşmasına katkı sağlamaktadır. Aktivasyon prosesinde kristaller arasındaki boşluk oranları değişerek daha düzensiz bir karbon yapısı oluşturur ve aynı zamanda bir miktar karbon, kristal yapıdan uzaklaşır. Grafitik bölgelere doğru kanallanmalar ve aktif karbonun kristalleri arasında yarıklar oluşmaya başlar. Yapıda oluşan bu boşluklar gözenek olarak ifade edilirler (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006). Bütün bu değişim süreci, aktif karbon yapısında geniş yüzey alanlarına sahip gözenekli yapıların oluşumuna katkıda bulunur. Çeşitli boyutlara sahip bu gözenekli yapılar üç ana başlık altında gruplandırılmıştır (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4 : Aktif karbon gözeneklerinin sınıflandırılması (Insgski, 2009).

Gözeneklerin Sınıflandırılması	Özellikleri			
Kökenine göre	Tanecik içi gözenekler			
	Tanecikler arası gözenekler			
Boyutuna göre	Mikro gözenek	< 2 nm	Ultra mikro gözenek	0.7-2 nm
	Mezo gözenek	2-50 nm	Süper mikro gözenek	< 0.7 nm
	Makro gözenek	> 50 nm		
Durumuna göre	Açık gözenek			
	Kapalı gözenek			

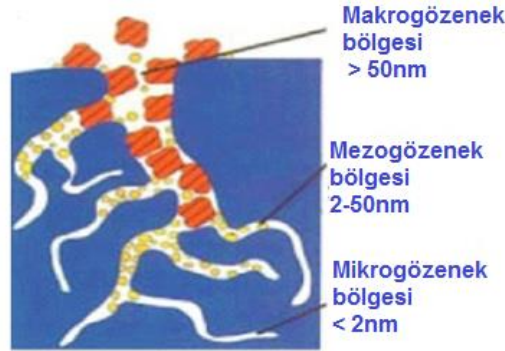
Aktif karbondaki bulunan bu gözeneklerin boyutlarına göre sınıflandırılmasında ortak bir dilde ifade edilebilmesi için “International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC)” tarafından standart oluşturulmuştur. Bu sınıflandırma Çizelge 2.4’ de yer almaktadır.

Farklı gözenek yapılarının varlığı ve tam olarak şeklinin tahmin edilebilirliğinin mümkün olmaması sebebi ile gözenek çapının hesaplanması için gözeneklerin genel olarak silindirik kapiler yapıda olduğu kabul edilir. Aktif karbonlar, farklı boyutlarda

gözeneklerin bir arada bulunduğu yapılardan oluşmaktadırlar. Bu farklı boyutlara sahip gözeneklerin etkin çapları 50 nm üzerinde olanlar makro gözenekler olarak adlandırılmaktadır. Bu gözeneklerin toplam aktif karbon yapısındaki hacimleri 0.2-0.5 cm³/g aralığında ve yüzey alanları ise 0.5-2.0 m²/g aralığında değişmektedir.

Geçiş gözenekleri, bir diğer adıyla mezo gözenek yapıları, etkin gözenek çapının 2-50 nm aralığında olduğu boşluk yapılarıdır. Mezo gözeneklerin özgül yüzey alanları aktif karbonun toplam yüzey alanının yaklaşık % 5 kadarını oluşturmaktadır.

Etkin yarıçapı 2nm' den daha küçük olan gözenekler ise, mikro gözenekler olarak adlandırılmaktadır. Aktif karbonların sahip oldukları geniş yüzey alanı ile toplam yüzey alanına büyük ölçüde katkı sağlayan mikro gözenekler de kendi aralarında ikiye ayrılmaktadırlar. 0.7-2 nm aralığındaki mikro gözenekler süper mikro gözenek, 0.7 nm' den küçük gözenekler ise ultra mikro gözenek olarak adlandırılmaktadır. Mikro gözeneklerin hacimleri genellikle 0.15-0.50 cm³/g aralığındadır. Aktif karbonun toplam yüzey alanının % 90' ı mikro gözeneklerin sahip olduğu yüzey alanı tarafından oluşturmaktadır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 : Aktif karbon gözeneklilik yapısı (EPA, 2013).

Bu üç farklı gözenek grubu da aktif karbonun adsorpsiyon prosesi gerçekleşirken kendilerine özel fonksiyonlara sahiptir. Özellikle aktif karbonun uygulama yapılacağı alana uygunluğu, yapısındaki farklı boyutlardaki gözeneklerin oranı ile ilişkilendirilmektedir. Gaz ve buhar faz adsorpsiyon uygulamalarında ağırlıklı olarak mikro gözenekli aktif karbonların kullanıldığı literatürde yer almaktadır (Smisek ve Cerny, 1970). Lillo-Rodenas vd. (2005) tarafından farklı gözenek boyut dağılımına sahip aktif karbonlar ile yapılan çalışmalar sonucunda özellikle mikro gözenek hacmi yüksek olan aktif karbonların nispeten küçük molekül çaplarındaki (nm boyutunda) benzen ve toluen (uçucu organik bileşikler-UOB) için daha yüksek adsorpsiyon

performansları gösterdiği belirtilmiştir. Endüstriyel uygulamalarda buhar fazında organik çözeltilerin atık gazlardan geri kazanıldığı ve ağır metallerin çözeltilerden uzaklaştırıldığı uygulamalarda ise mezo gözenek yapılarına sahip aktif karbonlar ön plana çıkmaktadır. Sıvı çözeltilerden boya gibi nispeten büyük boyutlara sahip moleküllerin uzaklaştırıldığı uygulamalarda ise, makro gözenekli aktif karbonlar tercih edilmektedir (Smisek ve Cerny, 1970).

2.7 Aktif Karbon Çeşitleri

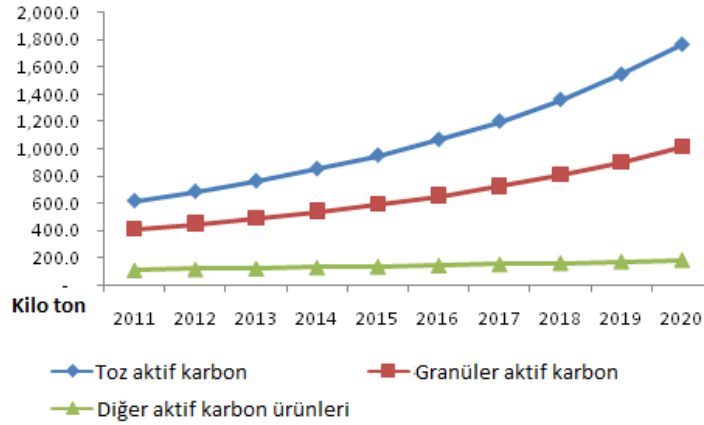
Aktif karbonlar yapısal olarak birçok özelliklerine göre alt başlıklarda toplanabilirler. Bunlardan biri de tanecik büyüklüklerine göre sınıflandırılmalarıdır. Tanecik boyutu ve şekillerine göre toz aktif karbon, granüler yapıli aktif karbonlar ve öze uygulamalar için geliştirilmiş diğeri aktif karbon yapıları olarak ayrılırlar.

2.7.1 Toz aktif karbon

Toz aktif karbonların tanecik boyutları genel olarak 100µm' den daha küçük olup, yaklaşık 15-25 µm aralığında değişmektedir. Bu tip aktif karbonlar geniş yüzey alanına ve düşük difüzyon mesafesine sahiptirler (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

Çevre Koruma Örgütü, EPA'nın yaptırımını zorunlu tuttuğı MATS (Civa ve Hava Toksik Standartı) aktif karbon kullanımında ve pazardaki talebin artışında büyük bir itici güç olarak belirlenmiştir. Özellikle ABD' de toz aktif karbon kullanımı için tahmin edilen 2020 verileri göz önüne alındığında (Şekil 2.9) pazarın büyük bir dilimini kapsayacağı öngörülmektedir [2].

Toz aktif karbonların farklı alanlarda kullanımı oldukça yaygındır. Üretilen aktif karbonların yaklaşık % 50'lik pazar payı toz aktif karbonlara aittir (Şekil 2.9). Toz şeklindeki aktif karbonlar, genellikle çözünen maddenin aktif karbonun transfer gözeneklerinden adsorpsiyon gözeneklerine geçişinde zorluk yaşıyorsa ve granüler aktif karbon kullanıldığında son dengeye gelme süresi kabul edilebilir sınırlar dışındaysa, tercih edilmektedirler. Sıvı faz uygulamalarında ise, özellikle kesikli proseslerde, maliyet bakımından daha avantajlı olduklarından tercih edilmektedirler.



Şekil 2.9 : Aktif karbon 2011-2020 yılları pazar trendi
(www.grandviewresearch.com/, Url-2).

Toz aktif karbonun kullanıldığı sistemlerde, proses sonrasında aktif karbonlar filtrasyon veya çöktürme yoluyla ortamdan uzaklaştırılırlar. Gaz faz uygulamalarında ise, endüstriyel boyutlarda toz aktif karbonlar daha az tercih edilmektedirler. Toz aktif karbonlar; endüstriyel ve ev tipi atık su arıtma proseslerinde, şeker endüstrisinde renk gideriminde, yiyecek ve ilaç endüstrisinde, gaz faz uygulamalarında ise genellikle civa ve dioksin gibi zararlı bileşiklerin giderimi için kullanılırlar.

Toz aktif karbonlar uzun yıllardır kullanılan, ancak özelliklerinin çok fazla geliştirilmesi mümkün olmayan adsorban yapılarıdır. Diğer aktif karbon yapıları için sertlik, aşınmaya karşı dayanım, yüksek yoğunluk gibi karakteristik özellikler adsorpsiyon özellikleri için oldukça önemli olsa da, bu durum toz şeklindeki aktif karbonlar için geçerli değildir. Toz aktif karbonların kullanımındaki bir diğer kısıt ise, toz şeklindeki karbonların doğrudan çözeltiye karıştırılmaları halinde, kullanım sonrası mutlaka ayrıştırılmalarının gerekmesidir. Dolayısıyla bu tip toz yapıdaki aktif karbonlar tek seferlik kullanım imkanı vermektedir. Bu gibi dezavantajlarından dolayı toz aktif karbonlar, özel uygulamalardaki kullanımları haricinde birçok kullanım alanını granüler veya diğer şekillerdeki aktif karbonlara bırakmışlardır (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

2.7.2 Granüler aktif karbon

Granüler aktif karbonlar, toz aktif karbonlara göre daha büyük tanecik boyutuna sahip yapılardır. Granül aktif karbonların (GAC) ortalama tanecik boyutu 1-5 mm (ortalama 1.2-2 mm) aralığındadır. Genellikle sürekli proseslerde sıvı ve gaz faz

uygulamalarında tercih edilmektedirler. Gaz saflaştırma, çözücü buhar geri kazanımı, hava filtrasyonu, gaz maskeleri ve katalizör gibi gaz/buhar faz uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadırlar. Son yıllarda, içme suyu elde edilmesinde toz aktif karbonların da yerini almışlardır. Granüler aktif karbonların rejenere edilebilirliği ve tekrar kullanılabilir olmaları toz aktif karbonlara göre büyük avantaj sağlamaktadır. Granüler aktif karbonlar kendi aralarında iki alt başlığa ayrılmaktadır (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006):

- Şekilsiz veya kırık GAC
- Belirli bir şekilde şekillendirilmiş GAC

Belirli bir yapıda şekillendirilmiş aktif karbonlar silindir veya küresel şekilde olabilmektedirler. Silindirik yapıda olan aktif karbonlar, peletleştirme veya ekstrüderden toz şeklindeki aktif karbonların bir bağlayıcı yardımıyla şekillendirilmesi ile üretilmektedir. Şekillendirilmiş aktif karbonlardan çoğu buharla homojen olarak aktive edilmiş silindirik şekildedirler. Kırık granül karbonlar ise yalnızca aktivasyon sonrası parçalanmış ve boyutlarına göre elenmiş aktif karbon yapılarıdır.

2.7.3 Diğer formlardaki aktif karbonlar

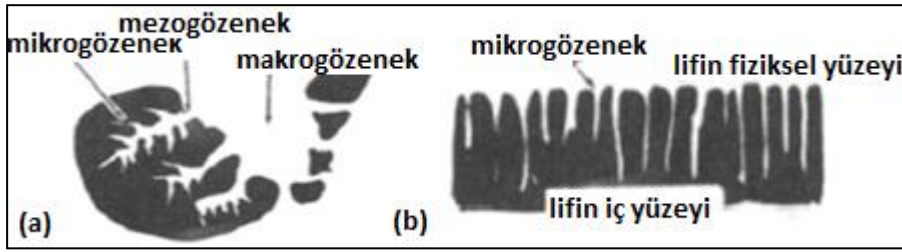
Toz veya granül (kırık veya pelet) formların yanı sıra endüstriyel teknolojilerin gelişmesi ile birlikte özelleştirilmiş yapılardaki aktif karbonlar da pazarda yer almaya başlamıştır. Karbon fiberler, aktif karbon kumaşlar, monolitik yapıli aktif karbonlar, polimer yapıli filtrelele ve elyafa katkılamlı olarak hazırlanmış ürünler gibi ihtiyaca göre oluşturulmuş aktif karbon yapıları bunlardan birkaçıdır.

2.7.3.1 Aktif karbon lifler

Aktif karbon lifler, genel olarak klasik aktif karbon üretimindeki adımları takiben karbonlu liflerin karbonizasyonu ve oksitleyici ortamda ısııl işleme tabi tutulması sonucunda elde edilmektedirler. 1970’li yıllarda aktif karbon kumaşlara olan ilginin artması ile birlikte aktif karbon lifler de önem kazanmıştır. Özellikle 1980’li yılların başlarında poliakrilonitril (PAN) temelli klasik buhar aktivasyonu ile elde edilen karbon liflerin üretimi yaygınlaşmıştır. Aktif karbon liflerin üretiminde genel olarak, adsorpsiyon özellikleri gelişmiş karbon lif isteniyorsa kullanılacak hammaddenin de grafitik olmayan ve grafitleştirilemeyen molekül yapısına sahip ve doğal olarak

gözeneklerin oluşumu için uygun yapıda olması istenir. Bu durum, oksitleyici ajanın cıdarlar arasına girerek mikro gözeneklerin oluşumunu, dolayısıyla yüzey alanını etkilemektedir.

Aktif karbon liflerin, geleneksel granüler şeklindeki aktif karbonlar ile karşılaştırıldığında, daha yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip oldukları belirlenmiştir. Bu durum, liflerin gözenekler arasındaki iletişiminin granüler şekildekilere göre daha farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Granül aktif karbonlarda adsorbe olan moleküller, adsorpsiyonun gerçekleşeceği bölgeye (mikro gözeneklere) ulaşmadan önce makro ve mezo gözeneklerden ilerlemek durumundadır. Buna karşın, aktif karbon liflerde ise mikro gözenekler doğrudan yapının yüzeyinden erişilebilir durumdadır. Bu durumda lif yapısında makro ve mezo gözenek olmadığından adsorban yapının difüzyonu sırasında karşılaşacağı bir direnç bulunmamaktadır. Şekil 2.10' da granül ve lif yapısında bulunan aktif karbonun gözenek yapılarının şematik olarak gösterimi yer almaktadır.



Şekil 2.10 : Aktif karbonun gözenek yapıları (a) Granüler aktif karbon, (b) Aktif karbon lif yapısı (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

2.7.3.2 Aktif karbon kumaşlar

Aktif karbon kumaşlar, özellikle gaz fazlı uygulamalarda adsorpsiyon ve katalizör desteği olarak özel ihtiyaçlar doğrultusunda tercih edilen yapılardır. Bu tip esnek bir yapıya sahip kumaşlar veya keçeler basınç düşüşünü en aza indirerek, etkin temas yüzeyini ve adsorpsiyon kapasitesini artırdıklarından gaz faz uygulamalarında sıklıkla tercih edilmektedirler. Aktif karbon kumaşlar; sentetik ipek vb. farklı kumaşlardan kimyasal veya ısı olarak aktivasyon prosesi ile işlenerek elde edilmektedirler. Özellikle, birim alana düşen lif sayısı ile doğru orantılı olarak yüksek yüzey alanına sahip dokuma kumaşlar adsorpsiyon kapasitesi olarak oldukça yüksek yapılar olarak geliştirilebilirler. Eğer karbon kumaşlar, uygun koşullarda yeterince aktive edilebilirlerse, granüler aktif karbonlara göre iki veya üç kat daha yüksek yüzey alanına sahip olabilirler. Bu tip aktif karbonların son yıllarda özellikle

savunma sanayinde zararlı kimyasal silahların etkilerinden korunmak amacıyla kişisel korunma ekipmanlarına ve giysilere entegre şeklinde kullanımı da yaygınlaşmıştır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 : Aktif karbon kumaş ve dokuma kumaştan geliştirilen aktif karbonun SEM görüntüsü (Calgon Carbon) (www.chemvironcarbon.com, Url-3).

Aktif karbon lifler ve kumaşlar, suyun saflaştırılması ve havanın temizlenmesi amacıyla granüler ve toz formdaki aktif karbonlara alternatif olarak tercih edilmektedirler. Özellikle düşük molekül ağırlığına sahip bileşikler ve uçucu organik bileşiklerin seçimli olarak karbon bünyesine adsorplanmasında etkinlik gösterirler. Ayrıca, SO_2 ve NO_x (kükürtlü ve azotlu bileşikler) gibi zararlı gazlarının ortamdan uzaklaştırılmasında da etkinlikleri yüksektir.

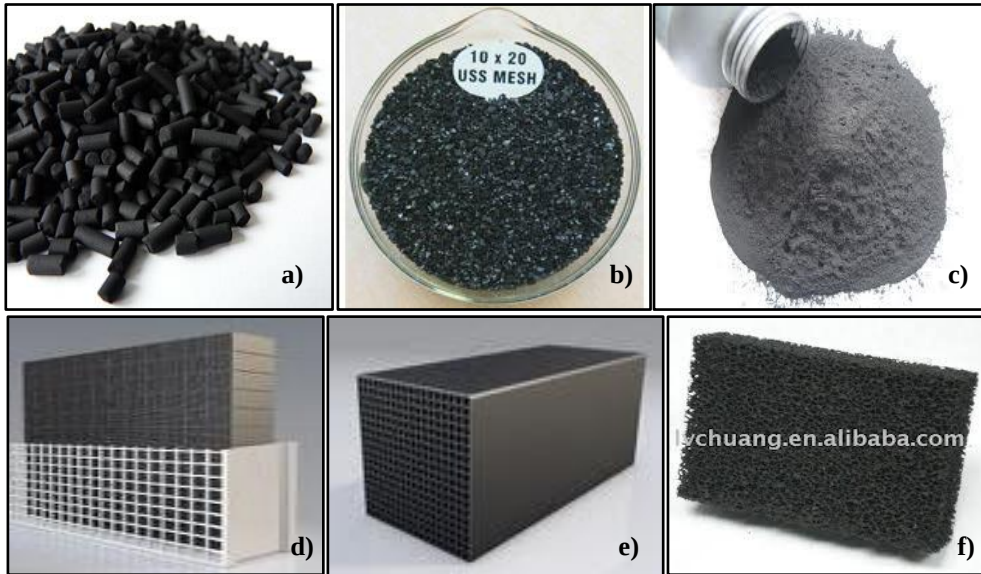
Aktif karbon kumaşların bir diğer avantajı ise, yeterince geliştirildikleri takdirde mikroorganizmaların giderimi için potansiyel bir adsorban malzeme olabilecekleridir. Granül veya diğer şekillerde uygulanan işlemlerde olduğu gibi, aktif karbon kumaş veya liflere eklenen antibakteriyel özellikler (gümüş katkısı vb.) adsorpsiyonun yanı sıra bakterilerin inaktivasyonunda da etkili olmalarını sağlamaktadır.

2.7.3.3 Monolitik yapıli aktif karbonlar

Adsorpsiyon proseslerinde yeni nesil, çevreye duyarlı yapıların monolitik adsorbanlar olacağı uzmanlar tarafından ileri sürülmüştür. Granüler temelli aktif karbon yataklarında basınç düşüşü, rejenerasyon problemi, aşınma, toz oluşturma gibi sorun yaratan bazı kısıtlamaların üstesinden gelebilmek için, monolit yapıli karbonlar son dönemlerde sıklıkla tercih edilmektedirler. Ayrıca, monolitik sistemlerin rejenerasyon verimleri, diğer şekillerdeki karbon yapılarına oranla geliştirilmeye daha uygundur. Tek parça monolitik karbon yapıları daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve tanecikler arası boşluklar daha az olduğundan, gaz faz

uygulamaları sonrası depolanma kolaylığından dolayı tercih edilmektedirler (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006). Bazı özel monolitik yapılarda iç tarafta birbirine paralel ince kanallar da yer almaktadır. Bu kanallar sıvı veya gaz/havanın ortamda kolayca sirküle olmasını sağlarken, basınç kayıplarını da düşürmektedir.

İki tip monolitik yapı aktif karbonlara uygulanabilmektedir: aktif karbon ile kaplanmış monolitikler ve kendisi aktif karbon olan monolitik yapılar. Monolit yapı olarak kullanılan farklı geometrik ve mekanik özelliklere sahip seramik, metalik veya polimerik yapılar üzerine veya içine aktif karbon kaplama uygulanabilir. İkinci yöntemde ise, monolitik yapı olarak kullanılacak malzemenin tamamının aktif karbon olması gerekmektedir. Bu şekildeki aktif karbonların üretimi için çeşitli patentler de mevcuttur. Son dönem aktif karbon teknolojisinde buna örnek olarak “honeycomb (petek)” şeklindeki yapı içerisinde paralel kanalların yer aldığı malzemeler gaz faz uygulamalarında basınç düşüşünü azaltmaları, yüksek aşınma mukavemeti gibi avantajlarından dolayı sıklıkla tercih edilmektedir. Bu tip karbon yapılar içerisine bağlayıcı olarak çeşitli polimerlerin katılmasıyla basınç uygulanarak şekillendirilmektedirler. Şekil 2.12’ de farklı şekillerdeki aktif karbon yapıları görülmektedir.

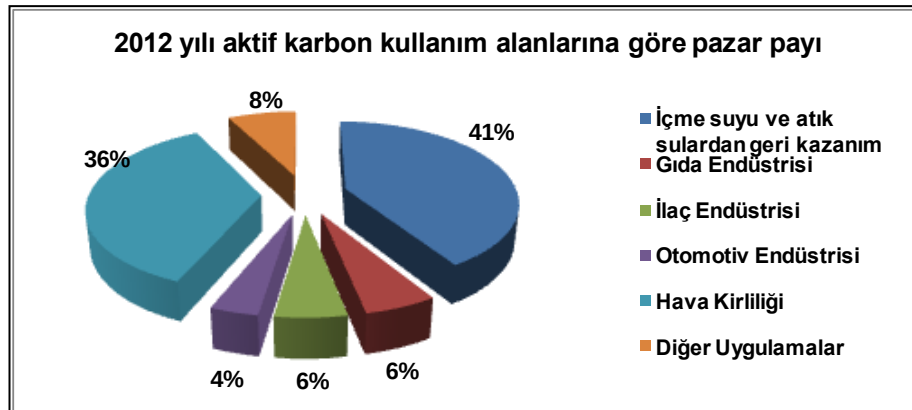


Şekil 2.12 : Aktif karbon çeşitleri (a) toz aktif karbon, (b) granül aktif karbon, (c) pelet aktif karbon, (d)-(e) petek şeklinde aktif karbon, (f) polimer esaslı aktif karbon kaplanmış filtre.

2.8 Aktif Karbonların Uygulama Alanları

Aktif karbonlar gözenekli yapıları sayesinde adsorpsiyon prosesleri içeren birçok farklı alanlarda kullanımları mevcuttur. Tekstil/şeker endüstrisi, tıp alanı, savunma sanayisi, atık sulardan kirleticilerin giderimi vb. alanlarda kullanımı bulunan aktif karbonların uygulamaları, sıvı ve gaz faz olarak temelde iki grupta incelenmektedir. Özellikle çevresel düzenlemelerle birlikte (birçok ülkede zorunlu yaptırımları mevcuttur) atık gaz ve suların saflaştırılması, temiz içme suyu eldesi, çözücü geri kazanımı amacıyla yüksek verimli ve nispeten ekonomik adsorpsiyon ajanı olarak aktif karbonların kullanımı yaygınlaştırmıştır. Aktif karbonun geniş kullanım alanlarından olan gaz fazı uygulamaları için kullanılan filtreler ise, yalnızca endüstriyel amaçlı değil kişisel korunma ekipmanlarında zehirli gazlar ile virüs ve bakterilere karşı korunma sağlanmaktadır. Ayrıca, insan sağlığına olumsuz etkileri bulunan iç ortam havasındaki kirleticilerin uzaklaştırılması amacıyla da kullanılmaktadırlar.

Genel olarak 2012 yılı verilerine göre aktif karbonların kullanım alanları için global çerçevede elde edilen pazar payları Şekil 2.13’ de görülmektedir. Bu verilere göre kullanım alanları incelendiğinde aktif karbonların, temiz içme suyu eldesi ve atık sulardan geri kazanım amacıyla kullanıldıkları sıvı faz uygulamaları % 41’lik oranla en büyük dilimi kapsamaktadır. Gaz faz uygulamalarının alt başlığında ise, hava kirliliğine müdahale için özellikle son dönemlerde yapılan yeni düzenlemelerle birlikte aktif karbon kullanımı bu alanda % 36’lık ikinci büyük pazar payını oluşturmaktadır. Ayrıca ilaç, gıda ve otomotiv endüstrisinde de filtrasyon vb. amaçlarla çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir [4].



Şekil 2.13 : 2012 yılı verileri aktif karbon kullanım alanları
(www.transparencymarketresearch.com, Url-4).

Aktif karbon uygulamaları oldukça geniş bir alana yayılmıştır. Aktif karbonların kullanım alanları sıvı ve gaz faz uygulamaları olarak iki temel başlık altında incelenirken, özel kullanımlarına göre kendi içlerinde de alt başlıklara ayrılmaktadırlar.

2.8.1 Gaz faz uygulamaları

Aktif karbonlar, gaz faz uygulamalarında özellikle düşük derişimlerde (ppm, ppb) organik kirleticilerin ortamdaki uzaklaştırılması söz konusu olduğunda sıklıkla tercih edilmektedirler. Aktif karbonun en önemli gaz faz uygulamalarından birisi hava kirliliği kontrolüdür. Özellikle, Almanya, Japonya, ABD vb. bazı ülkelerde yanma proseslerinin yer aldığı endüstriyel işletmelerde aktif karbonların kullanımı yasalarla zorunlu hale getirilmiştir. Bu gibi proseslerde yanma sırasında salınan furan ve dioksin, asidik gazlar, civa, kurşun gibi kirleticilerin giderilmesinde kullanılmaktadırlar. Çevresel problemlerin yanı sıra doğal olarak oluşan veya endüstriyel proseslerden salınan bazı gazlar ve buharlar insan sağlığını da etkilemektedirler. Bu gazlar, göz tahrişine (amonyak), zehirlenmeye (hidrojen sülfür), kansorejen etkiye (toluen, benzen, formaldehit vb.) sebep olmakta ve vücutta birikimi (fenoller) ile daha ileri seviye rahatsızlıklara yol açmaktadırlar. Düşük seviyelerdeki etkileri ise istenmeyen koku, tat ve kişinin kendisini rahatsız hissetmesine neden olması ile ortaya çıkmaktadır. Bu nedenlerle, organik ve inorganik gazlar/buharların ortamdaki uzaklaştırılması amacıyla aktif karbon filtreler havalandırma ve iklimlendirme sistemlerine yerleştirilmektedirler. Aktif karbonun diğer gaz uygulamaları ise aşağıda özetlenmiştir (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006; Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006; Przepiorski, 2006):

- Koku kontrol prosesleri
- Kişisel korunma ekipmanları
- Sigara filtreleri
- Endüstriyel gaz maskeleri, kimyasal korunma kıyafet, maske ve cihazlar
- Gaz saflaştırma işlemleri
- Endüstride salınan zararlı gazların giderimi (SO_2 , H_2S)
- Petrol rafinerileri
- Çözücü geri kazanımı
- Gaz karışımlarının ayrıştırılması

- Doğalgaz depolama ve saflaştırma
- Organik ve inorganik proseslerde katalizör amacıyla
- Araç hava filtrelerinde

Gaz faz uygulamalarında genellikle karbon adsorbentler sert granül, pelet, aktif karbon lifler, kumaşlar veya yekpare şeklinde üretilen malzemeler olarak tercih edilmektedirler. Bu tip malzemelerde gaz fazdaki akışkan aktif karbon yatağına ulaştığında, akıştaki basınç düşüşü karbonun yapısal şeklinden ötürü minimum ölçüde etkilenmektedir. Gaz faz ile muamele edilen aktif karbonun gözenek yapısının, uygun ve kontrollü şartlarda geliştirilmiş mikro gözenek yapısında olması tercih edilir. Bu gelişkin mikro gözenekli yapı, aktif karbonun özgül yüzey alanının yüksek olmasını sağlarken, organik buharların seçimli olarak gözeneklere adsorplanmasına uyumluluk sağlar. Bu uygulamalarda kullanılan karbon yapıların; yüzey alanlarının genellikle özel olarak geliştirilmiş yapıları sayesinde 1000-2000 m²/g aralığında olması, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaları ve nemli ortamlarda yüksek seçicilik gibi özelliklere sahip olmaları beklenir.

Gaz faz uygulamalarında en uygun aktif karbonun seçimi için çeşitli kriterler bulunmaktadır (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006; Przepiorski, 2006):

- a) Tanecik boyutu: Gaz fazın akışı sırasındaki basınç düşüşü adsorbanın tanecik boyutu küçüldüğünde artmaktadır. Granüler veya pelet şeklindeki aktif karbonlar için tanecik büyüklüğünün 0.8-4 mm aralığında olması tercih edilmektedir.
- b) Gaz akış hızı: Düşük akış hızlarında adsorpsiyon oldukça yavaş ve yüksek verimle gerçekleşmektedir.
- c) Gözenek boyut dağılımı: Gaz faz uygulamalarında mikro gözeneklerin varlığı aktif karbonun kapasitesini artırmaktadır. Ayrıca, makro ve mezo gözenek yapısının da prosese uygun olması istenir. İyi gelişmemiş makro gözenekler mikro gözeneklere ulaşımı etkileyeceği için, difüzyon ve adsorpsiyon hızlarını da düşürmektedir.
- d) Her bir prosese özel adsorpsiyon kinetiği ve alternatif ürünlerle karşılaştırma da seçim kriterleri arasında yer almaktadır.

Gaz faz uygulamalarına uygun olarak kullanılabilecek aktif karbonların seçim kriterleri Çizelge 2.5' de özetlenmiştir.

Çizelge 2.5 : Gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların seçim kriterleri (Przepiorski, 2006)

Adsorbent	Mikro gözenek	Mezo gözenek	Makro gözenek
Gaz faz uygulamaları	Hava kirlilik kontrolü, koku kontrolü, düşük KN ¹ sahip hidrokarbon adsorpsiyonu	Solvent geri kazanımı, orta dereceli KN sahip hidrokarbon adsorpsiyonu	Yüksek KN sahip hidrokarbon adsorpsiyonu ve geri kazanımı
Farklı gözenek boyutlarında gözenek hacim değerleri			
d ¹ <20 nm (cm ³ /g)	0.5-0.7	0.4-0.6	0.3-0.5
d ¹ >20 nm (cm ³ /g)	0.3-0.5	0.5-0.7	0.5-1.1
Yüzey alanı (m ² /g)	1000-1200	1200-1400	1000-1500

¹ d: gözenek boyutu, KN: kaynama noktası

2.8.2 Sıvı faz uygulamaları

Aktif karbonun sıvı faz uygulamalarında kullanımını tek bir genel başlık altında toplamak mümkün olmamaktadır. Bu nedenle, farklı alanlarda aktif karbonun sıvı faz uygulamalarının kullanımı aşağıda özetlenmiştir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006; Przepiorski, 2006):

- İçme sularından klorlu bileşiklerin ve diğer uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılması sonucunda koku ve renk giderimi ile tat iyileştirilmesi
- Yer altı sularının saflaştırılması, ağır metal sanayilerinden gelen atık sulardan kirliliğe neden olan bileşiklerin giderilmesi
- Endüstriyel ve evsel atık suların geri kazanımı
- İlaç endüstrisinde, proses suyunun saflaştırılması
- Kuru temizleme endüstrisinde, çözücünün saflaştırılması
- Evsel su arıtma cihazlarında kullanımı
- Şeker endüstrisinde, beyaz şeker üretiminde renk giderimi
- Gıda ve içecek endüstrisinde renk giderimi ve derişikleştirme işlemleri
- Atık sulardan (özellikle tekstil atık suları) renk pigmentlerinin giderimi
- Petrol rafinerilerinde ve petrokimya endüstrisinde sudan yağın uzaklaştırılması

Sıvı faz uygulamalarında, gaz faz uygulamalarına kıyasla genellikle toz ve granül şeklindeki aktif karbonlar, rejenerasyonu da sürekli proseslerde uygulandığında verimli olduğundan sıklıkla tercih edilmektedirler. Gaz faz uygulamalarında hava

veya gaz ortamında toz aktif karbonlar, akışla sürüklenme ihtimali yüksek olduğundan ve malzeme kaybı meydana gelebileceği için tercih edilmemektedir. Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların, sıvının aktif karbonun iç yüzeylerine difüzyonunun daha rahat ve hızlı olması ve aynı zamanda gaz fazın taşıdığı bileşenlere göre çok daha büyük boyutlara sahip moleküller içermesi nedeniyle, daha geniş gözenek boyutuna sahip (mezo-makro) olması beklenmektedir. Bu tip uygulamalarda kullanılacak aktif karbonlar; endüstriyel olarak genellikle kimyasal olarak aktive edilmiş odun, turba, linyit vb. hammaddelerden elde edilmektedirler. Sıvı faz uygulamalarına uygun olarak kullanılabilen toz veya granüler şekilli aktif karbonların seçim kriterleri Çizelge 2.6’ da özetlenmiştir.

Çizelge 2.6 : Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların seçim kriterleri (Przepiorski, 2006).

Adsorbent	Mikro gözenek	Mezo gözenek	Makro gözenek
Sıvı faz uygulamaları	Klorlu bileşik ve mikro boyutlu kirleticilerin giderimi	İçme ve atık suların saflaştırılması	Renk giderimi ve atık suların saflaştırılması
Farklı gözenek boyutlarında gözenek hacim değerleri			
$d^1 < 20 \text{ nm (cm}^3 \text{ g}^{-1})$	0.5-0.7	0.4-0.6	0.3-0.5
$d^1 > 20 \text{ nm (cm}^3 \text{ g}^{-1})$	0.3-0.5	0.5-0.7	0.5-1.1
Yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	800-1200	800-1300	800-1400

¹ d: gözenek boyutu

Atık suların geri kazanımı veya çevresel mevzuat kapsamında ortamda istenmeyen kirleticilerin uzaklaştırılmasında, bir veya birkaç adımı takiben farklı özelliklerde aktif karbonlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon işlemi, iç suyu arıtmada; çözünmüş halde, tat ve kokuya neden olan klorlu-hidrokarbon bileşikleri ve bazı ağır metallerin giderimi ve atık su arıtımında; çürümeyen biyolojik atıkların, yüzey aktif maddelerin, tarım ilaçları ve bazı zehirli metal iyonları gibi atıkların giderimi için uygulanabilmektedir.

Çizelge 2.7’ de aktif karbonların atık su saflaştırılma ve içme suyu elde edilmesi amacına yönelik hangi yapıdaki bileşikleri uzaklaştırabileceği ayrıntılı olarak yer almaktadır.

Çizelge 2.7 : Aktif karbonun adsorpsiyon mekanizması ile etki ettiği organik ve inorganik moleküller (www.water.epa.gov, Url-5).

Sınıf	Örnek
Aromatik hidrokarbonlar	BTEX (benzen, toluen, etilbenzen, ksilen)
Polinükleik aromatikler	Naftalin, bifenil
Klorlu aromatikler	Klorobenzen
Fenoller	Fenol, krezol, nitrofenol, alkilfenoller, klorofenoller
Aromatik aminler	Anilin
Çözünabilir organik boyalar	Metilen mavisi, tekstil boyaları
Petrol türevi	Kerosen, gazolin/benzin, yakıt yağı
Klorlu çözücüler	Karbontetraklorür, perkloroetilen
Alifatik ve aromatik asitler	Benzoik asit, katran asidi
Böcek ilacı kimyasalları	Karbonfuran, atrazin, alaklor, simazin
İnorganik bileşikler	Azotlu ve kükürtlü bileşikler ile ağır metaller

2.9 Aktif Karbon Rejenerasyon Yöntemleri

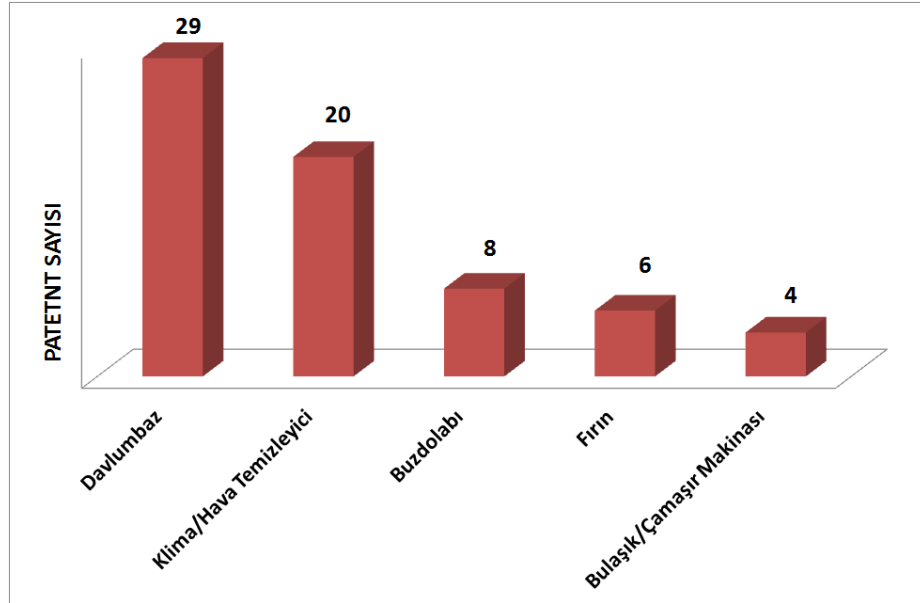
Aktif karbonlar, belirli bir kullanım ömrü sonunda kapasitelerini doldurarak adsorpsiyon işlevini gerçekleştiremez duruma gelirler. Bu durumda, kullanılan aktif karbon ve kirletici uygun ise farklı rejenerasyon yöntemleri uygulanarak tekrar işlev kazandırılırken, rejenerasyon yapılamıyorsa atık olarak bertaraf edilirler. Ancak, son dönemlerde aktif karbonların maliyetindeki düşüş rejenerasyona olan talebi azalmaktadır. En sık tercih edilen rejenerasyon yöntemleri; ısı desorpsiyon, buhar uygulama, kimyasal ve basınçla rejenerasyon, ekstraksiyon, biyolojik rejenerasyon ve ısıl reaktivasyon olarak sıralanabilir. Genellikle bu yöntemlerden en çok tercih edilen aktif karbonun uygulama amacına göre de değişmesine karşın, ısıl rejenerasyon yöntemidir. Bütün bu yöntemlerin uygulanma amacı, adsorpsiyon ile yapıya bağlanan moleküllerin tekrar geri salınarak aktif karbon gözeneklerine işlevsellik kazandırmaktır (Menendez-Diaz ve Martin-Gullon, 2006).

2.10 Dayanıklı Tüketim Malları Ürün Gruplarında Aktif Karbonların Kullanımı

Aktif karbonların ev tipi dayanıklı tüketim mallarında kullanımları, özellikle son yıllarda çeşitli ürün gruplarında farklı amaçlara yönelik olarak oldukça

yaygınlaşmıştır. Aktif karbonların dayanıklı tüketim mallarındaki gaz fazlı uygulamalarına; klima, hava temizleme cihazları, davlumbaz, fırın, buzdolabı ve kurutucularda rastlanmaktadır. Sıvı faz uygulamalarında ise aktif karbonlar, evsel su arıtma cihazlarında ve sebillerde daha kaliteli içme suyu eldesinde; çamaşır ve bulaşık makinelerinde yıkama performansını arttırmak için yıkama öncesi suyun şartlandırmada kullanılmaktadırlar. Aktif karbonlar, adsorpsiyon mekanizması ile hava ve sudan istenmeyen kirleticileri uzaklaştırarak; hava/su kalitesini iyileştirmektedir. Özellikle farklı ürün gruplarında kullanımı mevcut olan aktif karbonların, temizleyici ve arındırıcı etkileri ürün gruplarına ait ek özellikler olarak tüketici beğenisine sunulmaktadırlar.

Aktif karbonların dayanıklı tüketim malları grubunda farklı ürünlere adapte edilmesine yönelik birçok patent mevcuttur. 2002 ile 2014 yılları arasında klima/hava temizleyici, fırın/davlumbaz, buzdolabı, çamaşır ve bulaşık makinesinde yer alan aktif karbon filtreleri üzerine yapılan patent başvuruları incelenmiş ve sonuçlar Şekil 2.14’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.14 : Dayanıklı tüketim mallarında farklı ürün gruplarındaki aktif karbon kullanımı ile ilgili patentleri dağılımı.

Bu yıllar arasında, dayanıklı tüketim mallarında aktif karbon kullanımı konusunda toplamda 67 adet patente rastlanmıştır. Patent araştırması sonuçlarından elde edilen veriler doğrultusunda, aktif karbonların genel olarak davlumbaz ve klima/hava temizleyicilerde kullanımlarının yaygın olduğu bilgisine ulaşılmıştır. Bu konuda

alınan patentlerin genellikle aktif karbonun ürün içerisindeki yapısal yerleşimine yönelik olduğu tespit edilmiştir.

Klima ve hava temizleyicilerde, iç ortam havasında bulunan ve insan sağlığına etki eden kirleticilerin ve kokuya sebebiyet verebilecek molekülerin uzaklaştırılmasında etkin bir şekilde aktif karbonlar kullanılmaktadırlar. Bu ürünlerde, bir fan yardımıyla iç ortamdan emilen hava, öncelikle aktif karbon filtrelerden geçirilir. Emilen bu kirli hava içerisindeki gaz fazlı kirleticiler filtreler tarafından ayrıştırılarak, ortamdaki uzaklaştırılırlar. Bu şekilde iç ortam hava kalitesinde iyileşme sağlanmaktadır. Ürün grupları arasında yaygın bir kullanım alanı olan aktif karbonlar için klima bazında piyasada mevcut ürünler araştırılmıştır. Bu amaçla incelenen 18 firmadan 8 tanesinde aktif karbon filtrelerin kullanımlarına rastlanmıştır. Çizelge 2.8’ de bu firmalara ait ürünlerde mevcut ayrıntılı filtre analizlerine yer verilmiştir.

Çizelge 2.8 : Klima üretici firmalara ait filtre analizi.

FİRMA	FİLTRELER								
	Anti-Alerji	Catechin	Fotokatalitik	Biyo filtre	İyonizer/Plazma	Anti-Küf	Gümüş İyon	Aktif Karbon	Anti-Bakteriyel
ARÇELİK-BEKO	✓				✓			✓	✓
MITSUBISHI	✓	✓	✓	✓	✓	✓			
DAIKIN			✓		✓				
TOSHIBA		✓	✓	✓	✓	✓		✓	
LG	✓			✓	✓			✓	
VESTEL		✓			✓		✓	✓	
PANASONIC					✓				
BSH				✓	✓		✓	✓	✓
GENERAL ELECTRIC		✓	✓					✓	✓
TRONIC					✓			✓	
SHARP					✓				
DEMİRDOKÜM					✓			✓	✓
ALARKO		✓				✓	✓		
FUJİTSU		✓			✓	✓			
CARRIER			✓			✓	✓		
SAMSUNG		✓			✓			✓	✓

Arçelik-Beko, LG, Toshiba, Vestel, BSH, General, Tronic, Demirdöküm firmalarına ait ürünlerde aktif karbon filtrelerin kullanıldığı görülmektedir. Aktif karbon filtreler, özellikle iç ortamdaki istenmeyen kokulara sebebiyet veren gaz fazlı kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkili olduklarından “koku tutucu/uzaklaştırıcı” filtreler olarak da adlandırılırlar. Klima ve hava temizleyici ünitelerde aktif karbon filtreler tek olarak veya farklı filtrelerle bir arada kullanılarak iç ortam hava kalitesinin iyileştirilmesine katkı sağlamaktadırlar.

Bacasız kapalı çevrim davlumbaz ünitelerinde ise aktif karbon filtreler, mutfak vb ortamlarda gıdalarda pişme ve yanma sonucu oluşan istenmeyen kokuların ve zararlı bileşiklerin iç ortamlardan uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadırlar. Aktif karbonların, istenmeyen kokuları uzaklaştırma özellikleri sayesinde fırın ve ocaklarda da kullanımları mevcuttur.

Aktif karbonların bir diğer kullanım alanlarının bulunduğu ürün grubu ise buzdolaplarıdır. Buzdolabının iç ünitesinde, gıda ve kısmen soğutucu akışkan kaynaklı kötü kokuya sebebiyet verebilecek gaz fazlı kirleticilerin ortamdan uzaklaştırılması amacıyla aktif karbonlar etkinlik göstermektedirler. Gıdadan zaman içerisinde yayılan gaz fazdaki istenmeyen moleküller, gıda ile tekrar etkileşime girmesi sonucunda gıdanın tazeliğini ve raf ömrünü etkilemektedirler. Bu gibi durumlarda aktif karbon filtreler, özellikle *etilen* gibi gıdaların duyarlı olduğu, raf ömrünü etkileyebilecek gaz moleküllerinin mevcut ortamdan uzaklaştırılmasına katkıda bulunurlar.

3. AKTİF KARBON ADSORPSİYON DENEY DÜZENEĞİ TASARIMI ve DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Giriş

Önceki bölümlerde ortam havasında bulunan ve insan sağlığı için tehlike teşkil eden kirleticilerin uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler bulunduğu ve bu yöntemler arasında aktif karbon adsorpsiyonunun gaz fazdaki kirleticilerin uzaklaştırılması için etkin bir şekilde kullanıldığı açıklanmıştır.

Aktif karbonlar arasından uygulama alanına ve amacına en uygun özellikte malzemenin tercih edilmesi için çeşitli deneysel yöntemler geliştirilmiştir. Gaz fazdaki kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılan filtreler için geliştirilen deneysel yöntemler, uygulamaları bakımından farklılıklar gösterebilmektedirler. Adsorpsiyon performanslarını belirlemek için yapılan çalışmalar, genel olarak üç farklı yönetime dayanmaktadır (Pei vd., 2012).

1. Statik (durağan) hacimsel yöntem

Bu yöntem sabit hacim yöntemi veya hacimsel yöntem olarak da ifade edilmektedir. Statik hacimsel deney yöntemine göre, sorpsiyon özelliğine sahip malzeme başlangıçta sızdırmaz bir haznenin/reaktörün içerisine yerleştirilir. Ardından sisteme taşıyıcı bir gaz ile bilinen sabit derişimlerde hedef kirletici beslemesi yapılır. Adsorpsiyon süresince sistem denge durumuna ulaşınca kadar hedef kirleticinin başlangıç derişimindeki azalma eğilimi gözlemlenir. Sistemdeki kirleticinin çıkış derişimi sabitlendiği noktada, sistemin denge anına ulaştığı kabul edilir. Adsorpsiyon kapasitesi, başlangıç ve doyumluk anındaki derişim arasındaki farka göre tayin edilir. Sonunda kütle transferi modelleri yardımıyla filtrenin dinamik adsorpsiyon performansı hesaplanabilir. Bu yöntemde sabit başlangıç derişimlerinde çalışıldığı için özellikle sistem sızdırmazlığı kontrol altında tutulmalıdır.

Gupta (2011), granül yapıdaki aktif karbonların adsorpsiyon performans ölçümleri için inert gaz ortamındaki toluen uzaklaştırma etkinliklerini araştırmıştır. Yapılan çalışmalarda, sabit yatak kolonunda aktif karbonların adsorpsiyon performanslarının

ölçümleri başlangıç derişim değeri bilinen (7000-24775 ppm) toluen kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Statik hacimsel deney yöntemi kullanılarak geliştirilen bu sistemde çeşitli deney koşullarının adsorpsiyon performansına etkileri araştırılmıştır. Toluen derişimindeki azalma, GC-FID cihazı kullanılarak ölçümleri gerçekleştirilmiş ve aktif karbonların adsorpsiyon performansları karşılaştırılmıştır.

2. *Dinamik kolon yöntemi*

Genellikle tercih edilen dinamik kolon deneysel yönteminde ise, filtre etkinliği veya kirleticinin sorbent üzerine nüfuz etmesi zamanın fonksiyonu olarak elde edilebilmektedir (Lee vd., 2006). Bu yöntemde göre sorpsiyon özelliğine sahip malzeme bir deney kolonu içerisine yerleştirilir. Hava akımı içerisindeki sabit derişime sahip uçucu organik bileşen (UOB), deney kolonuna yönlendirilerek, çıkış akımındaki bileşiğin derişimi sürekli olarak takip edilir. Statik yöntemden farklı olarak, adsorpsiyon işlemi süresince sisteme sabit derişim ve debide UOB beslemesi yapılmaktadır. İşlem boyunca ortam giriş ve çıkışlarındaki UOB derişimlerdeki değişim takip edilmektedir. Sistem doyumluk durumuna, giriş ve çıkış derişimi denge durumuna geldiğinde ulaşılmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi ise, filtre doyumluk değerine ulaştığı anda, giriş ve çıkış UOB kütlelerinin integralleri arasında farka göre tayin edilmektedir (Pei vd., 2012).

Uygulanan deney koşullarının (kirletici derişimi, uygulama süreleri vb.), pratikteki uygulamalar ile benzer veya aynı olması beklenir. Ancak, bu durum maliyet ve zaman açısından verimli olamayacağı için hızlandırılmış adsorpsiyon deneyleri uygulanmaktadır (ASTM D5160). Örneğin, UOB derişimleri iç ortam havasında genellikle ppb seviyelerinde bulunmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalarda, bu derişim değerleri uzun çalışma süreleri gerektireceği için tercih edilmemektedir. Ayrıca, gerçek hava ortamında bulunan yaklaşık 900 çeşit UOB ile her birinin zamanla değiştiği de hesaba katılırsa deney sisteminin bu şartlara uygun olarak tasarlanması imkansız bir hale gelecektir (Lee vd., 2006).

Lee vd. (2006) dört farklı kumaş yapıdaki aktif karbon filtrenin, dinamik-kapalı çevrim deneysel sistemde referans kirletici olarak toluen kullanarak, adsorpsiyon performans ölçümlerini gerçekleştirmişlerdir. Her bir uygulama için deney sonuna kadar, bir şırınga pompası yardımıyla toluen beslemesi devam ettirilmiştir. Toluen derişimindeki değişim, anlık olarak filtrenin giriş ve çıkışından alınan gaz örnekleri

ile özel bir gaz monitörü kullanılarak ölçülmüştür. Filtrenin giriş ve çıkışındaki toluen derişimleri eşitlendiği anda, yani aktif karbon filtre doygunluk değerine ulaştığında deneyler sonlandırılmıştır. Aktif karbonların %80 verim değerlerine ulaşma zamanlarına göre adsorpsiyon performansları karşılaştırılmıştır.

3. Gravimetrik yöntem

Bu yöntem, diğer iki yöntem gibi aynı başlangıç aşamaları uygulanarak gerçekleştirilmektedir. Genellikle bu yöntemi tek başına uygulamak yerine, diğer hacimsel yöntemlerle birlikte uygulanması tercih edilir. Adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon işlemi sonunda sorbent malzemedeki ağırlık değişimine göre tayin edilmektedir. Bu yöntemde, ölçüm koşullarının sağlanabilmesi için yüksek hassasiyette elektronik terazi ile çalışılması gerekmektedir. Ayrıca, bu yöntem sadece bir hedef bileşen ile ve yalnızca fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği deney koşulları için uygulanabilmektedir. Ağırlık değişiminin de yeterli ölçüm hassasiyetinde izlenebilmesi için yüksek derişimlerde çalışılması gerekmektedir (Pei vd., 2012).

Reguer vd. (2011) granül aktif karbonların toluen adsorpsiyon performanslarını incelemek amacıyla gerçekleştirdikleri çalışmalarda, gravimetrik ve statik hacimsel deney yöntemini birlikte kullanmışlardır. Sabit yatakta yaklaşık 1 g aktif karbon kullanarak, sabit derişimde ($0.7-1.9 \text{ g/m}^3$) beslenen toluen ile uzun adsorpsiyon süreleri sonunda reaktör kütleindeki değişim yüksek hassasiyetteki terazi ile tayin edilerek aktif karbon yapısına adsorbe olan toluen miktarı hesaplanmıştır.

Uygulanacak bu yöntemler aynı zamanda, açık çevrim (open-loop), kapalı çevrim (closed-loop) veya kısmi olarak kapalı çevrim (partially closed-loop) olarak akışın yönlendirildiği sistemler olarak geliştirilebilirler. Açık çevrim deney sisteminde, sorpsiyon özelliğine sahip malzeme ile etkileşime girmeden önceki hava akımında derişim ve nem miktarı istenilen seviyelerde sabitlenebilmektedir. Kapalı ve kısmen kapalı çevrim sistemlerde, hava karışımının tamamı veya bir kısmı sorbent malzeme ile etkileşime girdikten sonra, giriş akımı olarak sisteme tekrar giriş akımı olarak geri dönmesi sağlanır. Bu durum, sistemin giriş akımındaki derişimin sabitlenmesi için ekstra işlem gerektirmektedir. Bu durumun önüne geçilebilmesi için, kapalı çevrim akışa sahip bir sistemde kirleticinin besleme hızı, çıkış akımındaki derişime göre düzenlenmelidir. Bir başka yöntemde ise, sistem içerisine gönderilen hava diğer kirleticilerin uzaklaştırılması için deney ortamına beslenmeden önce

saflaştırılmalıdır. Bu kısıtların önlenemediği durumlarda, kapalı veya kısmi kapalı çevrim sistemler ile açık çevrim sistemlere çok yakın sonuçlar elde edilebilmektedir. Kapalı çevrim sistemlerde ideal durum, kirletici üretim hızının sabit olmasıdır. Filtre verimi azaldıkça çıkış derişimi de artacaktır. Böylece, filtrenin çıkışında hava akımındaki kirletici derişimi ile besleme derişimi aynı değere ulaştığında filtrenin doygunluk noktasına ulaştığı tespit edilebilecektir. Pratikteki uygulamalarda da, filtre verimi azaldıkça ortam havasındaki kirletici derişimi de artacaktır.

Aktif karbon adsorpsiyon performansı ölçüm sistemlerinde bu yöntemlerin bir veya bir kaçını aynı anda uygulanabileceği gibi, birkaç yöntem aynı sistem üzerinde farklı zamanlarda uygulanabilecek şekilde de tasarlanabilmektedir. Örneğin; Pei vd. (2012) aktif karbon adsorpsiyonu konusunda gerçekleştirdikleri bir çalışmada, sabit hacimli bir sistem üzerinde hem dinamik hem de statik kolon yöntemlerini uygulayarak kapalı çevrim bir deney düzeneği tasarlamışlardır.

Çizelge 3.1' de literatürde yer alan farklı yapılarıdaki aktif karbonlar (pelet, granül, kumaş vb.) kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarının, deney tasarım yöntemleri ve deneysel çalışma koşulları paylaşılmıştır. Bu verilere göre genellikle, adsorpsiyon deneylerinde değişimi izlenen uçucu organik bileşik olarak toluen kullanıldığı belirlenmiştir. Ortamdaki toluen derişimindeki değişim ise, gaz kromatografi cihazı kullanılarak izlendiği tespit edilmiştir. Lee vd., (2006), Bolourani (2008), Pei vd. (2011) ise deneylerinde anlık olarak derişim ölçümünü gerçekleştirebildikleri özel bir gaz izleme cihazı kullanmışlardır. Deney koşulları için genellikle ortam sıcaklığı olan 20-25 °C tercih edilirken, farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon etkilerini incelemek için 50-100 °C gibi sıcaklıklarda da çalışıldığı görülmektedir. Yapılan çalışmalarda, kullanılan uçucu organik bileşiğin (toluen) derişiminin genellikle deneysel tasarımın limitlerine göre bir dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, çok düşük derişimlerde toluen vb. uçucu organik bileşikler ile gerçekleştirilen deneylerde, ölçülebilir veriler elde edilebilmesi için çok uzun çalışma saatlerine gerek duyulduğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir (Yao vd., 2008; Bolourani, 2008). Genel eğilim ise kullanılan uçucu organik bileşiğin iç ortamlarda bulanabileceği ve hızlandırılmış deneyler için daha fazla miktarlar referans alınarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.1 : Literatürde yapılan çalışmaların deneysel koşulları ve kullandıkları yöntemlere ait özetleri.

Yıl	Makale	Aktif Karbon Tipi	Kirletici UOB	Analiz Yöntemi	Sıcaklık (°C)	Nem (%)	Derişim	Deneysel Yöntem
2004	Das vd.	Aktif karbon kumaş	BTEX (Benzen, Toluen, Etilbenzen Ksilen)	GC-FID	35-100	–	2000-10000 ppm	Dinamik hacimsel yöntem-Açık çevrim
2006	Lee vd.	Aktif karbon kumaş	Toluen	Gaz monitörü	23-25	–	5-150 ppm	Dinamik kolon yöntemi-Kapalı çevrim
2007	Park vd.	Granül	Toluen	GC-TCD	20-50	–	28740/ 37440/ 48250 ppm	Statik hacimsel yöntem-Kapalı çevrim
2008	Bolourani	Aktif karbon kumaş	Toluen	Gaz monitörü	25	30/50/70	100-500 ppm	Dinamik kolon yöntemi-Kapalı çevrim
2008	Cheng vd.	Granül	Toluen	Ekstraksiyon (SPME)	27	72±3	102-2652 ppm	Dinamik kolon yöntemi-Kapalı çevrim
2011	Balanay vd.	Kumaş/Granül	Toluen	GC-FID	25	50	500 ppm	Statik hacimsel yöntem-Kapalı çevrim
2011	Gupta vd.	Granül	Toluen	GC-FID	31	–	7000-24775 ppm	Statik hacimsel yöntem-Kapalı çevrim
2011	Reguer vd.	Granül	Toluen	GC-MS	25	–	0.7-1.9 g/m ³	Gravimetrik ve statik hacimsel yöntem-Kapalı çevrim
2011	Shiue vd.	Granül	Toluen	GC-FID	28	40	10/31/42/70 ppm	–
2012	Pei vd.	Pellet	Toluen	Gaz monitörü	23-26	20/50/80	0.1-100ppm	Dinamik kolon yöntemi-Kapalı çevrim
2014	Romero-Anaya vd.	Pelet	Toluen	GC-MS	25	–	200 ppm	Gravimetrik ve hacimsel yöntem-Kapalı çevrim

‘-’ nem değeri için herhangi bir bilgi bulunamamıştır.

Yapılan bu çalışmada, farklı özelliklere sahip aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon etkinliklerinin incelenebilmesi için; mevcut şartlar altında uygulanabilecek en iyi yöntemin tespit edilmesi, yöntemine uygun olarak bir deney düzeneğinin tasarımı, hedef kirleticinin belirlenmesi ve temin edilen aktif karbon numunelerinin bu deney düzeneğinde performans ölçümlerinin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Uygulama alanlarına, amaçlarına ve uzaklaştırılacak hedef kirleticinin özelliklerine göre farklılık gösteren aktif karbonların performanslarının çeşitli parametrelerden etkilendiği belirlenmiştir. Bu çalışmada, tercih edilen aktif karbon numunelerinin üretim yöntemleri ile özgül yüzey alanlarının ve yapısal özelliklerinin yanı sıra, kirletici besleme derişimlerinin aktif karbon performanslarına etkileri incelenmiştir. Sistem içerisinde hava taşımali olarak bulunan kirletici derişiminin, adsorpsiyon süresince zamana bağılı olarak değışimi ise gaz kromatografi cihazı kullanılarak izlenmiştir.

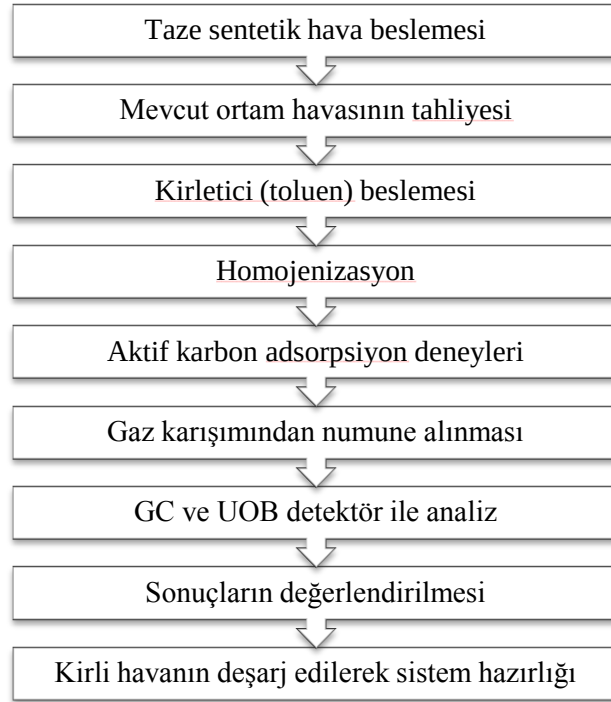
3.2 Aktif Karbon Adsorpsiyon Deney Akışının Belirlenmesi

Bu çalışmada, üreticilerden yapısal şekilleri, hammadde özellikleri ve yüzey alanları gibi farklı özellikleri göz önünde bulundurularak temin edilen çeşitli aktif karbon numunelerinin, uçucu organik bileşikleri için adsorpsiyon performanslarının incelenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla literatürde yer alan yöntemler incelenerek, kapalı çevrim bir deney düzeneği oluşturulması ve bu düzenekte statik hacimsel adsorpsiyon yönteminin uygulanmasına karar verilmiştir.

Oluşturulan bu deney akışına göre, başlangıçta 1 bar basınçta deney ortamına beslenen sentetik hava ile sistemdeki mevcut kirli ortam havasının dışarıya tahliyesi gerçekleştirilmektedir. Fanlar yardımıyla hava akışın sağlandığı bu deney düzeneğinde, referans kirletici haricindeki diğer bileşenler deney ortamından uzaklaştırılmıştır. Yeterli süre sonunda deney ortamına beslenen sentetik hava akışı kesilerek, mevcut hava akışı açık çevrimden kapalı çevrime dönüştürülmektedir. Referans kirletici ve sentetik havanın aktif karbon numuneler ile temas etmeden önce, karışarak kararlı halde dengeye gelmesi ve homojenize olması için, test bölmesine girmeden önce akışının sağlanabileceği bir by-pass boru hattı sisteme ek olarak tasarlanmıştır. Kapalı sistemdeki hava akışı vanalar yardımıyla by-pass hattına yönlendirilerek, sentetik hava içerisine hedef kirleticinin belirlenen derişimlerde beslemesi gerçekleştirilmektedir. Ardından kararlı hale ulaşan hava-kirletici karışımı, aktif karbonların belirlenen başlangıç miktarlarında önceden yerleştirilmiş oldukları test haznesine yönlendirilerek adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri süresince, belirlenen zaman aralıklarında sızdırmaz gaz numune toplama şıngalı ile özel olarak tasarlanan bölmelerden gaz numuneleri alınmış ve gaz kromatografisine beslenmiştir. Bu gaz örnekleri içerisindeki kirletici derişimindeki değişim, gaz kromatografisi cihazı kullanılarak izlenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri sonunda, sistemin yeni deneylere hazır duruma gelmesi için, kirli ortam havası deşarj edilerek, tekrar sentetik hava yardımıyla ortam istenilen şartlara uygun hale getirilmiştir. Söz konusu bu deney akışının şeması Şekil 3.1’ de görülmektedir.

Daha önceki bölümlerde ayrıntılı olarak bahsedildiği üzere, ASHRAE tarafından önerilen kıstaslar ve yapılan araştırmalar sonucunda deneysel çalışmalar için iç ortam

havası içerisinde sıklıkla rastlanabilen uçucu organik bileşik (kirletici gaz) olarak *toluen* ile çalışılmasına karar verilmiştir.

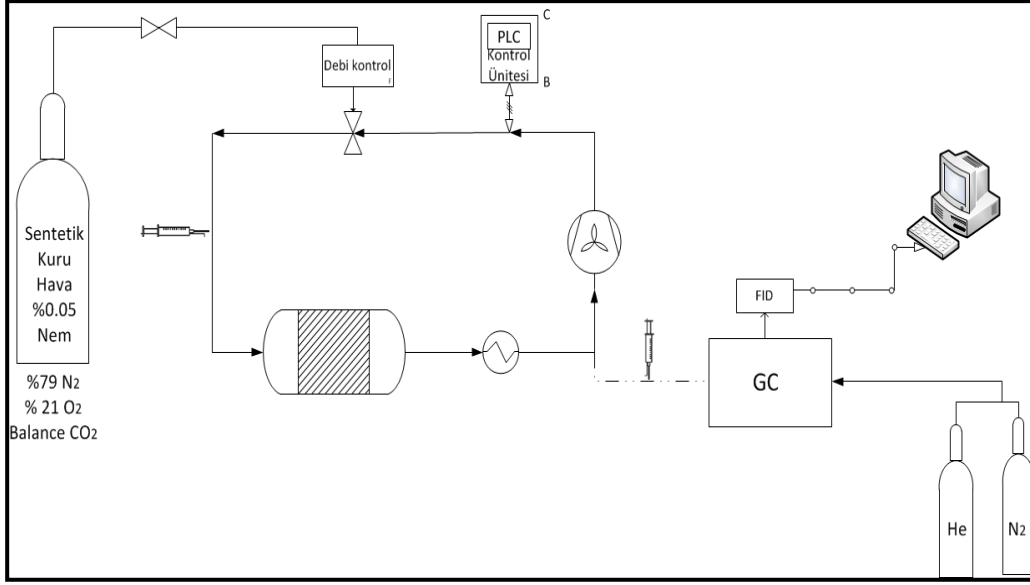


Şekil 3.1: Deney akış şeması.

3.3 Aktif Karbon Adsorpsiyon Ünitesi Deney Düzeneği Tasarımı

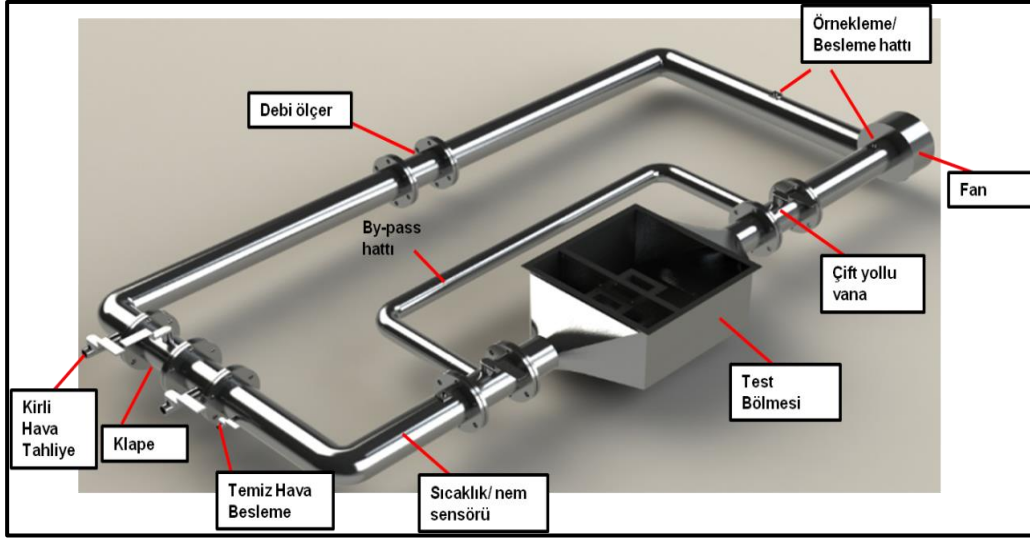
Aktif karbon numuneleri ile adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirilebilmesi için, temel bileşenlerinin hava akışını sağlayan fan, adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği test bölmesi, debi ve sıcaklık ölçen sensörler içeren ve kontrol adımlarının PLC ünite ile kontrol edilebildiği kapalı sistem bir test düzeneği tasarlanmıştır.

Öncelikle sistem kurulumu için, deney tasarımında bahsedilen bileşenleri içeren ve Şekil 3.2’ de görülen genel bir akış şeması oluşturulmuştur. Basınçlı bir tüp yardımıyla sisteme bağlanan sentetik hava ile birlikte mevcut ortam havası tahliye edilerek, kapalı çevrim deney sistemi içerisinde, azot, oksijen ve eser miktarda diğer bileşenlerden (CO_2 , H_2O , vd.) oluşan kontrollü bir hava ortamı sağlanmıştır. Bu kontrollü ortam içerisine bilinen başlangıç derişimlerinde beslenen kirleticinin aktif karbon etkinliğine bağlı derişimindeki azalma gaz kromatografisi cihazı ile analiz edilerek gözlemlenmiştir. Sistemin bağımsız şartları olan sıcaklık ve bağıl nem değerleri ile debi değerleri, anlık olarak sisteme bağlı sensörler ve debi ölçer kullanılarak takip edilmiştir.



Şekil 3.2 : Aktif karbon adsorpsiyon ölçüm deney tasarımının genel akış şeması.

Adsorpsiyon deneylerinin gerçekleşeceği ana deney düzeneğinin görseli Şekil 3.3’ de görüldüğü üzere CAD ortamına aktarılarak canlandırılmıştır.



Şekil 3.3 : CAD ortamında deney tasarımı.

Aktif karbon adsorpsiyon deney düzeneği şu bölümlerden oluşmaktadır:

- Kapalı çevrim boru hattı
- Adsorpsiyon test bölmesi
- Numune besleme ve örnekleme bölmeleri ile şırıngalar
- Eksenel fanlar

- Ölçüm cihazları
 - Debi ölçümü
 - Sıcaklık ve nem ölçümü
 - Uçucu organik bileşik (UOB) analizörü
- Kontrol ve takip ünitesi

Deney tasarımı tamamlanan aktif karbon adsorpsiyon performanslarının ölçümleri için kurulan deney düzeneği Şekil 3.4’ de görülmektedir.

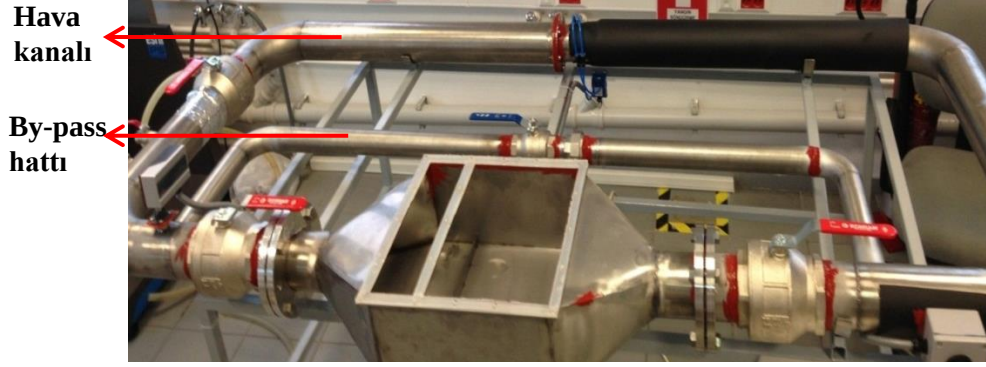


Şekil 3.4 : Deney düzeneğinin tamamlanmış görüntüsü.

➤ *Kapalı çevrim boru hattı*

Kapalı çevrim boru hattı, fan yardımıyla hava akışının sağlandığı vanalar ve ölçüm ünitelerini içermektedir. Bu boru hattı, fanların bulunduğu tarafta 200 mm ve diğer kısımlarda 100 mm çapında, 3 mm et kalınlığında, 304 kalite paslanmaz çelik malzemeden üretilmiştir. Sistem by-pass hattı ile birlikte toplamda ~ 120 L hacime sahiptir (Şekil 3.5).

By-pass hattı ise, hava içerisinde sirküle olan kirletici numunenin ana hattan vanalar yardımıyla yönlendirilerek, aktif karbon örneklerinin bulunduğu test bölmesine uğramadan akışın sağlandığı üzerinde bir adet vana bulunan kanaldır. By-pass hattı ana hatta kıyaslan dar bir kanal olup, 60 mm çapında, 3 mm et kalınlığında ve 304 kalite paslanmaz çelik malzemeden üretilmiştir (Şekil 3.5).

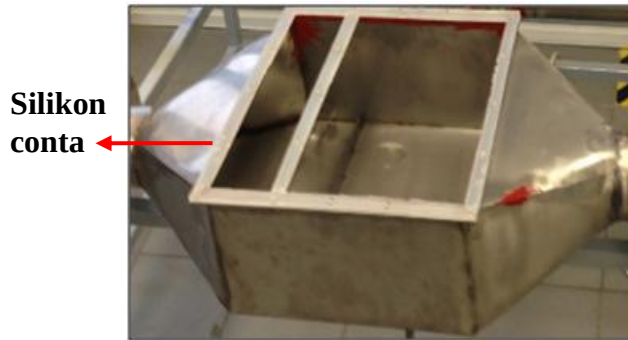


Şekil 3.5 : Kapalı çevrim boru hattı görseli.

➤ *Adsorpsiyon test bölmesi*

Adsorpsiyon test bölmesi 40×40×20 mm boyutlarında paslanmaz çelik malzemeden (3 mm et kalınlığında, 304 SS), silikon conta yardımıyla sızdırmazlık sağlanan kapaklı bir bölme olarak tasarlanmıştır (Şekil 3.6).

Çeşitli fiziksel yapılarıdaki (granül, kumaş vb.) aktif karbonların boru hattından gelen gaz karışımı ile tam kesitten homojen olarak temas edebilmesi için ayrıca üç farklı yatak boyunda (L: 5-10-15 mm) numune bölmeleri tasarlanmıştır.

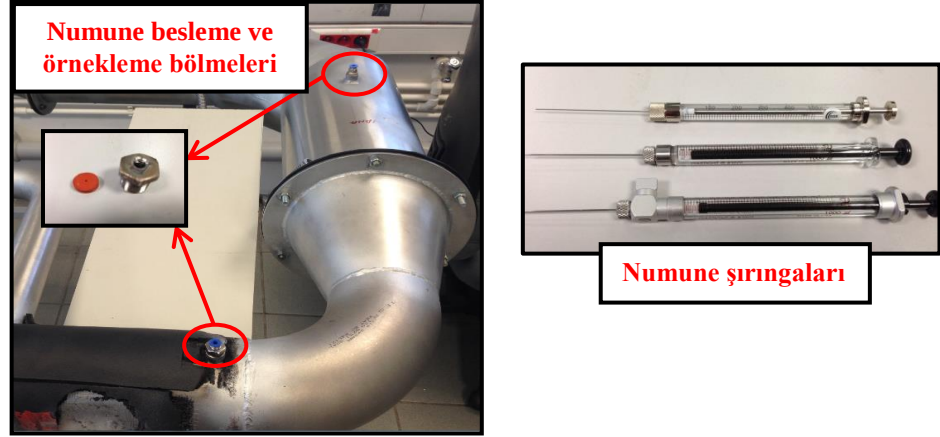


Şekil 3.6 : Adsorpsiyon test bölmesi.

➤ *Numune bölmeleri ve şırıngalar*

Kapalı çevrim deney düzeneğinde, iki adet fan (sabit devirli 24 V DC, EBM Papst) yardımı ile akışın sağlandığı boru hattı üzerinde sentetik hava ortamına, şırıngalar yardımı ile beslenecek olan sıvı numune için bir adet ve test bölmesi çıkışında havanın örneklenmesi için bir adet olmak üzere toplam iki adet örnekleme ve besleme bölmeleri bulunmaktadır. Bu bölmelerin sızdırmazlığı silikon ve teflon karışımı özel contalar ile sağlanmıştır (Şekil 3.7).

Deneyler sırasında ortamdan örneklenen gaz numunesinin gaz kromatografi cihazına aktarımı için sızdırmaz Hamilton marka gaz şırıngaları kullanılmıştır (Şekil 3.7).

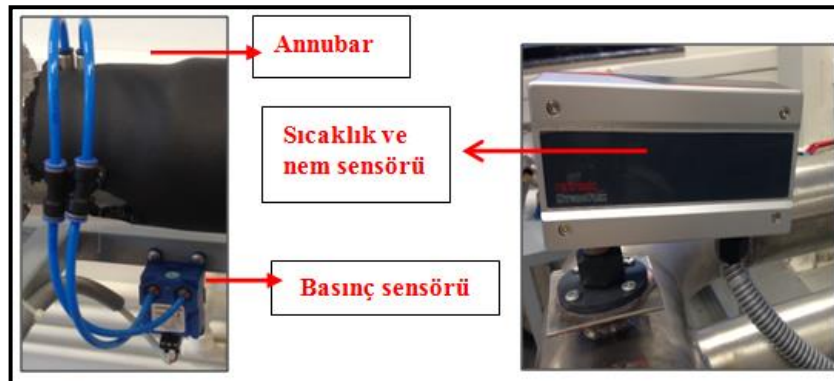


Şekil 3.7 : Numune bölmeleri ve şırıngaları.

➤ Ölçüm cihazları

Boru hattı boyunca hava akış debisinin ölçümü, basınç farkı prensibine dayalı pitot temelli annubar (Ashcroft, HygroFlex HF5) ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.8). Annubar yardımıyla toplam ve statik basınçlar arasında oluşan basınç farkı ölçülerek, bu değerlerden akış hızı hesaplanmıştır. Hacimsel debi doğrudan panel üzerindeki monitörden kaydedilebilmiştir.

Boru hattında, kirletici kimyasal ile karışım havasının adsorpsiyon bölmesine giriş öncesinde, sıcaklık ve nem ölçümünü yapan bir adet sensör (Rotronic) yer almaktadır (Şekil 3.8). Sensörden alınan ölçüm değerleri panel üzerindeki monitörden kaydedilebilmektedir.



Şekil 3.8 : Debi ölçer (annubar), sıcaklık ve nem sensörü.

Bu çalışma kapsamında temin edilen UOB analizör cihazı (RAE, Mini 3000), bir UV lamba ve fotoiyonizasyon detektöründen oluşmaktadır. Bu cihaz, ortamdaki örneklenen gaz içerisinde bulunan toplam uçucu organik bileşikler (UOB) algılayarak, derişim çıktısı (ppm vb.) olarak kaydetmekte ve anlık olarak sonuçları kendi monitöründe izlenebilmektedir (Şekil 3.9).

Cihazın çalışma prensibi: Analiz cihazında kullanılan UV ışık kaynağı sayesinde, örneklenen hava veya gaz içerisindeki kimyasalların pozitif veya negatif olarak iyonlaşarak sistemde yer alan sayıcı bir detektör ile algılanması sağlanır. İyonizasyon, moleküllerin kendi enerjilerinden yeteri kadar yüksek enerjide bulunan UV ışığı adsorplaması ile gerçekleşmektedir. Bu şekilde moleküller geçici olarak elektronlarını kaybederek pozitif olarak şarj olurlar. Fotoiyonizasyon detektör (PID) içeren bu sistemlerde şarj olan parçacıklar bir akım oluşturarak sayaç üzerinde ppm ve ppb mertebelerinde derişim ölçümleri gerçekleşir. Detektörde algılanan iyonlar, sonra orijinal yapılarında tekrar birleşirler, bu şekilde orijinal moleküle zarar vermeden ölçümler gerçekleştirilebilmektedir.



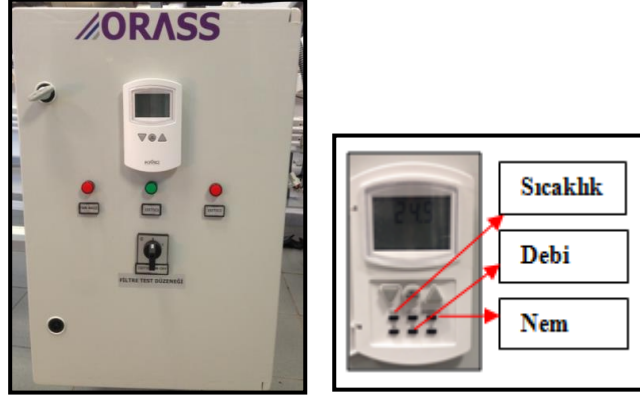
Şekil 3.9 : Taşınabilir uçucu organik bileşik algılayıcı cihaz.

Portatif analizör içerisinde yer alan PID detektör, ortamda bulunan toplam uçucu organik bileşiklerin analizini gerçekleştirmektedir. Ölçümler derişim cinsinden anlık olarak görüntülenebildiği gibi sonuçların tamamını grafik üzerinde veya birim cinsinden görüntülemek de mümkündür. Cihazın kalibrasyonu izobütlen gazı ile gerçekleşmektedir. Analizör fabrika çıkışı olarak izobütlen gazına kalibrasyonlu olarak ayarlanmıştır. Bununla birlikte analizör kütüphanesinde her bir uçucu organik bileşik için bir katsayı bulunmaktadır. Cihaz içerisindeki işlemler menüsünden kullanıcı tarafından istenilen bileşik seçildiğinde, sonuç o bileşik cinsinden görüntülenebilmektedir. Analiz cihazının kalibrasyonları belirli aralıklarla, yine cihaz

ile birlikte temin edilen saf izobütülen gazı ile menüsündeki kalibrasyon fonksiyonu sayesinde otomatik olarak gerçekleştirilmiştir.

➤ *Kontrol ve takip ünitesi*

Sistemdeki hava-toluen karışımının akış debisi, sıcaklık ve nem değerleri PID kontrol sistemine dayalı PLC ünitesi kullanılarak kontrol edilmiştir. Şekil 3.10’ da gösterilen kontrol ve takip ünitesi ile, ısıtıcı ile sıcaklık ve fan kontrolüne bağlı olarak akış debisi kontrol edilebilmektedir. Aynı zamanda, takip ünitesine bağlı sıcaklık ve nem sensörü ile sıcaklık ve bağıl nem değerlerinin anlık olarak izlenebilmesi mümkün olmaktadır. PID kontrol sistemi, istenilen hedef değer ile ölçülen değer arasında oransal, türevsel ve integral olmak üzere üç ayrı parametreyi ayrı ayrı karşılaştırarak hatayı doğrulayıp, sistemi hedef değer aralığında sabitlemektedir. Ancak bu sistem, ısıtıcının ve mevcut radyal fanın sistem sızdırmazlığını koruyamaması dolayısıyla, revize edilmiştir. Deney düzeneği, ısıtıcının devre dışına alınması ve mevcut radyal fanın boru içine yerleştirilen iki adet eksenel fan ile yer değiştirilmesi ile son halini almıştır. Son durumda debi kontrolü aç-kapa kontrolde vanalar ile manuel olarak sağlanmıştır.



Şekil 3.10 : Sistem kontrol ve takip ünitesi.

3.3.1 Gaz kromatografisi cihazı ile analiz

Yapılan çalışmalarda, deney ortamından özel sızdırmaz şırıngalar ile toplanan hava-toluen karışımı örneklerinin, zamana bağlı olarak bileşimindeki değişimin saptanması için gaz kromatografisi cihazı kullanılmıştır. Derişimindeki değişimin kaydedildiği bu deneyler, Şekil 3.11’ de görülen Agilent Technologies-7890A modeli alev iyonizasyon detektörlü (FID) gaz kromatografisi (GC) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.11 : Gaz kromatografisi cihazı.

Gaz kromatografisi cihazında referans kirletici olarak seçilen toluenin analizi için oluşturulan fırın sıcaklık programı (Çizelge 3.2), cihazın özel katalogundan yararlanılarak ve mevcut sistem şartlarına uygun şekilde deneysel olarak geliştirilmiştir.

Çizelge 3.2 : Geliştirilen GC fırın sıcaklık programı.

Toluen GC Sıcaklık Programı		
Sıcaklık programı	Başlangıç sıcaklığı	100 °C
	Artış hızı	10 °C/dk
	Son sıcaklık	150 °C
	Bekleme süresi	5 dk
Split oranı	10:1	
Numune besleme hacmi	20 µL	

3.3.2 Yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü

Aktif karbon numunelerinin malzeme karakterizasyonu amacıyla; gözenek boyut dağılımları, toplam gözenek hacimleri ve yüzey alanlarının tayininde, Şekil 3.12’ de yer alan Micrometrics, ASAP 2420 modeli hacimsel gaz adsorpsiyon cihazı ile analizler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12 : Yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm cihazı.

3.4 Aktif Karbonlar ile Gerçekleştirilen Deneysel Çalışmalar

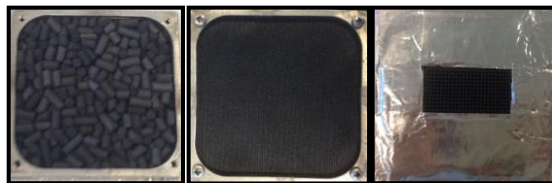
3.4.1 Aktif karbon numuneleri

Ticari olarak üreticilerden temin edilen aktif karbon numuneler,

- Yapısal form: Pelet, granül, kumaş ve honeycomb şekillerinde
- Hammadde: Kömür, hindistan cevizi kabuğu ve yapay ipek
- Yüzey alanları: 800-1500 m²/g

özelliklerine sahip olarak seçilmiş ve bu parametrelerin deney koşullarına etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan ve farklı firmalardan temin edilen aktif karbon numunelerin özellikleri Çizelge 3.3’ de özetlenmiştir.

Ticari olarak temin edilen ve farklı yapısal şekillere sahip olan aktif karbonlar, deney düzeneği içerisinde gaz karışımının homojen olarak yüzey alanlarına temas edebilmesi için çerçeveli ve metal elekten oluşan kaset yapılar içerisine yerleştirilmişlerdir. Kasetlerin içerisine yerleştirilen numuneler, Şekil 3.13’ de görülmektedir. Farklı yapılarıdaki bu aktif karbon numuneler, her bir deney için 3-4 gr ağırlığında 3 dijitli hassas terazi ile tartılarak hazırlanmıştır.



Şekil 3.13 : Farklı yapısal şekillere sahip aktif karbon numunelerin kasetler içerisindeki yerleşimleri (pelet, kumaş, honeycomb).

Çizelge 3.3 : Kullanılan aktif karbon numunelerin özellikleri.

Numune Adı	Aktif Karbon Üretici Firma ve Ticari Kodları	Hammadde	Yapısal Şekil	Aktivasyon Türü	Yüzey Alanı (m²/g)¹
Pelet-800	Donau-K47F	Bitümlü kömür	Pelet	Buhar	800
Pelet-1100	Donau-K42	Kömür	Pelet	Buhar	1100
Pelet-1200	Donau- K40	Kömür	Pelet	Buhar	1200
Granül-850	Carbotech-8x30	Kömür	Granül	Buhar	850
Granül-1350	CPL-VN5 8x16	Hindistan cevizi kabuğu	Granül	Buhar	1350
Honeycomb	Schinco Actec	Hindistan cevizi kabuğu	Honeycomb	Buhar	1000
Kumas-1500	Calgon Carbon-Zorflex	Viskoz yapay ipek	Kumaş	Buhar	1500

¹ Üretici firmalardan temin edilmiştir.

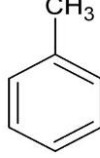
3.4.2 Toluen özellikleri

Aktif karbon numunelerinin, adsorpsiyon performanslarının ölçüm ve kıyaslanması amacıyla belirlenen süre sonunda hedef kirleticinin derişimindeki azalma esas alınmıştır. Buna göre yapılan araştırmalar sonucunda, önceki çalışmalar ve ASTM-D5160 – 95 ile ASHRAE 145.2-1 standartları da referans alınarak uçucu organik bileşiklerden toluen referans kirletici olarak belirlenmiştir.

Toluen; düşük molekül ağırlığına sahip aromatik bir bileşen olup genellikle yapıştırıcılarda, duvar kâğıtları ve boyalarda, dolgu malzemelerinde, yer döşemelerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Suda çözünürlüğü oldukça düşük olup, en iyi çözücü bileşeni aseton olarak bilinmektedir. İnsan sağlığı açısından incelendiğinde ise, düşük seviyelerde dahi ortamdan solunması halinde merkezi sinir sisteminde narkotik etki göstermekte ve ağırlıklı olarak baş ağrısına yol açmaktadır (EPA, 2013).

Ticari olarak temin edilen toluen özellikleri (MERCK, GC saflığında) Çizelge 3.4’ de gösterilmektedir.

Çizelge 3.4 : Ticari tolueenin özellikleri ¹

Toluen (C₇H₈)	
Yapısal şekli	
Polarite	2.4
Moleküler Ağırlığı (g/mol)	92.14
Yoğunluk (g/cm³- 20 °C)	0,876
Buhar Basıncı	22
Kaynama Noktası (°C)	110.6

¹ Merck firması MSDS bilgilerinden alınmıştır

3.4.3 Deney düzeneğinin özelliklerinin belirlenmesine yönelik ön deneyler

Aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon performanslarının değerlendirilmesi için tasarlanan deney düzeneğinin öncelikle karakteristik özellikleri belirlenmiştir. Bu amaçla; optimum deney sürelerinin belirlenmesi, kalibrasyonların gerçekleştirilmesi ve bir deney akışının oluşturulması için ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

3.4.3.1 Adsorpsiyon sürelerinin belirlenmesi

Sisteme beslenen tolueenin aktif karbon numunesi ile temas etmeden by-pass hattında sentetik hava ile karışarak homojen bir karışım haline gelmesi ve sabit denge sıcaklığına ulaşması için belirli bir süre geçmesi gerekmektedir. Bu sürenin belirlenebilmesi için gerçekleştirilen deneylerde başlangıç anında ve 30 dakika aralıklarla sistemden alınan numunelerin gaz kromatografisi ile analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, sistemden alınan gaz ölçüm değerlerinin yaklaşık 30 dakika sonunda denge değerlerine ulaştığı görülmektedir. Sıcaklık ve nem değerleri hat üzerinde yer alan sensörler ile ölçülerek, aynı süre sonunda ortam sıcaklığında (27-30 °C) ve %10-15 bağıl nem değerinde sabitlendiği görülmüştür. Bu süre sonunda gaz karışımının adsorpsiyon deneyleri için hazır duruma geldiği belirlenmiştir. Benzer deneyler sıcaklık, fan debisi ve başlangıç

toluen derişiminin etkisinin incelenmesi için tekrar edilmiştir. Optimum süre için deneyler, ortam sıcaklığı ve 40 °C sıcaklıkta, 10-40 L/s debi aralıklarında, 50-1000 ppm başlangıç derişimleri için üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Ön deneylerde kullanılmak üzere seçilen mevcut aktif karbonlar arasında BET yüzey alanı değerleri arasında en düşük değere sahip olan Pelet-800 (800 m²/g) numunesi seçilmiştir. Bu deneylere göre, Pelet-800 numunesi ile farklı başlangıç derişimlerinde beslenen toluen ile ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu ön deneyler sırasında, yüksek derişim değerlerinde başlangıçta ve 240 dakika toplam deney süresi boyunca 30 dakika aralıklara alınan örnekler gaz kromatografisi cihazı ile analiz edilmiştir. Üç tekrarlı olarak gerçekleştirilen bu deneylerden elde edilen sonuçlara göre, aktif karbon numunesinin doygunluk değerine ulaşma süreleri belirlenmiş ve diğer aktif karbon numuneleri için de bu süre uygulanmıştır.

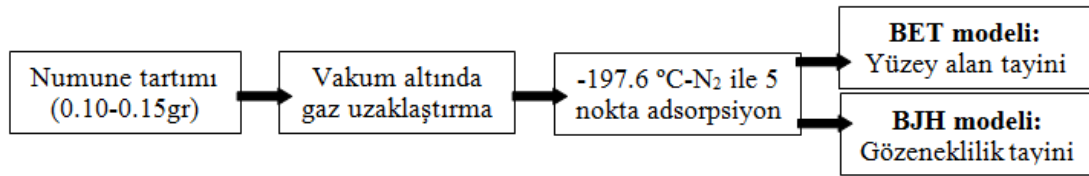
3.4.3.2 Gaz kromatografisinin kalibrasyon deneyleri

Adsorpsiyon deneylerinde, toluenin zamana bağlı olarak derişimindeki azalmanın gözlemlenmesi için gaz kromatografisi (GC) cihazı kullanılmıştır. GC ile elde edilen kromatogramların altında kalan alan değerler, bu derişimdeki azalmayı gözlemlemek için referans değerler olarak kabul edilmiştir. Bu alanların değerlendirilmesi, yani deney sistemine göre derişim cinsinden ifade edilmesi için, ön kalibrasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde kapalı çevrim sistemden, başlangıç derişimi bilinen uçucu organik bileşik (toluen) ile hava karışımından 30 dakika aralıklarla alınan örnekler GC ile analiz edilmiştir. Farklı derişimler için tekrarlanan bu deneyler sonucunda, kromatogram altında kalan alan ile bilinen derişim değerleri arasında bir ilişki kurulmuştur. Altı nokta kalibrasyon prensibine göre belirlenen derişim aralığındaki, altı farklı derişim değerleri (1000-750-500-250-100-50 ppm) için üç tekrarlı olarak gerçekleştirilen bu deneyler sonucunda bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrisinden yola çıkarak derişim ve kromatogram alanları arasındaki bağlantıyı gösteren bir model denklem oluşturulmuştur. Adsorpsiyon deneyleri sırasında belirlenen zaman aralıklarında sistemden alınan uçucu organik bileşik ve hava karışım örneğinin derişimi bu model denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

3.4.4 BET yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm

Hızlandırılmış Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Ölçüm Cihazı ile azot gazı kullanılarak numunelerin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları saptanmıştır. Deneyler sırasında gerekli olan numune miktarı 0.1-0.15 gr aralığında hassas tartım alınarak, nem ve gözeneklerindeki gaz miktarına bağlı olarak belirlenen süre (yaklaşık bir gün) boyunca vakum altında gaz uzaklaştırma (degas) işlemine tabi tutulmuştur. Ardından sıvı azot gazı ile muamele edilmek üzere adsorpsiyon bölmesine alınan vakumlu haznedeki numuneler yüzey alanları ve gözenek hacimlerinin tayinleri için -195.7°C’ de 0-1 kısmi basınç aralığında N₂ kullanılarak adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi elde edilmiştir.

Numunelerin yüzey alanları BET denkleminde yararlanılarak hesaplanmıştır. Ticari olarak temin edilen aktif karbon numuneleri, toluen adsorpsiyonu göz önünde bulundurularak, mikro ve mezo gözenekli yapılar olarak tercih edilmiştir. Bu numuneler için yapılarındaki toplam gözenek hacimleri ve gözenek dağılımları ise IUPAC standartlarına göre 2-50 nm gözenek boyut aralığına sahip aktif karbonlar için azot ortamında Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) yöntemi referans alınarak ölçümleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14 : Yüzey alanı ve gözeneklilik ölçüm deney akışı.

3.4.5 Çalışma koşulları

Farklı özelliklere sahip aktif karbonlar, özgül yüzey alanları ile yapısal şekilleri ve toluen derişiminin adsorpsiyon performanslarına olan etkilerini incelemek amacıyla adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, 27±3 °C ortam sıcaklığında ve %10-15 bağıl nem ortamında sabit fan debisinde her bir aktif karbon numunesi için testler üç defa tekrarlanmıştır.

National Institute Occupational Health And Safety (NIOHS) tarafından belirlenen yaşama fonksiyonları ve sağlık için tehlike sınırı olarak belirlenen toluen derişimi ve daha önceki yapılan çalışmalar da referans alınarak bu çalışma için toluen derişimi 500 ppm olarak belirlenmiştir (Balanay vd., 2011; Bolourani, 2008). ASTM D5160 –

95 standardına göre ise, farklı deney parametrelerinin adsorpsiyon performansına etkilerinin incelenebilmesi için hızlandırılmış deneylerde 1000 ppm tolüen derişimi kullanılması öngörölmüştür. Sonuç olarak, derişim etkilerinin incelendiğı 500 ppm ve deney sistemimizdeki ölçüm hassasiyeti de temel alınarak 1000 ppm tolüen derişimleri çalışma koşulları olarak belirlenmiştir.

Aktif karbon tolüen adsorpsiyon performanslarının belirlenmesi için gerçekleştirilen bu deneysel çalışmada; aktif karbon yapıları, özgül yüzey alanı, tolüen başlangıç derişimi ve zaman değışken parametreler olarak belirlenmiştir. Bu değışkenlerin adsorpsiyon performanslarına etkileri araştırılmıştır. Çizelge 3.5’ de gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde kullanılan aktif karbonlar ve deney parametrelerinin özet bilgileri yer almaktadır.

Çizelge 3.5 : Deneylerde kullanılan aktif karbonlar ve deney parametreleri.

Deney No	AC Numune	Deney Koşulları				
		Başlangıç Derişimi (ppm)	AC Miktarı (gr)	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)	Debi (l/s)
1	Granül-850	1000	4.009	240	27.96	3.12
2	Granül-850	1000	4.004	240	30.41	2.88
3	Granül-850	500	4.073	120	31.24	4.84
4	Granül-850	500	4.030	120	31.02	3.50
5	Granül-1350	1000	2.801	120	30.56	3.44
6	Granül-1350	1000	2.820	240	28.13	4.17
7	Granül-1350	1000	2.850	240	27.80	3.77
8	Granül-1350	500	2.886	120	30.20	2.26
9	Granül-1350	500	2.853	120	27.80	1.68
10	Pelet-800	1000	3.067	240	27.74	8.55
11	Pelet-800	1000	3.058	240	30.39	8.59
12	Pelet-800	1000	3.058	240	28.87	8.33
13	Pelet-800	1000	3.059	90	29.07	8.60
14	Pelet-800	500	3.045	120	28.96	8.04
15	Pelet-800	500	3.164	120	30.26	7.50
16	Pelet-1100	1000	3.005	240	30.32	6.75
17	Pelet-1100	1000	2.985	240	28.84	6.5
18	Pelet-1200	1000	2.999	240	30.08	7.63
19	Pelet-1200	1000	2.988	240	28.39	7.06
20	Pelet-1200	500	2.964	120	30.96	7.00
21	Pelet-1200	500	2.944	120	29.30	7.52
22	Honeycomb-1000	1000	4.042	240	30.29	9.33
23	Honeycomb-1000	1000	4.038	240	29.60	8.62
24	Honeycomb-1000	500	4.017	120	29.78	11.78
25	Honeycomb-1000	500	3.923	120	29.08	10.36
26	Kumaş-1500	1000	3.371	240	31.70	6.40
27	Kumaş-1500	1000	3.107	240	28.62	7.40
28	Kumaş-1500	500	3.224	120	30.04	9.04
29	Kumaş-1500	500	3.780	120	30.96	8.50

3.4.6 Adsorpsiyon veriminin hesaplanması

Gerçekleştirilen bu çalışmada, aktif karbonların deneysel verilerden elde edilen sonuçlara göre performanslarının değerlendirilmesi için verim hesaplamaları yapılmıştır. Adsorpsiyon verimleri doğrudan başlangıç anında sisteme beslenen toluen derişimi ve belirli zaman aralıklarında ve toplam verim için belirlenen süre sonunda sistemden toplanan gaz örneğindeki toluen derişimi temel alınarak hesaplanmıştır (Lee vd., 2006; Bolourani, 2008). Toluen derişimindeki bu değişim temel alınarak, başlangıç ve herhangi bir çıkış anında toluen derişiminin oranı olarak verim denklemi (3.1) elde edilmiştir:

$$\delta = \left[1 - \frac{C_{\text{çıkış}}}{C_{\text{giriş}}} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

δ : verim (%)

$C_{\text{giriş}}$: başlangıç anında sisteme beslenen toluen derişimi (ppm)

$C_{\text{çıkış}}$: herhangi bir zamanda sistemden alınan gaz örneği içerisindeki toluen derişimi (ppm)

Adsorpsiyon deneyleri sonunda elde edilen verim değerleri ile farklı özelliklere sahip aktif karbonların performansları kıyaslanmıştır. Ayrıca, deneysel sonuçların değerlendirilmesinde, adsorpsiyon deneyleri için belirlenen deney süreleri içerisinde %50 ve %80 verim değerlerine ulaşma zamanları karşılaştırılarak, aktif karbon performansları incelenmiştir. Benzer şekilde, ASTM D5160 – 95 standardında önerildiği üzere Lee vd. (2006), Bolouardi (2008) ve Balanay vd. (2011) de çalışmalarında aktif karbon performanslarının karşılaştırılması amacıyla da sabit verim değerleri yöntemini kullanmışlardır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu bölümde, farklı özelliklere sahip aktif karbonların toluen adsorpsiyonunun incelenmesi amacıyla oluşturulan deney düzeneğinde yapılan çalışmaların sonuç ve değerlendirmeleri yer almaktadır. Seçilmiş olan aktif karbon numunelerinin; özgül yüzey alanları ve yapısal şekilleri ile başlangıç toluen derişiminin adsorpsiyon performanslarına etkileri incelenmiştir.

4.1 BET Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Ölçümlerinin Sonuçları

Malzeme karakterizasyonu amacıyla aktif karbon numunelerinin gözenek boyut dağılımları, toplam gözenek hacimleri ve yüzey alanlarının tayininde Yüzey Alanı ve Gözeneklilik Ölçüm cihazı ile analizleri gerçekleştirilmiştir. N₂ gazı kullanılarak gerçekleştirilen bu çalışmalarda; aktif karbon numunelerin yüzey alanları tayini BET modeli, gözeneklilik tayini BJH modeli kullanılarak hesaplanmıştır. Numunelerin temin edilen üretici firmalar tarafından beyan edilen özgül yüzey alanları ile ölçümler sonucunda elde edilen yüzey alanları ve gözeneklilik özellikleri Çizelge 4.1' de yer almaktadır.

Çizelge 4.1 : Aktif karbonların yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri.

Aktif Karbon	Yüzey Alanı (m ² /g) (Üretici)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi ¹ (cm ³ /g)	Gözenek Boyutu-BET (nm)
Granül-850	850	893.0	0.188	2.023
Granül-1350	1350	1071.0	0.499	1.611
Pelet-800	800	755.5	0.085	1.550
Pelet-1100	1100	1178.6	0.419	1.108
Pelet-1200	1200	1284.3	0.394	1.066
Honeycomb-1000	1000	429.8	0.124	4.142

¹: BJH yöntemi esas alınmıştır.

Elde edilen deney sonuçlarına göre, granül ve pelet yapılarındaki aktif karbonlar için üretici firmaların beyan ettikleri BET değerlerine yakın değerler ölçülmüştür. Ancak, honeycomb (petek) yapısında işlenmiş halde bulunan aktif karbon kesitinden alınan

örnek ile elde edilen deneysel sonuçlar ile firmanın bildirdiği değer arasında %57' lik bir fark olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeninin, firmanın hammadde bazında bildirdiği özgül yüzey alanı değerinin, şekillendirme sonrasında, çeşitli yapıştırıcılar ve basınç etkisi altında gözeneklere zarar verilmesi sonucunda tıkanmalara neden olabileceği tahmin edilmektedir.

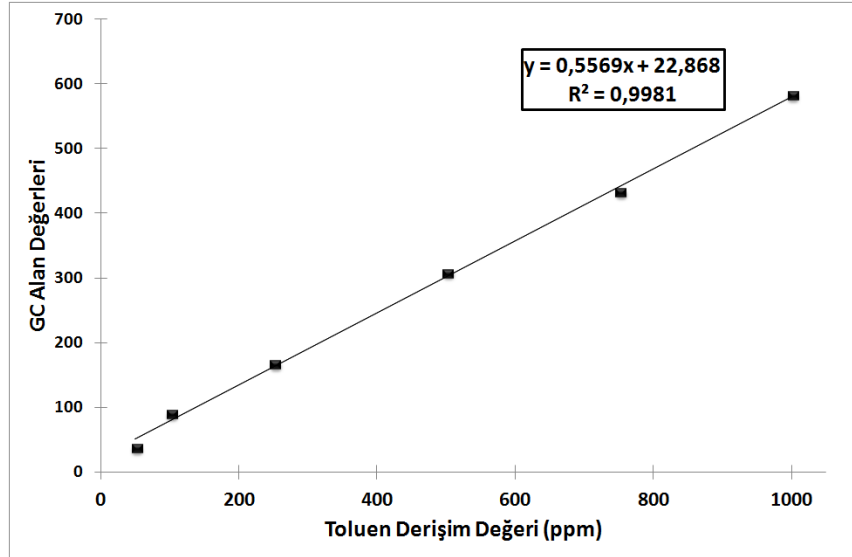
Aktif karbonların gözeneklerin hacmi, mevcut kapasitelerinin kullanılabilirliğini belirleyen önemli bir faktördür. Aktif karbon yapısındaki gözenek hacimleri, en fazla mikro gözeneklerin varlığından etkilenmektedir. Buna göre, mikro gözenek dallanması fazla olan, yani gözenek hacmi yüksek olan aktif karbonun, aktif karbon kapasitesinin de yüksek olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

4.2 Gaz Kromatografisi ile Kalibrasyon Deneylerinin Sonuçları

Gaz kromatografisi ile gerçekleştirilen analizlerin kromatogram sonuçlarının derişim cinsinden ifade edilmesi amacıyla, 6 farklı toluen derişimi için yapılan ön deneyler sonucunda bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Deney düzeneğinde, 50-1000 ppm aralığındaki bilinen başlangıç toluen derişimleri için 240 dakika boyunca sistemden toplanan gaz örneklerinin ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan kalibrasyon eğrisinin grafiği Şekil 4.1' de görülmektedir. Aktif karbon bulunmayan sistemden alınan örneklerin gaz kromatografisi ile yapılan analizlerinde, 50-1000 ppm derişim değerleri için standart sapma değerleri 10-0.5 aralığında hesaplanmıştır. Belirli aralıklara gerçekleştirilen sistemdeki kaçak kontrolü ve sistemin kararlılığı da bu deneylerin tekrar edilmesi ile doğrulanmıştır.

Gaz fazdaki toluen derişiminin hesaplanabilmesi için hazırlanan kalibrasyon eğrisi esas alınarak, toluen derişimi ve kromatogramların alanları arasındaki bağlantıyı gösteren bir model denklem (4.1) oluşturulmuştur. Elde edilen bu model denklemin R^2 değeri 0.99 olarak hesaplanmıştır. Bu model denklem kullanılarak sistemden belirli süreler sonunda toplanan gaz örneğindeki toluen derişimleri hesaplanmıştır.

$$\text{Toluen derişimi (ppm)} = 0.5569 \times \text{GC alan değeri} + 22.868 \quad R^2 = 0.9981 \quad (4.1)$$

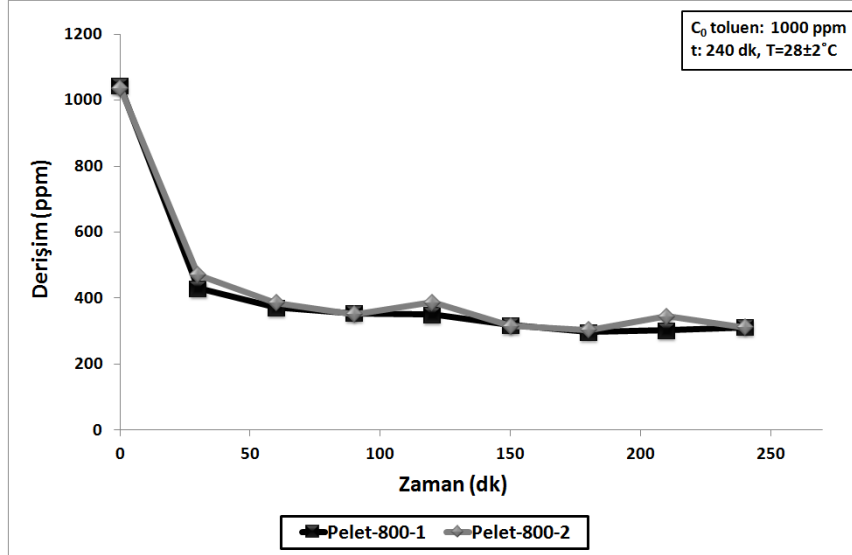


Şekil 4.1 : Gaz fazdaki toluen derişiminin hesaplanması için hazırlanan kalibrasyon eğrisi.

Aynı koşullar altında, sentetik hava karışımının yüksek toluen derişimlerinde homojen bir karışım oluşturup oluşturmadığını kontrol etmek amacıyla, 5000 ve 10000 ppm gibi yüksek toluen derişimlerinde deneyler tekrar edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yüksek derişim değerlerinde de toluenin hava içerisinde buharlaşarak denge değerine ulaştığı belirlenmiştir. Ayrıca, oluşturulan model denklem ve ekstrapolasyon uygulanmasıyla, gaz kromatografisi cihazından alınan sonuçlar bu yüksek toluen derişim değerleri için de doğrulanmıştır.

➤ *Tekrar Edilebilirlik Testi*

En az iki tekrarlı olmak üzere aktif karbon numuneleri ile gerçekleştirilen toluen adsorpsiyon deneylerinde elde edilen sonuçların ortalamaları alınarak değerlendirilmiştir. Pelet-800 aktif karbon örneği kullanılarak, 1000 ppm başlangıç toluen derişimde 240 dakika süreyle gerçekleştirilen tekrarlı adsorpsiyon deneylerinin sonuçları Şekil 4.2’de görölmektedir. Her bir aktif karbon numunesi için gerçekleştirilen deneylerin kendi içerisinde tekrar edilebilir olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.2 : Pelet-800 aktif karbon numunesinin tekrarlı adsorpsiyon sonuçları.

4.3 Yüzey Alanının Aktif Karbon Adsorpsiyon Performansına Etkisi

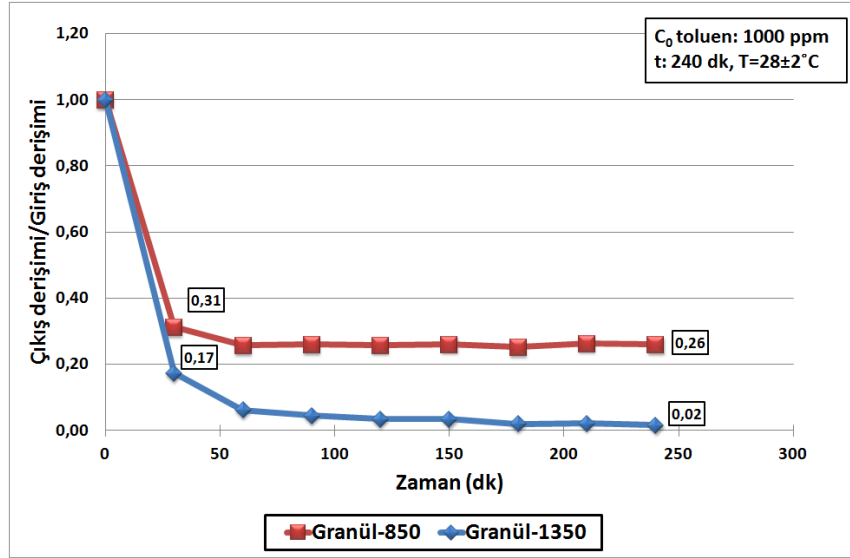
➤ Granül (850-1350 m²/g)- (1000 ppm-240 dk)

Farklı özgül yüzey alanlarına ve hammadde özelliklerine sahip granül aktif karbon numunelerinin yüksek derişim değerlerinde toluen (~1000 ppm) kullanılarak, 240 dakika süresince gerçekleştirilen deneylerden elde edilen adsorpsiyon eğrileri Şekil 4.3' de sunulmuştur. Deneyler, 27±3 °C sıcaklık ve %5-10 bağıl nem koşullarında gerçekleştirilmiştir. Aynı tanecik boyutuna sahip granül aktif karbonlar kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda, yüzey alanı daha büyük (1350 m²/g) olan aktif karbon numunesinin tolueni adsorplamada daha etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

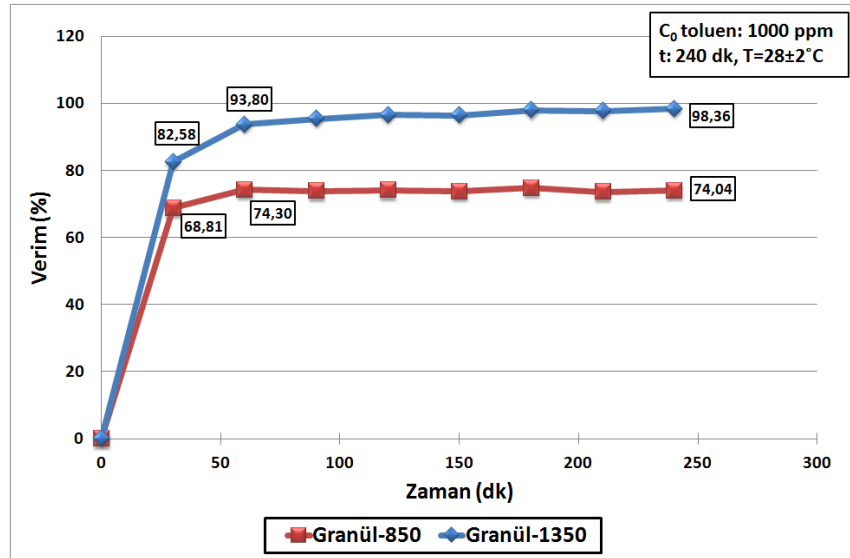
Lee vd. (2006) dinamik-kapalı çevrim deneysel yöntem ile farklı özgül yüzey alanlarına sahip aktif karbon kumaşlar (143 m²/g ve 1800 m²/g) ile gerçekleştirdikleri çalışmalarda, daha yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun toluen adsorpsiyon performanslarının çok daha yüksek olduğu sonucuna varmışlardır.

Granül yapıdaki farklı özgül yüzey alanlarına sahip aktif karbon numuneleri için elde edilen adsorpsiyon verimleri ve derişim oranları için oluşturulan eğriler Şekil 4.3' de sunulmuştur. Bu kriterlere göre, granül-1350 aktif karbon numunesinin 30 dakika içerisinde %80'lik adsorpsiyon verimini aştığı (%82.58) ve deney sonunda da %98 toplam verim elde edilerek toluen miktarının, tamamına yakını adsorbe ettiği gözlenmiştir. Granül-850 numunesi için ise, 30. dakika sonunda %68.81'lik adsorpsiyon verimi elde edilirken, 60. dakika sonunda %74'lük adsorpsiyon verimine

ulaşılmıştır. 60. dakikadan sonra, deney sonuna (240 dk) kadar adsorpsiyon verimi sabit kalan bu aktif karbon numunesi için 60. dakikada doygunluğa ulaştığı belirlenmiştir (Şekil 4.3). Granül-1350 numunesi için ise, 30. dakika sonunda elde edilen %82’lik adsorpsiyon verim değerinin artmaya devam ettiği; ancak, artış hızının 60. dakikadan itibaren düştüğü gözlenmiştir. Yalnız yüzey alanın değişken parametre olarak belirlendiği sistemlerde, aktif karbonun özgül yüzey alanın artması ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı belirtilmiştir (Balanay vd., 2011).



(a)



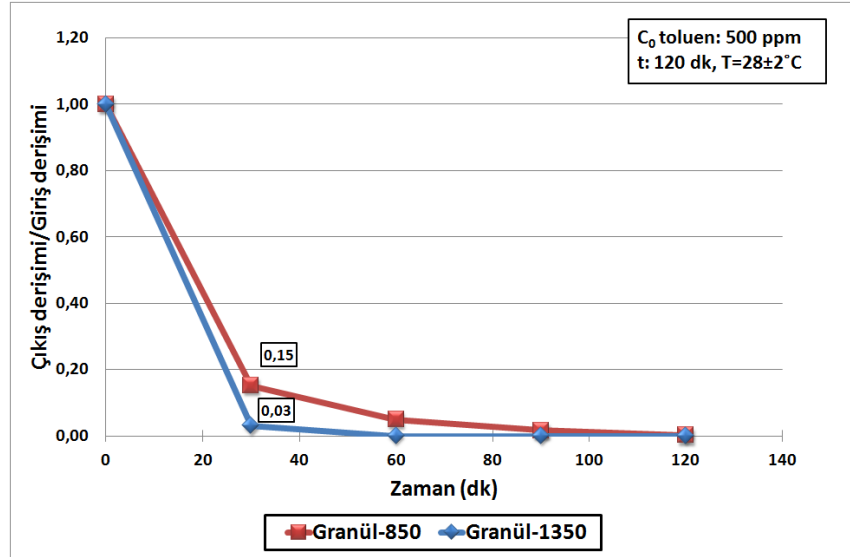
(b)

Şekil 4.3 : Farklı yüzey alanlarına sahip granül yapıdaki aktif karbonların toluen adsorpsiyon a) çıkış/giriş derişimi ile b) verim eğrileri (1000 ppm).

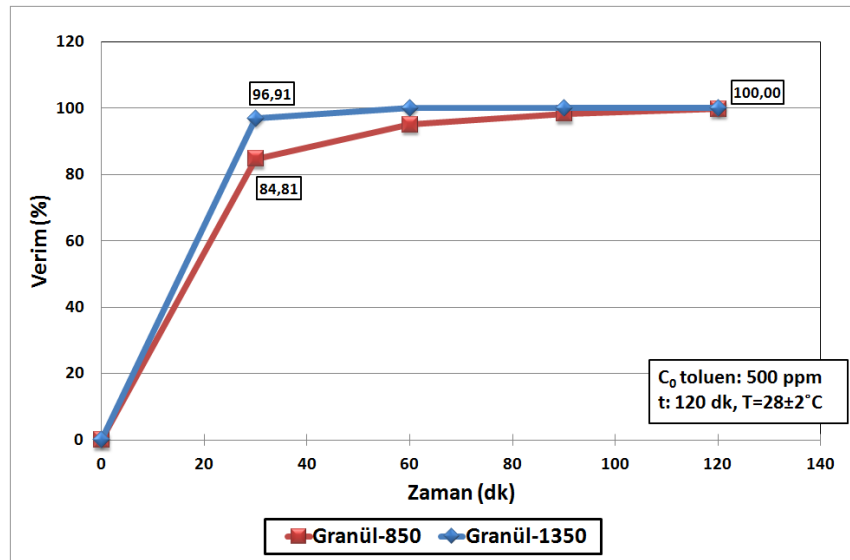
Granül aktif karbonlar ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonucunda, aktif karbonların kullanılabilir etkin gözenek alanları (BET yüzey alanı) ve mikro gözenek hacimlerinin farklılıklarından doğan performans ölçümleri ortaya konmuştur. Daha yüksek mikro gözenek hacmine ve özgül yüzey alanına sahip aktif karbon numunesinin, toluen adsorpsiyon etkinliğinin daha iyi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, aktif karbonların hammadde özelliklerinin de dolaylı olarak adsorpsiyon performanslarını etkilediği belirlenmiştir. Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbonlar (granül-1350), daha yumuşak bir yapıya sahip olup, mikro gözenekleri daha gelişkindir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006). Granül-850 örneğinde olduğu gibi, bitümlü kömürden elde edilen aktif karbonlar ise, daha sert bir yapıya sahiptirler. Bu tip aktif karbonlar için, üretim yöntemlerine bağlı olarak gözenek gelişimleri diğer hammaddelerde olduğu kadar iyi değildir. Özgül yüzey alanı $1350 \text{ m}^2/\text{g}$ olan granül aktif karbon yapısının adsorpsiyon veriminin daha yüksek olması, mikro gözeneklerinin gelişmiş yapısı ile de açıklanabilmektedir. Sonuç olarak, gelişkin mikro gözenek yapısına, yani daha yüksek özgül yüzey alanına sahip aktif karbonlarda daha fazla toluen bu bölgelerde adsorbe olduğundan adsorpsiyon verimi de artmaktadır.

➤ *Granül (850-1350 m^2/g)- (500 ppm-120 dk)*

Düşük toluen derişimlerinde (500ppm), granül-1350 ve granül-850 aktif karbon numuneleri ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen adsorpsiyon verimleri ve derişim oranları için oluşturulan eğriler Şekil 4.4' de görölmektedir. Her iki aktif karbon numunesi için de ilk 30 dakika içersinde %80'lik adsorpsiyon veriminin aşıldığı belirlenmiştir. 120 dakika toplam deney sonunda, her iki numunenin de ortamdaki tolueini etkin olarak uzaklaştırdığı görölmüştür. Ancak, granül-1350 aktif karbon numunesinin 60 dakika sonunda tolueinin tamamını uzaklaştırdığı görölürken; granül-850 için bu süre 90-120 dakika aralığında tespit edilmiştir. Yüksek toluen besleme derişimlerinde, aktif karbonlar numuneleri ilk 30 dakikalık deney süresinde toluen uzaklaştırma etkinliklerinin oranı granül-1350/granül-850 için 0.54 iken, düşük derişimlerde ise 0.2 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda, düşük derişimlerde aktif karbonların yüzey alanlarının adsorpsiyon verimine olan etkisinin daha zayıf olduğu sonucuna varılabilir.



(a)

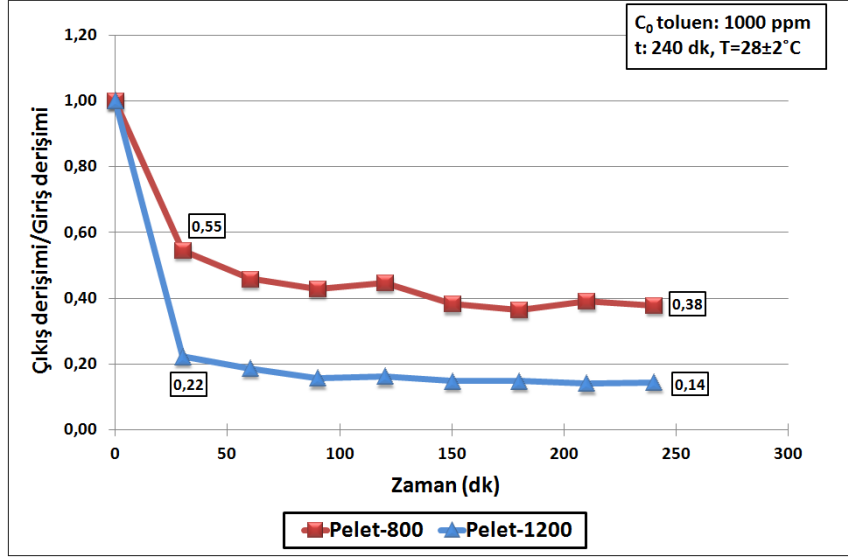


(b)

Şekil 4.4 : Farklı yüzey alanlarına sahip granül yapıdaki aktif karbonların toluen adsorpsiyon a) çıkış/giriş derişimi ile b) verim eğrileri (500 ppm).

➤ *Pelet (800-1100-1200 m²/g)- (1000 ppm-240 dk)*

Atif karbon yüzey alanının, pelet yapıdaki aktif karbon performanslarına etkilerinin incelenmesi amacıyla pelet-800 ve pelet-1200 numuneleri ile 1000 ppm toluen başlangıç derişiminde gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen derişim-zaman ilişkisini gösteren eğriler Şekil 4.5' de görülmektedir. Silindirik yapıdaki pelet çapları standart 4 mm olan aktif karbon numuneleri ile yapılan deneylerde hava-toluen karışımının akış hızı, her bir deneyin kendi içerisinde sabit olmak üzere 6-8.5 l/s aralığında ölçülmüştür (Çizelge 3.5).

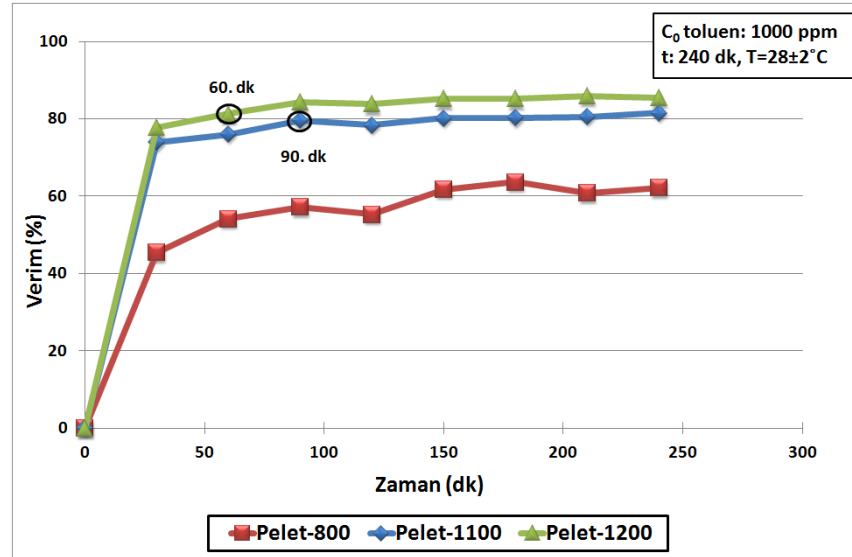


Şekil 4.5 : Farklı yüzey alanlarına sahip pelet yapıdaki aktif karbonların toluen adsorpsiyon eğrileri (1000 ppm).

Toplam 240 dakikalık adsorpsiyon deneyleri sonunda, pelet-1200 (BET yüzey alanı: 1200 m²/g) aktif karbon numunesinin ortamdaki tolueni daha etkin olarak uzaklaştırdığı tespit edilmiştir. Toluenin, hava ortamındaki derişiminin azalması ile aktif karbonun mikro gözeneklerinde birikimi gerçekleşirken; belirli bir süre sonunda doygunluğa ulaşan bu gözeneklere adsorbe olan toluen miktarının düştüğü belirlenmiştir. Çok düşük derişim değerlerinde yapılan çalışmalarda, adsorpsiyon hızındaki azalmaya bağlı olarak, toluen derişimindeki değişimin gözlenebilmesi için çok uzun süreler gerektiği yapılan önceki çalışmalarda belirlenmiştir (Yao vd., 2008; Bolourani, 2008). Bu nedenle, adsorpsiyon süresi olarak belirlenen en fazla 240 dakika sonrasında, aktif karbonun gözeneklerinin doygunluk seviyesine ulaştığı kabul edilmiştir. Zamana karşı çıkış derişimi/giriş derişimi olarak incelenen sonuçlarda, toplam deney süresi sonunda her iki aktif karbon numunesi için de toluen çıkış derişiminin sabitlendiği ve aktif karbonların doygunluk noktasına ulaştığı belirlenmiştir (Şekil 4.5).

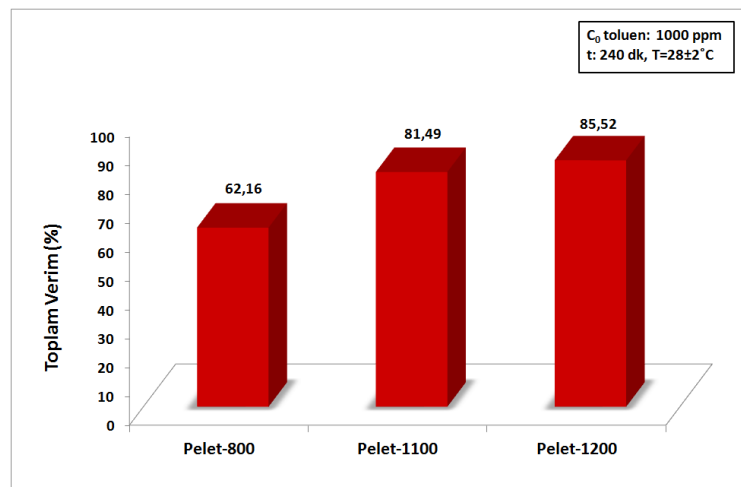
Farklı yüzey alanlarının, aktif karbon performanslarına etkilerini araştırmak üzere gerçekleştirilen bu deneylerde, aktif karbon özgül yüzey alanları ile adsorpsiyon verimi arasındaki ilişkinin varlığı araştırılmıştır. Aynı deneysel koşullarda, 1100 m²/g özgül yüzey alanına sahip pelet aktif karbon ile adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.6' da paylaşılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, Pelet-1200 aktif karbonu için %80'lik adsorpsiyon verimine 60. dakikada ulaşıldığı tespit edilmiştir. Ancak, belirlenen süre sonunda toplam adsorpsiyon verimleri

arasında pelet-1200 numunesi ile çok az bir fark olmasına karşın, pelet-1100 aktif karbonu için %80'lik adsorpsiyon verimine 90. dakikada ulaşıldığı belirlenmiştir. Pelet-800 numunesi ile toplam deney süresi sonunda dahi, belirlenen %80'lik denge adsorpsiyonuna ulaşamadığı belirlenmiştir. (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 : Farklı yüzey alanlarına sahip pelet yapıdaki aktif karbonların tolüen adsorpsiyon verimleri (1000 ppm).

Temin edilen pelet-1200 ile pelet-800 aktif karbon numuneleri için deneyler sonunda elde edilen toplam adsorpsiyon verimleri kıyaslandığında, daha yüksek yüzey alanına sahip pelet-1200 numunesi için %27 daha yüksek bir adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Pelet-1100 ve pelet-1200 numuneleri karşılaştırıldığında ise, %4.71'lik bir farkla yüzey alanları arasındaki yakın farkın, adsorpsiyon verimlerini de bu ölçüde etkilediği tespit edilmiştir (Şekil 4.7).

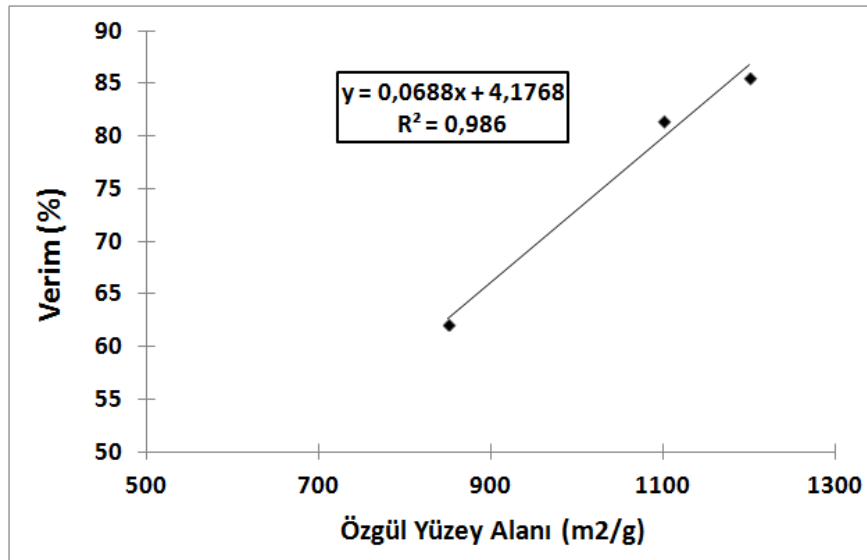


Şekil 4.7 : Farklı yüzey alanlarına sahip pelet yapıdaki aktif karbonların toplam tolüen adsorpsiyon verimleri (1000 ppm).

Balanay vd. (2011), statik kapalı-çevrim deneysel yöntemini uygulayarak, farklı yüzey alanlarına sahip granül ve kumaş yapıdaki aktif karbonlar (dokumasız ve dokuma kumaş) için, referans bileşik olarak toluen kullanılarak, adsorpsiyon kapasitesi deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Deneyler sonucunda, kumaş türünden bağımsız olarak yüzey alanının artması ile aktif karbon adsorpsiyon kapasitesinin arttığını belirlemişlerdir. Özgül yüzey alanı 1800 m²/g olan aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin, 1000 m²/g olan aktif karbon kumaşa göre %25 daha yüksek olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca yapılan çalışmalarda, yüzey alanı ve organik bileşiklerin adsorpsiyon kapasitesi arasında lineer bir ilişki olduğu da belirtilmiştir.

Pelet yapısında ve farklı özgül yüzey alanlarına sahip (800, 1100, 1200 m²/g) aktif karbonlar ile gerçekleştirilen toluen adsorpsiyon deneylerinde, yüzey alanının artması ile adsorpsiyon veriminin arttığı yani adsorbe olarak uzaklaşan toluen miktarında artış olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda, bu adsorpsiyon verimindeki artış ile aktif karbon yüzey alanı arasında lineer bir ilişki (4.2) olduğu da tespit edilmiştir (Şekil 4.8).

$$\text{Adsorpsiyon verimi(\%)} = 0.0688 \times \text{özgül yüzey alanı (m}^2\text{/g)} + 4.1768 \quad (4.2)$$

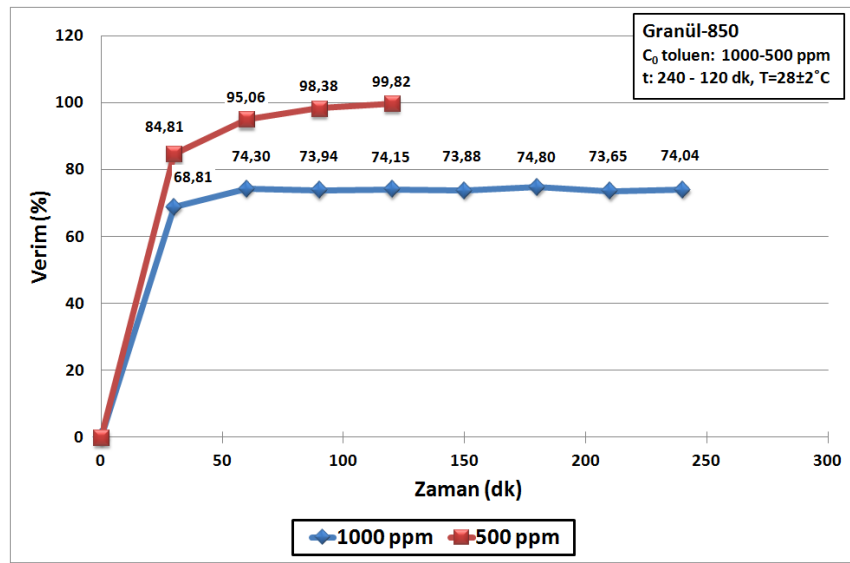


Şekil 4.8 : Yüzey alanı ve adsorpsiyon verimi ilişkisi.

4.4 Derişimin Aktif Karbon Adsorpsiyon Performansına Etkisi

➤ *Granül-850 (1000 ve 500 ppm), Pelet-800 (1000 ve 500 ppm)*

Toluen başlangıç derişimlerinin aktif karbon performanslarına etkilerini incelemek amacıyla, 500 ve 1000 ppm toluen besleme derişimlerinde granül-850 ve pelet-800 aktif karbonları ile adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her iki numune için deneyler sonucunda elde edilen verim-zaman ilişkisini gösteren grafikler Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da sunulmuştur. Pelet-800 ve granül-850 aktif karbon numuneleri için de geçerli olarak, toluen başlangıç derişiminin artırılması sonucunda, herhangi bir zamanda toluenin çıkış derişiminin de arttığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.9 : Farklı toluen besleme derişimlerindeki Granül-850 aktif karbonu için adsorpsiyon verimleri.

Gupta vd. (2011) granüler yapıdaki aktif karbonların toluen adsorpsiyonunu incelemek üzere gerçekleştirdikleri çalışmalarda, farklı toluen besleme derişimlerinin (7000 ve 11500 ppm) adsorpsiyon performanslarına etkilerini araştırılmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda, besleme derişiminin artması ile çıkış toluen derişimlerinin de arttığı belirtilmiştir. Ayrıca, giriş derişiminin azalması ile aktif karbon gözeneklerine adsorbe olan toluen miktarının daha düşük olması sebebiyle, karbon yapısının doygunluğa ulaşma zamanının daha uzun sürede gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

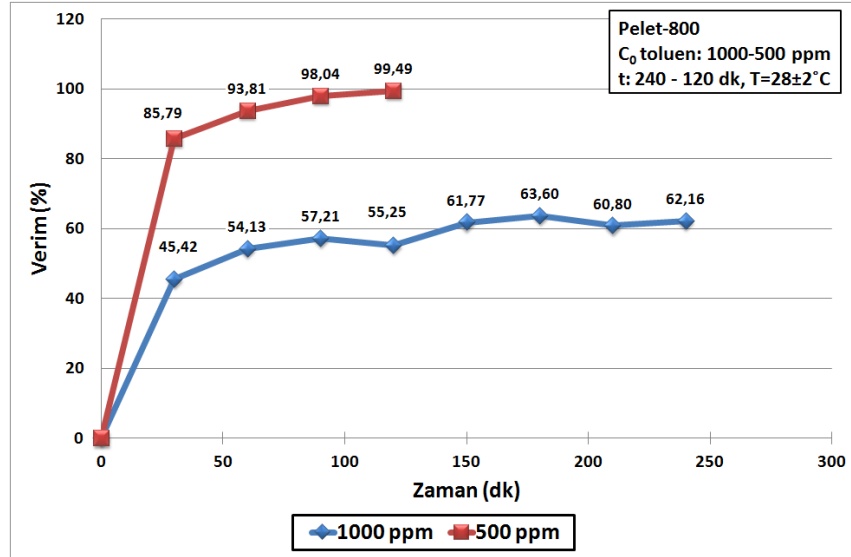
Granül aktif karbon için yüksek toluen derişimlerinde (1000 ppm), 60. dakika sonunda hızla doygunluk değerine ulaşılarak; elde edilen %74 toplam adsorpsiyon verimi deney sonuna kadar sabit kalmıştır. Düşük toluen derişimlerinde (500 ppm)

ise, 120. dakika sonuna kadar adsorpsiyon verimi artmaya devam etmiştir. Deney sonunda ortamdaki toluenin %99'luk verim ile etkin bir şekilde uzaklaştırıldığı belirlenmiştir. Bu durum şu şekilde açıklanabilmektedir: yüksek derişim değerleri için toluenin kütle transfer hızındaki artış sonucu, gözeneklere daha yüksek miktarda adsorbe olan tolue n miktarı ile aktif karbonlar daha kısa sürede adsorpsiyon doygunluk değerine ulaşmaktadırlar. Aynı zamanda, yüksek tolue n derişim değerlerinde, yüzeydeki gözeneklerin hızla tıkanması sonucunda, aktif karbonun iç kısımlarına gaz difüze olamamakta ve bu nedenle de adsorpsiyon verimi düşük kalmaktadır. Granül aktif karbonların tolue n besleme derişiminin adsorpsiyon performanslarına etkilerini incelemek amacıyla Park vd. (2007), sabit tolue n besleme derişimlerinde (28740-48250ppm) adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, yüksek tolue n derişiminin aktif karbonların doygunluğa ulaşmasını hızlandırdığını belirlemişlerdir. Bu duruma, granül aktif karbon içersindeki difüzyonun fiziksel adsorpsiyon için hız belirleyici adım olmasının neden olduğu sonucuna varılmıştır.

Cheng (2008) granüler aktif karbonlar ile tolue n besleme derişiminin adsorpsiyon performansına etkilerini incelemek üzere gerçekleştirdiği deneysel çalışmalar sonucunda, aktif karbonun doygunluk zamanına ulaşma süresinin başlangıç derişiminin azalmasıyla uzadığını belirtmiştir. Statik-hacimsel yöntemin uygulandığı deney sisteminde yapılan bu çalışmalarda koşullar, 102-2652 ppm tolue n başlangıç derişimi, 27 °C ortam sıcaklığı ve %72±3 bağıl nem değeri olarak belirlenmiştir.

Deney süresi için yapılan optimizasyon çalışmaları ile düşük derişimlerdeki tolue nin, deney ortamından tamamen uzaklaştırıldığı 120 dakika en uzun deney süresi olarak belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamında, 500 ppm tolue n başlangıç derişimi ile gerçekleştirilen deneylerde 120 dakika; 1000 ppm tolue n başlangıç derişimleri için 240 dakika en uzun adsorpsiyon süresi olarak belirlenmiştir.

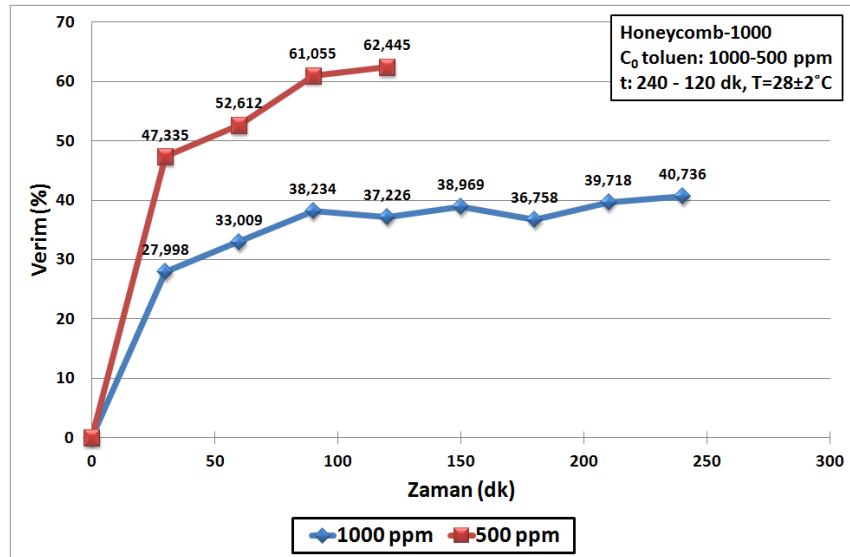
Pelet-800 aktif karbonu ile aynı deneysel koşullar altında iki farklı tolue n besleme derişimi ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda, granül numunesi ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yüksek tolue n başlangıç derişiminde, gözeneklere transfer olan tolue n miktarının artmasıyla birlikte, aktif karbonun doygunluk değerine daha kısa sürede ulaştığı belirlenmiştir. Düşük derişim değerlerinde ise, doygunluk değerine ulaşmak için gereken süre uzarken, adsorpsiyon veriminin de arttığı sonucuna varılmıştır (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 : Farklı toluen besleme derişimlerinde Pelet-800 aktif karbonu için adsorpsiyon verimleri.

➤ Honeycomb-1000 (1000 ve 500 ppm)

Honeycomb (petek şeklinde) aktif karbon numunesi ile farklı toluen başlangıç derişiminin adsorpsiyon performanslarına etkilerini incelemek amacıyla, gerçekleştirilen deneyler sonunda elde edilen verim-zaman ilişkisini gösteren eğri Şekil 4.11' de sunulmuştur.



Şekil 4.11 : Farklı toluen başlangıç derişimlerinde Honeycomb-1000 aktif karbonu için adsorpsiyon verimleri.

Granül yapısı kullanıldığında görüldüğü gibi, düşük derişimlerde (500 ppm), toluenin aktif karbon gözeneklerine difüzyonu sırasında kütle transfer hızı daha düşük olduğundan, düzenli bir verim artışı elde edilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon verimi,

ilk 30 dakika sonunda %47.34 iken, deney sonunda (120 dk) %62.45 olarak ölçülmüştür. Ancak, yüksek toluen besleme derişimlerinde (1000 ppm) granül numunesinde olduğu gibi ani bir doygunluk değeriine ulaşılmadığı tespit edilmiştir. Bu durumun, aktif karbon numunelerinin fiziksel yapı farklılıklarından kaynaklandığı düşünölmektedir. Yüksek toluen derişim değeriinde, granül ve pelet yapılarında olduğu gibi adsorpsiyon verimi sabit bir değere ulaşmamış ve düşük artışlarla, toluen adsorpsiyonunun deney süresince devam ettiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, verim eğrisi incelendiğinde 90. dakikadan sonra eğrinin denge değeriine ulaştığı görölmektedir. Bu denge değeriinin de %38-40 verim aralığında salınım gösterdiği belirlenmiştir.

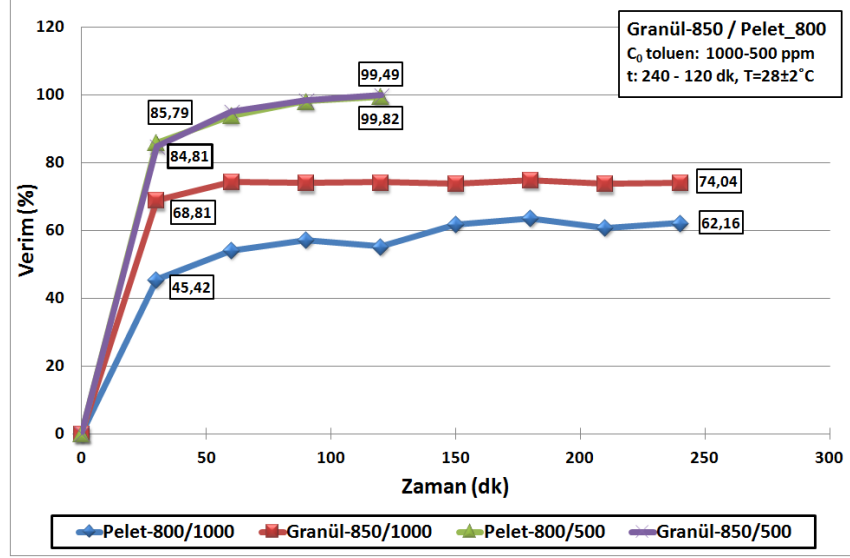
Her üç aktif karbon yapısında da (granül-pelet-honeycomb) genel olarak, başlangıç toluen derişimi artırıldığında, toluen çıkış derişiminin de arttığı görölmektedir. Ayrıca, yüksek derişim değeriileri için kütle transfer hızının daha yüksek olması ve yüzey gözeneklerinin tıkanması ile iç gözeneklere ulaşılammaması sonucunda, daha kısa sürede doygunluk değeriine ulaşılmaktadır. Doygunluk değeriine ulaşan aktif karbonlar için, adsorpsiyon verim değeri ve toluen çıkış derişimi, bu andan itibaren belirlenen deney süresi boyunca sabit olarak kalmaktadır. Düşük derişim değeriilerinde ise, daha düzenli bir verim artışı görölürken; deneyler sonunda elde edilen adsorpsiyon verimlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

4.5 Aktif Karbonun Fiziksel Yapısı ve Hava Akışının Adsorpsiyon Performansına Etkisi

➤ Granül-850 ve Pelet-800 (1000ppm - 500ppm)

Temin edilen granül-850 ve pelet-800 yapısındaki aktif karbonlar ile ortam sıcaklığında ($27\pm3^{\circ}\text{C}$) ve aynı deney koşullarında gerçekleştirilen, 1000 ve 500 ppm toluen besleme derişimleri için elde edilen sonuçlar Şekil 4.12’de karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur. Buna göre, 1000 ppm başlangıç toluen derişimine sahip hava-toluene karışımından, pelet ve granül yapıdaki aktif karbonların adsorpsiyon deneyleri sonunda sırasıyla %62.16 ve %74.04 verimle toluene uzaklaştırdığı görölmektedir. Başlangıç toluen derişimleri 500 ppm olmak üzere, pelet ve granül aktif karbon numuneleri için ise, 120 dakika deney süresi sonunda, sırasıyla %99.49 ve %99.82’lik adsorpsiyon verimleri elde edilmiştir. Düşük derişimlerde (500 ppm), 30 dakika (granül:%85.8, pelet:%84.8) ve 120 dakika (granül ve pelet:%99) deney

süresi sonunda her iki aktif karbon numunesinde fiziksel yapı veya tanecik boyutlarından kaynaklanan kayda değer bir farklılık gözlemlenememiştir. Yüksek derişimlerde (1000 ppm) ise, granül ile pelet aktif karbon yapıları karşılaştırıldığında, toluen ile temas eden aktif karbon yüzey alanının, granül yapısında daha geniş olması sebebiyle, toluen uzaklaştırma performansının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.12 : Farklı fiziksel yapıya sahip (granül ve pelet) aktif karbonların toluen adsorpsiyon verimleri.

Yüksek toluen besleme derişimlerinde (1000ppm) yapılan çalışmada %50 adsorpsiyon verimine, daha küçük tanecik boyutuna sahip granül aktif karbonun, 30 dakika içerisinde ulaştığı belirlenmiştir. Pelet aktif karbon numunesi içinse ise, bu verim değerine ulaşabilmesi için minimum 50 dakikalık bir adsorpsiyon süresi gerektirmektedir. Bu durum, fiziksel yapısı ve gözenek boyutu dolayısıyla hava toluen karışımı ile daha iyi temas edebilen granül aktif karbonu için, toluen adsorpsiyonunu birim zamanda daha etkin şekilde gerçekleştirdiğini ortaya koymuştur. Ancak, derişim etkisine benzer şekilde, granül yapısında aktif karbon gözeneklerine olan kütle aktarımının daha hızlı olması nedeniyle, doyumluğa ulaşma süresinin kısaldığı tespit edilmiştir. Granül numunesi için 60 dakika sonunda elde edilen %74'lük adsorpsiyon verimi deney süresi sonuna kadar sabit olarak kalmıştır. Pelet numunesi için ise, adsorpsiyon doyumluk verimine (%62) 150 dakika sonunda ulaşıldığı belirlenmiştir. Düşük toluen derişimlerde (500ppm) çalışıldığında ise, %50 adsorpsiyon verimine ilk 30 dakikalık adsorpsiyon süresi içerisinde ulaşıldığı görülmektedir.

Pelet ve granül aktif karbonlarıyla gerçekleştirilen çalışmalarda, aktif karbonların fiziksel yapılarının neden olduğu basınç farklarından kaynaklanan akış hızı farkı olduğu belirlenmiştir. Pelet-800 ve granül-850 numunelerinin adsorpsiyon deneylerinde, toluen-hava karışımının akış debileri sabit fan gücünde sırasıyla ortalama 8.52 ve 3.0 l/s olarak ölçülmüştür. Deney sistemdeki gaz (hava-toluen karışımı) akış hızı pelet yapısına göre yaklaşık üçte bir oranda daha düşük olan granül aktif karbonu için, toluen ile temas süresinin daha uzun olmasının adsorpsiyon verimini arttığı düşünülebilir. Park vd. (2007) akış hızının aktif karbon adsorpsiyon performansına etkilerini incelediği çalışmalarında, akış hızının artması ile ters orantılı olarak aktif karbonların veriminin azaldığını saptamışlardır. Bu duruma, aktif karbon ile toluenin temas süresinin daha kısa olmasından dolayı, birim zamanda adsorplanan toluen miktarının da düşmesinin neden olduğunu belirtilmiştir.

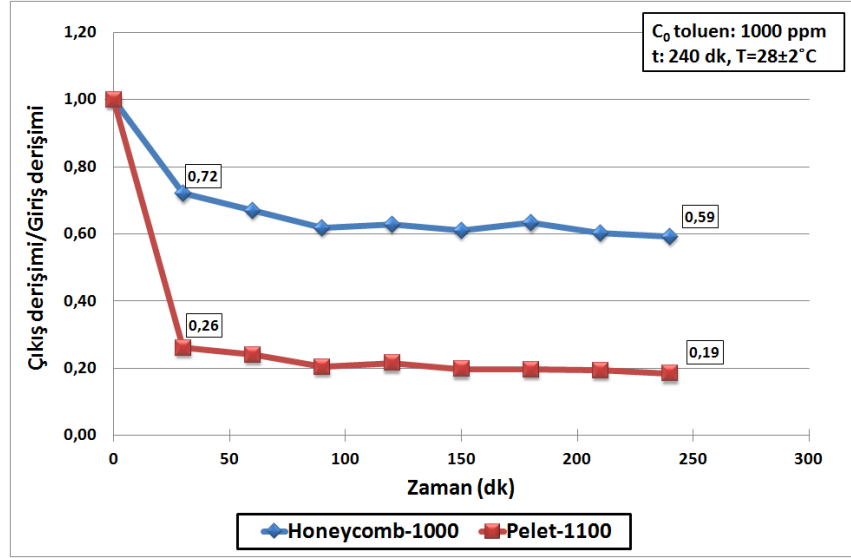
Bolourani (2008) granül ve pelet yapıda farklı aktif karbon yapıları kullanarak dinamik kolon yöntemi ile kapalı çevrim olarak tasarladığı deney sisteminde, farklı tanecik boyutlarının neden olduğu akış hızı farklılıklarının adsorpsiyon verimine etkilerini incelemiştir. Deney sonuçlarına göre, daha büyük tanecik boyutuna sahip pelet (4mm silindirik çap) aktif karbonunun, düzensiz yapıdaki granüle göre %50 adsorpsiyon verimine daha kısa sürede ulaştığı belirlenmiştir. Ancak, %80 adsorpsiyon verimi için her iki aktif karbon için de 5 saatin üzerinde bir proses süresi gerekirken, pelet aktif karbon ile %80 verim değerine granülden 28.2 dakika sonra ulaşıldığı tespit edilmiştir.

➤ *Honeycomb-1000 ve Pelet-1100 (1000 ppm-240 dk)*

Farklı yapısal şekillere sahip pelet ve honeycomb aktif karbon numuneleri ile fiziksel yapılarının toluen adsorpsiyon performanslarına etkileri araştırılmıştır. Hindistan cevizi kabuğundan üretilen ve içerisinde polietilen yapıştırıcı katkı maddesi olan honeycomb aktif karbonları (özellik yüzey alanı:1000 m²/g), gaz akışına uygun olarak (basınç düşüşünü azaltmak amacıyla) tasarlanmış yapılardır. Pelet-1100 aktif karbon numunesi ile honeycomb yapısındaki aktif karbon numunesinin toluen uzaklaştırma performansları için elde edilen eğrilerin grafikleri Şekil 4.13' de görülmektedir.

Elde edilen sonuçlara göre, 1000 ppm toluen başlangıç derişimi ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda 1100 m²/g BET yüzey alanına sahip pelet yapısındaki aktif karbonun toluen uzaklaştırma performansının yaklaşık %200 daha etkili olduğu

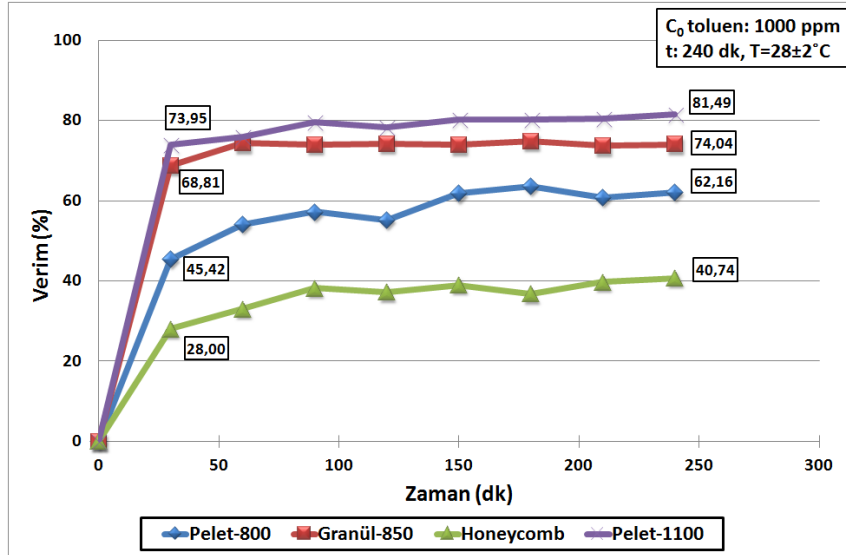
görülmektedir. Hammadde bazında üretici firma tarafından bildirilen yüzey alanı değeri ($1000\text{m}^2/\text{g}$) ile pelet numunesi için bilinen yüzey alanı değerlerinin ($1100\text{m}^2/\text{g}$) yakın olmalarına karşın, honeycomb yapısından ve hammadde özelliklerinden dolayı performans farklılıkları oluştu belirlenmiştir



Şekil 4.13 : Farklı fiziksel yapıya sahip (pelet ve honeycomb) aktif karbonların toluen adsorpsiyon eğrileri.

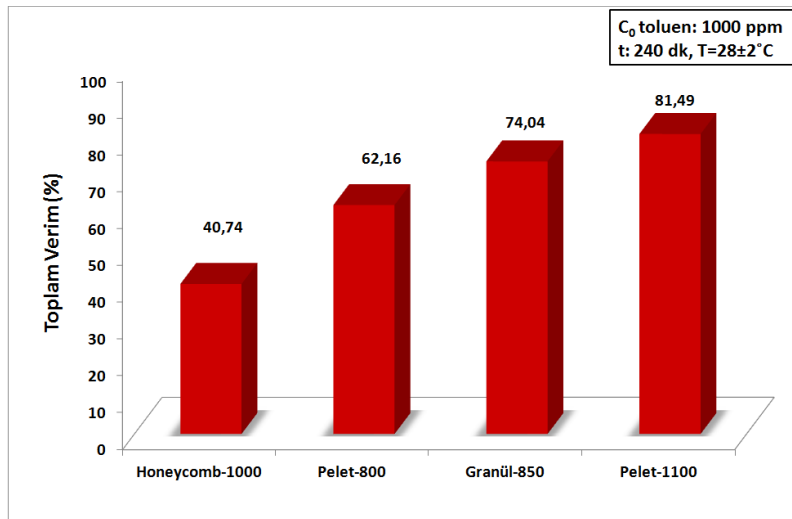
Şekil 4.14’ de pelet-1100, pelet-800, granül-850 ile honeycomb-1000 aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon verim-zaman ilişkilerini gösteren eğriler karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur. Honeycomb aktif karbonu ile 30 dakika sonunda %28’lik verim değeri elde edildiğinde %2-15 aralığında değişen artışlarla 240 dakika sonunda %40.74 adsorpsiyon verimine ulaşılmaktadır. Ancak, 30 dakika içerisinde %73.95’lik adsorpsiyon verimine ulaşan pelet-1100 aktif karbonu için 120. dakika sonunda (adsorpsiyon verimi: %80) sabitlenerek %81.49 toplam verim elde edilirken aktif karbonun doygunluk değerine ulaştığı belirlenmiştir. Düşük yüzey alanlarına sahip pelet ve granül yapılarındaki aktif karbon numuneleri ile honeycomb yapısına göre daha yüksek adsorpsiyon verimlerine ulaşıldığı görülmektedir. Bunun nedeni olarak, petek görünüşündeki honeycomb aktif karbon ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, gaz akışının sağlanabilmesi için yapıda var olan silindirik deliklerden hava-toluen karışımının akış sırasında aktif karbon yüzeyindeki temasının yeterli olmadığı düşünülmektedir. Bunun yanı sıra, son ürün olarak şekillendirilmesi sırasında uygulanan basınç ile gözeneklerinde oluşan deformasyon sonucunda aktif karbon yapısındaki gözeneklerin adsorpsiyon özelliğini yitirdiği düşünülmektedir. Ayrıca, bağlayıcı olarak kullanılan polietilenin gözenekleri tıkanması sonucu etkin

yüzey alanını tam performansla kullanılamaz hale getirdiği de tahmin edilmektedir. Gözeneklilik özellikleri ve aktif karbon özgül yüzey alanının belirlenmesi için gerçekleştirilen BET ölçümlerinde üretici firma tarafından 1000 m²/g olarak bildirilen özgül yüzey alanının, son ürün halinde 430 m²/g olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.14 : Farklı fiziksel yapıları sahip (pelet ve honeycomb) aktif karbonların tolüen adsorpsiyon verimleri.

Farklı yapısal şekillere sahip aktif karbonların tolüen adsorpsiyonuna etkilerini incelemek üzere gerçekleştirilen 1000 ppm ve 240 dakika deney süresi sonunda elde edilen toplam adsorpsiyon verimleri Şekil 4.15’ de görülmektedir.

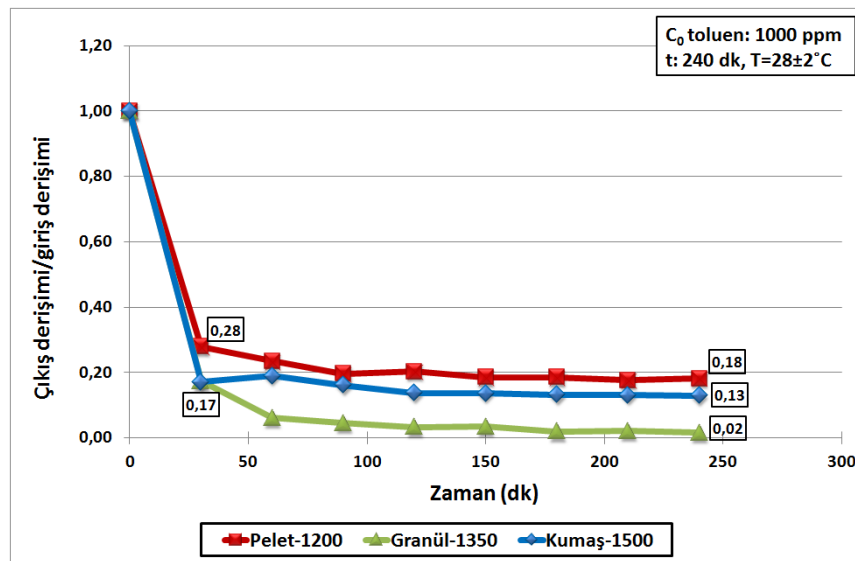


Şekil 4.15 : Farklı fiziksel yapıları sahip (pelet ve honeycomb) aktif karbonların toplam tolüen adsorpsiyon verimleri.

Sonuç olarak, honeycomb-1000 yapısı için toplam %40.74 olarak en düşük adsorpsiyon verimi elde edilirken, pelet-800 ve granül-850 numunelerinde sırasıyla %62.16 ve %74.04 verim değerleri elde edildiği görülmektedir. Ayrıca, pelet-1100 aktif karbonu ile honeycomb-1000 aktif karbonu karşılaştırıldığında, fiziksel yapı farkından kaynaklanan ve akış hızlarının da sabit fan debisinde kontrol dışı değişken olarak kabul edildiğinde %100 daha fazla adsorpsiyon verimi (%81.49) elde edildiği görülmüştür.

➤ *Pelet-1200 - Granül-1350 - Kumaş-1500 (1000 ppm-240 dk)*

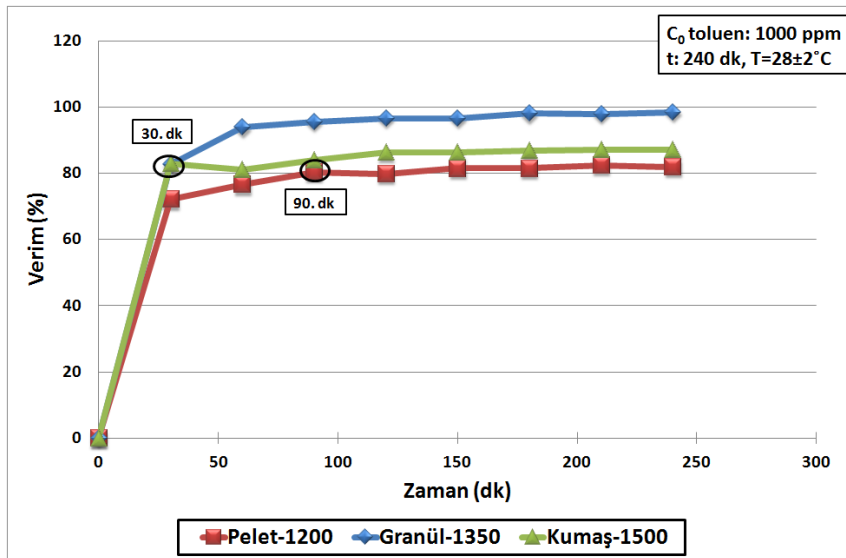
Pelet ve granül yapılarına sahip aktif karbonların yüzey alanlarının her biri kendi aralarında olmak üzere adsorpsiyon etkileri incelendiğinde, özgül yüzey alanının artması daha fazla miktarda toluen adsorpsiyonu gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Temin edilen aktif karbonlardan, farklı fiziksel yapılardaki (granül ve pelet) numuneler içersinde en yüksek yüzey alanlarına sahip pelet-1200, granül-1350 ile kumaş-1500 kullanılarak yüzey alanının ve aktif karbonun fiziksel yapısının, adsorpsiyon performanslarına ikili etkiler incelenmiştir. Gerçekleştirilen deneyler sonunda elde edilen adsorpsiyon eğrileri Şekil 4.16’ da sunulmuştur. Aktif karbon kumaşlar, viskoz yapay ipekten dokuma yoluyla katkısız olarak elde edilen kumaşın, aktif karbon üretim süreçlerinden geçerek, aktif karbon özelliği (yüksek gözeneklilik) kazandırılmış yapılardır. Bu tip kumaş aktif karbonlar, gaz fazlı uygulamalarda granül veya pelet gibi rijit yapıların aksine, akışta basınç kaybını en aza indirmek üzere tasarlanmışlardır.



Şekil 4.16 : Farklı fiziksel yapılara sahip (pelet, granül, kumaş) aktif karbonların toluen adsorpsiyon eğrileri (1000 ppm).

Elde edilen sonuçlara göre, 1350 m²/g özgül yüzey alanına sahip granül aktif karbon, 240 dakika deney süresi sonunda toluen uzaklaştırma etkinliğinin en yüksek olduğu numune olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon başlangıcından 30 dakika sonra, kumaş ve granül aktif karbonların her ikisinin de performanslarının çıkış/giriş derişim oranı açısından eşit olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.16). Ancak, 120. dakika sonunda kumaş aktif karbonu için, adsorpsiyon doygunluk değerine ulaşıldığı ve toluen çıkış derişiminin sabitlendiği görülmektedir. Granül aktif karbon numunesi için, deney süresince toluen çıkış derişimi azaldığından, deney sonuna kadar (240 dk) adsorpsiyonun devam ettiği belirlenmiştir. Pelet aktif karbonu için ise, 90. dakikada toluen çıkış derişim değeri sabitlenerek, numunenin adsorpsiyon doygunluğuna ulaştığı belirlenmiştir.

Pelet-1200, granül-1350 ve kumaş-1500 aktif karbonları için elde edilen adsorpsiyon verim-zaman ilişkisini gösteren eğriler Şekil 4.17’ de sunulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, toluen adsorpsiyonu için belirlenen %80’lik adsorpsiyon verim değerine ulaşılması için granül-1350 ve kumaş-1500 numuneleri için 30 dakika adsorpsiyon süre yeterli olurken; pelet-1200 aktif karbonu 90. dakikada bu verim değerine ulaşabilmiştir. Bolourani (2008) farklı yapılarıdaki (pelet ve granül) aktif karbonlar kullanarak gerçekleştirdiği toluen adsorpsiyon deneylerinde, pelet aktif karbonunun %80’lik adsorpsiyon verimine, granül aktif karbonuna göre 28.2 dakika sonra ulaşabildiğini belirtmiştir.



Şekil 4.17 : Farklı fiziksel yapıya sahip (pelet, granül, kumaş) aktif karbonların toluen adsorpsiyon verimleri (1000 ppm).

Balanay vd. (2011) kumaş ve granül aktif karbon yapıları arasındaki performans farklarını incelemek amacıyla 500 ppm toluen başlangıç derişimi, 25 °C ortam sıcaklığı ve %50 bağıl nem ortamında adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirmişlerdir. 1500 m²/g özgül yüzey alanına sahip granül aktif karbon ile 1000 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbon kumaş kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde, granül aktif karbonun %25 daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirlenmiştir. Ancak, 1500 m²/g ve daha yüksek yüzey alanlarına sahip kumaş aktif karbonlar için adsorpsiyon kapasitesinin, düşük derişim değerlerinde, granüler yapıdaki aktif karbonlara göre daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

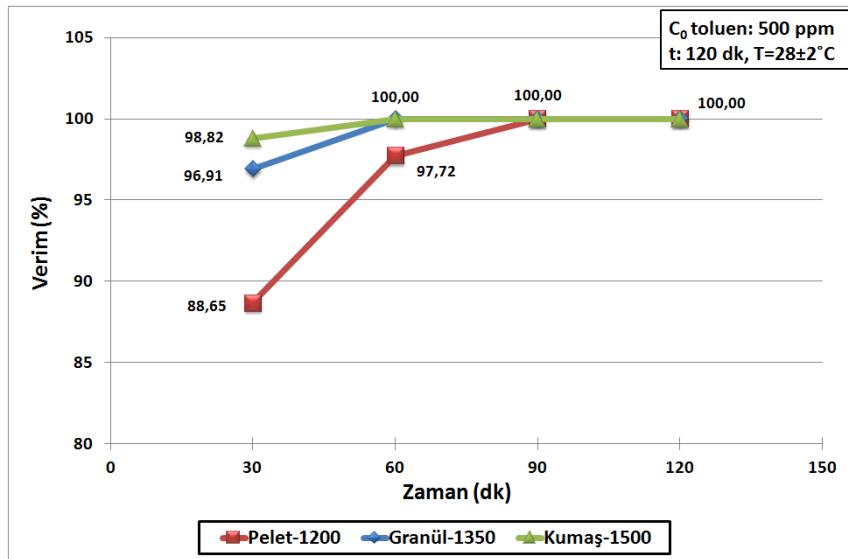
Aynı deney koşullarında, başlangıçta 1000 ppm toluen derişimi ve gerçekleştirilen deneyler sonucunda, özgül yüzey alanı 1500 m²/g olan kumaş yapısına göre granül-1350 aktif karbon numunesinin adsorpsiyon performansının daha yüksek olduğu saptanmıştır. Aynı miktarlarda aktif karbon numunesi (yaklaşık 3.5gr granül ve tek kat kumaş-3.5gr) kullanılan deney şartlarında bu farklılığın, toluenin granül aktif karbon ile temas süresinin daha fazla olmasından kaynaklandığı sonucuna varılabilir. Annubar ile gerçekleştirilen debi ölçümlerinde granül-1350 örneğinde debi değeri ortalama 3.79 L/s, kumaş-1500 için 6.5 L/s ve pelet-1200 için 7.35 L/s olarak ölçülmüştür. Toluenin kapalı sistemdeki akış hızı ile ters orantılı olarak, aktif karbon ile temas süresi en uzun olan numune granül yapısındadır. Bu nedenle, kumaş aktif karbonun yüzey alanının daha yüksek olmasına karşın, yüksek toluen derişimlerinde, granül aktif karbonu için daha fazla adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır.

Lee vd. (2006) aktif karbon filtreler kullanarak, çeşitli parametrelerin toluen adsorpsiyon performansına etkinliklerini araştırdıkları çalışmalarda, akış hızının kontrolü ile toluenin aktif karbon temas süresinin (residence time: 0.1 ve 0.05 sn) adsorpsiyon verimine olan etkilerini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, gaz akış hızı düşük olan, yani aktif karbon temas süresinin daha uzun olduğu deneylerde, başlangıçta daha yüksek adsorpsiyon verimine ulaşıldığı belirlenmiştir. Ancak, kapalı çevrim dinamik sistemde belirli bir zaman sonra adsorpsiyon veriminde, aktif karbon gözeneklerinin daha hızlı toluen biriktirmesi ile tıkanması sonucunda hızlı bir düşüş gözlemlendiği sonucuna varılmıştır.

Pelet-1200, granül-1350 ve kumaş-1500 numuneleri kullanarak, 500 ppm toluen başlangıç derişiminde adsorpsiyon performanslarını incelemek üzere gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen verim-zaman ilişkisini gösteren eğrileri Şekil 4.18'

de sunulmuştur. 500 ppm'lik tolüen besleme derişimi ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonunda, granül-1350 ve kumaş-1500 numunelerinin 60 dakika içerisinde; pelet-1200 numunesinin ise 90. dakikada %100 verimle tolüenin tamamını adsorbe ederek, ortamdan uzaklaştırdığı görülmektedir. Düşük derişim değerlerinde (500 ppm), daha gelişkin mikro gözenek yapısına sahip kumaş aktif karbonu için, ilk 30 dakika içerisinde az bir farkla daha iyi adsorpsiyon verimi elde edildiği gözlemlenmiştir. Derişimin, granül ve aktif karbon kumaş yapıları üzerindeki etkilerinin daha iyi gözlemlenebilmesi için belirlenenden daha düşük derişim değerlerinde çalışılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Aynı özgül yüzey alanına sahip (1500 m²/g) kumaş ve granül aktif karbonlar kullanarak, Balanay vd. (2011) gerçekleştirdikleri çalışmalarda, derişimin adsorpsiyon verimine olan etkilerini araştırmışlardır. Düşük derişimlerde, kumaş aktif karbonun daha gelişkin mikro gözenek yapısına sahip olması nedeniyle, daha fazla miktarda tolüen adsorbe ettiğini tespit etmişlerdir. Yüksek derişim değerlerinde ise, granül aktif karbonun adsorpsiyon performansının daha etkin olduğunu sonucuna ulaşmışlardır.



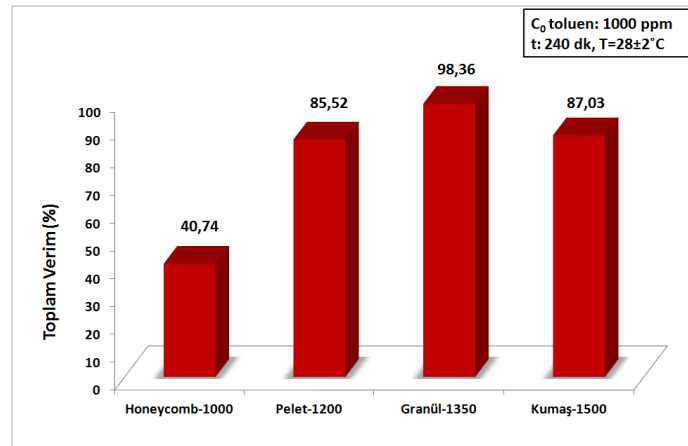
Şekil 4.18 : Farklı fiziksel yapıya sahip (pelet, granül, kumaş) aktif karbonların tolüen adsorpsiyon verimleri (500 ppm).

Elde edilen sonuçlara göre, yüksek tolüen giriş derişimleri (1000 ppm) için, kumaş aktif karbonuna göre daha düşük özgül yüzey alanına sahip granül aktif karbon numunesinin daha etkin bir adsorpsiyon performansı gösterdiği belirlenmiştir. Ancak, düşük tolüen derişimlerinde (500 ppm) çalışıldığında ise, daha düşük yüzey

alanına sahip kumaş aktif karbonun adsorpsiyon performansının daha yüksek olduğu görülmüştür. Aktif karbon kumaşlar, yüksek özgül yüzey alanlarına ulaşabilmek için aktivasyon süreleri daha uzundur. Bu aktivasyon sürecinde, yapıda var olan mikro gözeneklerin genişlediği ve gözenek duvarları birbirlerine daha yakın hale gelen mikro gözeneklerin potansiyel alanlarının da örtüştüğü belirlenmiştir (Foster vd., 1992). Bu örtüşme sonucunda, aktif karbonlar daha yüksek elektrostatik çekim enerjisine sahip olurlar (Balanay vd., 2011; Foster vd., 1992). Böylece, düşük toluen derişim değerlerinde kumaş aktif karbon yüzeylerine difüze olarak, gözeneklerde adsorbe olan toluen miktarı artacağı için daha yüksek adsorpsiyon verimi elde edilebilmektedir.

Kumaş aktif karbonlarda, gelişkin mikro gözenek yapıları sayesinde düşük derişimlerde, daha fazla miktarda toluen adsorbe olarak aktif karbon performansını artırdığı tespit edilmiştir. Özellikle gerçek iç ortam havası göz önünde bulundurulduğunda, ortamda çok düşük derişim değerlerinde bulunan uçucu organik bileşikler için bir sistem tasarımı gerçekleştirildiğinde bu sonuç oldukça önemlidir.

1000 ppm toluen başlangıç derişimi ile 240 dakika boyunca gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonunda honeycomb-1000, pelet-1200 ve kumaş-1500 aktif karbonları için toplam adsorpsiyon verimleri sırasıyla %40.74, % 85.52, %87.03 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.19). Pelet ve kumaş numuneleri için birbirlerine yakın sonuçlar elde edilirken, en düşük verim değeri honeycomb yapısında görülmüştür. 1350 m²/g özgül yüzey alanına sahip granül yapıdaki aktif karbon için ise, mevcut toluenin %98.36'sı gözeneklerde adsorbe olarak en yüksek adsorpsiyon verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.19 : Farklı yapılardaki aktif karbonların toplam toluen adsorpsiyon verimleri.

Bu verim bazındaki performans değerlendirmeleri, yüksek derişimlerde yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilmiştir. Daha düşük derişimlerde ise, önceki yapılan çalışmalar da referans alınarak; aktif karbon yapısı, akış hızı ve özgül yüzey alanı gibi parametreler de göz önüne alınarak gelişkin mikro gözenek yapısına sahip kumaş aktif karbonu ile uzun vadede daha yüksek adsorpsiyon performansı elde edilebileceği öngörülmektedir.

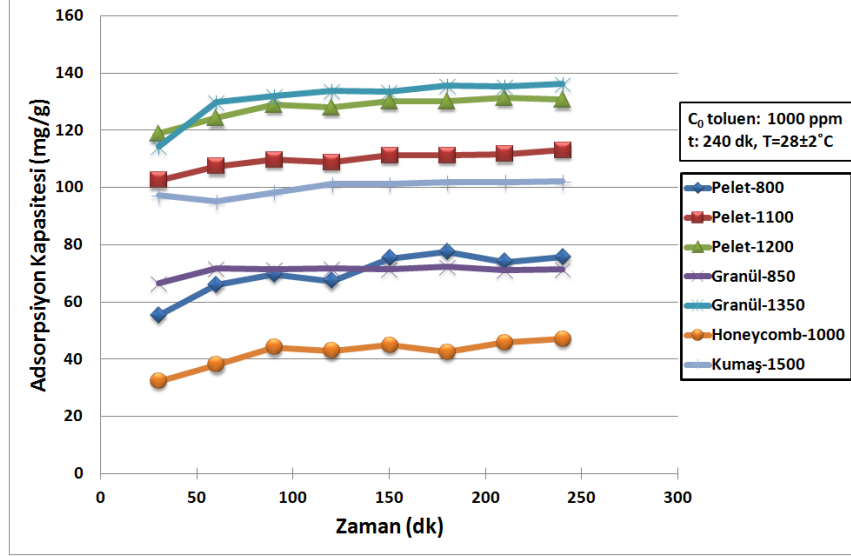
Kumaş veya honeycomb yapısındaki özel tasarım aktif karbonlar dışındaki diğer granüler veya pelet aktif karbon yapıları için, filtrasyon sistemlerine adaptasyonları ancak koruyucu bir kılıf içerisinde sağlanabilmektedir. Ticari olarak bu tip filtreler, gaz faz uygulamalarında kullanılmak üzere bez veya sık gözenekli metal filtreler arasında temin edilebilmektedirler. Bu ek yapılar sistem içerisinde n bir filtre görevi görürken, akış hızını düşürerek temas sürelerini artırdığı dşnlmektedir. Bu çalışmada da adsorpsiyon deney düzeneğine, bu tip aktif karbonların pratikteki kullanımlarına uygun olarak çeşitli gözenek boyutlarına sahip metal filtreler ile adapte edilmişlerdir. Pelet ve granüler aktif karbon yapılar için kullanılan bu ek filtrelerin gaz akışı hızını düşürerek temas süresini artırdığı dşnlmektedir. Lee vd. (2006), bez kılıf içerisine yerleştirilen aktif karbonlar ile kılıfsız olarak kullanılan aktif karbonlar için bu ek filtrenin adsorpsiyon performanslarına etkilerini araştırmışlardır. Deneyler sonucunda, bez kılıf içerisindeki aktif karbon filtre için adsorpsiyon veriminin daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu duruma n filtrenin temas süresini artırdığı yani kütle akışı için tampon vazifesi görmesinin neden olabileceğini belirtmişlerdir.

4.6 Adsorpsiyon Kapasitesi

Gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonrasında aktif karbon numunelerinin, deney koşullarındaki toluen adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Bu amaçla, belirlenen 1000 ppm ve 240 dakika deney koşullarında, adsorplanan toluen miktarının kullanılan aktif karbon kütlesine oranı, adsorpsiyon kapasitesi olarak belirlenmiştir (4.3).

$$\text{Adsorpsiyon kapasitesi } (Q - \text{mg/g}) = \frac{m_{\text{uzaklaşan toluen}} (\text{mg})}{m_{\text{aktif karbon}} (\text{g})} \quad (4.3)$$

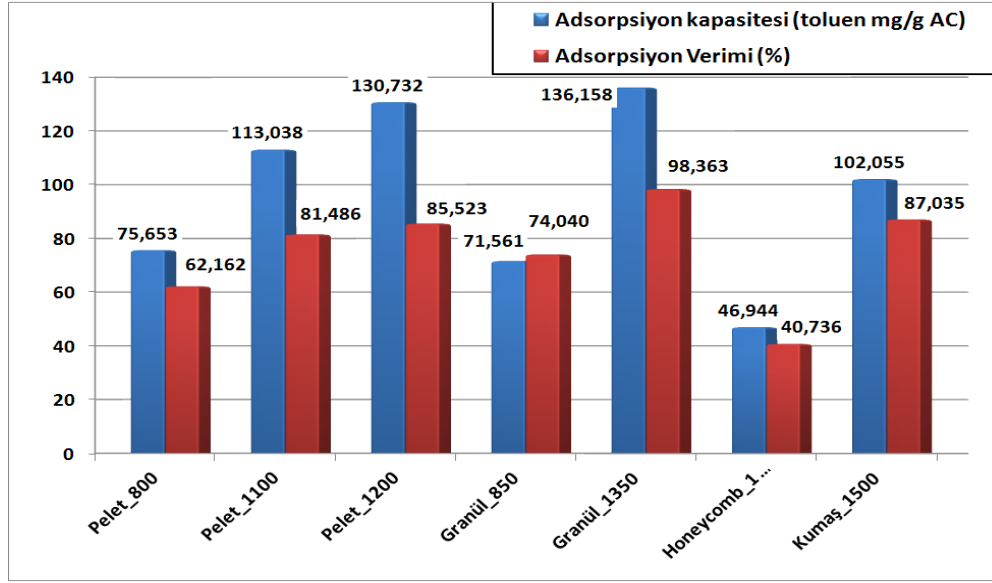
Her bir aktif karbon örneği için elde edilen adsorpsiyon kapasitelerinin zamanla değişimi Şekil 4.20’ de sunulmuştur. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi granül-1350 için elde edilirken, honeycomb-1000 örneğinde aktif karbon kapasitesinin en düşük olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.20 : Aktif karbon numunelerin adsorpsiyon kapasitelerinin zamanla değişimi.

Aktif karbon adsorpsiyon kapasitelerinin, adsorpsiyon verim değerleriyle genellikle paralellik gösterdiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.21). Elde edilen bu sonuçlara göre, yapısal şekil ve mikro gözenek boyutlarının etkilediği yüzey alanına bağlı olarak honeycomb-1000 numunesi için 46.944 mg/g olarak en düşük adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Granül-850 ile pelet-800 numuneleri için ise, sırasıyla 71.561 mg/g ve 75.653 mg/g ile nispeten düşük adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir. Kumaş-1500, pelet-1200 ve granül-1350 aktif karbon numuneleri için sırasıyla 102.055, 130.732 ve 136.158 mg/g değerleri elde edilirken, adsorpsiyon kapasiteleri diğerleri ile kıyaslandığında oldukça yüksektir.

Adsorpsiyon verim değerine göre elde edilen sıralama, kapasite değerleri ile de doğrulanırken, yalnızca kumaş örneği için farklılık gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.21).



Şekil 4.21 : Adsorpsiyon kapasitesi ve verimlerinin karşılaştırılması.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Yapılan bu çalışmada, farklı özelliklere sahip ticari aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon etkinliklerinin kıyaslanması amacıyla gerçekleştirilen literatür araştırmalarının sonucunda, mevcut şartlar altında uygulanabilecek en iyi yöntemin tespit edilmesi ve yöntemine uygun olarak bir deney düzeneğinin tasarımı gerçekleştirilmiştir. Kurulumu gerçekleştirilen bu kapalı çevrim sistemde, statik hacimsel deney yöntemi uygulanmıştır. Hedef kirletici olarak belirlenen toluen ile farklı özelliklere sahip, ticari olarak temin edilen aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon performans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Uygulama alanlarına, amaçlarına ve uzaklaştırılacak hedef kirleticinin özelliklerine göre farklılık gösteren aktif karbonların performansları çeşitli parametrelerden etkilenmektedir. Bu çalışmada ise, seçilen aktif karbon numunelerinin yapısal özelliklerinin (fiziksel yapı ve özgül yüzey alanı) yanı sıra, kirletici besleme derişimlerinin ve gaz akış hızının aktif karbon performanslarına etkileri incelenmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

Deney ortamında, sıcaklık değeri $27\pm3^{\circ}\text{C}$ ve bağıl nem %5-10 aralığında sabit tutulmuştur. Toluene-hava akışının debisi, sabit fan gücünde her bir aktif karbonun fiziksel yapısına bağılı olarak bağımsız değişken olarak kabul edilmiştir. Debi etkileri, fiziksel yapı ile birlikte değerlendirilmiştir. Aktif karbon adsorpsiyon deneyleri öncesinde, deney sisteminin çalışma koşullarının belirlenmesi için yapılan ön çalışmaların sonuçları da çalışma kapsamında paylaşılmıştır.

Ön çalışmalardan elde edilen veriler ışığında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda; aktif karbon numunelerinin fiziksel yapılarının, yüzey alanlarının, gaz akış hızının ve toluen besleme derişiminin aktif karbon adsorpsiyon verimine etkileri incelenmiş ve sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Genel olarak, aktif karbon numunelerinin özgül yüzey alan değeri arttıkça adsorpsiyon veriminin de arttığı sonucuna varılmıştır. Bu durum, özellikle yüksek toluen besleme derişimlerinde (1000 ppm) çalışıldığında daha belirgin şekilde

gözlemlenebilmiştir. Ayrıca, farklı özgül yüzey alanlarına sahip pelet yapıdaki aktif karbonlar için verim değerleri arasında da lineer bir ilişki tespit edilmiştir.

- Düşük toluen başlangıç derişimlerinde (500 ppm) çalışıldığında, aktif karbonun mikro gözenek yapısının gelişmişliği ile adsorpsiyon veriminin artırdığı görülmüştür.

- Temin edilen aktif karbonların, gözeneklilik ve özgül yüzey alanları (BET) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Üreticiler tarafından belirlenen yüzey alanları ile bu çalışmada ölçülen yüzey alanları arasında farklılıklar tespit edilmiştir. En fazla farkın %57 ile honeycomb yapısında olduğu belirlenmiştir. Bu farkın yapısal şekillendirme sırasında kullanılabilir gözeneklerinin hasarından kaynakladığı düşünülmektedir.

- Başlangıç toluen derişiminin adsorpsiyon performansına etkileri incelendiğinde, yüksek toluen derişimlerinde (1000 ppm) adsorpsiyon veriminin daha düşük olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Aktif karbon yüzeyindeki gözeneklerin hızla tıkanması sonucunda, toluen hava karışımı iç kısımlara difüze olamamakta ve bu durum, adsorpsiyon veriminin düşük kalmasına neden olmaktadır. Ayrıca, toluenin hızla yüzeydeki gözeneklerde adsorbe olması sonucu, aktif karbonların doygunluk noktasına daha kısa sürede ulaştığı sonucuna varılmıştır.

- Düşük toluen derişimlerinde (500 ppm) ise, kütle transfer hızının daha düşük olması nedeniyle, aktif karbonun doygunluk değerine ulaşması için gereken süre de artmaktadır. Bu nedenle de, aktif karbon ve toluen arasında etkin bir temas sağlanan düşük derişim değerlerinde daha yüksek adsorpsiyon verimi elde edilmiştir.

- Aktif karbonların fiziksel yapılarının adsorpsiyon performanslarına etkileri incelendiğinde, toluen ile temas eden aktif karbon yüzey alanına bağlı olarak etkinliklerinin değiştiği sonucuna varılmıştır. Daha küçük tanecik boyutuna ve daha geniş yüzey alanına sahip granül numuneleri için toluen adsorpsiyon veriminin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Honeycomb numunesinde ise, yapıdaki silindirik kanallardan aktif karbon ile temas etmeden geçen toluen-hava akışının sonucu olarak, adsorpsiyon verimi belirlenen deney süresinde en düşük değerde kaldığı tespit edilmiştir.

- Aktif karbonların fiziksel yapılarının adsorpsiyon performansına etkileri, mevcut yapının gaz akışına olan etkileri ile birlikte değerlendirilmiştir. Granül gibi küçük tanecik boyutlarına sahip aktif karbon yapılar için, basınç kaybının neden olduğu gaz akış hızındaki azalma adsorpsiyon verimini de

etkilemektedir. Bu durumun, adsorpsiyon prosesi sırasında toluen ile aktif karbonun temas süresini artırarak, daha yüksek verim değerlerine ulaşılmasını sağladığı düşünülmektedir. Ayrıca, küçük tanecik boyutlarında, gaz akış hızının da etkisiyle doygunluk değerine ulaşma zamanlarının uzadığı da düşünülmektedir.

- Çeşitli parametrelerin etkileri altında incelenen ve farklı özelliklere sahip aktif karbonlar ile gerçekleştirilen toluen adsorpsiyon deneyleri sonunda elde edilen toplam verim değerleri; pelet-800, pelet-1100 ve pelet-1200 için sırasıyla %62.16, %81.49 ve %85.52'dir. Granül-850, granül-1350, honeycomb-1000 ve kumaş-1500 aktif karbonları için ise, sırasıyla %74.04, %98.36, %40.74, %87.03 adsorpsiyon verimleri elde edilmiştir. Adsorpsiyon verimlerine göre, granül-1350 > kumaş-1500 > pelet-1200 > pelet-1100 > granül-850 > pelet-800 > honeycomb-1000 olarak bir performans sıralaması yapılmıştır. En iyi toluen uzaklaştırma etkinliği granül-1350 aktif karbonu ile sağlanırken, honeycomb-1000 aktif karbonu için ise en düşük toluen adsorpsiyon etkinliği tespit edilmiştir.

- Uzaklaşan toluen miktarının, birim aktif karbon kütlesine oranı temel alınarak adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Sonuç olarak, numuneler arasında adsorpsiyon verimleri ile paralel bir sıralama elde edilmiştir. En yüksek kapasite 136 mg /g olarak granül-1350 aktif karbonu için ve en düşük kapasite 46.944 mg/g honeycomb-1000 aktif karbonu için elde edilmiştir.

- Elde edilen bu sonuçlar ışığında, yüksek yüzey alanına sahip granül yapısının etkin adsorpsiyon performansına karşılık, tanecik boyutunun çok küçük olmasından dolayı yapının gaz/hava akış profiline etkileri de göz önüne alınmalıdır. Özellikle gaz faz uygulamalarında, kumaş aktif karbonların gelişkin mikro gözenek yapısı ve yüksek özgül yüzey alanları ile uzun vadede daha avantajlı olabileceği öngörülmektedir. Ayrıca, ortamda bulunan ve uzaklaştırılmak istenilen bileşiğin derişiminin de göz önünde bulundurulmasının önemli olduğu tespit edilmiştir.

- Ev tipi dayanıklı tüketim malları grubunda, gaz fazlı uygulamalarda aktif karbonların istenmeyen kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla; genellikle hava temizleme sistemleri, klima, buzdolabı, kurutucu ve davlumbaz gibi ürünlerde kullanımlarının yaygın olduğu tespit edilmiştir. Hava temizleme cihazları ve klimalarda insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen koku, uçucu organik bileşikler, azotlu ve kükürtlü diğer bileşiklerin giderilmesinde; buzdolabında gıdanın raf ömrünü etkileyen etilen vb. bileşiklerin giderilmesinde; davlumbazlarda pişme ve

yanma sonucu buhar fazdaki bileşiklerin ortamdan uzaklaştırılmasında; kurutucularda ise istenmeyen kokuya neden olan bileşiklerin giderilmesinde aktif karbonlar etkin şekilde kullanılmaktadırlar. Bu çalışma kapsamında kurulan deney düzeneği ile farklı kullanım alanlarına sahip ve çeşitli ihtiyaçlara yönelik ticari aktif karbonların adsorpsiyon etkinlikleri incelenerek, sistem gereksinimlerine göre en uygun aktif karbon yapısının seçilmesi sağlanmıştır.

5.2 Gelecek Çalışmalar

- Aktif karbonların, mevcut deney düzeneğine eklenen bir ısıtma sistemi yardımıyla farklı sıcaklıklarda toluen adsorpsiyon performansına etkileri incelenebilir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda aktif karbonlar için desorpsiyon etkileri de incelenmelidir.
- Yapısı itibarıyla hidrofobik özelliğe sahip aktif karbonların, farklı nem değerlerinde adsorpsiyon performansları incelenebilir.
- Gaz akış hızının kontrolü sağlanarak, her bir aktif karbon numunesi için eşit debilerdeki adsorpsiyon etkileri incelenebilir. Ayrıca, her bir aktif karbonun kendi içerisinde değişken debilerde de akış hızının adsorpsiyon verimliliğine olan etkileri gözlemlenebilir.
- Literatürde yer alan dinamik yöntem uygulanarak, bir şırınga pompası ile sürekli olarak sisteme kirletici beslemesi yapılarak, dinamik sistem ile statik sistem ölçümleri karşılaştırılabilir.
- Bu çalışma kapsamında temin edilen UOB analizör kullanılarak, GC ile yalnızca belirli zaman aralıklarında daha uzun sürelerde elde edilen sonuçlar yerine, kısa sürede anlık olarak hava içerisindeki toluen derişimindeki değişim gözlemlenebilir.

KAYNAKLAR

- ASHRAE Standard** 145.2-1 (2011). Laboratory Test Method for Assessing the Performance of Gas-Phase Air-Cleaning Systems: Air Cleaning Devices.
- ASTM International** D4607 – 94 (Reapproved 2011). Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon.
- ASTM International** D5160 – 95 (Reapproved 2008). Standard Guide for Gas-Phase Adsorption Testing of Activated Carbon.
- ASTM International** D2652 – 11 (2011). Standard Terminology Relating to Activated Carbon.
- Balanay, J.A.G., Crawford, S.A., Lungu, C.T.** (2011). Comparison of Toluene Adsorption Among Granular Activated Carbon and Different Types of Activated Carbon Fibers. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, **8**, 573-579.
- Bolourani, G.** (2008). Evaluation of Gas Phase Air Cleaners for Indoor Environmental Applications. (Master of Applied Science Thesis) Concordia University, Montreal, Canada.
- Chen, J., Pan, X., Chen, J.** (2013). Regeneration of activated carbon saturated with odors by non-thermal plasma. *Chemosphere*, **92**, 725–730
- Cheng, W.** (2008). Adsorption Characteristics of Granular Activated Carbon and SPME Indication of VOCs Breakthrough. *Aerosol and Air Quality Research*, **8**, 178-187.
- Condon, J.B.** (2006). Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption-Measurement and Theory. *Elsevier Science & Tech*, Amsterdam.
- Çuhadar, Ç.** (2005). Production and Characterization of Activated Carbon from Hazelnut Shell and Hazelnut Husk. (Doktora Tezi) Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Das, D., Gaur, V., Verma, N.** (2004). Removal of Volatile Organic Compound by Activated Carbon Fiber. *Carbon*, **42**, 2949-2962.
- EPA.** (2013). Control of Gaseous Emissions, Air Pollution Training Institute, (Eğitim Notu-415), **4**, 18-19.
- Foster, K.L., Fuerman, R.G., Economy, J., Larson, S.M., Rood, M.J.** (1992). Adsorption characteristics of trace volatile organic compounds in gas streams onto activated carbon fibers. *Chemistry of Material*, **4:5**, 1068-1073

- Gupta, K. N., Rao, N. J., Agarwal, G. K.** (2011). Adsorption of Toluene on Granular Activated Carbon. *International Journal of Chemical Engineer and Application*, **2**, 310-313.
- Insgski, M.** (2009). Pores in Carbon Materials-Importance of their Control. *New Carbon Materials*, **24**, 193-232.
- Khan, F.I., Ghoshal, A.K.,** (2000). Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **13**, 527-545.
- Küçükgül, E. Y.** (2004). Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, **6**, Sayı 3, İzmir.
- Lee, C., Haghghat, F., Farant, J., Talab, B.Y.** (2006). Experimental Evaluation of the Performance of Gas-Phase Air Filters Using a Dynamic Closed-Loop Test System. *ASHRAE*, **112**, 441-447.
- Lillo-Rodenas, M.A., Cazorla-Amoros, D., Linares-Salono, A.** (2005). Behaviour of Activated Carbons with Different Pore Size Distributions and Surface Oxygen Groups for Benzene and Toluene Adsorption at Low Concentrations. *Carbon*, **43**, 1758-1767.
- Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F.** (2006). Activated Carbon, 1st Edition. *Elsevier Science & Tech*, İngiltere.
- Menendez-Diaz, J. A., Martin-Gullon, I.** (2006). Activated Carbon Surfaces in Enviromental Remediation-Chapter 1: Types of Activated Carbon Adsorbents and Their Production. *Elsevier Science & Technology*, Amsterdam.
- Orbak, İ.** (2002). Tunçbilek Linyitinden Kimyasal Aktivasyon Yöntemi İle Aktif Karbon Üretimi (Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Park, S., Kim, K.** (2001). Influence of Activation Temperature on Adsorption Characteristics of Activated Carbon Fiber Composites. *Carbon*, **39**, 1741-1746.
- Park, S., Choi, B.** (2007). Breakthrough Data Analysis of Adsorpsiton of Toluene Vapor in a Fixed Bed of Granular Activated Carbon. *Seperation Science and Technology*, **42**, 2221-2233.
- Perry, R. H., Green, D. W.** (2008). Chemical Engineering Handbook. *The McGraw Hill* 8. Edition, New York.
- Pei, J., Zhang, J.S.** (2012). Determination of Adsorption Isotherm and Diffusion Coefficient of Toluene on Activated Carbon at Low Concentrations. *Building and Enviroment*, **48**, 66-76.
- Przepiorski, J.** (2006). Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation-Chapter 9: Activated carbon filters and their industrial applications. *Elsevier Science & Technology*, Amsterdam.

- Reguer, A., Sochard, S., Hort, C., Platel, V.** (2011). Measurement and modelling of adsorption equilibrium, adsorption kinetics and breakthrough curve of toluene at very low concentrations on to activated carbon. *Enviromental Technology*, **32**, 757-766.
- Romero-Anaya, A.J., Lilli-Rodenas, M.A., Linares-Solano, A.** (2014). Activation of a Spherical Carbon for Toluene at Low Concentration.. *Carbon*, **77**, 616-626.
- Shiue, A., Kang, Y., Hu, S., Jou, G.** (2010). Vapor adsorption characteristics of toluene in an activated carbon adsorbent-loaded nonwoven fabric media for chemical filters applied to cleanrooms. *Building and Enviroment*, **45**, 2123-2131.
- Smisek, M., Cerny, S.,** (1970). Acitvated Carbon Manufacture, Properties and Applications.. *Elsevier*, Amsterdam.
- Yao, M.** (2008). Removal of Volatile Organic Compounds From Indoor Air Using Regenerative Activated Carbon Fiber Cloth (Doktora Tezi). Michigan Technological University, United States.
- Url-[1]** <http://www.buyactivatedcharcoal.com/activated_charcoal_history>, alındığı tarih: 02.07.2012
- Url-[2]** <<http://www.grandviewresearch.com/blog/activated-carbon-market>>, alındığı tarih: 07.09.2014
- Url-[3]** <www.chemvironcarbon.com/en/activated-carbon-cloth>, alındığı tarih: 11.04.2014
- Url-[4]** <<http://www.transparencymarketresearch.com/activated-carbon-market.html>>, alındığı tarih: 07.09.2014
- Url-[5]** <<http://water.epa.gov/scitech/wastetech>>, alındığı tarih: 15.09.2013

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Buse GERÇEK

Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul, 06.10.1988

E-Posta : busegercek21@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2011, Yıldız Teknik Üniversitesi, KimyaMühendisliği