



İSKENDERUN TEKNİK

ÜNİVERSİTESİ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

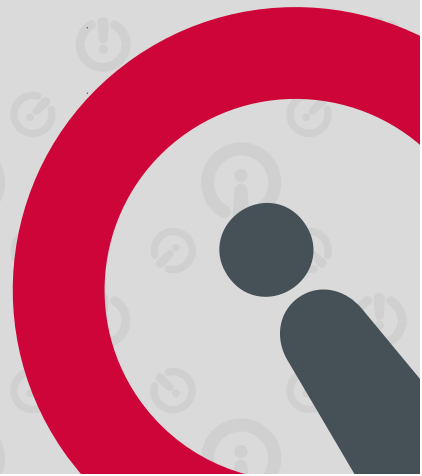
**DOKTORA
TEZİ**

**AKTİF KARBONLU FİLTRELERİN
FARKLI SICAKLIK, NEM VE
KONSANTRASYONLARDAKİ
AZOTDİOKSİT VE TOLÜEN GAZI İLE
ADSORBSİYON DAVRANIŞININ
İNCELENMESİ**

Adnan GÖRGÜLÜ

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

OCAK 2019





**AKTİF KARBONLU FİLTRELERİN FARKLI SICAKLIK, NEM VE
KONSANTRASYONLARDAKİ AZOT-DİOKSİT VE TOLÜEN GAZI İLE
ADSORPSİYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

Adnan GÖRGÜLÜ

**DOKTORA TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2019

Adnan GÖRGÜLÜ tarafından hazırlanan “AKTİF KARBONLU FİLTRELERİN FARKLI SICAKLIK, NEM VE KONSANTRASYONLARDAKİ AZOTDİOKSİT VE TOLÜEN GAZI İLE ADSORBSİYON DAVRANIŞININ İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile İskenderun Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Ali KOÇ

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/~~onaylamıyorum.~~

.....
.....

Başkan: Prof. Dr. Necmettin ŞAHİN

Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı, Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/~~onaylamıyorum.~~

.....
.....

Üye: Prof. Dr. Ertuğrul BALTACIOĞLU

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/~~onaylamıyorum.~~

.....
.....

Üye: Prof. Dr. Yüksel KAPLAN

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/~~onaylamıyorum.~~

.....
.....

Üye: Doç. Dr. Murat ÖRNEK

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum/~~onaylamıyorum.~~

.....
.....

Tez Savunma Tarihi: 24/01/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

Prof. Dr. Tolga DEPCİ
Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



ETİK BEYAN

İskenderun Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülediğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu,
- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.



İmza

Adnan GÖRGÜLÜ

24/01/2019

AKTİF KARBONLU FİLTRELERİN FARKLI SICAKLIK, NEM VE
KONSANTRASYONLARDAKİ AZOT-DİOKSİT VE TOLÜEN GAZI İLE ADSORPSİYON
DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

(Doktora Tezi)

Adnan GÖRGÜLÜ

İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2019

ÖZET

Zehirli gazların insan sağlığı ve çevre üzerinde etkileri belirleyici bir şekilde görülmektedir. Bu zarar verici gazların azaltılması veya tamamen ortama girişini engellemek için bu gazları emecek ve adsorbe edecek sistemler geliştirilmektedir, bu bağlamda aktif karbon ele alınarak, aktif karbonun değişebilen ortam şartlarındaki adsorpsiyon davranışları incelenmiş ve en iyi hangi şartlarda aktif karbonun adsorbe edebilme kabiliyeti gözlemlenmiştir. Yapılan bu çalışma ile endüstri'nin birçok alanında kullanılan aktif karbonlu filtrelerin adsorbe edebilme kabiliyetleri daha da optimize edilebilecek konuma gelecektir. Burada değişen ortam şartları sıcaklık, nem ve adsorbe edilecek gaz miktarı olarak belirlenmiştir. Deneyde gaz olarak tolüene, azot dioksit seçilecek, sıcaklık olarak 15 °C, 23 °C, 33 °C, nem oranı olarak 50%, 70%, 90% ve konsantrasyon aralığı 4ppm, 8ppm, 20ppm, 40ppm ve 80ppm belirlenmiştir.

Bu deney düzeneğinde farklı parametreler ve malzemeler kullanılmıştır. Çalışmanın amacı, toluene yoğunluğu, hava sıcaklığı ve bağıl nem değişirken aktif karbonun adsorpsiyon davranışını gözlemlemektir. Kabin hava filtrasyon standardını tanımlayan DIN 71460 standartı, bu deneyde kullanılmıştır. Standart DIN 71460, hava filtrelerinin dinamik gaz adsorpsiyonunu ölçmede test yöntemidir. Filtre gaz adsorpsiyonu için Norm DIN 71460 Kısım 2 standardı test yöntemi olarak kullanıldı ve 23 °C sıcaklık, %50 bağıl nem ve 80 ppm gaz yoğunluğunda test parametrelerini verdi. Farklı kaynaklar baz alınarak 4, 8, 10, 20, 40 ve 80 ppm'deki farklı tolüen gazı ve azot dioksit yoğunluklarında yürütülen, deneylerde adsorpsiyon davranışları incelenerek bu inceleme sonucunda en iyi adsorpsiyon değerlerine ulaşılma tespiti ve araştırılmasına ulaşılmış, farklı nem, sıcaklık ve konsantrasyonlu değişimlerinde en iyi adsorbe edilebilme davranışı incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Adsorption, Toluene, Filtre, Aktif karbon, Azotdioksit, Kırılma eğrisi

Sayfa Adedi : 115

Danışman : Prof. Dr. Ali KOÇ

INVESTIGATION OF ADSORPTION BEHAVIOR OF ACTIVATED CARBON FILTERS
AT DIFFERENT TEMPERATURE, HUMIDITY AND CONCENTRATIONS BY
NITROGEN-DIOXIDE AND TOLUENE GAS
(Ph. D. Thesis)

Adnan GÖRGÜLÜ

ISKENDERUN TECHNICAL UNIVERSITY
ENGINEERING AND SCIENCE INSTITUTE

January 2019

ABSTRACT

The effects of toxic gases on human health and the environment are seen in a decisive way. Systems to absorb and adsorb these gases are developed to prevent these gases from entering or completely entering the environment. In this context, by considering the activated carbon, the adsorption behavior of activated carbon in the changing ambient conditions has been examined and the ability to adsorb the activated carbon in the best conditions has been observed. With this study, the ability to adsorb the activated carbon filters used in many areas of the industry will be further optimized. Here, changing ambient conditions are determined as temperature, humidity and the amount of gas to be adsorbed. In the experiment, the gas to be selected as toluene, nitrogen dioxide, temperature as 15 ° C, 23 ° C, 33 ° C, humidity as 50%, 70%, 90% and the concentration range 4ppm, 8ppm, 20ppm, 40ppm and 80ppm were determined.

Different parameters and materials were used in this experimental setup. The aim of the study was to observe the adsorption behavior of activated carbon when toluene density, air temperature and relative humidity varied. The DIN 71460 standard, which defines the cabin air filtration standard, was used in this experiment. The standard DIN 71460 is a test method for measuring the dynamic gas adsorption of air filters. The standard DIN 71460 Part 2 standard for filter gas adsorption was used as a test method and gave the test parameters at 23 ° C temperature, 50% relative humidity and 80 ppm gas density. Based on different sources, different adsorption behaviors in different toluene gas and nitrogen dioxide concentrations at 4, 8, 10, 20, 40 and 80 ppm were investigated. In this study, the best adsorption values were determined and investigated. Different moisture, temperature and concentration were determined. The best adsorbable behavior was investigated.

Key Words : Adsorption, Toluene, Filter, Activated carbon, Nitrogen dioxide, breaking curve

Page Number : 115

Supervisor : Prof. Dr. Ali KOÇ

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan, her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki meslek hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli danışmanım Sayın Prof. Dr. Ali KOÇ'a teşekkürü bir borç bilir ve şükranlarımı sunarım. Yine çalışmamda konu, kaynak ve yöntem açısından bana sürekli yardımda bulunarak yol gösteren ve gelecekteki hayatında çok daha başarılı olacağına inandığım kıymetli kardesim Sayın Dr. Öğr. Üyesi. Hüseyin YAĞLI'ya ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hasan Hüseyin BİLGİÇ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca kıymetli zamanını benim hazırladığım bitirme projesine ayırıp değerlendireceği için ve üniversite hayatımın bu döneminde bana kattığı her bilgi için Prof. Dr. Klaus Gerhard Schmidt'e teşekkürü borç bilirim.

Beni bu günlere sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek bu günlere getiren ve benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan annem Kiraz GÖRGÜLÜ ve kardeşlerim Ayten ve Kenan ile her zaman yanımda olan değerli esim Bilgehan GÖRGÜLÜ'ye sonsuz teşekkür eder, Bu doktora çalışmasını şuan hayatta olmayan ama her zaman desteğini arkamda hissettiğim canım babam rahmetli Yasar GÖRGÜLÜ'ye ithaf ederim.

Saygılarımla...

İÇİNDEKİLER**Sayfa**

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ CALIŞMALAR	5
3. ÇALIŞMA KAPSAMINDA ADSORBSİYON KARAKTERİSTİĞİ İNCELENECEK OLAN GAZLAR.....	10
3.1. Tolüene.....	10
3.2. Azot Oksitler	12
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	15
4.1. Materyal	15
4.1.1 Adsorbent	15
4.1.2. Adsorption	21
4.1.3. Tek bileşenlerin adsorption izotermilerin tanımlanması	23
4.1.4. Langmuir yaklaşımı.....	25
4.1.5. Freundlich izotermi	27
4.1.6. Langmuir-Freundlich-izotermi (Sips izotermi)	28
4.1.7. Toth izotermi	29
4.1.8. BET izotermi	30
4.1.9. Dubinin-Serpinsky izotermi	32
4.1.10. Gibbs yaklaşımı	33
4.1.11. Harkins-Jura izotermi	34

4.1.12. Henry izotermi.....	35
4.1.13. Volmer izotermi	35
4.1.14. Hill de Boer izotermi.....	36
4.1.15. Fowler-Guggenheim izotermi	37
4.1.16. Boşlukların çözümü teorisi.....	37
4.1.17. Potansiyel teori	40
4.1.18. Dubinin-Radushkevich izotermi.....	41
4.1.19. Dubinin-Astakhov izotermi	42
4.1.20. Adsorption kinetiği.....	43
4.1.21. Madde transfer mekanizmaları ve hızlar	46
4.2 Yöntem	51
4.2.1 Kirletici gazlar ve Etkileri	51
4.2.2 Deney seti	54
4.2.3 Aktif karbon filtre.....	58
4.2.4 Aktif karbonun adsorption prosesi	60
4.2.5 Deney bileşenleri	62
4.2.6 Deneyin yapılışı.....	67
4.2.7 Detaylı deney süreci	68
4.2.8 NO _x -ölçüm cihazlarının kalibrasyonu	72
4.2.9 Ölçüm metodu	73
4.2.10 Hacimsel debi ve basınç ölçümü	73
5 ARAŞTIRMA BULGULARI.....	77
5.1. Tolüen gazının aktif karbonlu filtrelerde adsorbsiyon karakteristiği	77
5.2. Tolüen gazının aktif karbonlu filtrelerde adsorbsiyonu için yapılan deneylerden elde edilen sonuçların bir arada değerlendirilmesi	89
5.2. NO ₂ gazının aktif karbonlu filtrelerde adsorbsiyon karakteristiği	91
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	97
KAYNAKLAR	100
ÖZGEÇMİŞ	113

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. NO ve NO ₂ gazlarının fiziksel özellikleri.....	13
Çizelge 4.1. Zeolitlerde gazların soğurulma özelliği (Linde AG, Münih) [24].....	21
Çizelge 4.2. Seçili gazların ortalama serbest yol boyu ve kinetik çapı [130].....	50
Çizelge 4.3. AB ve Türkiye’de atmosferdeki kirletici gazların sınır değerleri [135].....	54
Çizelge 4.4. Hindistan cevizi kabuğu bazlı aktif karbonun ve yatağın yapısal özellikleri ..	60



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Sekil 3.1. Almanya'nın farklı bölgelerindeki Tolüenin yıllık ortalama konsantrasyonları [49]	12
Sekil 3.2. Almanyada 1990 ile 2005 yılları arasında atmosfere salınan azot dioksitin (NO ₂) sektörlere göre dağılımı [49].	14
Şekil 4.1. Adsorbentlerin sınıflandırılması	15
Şekil 4.2. Karbon içerikli adsorbanların gözenek yarıçap dağılımları [51].....	16
Şekil 4.3. Aktif kömürün taramalı elektron mikroskobu ile mikroskopik görüntüleri [52]	17
Şekil 4.4. Aktif kömürün gözenek yapısı [52].....	17
Şekil 4.5. Aktif karbonun yapısı [53].....	18
Şekil 4.6. Karbon içeren emme maddelerinin ayırma prensipleri [54].....	19
Şekil 4.7. Zeolitlerin yapısı [54]	20
Şekil 4.8. Adsorption ve desorption temel kavramları [41].....	22
Şekil 4.9. Adsorption izotermelerinin tipleri [56]	24
Şekil 4.10. Hız belirleyici adıma göre gözenekli bir partikülde ve konsantrasyon seyirlerindeki değişik transfer işlemleri	44
Şekil 4.11. Gözenek genişliğine bağlı olarak gözenekli adsorbent maddelerdeki transfer mekanizmaları [123].....	47
Şekil 4.12. Almanya'daki hava içerisindeki toz ve bazı kirletici gazların oranlarındaki yıllara göre değişimi [134]	52
Şeki 4.13'de Almanya için Ozon, partüküler madde ve Azot oksit oranlarının [134]	53
Şekil 4.14. Duisburg-Essen Üniversitesi'ndeki filtre testi standı	55
Şekil 4.15. Duisburg-Essen Üniversitesi'ndeki filtre testi standı Tolüen gazı için şematik görünümü.....	56
Şekil 4.16. Deney standında test düzeneğinin bağlandığı bölge.....	58

Şekil 4.17. Deney 'da kullanılan aktif karbon ve yatağını (a) Aktif karbon yatağı ve 10 µm boyutlu aktif karbon (b) 1 µm boyutlu aktif karbon (c) aktif karbonun SEM görüntüsü.....	59
Şekil 4.18. Aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon süreci şematik olarak gösterimi	61
Şekil 4.19. NO ₂ için gaz dozaj bağlantısını ve filtre test standının şematik görünümü.....	62
Şekil 4.20. Ölçüm cihazlarının iç yapısı [137]	63
Şekil 4.21. Emicilerin dengelerinin volumetrik olarak belirlenmesi için deney düzeneğinin şematik görüntüsü [139]	74
Şekil 4.22. Kollu terazi kullanılarak emilim dengelerini gravimetrik olarak belirlemeye yönelik deney düzeneklerinin şematik görüntüsü [139].....	75
Şekil 5.1. 4 ppm ve 8 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 33 °C sıcaklıkta ve $\phi = \%50$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim.....	78
Şekil 5.2. 4 ppm ve 8 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 33 °C sıcaklıkta ve $\phi = \%70$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim.....	79
Şekil 5.3. 4 ppm ve 8 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 33 °C sıcaklıkta ve $\phi = \%90$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim.....	80
Şekil 5.4. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 15 °C sıcaklıkta ve $\phi = \%50$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim.....	81
Şekil 5.5. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 15 °C sıcaklıkta ve $\phi = \%70$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim.....	82
Şekil 5.6. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 15 °C sıcaklıkta ve $\phi = \%90$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim.....	83
Şekil 5.7. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 23 °C sıcaklıkta ve $\phi = \%50$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim.....	84
Şekil 5.8. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 23 °C sıcaklıkta ve $\phi = \%70$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim.....	85
Şekil 5.9. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 23 °C sıcaklıkta ve $\phi = \%90$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim.....	86

Şekil 5.10. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 33 °C sıcaklıkta ve ϕ = %50 bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim.....	87
Şekil 5.11. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 33 °C sıcaklıkta ve ϕ = %70 bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim.....	88
Şekil 5.12. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 33 °C sıcaklıkta ve ϕ = %90 bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim.....	89
Şekil 5.13. 18 °C, 23 °C ve 33 °C sıcaklıklarda ve ϕ = %90 bağıl nemde 30 ppm NO ₂ gazı konsantrasyonu için doyma eğrilerindeki değişim	92
Şekil 5.14. 18 °C, 23 °C ve 33 °C sıcaklıklarda ve ϕ = %50 bağıl nemde 20 ppm NO ₂ gazı konsantrasyonu için doyma eğrilerindeki değişim	93
Şekil 5.15. 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm ve 30 ppm NO ₂ gazı konsantrasyonu için T= 23 °C sıcaklıkta ve ϕ = %50 bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim.....	94
Şekil 5.16. %20, %30, %40, %50, %70 ve %90 bağıl nemde 30 ppm NO ₂ gazı konsantrasyonu ve T= 23 °C sıcaklıkta doyma eğrilerindeki değişim.....	95
Şekil 5.17. %30, %40 ve %50 bağıl nemde 1 ppm NO ₂ gazı konsantrasyonu ve T= 23 °C sıcaklıkta doyma eğrilerindeki değişim.....	96

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
NO₂	Azotdioksit
CO₂	Karbondiosit
SO₂	Kükürtdioskit
VOC	Uçucu Organik Madde nin kısaltmasıdır
Ppm	Milyonda bir birime verilen isim
T	Sıcaklık
NO_x	Azot oksit
CO	Karbonmonoksit
CMS	Karbon moleküler elekleri
SiO₄	Silisyum Oksit
AlO₄	Aliminyum Oksit
H₂O	Su
H	Entalpi
BDDT	Adsorption Kategorileri
R	Reynolds sayısı
KH	Henry konstanti
CH₄	Metan
C₂H₆	Etanol
KF	Freundlich konstanti
P	Basınc

TVFM	Mikro Gözeneklerin hacim dolgusu
V0	Hacim
	Sherwood sayısı
NH3	Ammonia
Kısaltmalar	Açıklamalar
Dim	Difüzyon katsayısı
DK	Knudsen difüzyon katsayısı
HEPA	Yüksek Etkinlikte Partikül Yakalayıcı filtre

1. GİRİŞ

Dünya çapında sürekli artan endüstrileşme ve buna bağlı çevresel etkiler uygun çevre koruma teknolojilerinin geliştirilmesiyle yaşam alanlarının tehdidine karşı tedbir almayı da gerektirmektedir. Artan insan popülasyonu ve buna bağlı olarak artan sanayi üretimleri çevreye verilen zararların temel nedenlerindedir. Çevreye zarar veren ana kirletici kaynaklarından biriside yoğun fosil yakıtlı araç kullanımı yani trafiktir. Araç emisyonlarından kaynaklanan temel zararlı maddeler arasında CO₂ ve N₂'nin yanı sıra NO_x ve tolüende sayılabilmektedir. Araçlardaki içten yanmalı motorlarda kullanılan fosil kökenli yakıtların yanması sonucu atmosfere salınan bu zararlı gazların emisyonu her geçen yıl hızla artmaktadır. Uçucu organik bileşenler (tolüen, benzen, n-hekzan ve izopropil), CO₂, SO₂, NO_x ve NO₂ gibi insan sağlığına zararlı olan sera gazları, bu yakıtların yakılması sürecinde atmosfere salınmaktadır. Buna ilaveten, vernikler, reçineler, yağlar, temizlik maddeleri ve yapıştırıcılar gibi solventlerle de bu uçucu organik bileşenler (VOC) çevreye salınmakta ve insan sağlığını olumsuz etkilemektedir [1].

Katalizör kullanımı azot dioksit (NO₂) emisyonunu her ne kadar önemli ölçüde düşürmüş olsa da tüm bu önlemlere rağmen azot dioksit sınır emisyon miktarı olan 40 µg/m³'ün üzerinde bir salınım halen atmosfere atılmaktadır. Bu sebeple de insanlar halen trafikte çevre kirliliklerinden çok ciddi şekilde etkilenmektedir [2-3]. WHO, yıllık 40 µg/m³ ortalama değerinin gerekliliğini birçok çalışmada vurgulamaktadır, çünkü mevcut incelemeler uzun süre etki eden NO₂ konsantrasyonlarının 50-75 µg/m³ den itibaren çocukların solunumu etkilediğine işaret etmektedir [4]. Bu nedenle, yasa koyucular sınır değerleri düzenli aralıklarla denetlemektedir. 2001 yılında, hava kalitesinin değerlendirilmesi ve kontrolü konusundaki 1999/30/EG numaralı AB Konsey direktifi %50 oranındaki tolerans marjı sebebiyle NO₂ kirliliği ortalama yıllık değerinin sınır değerleri 80 µg/m³ olarak belirlenmiştir. Sonrasında 2010 yılında alınan karar ile bu sınır değer 40 µg/m³'e düşürülmüştür. Bu şekilde 2010 yılında Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) referans değerine ulaşılmaya çalışılmıştır. Küresel kirlilik ve küresel ısınmayı büyük ölçüde insanlar tetiklemiştir. Fakat, insanlarda artan alerjik hastalıklar, kritik değerleri aşan hava kirlilikleri ve daha temiz bir çevre bilincinin gerekliliği olarak araç iç mekanı için hava filtrasyonunun yapılması gündeme gelmiş ve bu konuya olan ilgi giderek artmıştır.

Azot dioksitin yanı sıra tolüende kapalı ortam havasındaki en yaygın bileşenlerden olup bu gazın yoğunluğu İzmir'de $87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak ölçülmüştür [5]. Uçucu organik bileşenlerden birisi olan tolüen çevre, insan ve hatta hayvan sağlığına geri dönüşümü imkansız zararlar verebilmektedir. Tolüenin hayvanlar üzerindeki nörotoksik etkisi deneysel olarak incelendiğinde, 800 ppm'lik bir tolüen konsantrasyonuna maruz kalan hayvanların öğrenme ve beyin kapasitelerinin olumsuz olarak etkilendiği görülmüştür [6]. Kısa süreli klinik bir çalışma kapsamında iki gönüllü insan üzerinde kırk iki gün süren deneysel bir incelemede, bu kişilere 75 ppm'lik tolüen konsantrasyonu uygulandığında baş ağrısının yanı sıra diğer fiziksel ve akli sapmaların meydana geldiği görülmüştür [7]. Ayrıca yapılan bir diğer çalışmada kapalı ortamlarda maksimum tolüen konsantrasyonu kısa vadede 4 ppm ve uzun vadede ise 6 ppm olarak önerilmiştir [8].

Araç içerisinde solunan hava özellikle şehir trafiğinde, araç trafik sıkışıklıklarında ve tünelde zararlı maddeler yönünden çok olumsuz etkiler taşımaktadır. Araçtaki yolcuları korumak amacıyla ortam havasındaki partikül ve uçucu gaz gibi zararlı maddelerin motorlu taşıtın iç mekan havalandırmasında bulunan filtre tarafından tutulması büyük önem arz etmektedir. Ayrıca motorlu taşıttaki iç mekan filtreleri pasif yolculuk emniyetini ve konforunu artırmaktadır. Bu amaçla temiz partikül filtreleri, polen filtreleri ve kombi-filtre sistemleri gibi birçok filtre sistemi tasarlanmıştır [9]. Bu filtre kombinasyonları nisbeten büyük çaplı partiküllerin yanı sıra gaz halindeki hidrokarbonları, kükürt dioksiti, azot oksidi ve ozon gibi zararlı maddeleri de temizleyebilmektedir. Gaz halindeki zararlı maddeler emilim (adsorbsiyon) yoluyla temizlenmektedir. Bu filtrelerde destek ve taşıyıcı katman arasına adsorban olarak aktif kömür bağlanmaktadır. Filtre yüzeyini büyütme ve filtredeki maksimum dolma süresini artırmak için filtrelerde havanın geçiş yerleri kıvrımlı olacak şekilde tasarlanmıştır. Motorlu taşıt iç mekan filtresindeki emilim süreci değişken ortam şartlarına (sıcaklık, bağıl nemi ve zararlı gaz konsantrasyonu) göre karakterize edilebilmektedir. Bu filtrelerde uçucu organik bileşenlerin temizlenmesini ifade etmekte kullanılan adsorpsiyon, katı bir yüzey üzerinde sıvı maddelerin biriktirilmesi anlamına gelir. Emilen bileşenlerin tutunduğu yardımcı madde olarak işlev gören katı yüzey adsorbent olarak adlandırılırken, emilen bileşen (uçucu organik gaz) adsorptif olarak adlandırılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbe edici moleküllerin bağlanması, elektrostatik çekici van der Waals kuvvetleri, tarafından gerçekleştirilmektedir. Bu kuvvetler küçük aralıklı kuvvetler olduğundan dolayı, emiciler ve emilen bileşenler, kolayca dağıtılabilen gevşek bir bağ oluşturur [10]. Adsorpsiyon esnasında bir miktar ısı açığa çıkar

bu bir termik ayırma işlemidir. Esas olarak hava içerisinde bulunan spesifik gaz bileşenlerini ayırmak için kullanılır [11].

Farklı türden motorlu taşıt iç mekan filtrelerini uygun biçimde test ederek karşılaştırmak için yoğun olarak DIN 71460 standardı kullanılmaktadır [12]. DIN 71460 iç mekan havalandırma ünitesindeki filtreyi nitelik açısından karşılaştırılabilir sonuçlar ile test etmektir. Bu standart; iklim şartlarını, test gazlarını, test gazı konsantrasyonlarını ve test talimatını açıklamaktadır. Ayrıca, bu standartta test yöntemine göre ilgili zararlı gazın 23 °C ve %50 bağıl nemde doyma eğrileri verilmektedir. Bu standartta filtrelenmeden önceki kirletilmiş gazın azot oksit konsantrasyonu 30 ppm olarak belirlenmiştir. Filtrenin uygulamadaki davranışının yanı sıra bu tür filtre testleri ve standartları her durumda tahmin oluşturmaya imkan vermektedir.

Motorlu taşıtların iç mekan filtrelerinin dinamik ayırma davranışı birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir. Uygulama sırasında filtreler devamlı olarak değişken ortam şartlarına (sıcaklık ve bağıl nemi) ve zararlı madde konsantrasyonlarına maruz kalmaktadır. Sıcaklık artışları ekzotermik emilim sürecinde daha kötü bir filtrelemeye ve dolayısı ile desorpsiyon oluşumlarına yol açabilmektedir. Uygulamada havadaki su buharı (nem) karşı emilimin oluşmasıyla filtrasyon sonucunu etkilemektedir. Bağıl hava neminin %50'nin üzerine çıkmasıyla aktif kömürün emilim yeteneği belirgin olarak azalmaktadır. Kirli gaz içerisindeki kirletici konsantrasyonlarının düşürülmesi de kritiktir, çünkü filtrelerin temiz hava ile yıkanması da yine desorpsiyonlara yol açmaktadır.

Adsorbe edici motorlu taşıt iç mekan filtrelerinin bir başka özelliği ise ince katmanlı olmaları ve aktif kömür granülat katmanlarının minimal sayıda düzenlenmiş olmasıdır. Bu nedenle emilim kapasiteleri düşüktür. Önceki çalışmalar incelendiğinde tolüen ve azot dioksitin adsorpsiyon özellikleri üzerine araştırma yapan sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaları sadece birkaçı aktif karbonla tolüen adsorpsiyonu üzerine araştırma yapmaktadır. Dahası, çok az sayıda çalışma şu ana kadar uçucu organik bileşenlerin (VOC) adsorpsiyonu üzerine bağıl nemin etkisini çalışmıştır. Tüm bunlara ek olarak, yapılmış olan çalışmaların çoğu yüksek konsantrasyonlarda tolüen adsorpsiyonunu incelemektedir. Bu manada, bu çalışma tolüenin ve azot dioksitin adsorpsiyon karakteristiklerinin farklı sıcaklık, bağıl nem ve konsantrasyonlarda belirlenmesi konusunda önemli bir rol oynamaktadır.

Bu çalışmada, tolüenin ve azot dioksitin adsorpsiyon karakteristiklerini ortaya çıkarmak için detaylı bir deneysel analiz yapılmıştır. Deney süresince adsorpsiyon eğrisi, farklı çalışma koşullarında doyma noktası zamanını kıyaslamak için ayarlanmıştır. Deneysel çalışma boyunca gazların adsorpsiyon karakteristiklerini belirlemek için değişen konsantrasyon (4 ppm, 8 ppm, 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm), hava sıcaklığı (15 °C, 23 °C ve 33 °C) ve bağıl nem (%50, %70 ve %90) değerlerinde deney verileri kaydedilmiştir.



2. ÖNCEKİ CALIŞMALAR

Hava içerisindeki partiküllerin temizlenmesi için iyonik filtreler, yüksek verimli parçacıklı hava (HEPA) filtreleri, karbon hava filtreleri ve ultraviyole hafif hava filtreleri gibi çeşitli filtre sistemleri mevcuttur [13]. Bu filtrelerden en önemlilerinden birisi olan karbon hava filtreleri, filtre içerisindeki karbonun oksijen ile işleme tabi tutulması ile aktive edildikten sonra kimyasallar ve zararlı gazların (tolüen, benzen) adsorpsiyonu için en uygun filtrelerden birisi olmaktadır. Aktif karbon hava filtreleri, kirletici maddeleri filtrelemek ve yakalamak için daha uygun hale getiren küçük gözeneklere sahiptir. Son yıllarda aktif karbon filtrelerinin filtreleme kapasitelerini geliştirmek için aktif karbonun modifikasyonuna büyük önem verilmiştir. Aktif karbonun modifikasyonu için birçok yöntem vardır. Farklı sıcaklıklar ve sürelerde aktif karbonun kimyasal arıtılmasını içeren plazma işlemi, asit muamelesi, doyurma işlemi ve baz işlemi en yaygın modifikasyon yöntemlerinden birkaçıdır [14]. Bu yöntemlerle, filtrelerin yüzey şekillerinde ve adsorpsiyon kapasitelerinde kayda değer iyileşmeler meydana gelmektedir. Okoniwaeska ve arkadaşları farklı toksik gazların adsorpsiyonlarını, modifiye edilmiş aktif karbonlar için araştırmışlardır. Çalışma sonuçları, modifiye aktif karbonun gazların uzaklaştırılması üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir [15] Cao ve arkadaşları $ZnCl_2$ aktivasyonu ile düşük maliyetli aktif karbonun hazırlanmasını incelemiştir. Yapılan çalışma sonucunda, metilen (CH_2) ve metil turuncunun adsorpsiyonu için en uygun koşulların $550\text{ }^\circ\text{C}$ aktivasyon sıcaklığı ve 60 dakika aktivasyon süresi olduğunu görmüşlerdir [16].

Aktif karbonun atmosferik koşullardaki (hava sıcaklığı, konsantrasyon ve nem oranı) organik uçucu gazların (VOC) adsorpsiyonunun davranışı da aktif karbonun modifikasyonu kadar önemlidir. Tolüenin adsorpsiyonu üzerine birçok çalışma vardır. Heinen ve arkadaşları modifiye aktif karbon filtrede su ve tolüenin adsorpsiyon yeteneğini karşılaştırmışlardır [17]. Cheng granüler aktif karbonun $27\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve $\%72\pm 3$ bağıl nem hava şartlarında farklı tolüenin konsantrasyonları (102-2652 ppm) için uçucu organik gazların adsorpsiyonu üzerine etkilerini incelemiştir [18]. Martinez de Yuso ve arkadaşları iki farklı uçucu organik bileşenin (tolüen ve n-hekzan) düşük konsantrasyonda adsorpsiyonu için badem kabuğu türevli aktif karbon filtresinin kullanımını ve geri kazanımını incelemiştir. Farklı tolüen ve n-hekzan konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda en yüksek adsorpsiyon kapasitesi düşük konsantrasyonlarda (253 mg tolüen/g ve 122 mg n-hekzan/g) elde edilmiştir [19]. Shiue ve arkadaşları nemli havadaki tolüenin aktifleştirilmiş bir karbonda adsorpsiyon

özelliklerini incelemişlerdir. Adsorbsiyon kapasitesini ve verimini belirlemek için test sıcaklığını ve bağıl nemi sırasıyla 28 ± 1 °C ve 40 ± 2 'de sabit kabul etmişlerdir [20]. Lorimier ve arkadaşları kapalı ortamda tolüenin havadan uzaklaştırılması için 21 ile 18160 mg/m³ aralığındaki tolüen konsantrasyonlarında aktif karbon bezleri ve keçelerini incelemişlerdir [21]. Cheng ve arkadaşları tolüen adsorpsiyonu için K ve W₀ parametrelerinin sırasıyla $1,1\times 10^{-9}$ ve 57,73 kg/m³ olarak kabul edildiği bir model geliştirmişlerdir [22].

Çevremiz, diğer birçok zehirli gazın yanı sıra NO_x, NO+NO₂ gibi aşındırıcı egzoz gazları salınımı ile kirletilmektedir. Bu gazlar enerji santralleri ile kömürlerin ve diğer fosil kökenli yakıtların yakılmasıyla oluşmaktadır. NO_x içinde iki çeşit gaz vardır. Bu gazlardan birisi nitrojen monoksit (NO), diğeri azot dioksittir (NO₂). Ayrıca NO_x gazının parçalanmasından da N₂ gazı açığa çıkmaktadır. Fakat bu işlem oldukça yüksek bir sıcaklık gerektirmektedir. Nitrojen dioksit (NO₂), tüm üst solunum yollarında mukoza zarına zarar veren ve gözleri tahriş eden aşındırıcı, tahriş edici bir gazdır. NO₂'nin insan sağlığı üzerindeki dolaylı etkisi, öncü kimyasal olarak ince toz haline gelmesinden kaynaklanmaktadır. Sürekli artan ince toz kirliliği, solunum sisteminde kardiyovasküler hastalıklara yol açar ve yaşam süresini kısaltır.

Azot oksitler, yanma işleminin bir sonucu olarak yanma havasındaki gaz formundaki nitrojen ve oksijenden ya insan yapımı ya da doğal olarak üretilir. Ancak, kömür, yağ, çöp gibi kendinden yanmalı şeylerde kimyasal olarak bağlı azot, yanma havasından gelen oksijenle azot oksitlerine dönüşür. Birçok çalışma, tüm Nitrojen Oksitlerin (NO) kömürün yakılmasıyla yada benzin ve petrolün ulaşım, sanayi, konut, tarımsal faaliyetler gibi çeşitli biçimlerde kullanılması ile insan kaynaklı olarak meydana geldiğini göstermektedir. Buda gösteriyor ki, daha iyi yanma, daha yüksek sıcaklık ve NO_x oluşumunu tetiklemektedir. Katalitik olarak etkilenmeyen yanma süreçlerinde NO ana ürün olarak NO_x'in %90-95'ini oluşturur [23].

Dünyadaki NO₂ miktarı insan sağlığı ve çevre için büyük bir tehlike oluşturmaktadır. Chaloulakou ve arkadaşları tarafından NO₂ ve diğer atık gazların insan sağlığına etkisi üzerine yapılan bir araştırmada, Atina'da NO₂ oranlarının azaldığı bölgelerde hastaneye giden insanların oranında %2,6'lık bir azalma görülmüştür [24]. Al-Ahmadi ve arkadaşları yaptıkları çalışma NO₂'nin kanser oluşumu üzerinde tetikleyici bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir [25]. Ayrıca Murphy ve arkadaşları NO₂ gazının insan sağlığının yanı sıra

hayvanlara da onarılamayacak kadar ciddi zararlar verdiği görülmüştür [26]. Bu zararları ortadan kaldırmak için NO₂ üretiminin nedenlerini ortadan kaldırmak önemlidir. Ancak, mevcut teknolojik gelişmeler ve insanların modern yaşamları, NO₂ üreten teknolojik cihazların kullanılmasını engellemektedir. Bu nedenle, NO₂ üretim süreçlerinin ortadan kaldırılması mümkün olmadığından, NO₂'nin emisyonunu en aza indirmek ve oranlarını insanlığı etkilemeyen seviyelere geri getirmek insan sağlığı ve çevre açısından hayati önemdedir.

Mevcut sistemlerde NO₂ gazının azaltılması, adsorbe filtrasyon sistemleri ile sağlanır. Adsorpsiyon terimi, NO₂'den ve aktif karbon gibi çeşitli elementlere sahip diğer gazlardan havanın temizlenmesini ifade eder. NO_x gazlarının farklı varyasyonlarda adsorpsiyonu ile ilgili çeşitli çalışmalar ve deneyler yapılmıştır. Zhang ve arkadaşları NO₂'nin aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon davranışını farklı sıcaklıklarla analiz etmişlerdir. Ayrıca, aktif karbon parçacık aralıklarını da inceledikleri bu çalışma sonucunda NO₂'nin adsorpsiyonunun, karbon yüzey oksidasyonu ile aktive edilen NO₂'nin NO'ya azaltılmasını içerdiği görülmüştür [27]. Dantas ve arkadaşları, karbon dioksitin (CO₂) adsorpsiyon davranışını aktif karbon ve nitrojen ile zenginleştirilmiş aktif karbon üzerinde incelemişlerdir. Çalışmada, sabit yataklı bir sütündeki adsorpsiyon davranışı analiz edilmiştir. Çalışma boyunca yapılan deneylerde sıcaklık 301 K ile 428 K arasında tutulurken toplam basınç 1,01 bar olarak seçilmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar detaylı olarak incelendiğinde farklı adsorpsiyon karakterlerinin olduğu görülmüştür. Ayrıca, nitrojen bakımından zenginleştirilmiş aktif karbonun, orijinal aktif karbondan daha düşük yatak yüzeyi gerektirdiği görülmüştür [28]. Bazan ve arkadaşları, kadife kalıntısının süperkritik ekstraksiyonuyla elde edilen karbonlu adsorbanlarla NO₂'nin adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmanın sonuçları, inorganik kirleticilerle birlikte adsorbanlarda doğru karbon ve aktivasyon sürecinin önemli olduğunu göstermiştir [29].

Gao ve arkadaşları düşük sıcaklıklarda NO₂'nin aktif karbon üzerinde adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Deney sıcaklığı 50 °C olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, düşük bir sıcaklıkta çok etkili olmadığını görmüşlerdir [30]. Başka bir çalışmada, Shirahama ve arkadaşları, zift bazlı aktif karbon fiberlerde NO₂'nin adsorpsiyonunu ve azalımını incelemişlerdir. Deney boyunca NO₂ konsantrasyonu 250 ppm ile 1000 ppm arasında, O₂ konsantrasyonu %0 ile %10 arasında ve sıcaklık 30 °C ile 70 °C arasında seçilmiştir. Zift bazlı aktif karbon fiberler NO oranını hızlıca yükselttiği, fakat NO₂'nin adsorpsiyonu 30 °C

sıcaklıktaki doyma noktasına ulaşma zamanına kadar aynı kaldığı görülmüştür. Ayrıca, 70 °C sıcaklıkta NO₂'nin adsorpsiyon ve doyma noktası süresinde de bir düşüş yaşandığı gözlemlenmiştir [31]. Nowicki ve arkadaşları, aktif karbon karakterini ve adsorpsiyon özelliklerini araştırmışlardır. NO₂ gazı kirletici gaz olarak seçilmiştir. Kullanılan aktif karbonun yüzey alanı aralığı 5 m²/g ile 2,076 m²/g arasında ve gözenek hacmi 0.03 cm³/g ile 1.25 cm³/g arasındadır. Yapılan çalışma sonucunda, kahve sektörünün atıklarında piroliz ve aktivasyon sürecinin doğru seçilmemesi yüksek miktarda NO₂ üretimine (kuru halde 44,5 mg-NO₂ ve ıslak halde 84,1 mg-NO₂) yol açtığına işaret etmiştir [32]. Lee ve arkadaşları KOH (KOH-AC) ile doyurulmuş aktif karbon üzerinde çalışmış ve NO_x ile SO₂'nin adsorpsiyon oranını hesaplamışlardır. Sonuç olarak NO_x gazının adsorpsiyon kapasitesinin SO₂ gazının kapasitesinden çok daha fazla olduğunu görmüşlerdir [33]. Long ve arkadaşları aktif karbon üzerinde amonyak adsorpsiyonu üzerine bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada sıcaklık ve amonyak konsantrasyonu olmak üzere iki farklı parametre üzerine yoğunlaşmıştır. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar detaylı olarak analiz edildiğinde, amonyağın aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon oranının artan konsantrasyonla birlikte artma eğiliminde olduğu görülmüştür [34]. Deliyanni ve arkadaşları (2010), odun bazlı aktif karbonu azot grupları ile birlikte tutabilmek için, odun bazlı aktif karbonu dimetilamin sulu çözeltisi ile modifiye etmeyi denemiştir. Bu modifikasyon NO₂ adsorbanları için kullanılarak yaptıkları çalışma kapsamında doyma noktası zamanı ve konsantrasyon miktarını incelemişlerdir. Nitrojen adsorpsiyonunu incelerken, aynı zamanda potansiyometrik titrasyon ile birlikte eleman ve sıcaklık testi yapmışlardır ve modifikasyonlar NO₂'ye maruz bırakıldıktan sonra yapılan incelemede, NO₂ adsorpsiyon oranının arttığı görülürken; diğer taraftan da NO salınımının azaldığı gözlemlenmiştir [35]. Toops ve arkadaşları (2006), NO_x'in farklı zaman ve sıcaklıklarda Pt/K/Al₂O₃ üzerindeki adsorpsiyonunu analiz etmişlerdir. 150 °C'de NO_x'in adsorpsiyonu 6,4 µmol/m² olarak hesaplanmış iken, 400 °C'de 1,8 µmol/m² olarak hesaplanmıştır [37]. Zhu arkadaşları düşük sıcaklıklarda (30 °C ve 250 °C arasında) NH₃ ile işlenen aktif karbon üzerinde NO'nun adsorpsiyon davranışını araştırmış ve bu sıcaklık aralıklarında NO adsorpsiyon oranının artan sıcaklıkla azaldığını gözlemlenmiştir [37]. Hofmann ve arkadaşları atık lastikleri 550 °C ile 800 °C arasında kimyasal bir süreçten geçirdikten sonra deneylerinde adsorban olarak kullanmışlardır. Dahası, oda sıcaklığında ve nem oranı alınmış adsorbende ek olarak kimyasal ve fiziksel aktivasyon gibi modifikasyonların etkileriyle adsorban olarak kullanılan atık lastiklerin pirolize edilmesi sonucundaki adsorpsiyon performansları incelemişlerdir. Sonuç olarak, adsorbanın yüzeyinin adsorpsiyon kapasitesinde belirleyici özelliğe sahip

olduğu ve ayrıca NO₂ adsorpsiyonunu etkilediği anlaşılmıştır [38]. Zhang ve arkadaşları gözenekli yapıya sahip aktif karbonlar üzerinde NO gazının indirgenmesini 100  C sıcaklık altında incelemişlerdir. Bu durumda, oksijenin olmadığı durumlarda NO gazında azalma olmadığını gözlemlemişlerdir [27]. Kazmierczak-Razna ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, aktifleştirilmiş karbon üzerindeki piroliz analizini, yüzey yapısını ve adsorpsiyon özelliklerini test etmişlerdir. Sonuç olarak, uygun piroliz ve aktivasyon sürecinin, adsorbanların üretimini mümkün kıldığına işaret etmişlerdir [39]. Sager ve arkadaşları yapmış oldukları çalışma sonucunda, aktif karbon kullanılarak NO₂ gazı adsorbsiyonunun, ortam sıcaklıklarında emici madde içine metal oksit nanoparçacıklarının eklenmesi yoluyla arttırılabileceğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca, adsorbsiyon miktarının da normal ortam sıcaklıklarında oldukça yavaş olduğunu belirtmişlerdir [40].

3. ÇALIŞMA KAPSAMINDA ADSORBSİYON KARAKTERİSTİĞİ İNCELENECEK OLAN GAZLAR

3.1. Tolüene

IUPAC ismlendirmesine göre Toluol, Metil Benzen, Fenil Metan adı verilen, Tolüen(C₇H₈), bir çok özelliğini Benzene maddesinin bir türevi olup renksiz, karakteristik kokulu, uçucu bir sıvıdır. Tolüen, belli konsantrasyonlar üzerinde toksik etkisi yapan ve Benzeni bir çözücü olarak değiştiren aromatik bir hidrokarbondur. Tolüen gazının bulunma hikayesine bakıldığında ilk olarak 1844 yılında Henri Etienne Sainte-Claire Deville tarafından tolu balsımdan kuru damıtma yoluyla elde edilmiştir [41]. Bu yüzden onun adına kadar dayanmaktadır. Tolüen kullanılarak ilk kez 1861'de kimyacı Joseph Wilbrand tarafından saf olmayan TNT üretim yapılmıştır ve bunun akabinde saf Tolüen 1880'de elde edilmiştir [42].

Tolüen, petrol ve kömür katranı damıtma ile üretilen hafif yağda, az miktarlarda bulunur. Ayrıca, taşıt trafiğindeki yanma sonucu ortaya çıkan egzoz gazlarında da görülmektedir. Aynı zamanda sigara dumanında da bir miktar görülmektedir. Son yıllarda, tolüen emisyonlarında bir düşüş olmuştur. Örneğin. Atmosferde bulunan tolüen miktarının yaklaşık yüzde 65 araç trafiği, yüzde 33'ü tolüen içeren ürünler ve yüzde 2'si tolüen üretiminden kaynaklanmaktadır. Atmosfere salınan Tolüen, Benzen durumunda olduğu gibi, birkaç gün sonra, hidroksil radikalleri (OH radikalleri) ile reaksiyonlarla ayrılarak sodyum ve hidrojen olmak üzere iki farklı bileşik ortaya çıkartır[43].

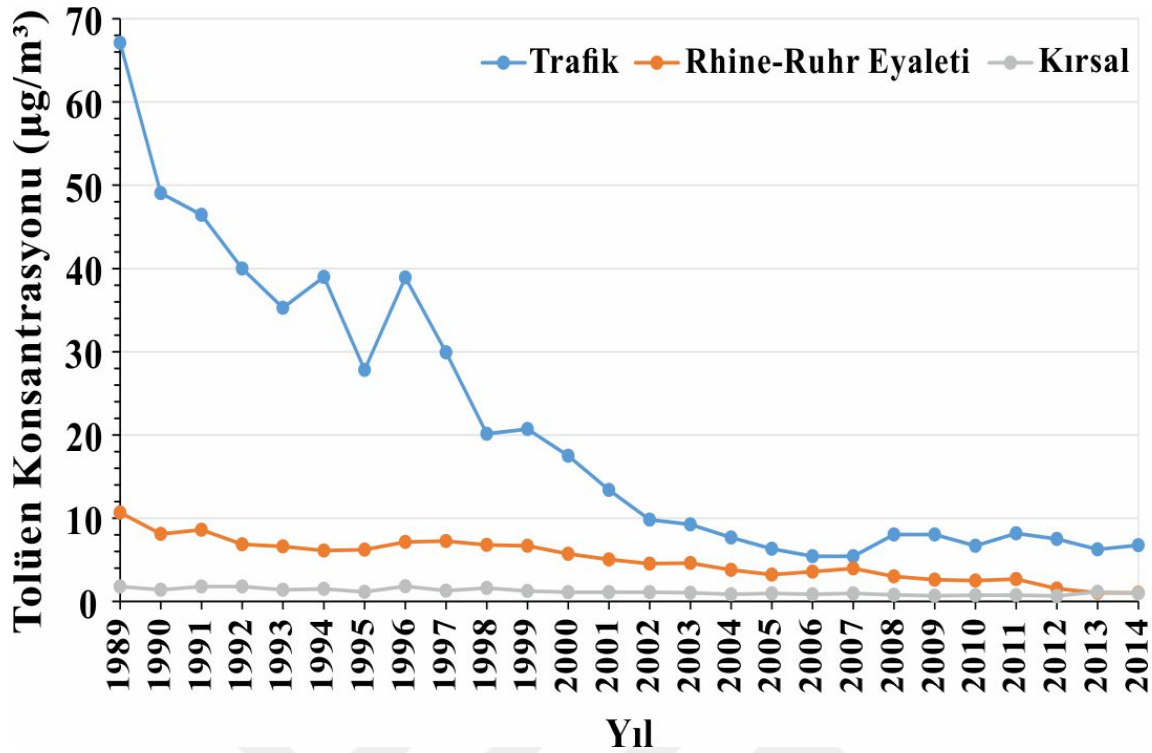
Tolüen, alkilbenzenlerin en basit temsilcisidir. Sıvı karakteristik, hoş olmayan kokulu ve koku eşiği 0.6-263 mg/m³ dür. Tolüen gazının erime noktası -98 °C ve kaynama derecesi ise 111 °C dir. Tolüen gazı normal şartlar altında renksiz, berrak, bir sıvıdır, kırılma indeksi yüksektir (kırılma indeksi: 1.4961).Herhangi bir oranda Karbon Disülfid, Alkol ve Eter ile karışabilir. Kloroformda da, Aseton ve çoğu diğer organik çözücüler Tolüen için iyi çözüdür. Dinamik viskozite 0.6 mPa s'dir, bu nedenle Tolüen sudan daha az viskozdur. Kalorifik değeri 40.940 kJ / kg, parlama noktası 6 ° C ve tutuşma sıcaklığı 535 ° C'dir [44].

Tolüen normal koşullar altında stabildir, fakat oksitleyiciler ve asitlerle şiddetli reaksiyona girer. Tolüen birçok plastikte çok kolay reaksiyona girdiği için genellikle cam veya metal kaplarda depolanır. Oksidasyon ile (örneğin asidik potasyum permanganat çözeltisi ile) Tolüen, Benzil Alkol ve Benzaldehit aracılığıyla Benzoik aside dönüştürülebilir. Her şeyden

önce Tolüen, radikal süstitüsyon reaksiyonları, elektrofilik ikame reaksiyonları ve radikal ekleme reaksiyonları ile ilgilidir. Nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları daha nadirdir.

Tolüen gazı insan sağlığını etkilediği noktalar ortaya çıkmış ve özellikle karaciğer hasarına neden olduğu ispatlanmıştır. Tolüen üreme ve teratojenik için toksiktir. Tolüen buharlarının solunması yorgunluk, halsizlik, duyuusal bozukluklar, lokomotor koordinasyon bozukluğu ve bilinç kaybı gibi nonspesifik semptomlara yol açabilir Düzenli temas, merhem ve uyarılma ile ilişkili Tolüen bağımlılığına yol açabilir. Tolüen buharları narkotik bir etkiye sahiptir ve gözleri ve solunum organlarını etkiler [41].

Tolüen, iç havadaki en yaygın bileşiklerden biridir ve konsantrasyonu İzmir, Türkiye için $87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak ölçülmüştür [45]. Tolüenin nörotoksik etkisi hayvan deneyleri ile incelenmiştir. Hayvanın öğrenme ve beyin kapasitesi, 80 ppm'lik bir Tolüen konsantrasyonuna maruz kalırken olumsuz yönde etkilenmiştir. Kırk iki kişi, 75 ppm'lik bir Tolüen konsantrasyonu ile baş ağrılarına ve diğer fiziksel ve zihinsel aberasyona yol açan klinik kısa süreli bir çalışmaya gönüllü olmuştur. Önerilen maksimum Tolüen iç konsantrasyonu kısa vadede 4 ppm, uzun vadede 0,6 ppm'dir [46]. 1989'dan 2014'e kadar Almanya'nın farklı bölgelerindeki Tolüenin yıllık ortalama konsantrasyonları Şekil 3.1 de verilmiştir.



Sekil 3.1. Almanya'nın farklı bölgelerindeki Tolüenin yıllık ortalama konsantrasyonları [49]

Almanya'daki Tolüenin miktarı, trafikte 2007'ye kadar düşme eğilimindedir. Bu yıldan sonra, Tolüen miktarı yıldan yıla tekrar artmaktadır. Kırsal bölgelerde Tolüen 1989'da havada az miktarda mevcuttur ve daha sonra kırsal alanlarda sınırlı miktarda tolüen ölçülmüştür.

3.2. Azot Oksitler

Azot monoksit (NO), azot dioksit (NO₂) ve nitröz oksitden (N₂O) oluşan azot oksitler (NO_x) hava kalitesi açısından büyük öneme sahiptir. Çoğunlukla NO_x kavramıyla NO ve NO₂ toplamı da kastedilebilmektedir. Bu madde grubunun en önemli temsilcileri NO ve NO₂'dir. Burada bu iki maddenin özellikleri ve emisyonları birlikte açıklanmaktadır.

Azot monoksit renksiz, kokusuz bir gazdır; suda çözünürlük derecesi düşüktür. Oksijen ile Azot mono oksit reaksiyona girerek Azot dioksiti oluşturur. Azot dioksit kahve-kızıl, güzel kokulu bir gazdır, koku eşiği yaklaşık 0,9 mg/m³ dolayındadır. NO₂ su ve oksijen ile reaksiyona girer ve nitrik aside dönüşür. Çizelge 3.1. de Azot oksit ve Azot dioksit gazlarının fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. NO ve NO₂ gazlarının fiziksel özellikleri

Özellik	Birim	NO	NO ₂
Mol Ağırlığı	g/mol	30,01	46,01
Kritik Basıncı	bar	64,80	101,30
Kritik Sıcaklığı	°C	-93,00	158,00
Erime Sıcaklığı	°C	163,60	-11,20
Kaynama Sıcaklığı	°C	151,80	21,20

Azot oksitlerin insanlar üzerinde birçok olumsuz etkileri mevcuttur. Özellikle de solunum yollarına verdiği zararlar göz ardı edilemeyecek derecededir. Uzun süreli etkilerde daha yüksek konsantrasyonlar kronik bronşite veya solunum yolu enfeksiyonlarına karşı daha fazla hassasiyete yol açabilmektedir. Azot oksitlerin fitotoksik etkileri de vardır. Bu nedenle ağaçlarda yaprakların (özellikle iğne yaprakların) üst tabakalarına zarar vermektedirler. NO_x ten oluşan nitrik asit toprağın asitleşmesine ciddi bir katkı sağlar. Ormanlarda bugün görülen tahribatın büyük bir kısmı zararlı maddelerin geniş çaplı etkisiyle meydana gelir ve bunda azot oksitlerin de göz ardı edilemeyecek oranlarda payı bulunmaktadır. Asit yağmurları büyük oranda azot oksit ihtiva etmektedir. Ayrıca kaynak sularının asitleşmesinde, taş ve metal yapıların bozulmasında azot oksitlerin ciddi katkısı bulunmaktadır [47]

Atmosferdeki azot oksidin başka problemlerin oluşmasında büyük katkısı vardır. Azot oksitler ve reaktif hidrokarbonlar, güneş ışığı ile birlikte fotokimyasal ozon oluşumu için reaksiyon ortaklarıdır. Azot oksit emisyonlarını azaltmaya yönelik tedbirler yaz sislerinin azalmasına da katkı sağlamaktadır. Ayrıca atmosferden toprağa aktarılan azot etkisi gübreleyici etkisi olmasına rağmen fazla olması ayrıca sorun yaratmaktadır. Bu durum büyük oranda, ormanlık alanları, besin maddeleri yönünden fakir olan bataklık ve fundalık gibi Biyotopları etkilemektedir. Bu noktada stratosferde UV filtresi olarak etki eden Ozon tabakası azot oksitlerden dolayı zayıflar. Özellikle yüksekten uçan jet uçaklarından dolayı atmosfere azot oksit salınımı çok yüksektir.

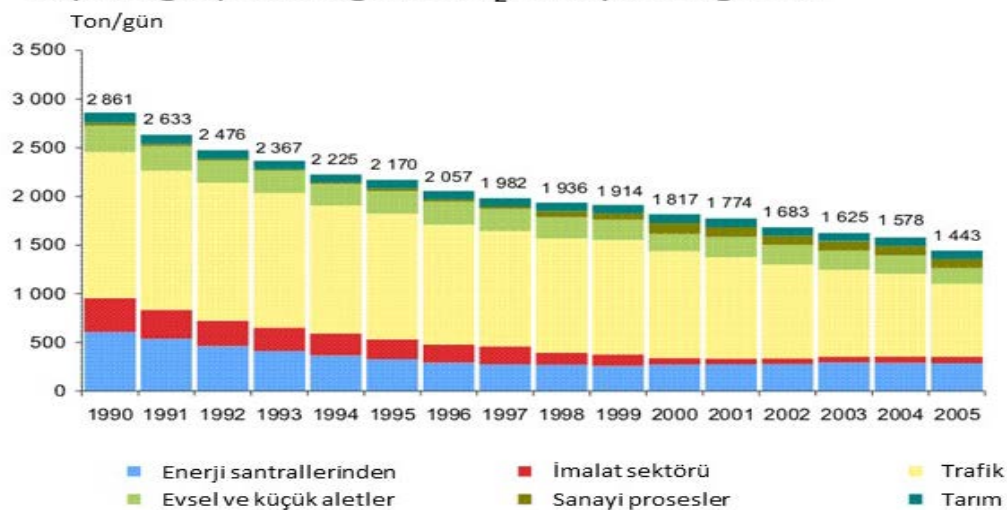
Azot monoksit atmosferde süratle azot dioksite (NO₂) dönüşür. Daha sonra oksitlenerek yavaş yavaş Nitrata (NO₃) dönüşmektedir. Bu madde aerosollerde birikir ve partiküle bağlı şekilde ıslak ve kuru depozisyonla atmosferden salınır. NO₂ ise yağmurlarla neredeyse hiç temizlenmez, SO₂ (kükürt dioksit) için durum tam tersidir. Azot monoksit ise sadece kısa

bir atmosferik yaşam süresine sahiptir. NO_2 'nin atmosferde kalma süresi yapılan çalışmalara göre 5 ile 7 gün arasındadır, bu nedenle SO_2 ye göre kuru ve soğuk havalarda daha düşük oranlarda bulunur [48].

Azot monoksit ve azot dioksit prensip olarak Azotun oksidasyonu ile yanma işlemlerinde yan ürünler olarak oluşurlar. Baca ağzında veya egzoz borusunda azot oksitler genellikle azot monoksit formunda görülür. Artan yanma derecesiyle azot oksidin oluşum hızı da artar. Yakıt tüketimini ve CO emisyonunu azaltma yönüyle brülör ve motorların optimize edilmesi için alınan tedbirler genellikle azot oksit emisyon oranlarının arttırmaktadır.

Araçlarda katalizatörlerin ve sanayi tesislerinde masraflı atık gaz temizleme sistemlerinin kullanılmasına rağmen atmosfere halen çok yüksek miktarlarda NO_x salınmaktadır [41,42]. Özellikle de trafikte insanlar NO_2 ile kirlenmiş havayla daha fazla temas etmektedir. Trafikteki NO_2 'nin insan sağlığı üzerine etkileri öncelikle solunum yollarının tahrişiyle kendini göstermektedir ve zamanla solunum yolu hastalıklarına yol açabilmektedir [43]. Çevre için NO_2 oldukça zararlıdır, çünkü nemli ortam havasıyla reaksiyona girmeye devam eder ve nitrik aside dönüşür, buna genel olarak asit yağmuru da denilmektedir. Bu da özellikle ormanlara ve bina cephelerine zarar verebilir. Sekil 3.2. 1990 ile 2005 yılları arasında atmosfere salınan azot dioksitin (NO_2) sektörlere göre dağılımı verilmiştir.

Kaynak gruplarına göre NO_2 emisyon değerleri



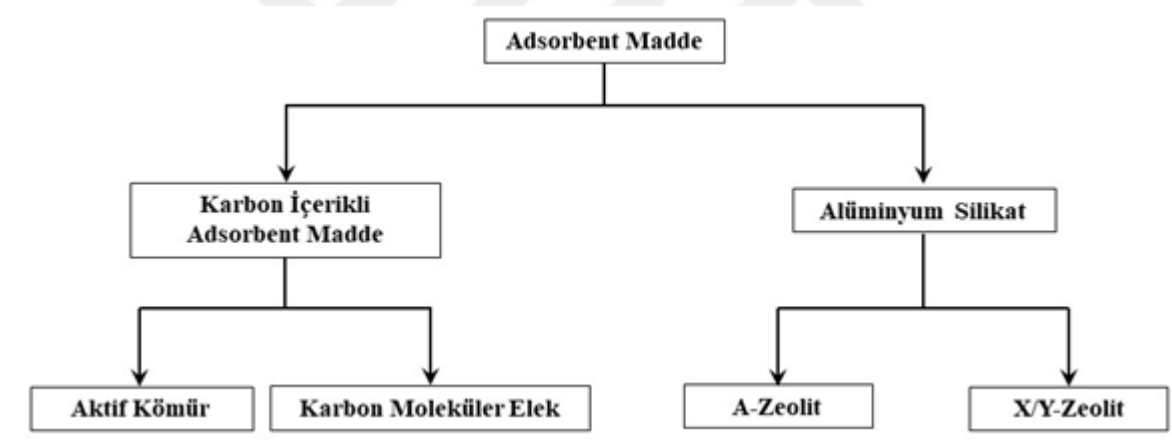
Sekil 3.2. Almanyada 1990 ile 2005 yılları arasında atmosfere salınan azot dioksitin (NO_2) sektörlere göre dağılımı [49].

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

4.1.1 Adsorbent

Sanayide genellikle iki tür adsorbent madde kullanılır. Bunlar karbon içerikli adsorbentler ve alüminyum silikatlar olarak sınıflandırılırlar. Yapay adsorbentler aktif karbonlar ve Karbon moleküler eleklerdir. Alüminyum silikatlar ise A Zeolitler ve X/Y Zeolitler olarak gruplandırılmaktadırlar. Genellikle bileşimi ve gözenek sistemleri yönüyle birbirinden farklılaşır. Her iki madde de doğada bulunur, ancak belirli üretim yöntemleriyle modifiye edilir. Malzemedeki değişimlerle adsorbe maddesinin adsorption özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanır. Şek. 4.1’de Adsorbentlerin sınıflandırılması verilmiştir [41].

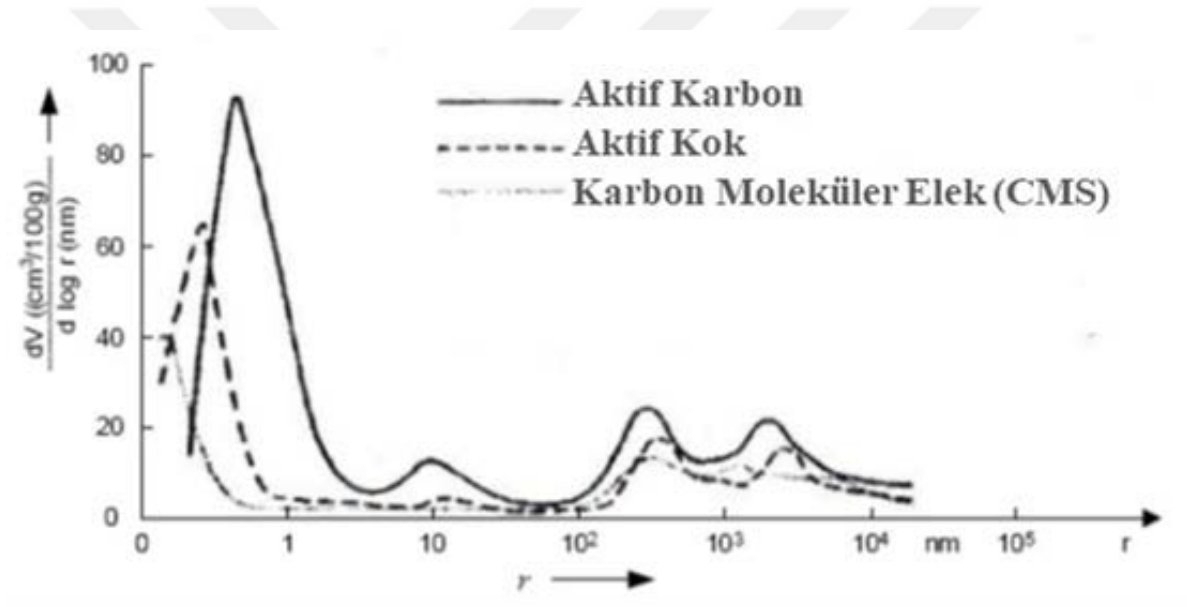


Şekil 4.1. Adsorbentlerin sınıflandırılması

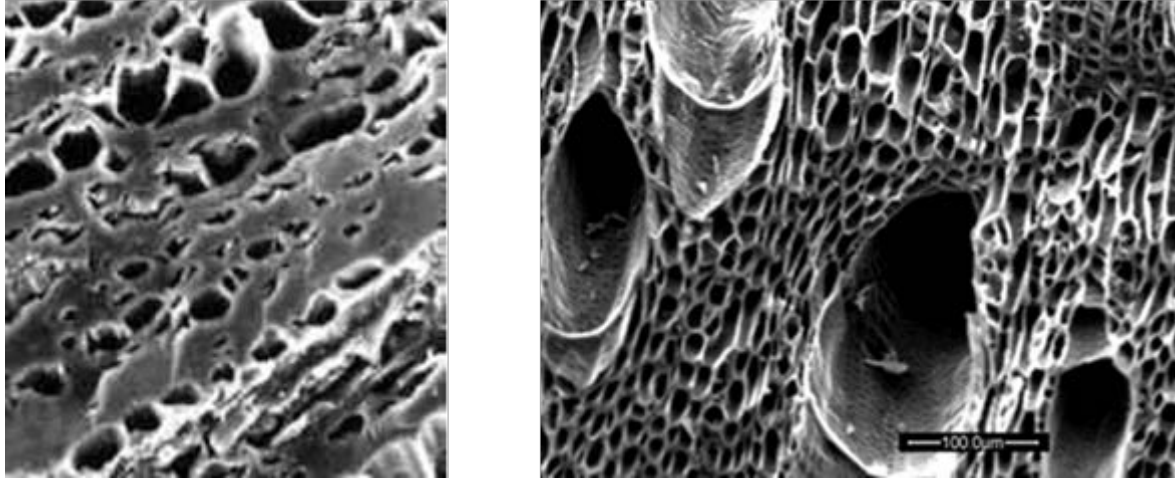
Aktif karbon

Tanım açısından aktif karbonlar endüstriyel olarak üretilmiş, sorunsuz kullanılabilen karbon içerikli ürünlerdir, gözenekli yapısı vardır ve büyük iç yüzeylere sahiptir. Adsorbe edebildiği madde spektrumu oldukça geniştir, yani molekülleri içteki yüzeyde hapsedecek niteliktedir ve bu nedenle adsorbent olarak tanımlanırlar. Aktif karbonların gözenek hacmi genel olarak 0,2 ml/g'den fazladır, oysa iç yüzey alanı (aktiflendirilmiş yüzey) 400-1600 m²/g'arasındadır ve gözenek genişliği 0,3 nm'den 1000 nm ye kadar uzanmaktadır. Tüm aktif karbonlar geniş kapsamlı bir gözenek sistemiyle karakterize edilir ve bunlarda farklı gözenek boyutları görülmektedir. Gözenek boyutlarına göre; makro gözenekler ($r > 25$

nm'den itibaren), mezo gözenekler ($1 < r < 25$ nm arası) mikro gözenekler ($0,4 < r < 1$ nm arası) ve submikro gözenekler ($r < 0,4$ nm arası) olarak sınıflandırılmaktadır. Mikro gözeneklerdeki eme noktalarına ulaşan gaz veya sıvıların hızı genellikle gözeneklerin yapısına göre farklılaşmaktadır. Üretim sürecinde gözeneklerin oranı genel gözenek hacmindeki değişik ölçümlerle kontrol edilmektedir [50]. Bu şekilde farklı gözenek yarıçap dağılımlarının oluşumu adsorbent maddesinin özelliğini belirlemektedir. Aktif karbonlar özellikle içme suyu filtrelemesinde ve duman gazından kükürt filtrelemesinde kullanılmaktadır [51]. Şekil 4.2. de Karbon içerikli adsorbentlerin gözenek yarıçap dağılımları ve Şekil 4.3. Aktif kömürün taramalı elektron mikroskobu ile mikroskobik görüntüleri verilmiştir.

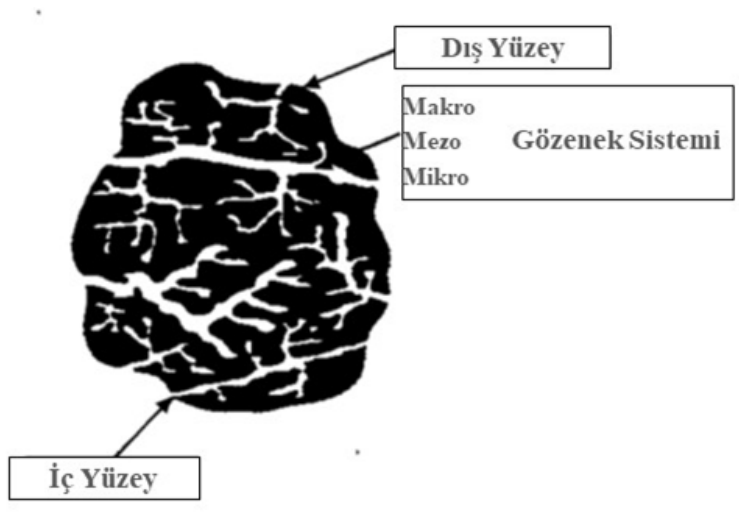


Şekil 4.2. Karbon içerikli adsorbentlerin gözenek yarıçap dağılımları [51]



Şekil 4.3. Aktif kömürün taramalı elektron mikroskobu ile mikroskobik görüntüleri [52]

Gaz adsorpsiyonu için mikro gözenekler önemli rol oynamaktadır. Gözenek çapı büyüklüğüne kadar olan adsorbe edilecek gaz moleküllerinin adsorpsiyonu sağlanır. Buna karşılık mezo ve makro gözenekler gaz adsorpsiyonu sırasında iletim kanalı görevi görmektedir. Çok ince yoğuşmalar, örneğin; su buharı mezo gözenekler içerisinde tutulmaktadır. Aktif kömürün iç yüzeyi tarif edilen gözeneklilik sebebiyle $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar çıkabilir. Şekil 4.4'de aktif karbon gözenek yapısı verilmektedir



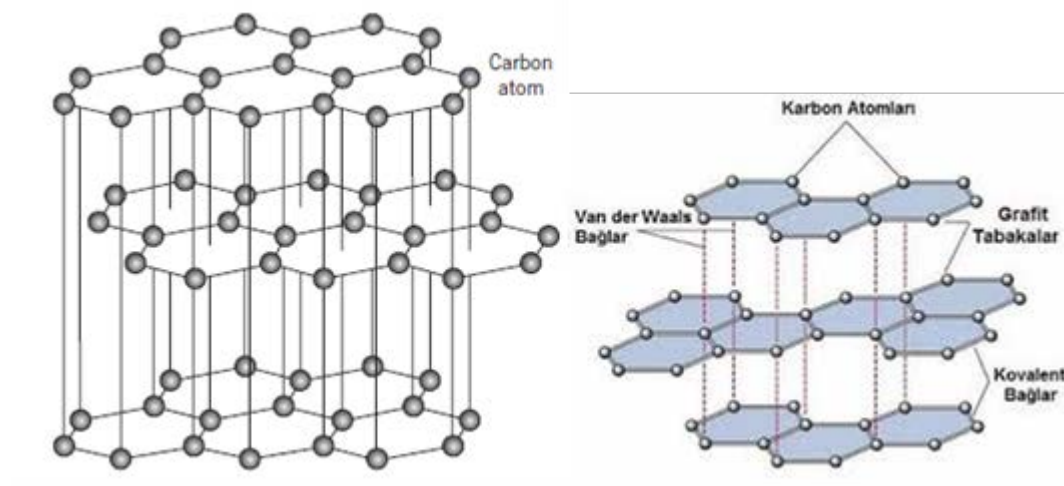
Şekil 4.4. Aktif kömürün gözenek yapısı [52]

Şekil 4.4.de şematik olarak aktif karbonun gözenek yapısı ve büyük moleküllere kıyasla mikro gözeneklerin filtreleme etkisi görülmektedir. Aktif karbon çeşidindeki her bir gözenek türü, gözenek yarıçap dağılımından elde edilir. Elementer analizlerden görüleceği gibi konvansiyonel aktif kömürlerin karbon gövdesi kayda değer oranda yabancı atom içerir.

Kimyasal olarak doymamış karbon atomların bulunduğu (aktif merkezler) kafes yapıdaki boşluklarda yüzey oksitleri oluşur. Yüzey oksitleri ise polar karaktere sahiptir ve su buharının adsorptionunu önemli derecede güçlendirir ve bu da gazların adsorptionunu engelleyebilir. Yüzey oksitleri ayrışma ürününe göre CO kompleksi veya CO₂ kompleksi olarak tanımlanır. Aktif karbonlar birkaç yıldan beri atık gaz ve atık sulardan zararlı maddeleri ayırmak için kullanılmakla beraber esasen çok geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Karbon moleküler elek (CMS)

Kimyasallarla emprenye edilmek suretiyle belirli kirleticiler daha efektif şekilde ayrılabilir. Emprenye işlemi burada katalizator görevi görür. Bu aktif karbon için prensipte yenilenme imkanı yoktur. Aktif karbonların özel bir formu ise karbon moleküler eleklerdir (CMS). Bu özel aktif karbon sadece gaz akımlarını ayrıştırmak için üretilmektedir. Bu alanda gözenek sistemi ayrıştırılacak gazların cinsine göre üretilir. Karbon moleküler elekler, aktif karbonlar gibi adsorbent maddelerdir ve amorf katı madde gövdesine sahiptir, bunlar doğada mevcut değildir (Şekil 4.5). Bu tür adsorbentler ahşap, lifli turba, hindistan cevizi kabukları, linyit ve taş kömürü gibi maddelerden üretilebilmektedir. Üretim kimyasal aktifleştirme veya gaz aktifleştirmesine dayanmaktadır. Nihai ürünün karbon payı %90'ın üzerindedir. Burada da dallanmış bir gözenek sistemi mevcuttur.

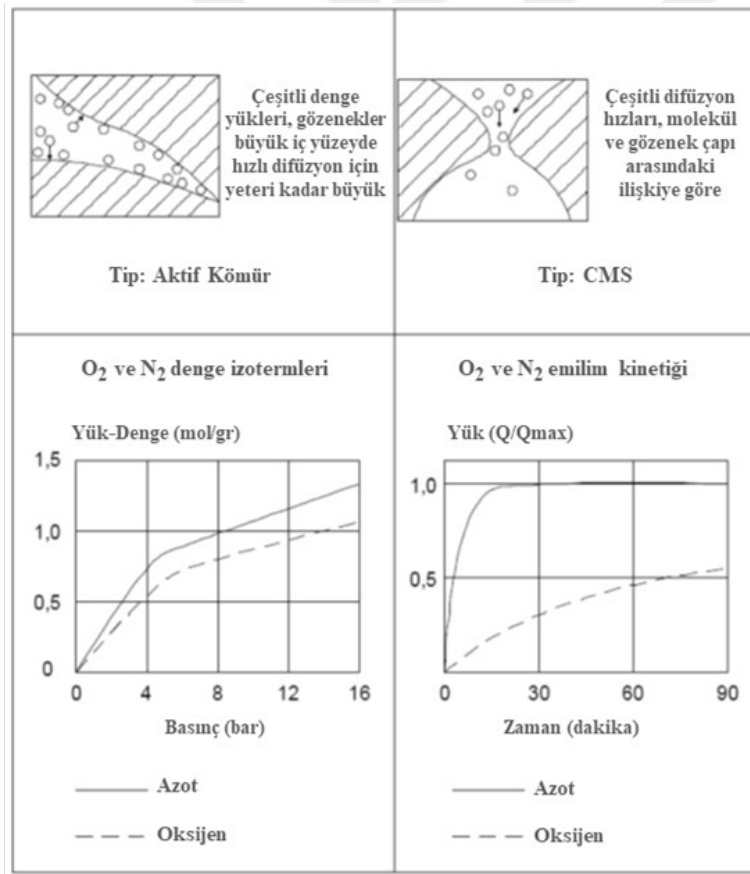


Şekil 4.5. Aktif karbonun yapısı [53]

Elek etkisi gözenek yapısıyla sağlanmaktadır ve üretim sürecinde, gözenek dağılımı istenilen gözenek çapı için maksimum düzeyde olacak şekilde ayarlanabilmektedir. Bu

maksimum gözenek çapı zeolitlerdeki gibi belirgin olmasına rağmen geniş bir aralıkta yer alabilir.

Gözenekli yapısından ve 500 ve 1500 m²/g aralığındaki çok büyük iç yüzeyinden dolayı geniş çaplı bir madde yelpazesini soğurabilirler. Karbon moleküler eleklerini ayırma etkisi değişik adsorbe kapasitelerine göre ayrılır ve moleküllere veya gözenek sistemindeki farklı difüzyon hızlarına bağlıdır. Bu iki ayırma etkisi için iki CMS türü bulunur. Gözenek yapısıyla adsorbe özelliklerinin nasıl belirleneceğini Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Kırılma eğrileri ne kadar dik olursa kinetik de o kadar iyi olur. Adsorbent kapasitesi kırılma süresine göre orantılı olarak daha büyük olur. Hızlı soğurma kinetiğine ve büyük soğurma kapasitesine sahip olan adsorbent maddeleri birçok makro gözeneklere ve birçok mikro gözeneğe sahiptir (Şekil. 4.6).



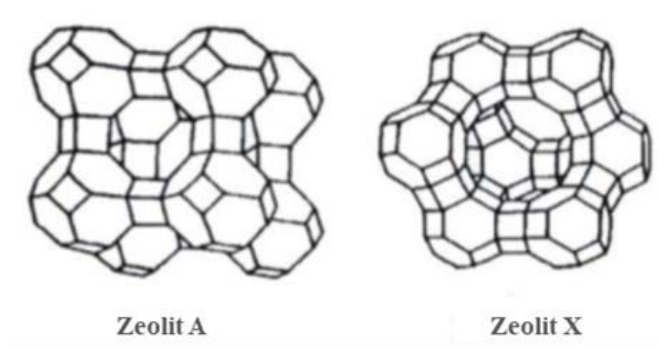
Şekil 4.6. Karbon içeren emme maddelerinin ayırma prensipleri [54]

Adsorbentlerin; adsorbe etme özellikleri kadar desorpsiyon özellikleri de önemlidir. Her iki özellik, tesisler düzenlenirken dikkate alınmak zorundadır. Soğurma esnasında olduğu gibi desorpsiyon işlemleri basınç ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmektedir. Desorpsiyonda aynı

zamanda desorpsiyon gazının hangi konsantrasyon seyri ile sistemden ayrıldığı da önem arz etmektedir. Bu durum yükleme türü hakkında bir fikir verir. Gaz ayırma işlemi belirgin olarak farklı soğurma dengeleri üzerinden gerçekleşirse, denge ayarı için farklı soğurma hızlarından dolayı olumsuz etkilenmemelidir. CMS'de difüzyon hızı çeşitli molekül yapılarına bağlı olarak ayarlanmaktadır. Üretim prosesinde CMS'nin gözenek çapları ayrılacak moleküllerin molekül çapına göre ayarlanmaktadır. Bu sayede kinetik ayırma etkisi elde edilmektedir. Daha büyük moleküller ise daha yüksek denge yüklerine rağmen çok daha düşük hızla adsorbe edilmektedir. Bu şekilde örneğin oksijen azota veya argona göre yaklaşık, on kez daha büyük efektif hızla adsorbe edilir (Şekil 4.6).

Zeolitler

Zeolitler kristalin alüminyum silikatlardır, SiO_4 - AlO_4 - dört yüzlü yapılardan oluşur. Kristal kafes içerisinde boşluklu bir yapıda bulunur. Bu boşluklu gözenekler, mutlak surette eşit çaplara sahip kanallarla birleştirilmiştir. Zeolitler doğada bulunur, ama yapay şekilde de üretilebilir. Soğurma teknolojisinde tercihen sentetik zeolitler A, X ve Y kullanılmaktadır (Şekil 4.7). Spesifik boşluklu yapısından dolayı 800 - 1000 m^2/g 'lik bir yüzeye sahiptir. Buna bağlı olarak yüksek dispersiyon güçlerinden dolayı zeolitler mükemmel uygunlukta adsorbent maddeleridir. Zeolitler düşük basınç aralıklarında adsorption işleminde sadece dispersiyon güçleri etkili olabiliyorsa, diğer bilinen adsorbentlere göre daha yüksek adsorption kapasitesine erişirler. Zeolitlerin gözenek yapıları Şekil 4.7. de verilmiştir [54].



Şekil 4.7. Zeolitlerin yapısı [54]

Zeolitlerin özel kafes yapısından dolayı adsorption ağırlık merkezleri alansal olarak ayrılmıştır, bu sayede soğurma boşluklarında yüksek elektrostatik kuvvetler hakimdir. Bu

da dipol veya dört kutuplu momente sahip olan maddelerde yüksek çekim gücüne yol açar. Zeolitlerin bir diğer önemli kriteri ise soğurma boşluklarına giden besleme gözeneklerinin tam tanımlanmış bir çapa sahip olmasıdır. Bu nedenle de zeolitlerin gözenek çapından daha küçük molekül çapları olan maddeler soğurulmaktadır. Bilindiği şekliyle bunu bir elek gibi düşünebiliriz, bu sebeple de zeolitler aynı zamanda zeolitik moleküler elekler olarak da tanımlanmaktadır. Tam oluşturulmuş gözenek boyutlarından dolayı adsorbe edilen ve adsorbe edilemeyen moleküller arasında molekül ayırımını hassas biçimde gerçekleştirmek mümkündür Çizelge 4.1. de Zeolitlerde gazların soğurulma özelliği verilmiştir.

Çizelge 4.1. Zeolitlerde gazların soğurulma özelliği (Linde AG, Münih) [17]

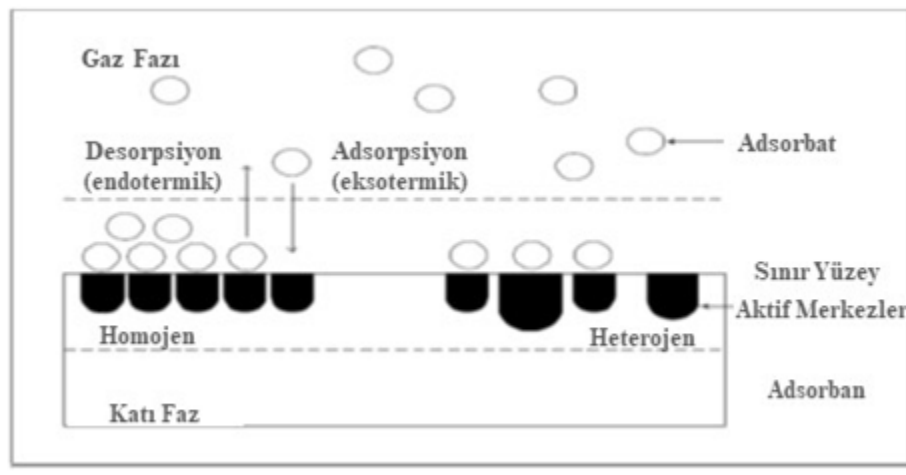
Molekül	Kritik Molekül	Gözenek Enine Göre Zeolit			
	(A)	3 A	4 A	5 A	9 A
Helyum	2,0	X	X	X	X
Neon	3,2		X	X	X
Argon	3,8		X	X	X
Kripton	3,9			X	X
Ksenon	4,7			X	X
Hidrojen	2,4	X	X	X	X
Oksijen	2,9		X	X	X
Azot	3,0		X	X	X
Su buharı	2,6		X	X	X
Karbon	3,2		X	X	X
Karbon dioksit	2,8		X	X	X
Amonyak	3,8	(X)	X	X	X
Metan	4,0		X	X	X

(X) Emilebilirlik Düşük

4.1.2. Adsorption

Bir maddenin bir ortamda tutulmasına sorpsiyon denir. Buhar gas, sıvı, ve çözülmüş madde moleküllerinin bir yüzeyde tutunmasına adsorption. Molekülleri tutan yüzeye adsorbent, yüzeyde tutulan moleküllere adsorban, tutulan moleküllerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denilir. Soğurucu ayırma etkisini daha anlaşılır kılmak için burada adsorption ve desorpsiyonun bazı esasları açıklanmaktadır. Bu adsorption ve desorption temel kavranları Şekil 4.8.de verilmiştir [41].

Yüzeyde toplanan maddenin yüzeyinde aktif gözenekler bulunur. Bu gözeneklerden adsorban molekülleri adsorbent atomlarının bağlama kuvvetleri tarafından adsorbe işlemi devam eder. Atomların bağlama kuvvetlerine bağlı olarak adsorban maddesinin türüne göre sıvı moleküller öncelikle hapsedilir. Katı maddenin yapısını aktif gözeneklerin boyutu ve düzenliliğini belirlemektedir. Aynı büyüklükteki merkezlerde homojen yapıdan ve düzensiz boyut ve düzende ise homojen olmayan yapıdan söz edilir.



Şekil 4.8. Adsorpsiyon ve desorpsiyon temel kavramları [41]

Üretim sürecinde; kullanılacak adsorbent yüzeyini büyütmek ve aynı zamanda aktif gözenek sayısını artırmak için gerekli işlemler yapılır. Bu şekilde daha yüksek soğurma kapasitesi elde edilmektedir. Soğurma işlemi birçok durumda ekzotermik süreçtir. Sıcaklığın artması ve soğurma konsantrasyonunun düşmesiyle soğurma kabiliyeti de azalır. Soğurma yöntemini belirlerken sabit sıcaklıklarda soğurma kapasitesini adsorbat konsantrasyonlarıyla ilişkisini bilmek gerekir. Bunun için soğurma izotermi oluşturulur ve soğurma dengelerini tanımlamak ve hesaplamak için çeşitli modeller geliştirilmiştir. Soğurma dengesi denilince gerekli olacak zamandan bağımsız olarak maksimum adsorban miktarı anlaşılır (difüzyon hızı) [53].

Katı madde yüzeyindeki moleküllerin soğurulması için iki soğurma modeli kullanılmaktadır. Soğurulmuş parçacıklar moleküler yapılarını korudukları takdirde ve van-der-Waals kuvvetleri katı madde yüzeyinde tutulmuş ise, fiziksel adsorpsiyon söz edilir. Buna karşılık emilen moleküllerin bağlanma kuvvetleri katı maddenin enerjetik etkisiyle bölünürse, katı cisimle geçici bağlantılar oluşabilir. Bu geri dönüşümsüz işleme kimyasal adsorpsiyon denilmektedir.

Kimyasal adsorption genellikle daha yüksek sıcaklıklarda enerji etkisiyle meydana gelir. Sıvı fazda ve yüzeyde van-der-Waals kuvvetlerinden dolayı moleküller oluşursa, bir fiziksel adsorption söz konusu olur. Molekül yapısı uygulanan kuvvetlerden dolayı değişmez. Sorpsiyon entalpisi akışkanın yoğunlaşma veya buharlaşma entalpisi ile aynı büyüklük derecesine sahiptir ve 10 kJ/mol den daha düşüktür. Bir katman molekül katı madde yüzeyinde absorbe edildikten sonra (tek kat soğurma), moleküller diğer katmanlarda soğurulabilir (çok katlı soğurma), bu sırada düşük menzilden dolayı bağlanma kuvvetleri azalır ve sonunda diğer katmanlarda artık sadece yoğunlaşma meydana gelir. Esaslı bir fiziksel soğurma elde edebilmek için, bu işlem sıvı maddenin kaynama noktasının altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir. Transfer mekanizmalarının etkisi olmadan fiziksel soğurma dengesi kısa sürelerle ayarlanır (54).

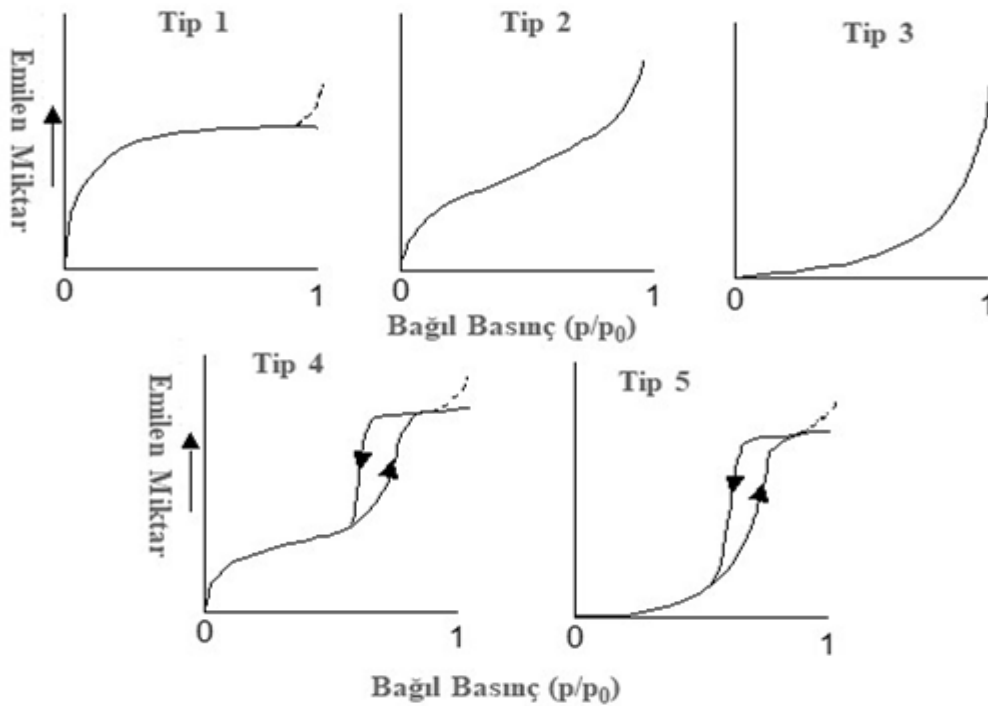
Kimyasal soğurmada moleküller valans kuvvetleriyle duvara bağlanır, bunların büyüklüğü kimyasal bağlanmadaki kuvvetlerle aynıdır. Bu molekül bağlantısıyla molekül ve katı maddedeki elektron dağılımı da değişmektedir. Molekül içerisindeki elektron düzeni, sadece bir polarizasyon değil aynı zamanda bir bölünme meydana gelecek şekilde değişebilir. Gözlemlenen kimyasal soğurma entalpileri fiziksel soğurmada göre çok daha büyüktür ve 40 kJ/mol den daha büyüktür. Gerekli elektron geçişinden dolayı kimyasal soğurmada sadece bir mono moleküler kaplama mümkündür. Diğer katmanlar artık sadece fiziksel olarak soğurulabilir. Kimyasal soğurmaya aktivasyon enerjisi de dahildir ve enerji fazlalığı olarak tanımlanır ve sıvı fazı oluşturmak zorundadır, bu sayede gaz ve katı madde arasında kimyasal bağ kurulabilir. Kimyasal soğurma; hızlı ve yavaş kimyasal soğurma olmak üzere iki gruba ayrılır, ikincisi daha sık kullanılır [55]. Kimyasal soğurmanın ilk adımlarında süreç nispeten daha hızlı gelişir. Ancak zamanla süreç yavaşlar, belirli bir süre sonra ise artık herhangi bir değişiklik algılanmaz. Sabit vaziyete ulaşıncaya kadar geçen zaman basınç ve sıcaklık dışında gaz-katı madde sisteminin kimyasal özelliklerine bağlıdır. Sisteme bağlı olarak sabit bir vaziyete ulaşıncaya kadar yani denge durumu meydana gelinceye kadar günler hatta aylar geçebilir. Bazı sistemlerde birden fazla kinetik adım gözlemlenir, burada kimyasal soğurmanın normal seyrinde değişiklikler fark edilir.

4.1.3. Tek bileşenlerin adsorption izotermilerin tanımlanması

Aşağıdaki bölümde adsorption dengesi, yani adsorption izotermi ve matematiksel işlemleri ele alınacaktır. adsorption dengesi, sıvı soğurucu aşamasının ve genellikle katı

adsorbent aşamasının bileşimi arasındaki bağlantıyı tanımlamaktadır. Soğurum dengesi soğurma izotermleriyle gösterilir. Bir soğurma işlemi pratik şekilde değerlendirmek için bir adsorbanın yükleme kapasitesi olarak adlandırılan - adsorpsiyon kapasitesi belirleyici önemdedir. Yükleme kapasitesi deneysel olarak tespit edilmektedir. Genellikle, adsorbanın denge yükünün ve karşılık gelen adsorbent konsantrasyonun sabit sıcaklıkta fonksiyonel değerleri ile ilişkilidir. Bu işlevin grafik şekline adsorbent izoterm denilir. Adsorbent izotermelerin seyri çok farklı şekillerde olabilir. Şekil 4.9.da adsorbe edilen hacimleri göstermektedir.

Denge izotermelerinin farklı türlerini tanımlamak amacıyla denklemleri bulmak için sayısız teori geliştirilmiştir. Hedef, bazı deneyler sonucu elde edilmiş değerler ve izoterm denklemleriyle başka adsorbent konsantrasyonlar veya kısmi basınçlar için yükleme değerleri elde etmektir.



Şekil 4.9. Adsorpsiyon izotermelerinin tipleri [56]

Adsorpsiyon izotermelerini farklı kategorilerde sınıflandırmamız mümkündür. Şekil 4.9. da verilen izoterm eğrileri bize adsorpsiyon prosesinin adımlarını göstermektedir. Adsorbe edilen miktarın basınca bağlı olarak değişim göstermektedir. 1 numaralı Adsorpsiyon davranışı adsorbenti katı olarak tanımladığımız aktif karbon, granulat gibi gözenek sayısı büyük olan

adsorption tipleridir II numaralı grafik ise genellikle mikro gözenekli katı adsorbentlerde görülmektedir. III numaralı Adsorption da ise adsorban ile adsorbent arasındaki adsorption geçişinin az olduğu ve van der Waals kuvvelerinin zayıf olduğu görülür. IV numaralı grafik ise II numaralı grafik ile aynı özellikleri göstermekle beraber. mezo gözenekli bir adsorbent davranışı grafiğidir. 5 numaralı grafikte ise düşük enerjili adsorption kapasiteli ve mezo gözenekli bir davranış göstermektedir.

4.1.4. Langmuir yaklaşımı

Langmuir Yaklaşımı kinetik konusundaki düşüncelere dayanmaktadır. Temel düşünce sistemin dinamik dengesinde yüzeydeki emilen moleküllerin sayısının geri bırakılan moleküllerinki ile aynı büyüklükte olmasıdır. Langmuir izotermi için aşağıdaki görüşler esas alınmıştır [56].

- Emilen molekül bir yere sabit bağlanmıştır.
- Adsorbent yüzey üzerindeki her nokta sadece bir molekül veya atom barındırabilir.
- Yüzey homojendir, yani adsorption enerjisi yüzeyde her noktada eşittir ve komşu adsorban moleküller arasında interaksiyon yoktur.

Emme hızı

$$r_{\text{ads}} = \alpha v \left(1 - \frac{X}{X_{\text{mon}}} \right) \quad (4.1)$$

Serbest yüzeye ve çarpışma frekansına göre emme hızı orantılıdır. Burada α Hız sabitidir, X adsorban miktarı, X_{mon} maksimum adsorban miktarıdır. Kinetik gaz teorisi yardımıyla gaz moleküllerinin çarpışma frekansı ν ;

$$\nu = \frac{p}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (4.2)$$

Şekilde hesap edilir. Burada p; adsorbentnin kısmi basıncı, M; molar kütle ve T; sıcaklıktır. Desorpsiyon hızı;

$$r_{des} = \beta \frac{X}{X_{mon}} \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (4.3)$$

İle verilmiştir. Burada β ; desorpsiyonun hız sabiti, E_A ; desorpsiyon için aktivasyon enerjisidir. Fiziksel soğurma ise adsorption enerjisine denk gelmektedir. Adsorbent izotermi;

$$\frac{X}{X_{mon}} = \frac{b_L \cdot p}{1 + b_L p} \quad (4.4)$$

Seklinde verilir. Sıcaklığa bağlı Langmuir sabiti;

$$b_L(T) = \frac{\alpha}{\beta(2\pi MRT)^{1/2}} \exp\left[\frac{E_A}{RT}\right] \quad (4.5)$$

Langmuir sabiti birçok literatür kaynağında b ile gösterilmektedir, Langmuir için L endeksi bu çalışmada anlaşılabilirlik sağlamak amacıyla kullanılmaktadır ve çekim gücü sabiti olarak da tanımlanmaktadır, çünkü bu ölçü adsorbe edilecek molekülün yüzeye ne kadar güçlü bağlandığını göstermektedir. Langmuir izotermi X_{mon} ve b_L ile 2 parametrelili bir denklemdir [56].

p basıncı sonsuza giderken X/X_{mon} değeri bir'e yaklaşır. p kısmi basıncı sıfıra doğru giderken izoterm Henry Yasasının koşullarını yerine getirir. Langmuir izotermi bu durumda Henry izotermi formunu alır $X = K_H p$, burada K_H ise Henry sabitidir. Henry izotermi için araştırmalar kapsamında bu çalışma için detaylı araştırma yapılmamıştır. Yalnızca bazı çalışmalarda, Henry'nin çözülen maddeler için 1805 yılında, çözülen miktarın sabit sıcaklıkta kısmi basınçla doğrusal olarak gaz aşamasına ulaştığı ve sonucun daha sonra adsorpsiyona aktarıldığını tespit ettiği konusuna atıfta bulunulmuştur [56].

Langmuir izotermi halen ölçüm değerlerinin korelasyonu için çok faydalıdır. Çünkü onunla izoterm 1 ve Tip 2 başlangıç aralığı gösterilebilmektedir. Bu, başka modellerle, örneğin

Gibbs yaklaşımıyla türetilebilecek izotermldendir. Çok bileşenli adsorption tanımlaması için doğrudan genişletilebilir.

Brückner'e göre su buharının düşük basınçlarda ($p/p_0 < 0,3$ ve burada p_0 doymuş buhar basıncıdır) emilimi yine Langmuir izotermisi ile detaylı açıklanabilmektedir [57]. Buna karşılık Langmuir izotermisi ile aktif kömürdeki CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ ve C₃H₈ münferit bileşenlerinin dengesini 20, 40 ve 60 °C sıcaklıklarda ve 500 kPa'ya kadar buhar basınçlarında yeteri kadar ayrıntılı açıklanamayacağını tespit etmiştir [58]. Aynı zamanda da yine Langmuir izotermiminin küçük basınç ve yüklerle sınırlı şekilde uygulanabileceğini düşünülmektedir. Aksi durumda moleküller arasında daha güçlü etkileşimler meydana gelmektedir [58]. Yu ve Neretnieks metilsikloheksan, toluol ve izobütümetilketon (Pentanon) maddelerinin aktif karbona göre ölçüm değerlerini 25 °C sıcaklıkta birden fazla izotermle incelemişlerdir. Kısmi basınçlar 0,0101 - 10,1 Pa aralığındadır. Langmuir izotermi memnun edici bir uygunluk ortaya koymamaktadır. Kullanılan izoterm denklemleri içerisinde ölçülen ve hesaplanan denge noktaları arasındaki en büyük hatalı değerleri oluşturmaktalar. Sebep olarak da adsorbentlerin heterojenliğinin dikkate alınmaması ve absorbe edilen moleküller arasındaki etkileşim gösterilmektedir [59].

4.1.5. Freundlich izotermi

Freundlich'e göre klasik ampirik Freundlich izotermi ideal olmayan yüzeyler ve çok küçük adsorptionlar için modifiye edilmiş bir Langmuir izotermine dönüştürülebilir.

$$X = K_F p^{1/a_F} \quad (4.6)$$

Buradaki K_F ve a_F Freundlich sabitleridir. a_F parametresi normalde birden büyüktür. a_F ne kadar büyük olursa izoterm de doğrusal hareketten o kadar sapar. Eğer a_F 10'dan büyükse izoterm neredeyse dikdörtgen bir seyir izler. Yani öncelikle hızlı bir dik artış ve sonrasında yatay bir seyir izler. Bu izoterm formuna tersinir form da denilmektedir, çünkü adsorption basıncı veya adsorption konsantrasyonu, desorpsiyona ulaşmak için aşırı düşmek zorundadır. Freundlich izotermiminin kullanılmasında, aktif karbonda gaz fazı adsorptionu için bazı özelliklerinden dolayı kısıtlamalar görülmektedir. Çok yüksek adsorbent basınçlarda absorbe edilen miktarın sınır değeri yoktur, ancak düşük adsorbent basınçlarda ve $a_F=1$ için Henry Yasası kullanımı daha uygundur. Freundlich denkleminde kullanılan iki parametre

vardır [61]. Freundlich izotermi ile aktif kömürdeki CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ ve C₃H₈ bileşenlerinin ölçülen izoterm eğrisinin 20, 40 ve 60 °C sıcaklıklarda ve 500 kPa'ya kadar buhar basınçlarında yeteri kadar ayrıntılı ve hassas sonuçlar vermediği görülmüştür [60].

Buna karşılık Kim ve arkadaşları. Freundlich izotermisinin toluol, n-heksan ve metil-etilketon (Propanon) adsorptionundaki dengeyi iki aktif karbonda 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarında iyi sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir [62]. Lin ve arkadaşları aktif karbondaki benzol ve monokloreten sistemleri için ve 20 °C'de ve 100–1500 ppm konsantrasyonları için Freundlich izotermisi ile iyi bir uyum sağlandığını doğrulayabilmiştir [63]. Aynı biçimde Yu ve Neretnieks de 25 C'de ve 0,0101-10,1 Pa kısmi basınçlarında aktif karbondaki metisikloheksan, toluol ve izobütil-metil-keton (Pentanon) sistemleri için pozitif bir sonuç ortaya koymuşlardır [34].

4.1.6. Langmuir-Freundlich-izotermi (Sips izotermi)

Langmuir izotermisinin bir diğer modifikasyonu, diğer adıyla Langmuir-Freundlich izotermisi veya Sips adından gelen Sips izotermisi adsorbent maddenin bir molekülünün eşit şekle sahip olmayan bir yüzey üzerinde birden fazla yer kaplaması varsayımı temeline dayandırılarak elde edilmektedir. Bu durumda adsorpsiyon veya desorpsiyon hızı orantılıdır [64].

$$\left(1 - \frac{X}{X_{mon}}\right)^{a_{LF}} \text{ veya } \frac{X}{X_{mon}}^{a_{LF}} \quad (4.7)$$

Buradan Langmuir-Freundlich izotermisi (L-F izotermisi) elde edilir.

$$\frac{X}{X_{mon}} = \frac{(b_{LF} \cdot p)^{1/a_{LF}}}{1 + (b_{LF} p)^{1/a_{LF}}}$$

Buradaki denklem üç parametrelidir yani X_{mon}, b_{LF} ve a_{LF}. a_{LF} parametresi sistemin heterojenliğini tanımlamaktadır. Eğer a_{LF} eşit 1 ise o zaman Langmuir izotermisinin L-F izotermisinden söz edilir. Beklentilere uygun olarak a_{LF} 1 den büyük olacaktır. a_{LF} 1'den ne kadar çok saparsa sistem o kadar heterojendir. Ancak bu parametreyle hakkında bilgi

edinilemez. Heterojenlik, örneğin adsorbent madde yapısında, adsorbent maddenin enerjetik özelliklerini veya adsorbent fazın özelliklerini açıklar. [65].

L-F izotermisi Freundlich izotermisine göre bir dezavantaj getirmektedir. Düşük soğurma basınçları için bu izotermi Henry yasasına göre doğru bir davranış yansıtmamaktadır. Ancak geniş basınç ve sıcaklık aralığında deney verileriyle uyumlu sonuç verebilir. Özellikle de hidrokarbonlar (örn. Etan, eten, propan ve propen) için uygundur. L-F izotermisinin aktif karbondaki metan, etan ve propan adsorptionunun açıklamasında L-F izotermimin çok uygun olduğunu ifade edilmektedir [65]. Aynı zamanda 25, 35 ve 45 °C’de iki aktif karbondaki toluol, n-heksan ve metil-etil-keton (Propanon) adsorptionu için de kullanımı uygun olduğu görülmüştür [66]. Malek ve Farooq yapmış oldukları çalışmada, aktif karbondaki toluol ve benzin buharları için 25-105 °C sıcaklıklarda L-F izotermisinin çok uygun olduğunu ifade etmişlerdir [67]. Toluol için kısmi basınç 3,1 kPa ve benzin buharı için 8 kPa dan 500 kPa buhar basıncına kadar, L-F izotermi ile aktif kömürdeki CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ ve C₃H₈ bileşenlerinin adsorption dengesi 20, 40 ve 60 °C sıcaklıklarda iyi sonuç verdiği belirtilmiştir, ancak hata oranları belirtilmemiştir [68]. Aynı zamanda Yu ve Neretnieks de yaptıkları çalışmada başka izoterm modelleriyle kıyasladıktan sonra aktif karbondaki metilsiklonheksan, toluol ve izobütil-metil-keton (Pentanon) sistemleri için 25 C’de ve 0,0101-10,0 Pa kısmi basınçlarda L-F izotermi ile iyi sonuç verdiğini göstermişlerdir [69].

Neitsch ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada aktif karbondaki su buharı adsorptionunun L-F izotermiminin uygun olduğunu göstermişlerdir [70].

4.1.7. Toth izotermi

Ampirik Toth izotermisi Toth’a göre [42].

$$\frac{X}{X_{\text{mon}}} = \frac{b_T \cdot p}{(1 + (b_T p)^{a_T})^{1/a_T}} \quad (4.8)$$

Toth izotermi tek katlı yükler ile yüklemeler için uygundur. Burada a_T ve b_T Toth izotermilerinin sabitleridir. a_T parametresi normalde birden küçüktür. Eğer 1 e eşit ise Toth izotermisi Langmuir izotermisine geçer. L-F izotermisinde a_{LF} olduğu gibi a_T de heterojenlik ölçüsüdür. Toth izotermisi Henry Yasasını küçük soğurma basınçları için yerine

getirmektedir ve yük maksimum değere ulaşmaya çalışmaktadır. 3 parametreye sahiptir (a_T , b_T ve X_{mon}) [34,71].

Toth izotermisi ölçüm değerlerini çok iyi ayarlamaktadır. Çok küçük ve çok büyük soğurma basınçları için doğru iyi sonuç verdiğiinden dolayı aktif karbondaki hidrokarbon, karbonoksit, kükürlü hidrojen ve alkol için L-F izotermi, zeolitlerde iyi sonuç verdiğiinden dolayı tercih edilmektedir [71]. L-F izotermi, aktif karbondaki metan, etan ve propan dengesi Toth izotermi ile çok iyi tanımlandığını ifade edilmektedir. Ancak Neitsch ve arkadaşları L-F izotermi teorisini daha avantajlı bulmaktadırlar. Çünkü bunlar üç adsorbent madde için tüm incelenen basınç aralığında çok iyi sonuç verdiğiini ortaya koymuşlardır. Ayrıca 20 ve 400.000 ppm aralığındaki konsantrasyonlar için aktif karbondaki n-bütan için Toth izoterm teoreminin daha uygun olduğunu belirtmişlerdir [72]. Park ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ise Toth izoterm teorisinin aktif karbon liflerindeki toluol (azami $p=3$ kPa), diklormetan (azami $p=12$ kPa) ve trikloretan (azami $p=6$ kPa) basınçlarına kadar 25, 50 ve 75 °C için en uygun olduğunu açıklamışlardır. Toth izoterm teorisini burada Langmuir-, Freundlich-, L-F-, Dubinin-Radushkevich- ve Dubinin-Astakhov-izotermleriyle kıyaslanmıştır [73]. Zhang ve arkadaşları ise Toth izoterm teorisini, aktif karbondaki diklorpropan dengesi için 6 kPa basınça kadar ve 30-100 °C için en uygun olduğunu açıklamıştır [74]. Yu ve Neretnieks aktif karbondaki metilsikloheksan, toluol ve izobütilmetan-keton (Pentanon) için 25 °C'de ve 0,0101-10,1 Pa aralığındaki kısmi basınçlar için Toth izotermisinin diğer izotermilere göre çok daha iyi sonuç verdiğiini doğrulayabilmiştir [75].

4.1.8. BET izotermi

Brunauer, Emmett ve Teller ekibinin BET izotermi teoremi için çok katmanlı adsorptionu dikkate almaktadır ve bunun komple bir katman yer almadan da kullanılabileceğini belirtmişlerdir [76].

İzoterm için aşağıdaki görüşler esas alınmıştır:

- Bir soğurma noktasında sıfır ila sonsuz arasında birçok adsorbent madde molekülü barınabilir.

- İlk katmanda yoğuşma oranı sadece bir adsorbat molekülü taşıyan boş yerlerin bulaşma oranı ile aynı büyüklüktedir. Benzerini izleyen tüm katmanlar için de geçerlidir.
- İlk katman sonrasındaki tüm kamanlar için soğurma sıcaklığı ve h_{Ad} aynı büyüklüktedir ve yoğuşma entalpisi h_L 'ye denktir.
- Adsorption ve desorpsiyon hız sabitlerinin ilişkisi X/X_{mon} ilk katmandan sonra sabittir.

BET izotermisinin denklemini tüm soğurulan katmanların toplamlarından oluşmaktadır [76].

$$X = \frac{X_{mon} b_{BET} p}{(p_0 - p) \left[1 + (b_{BET} - 1) \left(\frac{p}{p_0} \right) \right]} \quad (4.9)$$

Buradaki b_{BET} değeri;

$$b_{BET} = \frac{\alpha_1 \beta_2}{\alpha_2 \beta_1} \cdot \exp\left(\frac{\Delta h_{Ad,1} - h_L}{RT}\right) \cong \exp\left(\frac{\Delta h_{Ad,1} - h_L}{RT}\right) \quad (4.10)$$

Şeklinde verilmektedir. b_{BET} ise BET izotermelerinin sabitidir. p_0 ise T sıcaklığındaki doymuş buhar basıncıdır. 1 ve 2 indisleri katman numarasını gösterir ve L indisi ise yoğuşmayı ifade eder. X_{mon} deney yoluyla belirlenir ve b_{BET} ise daima 1'den büyüktür [76].

BET izotermi, nadiren ölçüm değerleri ile bağlantı kurmak için kullanılır, çünkü matematiksel olarak çok karmaşıktır. Ayrıca aşırı kritik alan için kullanılamaz, çünkü tekrar Langmuir izotermisine geçer. Genellikle adsorbent maddelerin yüzeylerini belirlemek için kullanılmaktadır. Bunun için denklem 4.9 değiştirilir ve aşağıdaki şekle getirilir:

$$\frac{p}{X(p_0 - p)} = \frac{1}{X_{mon} b_{BET}} + \frac{b_{BET} - 1}{X_{mon} b_{BET}} \cdot \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (4.11)$$

Eşitliği ile verilir ve $0,05 < p/p_0 < 0,3$ aralığında ölçüm değerleri kullanılmaktadır. Adsorbe edilecek bir molekülün yüzeydeki alanı tespit edilirse X_{mon} yardımıyla adsorbent maddenin yüzeyi alanı hesaplanabilir [76].

Yu ve Neretnieks 25°C 'de ve $0,0101-10,1$ Pa aralığındaki kısmi basınçlarla aktif karbondaki metilsikloheksan, toluol ve izobütil-metil-keton (Pentanon) sistemleri için bir kıyaslama yapmışlardır ve Langmuir izotermisinedekine benzer bir uyumsuz bir davranış gösterdiğini tespit etmişlerdir [77].

4.1.9. Dubinin-Serpinsky izotermi

Bering ve arkadaşları tarafından önerilen izotermi kinetik bir yaklaşıma dayanır ve bu sebeple bu bölüme dahil edilmiştir. İzoterm formülasyonundaki hedef, aktif karbondaki su buharı adsorptionun özel durumunu açıklamışlardır. Su buharı emilimi polar olmayan adsorbant maddenin adsorptionu gibi seyretmez. Burada bazı su buharı molekülleri adsorbent madde yüzeyinin primer merkezlerine bağlanır. İkincil merkezleri oluştururlar ve hidrojen köprüleri üzerinden başka su buharı moleküllerini bağlayabilirler. İlgili basınçlarda birleşebilen kümeler oluşturur [78].

Dubinin ve Serpinsky'ye göre soğurma hızı;

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} (1 - k_{\text{DSe}} X) (X_0 + X) \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (4-12)$$

Burada k_{ads} değeri primer merkezdeki adsorption için hız sabitidir, X_0 ise primer merkezlerdeki adsorbe edilen miktar ve k_{DSe} ise ikinci merkezdeki hız sabitidir [78].

Desorpsiyon hızı

$$r_{\text{des}} = k_{\text{des}} X \quad (4-13)$$

İle verilir. k_{des} ise desorpsiyonun hız sabitidir.

Adsorption miktarı için kare denklemin çözümüne göre Dubinin-Serpinsky izotermi aşağıdaki şekilde yazılır.

$$X = \frac{-\frac{1}{k_{DSe}} \left(\frac{1}{\frac{k_{ads}}{k_{des}} \frac{p}{p_0}} + k_{DSe} X_0 - 1 \right) + \sqrt{\frac{1}{k_{DSe}^2} \left(\frac{1}{\frac{k_{ads}}{k_{des}} \frac{p}{p_0}} + k_{DSe} X_0 - 1 \right)^2 + \frac{4X_0}{k_{DSe}}}}{2} \quad (4.14)$$

Brückner ve arkadaşları D-S izotermi teoremi iki aktif karbondaki su buharı emiliminin 0,3 Pa dan küçük bağıl basınçlarda iyi sonuç vermediğini açıklamışlardır [79]. Aynı şekilde D-S izotermi için Huggahalli ve Fair de olumsuz yorumda bulunmaktadır. Parametreler çok kolay belirlenmemektedir ve diğer yandan fiziksel önemi de yeteri kadar açıklanmamıştır [80]. Neitsch ve arkadaşları D-S izotermi ile aktif karbondaki su buharı için ölçüm değerlerinin uyarlanması iyi sonuçlar alınmadığını ifade etmektedirler [81].

4.1.10. Gibbs yaklaşımı

Gibbs Yaklaşımı olarak bilinen metot, soğurma dengesini açıklar, ve bu tanım da Gibbs'in sınır alanlardaki termodinamik konusundaki görüşlerine dayanmaktadır. Kimin bu yaklaşımı geliştirdiği konusunda bilgi elde edilememiştir [82-84]. Yang'a göre bu yaklaşım, adsorban fazının iki boyutlu olarak görülmesi yaklaşımına dayanmaktadır. O nedenle de klasik termodinamiğin temel denklemleri uygulanabilir ve adsorbe edici aşamanın serbest yüzey enerjisinin total diferansiyeli aşağıdaki gibi kurulmaktadır [85].

$$dF^{ad} = -S^{ad}dT - \pi dA + \mu dn^{ad} \quad (4.15)$$

Burada; ad katsayısı, adsorbe edici aşama olduğunu göstermektedir. F ise serbest enerji, S entropi, μ adsorban maddenin kimyasal potansiyeli, n ise adsorbent maddenin birim kütlesi bazında adsorban maddenin mol miktarı, π yayma basıncı, A ise yayma basıncına ait adsorbent madde yüzeyidir. Yayma basıncı, adsorptiondan dolayı yüzeyin spesifik enerji değişimini açıklamaktadır. Bu ölçülemez, ancak adsorpsiyon izotermileriyle hesaplanabilir. Bu sebeple adsorption için sadece model tanımına bağlıdır ve πdA ise pdV eşit olarak alınır. Gaz fazının serbest enerjisinin total diferansiyelinden hareketle, Eş. 4.15 sabit T için μ ve

π için integral alınır ve tekrar diferansiyeli alınır ve Eş. 4.15 denkleminde çıkarılırsa, Gibbs izotermi olarak bilinen izoterm elde edilir:

$$-A d\pi + n^{ad} d\mu = 0 \quad (4.16)$$

Eğer gaz aşaması ile adsorbent aşama birbiriyle dengede olursa, adsorption aşamasının kimyasal potansiyeli gaz aşamasınınki ile aynı büyüklükte olur. İdeal gaz fazında kimyasal potansiyel

$$\mu = \mu_0 + RT \ln p \quad (4.17)$$

İle verilmiştir. μ_0 burada standart 25 C ve 101,3 kPa şartlarında kimyasal potansiyeldir. Eş. 4.17 , Eş. 4.16 yerine konursa;

$$\left(\frac{d\pi}{d \ln p} \right)_T = \frac{n}{A} RT \quad (4.18)$$

Şeklinde yazılır Bu denklem gaz ve yayma basıncını ve emilen miktarı birleştirmektedir.

4.1.11. Harkins-Jura izotermi

Harkins ve Jura yapmış oldukları çalışmada sıvılardaki monomoleküler filmlerin tanımına benzer şekilde adsorbe fazı için durum dengesini belirlemişlerdir [84].

$$\pi = d_{HJ1} - d_{HJ2} \frac{A}{n} \quad (4.19)$$

d_{HJ1} ve d_{HJ2} buradaki sabitlerdir. Eş. 4.19 denkleminin Eş. 4.18 denklemine uygulanması ve arkasından integrasyonu ile Harkins-Jura izotermi elde edilir:

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = K_{HJ1} - \frac{K_{HJ2}}{v^2} \quad (4.20)$$

Burada v ; adsorbent maddenin kütle bazında adsorban hacminin miktarı ve K_{HJ1} ile K_{HJ} ise sabitlerdir. Harkins-Jura izotermi çok katlı yüke varıncaya kadar tek katman yükü altındaki yükler için geçerlidir. Harkins-Jura denklemleriyle Tip 2 izotermilerini tanımlayabilmek için K_{HJ1} 0-3/2 arasında bir değer olmalıdır [84].

4.1.12. Henry izotermi

Sonsuz inceltmede ideal yüzey için durum denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\pi A = nRT \quad (4.21)$$

Eş. 4.21, Eş. 4.18 de yerine konur ve integral alınırsa Henry izotermisi elde edilir:

$$X = K_H p \quad (4.22)$$

Burada; K_H Henry sabiti sıcaklığa bağlı bir değerdir. Henry izotermi, yük ile kısmi basınç arasında doğrusal bağlantısı olan bir izotermidir. Çünkü sonsuz inceltmeden hareket edilmektedir. Henry doğrularına göre seyreden izotermiler Gemmingen'e göre mutlak homojen bağ ilişkisi için sınırı oluşturmaktadır, ancak bunlar uygulamada nadiren meydana gelmektedir. Dengelerin eksiksiz tanımlanabilmesi için daima alt yük aralığında da ölçümler yapılmalıdır ve sadece doğrusal olarak dönüştürme yapılmamalıdır [85].

4.1.13. Volmer izotermi

Volmer izoterminde adsorban moleküllerin sınırlı bir esneme derecesine sahip olduğunu ve çok yoğun inceltmiş bir adsorban fazının söz konusu olmadığını varsaymıştır. Moleküller hareketli olabilir, moleküller arasındaki etkileşimler ise dikkate alınmamaktadır. Bu durumda Volmer izotermi denklemi aşağıdaki gibi yazılır [86].

$$\pi(A - A_0) = nRT \quad (4.23)$$

Burada A_0 , n moleküllerin yerleştiği minimal yüzey alanıdır. Volmer izotermi denklemi:

$$b_v(T) \cdot p = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \quad (4.24)$$

Kaplama derecesi θ aynı zamanda $(A_0/n)/(A/n)$ oranına eşittir. b_v çekim gücü sabiti olup sıcaklığa bağlı bir değerdir.

Volmer izotermi ile Langmuir izoterminin karşılaştırması oldukça ilginçtir. Volmer izotermi için görünür bir çekim gücünden yola çıkılırsa denklem;

$$b_{görünen-v} = b_v(T) \cdot \exp\left(-\frac{\theta}{1-\theta}\right) \quad (4.25)$$

Şekinde yazılır ve Langmuir izotermine eşit olur. Aradaki fark ise, çekim gücü katsayısının Langmuir’de verilen bir sıcaklık için sabit olması ve Volmer’de kaplama derecesine bağlı olmasıdır. Adsorbent maddenin basıncı artarken Langmuir ile kıyaslandığında Volmer’e göre yük çok artmaz, çünkü $b_{görünen-v}$ düşer [86].

4.1.14. Hill de Boer izotermi

Ross ve Oliver’e göre Hill-de-Boer izotermi türetilirken adsorben moleküllerin hareketi ve aralarındaki etkileşimleri dikkate alınır. Bunun sonucunda aşağıdaki durum denklemi elde edilir [87].

$$\left(\pi + \frac{a_{HdB}}{\sigma^2}\right)(\sigma - \sigma_0) = RT \quad (4.26)$$

Bu eşitlik Eiden tarafından iki boyutlu van-der-Waals denklemi olarak tanımlanmaktadır. Burada; a_{HdB} sabittir, σ molar yüzey ve σ_0 minimal molar yüzeydir [88]. Hill-de-Boer izotermi:

$$b_{HdB} \cdot p = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \cdot \exp(-K_{HdB} \theta) \quad (4.27)$$

Burada; b_{HdB} sıcaklığa bağlı çekim gücü sabiti olup;

$$K_{\text{HdB}} = \frac{zW}{RT} \quad (4.28)$$

Şeklinde yazılır. Molekül paketine bağlı koordinasyon sayısı z ile oluşur. Burada w adsorban molekülleri arasındaki etkileşim enerjisidir. Hill de Boer izotermisinin Volmer izotermisine geçtiğini kolayca görmek mümkündür [88].

4.1.15. Fowler-Guggenheim izotermi

Fowler ve Guggenheim izotermi teorisi adsorban moleküllerin arasındaki etkileşimlerini dikkate alırken, moleküllerin durağan hallerini göz önüne almaktadırlar. Bundan dolayı Fowler-Guggenheim izotermisi ilk üstel termi olmaksızın Hill-de-Boer izotermisine eşittir [89,90].

$$b_{\text{FG}} \cdot p = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \exp(-K_{\text{FG}}\theta) \quad (4.29)$$

Burada; b_{FG} ve K_{FG} Fowler ve Guggenheim sabitleridir. Durum denklemi;

$$\pi\sigma = RT \frac{\sigma}{\sigma_0} \ln\left(\frac{\sigma}{\sigma - \sigma_0}\right) - \frac{K_{\text{FG}}W}{2} \cdot \frac{\sigma_0}{\sigma} \quad (4.30)$$

Şeklinde yazılır. Malek ve Farooq ise Fowler-Guggenheim izotermisinin başka moleküllerin yardımıyla türetilbildiğini açıklamaktadırlar. Ancak modellerin türü hakkında ayrıntılı bilgi vermemişlerdir [73].

4.1.16. Boşlukların çözümü teorisi

Suwanayuen ve Danner boşlukların çözümü teorisini (vacancy-solution-theory VST) Gibbs yaklaşımına göre kurmaktadır. Temel yaklaşım burada, sistemin tamamının iki çözümden oluşmasıdır, gaz fazı ve absorbe eden faz, bu da adsorbent bileşenler ve boşluklardan oluşmaktadır. Boşluklar vakum olarak kabul edilir ve sistem için çözücü madde olarak görev yapar. Adsorbent fazdaki spesifik madde için kimyasal potansiyel [91].

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \gamma x + \pi \bar{a} \quad (4.31)$$

Burada; γ aktivite katsayısı, x mol miktarı, \bar{a} ise kısmi molar yüzeydir. Gaz fazındaki spesifik madde için μ kimyasal potansiyeli:

$$\mu \approx \mu_0 \quad (4.32)$$

Olarak alınır, adsorbent faz için durum denklemi şu şekilde yazılır:

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{a}_v} \ln \gamma_v x_v \quad (4.33)$$

Boşlukların aktivite katsayıları için adsorbent fazda hangi denklem kullanılacaksa ona göre farklı izotermler elde edilir.

Öncelikle aktivite katsayılarını hesaplamak için Wilson'a göre bir denklem kullanılır [92];

$$\ln \gamma_v = -\ln(x_v + \Lambda_{v1}x_1) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{1v}}{x_1 + \Lambda_{1v}x_v} - \frac{\Lambda_{v1}}{x_v + \Lambda_{v1}x_1} \right] \quad (4.34)$$

Burada Λ_{1v} ve Λ_{v1} spesifik maddeler arasındaki interaksiyon sabitleridir. Bunlar ampirik olarak belirlenmek zorundadır. Bundan hareketle VSM-W izoterm denklemi (Vacancy Solution Model-Wilson) oluşmaktadır [92].

$$p = \left[\frac{n_1^\infty}{b_{VSM-W,1}} \frac{\theta}{1-\theta} \right] \cdot \left[\Lambda_{1v} \frac{1-(1-\Lambda_{v1})\theta}{\Lambda_{1v} + (1-\Lambda_{1v})\theta} \right] \cdot \exp \left[-\frac{\Lambda_{v1}(1-\Lambda_{v1})\theta}{1-(1-\Lambda_{v1})\theta} - \frac{(1-\Lambda_{1v})\theta}{\Lambda_{1v} + (1-\Lambda_{1v})\theta} \right] \quad (4.35)$$

Entegrasyon sabiti $b_{VSM-W,1}=1$ ise Henry yasası küçük basınçlarda geçerli olacak şekilde seçilir ve $b_{VSM-W,1}$ burada Henry sabitine eşittir. n_1^∞ adsorbent madde yüzeyinde maksimum, adsorbe edilen mol miktarıdır. İnteraksiyon sabitleri Λ_{1v} , Λ_{v1} , $b_{VSM-W,1}$ ve n_1^∞ olmak üzere

dört parametrelidir. Ancak n_1^∞ 'nin sıcaklıktan neredeyse etkilenmediği varsayılmaktadır, diğer izotermelerde sadece 3 parametre belirlenmek zorundadır.

Suwanayuen ve Danner'e göre olabildiğince yüksek bir hassasiyetin dışında VSM-W izotermisinin birinci avantajı, gaz fazındaki emilim için bunun tüm katı maddeler için uygun olmasıdır. Çünkü adsorbent maddenin homojenliği veya heterojenliği konusunda bir varsayımda bulunulmamaktadır. Ayrıca emme fazındaki hareketlilik açısından da bir varsayım yoktur. Doğrudan genişletilerek münferit bileşen parametreleri esasına göre çoklu bileşen dengeleri önceden belirlenebilir [91]. Aktif karbondaki n-bütan dengesini 20-90 °C sıcaklık aralığında göstermek için Suwanayuen ve Danner'in VSM-W izotermisi uygun olduğunu açıklamışlardır ve 4 farklı sıcaklık koşulunda parametreler için kesin değerleri belirtmişlerdir. [91].

İzoterm denklemi başka bir yaklaşımla, Cochran ekibine göre Flory-Huggins denklemi ile aktivite katsayıları için basitleştirilebilir [92].

$$\ln \gamma_v = \frac{\alpha_{1v} \theta}{1 + \alpha_{1v} \theta} - \ln(1 + \alpha_{1v} \theta) \quad (4.36)$$

Adsorban spesifik maddenin \bar{a}_1 kısmi molar yüzeyi ile;

$$\alpha_{1v} = \frac{\bar{a}_1}{a_v} - 1 \quad (4.37)$$

VSM-FH izotermisi (Vacancy Solution Model-Flory-Huggins) elde edilir:

$$p = \left[\frac{n_1^\infty}{b_{\text{VSM-FH},1}} \frac{\theta}{1 - \theta} \right] \cdot \exp \left[\frac{\alpha_{1v}^2 \theta}{1 + \alpha_{1v} \theta} \right] \quad (4.38)$$

Burada; $b_{\text{VSM-FH},1}$ entegrasyon katsayısıdır. Eş. 4.38'e göre izoterm sadece 3 parametre içerir ve çoklu bileşen adsorpsiyonu genişletilirken uygun bir davranış gösterir.

Schöllner'e göre aktif karbondaki CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ ve C₃H₈ nin deney değerleri 20, 40 ve 60 °C sıcaklıklarda ve 500 kPa'ya kadar buhar basınçlarında VSM ile iyi tolere

edilmektedir. Ortalama hata yüzdesi model izotermilerinin yükü için burada %1,1-4,5 aralığındadır [93].

4.1.17. Potansiyel teori

Polanyi adsorbent madde ve gaz biçimli hacmin potansiyel alanı arasında bir ilişki olduğuna dair bir teori kurmaktadır. Bir yüzeyin kuvvet alanı eşgüçlü çizgiler ile gösterilebilir. Aynı potansiyele sahip bir yüzeyin iki aralığı arasındaki boşluk adsorbe edilecek belirli bir hacimle ilişkilidir. Ayrıca adsorbent maddenin kütle birimi ile adsorban hacimi (v) ve potansiyel arasında da bir ilişki bulunmaktadır [94].

$$v = f(\varepsilon) \quad (4.39)$$

Sistemden hareketle bu ilişki adsorbent ve emilecek maddeye bağlı olduğu için bu, sistemin karakteristik eğrisi olarak tanımlanmakta ve ampirik olarak belirlenmektedir. Sıcaklıktan bağımsız olduğu kabul edilmektedir. Çünkü adsorbe etme güçleri sıcaklıktan bağımsız dispersiyon kuvvetleri olarak varsayılmaktadır. Dispersiyon kuvvetleri dipol-dipol kuvvetlerinin ve dipol-endüklenmiş dipol kuvvetlerin dışında van-der-Waals kuvvetlerine dahil edilmektedir. Dayandıkları düşünce ise münferit moleküller içerisinde elektron yoğunluğundaki hızlı dalgalanmaların komşu molekülde elektrik momenti endüklemesidir ve bu şekilde bir çekim kuvveti meydana gelmektedir [95].

Eş. 4.39 ise bir izoterm denklemdir. Çünkü adsorbent maddenin kütle birimi bazında adsorban hacim (v) mikroporda adsorbent maddenin kütle birimi bazı üzerinde bir mol miktarı (n) kadar adsorbe etmiştir ve adsorbent bileşenlerin \tilde{v} molar hacmi ve potansiyel adsorbe basıncı p ile ilişkilendirilebilmektedir. Buna göre;

$$v = n\tilde{v} \quad (4.40)$$

ve

$$\varepsilon = \int_p^{p_0} V dp = RT \ln \frac{p_0}{p} \quad (4.41)$$

Şeklinde yazılır. Burada p gazın izoterm basıncı ve p_0 ise gazın sıvılaştırma doyma basıncıdır. Bu bir nevi diferansiyel molar soğurma çalışması olarak görülmelidir. Denklem Eş. 4.41 de ise ideal bir gaz kabulünden hareket edilmektedir. Adsorption potansiyeli, adsorbent maddenin kimyasal potansiyel farkından normal sıvıya göre ve adsorbe edilmiş durumdaki sıcaklıktan hesaplanır. Gaz ilişkisinin ideal olmadığı durumda $\ln p_0/p$ burada $\ln f_0/f$ ile ifade edilir. f burada fugasitedir.

Eş. 4.39 denkleminin hangi işlevi birleştirdiği ise saptanmamıştır. Aşağıda iki karakteristik eğri ve izoterm denklemleri tanıtılmaktadır, bunlar farklı adsorbent madde ve varsayımlar için geçerlidir. Dubinin mikro gözenekli aktif karbon gibi materyaller ve mezo gözenekli adsorbent maddeler için semi ampirik işlevler önermektedir. Emilim dengesine dair teori, mikro gözeneklerin gözenek hacmini geometrik ana parametre olarak görmektedir, ayrıca “Mikro gözeneklerin hacim dolgunluğu teorisi” (TVFM = theory of volume filling of micropores) altında da açıklanmaktadır [96].

Bundan elde edilen izotermeler enerjetik olarak eşit şekilde sahip olmayan yüzeylerde çok katlı adsorption tarifine uygundur. Bunlar, aktif karbonda olduğu gibi gözenek dolgunun veya kılçak yoğunluğunun hesaba katılması gerektiği sistemlerde kullanılmaktadır [97].

4.1.18. Dubinin-Radushkevich izotermi

Dubinin ve Radushkevich'e göre izoterm için aşağıdaki düşünceler esas alınmaktadır. Mikro gözenekli adsorbent maddelerin özelliği, gözenek duvarların oldukça bitişik olması ve mikro gözeneklerde daha güçlü bir potansiyel alan oluşmasıdır. Bundan dolayı emilim sıcaklığı diğer adsorbent maddelerdekine göre daha yüksek olur [98]. Song ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, mikro gözenekli adsorbent maddeler için Dubinin ve Radushkevich izotermi karakteristik denklemleri [99];

$$v = v_0 \exp\left(-\left(\frac{\varepsilon}{E_0\beta_A}\right)^2\right) \quad (4.42)$$

Şekilde belirtmişlerdir. Burada; v_0 adsorbent maddenin kütle birimi bazında maksimum hacim olup adsorbent faz için kullanılmaktadır. E_0 adsorbent maddenin karakteristik enerjisidir. β_A burada adsorbent fazda polarize edilebilirliği karakterize eden çekim gücü

katsayısını göstermektedir. Eş. 4.41 denklemi ile birlikte elde edilen Dubinin-Radushkevich izotermisi (D-R izotermisi)

$$v = v_0 \exp\left(-\left(\frac{RT}{E_0\beta_A} \ln \frac{p_0}{p}\right)^2\right) \quad (4.43)$$

Şeklinde yazılır. v_0 ve $RT/E_0\beta_A$ burada 2 parametrelili bir denklemi gösterir. D-R izotermisi, Henry yasasını gaz basınçları için sağlamaz [99].

4.1.19. Dubinin-Astakhov izotermi

Heterojen yüzeyli ve daha büyük gözenek dağılımlı karbon içerikli adsorbent maddeler için Dubinin ve Astakhov karakteristik denklemi aşağıdaki şekilde yazılır [100].

$$v = v_0 \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon}{E_0\beta_A}\right)^{a_{DA}}\right] \quad (4.44)$$

Burada; a_{DA} sistemin heterojenlik ölçüsü olarak kullanılmaktadır. ε sıcaklığa bağlı adsorption karakteristik serbest enerjisidir. Heterojenliğin nereden kaynaklandığı tespit edilemese bile mikroskopik ölçü olarak mikro gözenek dağılımının kesinleştirilmesi için kullanılabilir. Dubinin-Astakhov izotermi (D-A izotermi) olarak elde edilen [100].

$$v = v_0 \cdot \exp\left[-\left(\frac{R \cdot T}{E_0\beta} \cdot \ln \frac{p_0}{p}\right)^{a_{DA}}\right] \quad (4.45)$$

D-A izotermisinde katsayı a_{DA} değeri 3 ile 6 arasındadır. Aynı zamanda v_0 , $RT/E_0\beta_A$ ve a_{DA} olmak üzere 3 parametrelili bir denklemdir. D-A izotermi, Henry yasasını gaz basınçları için sağlamaz. O zaman izotermi artışı da sıfırdır. Buna göre D-A izotermi bir dönüş noktasıdır. Dönüş noktasının konumu karakteristik enerji değerine bağlıdır. Karakteristik enerji ne kadar küçülürse, dönüş noktasında ortaya çıkan bağıl basınç da o kadar yüksek olur. Organik adsorbent maddelerde karakteristik enerji nispeten yüksektir (normalde 15 kJ/mol'den büyük), dönüş noktası bu durumda aşırı düşük basınçlarda yer alır. Belirtilen sayısal değerler birbirinden farklıdır. Eiden ve Schlünder organik maddeler için dönüş noktasını 10^{-10} – 10^{-90}

mbar veya 10^{-8} - 10^{-88} Pa olarak belirtmektedir [88]. Schöllner propan için dönüş noktasını $p = 0,05$ Pa ile belirtmektedir [101]

Eiden ve Schlünder D_A izotermisinin karakteristik eğrisinin iki aktif karbondaki diklormetan, benzol ve heksametildisiloksan için soğurma aralığında sıcaklığa bağlı olduğunu ve bunun da mikro gözeneklerin dolgusuyla karakterize olduğunu göstermektedir. Artan basınçlar ve bununla birlikte küçülen potansiyel alan için adsorption deneyleri sonucu elde edilen değerler, desorpsiyon denemeleri ile elde edilen değerlerden farklıdır. Bu basınçlarda kılcal yoğunlaşma var demektir. Eiden ve Schlünder'e göre, mikro gözenek doymuş hacimlerinin, histerez uygulanan kısmi basınçta, belirlenmesi avantajlıdır [88].

Schöllner'e göre D-A izotermisi aktif karbondaki CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ ve C₃H₈ bileşenlerinin 20, 40 ve 60 °C sıcaklıklarda ve 500 kPa'ya kadar buhar basınçlarında denge tanımı daha küçük kısmi basınçlar için D-R izotermisine göre Henry izotermisi ile daha uygun düşmektedir [101]. Kim ve arkadaşları D-A izotermisinin iki aktif karbondaki toluol, n-heksan ve metil-etilketon (Propanon) sistemlerinin 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarında iyi sonuç verdiğini belirtmişlerdir [102]. Yu ve Neretnieks 25 °C'de ve 0,0101-10,1 Pa aralığındaki kısmi basınçlar ile aktif karbondaki metilsikloheksan, toluol ve izobütil-metilketon (Pentanon) için diğer izoterm modelleri ile kıyasla ölçüm değerlerinin D-A izotermi ile en uygun olduğunu tespit etmişlerdir [103].

Aktif kömürdeki su buharı emilimi için Neitsch ve Stoeckli araştırmalarında D-A izotermi çok iyi sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir [104,105].

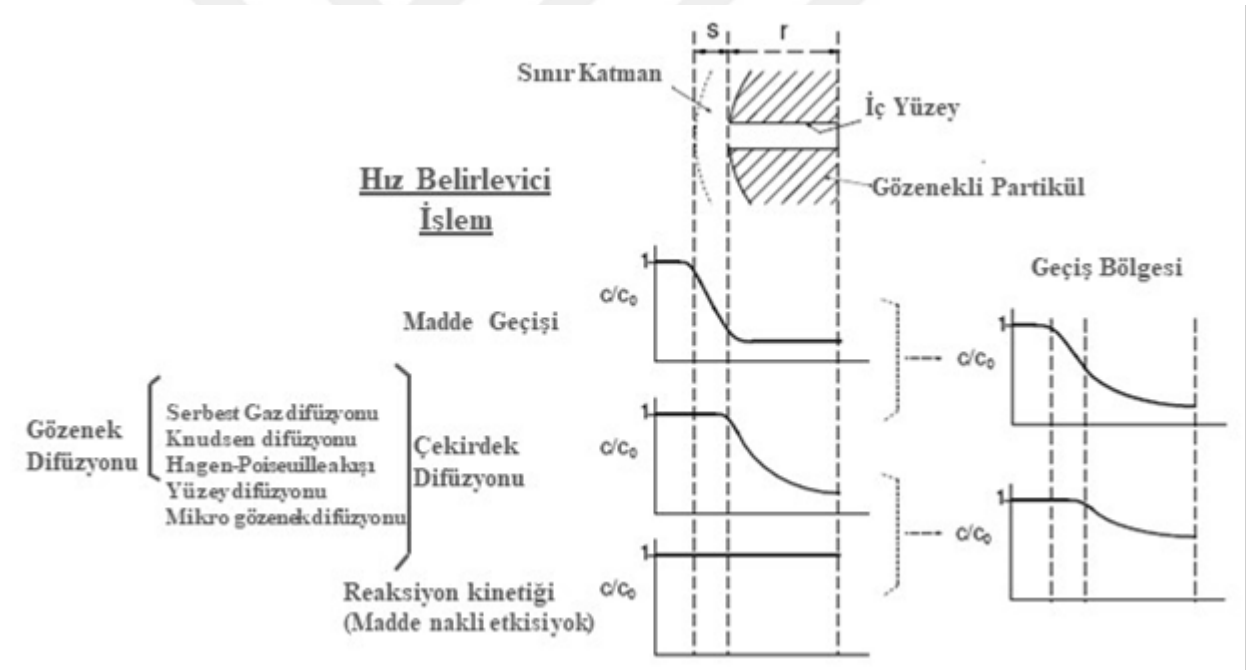
4.1.20. Adsorption kinetiği

Sadece ideal nihai vaziyeti tanımlayan denge izotermi dışında teknik uygulamalarda adsorption kinetiği de önemli bir rol oynamaktadır. Adsorption hızı ile ilgili madde geçişinin dış koşulları arasındaki bağlantıyı açıklamaktadır. Buna göre adsorption işlemi üç aşamaya ayrılabilir [106].

1. Adsorbent maddenin sınır tabakadan geçişi, sırasında soğurma çekirdeğine yapışır (film difüzyon, dış difüzyon)

2. Adsorbent madenin soğurma çekirdeği içerisine taşınması (çekirdek difüzyonu, gözenek difüzyonu, iç difüzyon)
3. Asıl soğurma adımı

Akıcı gözenekli adsorbent maddelerde adsorption kinetiği difüzyon mekanizmalarıyla belirlenir. Adsorption kinetiğinin dikkate alınması çok önemlidir. Aşağıda yer alan Şekil 4.10'da değişik transfer işlemleri görülmektedir, bunlar partikülün sınır katmanından adsorption ile partikül yüzeyine kadar veya bir heterojen reaksiyona kadar gerçekleşebilir. Partiküllerdeki konsantrasyon seyirleri hangi adımın veya işlemin hız belirleyici olduğuna bağlıdır. Şekil 4.10. da Hız belirleyici adıma göre gözenekli bir partikülde ve konsantrasyon seyirlerindeki değişik transfer işlemleri verilmiştir.



Şekil 4.10. Hız belirleyici adıma göre gözenekli bir partikülde ve konsantrasyon seyirlerindeki değişik transfer işlemleri

Gaz akımı ile partikül yüzeyi arasındaki madde geçişi için madde geçiş katsayısı tanımlanır.

$$\phi_{U_i} = \alpha_T (c_{g,i} - c_{s,i}) \quad (4.46)$$

Madde geçiş katsayıları hesaplaması için sayısız korelasyon mevcuttur ve bunlar; Sherwood sayısı (Sh), Schmidt sayısı (Sc) ve Reynolds (Re) sayılarının fonksiyonu olarak gösterilmektedir. Bu faktör sıklıkla korelasyonlar için baz alınarak;

$$J_D = \frac{\beta}{3_0} Sc^{2/3}$$

Şekinde yazılır. Sherwood ve Schmidt sayıları ısı transferinin Nußelt ve Prandtl sayılarına eşittir. Burada birçok durumda partikülün Reynolds ve Sherwood sayıları kullanılmaktadır. Akış hızı için ya boş boru hızı veya ortalama efektif hız kullanılmaktadır. Baerns ve arkadaşları bu konuda seçilmiş korelasyonların bir özetini sunmaktadırlar [107]. Dwivedi ve arkadaşları birçok yayında önerilen korelasyonlar esasına göre bir ilişki türetmişlerdir [108]. Adsorption ile ilişkili olarak üzerinden akışın gerçekleştiği partikül için korelasyonlarına dayanan bir ilişkiyi ortaya koymaktadır ve prosesin Sherwood sayısı, adsorbent boşluk derecesine ve partikül şekline bağlı olup düzeltme faktörü $f(\frac{\omega}{\beta})$ ile modifiye edilmektedir [109-115].

$$Sh_{Sch} = f\left(\frac{\omega}{\beta}\right)Sh_{EK} \quad (4.47)$$

Yuvarlak yüzeyli Adsorben maddeler için düzeltme faktörü $f\left(\frac{\omega}{\beta}\right)=1$ olarak belirtilir. Serbest konveksiyon ihmal edilerek adsorban etrafından akışın Sherwood sayısı şu şekilde hesaplanır [116].

$$Sh_{EK} = 2 + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2} \quad (4.48)$$

$$Sh_{lam} = 0,664 \sqrt{Re_p} \sqrt[3]{Sc} \quad (4.49)$$

$$Sh_{turb} = \frac{0,037 Re_p^{0,8} Sc}{1 + 2,443 Re_p^{-0,8} (Sc^{2/3} - 1)} \quad (4.50)$$

Spesifik maddenin/karışımın dökümünün madde geçiş katsayısının hesaplanması aşağıdaki şekilde ifade edilir.

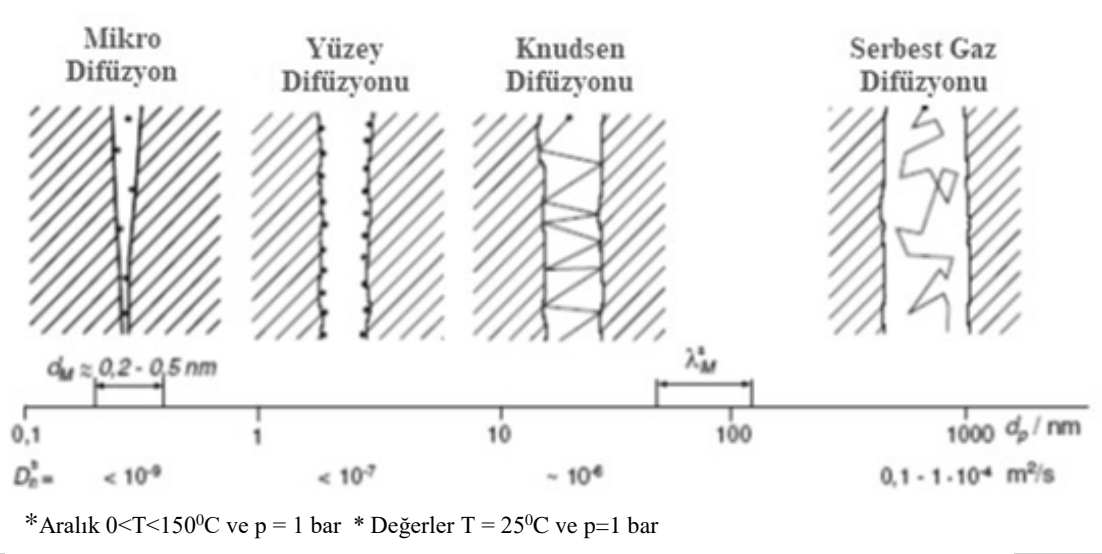
$$\beta_i = \frac{Sh_{Sch} D_{im}}{d_k} \quad (4.51)$$

Burada Dim karışım içerisindeki i bileşenin difüzyon katsayısı olup Eş. 4.51. Eş. 4.50 ve Eş. 4.47 denklemleri; $0,1 < Rep < 107$ ve $0,5 < Sc < 2500$ aralıkları için geçerlidir. Adsorption ve desorpsiyon için dış madde geçiş direnci birçok durumda partikül içerisindeki iç transfer dirençlerine göre daha önemsizdir. Aktif karbon, ortam sıcaklıklarında, adsorption ölçümlerinde, $Reh < 1$ ve $wo < 3$ cm/s aralığında dış madde geçişinin geniş gözenekli bir adsorbent madde için yükleme hızını ciddi oranda etkileyebildiğini tespit edilmiştir. Dar gözenekli bir adsorbent maddede ise madde geçişinin herhangi bir etkisini tespit edilmemiştir [12]. Heterojen reaksiyonlarda Mears'a göre madde geçiş direncinin kimyasal reaksiyona göre ihmal edilmesi için aşağıdaki ilişki verilmektedir [118].

$$\frac{r_i d_k}{2c_i \beta_i} = \frac{0,15}{n} \quad (4.52)$$

4.1.21. Madde transfer mekanizmaları ve hızlar

Adsorbent madde partikülünün gözenekli sistemindeki madde transferi farklı mekanizmalara göre gerçekleşebilir. Poiseuille akışı hesaba katılmazsa, madde transferi difüzyonla gerçekleşir ve değişik gözenek yarıçapları için Şekil 4.11. de Gözenek genişliğine bağlı olarak gözenekli adsorbent maddelerdeki transfer mekanizmaları [119-122].



Şekil 4.11. Gözenek genişliğine bağlı olarak gözenekli adsorbent maddelerdeki transfer mekanizmaları [123].

Mekanizmadan bağımsız olarak partiküllerdeki madde transferi difüzyon nedeniyle birinci Fickschen Yasası ile açıklanır.

$$Q_{d,i} = -D_{eff} \cdot \nabla c_i \quad (4-53)$$

$$D_{eff,i} = \frac{\varepsilon p}{\tau d} * D_{n,i} \quad (4-53)$$

Katı adsorbent madde içerisindeki difüzyon iki şekilde oluşur. Birincisi dış difüzyondur (aynı zamanda film difüzyon olarak da bilinir), diğeri de iç difüzyon (aynı zamanda çekirdek difüzyon olarak bilinir) olarak açıklanır. Adsorbent maddenin madde transferini gaz akışından bağımsız olarak adsorbent maddenin çekirdek yüzeyine kadar olan kısmı dış difüzyon olarak tanımlanır. Dış difüzyonda ise bir madde geçiş katsayısı kullanılması gerekmektedir [123].

$$Sh = f(Re_p, Sc).$$

Bu denklem spesifik sistemlere yöneliktir ve bu sebeple geçerlilik alanı kısıtlıdır. Ayrıca Sh , Sc ve Re_p hesaplanmaktadır.

“İç difüzyon” çekirdek içerisindeki karmaşık transfer mekanizmalarını özetlemektedir. Ayrıntıları:



Şekil 4.11’de dört farklı difüzyon türü tekrar şematik olarak açıklanmıştır. Dıştan erişilebilen makro gözenekler içerisindeki madde transferi serbest gaz difüzyonuyla gerçekleşmektedir. Moleküllerin mezo ve mikro gözeneklerin içerisine ilerlemesi ile hareketlilik daha yoğun biçimde engellenir ve Knudsen difüzyon bölgesi başlar. Gözenekler içerisinde adsorption dengesi anlık oluşur. Adsorban moleküllerde belirli bir hareketlilik olur, konsantrasyon eğimi varlığında bir yüzey difüzyonu görülebilir [124].

Mikro gözeneklerde madde transferi sadece sonuncu mekanizma ile mümkündür ve o zaman da katı madde difüzyonu olarak tanımlanmaktadır. Her difüzyon türünün kendine ait bir difüzyon katsayısı vardır, karakteristik olarak sıcaklığa ve kısmen de konsantrasyona bağlı bir değerdir.

Serbest gaz difüzyonunda bir transfer ancak moleküllerin serbest mesafesi gözenek çapından küçük olursa gerçekleşir ($Kn < 1$). Transfer sabit bir toplam basınçla kısmi basınç veya konsantrasyon nedeniyle farklı şekilde gerçekleşir. Difüzyon katsayısı $D_{n,i}$ ise bir i bileşenin ikili gaz karışımı D_{ij} içerisindeki moleküler difüzyon katsayısına eşittir. Çok molekülü bir gaz karışımı içerisindeki difüzyon için ikili difüzyon katsayısı olarak karışımın eşdeğer difüzyon katsayısı (Dim) kullanılır. Bu ise Wilke denkleminde göre hesaplanabilmektedir [124].

$$Dim = (1 - X_i) * \left(\sum_{j=2}^k \frac{X_j}{D_{ij}} \right)^{-1} \quad (4.54)$$

Alçak basınç altındaki gazlar için çift difüzyon katsayısı teorik denklemlerden veya deneysel korelasyonlardan hareketle belirlenebilir. Reid et al. değişik korelasyonlar tanıtmaktadır [119]. Teorik metod kinetik gaz teorisine ve intermoleküler kuvvetler için Lennard-Jones potansiyellerine dayanmakta olup, Chapman yapmış olduğu çalışmasıyla geliştirilmiştir [125].

$$D_{ij} = \frac{0,00266T^{3/2} \left(\frac{M_i + M_j}{2(M_i M_j)} \right)^{1/2}}{P \sigma_{ij}^2 \Omega_D} \quad (4.55)$$

Knudsen difüzyon teorisine göre bir maddenin transferi ancak molekül çapları, adsorbent gözeneklerinin çaplarından küçük olduğu sürece difüzyon gerçekleşir ($Kn > 1$). Bu difüzyon moleküller ve duvar arasındaki çarpışmalar ile değil de moleküller arasındaki çarpışmalar ile belirlendiği için karışımdaki her bir bileşen gözenekte tek başına bulunmuşçasına davranır. Kinetik gaz teorisinden hareketle geliştirilmiş olan Knudsen difüzyon katsayısı (D_k) [126].

$$D_{k,i} = \frac{4}{3} r_p \sqrt{\frac{2RT}{\pi M_i}} \quad (4.56)$$

Hagen-Poiseuille akışı, partikülün gözenekli matrisi içerisindeki toplam basınç farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Bunlar genellikle adsorbent madde dışında gaz alanındaki basınç değişimiyle oluşur [127]. Aynı şekilde partiküllerin içerisindeki gaz hacimlerindeki değişimler Hagen-Poiseuille'e göre bir akışa yol açabilir. Gaz hacimlerindeki değişimler adsorbe süreçlerinde veya kimyasal reaksiyonlarda meydana gelebilir. Adsorption süreçlerinde; daha büyük adsorption hızlarına ulaşabilmesi için (özellikle de desorpsiyon seyri içerisinde), moleküllerin ortalama serbest yol boyunun gözenek çapından küçük olması gerekir. Spesifik madde i 'nin oluşan akışı radyal partikül yönünde Hagen Poiseuille teorisi ile tanımlanır [128]. Yüzey difüzyonu sırasında transfer gözenek duvarları boyunca gerçekleşir ve itici gücü adsorbent maddenin konsantrasyon gradyanlarıdır. Mikro gözenek difüzyonu, eğer gözenek çapı, iki gözenek duvarının potansiyel alanlarını örtecek kadar küçük olursa meydana gelir. Yüzey ve mikro gözenek difüzyonu formal açıdan birbirine benzer [129].

Çizelge 3.2’de NO, N₂, O₂ ve H₂O’nun 100, 120 ve 150± °C’deki serbest yol boyu ve kinetik çapı görülmektedir. Bu değerlerin ve partikül çaplarının yardımıyla partikülde hangi transfer mekanizmalarının gerçekleştiği belirlenebilir [130].

Çizelge 4.2. Seçili gazların ortalama serbest yol boyu ve kinetik çapı [130]

T (°C)	Gaz Kinetiği İle İlgili Çap (nm)				Ortalama Serbest Yol Boyu (nm)			
	N ₂	NO	O ₂	H ₂ O	N ₂	NO	O ₂	H ₂ O
100	0,364	0,356	0,349	0,426	87,35	91,66	95,02	64,02
12	0,363	0,354	0,348	0,418	92,92	97,50	101,14	69,78
150	0,360	0,352	0,345	0,409	101,47	106,42	110,55	78,78

Geniş gözenek boyutu dağılımına sahip teknik adsorbentlerde tüm bahsi geçen difüzyon türleri görülebilir. Partiküllerdeki difüzyon sürece ve partikül yapısına bağlı olarak bir veya birden fazla transfer türüne göre belirlenir. Serbest ve Knudsen difüzyonu prensip olarak gözenek çapına bağlı ve aynı anda birlikte gerçekleşir. $0,5 < Kn < 5$ arasında bir geçiş aralığı vardır ve burada her iki difüzyon etkisi (Serbest ve Knudsen difüzyonu) belirleyici olur. İkili bir gaz karışımı için Bosanquet denkleminde göre her iki difüzyon türünün dikkate alındığı bir efektif difüzyon katsayısı tanımlanır [131,132].

$$D_{eff,i} = \frac{\varepsilon p}{\tau d} Dd + k_{i} = \frac{\varepsilon p}{\tau d} * \left(\frac{1}{D_{ij}} + \frac{1}{D_{ki}} \right)^{-1} \quad (4.57)$$

Wohlfahrt, multimoleküler bir gaz karışımında difüzlener bir bileşenin serbest ve Knudsen difüzyonunun etkili difüzyon katsayısı için aşağıdaki yaklaşımı vermiştir [133].

$$D_{eff,i} = \frac{\varepsilon p}{\tau d} * Dd + k_{i,m} = \frac{\varepsilon p}{\tau d} * \left(\sum_{j=1}^n \frac{X_j}{D_{ij}} + \frac{1}{D_{k,i}} \right)^{-1} \quad (4.58)$$

Knudsen’e göre efektif bir difüzyon katsayısının belirlenmesi gözenek çapı bilgisini gerektirir. Çeşitli gözenek enlerine sahip gözenekli partikül için ortalama bir gözenek yarıçapı kullanılabilir. Bu değer gözenek hacimleri ve görünür spesifik yüzey bağlamından (Eş. 4.58) veya gözenek yarıçap dağılımı biliniyorsa da Eş. 4.59’a göre integral ortalama değerinden hareketle de hesaplanabilir. Buradaki ön koşul, tüm gözenek aralığı için geçerli olmasıdır [126].

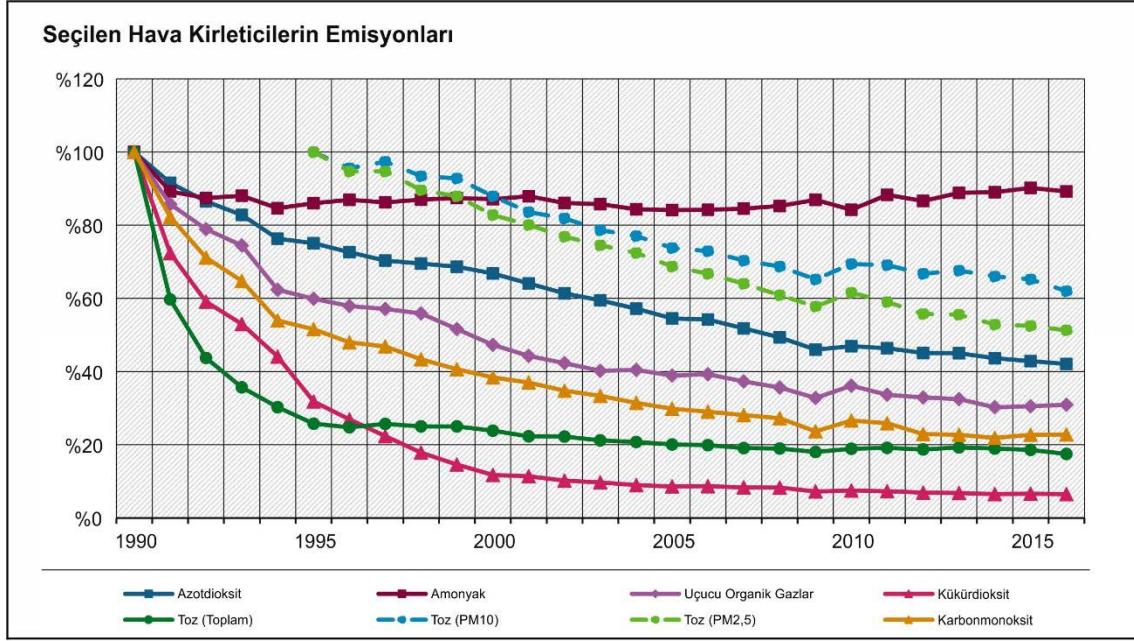
$$\bar{r}_p = \frac{2V_p}{a_p} = \frac{2\varepsilon\varepsilon}{\rho_s * a_p} \quad (4.59)$$

4.2 Yöntem

4.2.1 Kirletici gazlar ve Etkileri

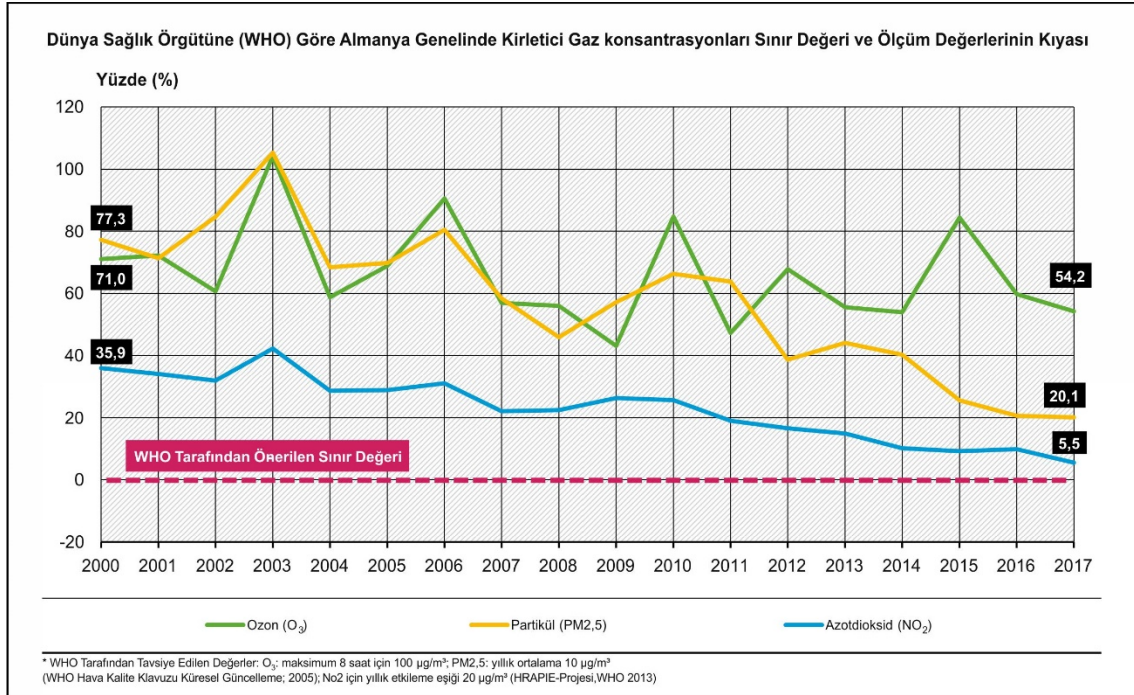
Deney şartlarını belirlemek için iklimsel referansların bilinmesi gerekir. Filtre testi kabininde ince katmanı filtrelerin gerçeğe yakın simülasyonu için dikkate alınacak parametrelerin tanımlanması ise yolda ve motorlu taşıtların içerisindeki alanda meydana gelen önemli zararlı maddelerin bilinmesi gerekir ve aynı zamanda bu maddeler için tipik konsantrasyon aralıkları da belirlenmelidir. Bunun dışında ortam havası şartlarının filtrenin emilim ve desorpsiyon davranışına etkileri dikkate alınmalıdır, daha önce ara raporda gösterildiği gibi. Bunun için lokal hava şartlarının bilinmesi gerekir, bu hava parametrelerle, hava sıcaklığı, su buharı miktarı ve bağıl nem ile karakterizedir. Ortam havası ile ilgili bu referanslar bölgesel olarak ciddi şekilde farklılık göstermektedir. Bu nedenle ortalama değer oluşturulması da günlük dalgalanmaların istenmeyen şekilde seviyelemesine yol açabileceğinden, merkez bazında gözlemleri sınırlandırmak gerekir, böylece bölgesel farklılıklar da açıklanabilir (imar, kaynak sular vs.). İklim verilerine internette çeşitli şekillerde bölgelere bağlı olarak erişmek mümkün ve bu şekilde deneysel veriler değerlendirilirken dikkate alınabilir.

Şekil 4.12'de Almanya'daki hava içerisindeki toz ve bazı kirletici gazların havadaki oranlarının yıllara göre değişimi verilmiştir [134]. Burada 1990 yılındaki ölçüm miktarları skala olarak 100 kabul edilmiş ve 1990 yılından 2016 yılına kadar kirletici gazların değişimi verilmiştir.



Şekil 4.12. Almanya'daki hava içerisindeki toz ve bazı kirletici gazların oranlarındaki yıllara göre değişimi [134]

Şekil 4.12. incelendiğinde, 1990 yılında 100 birim olarak kabul edilen kükürt dioksit ve toplam tozda ciddi bir azalma olurken, amonyak azot dioksitteki azalma çok az olmaktadır. Bu da insan ve çevre sağlığı için ne kadar tehlike arz ettiğini göstermektedir. Şeki 4.13'de Almanya için Ozon, partiküller ve Azot oksit oranlarının 2000 yılı ile 2017 yılları arasındaki değişimi ve WHO tavsiyesi değerleri görülmektedir [134]. Buradan azot oksitin ve partüllerin yıllara göre azalma gözlenmesine rağmen ozonda ciddi bir azalma görülmemektedir.



Şeki 4.13’de Almanya için Ozon, partüküler madde ve Azot oksit oranlarının [134]

Çizelge 4.32’de AB ve Türkiye’de atmosferdeki kirlenici gazların sınır değerleri verilmiştir [135]. Türkiye’de belirlenen sınır değerler AB sınır değerlerinin çok üzerinde olmasına rağmen ileriki yıllarda AB hedeflerine indirilmesi planlanmaktadır.

Çizelge 4.3. AB ve Türkiye’de atmosferdeki kirletici gazların sınır değerleri [135].

KİRLLETİCİ	AB-Limit Değerler			Türkiye-Limit Değerler							Türkiye İçin AB Limit Değerlerin Geçerli Olacağı Tarih
	Süre	Limit Değer	Aşma Sayısı	Süre	2009 ve Öncesi Sınır Değer	2010 Sınır Değer	2011 Sınır Değer	2012 Sınır Değer	2013 Sınır Değer	2014 Sınır Değer	
		($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
SO ₂	saat	350	24 kez/yıl	saat	900	900	900	900	900	500	1 Ocak 2019
	24 saat	125	3 kez/yıl	24 saat	400	370	340	310	280	250	
	kış dönemi	20	-	kış dönemi	250	225	200	175	150	125	
	yıl	20	-	yıl	150 (insan sağlığı)	150	150	150	150		
NO ₂	saat	200	18 kez/yıl	24 saat	300	300	300	300	300	300	1 Ocak 2024
	yıl	40	-	yıl	100	92	84	76	68	60	
NO _x	yıl	30	-	-	-	-	-	-	-	30	1 Ocak 2014
	(ekosistem)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PM10	24 saat	50	35 kez/yıl	24 saat	300	260	220	180	140	100	1 Ocak 2019
	kış dönemi	-	-	kış dönemi	200	178	156	134	112	90	
	yıl	40	-	yıl	150	132	114	96	78	60	
Pb	yıl	0,5	-	yıl	2	1,8	1,6	1,4	1,2	1	1 Ocak 2019
C6H6	yıl	5	-	-	-	-	-	-	-	10	1 Ocak 2021
CO	8 saat	10000	-	8 saat	-	-	-	-	-	16000	1 Ocak 2017
	yıl	-	-	yıl	10000	10000	10000	10000	10000	10000	
	24 saat	-	-	24 saat	30000	26000	22000	18000	14000	10000	
O ₃	8 saat	120	25 gün/yıl	8 saat	120 (2022 için hedef değer)					1 Ocak 2022	
	(hedef değer)	180 (bilgi eşiği)	-	saat	180 (bilgi eşiği) 240 (uyarı eşiği)						
	saat	240 (uyarı eşiği)	-	-	-	-	-	-	-		-
Arsenik	yıl	0,006	Bir yılda PM10 fraksiyonundaki toplam içerik için hedef değer	yıl	-	-	-	-	-	-	1 Ocak 2020
Kadmilyum	yıl	0,005		yıl	-	-	-	-	-		
Nikel	yıl	0,02		yıl	-	-	-	-	-		
Benzo(a)piren	yıl	0,001		yıl	-	-	-	-	-		

NOT: 1 Ocak 2014'ten itibaren AB limit değerlerin geçerli olacağı tarihe kadar limit değerler toleranslı değerlerdir. AB Limit Değerlerin geçerli olacağı tarihlere kadar tolerans payları sıfırlanacak şekilde her 12 ayda bir eşit miktarda yıllık olarak azaltılır

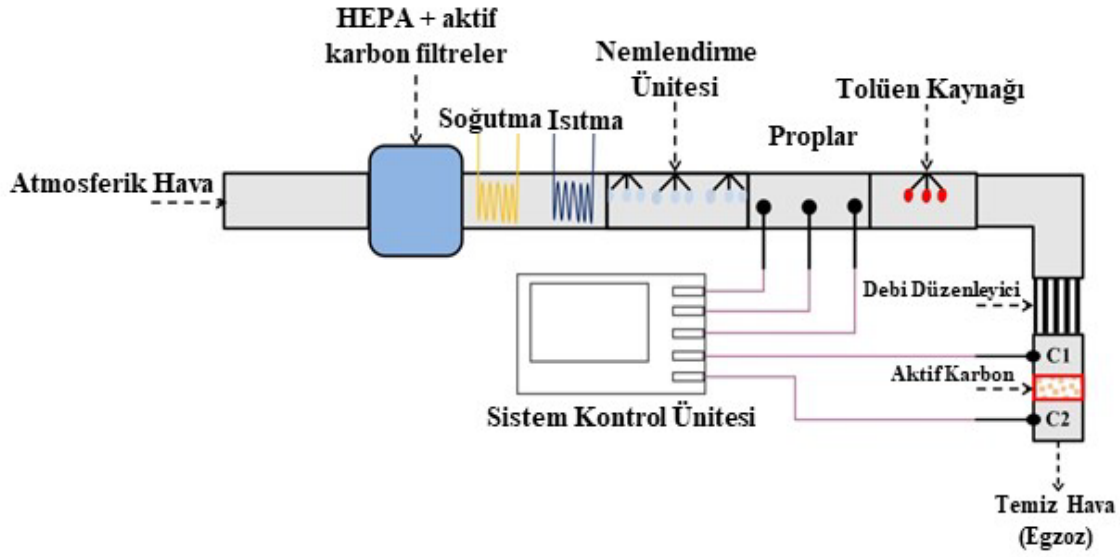
4.2.2 Deney seti

Bu çalışmadaki deneyler; Duisburg Essen Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, Yakıtlar ve Yanma Enstitüsü laboratuvarlarında yapılmıştır. Şekil 4.14’de Duisburg-Essen Üniversitesi’ndeki filtre testi standının resmi verilmiştir.



Şekil 4.14. Duisburg-Essen Üniversitesi'ndeki filtre testi standı

Şekil 4.15'de Duisburg-Essen Üniversitesi'ndeki filtre testi standı Tolüen gazı için şematik görünümü verilmiştir. Bu deney düzeneğinde farklı parametreler ve materyaller kullanılır. Çalışmanın amacı, aktif karbonun adsorption davranışını gözlemlemek ve kirletici gazların, hava sıcaklığı, bağıl nem ve gaz konsantrasyonuna bağlı olarak değişimini incelemektir. Bu çalışmada kirletici gaz olarak; Tolüen gazı ve NO_2 kullanılmıştır. Deneylerde kullanmak için seçilen her iki gazda atmosfere değişik sistemler tarafından atılan, çevre ve canlılar üzerinde çok büyük olumsuz etkiler yapan akışkanlardır [136]. Bu çalışma, bina ve araçların havalandırma sistemlerinde kullanılan ve insanlar için gerekli olan hava kalitesini sağlamak için hava filtreleme standardını ve hava filtrelerinin dinamik gaz adsorptionunu ölçmeye yönelik test yöntemini tanımlayan DIN 71460 standardına göre yapılmıştır.



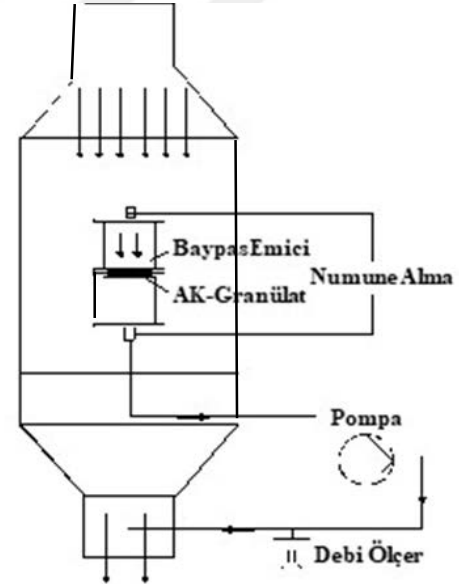
Şekil 4.15. Duisburg-Essen Üniversitesi'ndeki filtre testi standı Tolüen gazı için şematik görünümü

Test standında; hava sıcaklığı 15 °C ile 100 °C aralığında, bağıl nem %20 ile %95 arasında değiştirilmesi için sistemde soğutucu, nem alma, ısıtıcı ve nemlendirme üniteleri mevcuttur. Filtre testi standı için gerekli hava laboratuvarın havalandırma sisteminden hacimsel debisi 60 ile 700 m³ / h arasında değiştirilebilen bir fan yardımıyla alınmaktadır. Havalandırma sisteminden ön filtrelemeden geçerek sisteme gelen hava daha iyi bir temizlik için bir aktif karbon filtreye ve HEPA filtreden geçirilerek temizlenmektedir. Havanın temizlenmesi için kullanılan HEPA filtre, H13 sınıfı Norit Firmasına ait RB3 tipi HEPA filtresidir. Bu işlemler hava içerisinde bulunması muhtemel; organik kirleticilerden ve ince tozlardan temizlemek için gerçekleştirilmektedir. Temizleme işleminden sonra havayı şartlandırmak için önce soğutma sisteminden geçirilir. Havayı soğutmak için kullanılan soğutma sistemi devresinde 7 °C lik bir sıcaklıkta soğuk su dolaşmaktadır. Deney boyunca sabit bir sıcaklık sağlamak için, 0,95 m³'lük bir hacme sahip ve sıcaklığı sabit tutulan bir soğuk su deposundan beslenir. Burada soğutularak özgül nem oranı düşürülen hava akabinde istenilen sıcaklık şartlarına getirilmesi için ısıtıcıdan geçirilerek ısıtılmaktadır. Hava ısıtıcı sistemi elektrikle enerjisi ile çalışmakta ve nominal gücü 9 kW'dir Isıtılan hava nemlendirme ünitesine gelerek burada hava içerisine su buharı püskürtülerek istenilen oranda nemlendirme işlemi sağlanmaktadır. Bir buhar üreticisi tarafından üretilen su buharı, buhar dağıtım borusu kullanılarak bir test kanalı püskürtülmektedir. Deney standında kullanılan buhar üreticisinin kapasitesi 10 kg/saattir. Bir kontrol ünitesi ve buna bağlı olan termokulp yardımıyla hava sıcaklığı, nem sensörleri ile nem oranları ve hız sensörleri ile hava hızı otomatik olarak istenilen seviyelerde

sabit tutulmaktadır. Şartlandırılmış hava içerisine; aktif karbonun adsorption testi için kullanılacak gaz hava kanalı içerisine gönderilerek havayla karışması sağlanmaktadır. Burada kontrol ünitesine bağlı bir sistemle testte kullanılacak gaz debisi ve hava gaz karışım oranları hassas bir şekilde ayarlanmaktadır. Aktif karbon filtre elemanının önünde ve arkasında bulunan sensörlerle sürekli hava gaz karışım oranları ölçülmektedir. Filtre elemanının önündeki (filtreye girmeden önce) hava kirli gaz ve filtre elemanının arkasında (filtreden geçtikten sonra) bulunan hava temiz gaz olarak adlandırılmaktadır..

Deneyde kullanılan gazın buharlaşma sıcaklığı ve depolanma basınçları göz önünde bulundurularak, gazın sisteme verilmeden önce ısıtılması gerekip gerekmeyeceğine karar verilerek deney standı düzenlenir. Özellikle basınçlı kaplarda depolanan gazlar, basınç düşürüldüğünde ani sıcaklık düşmesi nedeniyle katılaşmalar ve hava içerisindeki nemin yoğunlaşmasına sebep olacakları göz önünde bulundurularak deney standındaki hava içerisine gönderilmeden önce hava sıcaklığına kadar ısıtılarak gönderilmektedir. Sıvı fazda ve basınç düşümü sırasında sıcaklığında fazla düşme olmayan gazlar ise sisteme doğrudan verilmektedir. Bu çalışmada kirletici gaz olarak Tolüen kullanıldığında deneylerde hava sıcaklıkları; 15 °C, 23 °C, ve 33 °C sıcaklıklar ile hava bağıl nem oranları; %50, %70 ve %90 ve kirletici gaz konsantrasyonları, 4 ppm, 8 ppm, 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm olacak şekilde deneyler yapılmıştır. Aynı zamanda kirletici gaz olarak NO₂ kullanıldığında deneylerde hava sıcaklıkları; 15 °C, 23 °C, ve 33 °C sıcaklıklar ile hava bağıl nem oranları; %20, %30, %40, %50; %70 ve %90 kirletici gaz konsantrasyonları, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm ve 30 ppm olacak şekilde deneyler yapılmıştır. Her bir deney aktif karbon filtre doyum noktasına ulaşana kadar ve 2 şer defa tekrarlanmış ve her iki deneyin sonuçlarının ortalaması alınmıştır. Deney düzeneğinde görülebileceği gibi, alınan deneysel değerler (sıcaklık, bağıl nem, hava hızı kirli gaz konsantrasyonu ve temiz gaz konsantrasyonu) sistemin kontrol birimine 4 saniyelik aralıklarla iletilmektedir. Kontrol birimi tarafından alınan değerlerle sisteme set edilen değerler karşılaştırılmaktadır. , deney süresince sisteme set edilen (sıcaklık, nem hava hızı ve kirli gaz konsantrasyonu) değerlerin sabit tutulması otomatik olarak ayarlanmaktadır. Daha sonra değerler sistem kontrol ünitesinden bilgisayar sistemine aktarılmaktadır. Hava parametrelerinin ölçülmesinden sonra, kirletici gaz, kütle akış kontrolörü aracılığıyla sisteme set edilen değerlerde, temiz ve yine sisteme set edilen değerlerde şartlandırılmış hava içerisine gönderilir. Hava ile kirletici gazın istenilen oranda karışması sağlanır. Kirletici gaz karıştırılan kirli hava aktif karbon filtreden önce, karışımının homojen dağılımını sağlamak için aktif karbon filtre bölümünün girişinde

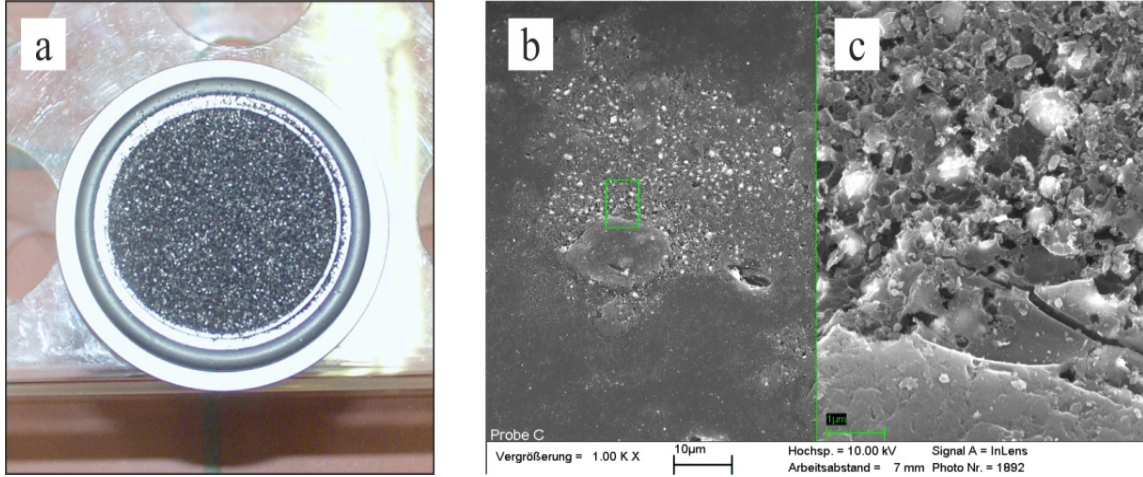
karşılık gelen bir akış düzenleyici (akış regülatörü) tarafından akış düzenlenerek homojen miktarda aktif karbon filtreye girmesi sağlanır. Bu aşamadaki en önemli nokta, gazları adsorbe etmek için aktif karbonun silindirik yatak üzerindeki homojen dağılımıdır. Bu deneyde sabit yatak yöntemi kullanılmıştır. Aktif karbon filtre girişindeki kirli gaz konsantrasyonunu (C1) ve filtre çıkışındaki temiz gaz konsantrasyonunu (C2) ölçmek için aktif karbon filtresinin hemen öncesinde ve sonrasında gaz ölçüm detektörü (gaz iyonizasyon detektörü) monte edilmiştir. Ölçüm sonuçları sürekli kontrol birimi tarafından 4 saniye aralıklarla ölçülerek bilgisayar sistemine göndermektedir. Deneyler C2/C1 (doyma oranı) 'nın %100'e ulaştığı nokta doyma noktası ulaşana kadar devam eder. Şekil 4.16'de deney standında test düzeneğinin bağlandığı bölge ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 4.16. Deney standında test düzeneğinin bağlandığı bölge

4.2.3 Aktif karbon filtre

Deneyle kullanılmak üzere Hindistan cevizi kabuğu bazlı aktif karbon seçildi. Bu araştırmada, Vietnam'daki Trabac Compani firması tarafından üretilen aktif karbon kullanılmıştır. Şekil 4.17 de verilen aktif karbon fotoğraflarında görülen (a) aktif karbon 10 μm boyutlarında (b) 1 μm boyutlarında ve (c) aktif karbonun SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.17. Deney 'da kullanılan aktif karbon ve yatağını (a) Aktif karbon yatağı ve 10 µm boyutlu aktif karbon (b) 1 µm boyutlu aktif karbon (c) aktif karbonun SEM görüntüsü

Şekil 4.17 (a) da görülen ve deneyde kullanılan 10 µm boyutlu aktif karbon ve deney düzeneğinde aktif karbonunun üzerine serildiği aktif karbon yatağı görülmektedir.

Hindistan cevizi kabuğu bazlı aktif karbon sağlandıktan sonra, 1 saat boyunca nem içeriğini buharlaştırmak için bir fırında 75 ° C'ye kadar ısıtılmaktadır. Daha sonra, kurutulmuş aktif karbon, aktif karbon yatağının yüzeyi üzerinde yaklaşık 1 mm'lik bir kalıktadır serilmektedir. Hindistan cevizi kabuğu bazlı aktif karbonun özellikleri ve aktif karbon yatağının yapısal özellikleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Kullanılan kirli gazın temizlenmesi için kullanılan aktif karbon filtre yatağının üzerine 1 mm kalınlığında aktif karbon serilmektedir. Aktif karbon yatağının gaz geçişini sağlayan deliklerin çapları 1 µm olup paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Aktif karbonun

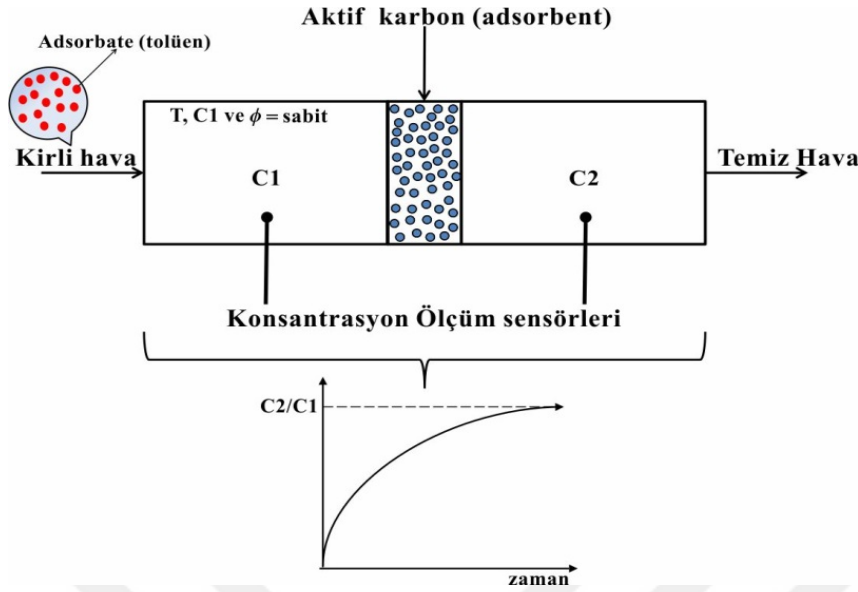
Çizelge 4.4. Hindistan cevizi kabuğu bazlı aktif karbonun ve yatağın yapısal özellikleri

Parametre	Değer	Birim
Gözenek hacmi	0.43	cm ³ /g
Kül içeriği (kuru bazda)	3.2	%
Aktif karbonun yoğunluğu	2100	kg/m ³
Aktif karbonun boyutu	0.42-0.85	mm
Partikül boyutu	0.250-0.595	mm
Kullanılan aktif karbon miktarı	0.79	gr
Kalınlık	1	mm
Yatak yüzey alanı	19.15	cm ²
Birim alan başına ağırlık	400	g/m ²

Kullanılan kirli gazın temizlenmesi için kullanılan aktif karbon filtre yatağının üzerine 1 mm kalınlığında aktif karbon serilmektedir. Aktif karbon yatağının gaz geçişini sağlayan deliklerin çapları 1 µm olup paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Aktif karbonun

4.2.4 Aktif karbonun adsorption prosesi

Hava ve kirletici gaz (adsorban) karışımı olan kirli gaz, her deneyde sabit hava sıcaklığı, kirli gaz konsantrasyonu ve bağıl nem ile aktif karbondan (adsorbent) geçer. Deney sırasında (C1) ve daha sonra (C2) aktif karbonla temastan önceki havadaki gaz konsantrasyonu düzenli olarak ölçülür. C2/C1 (doyma oranı) 'nın% 100'e ulaştığı nokta doyma noktası olarak tanımlanır. Burada amaç aktif karbon filitrenin ne kadar sürede ne kadar gazı adsorbe ettiğinin ve doyma süresine ulaşma zamanının tesbit edilmesidir. Aynı zamanda hava sıcaklığının ve hava içerisindeki nem oranının aktif karbonun filitrenin adsorpsiyon özelliğini ne şekilde etkilediğinin ve değiştirdiğinin araştırılmasıdır. Aktif karbon filitreden önce ölçülen gaz konsantrasyonu ile aktif filtre çıkışındaki gaz konsantrasyonunun farkı (C2-C1) aktif karbon tarafından adsorbe edilen kirletici gaz miktarını vermektedir. Aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon süreci şematik olarak gösterimi Şekil 4.18'de verilmiştir



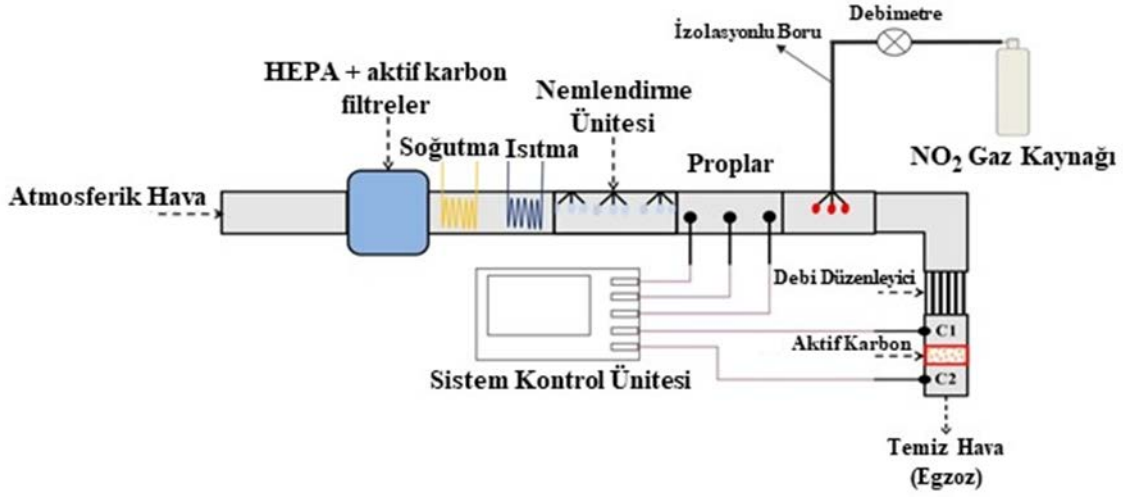
Şekil 4.18. Aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon süreci şematik olarak gösterimi

DIN 71460 Part 2 standardı, gaz adsorpsiyonu için filtrelerin test prosedürünü tanımlar. Bu standartta, test parametreleri, (sıcaklık, bağıl nem ve gaz konsantrasyonu) 23°C , % 50 ve 80 ppm, olarak tanımlanmıştır. Farklı kaynaklara dayanarak, Toluen kullanılan deneylerde hava sıcaklıkları; 15°C , 23°C , ve 33°C gaz konsantrasyonları, 4 ppm, 8 ppm, 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm bağıl nem oranları; %50, %70 ve %90 alınarak deneyle yapılmıştır. NO_2 kullanılan deneylerde hava sıcaklıkları; 15°C , 23°C , ve 33°C , hava bağıl nem oranları; %20, %30, %40, %50; %70 ve %90, gaz konsantrasyonları, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm ve 30 ppm alınarak deneyle yapılmıştır

Deneyde kullanılan NO_2 gazı oksitleyici bir gaz olup yangına yol açabilme veya yangın şiddetlendirme özelliğine sahiptir. Ciddi cilt yanıklarına, cilt tahrişine, göz hasarına belli limitler arasında solunması sonucu öldürücü etkisi olan bir gazdır. Havada ise hava nemiyle reaksiyona girerek HNO_3 oluşturur ve asit yağmurlarının oluşmasına sebep olur. Bu durum bitki örtüsüne ve tarihi eserlere zarar vermektedir

Deneyde kullanılan kirletici gaz olarak NO_2 basınçlı tüplerde bulunmaktadır. Test tüpleri özel ısıtıcıyla 27°C de sabit tutulacak şekilde ısıtılmaktadır. testleri yapılırken, tüpte basınçlı olarak bulunan NO_2 Gazı ilk önce bir basınç regülatöründen geçirilerek basınç düşürülmektedir. Basınç düşmesi sonucu ani sıcaklık azalması nedeniyle NO_2 ve hava içerisindeki nemin yoğunlaşmasını önlemek için, basıncı düşürülmüş olan NO_2 , 40°C sıcaklığa

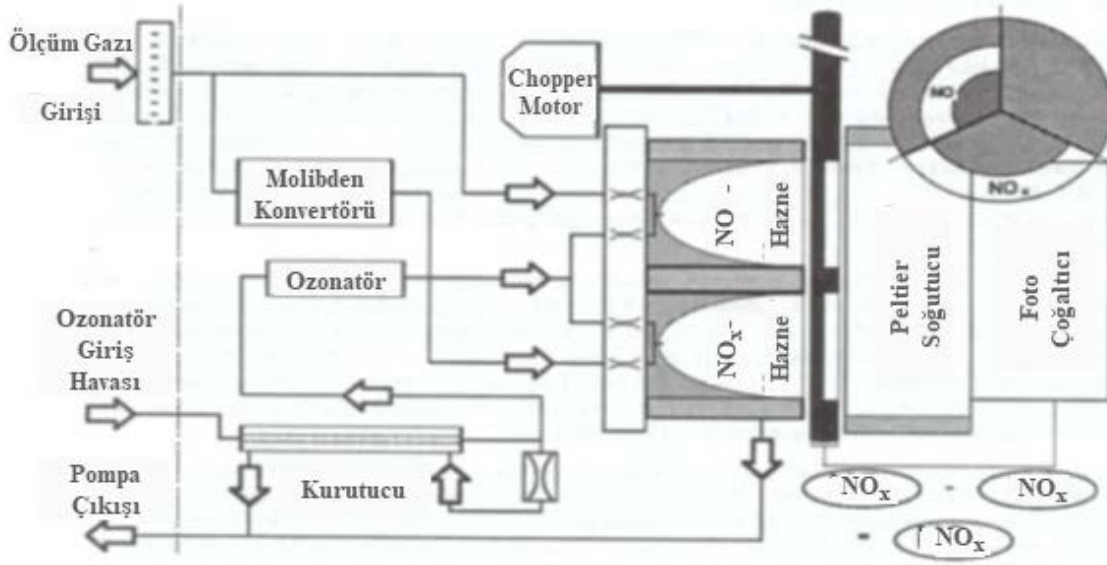
ısıtılmış ve bu sıcaklıkta sabit tutulan borudan geçirilerek test ünitesine gönderilmektedir. Burada gaz miktarı kontrol ünitesine girilen değerlere bağlı olarak otomatik olarak ayarlanır. Isıtılmış borudan geçen NO_2 gazı akış redresörüyle dengeli akış sağlayarak sisteme verilir. Şekil 4.19'da NO_2 için gaz dozaj bağlantısı ve filtre test standının şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 4.19. NO_2 için gaz dozaj bağlantısını ve filtre test standının şematik görünümü

4.2.5 Deney bileşenleri

Deneyler için en önemli bileşenler ölçüm cihazlarıdır, bunlar özel olarak NO_x -ölçümleri için kullanılmıştır. NO_x konsantrasyonunu ölçmek için Ansyco firmasının AC31M tipi iki emisyon ölçme cihazı kullanılmaktadır. Şekil 4.20'de ise ölçüm cihazlarının iç yapısını göstermektedir [137].

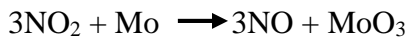


Şekil 4.20. Ölçüm cihazlarının iç yapısı [137]

NO_x-konsantrasyonu ölçüm cihazında bulunan kimyasal gaz yardımıyla belirlenmektedir. Burada NO'nun Ozonla reaksiyonundan faydalanılmaktadır. Ozon, nitrojen monoksit ile oksijene ve elektriksel olarak uyarılmış NO₂'ye dönüşür. Elektriksel uyarılmış NO₂ geriye dönerken ışık yayar, bu da fotoçarpanı tarafından kaydedilir ve çıkış sinyaline dönüştürülür:



NO₂ konsantrasyonunun da bu yöntemle ölçülebilmesi için NO₂ öncelikle NO'ya dönüştürülmelidir. Bunun için emilen numune havası ayrıştırılır. Bir yarısı doğrudan NO haznesine iletilir, burada Ozon ile tepkimeye girer. Diğer yarısı ise Molibden dönüştürücüsü ile NO_x haznesine iletilir. Dönüştürücü (konverter) paslanmaz çelik borudan oluşur içerisinde Molibden talaşları vardır. Konverterden geçerken bir kimyasal reaksiyon gerçekleşir ve NO₂ burada NO'ya indirgenir:



Bu sırada molibden tüketilir ve bir yıl sonra tekrar yenilenmek zorundadır. Konverter 300 °C'ye ısıtılır, böylece reaksiyonun tam olarak gerçekleşmesi sağlanır. Konverterden sonra numune reaksiyon haznesine ulaşır ve burada NO'ya dönüştürülen NO₂ ile Ozon reaksiyona girer. NO ve NO_x ölçümleri ölçüm cihazı içerisinde iki farklı haznede arka arkaya gerçekleşir. Bu hazneler dönüşümlü olarak foto çoğaltıcının erişimine açılmaktadır ve bu da

gönderilen fotonları algılamaktadır. Yani dönüşümlü olarak NO ve NOx değerleri ölçülmektedir. NO₂ için ölçüm değeri NOx ölçüm değerlerinin NO ölçüm değerlerinden çıkarılmasıyla bulunmaktadır. İki ayrı hazne, daima ilgili numunelerin ölçülmesini ve fark oluşumunda negatif sonuç oluşmamasını garanti etmektedir.

Kullanılan hava debisinin temizlenmesinin yeniden temizlenerek çevreye verilmesi için opsiyonel olarak aktif karbon filtresinden geçirilir. Bu aktif karbon olarak Norit Firmasına ait RB3 kullanılmaktadır. HEPA filtre, filtre sınıfı H13 kasetindeki bir dökümden oluşmaktadır. İçinden geçilen kesitler paslanmaz çelik kafeslerdir, bunların göz aralığı 1 mm'dir. Aktif karbon tabakası 0,06 m kalınlığındadır. Aktif karbon olarak Norit Firmasına ait RB3 kullanılmaktadır. HEPA filtre, filtre sınıfı H13.

Hava soğutucusu 7 °C çalıştırma sıcaklığı ve soğuk su ile çalıştırılmaktadır. Soğuk su, Ecocold firmasının *coldy* AWM 5 soğuk su setinden üretilmektedir. Ön çalıştırma sıcaklığını mümkün olduğu kadar sabit tutabilmek için araya 0,95 m³ hacimli bir soğuk su haznesi düzenlenmiştir. Bu şekilde nominal ön çalıştırma sıcaklığının sapmaları maksimum 0,3 C ile sınırlandırılmaktadır. Nominal soğutma gücü 5 kW'dir. Elektrikle çalışan hava ısıtıcısının nominal gücü 9 kW'dir. Elektror firmasına ait radyal vantilatörün nominal elektrik gücü 2,2 kW'dir. Kanaldaki basınç kayıplarında maks. 1.200 m³/h'ye ulaşmaktadır. Hava debisini nemlendirmek amacıyla su buharı AxAir firmasının buhar-hava nemlendiricisi Defensor Mk4 ile sağlanmaktadır. Buhar üretimi silindir içerisinde elektrikle gerçekleştirilmektedir, test kanalına ise bir buhar dağıtım borusundan aktarılmaktadır. Saatlik buhar gücü maks. 10 kg/h'dir.

Akım hızının ölçümü Hoentzsch firmasının Vortex akım sensörüyle gerçekleştirilmektedir. Ölçüm, akım içerisinde bir engelde girdap oluşması ve girdabın frekansının akış hızı için bir ölçü oluşturması prensibine dayanmaktadır. Akım girdabı ultrasonla tespit edilmektedir. Ultrason akım girdabıyla modülize edilir. Demodülsyon girdap frekansı hakkında fikir vermektedir. Bu ölçüm metodunun avantajı, özellikle de mevcut olayda ölçüm değerinin sıcaklıktan, basınçtan ve akışı sağlanan akışkanın yoğunluğundan bağımsız olmasıdır.

Debi ise boru ortasından ölçülen hızla belirlenmektedir, kesit yüzeyi ile profil faktörü çarpılarak bulunmaktadır. Bu ise, boru kesiti üzerinde bir akış profili oluşmasını ve boru ortasından ölçülen hızın kesit üzerinde tespit edilen hıza göre daha yüksek olmasını dikkate

almaktadır; ayrıca profil faktörü, ölçüm sondasının akış vaziyeti üzerindeki etkisini de dikkate almaktadır. Mevcut montaj vaziyeti için karakterize edilen profil faktörü 0,93, ikinci bir ölçüm cihazı ve Höntzsch firmasının su anemometresi (ölçme kafası MC20) ile belirlenmiştir. Bunun için de boru çapı boyunca 6 noktada ve ortadan lokal akış hızı ölçülmüştür. Ölçüm noktaları VDI/VDE 2640, Sayfa 3'e göre belirlenmiştir. Burada kesit yüzeyi üç eşit yüzeyli, konsantrik halkalara bölünmüştür. Ölçüm noktaları, bu kısmi yüzeylerin yerçekimi çizgilerinin kesişme noktalarında ölçüm eksenleri ile uzanmaktadır. Sadece bir ölçüm kanalı olduğu için sadece eksen boyunca ölçüm yapılabilmektedir.

Sıcaklık ise Vaisala firmasının HMP 233 ölçüm cihazıyla kaydedilmiştir, bir ısı elemanı (PT100) ile. Ölçüm elektroniği direnci $0,1^{\circ}\text{C}$ hassasiyetiyle kaydetmektedir. Ölçüm cihazının kalibrasyonunun doğru olup olmadığı ikinci bir ölçüm cihazıyla test edilmiştir.

Bağıl hava nemi ise yine Vaisala firmasının HMP 233 ölçüm cihazıyla ölçülmüştür. Ölçüm için burada da yine bir kondansatörün yalıtkanlığının bağıl hava nemi bağlantısıyla değiştiği gerçeğinden faydalanılmaktadır. Bağıl nem kondansatörün ölçülen kapasitesinden hareketle belirlenmiştir. Ölçüm cihazının kalibrasyonunun doğruluğu ise iki doymuş sodyum çözeltisi (sodyum klorür ve lityum klorür solüsyonu) kuvvet içerisinde test edilmiştir.

Nox dozajı ise MKS firmasının kütle akış regülatörü yardımıyla ayarlanmıştır. Öncelikle kütle akımı ölçüm aralığından akar. Kısmi akım bir ölçüm borusundan geçirilir. Düzene göre laminar bir akım gerçekleşir. Sensör borularının duvarlarına direnç-ısıtıcı elemanlar sabitlenmiştir, bunlar ölçüm hücresine bir sıcaklık profili kazandırmaktadır. Laminar akan, borudaki sıcaklık profilini koruyabilmek için gerekli olan enerji kütle akımıyla orantılıdır. Ölçüm alanından sonra gaz ayar valfindan geçer, burada akış hedef değere göre uyarlanır. Ayar aralığı uç değerinin %2-100'lük aralığı için geçerlidir. Hassasiyet $\pm \%1$ 'dir.

Kullanılan hava debisinin temizlenmesi için opsiyonel aktif karbon filtre kasetindeki bir dökümden oluşmaktadır. İçinden geçilen kesitler paslanmaz çelik kafeslerdir, bunların göz aralığı 1 mm'dir. Aktif karbon tabakası 0,06 m kalınlığındadır. Aktif karbon olarak Norit Firmasına ait RB3 kullanılmaktadır. HEPA filtre, filtre sınıfı H13.

Hava soğutucusu 7°C çalıştırma sıcaklığı ve soğuk su ile çalıştırılmaktadır. Soğuk su, Ecocold firmasının *coldy* AWM 5 soğuk su setinden üretilmektedir. Ön çalıştırma sıcaklığını

mümkün olduğu kadar sabit tutabilmek için araya 0,95 m³ hacimli bir soğuk su haznesi düzenlenmiştir. Bu şekilde nominal ön alıştırma sıcaklığının sapmaları maksimum 0,3 C ile sınırlandırılmaktadır. Nominal soğutma gücü 5 kW'dir. Elektrikle alışan hava ısıtıcısının nominal gücü 9 kW'dir. Elektror firmasına ait radyal vantilatörün nominal elektrik gücü 2,2 kW'dir. Kanaldaki basınç kayıplarında maks. 1.200 m³/h'ye ulaşmaktadır. Hava debisini nemlendirmek amacıyla su buharı AxAir firmasının buhar-hava nemlendiricisi Defensor Mk4 ile sağlanmaktadır. Buhar üretimi silindir içerisinde elektrikle gerçekleşmektedir, test kanalına ise bir buhar dağıtım borusundan aktarılmaktadır. Saatlik buhar gücü maks. 10 kg/h'dir.

Akım hızının ölçümü Hoentzsch firmasının Vortex akım sensörüyle gerçekleşmektedir. Ölçüm, akım içerisinde bir engelde girdap oluşması ve girdabın frekansının akış hızı için bir ölçü oluşturması prensibine dayanmaktadır. Akım girdabı ultrasonla tespit edilmektedir. Ultrason akım girdabıyla modülize edilir. Demodülsyon girdap frekansı hakkında fikir vermektedir. Bu ölçüm metodunun avantajı, özellikle de mevcut olayda ölçüm değerinin sıcaklıktan, basınçtan ve akışı sağlanan akışkanın yoğunluğundan bağımsız olmasıdır.

Debi ise boru ortasından ölçülen hızla belirlenmektedir, kesit yüzeyi ile profil faktörü çarpılarak bulunmektedir. Bu ise, boru kesiti üzerinde bir akış profili oluşmasını ve boru ortasından ölçülen hızın kesit üzerinde tespit edilen hıza göre daha yüksek olmasını dikkate almaktadır; ayrıca profil faktörü, ölçüm sondasının akış vaziyeti üzerindeki etkisini de dikkate almaktadır. Mevcut montaj vaziyeti için karakterize edilen profil faktörü 0,93, ikinci bir ölçüm cihazı ve Höntzsch firmasının su anemometresi (ölçme kafası MC20) ile belirlenmiştir. Bunun için de boru çapı boyunca 6 noktada ve ortadan lokal akış hızı ölçülmüştür. Ölçüm noktaları VDI/VDE 2640, Sayfa 3'e göre belirlenmiştir. Burada kesit yüzeyi üç eşit yüzeyli, konsantrik halkalara bölünmüştür. Ölçüm noktaları, bu kısmi yüzeylerin yerçekimi çizgilerinin kesişme noktalarında ölçüm eksenleri ile uzanmaktadır. Sadece bir ölçüm kanalı olduğu için sadece eksen boyunca ölçüm yapılabilmektedir.

Sıcaklık ise Vaisala firmasının HMP 233 ölçüm cihazıyla kaydedilmiştir, bir ısı elemanı (PT100) ile. Ölçüm elektroniği direnci 0,°C hassasiyetiyle kaydetmektedir. Ölçüm cihazının kalibrasyonunun doğru olup olmadığı ikinci bir ölçüm cihazıyla test edilmiştir.

Bağıl hava nemi ise yine Vaisala firmasının HMP 233 ölçüm cihazıyla ölçülmüştür. Ölçüm için burada da yine bir kondansatörün yalıtkanlığının bağıl hava nemi bağlantısıyla değiştiği gerçeğinden faydalanılmaktadır. Bağıl nem kondansatörün ölçülen kapasitesinden hareketle belirlenmiştir. Ölçüm cihazının kalibrasyonunun doğruluğu ise iki doymuş sodyum çözeltisi (sodyum klorür ve lityum klorür solüsyonu) kuvvet içerisinde test edilmiştir.

Nox dozajı ise MKS firmasının kütle akış regülatörü yardımıyla ayarlanmıştır. Öncelikle kütle akımı ölçüm aralığından akar. Kısmi akım bir ölçüm borusundan geçirilir. Düzene göre laminer bir akım gerçekleşir. Sensör borularının duvarlarına direnç-ısıtıcı elemanlar sabitlenmiştir, bunlar ölçüm hücresine bir sıcaklık profili kazandırmaktadır. Laminar akan, borudaki sıcaklık profilini koruyabilmek için gerekli olan enerji kütle akımıyla orantılıdır. Ölçüm alanından sonra gaz ayar valfindan geçer, burada akış hedef değere göre uyarlanır. Ayar aralığı uç değerinin %2-100'lük aralığı için geçerlidir. Hassasiyet \pm %1'dir.

4.2.6 Deneyin yapılışı

Öncelikle aktif karbon hazırlanır. Depolama sırasında karbonun emdiği nemi standart bir seviyeye getirmek için karbon kurutulur. Bu amaçla da 120 °C'de kurutma dolabında, karbonun ağırlık kaybı tespit edilmeyinceye kadar kurutulur. Sonrasında deney başlatılmaya kadar karbon hava geçirimsiz bir yere kapatılır. NO₂ ise ancak 21,6 °C'den itibaren sıvı forma geçer, bu sebeple de gaz şişesi ve iletim hatları ısıtılmak zorundadır. İletim hatları yakl. 40 °C'ye ısıtılır, böylece NO₂'nin hiçbir noktadan yoğuşarak çıkmaması sağlanır. Gaz şişesi ayarlı ısıtıcı ile donatılır, bu şişeyi 27 °C'ye ısıtır. Tüm ısıtma işlemi yakl. 30 dakika sürer. NO₂ dozajı için kütle akış regülatörünün işletme sıcaklığına ulaşması için aşağı yukarı benzer bir süreye ihtiyaç var. Deneyden önce filtre test standı istenilen sıcaklık ve nem değerlerine göre ayarlanmalıdır. Stabil bir oran ayarlanıncaya kadar ve deneyin başlatılması için filtre testi standı kendi soğutma ve ısıtma kütükleri ve nemlendirme hattı ile yine yaklaşık 30 dakikaya ihtiyaç duyar. Ölçüm cihazları devamlı çalıştırmaya yönelik tasarlanmıştır, o nedenle de ölçüm serileri sırasında kapatılmamaktadır. Ölçüm cihazları deneyden önce açılmak zorundaysa, cihazın çalışmaya hazır hale gelmesi için yaklaşık 15 dakikalık bir ısınma süresi gereklidir. Kesin ölçüm sonuçları garanti etmek için ölçüm cihazları haftada iki kez kalibre edilmelidir. Deneyler üç gün sonra kalibrasyon gazının hedef değerine göre %5'e kadar sapmalar oluştuğunu göstermiştir. Kalibrasyon için ölçüm cihazına bilinen NO konsantrasyonu ile test gazı verilmiştir ve ölçüm cihazında hedef

konsantrasyon ayarlanmıştır. Sonra ölçüm cihazlarının oto kalibrasyon işlevi yardımıyla ilgili konsantrasyon ayarlanmıştır. Ölçüm cihazı bazında kalibrasyon işlemi 10 dakika sürmektedir, böylece deney hazırlık süresi yaklaşık yarım saat sürmektedir. Tüm cihazlar işleme hazır hale gelince deney başlatılabilir. Öncelikle emici olmadan test dozajı uygulanarak, hattaki kalan yıkama gazı temizlenir ve böylece istenilen NO₂ konsantrasyonunu elde etmek için kütle akım regülatörünün hangi değere göre ayarlanması gerektiği tespit edilir. Konsantrasyon ölçüm cihazından gösterilen değer ve inceltme kademesi faktörüyle hesaplanır. Ölçme cihazında saf gaz tarafında istenilen konsantrasyona erişilirse her iki ölçüm cihazında gösterilen ölçüm değeri ve kütle akım regülatöründeki gerilim not edilir. Bu şekilde test dozajı tamamlanmış olur. Bir sonraki adımda kurutulan aktif karbon baypas emici içerisinde kanala bırakılır. Kullanılan aktif karbon miktarı 0,79 g'dır. 30 dakika boyunca nemli havayla koşullandırılır. Önceden yapılan denemeler bize bu süre sonunda aktif karbonun kanal havasıyla dengede kaldığını göstermiştir. Aktif karbon tekrar tartılır ve tekrar kanala bırakılır. Artık asıl emilim başlar. Bir sonraki işlem olarak pompa çalıştırılır ve NO₂ dozajı verilir. Bunun için NO₂ kütle akım regülatörü için gerilim önceden belirlenmiş değere ve de ham gaz tarafındaki ölçüm cihazının önceden belirlenmiş değerine ayarlanır. İlk iki saatte kütle akım regülatörünün ayarı düzenli aralıklarla kontrol edilerek tekrar ayarlanmalıdır, çünkü konsantrasyon kendi başına artar ve manüel olarak düzeltilmek zorundadır. Saf gaz tarafında önceden belirlenen konsantrasyona ulaşılmışsa deney tamamlanmıştır. Sonra NO₂ dozajı kapatılır ve baypas emici çıkarılır. Deney öncesinde ve sonrasında gaz sayacının üzerindeki rakam not edilir ve böylece debi hesaplanır ve daha sonra NO₂'de emilen kütle belirlenir. Deney sırasında tüm ölçüm değerleri bağlı bilgisayarla kaydedilir. Deney sonrasında deney standının ve hatların temizlenmesi çok önemlidir. Böylece NO₂'nin nemli havayla reaksiyonundan dolayı oluşan azotik asitin neden olduğu korozyon önlenir. Deney sonrasında NO₂ şişesi kapatılır ve NO basınç düşürücüsünün yıkama gazı girişinden azot uygulanır ve filtre testi standına iletilir. Bu şekilde hatlarda NO_x kalmayınca kadar azotla temizleme işlemi yapılır.

4.2.7 Detaylı deney süreci

Deney standının çalıştırılması

- Şalter kutusundaki kırmızı düğmeyi çevirin.
- Sıfırlama tuşuna basınız.

- Arıza lambası yanarsa, sıfırlama tuşu üzerindeki düğmeyi 0'a ve tekrar 1'e (işletim) çevirin.
- Deney standının orta sütunundaki monitör üzerinde bulunan ana şalteri çalıştırın.
- Monitör üzerinde bulunan sıcaklık ve nem oranlarını istenilen değerde set ediniz.
- MFC üzerinden kirletici gaz miktarını ayarlayınız.
- Eğer NO₂ deneyi yapılacaksa monitör ve palas cihazları arasındaki fişi takın. NO₂ MFC için yanındaki hat için sıcaklık regülatörünün açık ve 40 °C'de olup olmadığını kontrol edin
- Eğer Tolüen deneyi yapılacaksa monitör ve palas cihazı arasındaki cihazı fişe takın. Tolüen kabının basıncını kontrol ederek MFC cihazını açınız
- Laboratuvar güç kaynağı (PC üzerinde) açılmalıdır ve 9,6 V üzerinde bulunmalıdır, böylece soğutma kütüğü çalıştırılabilir
- Palas cihazını çalıştırın
- Kumanda kutusunu (Palas cihazlarının üzerinde) ve bilgisayarı açın
- Gastest.exe yi başlatın
- Deney standının arkasında duvardaki basınçlı havayı yaklaşık 3 bar'a getirin 2. İnceltme kademesinin 2 bar ile işletilip işletilmediğini kontrol edin (basınç düşürücüsü test standındaki ana basınç düşürücüsünün karşısında asılı durmaktadır)
- Nem için basınçlı havanın 2 bar'a ayarlanıp ayarlanmadığını kontrol edin (basınç düşürücüsü basınçlı hava hortumuna asılıdır, bu da inceltme kademesi B'nin yanından yürütülür)
- Cihaz dolabındaki İnceltme kademeleri ısıtıcısını çalıştırın
- 140 °C'ye çıkınca pompayı çalıştırın, bunun için sıfırlama tuşunu basılı tutun
- Gaz şişeleri ısıtıcısını gaz şişeleri dolabındaki fiş üzerinden çalıştırın
- Cihaz dolabındaki sıcaklık regülatörü 35 °C'ye ayarlı olmalıdır
- "Hat" etiketiyle gaz şişeleri dolabı üzerindeki sıcaklık regülatörü 30 °C'ye ayarlı olmalıdır
- "Gaz şişesi" sıcaklık regülatörünün bir işlevi yoktur. Gaz şişesinin sadece sıcaklığı kontrol edilir.
- Ölçüm cihazlarını çalıştırın
- Eğer ölçüm cihazı A hatalı başlatılırsa, kapatın, iki dakika bekleyin ve tekrar çalıştırın

NOx deneyinin hazırlığı

- Ölçüm cihazlarını bağlayın, A'yı saf gaza (en altta) ve B'yi ham gaz'a (test standının arka tarafında üst bağlantı).
- Kanalda dozlama hortumunun sıkı oturup oturmadığını kontrol edin.
- Tüm hatların ısıtılıp ısıtılmadığını kontrol edin.
- NO₂ kontrol kutusu MFC'nin "0" a çevrilip çevrilmediğini kontrol edin.
- Kanal kapısının doğru kapatılıp kapatılmadığını kontrol edin.
- Multimetrenin çevrilmesiyle kontrol kutusunda Kanal 4'ü 1V'ye çevirin.
- Hedef ve mevcut değerleri kontrol edin. NO₂'Yi kanala bastırmak için Kanal 4 MFC'yi basınçlı hava için kontrol etmektedir.
- Basınç düşürücüsünü dikkatli açın (şişe halen kapalıdır!), maks. 0,5 bar'a getirin, çünkü fazlası MFC'ye zarar verir ve yıkama gazından dolayı daha yüksek basınçlar halihazırda var olabilir
- Hattan gaz çıkışı bitinceye kadar MFC'y yaklaşık 1V'ye ayarlayın
- MFC'de gaz testi mevcut gerilimi 0'a düşer. Ardından MFC'yi tekrar kapatın
- Basınç düşürücüsünü tamamen çevirin (yani kapatın), gaz şişesini tam açın
- Basınç düşürücüsünü, basınç göstergesi yaklaşık 0,2 bar'da hareket edinceye kadar açın
- Sessiz bir "klak" sesi duyulur.
- Isıtıcı 27 °C'de ve düşüktür, bu durumda şişe basınç göstergesinin rakam göstermemesi ve basıncın artık 0,2 bar'a ulaşmaması son derece normaldir.
- Artık test dozlamasıyla başlanabilir. 30 ppm NO₂ yakl. 1 Volt'a denk gelir.
- İnceltme kademesi A'nin inceltme faktörü 9,67'dir. MFC'deki gerilim, inceltme faktörü gösterilen ölçüm değeri ile çarpılınca istenilen konsantrasyonu verecek şekilde ayarlanmaktadır.
- Değerler stabil kalıncaya kadar en az 3 dakika bekleyin.
- Ham gaz ölçme cihazındaki gerilim ve değeri not edin.
- MFC gerilimini kapatın
- Kanalda NOx konsantrasyonu düşünceye kadar bekleyin

Denemenin başlatılması

- "Gaz testi" programında yeni bir sayfa başlatın, hedef değerleri girin

- Gaz sayacındaki gösterge değerini kaydedin ve 0,79 g aktif karbon tartın
- Aktif karbonu baypas emiciye yerleştirin, eleğin sabit olarak sıkıştırılmasını sağlayın
- Emiciyi takın. Öncesinde NO₂'nin geręekten kapalı olup olmadığını kontrol edin. Pompa hortumu yerine oturmalıdır
- Pompayı alıştırın. Programda gaz testini belirleyin. Gaz sayacını kontrol edin. 0,001 m³ yaklaşık 26 saniye, sonra valften ayarlayın (gaz sayacının yanında yer alır)
- Koşullandırma süresinden sonra dozlamayı başlatın
- Koşullandırma süresi önceden belirlenmelidir (sıcaklığa ve neme bağlı olarak)

Denemenin sonlandırılması

- Pompayı kapatın.
- Gaz testi programına belirtin.
- Dozlamayı sonlandırın.
- Gaz sayacındaki değeri not edin.
- Emiciyi sökün (öncesinde NO_x konsantrasyonunu kontrol edin)

Deney standının yıkanması

- Debiyi yükseltin, yaklaşık 300 m³/h
- Nemlendiriciyi kapatın, böylece deney standı kurur
- NO₂ şişesini kapatın
- NO₂ MFC için gerilimi artırın (5V'yi geçmesin)
- Konsantrasyon düşünceye kadar bekleyin. 30 dakika kadar sürebilir
- Azotu yaklaşık 4 bar'a getirin
- NO₂ basınç düşürücüsünü tamamen kapatın
- Basınç düşürücüsünden yıkama gazı girişini açın. şişe basıncı şimdi yaklaşık 4 bar'dır
- Basınç düşürücüsünü tekrar dikkatlice açın. şimdi 4 bar basınç gösteriliyor. Bu MFC'ye zarar verebilir. Sadece maks. 0,5 bar'a getirin Tekrar NO_x konsantrasyonu düşünceye kadar bekleyin
- Azotu kapatın
- Azot ve NO₂ basınç düşürücüsünü tamamen kapatın

Deney standının kapatılması

- Gaz şişesi ısıtıcı kapalı (gaz şişesi dolabı üzerindeki fiş)
- İnceltme kademeleri ısıtıcısını kapatın (ölçüm cihazları dolabında)
- Basınçlı havayı kapatın (ölçüm cihazları dolabının arkasında)
- Palas cihazını ve kumanda kutusunu kapatın
- Bilgisayarı kapatın
- Bilgisayar ve Palas cihazı arasındaki fişi çekin
- Test standının ana şalterini kapatın (ortadaki test standı sütunu)
- Regülatör dolabındaki rotor şalterini kapatın.

4.2.8 NO_x-ölçüm cihazlarının kalibrasyonu

Cihaz A

- a) Ölçüm cihazları dolabındaki T parçasının hortumunu test gazı şişesine bağlayın
- b) Test gazı şişesindeki basınç düşürücüsünü kontrol edin ve hepsini kapatın
- c) Test gazı şişesini açın. Şişe gazı göstergesi 50-200 bar'ı göstermelidir (daha düşükse yenilerini sipariş edin)
- d) Basınç düşürücüsünün arkasındaki T parçasına gilibratörü bağlayın
- e) Basınç düşürücüsünün arkasındaki valfi ve basınç düşürücüsünü hafifçe açın, gilibratörde sabit akım gösterilmesi gerekir
- f) Gilibratörü çıkarın
- g) Ölçüm cihazı üzerinde 3 ppm civarında sabit NO değeri gösterilmelidir
- h) Oto tuşuna basın Kalibrasyon başlıyor 10 dakika sürüyor
- i) Sonra basınç düşürücüsündeki test gazını kapatın.
- j) Ölçüm cihazını tekrar bağlayın

Cihaz B

- a) Ölçüm cihazının hortumunu (test standının arkasında göz seviyesine inceltme kademesinde) şişeye bağlayın

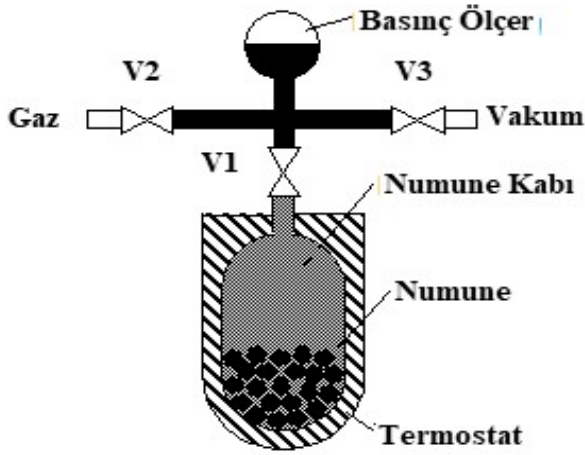
- b) Gilibratörü, basınç düşürücüsünün arkasındaki T parçasına bağlayın (Ölçüm cihazlarının kendi pompaları değişik olabilir, bu sebeple bu adım her iki cihaz için uygulanmalıdır!)
- e) Basınç düşürücüsünün arkasındaki valfi ve basınç düşürücüsünü hafifçe açın, sabit akım gösterilmesi gerekir
- d) Gilibratörü çıkarın
- e) Ölçüm cihazı üzerinde 3 ppm civarında sabit NO değeri gösterilmelidir
- f) Oto tuşuna basın "Doğrula" tuşuna basın Kalibrasyon başlıyor 10 dakika sürüyor
- g) Ölçüm cihazını tekrar bağlayın Şişeyi kapatın, basınç düşürücüsünü tamamen kapatın

4.2.9 Ölçüm metodu

Emici maddelerdeki gaz biçimli maddelerin denge izotermeleri değerlerini ölçmek için Dreisbach ekibine göre 3 metot uygulanmaktadır: Volumetri veya manometri, akım ve sabit yatak metodu ve gravimetri [138].

4.2.10 Hacimsel debi ve basınç ölçümü

Volumetri uygulaması için Şekil 4.21'de bir deney düzeni gösterilmiştir [139]. Volumetri prensibi: Saf, gaz biçimli emicinin belirli madde miktarı hazırlanır. Bu amaçla bilinen bir hacim, belirli sabit sıcaklık altında dozlanır. Sistemin basıncı ölçülür ve önceden belirlenen madde miktarı termik durum denklemi ile hesaplanır. Arkasından önceden belirlenen hacim, valf açılarak bir kaba bağlanır, bunda emilecek numune bulunur. Sistemin hacmi artar ve gaz fazı ile emici arasındaki denge ayarlanır. İlgili basınç kaydedilir ve emilen madde miktarı değişen hacim de dikkate alınarak hesaplanır.



Şekil 4.21. Emicilerin dengelerinin volumetrik olarak belirlenmesi için deney düzeneğinin şematik görüntüsü [139]

Çok bileşenli dengelerin ölçülmesi için ayrıca soğurma adımından önce ve sonra gaz bileşimi de belirlenmelidir. Bu, Beutekamp'a [140]. göre bir gaz kromatografisiyle yapılabilir.

Bu metodun avantajları basit bir deney yapısında ve doğrudan numune kabı ile adsorban arasındaki termik temasta görülebilir. Kapalı sistem olduğu için gaz tüketimi düşüktür, bu da işletme maliyetlerini düşürmektedir. Bu metodun bir diğer avantajı ise dengenin hızlı ayarlanmasıdır. Bunun dışında aparat yüksek basınçlarda ölçümler için de uygundur.

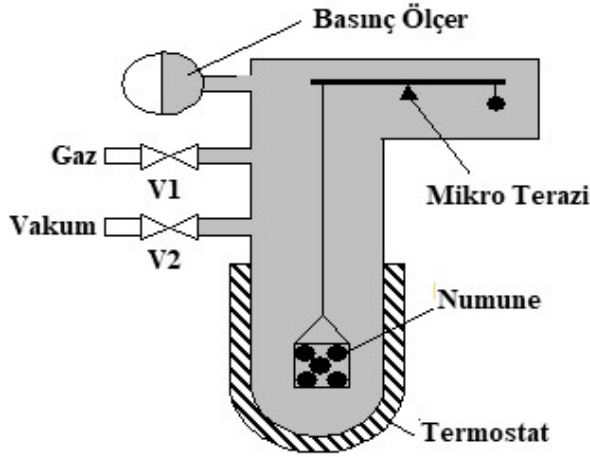
Dezavantajı ise, ölçüm değerlerinin dolaylı tespit edilmesidir. Değerlendirme için termik durum denklemi ve çeşitli hacimler gereklidir. Ölçüm değerinin belirlenmesinde hassasiyet gereklilikleri çok yüksektir. Ölçüm gazının duvar soğurumu sonucu etkilemektedir. Ayrıca nispeten büyük emici miktarları gereklidir, çünkü yeterli büyüklükte ölçüm sinyali ancak bu şekilde elde edilmektedir.

Dreisbach ve arkadaşları göre izotermilerin belirlenmesine yönelik volumetri ticari yolla temin edilebilen ölçüm cihazlarında kullanılmaktadır, böylece azot ve argon izotermi kaydedilerek katı maddelerin spesifik yüzey, gözenek büyüklüğü dağılımı ve gözenek hacmi belirlenebilmektedir [138].

4.2.11 Gravimetre

Gravimetride emici bir tartıya bağlıdır ve soğurmadan dolayı kütle artışı doğrudan ölçülür. Bunun için değişik türden teraziler kullanılmaktadır, bugün prensip olarak kollu teraziler ve

manyetik askılı teraziler kullanılmaktadır. Şekil 4.22’de kullanılan bir kollu terazi örneği yer almaktadır [139].



Şekil 4.22. Kollu terazi kullanılarak emilim dengelerini gravimetrik olarak belirlemeye yönelik deney düzeneklerinin şematik görüntüsü [139]

Kollu terazi numune kabına konumlandırılır. Emici madde terazinin bir yanında ve diğer yanında ağırlıklar bulunur. Bu şekilde terazi yalnızca emilen madde sonrası emici maddenin kütle artışından ve kaldırmadan hareketle oluşan farkı gösterir. Deney sırasında ayrıca basınç ve sıcaklık ölçülür. Bu değerler ve termik durum denklemi ile numune kabının gaz yoğunluğu hesaplanır, bu da kaldırma terminin hesaplanmasında kullanılır. Kaldırma terminin düzeltilmesi için test gazı olarak helyum kullanılarak referans deneyler gerçekleştirilir. Terazile doğrudan temas nedeniyle sıcaklık aralığının kısıtlı olması ve korozif maddelerin ölçülememesi bir dezavantajdır.

Manyetik askılı terazi kullanılırken numune kabı mikro teraziden fiziksel olarak ayrılır. Emici madde artık doğrudan terazide değil askılı manyetiklerde asıldır. Bu ise kendi tarafında teraziye sabitlenmiş elektro mıknatıslar ile asılı vaziyette tutulur. Emici madde ve asılı mıknatıslar sistemi etraftaki numune kabına temas etmez, serbestçe asılı kalır. Numune kabının teraziden ayrılmasıyla yüksek basınç ve sıcaklıklarda da ölçüm yapılabilir. Korozif gazlar da soğurma özellikleri açısından test edilebilir. Manyetik askılı teraziyle birlikte numune kabına silindirik, iki numune gövdesi eklenirse, simultan olarak yoğunluk ölçülebilir.

Gravimetrik ölçüm bir akım aparatıyla da kombine edilebilir, bu şekilde emici madde sabit basınç ve konsantrasyon oranlarıyla akıcı hale getirilebilir. Çok bileşenli sistemlerdeki inceleme için gaz bileşimi denge ayarından önce ve sonra belirlenebilir veya adsorbatın bileşimi analiz edilebilir[141-145].

İkili dengenin gravimetri ile ölçümü Scholl ve Mersmann'a göre yapılmaktadır. Burada emici bir karışım organik bileşenlerden ve su buharından oluşur, taşıyıcı gaz olarak da hava kullanılmaktadır: Bilen bileşimin gaz fazı numune kabına konulur [146]. Ölçümler saf gaz soğurmasındaki gibi yapılır. Ek olarak adsorbatın bileşimi de belirlenmek zorundadır. Emicinin su yükü Karl-Fischer titrasyonu ile belirlenir. Ölçüm değerinden hareketle elde edilen toplam yükten hareketle bir madde toplamı organik bileşenlerin yükünü açıklar [147,148].

Gravimetrinin büyük bir avantajı, doğrudan ölçümdür, bunun sonucunda hata akümüasyonu oluşmaz. Ayrıca bu metotta soğurma işleminin kinetiği hakkında da bilgi elde edilebilir. Küçük emici miktarları da kullanılabilir.

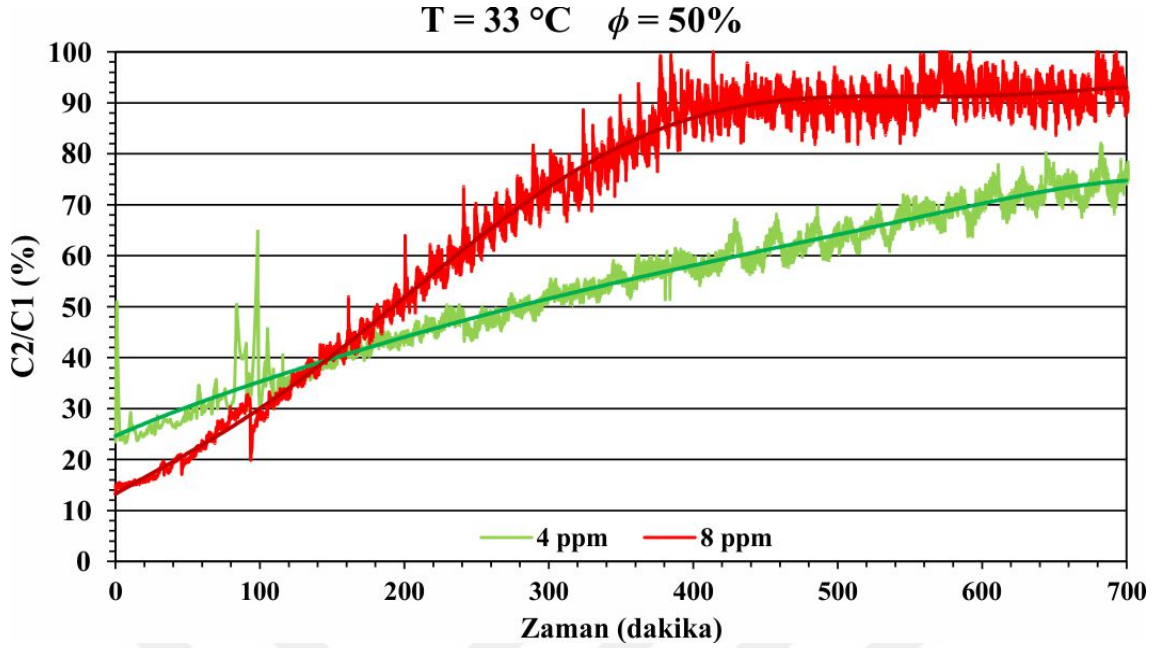
Dezavantajı ise numunede sıcaklık ölçümünün mümkün olmamasıdır. Sievers ve arkadaşları ekibine göre gravimetri özellikle de kinetik parametrelerin izoterm ile eş zamanlı ölçümü için kullanılmaktadır. Manyetik askılı terazisi olmayan ticari araçlar genellikle su buharı soğurması için kullanılır [149].

5 ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmada, farklı sıcaklık ve nemdeki hava içerisindeki değişen tolüen ve NO₂ gazı konsantrasyonlarında aktif karbonlu filtrelerde adsorbsiyon davranışları deneysel olarak incelenmiştir. Yapılmış olan deneysel çalışma boyunca tolüen ve NO₂ gazlarının her biri için değişen hava giriş sıcaklığı, bağıl nemi ve gaz konsantrasyonu için doyma eğrileri oluşturularak kırılma eğrileri incelenmiş ve doyma süreleri hesaplanmıştır. Tolüen gazı için yapılmış olan deneysel çalışmada; hava sıcaklığı 15 °C, 23 °C ve 33 °C olarak seçilirken, bağıl nem %50, %70 ve %90 olarak seçilmiştir. Tüm bu sıcaklık ve bağıl nem değerleri için deneyler 4 ppm, 8 ppm, 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gaz konsantrasyonu için yapılmıştır. Daha sonra 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm ve 30 ppm NO₂ gazı konsantrasyonu için 15 °C, 23 °C ve 33 °C giren hava sıcaklıkları ve %50, %70 ve %90 bağıl nemi için deneyler tekrarlanmış ve elde edilen sonuçlar grafiksel olarak incelenmiştir. NO₂ için elde edilen grafiklerde detaylı olarak incelenmiş ve kırılma noktaları ve doyma süreleri tespit edilmiştir.

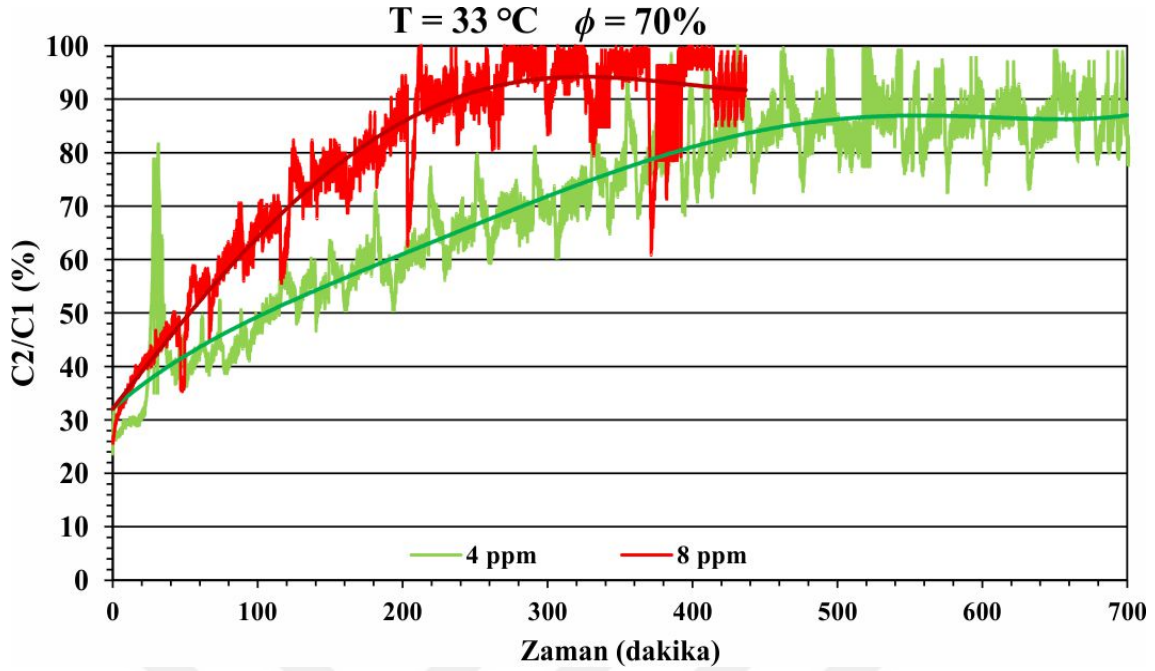
5.1. Tolüen gazının aktif karbonlu filtrelerde adsorbsiyon karakteristiği

Bu tez kapsamında tolüen gazının adsorbsiyonun incelendiği bu bölümde 4 ppm, 8 ppm, 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu, 15 °C, 23 °C ve 33 °C hava sıcaklığı ve %50, %70 ve %90 bağıl nem için aktif karbon kullanılan filtrelerden alınan deneysel sonuçlar ile tolüen gazı için doyma eğrileri çizilerek kırılma noktaları ve kırılma süreleri belirlenmiştir. Çizilen eğrilerde y-ekseni kirli ve temiz havadaki tolüen konsantrasyonlarındaki değişimi gösterirken, x-ekseni filtreden havanın geçirilme süresini dakika cinsinden ifade etmektedir. Çizilen her bir grafikte, sabit tolüen konsantrasyonu ve değişen bağıl nem ile sıcaklık için zamana bağlı değişen adsorbsiyon oranı C₂/C₁ olarak verilmiştir. 4 ppm ve 8 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T = 33 ° C sıcaklıkta ve φ = % 50 bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim Şekil 5.1’de verilmektedir.



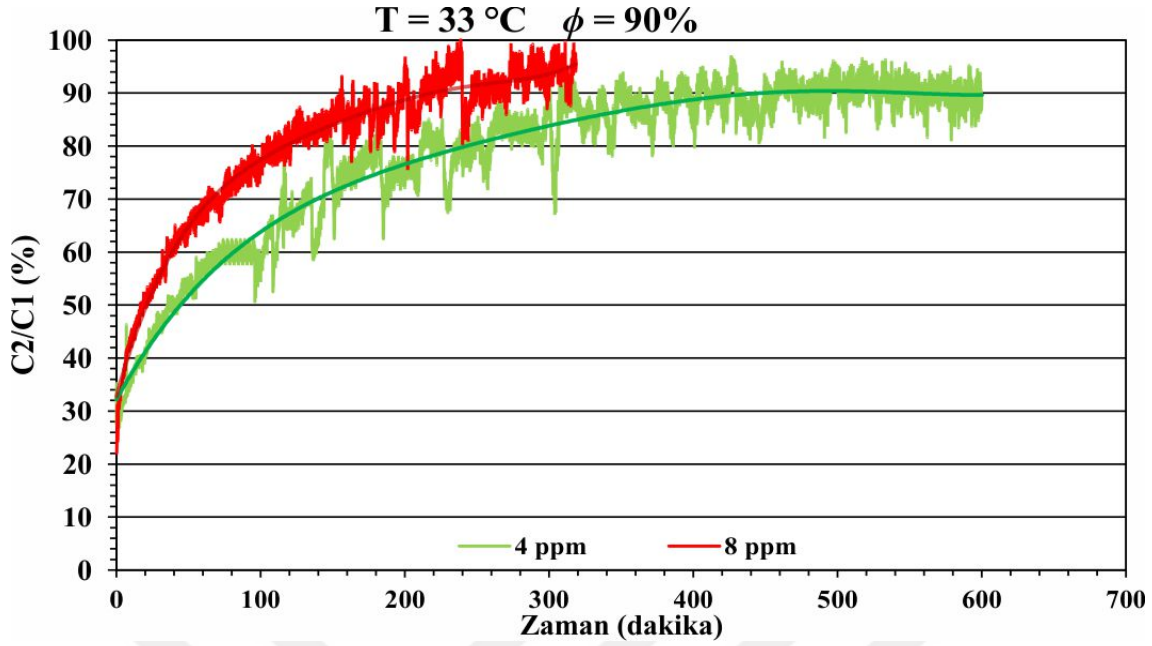
Şekil 5.1. 4 ppm ve 8 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 33 °C sıcaklıkta ve $\phi = 50\%$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim

4 ppm tolüen konsantrasyonunda aktif karbonun doyma noktasına erişme süresinin 8 ppm konsantrasyonla kıyaslandığında daha uzun olduğu Şekil 5.1'de açıkça görülmektedir. 4 ppm konsantrasyonda maksimum %80 doymaya 700 dakikada ulaşılabilmiş iken 8 ppm konsantrasyonda maksimum %90 doymaya 460 dakikada ulaşılmıştır. Şekilde görülen eğrilerin eğimlerdeki artış adsorbsiyon ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle aktif karbonun maksimum doyma oranına ulaşma süresi 8 ppm için 4 ppm'den daha hızlıdır. Ayrıca kirli havada tolüen konsantrasyonundaki artış doyma noktasına erişme süresini azaltmaktadır. 4 ppm ve 8 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 33 °C sıcaklıkta ve $\phi = 70\%$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim Şekil 5.2'de verilmektedir.



Şekil 5.2. 4 ppm ve 8 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için $T= 33 \text{ } ^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve $\phi= \%70$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim

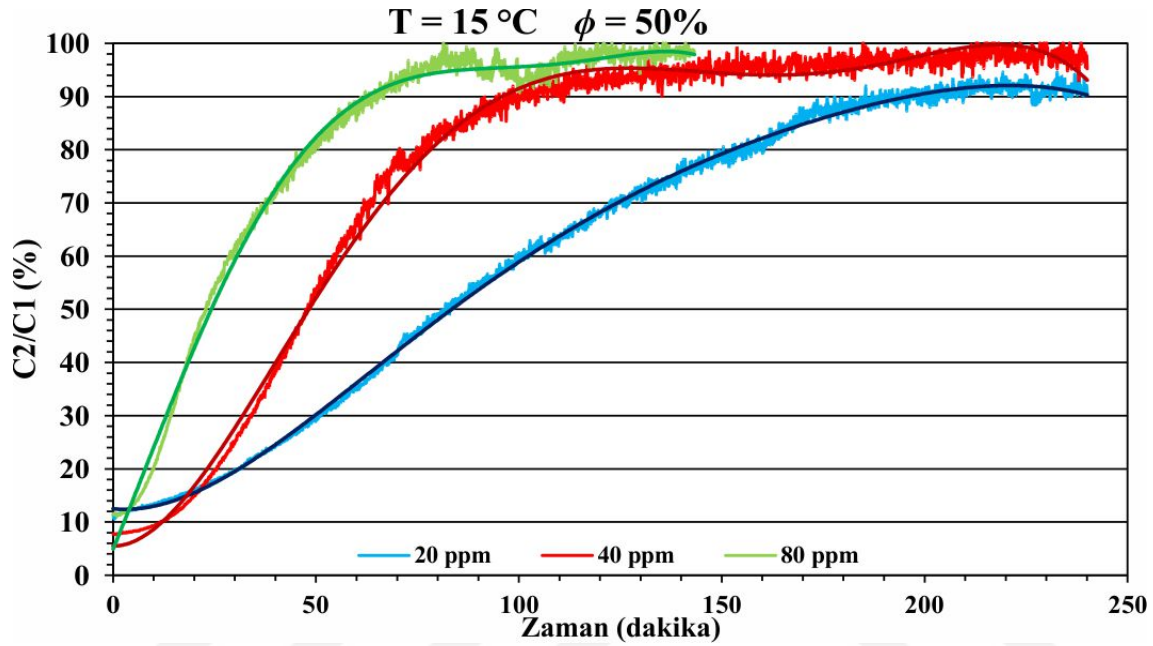
8 ppm tolüen konsantrasyonunda aktif karbonun doyma oranının $\%95$ 'ine yaklaşık 300 dakika ulaştığı Şekil 5.2'de açıkça görülmektedir. 4 ppm tolüen konsantrasyonunda ise yaklaşık $\%88$ 'lik maksimum doyma oranına 540 dakikada ulaşmıştır. Hem 4 ppm hemde 8 ppm tolüen konsantrasyonu için $33 \text{ } ^\circ\text{C}$ sıcaklık ve $\%70$ bağıl nemde çizilen doyma eğrileri bir arada incelendiğinde, konsantrasyonun artmasıyla tolüenin adsorpsiyonunda arttığı açıkça görülmektedir. Bu nedenle, kirli havadaki tolüen konsantrasyonunun artması ile maksimum doymaya ulaşma süresi azalmıştır. 4 ppm ve 8 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için $T= 33 \text{ } ^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve $\phi= \%90$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim Şekil 5.3'de verilmektedir.



Şekil 5.3. 4 ppm ve 8 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için $T= 33\text{ °C}$ sıcaklıkta ve $\phi= \%90$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim

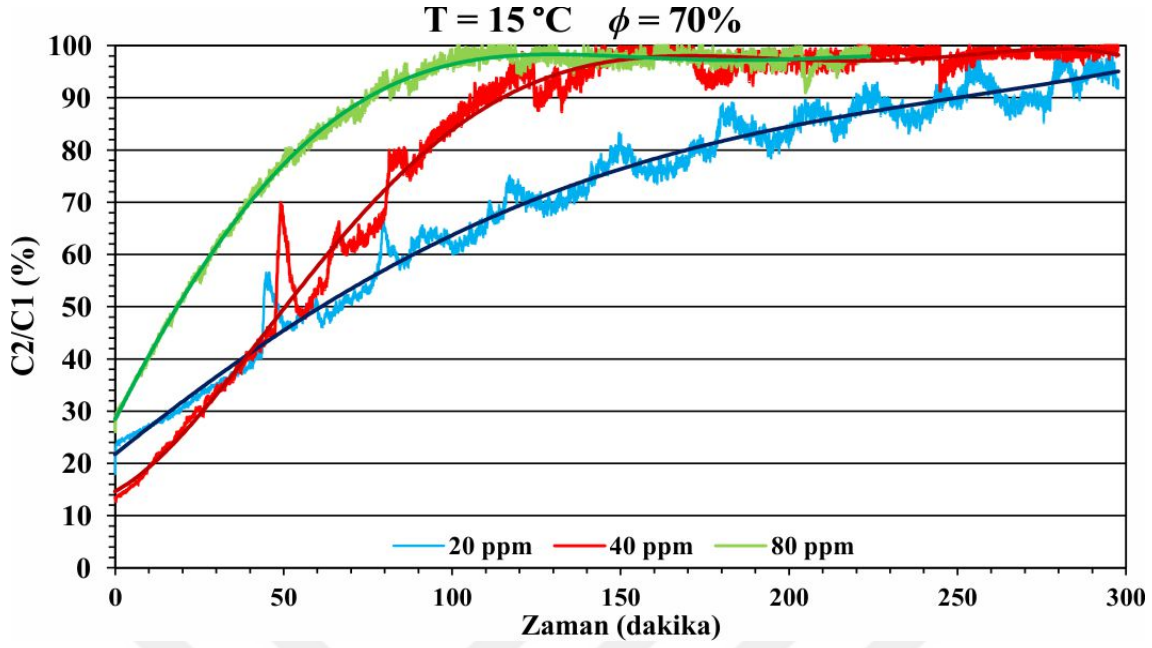
Maksimum doyma oranı ve maksimum doyma noktasına ulaşma süresi, 8 ppm tolüen konsantrasyonlu kirli hava için sırasıyla %90 ve 450 dakika ve 4 ppm tolüen konsantrasyonlu kirli hava için sırasıyla %95 ve 250 dakika olarak bulunmuştur. Düşük tolüen gazı konsantrasyonu (4 ppm ve 8 ppm) için elde edilen üç grafik bir arada ele alındığında, maksimum doyma oranına ulaşma süresinin sabit sıcaklıkta ($T= 33\text{ °C}$) artan bağıl nem ile daha kısa olduğu görülmektedir. Tolüenin adsorpsiyon oranı konsantrasyonun artmasıyla artmaktadır. Bununla birlikte, Şekil 5.1, 5.2 ve 5.3’de görüldüğü gibi %50, %70 ve %90 bağıl nemde elde edilen veriler bir arada irdelendiğinde, doyma oranı eğrilerinin eğimleri 4 ppm ve 8 ppm gibi düşük tolüen konsantrasyonlarında nem artışıyla birlikte hafifçe artmaktadır. Shiu ve diğerleri (2017), 0,152 m/s’lik hava hızında, 1,75 gr’lık adsorban kütlelerinde, %40’lık bağıl nemde, 28 °C’lik hava sıcaklığında ve 10 ppm’lik kirli havadaki tolüen konsantrasyonunda tolüenin adsorpsiyon oranını incelemişlerdir [150]. Çalışma sonunda, maksimum doyma oranına ulaşma süresi 330 dakika olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, mevcut çalışmada 8 ppm tolüene konsantrasyonu ve %50 bağıl nemde elde edilen sonuçlar ile bezerlikler göstermektedir. Mohan ve diğerleri (2009), düşük konsantrasyonlarda (5 ppm, 10 ppm ve 15 ppm) kirli havadaki tolüenin adsorpsiyon oranını gözlemlemişlerdir. Çalışma sonunda, maksimum doyma oranına ulaşma süresinin artan konsantrasyonla azaldığını gözlemlemişlerdir. Mevcut tez çalışması kapsamında 4 ppm ve 8 ppm’de yapılan deneylerde elde edilen

sonuçlar bu çalışma ile aynı eğilimleri göstermektedir [151]. Düşük konsantrasyonların yanı sıra nispeten daha yüksek kirli hava konsantrasyonları içinde çalışma farklı hava sıcaklığı ve bağıl nemi için tekrarlanarak grafiksel olarak incelenmiştir. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için $T= 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ve $\phi= \%50$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim Şekil 5.4’de verilmektedir.



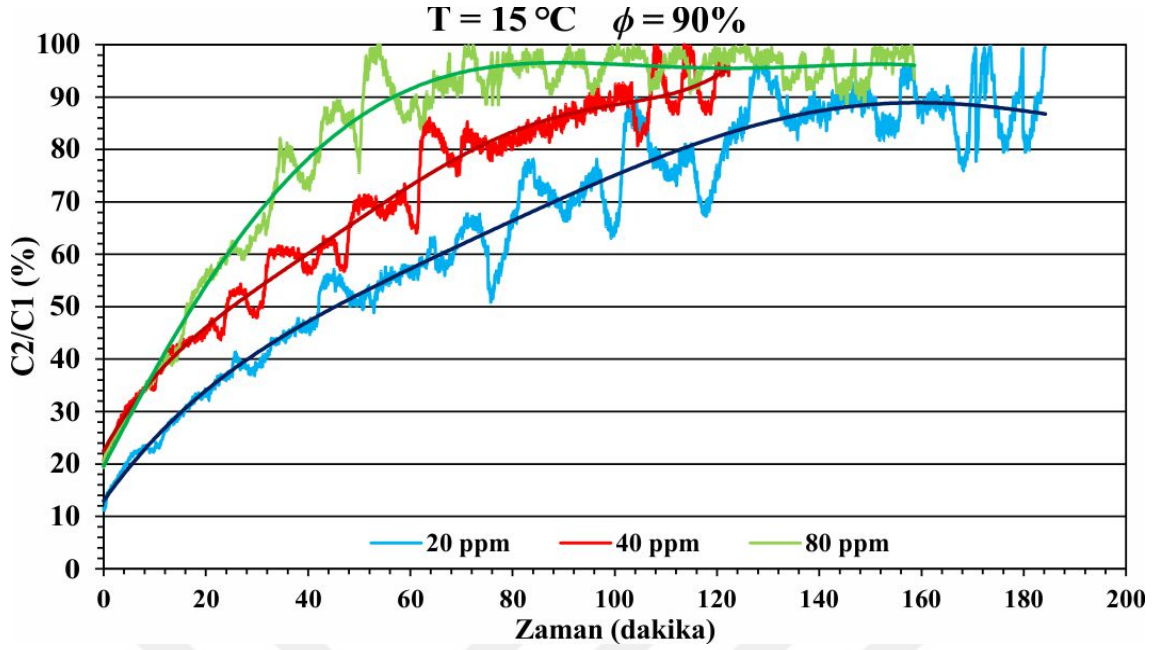
Şekil 5.4. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için $T= 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ve $\phi= \%50$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim

$T= 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ve $\phi= \%50$ bağıl nemde aktif karbon 80 ppm tolüen konsantrasyonunda, 20 ppm ve 40 ppm tolüen konsantrasyonundan daha kısa bir sürede maksimum doyma oranına ulaşmaktadır. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonlarında maksimum doyma noktasına ulaşma süreleri ve maksimum doyma oranları sırasıyla 205 dakikada %92, 110 dakikada %95 ve 80 dakikada %95 olarak hesaplanmıştır. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için $T= 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ve $\phi= \%70$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim Şekil 5.5’de verilmektedir.



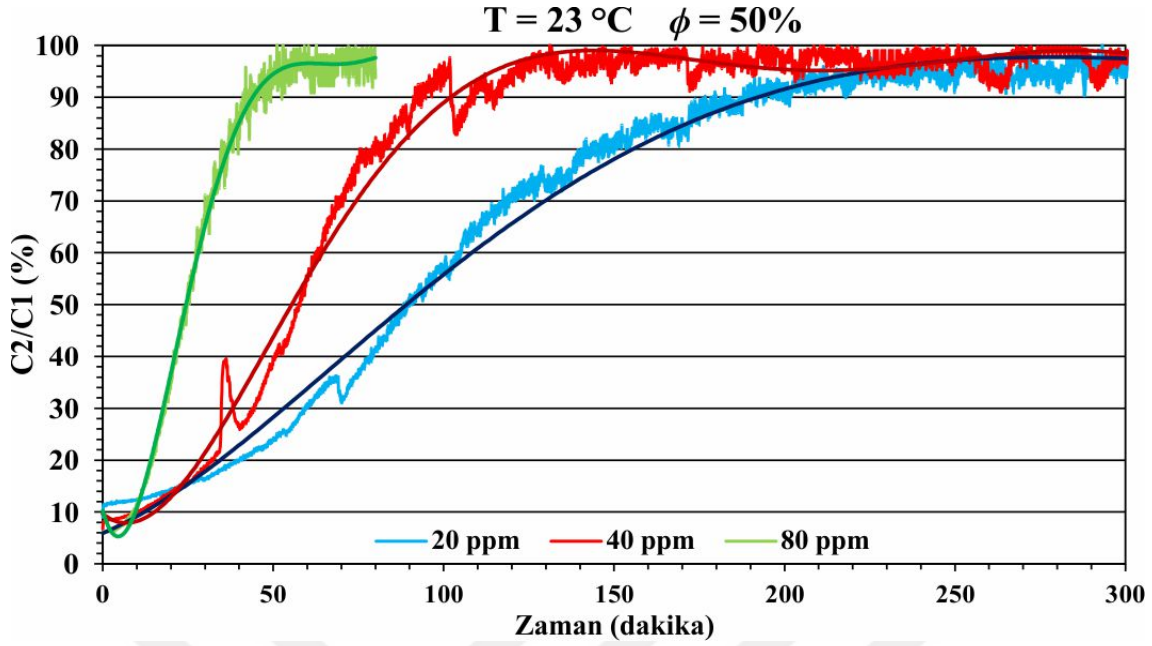
Şekil 5.5. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 15 °C sıcaklıkta ve $\phi = 70\%$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim

Aktif karbonun 80 ppm tolüen konsantrasyonunda, 40 ppm tolüen konsantrasyonunda daha kısa sürede maksimum doyma oranına ulaştığı görülmüştür. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen konsantrasyonlarında maksimum doyma noktasına ulaşma süreleri ve maksimum doyma oranları sırasıyla 210 dakikada %88, 120 dakikada %95 ve 90 dakikada %98'dir. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 15 °C sıcaklıkta ve $\phi = 90\%$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim Şekil 5.6'da verilmektedir.



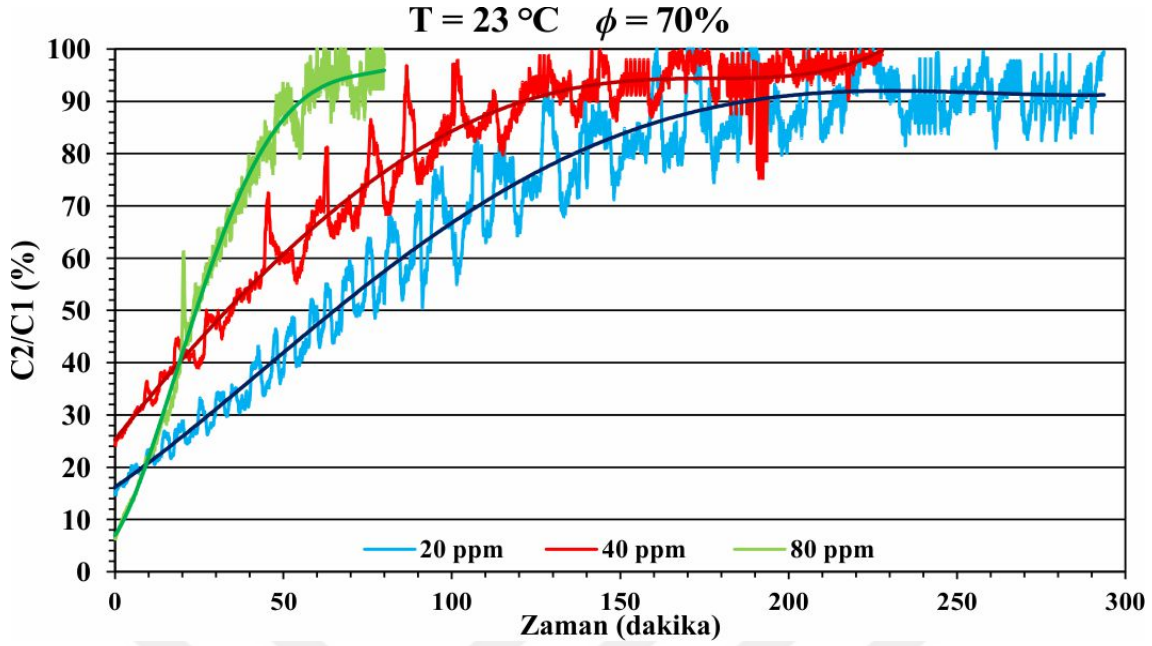
Şekil 5.6. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 15 °C sıcaklıkta ve φ= %90 bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim

Maksimum doyma noktasına ulaşma süreleri ve maksimum doyma oranları sırasıyla 20 ppm tolüen konsantrasyonunda 210 dakikada %90, 40 ppm tolüen konsantrasyonunda 130 dakikada %95 ve 80 ppm tolüen konsantrasyonunda 110 dakikada %98'dur. Şekil 5.4, 5.5 ve 5.6 bir arada irdelendiğinde, sabit sıcaklıkta (T= 15 °C) artan bağıl nem ile maksimum doyma oranına ulaşma süresinin uzadığı açıkça görülmektedir. Ayrıca, Şekil 5.4, 5.5 ve 5.6'da, 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonları için çizdirilen doyma eğrileri detaylı incelendiğinde, konsantrasyondaki artışla adsorpsiyon oranında da artış olduğu görülmektedir. Dahası, konsantrasyonun artmasıyla doyma noktasına ulaşma süresi azalmaktadır. Öte yandan sabit sıcaklık ve konsantrasyonda değişen bağıl neme göre doyma eğrileri incelendiğinde; 20 ppm ve üzerindeki konsantrasyonlarda, artan konsantrasyona ile adsorpsiyon oranının azaldığı ve maksimum doyma oranına ulaşma süresinin arttığı görülmektedir. Pei ve Zhang (2012), %20, %50 ve %80 bağıl nemde tolüenin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışma sonucunda; aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin artan bağıl nem ile azaldığını, ancak konsantrasyondaki artışın adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını görmüşlerdir [152]. Bu çalışmadaki sonuçlar tez çalışmasındaki deney sonucuyla aynı doğrultudadır. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 23 °C sıcaklıkta ve φ= %50 bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim Şekil 5.7'de verilmektedir.



Şekil 5.7. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ve $\phi = \%50$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim

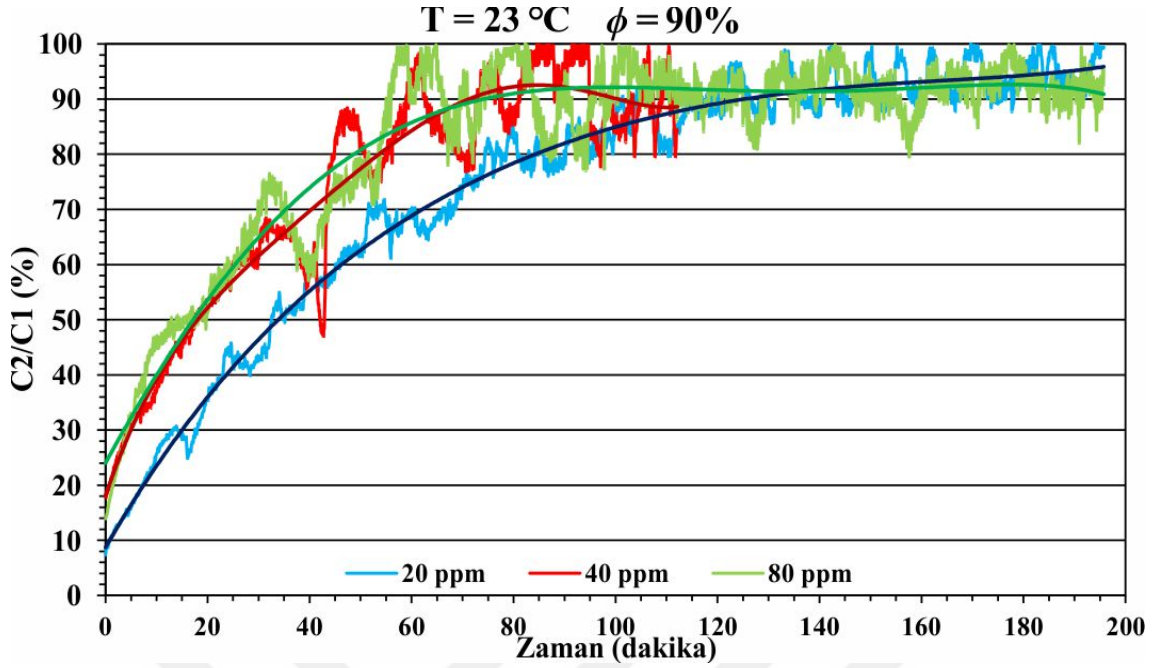
80 ppm'de tolüenin aktif karbon filtre üzerindeki adsorpsiyonu 40 ppm ve 20 ppm'den daha kısa sürmüştür. Maksimum doyma noktasına ulaşma süreleri ve maksimum doyma oranları sırasıyla 20 ppm tolüen konsantrasyonunda 190 dakikada %90, 40 ppm tolüen konsantrasyonunda 105 dakikada %95 ve 80 ppm tolüen konsantrasyonunda 75 dakikada %95 olarak hesaplanmıştır. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ve $\phi = \%70$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim Şekil 5.8'de verilmektedir.



Şekil 5.8. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için $T= 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ve $\phi= \%70$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim

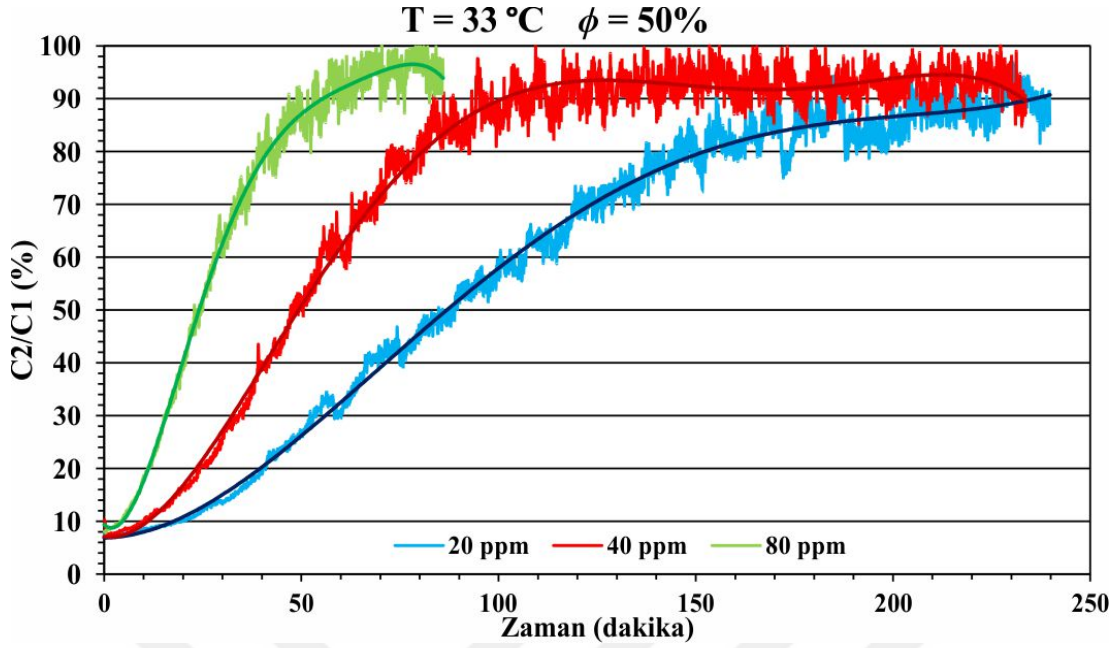
Maksimum doyma noktasına ulaşma süreleri ve maksimum doyma oranları sırasıyla 20 ppm tolüen konsantrasyonunda 195 dakikada %93, 40 ppm tolüen konsantrasyonunda 110 dakikada %95 ve 80 ppm tolüen konsantrasyonunda 85 dakikada %95 olarak hesaplanmıştır. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için $T= 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ve $\phi= \%90$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim Şekil 5.9'da verilmektedir.

İlk yükleme sonrasında, maksimum doyma oranı 20 ppm için 200 dakika sonra %95, 40 ppm için 125 dakika sonra %92 ve 80 ppm için 90 dakika sonra %100 olarak ölçülmüştür. Şekil 5.7, 5.8 ve 5.9 bir arada değerlendirildiğinde, bağıl nem oranı arttıkça maksimum doyma oranına ulaşmanın daha uzun zaman alacağı görülmektedir. 80 ppm konsantrasyon ve %90 bağıl nemde, sistem maksimum doyma noktasına 90. dakikadan sonra erişirken 80 ppm konsantrasyon ve %50 bağıl nemde maksimum doyma noktasına daha kısa sürede (75 dakikada) erişmiştir. H_u ve diğerleri 10 ppm, 30 ppm and 50 ppm tolüen konsantrasyonu,



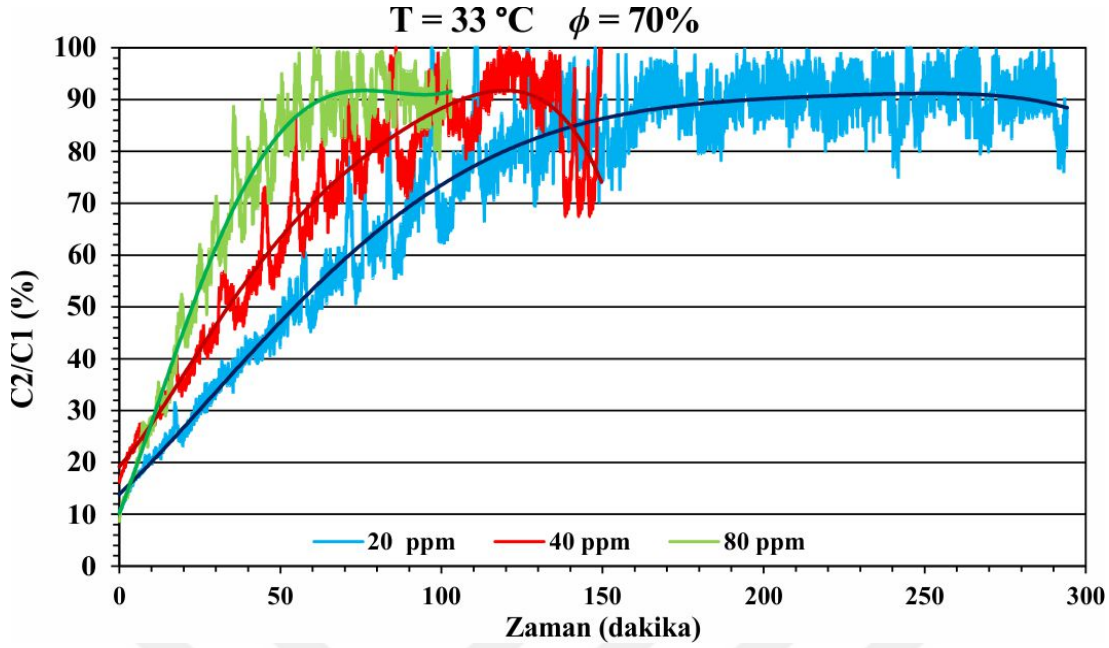
Şekil 5.9. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 23 °C sıcaklıkta ve $\phi = \%90$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim

25 °C sıcaklık ve %44 bağıl nemde birçok deneysel çalışma yapmışlardır. Tez kapsamında elde ettiğimiz sonuçlara paralel olarak, artan konsantrasyonla maksimum doyma oranına ulaşma süresinde kısalma olduğunu ve adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını gözlemlemiştirler [153]. Shiue ve diğerleri tolüenin 10 ppm, 31 ppm and 70 ppm konsantrasyonla adsorpsiyon kapasitesini inceledikleri çalışmada artan konsantrasyonla maksimum doyma oranına ulaşma süresinin azaldığını görmüşlerdir ki bu sonuç mevcut tez çalışmasından elde edilen sonuçlarla benzer özellikler göstermektedir [154]. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 33 °C sıcaklıkta ve $\phi = \%50$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim Şekil 5.10'da verilmektedir.



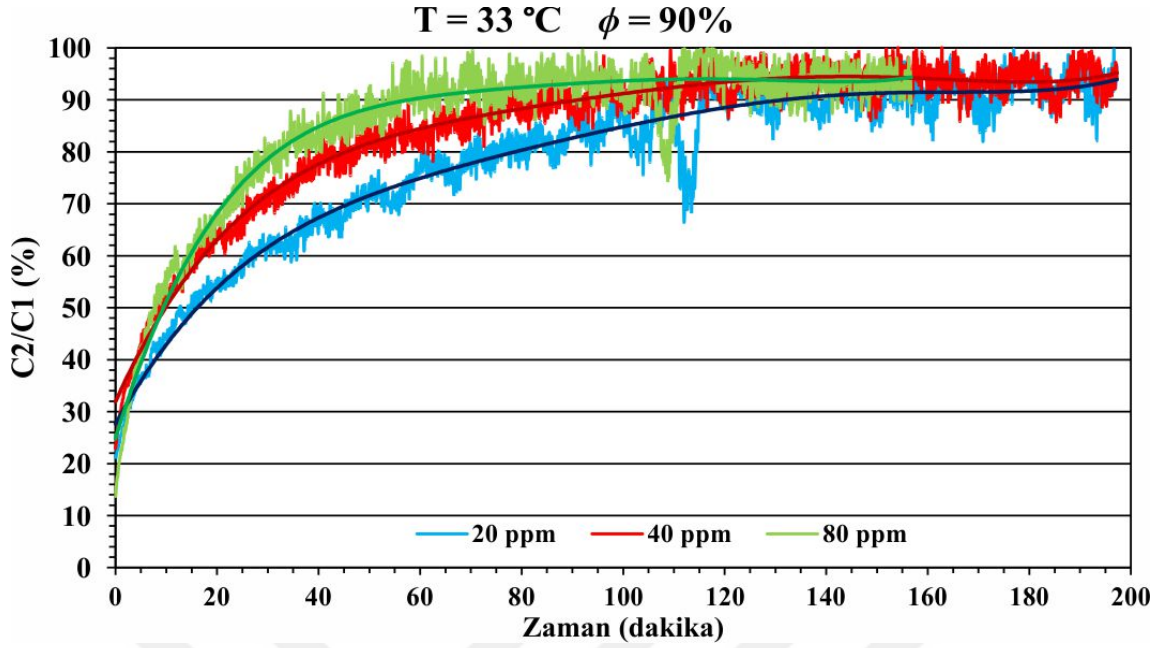
Şekil 5.10. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 33 °C sıcaklıkta ve $\phi = 50\%$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim

80 ppm'lik bir tolüen konsantrasyonu için maksimum doyma oranına ulaşma süresi, 20 ppm ve 40 ppm'den önemli ölçüde daha düşüktür. Farklı tolüen konsantrasyonlarının doyma oranı eğrileri, maksimum doyma oranına kadar benzer artış eğilimi göstermektedir. Tolüenin maksimum doyma oranı 20 ppm'de 185. dakikada %92, 40 ppm'de 100. dakikada %100 ve 80 ppm'de 65. dakikada %100 olarak hesaplanmıştır. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 33 °C sıcaklıkta ve $\phi = 70\%$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim Şekil 5.11'de verilmektedir.



Şekil 5.11. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 33 °C sıcaklıkta ve $\phi = 70\%$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim

20 ppm konsantrasyon için 190. dakikaya kadar, 40 ppm konsantrasyon için 105. dakikaya kadar ve 80 ppm konsantrasyon için 75. dakikaya kadar doyma oranında hızlı bir artış gözlemlenirken, sonrasında doyma oranının maksimum değerinde daha yatay bir eğilim sergilediği görülmektedir. Sistem 20 ppm tolüen konsantrasyonunda maksimum doyma noktasına ulaştıktan sonra (190. dakikada), doyma oranı eğrisinin deney süresince yatay bir trend izlediği görülmüştür. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için T= 33 °C sıcaklıkta ve $\phi = 90\%$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim Şekil 5.12’de verilmektedir.



Şekil 5.12. 20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm tolüen gazı konsantrasyonu için $T= 33\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ve $\phi= \%90$ bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim

Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi, maksimum doyma noktasına ulaşma süresi ve maksimum doyma oranı, 20 ppm için 195. dakikada %90, 40 ppm için 120. dakikada %90 ve 80 ppm için 85. dakikada % 92 olarak bulunmuştur.

5.2. Tolüen gazının aktif karbonlu filtrelerde adsorbsiyonu için yapılan deneylerden elde edilen sonuçların bir arada değerlendirilmesi

Bu çalışmada, hindistancevizi bazlı aktif karbon, tolüeni adsorbe etmek için kullanılmıştır. Hindistan cevizi bazlı aktif karbon, karbon bazlı aktif karbon ile karşılaştırıldığında, hindistancevizi bazlı aktif karbon daha serttir ve yüzeyde bol fonksiyonel gruplara sahiptir [155]. Hindistan cevizi bazlı aktif karbon ayrıca ahşap bazlı aktif karbondan daha ince gözenek boyutuna sahiptir. Hindistan cevizi kabuğu bazlı aktif karbonun gözenek yarıçapı 1 nm'den azdır. Ayrıca, hindistancevizi bazlı aktif karbon, yarık benzeri makro gözenek yapıya sahiptir. Çalışmalardan anlaşıldığı gibi, yarık benzeri makro gözenekli yapıya sahip malzemeler daha iyi adsorpsiyon özellikleri göstermektedir.

Bir maddenin adsorpsiyon oranı, adsorbanın gözenek boyutu, adsorbatların büyüklüğüne kıyasla benzer büyüklükte olduğunda en iyi sonucu vermektedir. Adsorbatın gözenek büyüklüğü adsorbat boyutundan daha küçük olduğunda, adsorbat bu yüzeylere ulaşamaz.

Dahası, daha büyük gözenekler kısmen kendilerinden daha küçük boyutlara sahip olan adsorbatları yakalarlar. Bu nedenle, aktif karbon adsorpsiyonunun etkinliği yüzeyin erişilebilirliğine bağlıdır.

Bu çalışmanın her bir deneyi, sabit bağıl nem ve konsantrasyonda değişen sıcaklıklarda (15 °C, 23 °C ve 33 °C) gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, sıcaklıktaki artışın maksimum doyma oranına ulaşmak için gereken sürenin azalmasına yol açtığı açıkça görülmüştür. Ayrıca, tolüenin adsorpsiyon oranı artan sıcaklığa bağlı olarak artmıştır. Azami doyma oranına ulaşmak için zaman içindeki bu düşüş eğilimi ve adsorpsiyon oranındaki artış eğilimi, artan gözenek difüzyon katsayısına ve buna bağlı olarak yükselen gözenek difüzyon hızına bağlı olarak gözlenmiştir.

%50, %70 ve %90 bağıl nem oranları için yapılan deney sonuçları bir arada düşünüldüğünde, konsantrasyonlara bağlı olarak maksimum doyma noktasına ulaşma zamanı iki farklı trend göstermiştir. İlk trendde, artan bağıl nem, düşük konsantrasyon seviyeleri (4 ppm - 8 ppm) için maksimum doyma oranına ulaşma süresinde bir azalmaya neden olmuştur. Bu, kirli havadaki tolüenin düşük konsantrasyonundan ve uzun deney süresinden dolayı gözeneklerin nem parçacıkları ile dolmasından kaynaklanmıştır. Bununla birlikte, ikinci trendde, artan bağıl nem oranı yüksek konsantrasyon seviyeleri için maksimum doyma oranına ulaşma süresini (20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm) artırmıştır. Kirli havanın yüksek tolüen konsantrasyonlarında, toplam deney süresi daha kısadır. Bu kısa deney süresinden dolayı, nem partikülleri, tolüen moleküllerinin aktif karbon makro-gözeneklerine ve aktif karbonun katı yüzeyine yapışmasını arttırmaktadır.

Tolüen-hava karışımı aktif karbon filtresinden geçtikten sonra, temiz havadaki tolüen konsantrasyonu yüksek seviyelere ulaşmakta ve tüm deney boyunca doyma oranı maksimum seviyede devam etmektedir. Bu durumda, 33 °C, 23 °C, 15 °C sıcaklıklarda ve 20 ppm, 40 ppm and 80 ppm tolüen konsantrasyonlarında, bağıl nem adsorbe edilen tolüen miktarı üzerinde dikkate değer bir etkiye sahiptir. Nem oranı arttıkça adsorpsiyon hızında bir azalma gözlenir ve bu nedenle maksimum doyma noktasına ulaşma süresinde gecikmeler görülür. Cal ve diğerleri (1996), %50 ve üzeri bağıl nemde aseton ve benzenin adsorpsiyon hızında bir azalma etkisi gözlemledikleri çalışmalarında bu çalışma kapsamında elde ettiğimiz sonuçlarımıza paralel sonuçlar bulmuşlardır [156]. Pei ve Zhang ve Owen ve diğerleri yapmış oldukları çalışmalarda %50'ye kadar olan bağıl nem artışlarında doyma oranında göz ardı edilebilecek değişimler olduğunu, %75'a kadar artan bağıl nemde doyma oranında

sınırlı bir değişim olduğunu ve %80 bağıl nemde doyma oranında kayda değer bir değişim olduğunu gözlemlemişlerdir [157, 158].

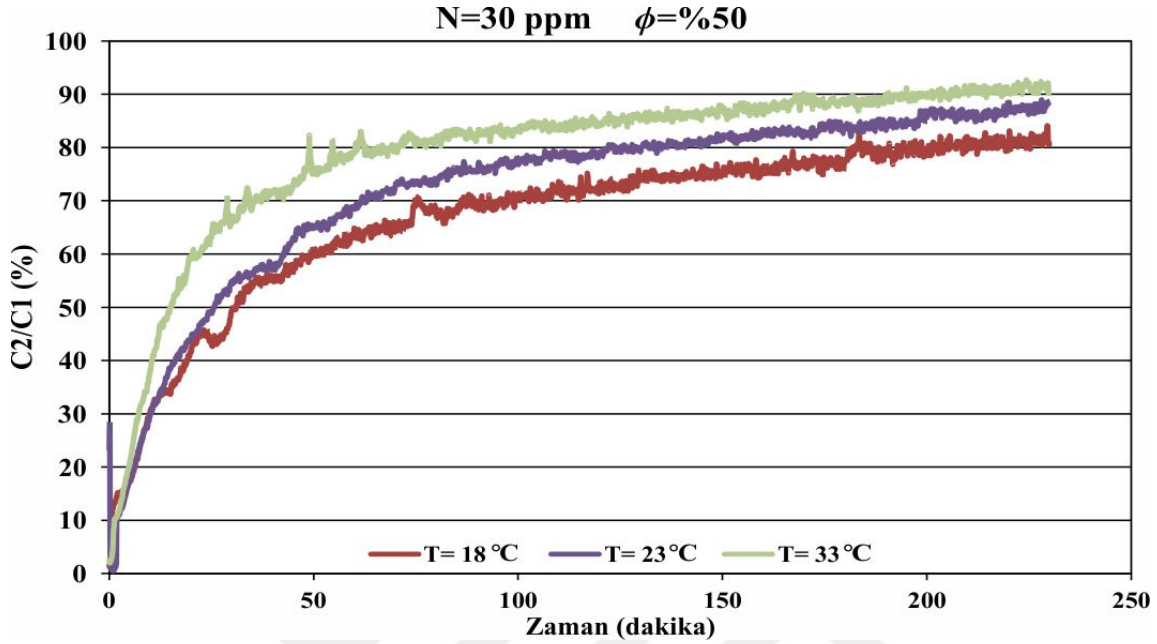
Buna rağmen, tüm konsantrasyon ve nem oranı seviyelerinde, sıcaklıktaki artışın adsorpsiyon oranı üzerinde artan bir etkiye ve maksimum doyma oranına ulaşma süresi üzerinde azalan bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Artan sıcaklıkla görülen bu yükselme trendi, artan gözenek difüzyon katsayısından ve dolayısı ile hızlanan gözenek difüzyon hızından kaynaklanmaktadır [159].

33 °C sıcaklık ve 80 ppm konsantrasyon üst sınırlarına kadar havadaki değişimler için tolüen adsorpsiyonunu gözlemleyen mevcut çalışmada, sıcaklıktaki artışla maksimum doyma oranına ulaşma süresinin azaldığı görülmüştür. Ancak, Das ve diğerleri (2004), yapmış oldukları bir çalışmada kademeli olarak artan sıcaklık (35 °C'den 100 °C'ye) ve yüksek konsantrasyon oranlarında (2000 ppm - 10000 ppm) doyma oranı eğrilerini incelemişlerdir. Çalışmanın sonuçları 50 °C'nin altındaki sıcaklıklarda maksimum doyma oranına ulaşma süresinin, artan sıcaklıkla arttığını göstermiştir. Bununla birlikte, 75 °C'lik bir sıcaklıkta maksimum doyma oranına ulaşma süresinin önemli ölçüde düştüğünü, 100 °C'nin üzerindeki daha yüksek sıcaklıklarda ise çok sınırlı bir adsorpsiyon olduğunu gözlemlemişlerdir [155]. Bu çalışmadan ve mevcut tezin deneysel sonuçlarından da anlaşılacağı üzere; düşük tolüen konsantrasyonlarında (4 ppm - 80 ppm) sıcaklıktaki artış maksimum doyma oranına ulaşma süresini azaltırken, yüksek tolüen konsantrasyonlarında (2000 ppm - 10000 ppm) 50 °C'ye kadar artan sıcaklıkla birlikte maksimum doyma oranına ulaşma süresi artmaktadır.

5.2. NO₂ gazının aktif karbonlu filtrelerde adsorpsiyon karakteristiği

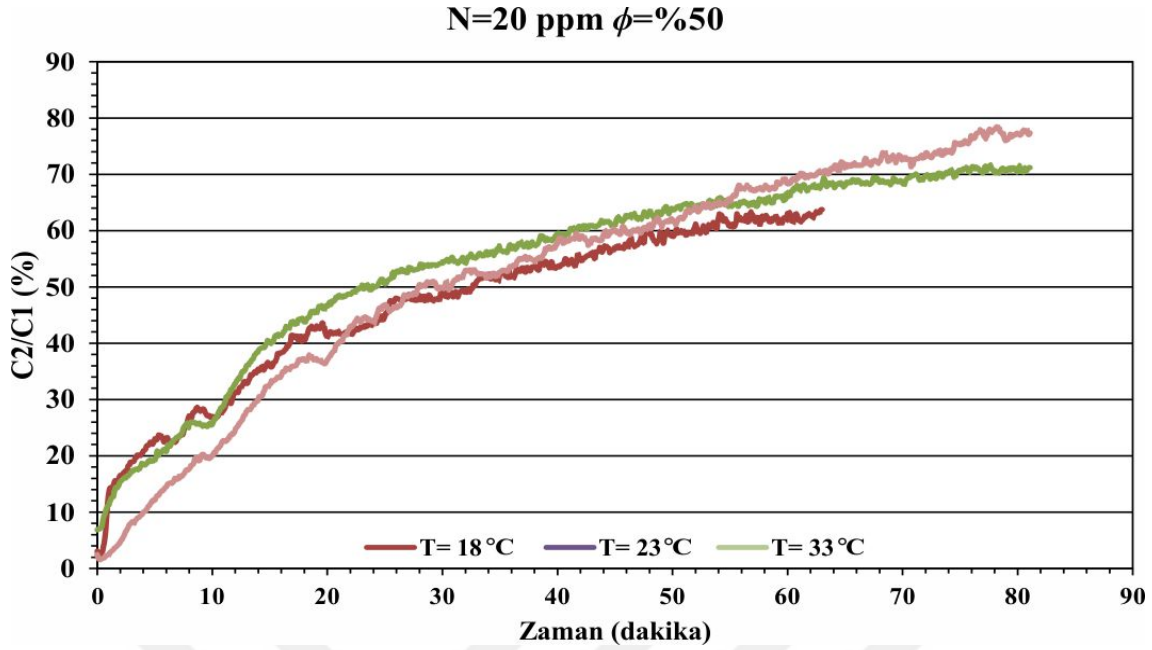
Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmanın bu kısmında, aktif karbon üzerinde NO₂'nin adsorpsiyon karakteristiğinin, maksimum doyma oranının ve maksimum doyma oranına ulaşma süresinin tespiti üzerine çalışılmıştır. Deney süresince kirli hava içerisindeki NO₂ konsantrasyonu 5 ppm ile 50 ppm arasında değiştirilirken, hava sıcaklığı 10 °C ila 20 °C arasında ve bağıl nem %30 ile %70 arasında değiştirilmiştir. Deneysoneucunda elde edilen tüm veriler grafiksel olarak detaylı olarak incelenmiştir. Deney verilerinden elde edilen grafiklerde x-ekseni dakika cinsinden deney süresini ifade etmekten y-ekseni kirli havadaki ve temiz havadaki NO₂ konsantrasyonlarının oranını (doyma oranı) ifade

etmektedir. 18 °C, 23 °C ve 33 °C sıcaklıklarda ve $\phi = \%90$ bağıl nemde 30 ppm NO₂ gazı konsantrasyonu için doyma eğrilerindeki değişim Şekil 5.13’de verilmektedir.



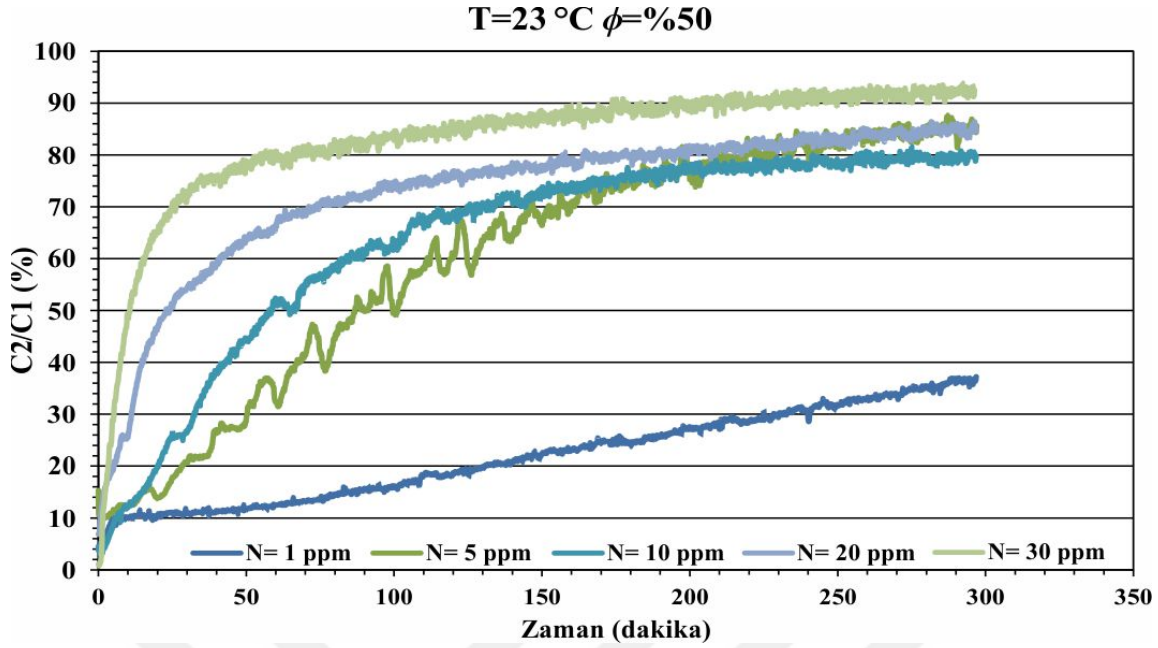
Şekil 5.13. 18 °C, 23 °C ve 33 °C sıcaklıklarda ve $\phi = \%90$ bağıl nemde 30 ppm NO₂ gazı konsantrasyonu için doyma eğrilerindeki değişim

Sabit bağıl nemde ($\phi = \%90$) ve NO₂ gazı konsantrasyonunda (30 ppm) yapılan deney toplamda yaklaşık 230 dakika sürmüştür. Bu sürenin sonunda, maksimum doyma oranı, 18 °C’lik hava giriş sıcaklığı için yaklaşık %85, 23 °C’lik hava giriş sıcaklığı için yaklaşık %88 ve 33 °C’lik hava giriş sıcaklığı için yaklaşık %91 seviyelerinde ölçülmüştür. 30 ppm kirli hava konsantrasyonunda sıcaklıktaki değişimin maksimum doyma noktasına ulaşma süresi üzerinde kayda değer bir etkisinin olmadığı görülmüştür. 18 °C, 23 °C ve 33 °C sıcaklıklarda ve $\phi = \%50$ bağıl nemde 20 ppm NO₂ gazı konsantrasyonu için doyma eğrilerindeki değişim Şekil 5.14’de verilmektedir.



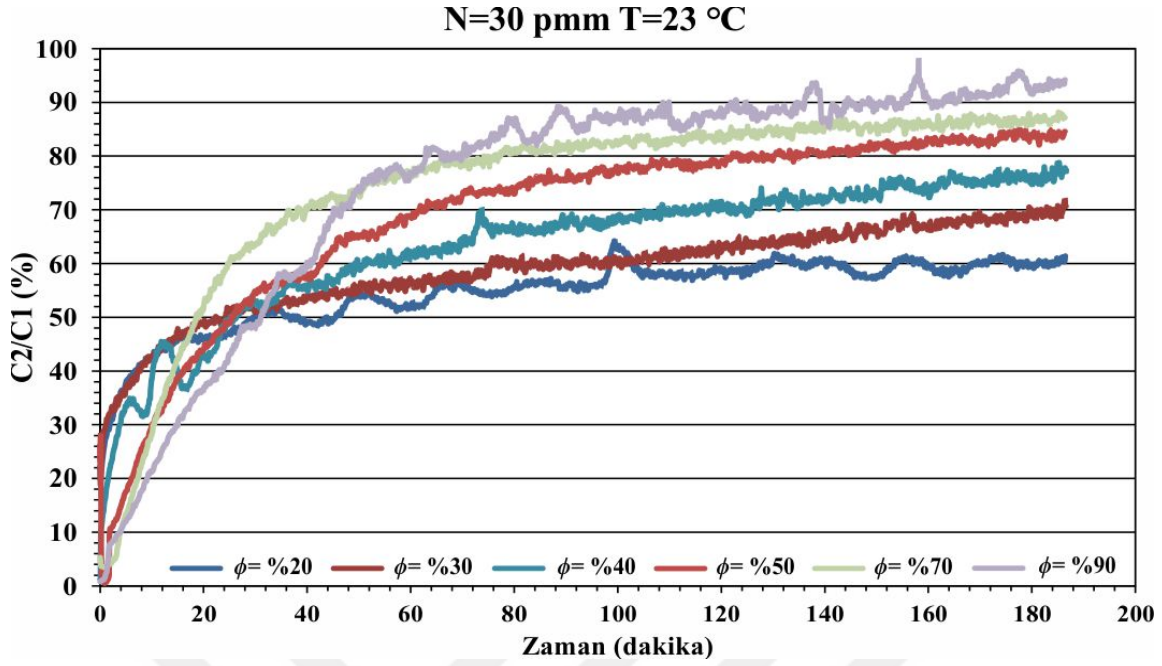
Şekil 5.14. 18 °C, 23 °C ve 33 °C sıcaklıklarda ve ϕ = %50 bağıl nemde 20 ppm NO₂ gazı konsantrasyonu için doyma eğrilerindeki değişim

Sabit bağıl nemde (ϕ = %90) ve NO₂ gazı konsantrasyonunda (30 ppm) yapılan deneyde 18 °C hava giriş sıcaklığı için yaklaşık 65 dakikada, 23 °C ve 33 °C hava giriş sıcaklığı için yaklaşık 82 dakikada maksimum doyma oranına ulaşılmıştır. Deney sonunda, maksimum doyma oranı, 18 °C sıcaklık için %62, 23 °C sıcaklık için %70 ve 18 °C sıcaklık için %78 olarak belirlenmiştir. 20 ppm kirli hava konsantrasyonunda sıcaklıktaki değişimin maksimum doyma noktasına ulaşma süresi üzerinde düşük sıcaklıklarda (18 °C) minimal bir etkisi olduğu görülürken yüksek sıcaklıklarda (23 °C ve 33 °C) kayda değer bir etkisinin olmadığı görülmüştür. 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm ve 30 ppm NO₂ gazı konsantrasyonu için T= 23 °C sıcaklıkta ve ϕ = %50 bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim Şekil 5.15’de verilmektedir.



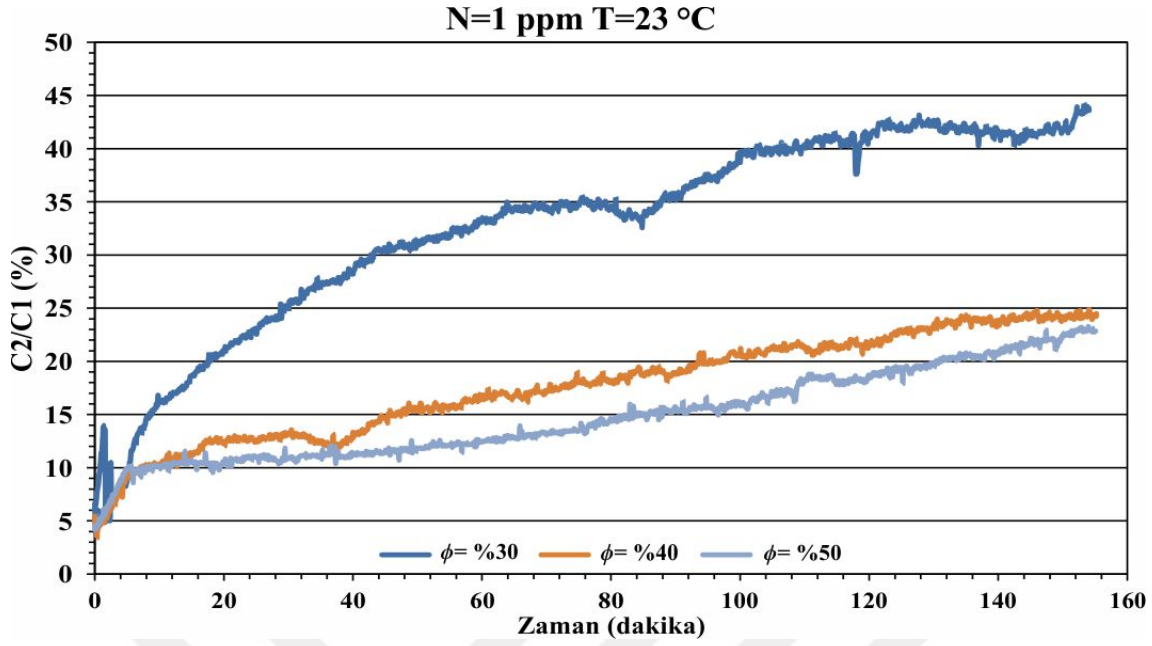
Şekil 5.15. 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm ve 30 ppm NO₂ gazı konsantrasyonu için T= 23 °C sıcaklıkta ve ϕ = %50 bağıl nemde doyma eğrilerindeki değişim

Sabit sıcaklık (23 °C) ve bağıl nemde (ϕ = %90) değişen NO₂ gazı konsantrasyonları (1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm ve 30 ppm) için yapılan deneyler sonucunda yaklaşık 300 dakikada maksimum doyma noktasına ulaşılmıştır. Alınan deneysel veriler detaylı olarak incelendiğinde, maksimum doyma oranı, 1 ppm NO₂ gazı konsantrasyonu için %37, 5 ppm NO₂ gazı konsantrasyonu için %86, 10 ppm NO₂ gazı konsantrasyonu için %80, 20 ppm NO₂ gazı konsantrasyonu için %84 ve 30 ppm NO₂ gazı konsantrasyonu için %92 olarak hesaplanmıştır. %20, %30, %40, %50, %70 ve %90 bağıl nemde 30 ppm NO₂ gazı konsantrasyonu ve T= 23 °C sıcaklıkta doyma eğrilerindeki değişim Şekil 5.16'da verilmektedir.



Şekil 5.16. %20, %30, %40, %50, %70 ve %90 bağıl nemde 30 ppm NO₂ gazı konsantrasyonu ve T= 23 °C sıcaklıkta doyma eğrilerindeki değişim

Sabit NO₂ gazı konsantrasyonu (30 ppm) ve sıcaklıkta (23 °C) değişen bağıl neme göre (%20, %30, %40, %50, %70 ve %90) yapılan deneyler sonucunda yaklaşık 185 dakikada maksimum doyma noktasına ulaşılmıştır. Alınan deneysel veriler detaylı olarak incelendiğinde, maksimum doyma oranı, %20 bağıl nem için %60, %30 bağıl nem için %70, %40 bağıl nem için %78, %50 bağıl nem için %84, %70 bağıl nem için %88 ve %90 bağıl nem için %92 olarak hesaplanmıştır. Artan bağıl nem ile adsorbsiyon hızının arttığı ve dolayısı ile maksimum doyma noktasına ulaşma süresinin kısaldığı gözlemlenmiştir. Dahası, 5 ppm ile 30 ppm arasında konsantrasyon aralığında elde edilen eğriler sabit sıcaklık ve bağıl nem için incelendiğinde, NO₂ gazının adsorbsiyonunun daha yavaş olduğu görülmüştür. %30, %40 ve %50 bağıl nemde 1 ppm NO₂ gazı konsantrasyonu ve T= 23 °C sıcaklıkta doyma eğrilerindeki değişim Şekil 5.17’de verilmektedir.



Şekil 5.17. %30, %40 ve %50 bağıl nemde 1 ppm NO₂ gazı konsantrasyonu ve T= 23 °C sıcaklıkta doyma eğrilerindeki değişim

Düşük NO₂ gazı konsantrasyonu (30 ppm) ve sabit hava giriş sıcaklığında (23 °C) değişen bağıl neme göre (%30, %40 ve %50) yapılan deneyler sonucunda yaklaşık 155 dakikada maksimum doyma noktasına ulaşılmıştır. Alınan deneysel veriler detaylı olarak incelendiğinde maksimum doyma oranı, %30 bağıl nem için %44, %40 bağıl nem için %24 ve %50 bağıl nem için %23 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, düşük konsantrasyonlarda, sabit konsantrasyon ve sıcaklıkta bağıl nemin azalması ile doyma noktasına ulaşma süresi arttığı görülmüştür. Düşük konsantrasyonlarda gözlemlenen bu durum yüksek konsantrasyonlarda gözlemlenen eğilimin tam tersi olduğu anlaşılmıştır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Mevcut doktora tezi kapsamında; değişen kirli gaz konsantrasyonu, sıcaklığı ve bağıl nemi için tolüen ve NO₂ gazlarının aktif karbonlu filtre sisteminde adsorbsiyon karakteristikleri, maksimum doyma oranları ve maksimum doyma oranlarına ulaşma süreleri incelenmiştir. Filtreleme için hindistan cevizi kökenli aktif karbon kullanılmıştır. Hindistan cevizi bazlı aktif karbon, karbon bazlı aktif karbon ile karşılaştırıldığında, hindistan cevizi bazlı aktif karbon daha serttir ve yüzeyde bol fonksiyonel gruplara sahiptir. Ahşap bazlı aktif karbonlar ile kıyaslandığında hindistan cevizli aktif karbonlar daha ince bir gözenek boyutuna sahiptir. Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbonun gözenek yarı çapı 1 nm'den daha küçüktür. Ayrıca, hindistancevizi bazlı aktif karbon, yarık benzeri makro gözenek yapıya sahiptir. Yarık benzeri makro gözenekli yapıya sahip malzemeler daha iyi adsorpsiyon özellikleri gösterdiğinden aktif karbonlarda daha çok tercih edilmektedir.

Bir maddenin adsorbsiyon oranı, adsorbanın gözenek boyutu, adsorbatların büyüklüğüne kıyasla benzer büyüklükte olduğunda en iyi sonucu vermektedir. Adsorbatın gözenek büyüklüğü adsorbat boyutundan daha küçük olduğunda ise adsorbat bu yüzeylere ulaşamaz. Dahası, daha büyük gözenekler kısmen kendilerinden daha küçük boyutlara sahip olan adsorbatları yakalarlar. Bu nedenle, aktif karbon adsorpsiyonunun etkinliği yüzeyin erişilebilirliğine bağlıdır.

Tolüenin adsorbsiyon karakteristiğinin belirlenmesi için yapılan her bir deney; sabit bağıl nem ve konsantrasyonda, değişen sıcaklıklara (15 °C, 23 °C ve 33 °C) göre yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, sıcaklıktaki artışın maksimum doyma oranına ulaşmak için gereken sürenin azalmasına yol açtığı açıkça görülmüştür. Tolüenin adsorpsiyon oranının artan sıcaklığa bağlı olarak arttığı görülmüştür. Azami doyma oranına ulaşmak için zaman içindeki bu düşüş eğilimi ve adsorpsiyon oranındaki artış eğilimi, artan gözenek difüzyon katsayısına ve buna bağlı olarak yükselen gözenek difüzyon hızına bağlı olarak gerçekleşmiştir.

%50, %70 ve %90 bağıl nem oranları için yapılan deney sonuçları bir arada değerlendirildiğinde, konsantrasyonlara bağlı olarak maksimum doyma noktasına ulaşma zamanı iki farklı trend göstermiştir. İlk trendde, artan bağıl nem, düşük konsantrasyon seviyeleri (4 ppm - 8 ppm) için maksimum doyma oranına ulaşma süresinde bir azalmaya neden olmuştur. Bu, kirli havadaki tolüenin düşük konsantrasyonundan ve uzun deney

süresinden dolayı gözeneklerin nem parçacıkları ile dolmasından kaynaklanmıştır. İkinci trendde, artan bağıl nem oranı yüksek konsantrasyon seviyeleri için maksimum doyma oranına ulaşma süresini (20 ppm, 40 ppm ve 80 ppm) artırmıştır. Kirli havanın yüksek tolüen konsantrasyonlarında, toplam deney süresi daha kısadır. Bu kısa deney süresinden dolayı, nem partikülleri, tolüen moleküllerinin aktif karbon makro-gözeneklerine ve aktif karbonun katı yüzeyine yapışma oranını arttırmaktadır.

Tolüen-hava karışımı aktif karbon filtresinden geçtikten sonra, temiz havadaki tolüen konsantrasyonu yüksek seviyelere ulaşmakta ve tüm deney boyunca doyma oranı maksimum seviyede devam etmektedir. Bu durumda, 33 °C, 23 °C, 15 °C sıcaklıklarda ve 20 ppm, 40 ppm and 80 ppm tolüen konsantrasyonlarında, bağıl nem adsorbe edilen tolüen miktarı üzerinde dikkate değer bir etkiye sahiptir. Nem oranı arttıkça adsorpsiyon hızında bir azalma gözlenir ve bu nedenle maksimum doyma noktasına ulaşma süresinde gecikmeler görülür. Buna rağmen, tüm konsantrasyon ve nem oranı seviyelerinde, sıcaklıktaki artışın adsorpsiyon oranı üzerinde artan bir etkiye ve maksimum doyma oranına ulaşma süresi üzerinde azalan bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Artan sıcaklıkla görülen bu yükselme trendi, artan gözenek difüzyon katsayısından ve dolayısı ile hızlanan gözenek difüzyon hızından kaynaklanmaktadır.

33 °C sıcaklık ve 80 ppm konsantrasyon üst sınırlarına kadar havadaki değişimler için tolüen adsorpsiyonunu gözlemleyen mevcut çalışmada, sıcaklıktaki artışla maksimum doyma oranına ulaşma süresinin azaldığı görülmüştür. Fakat, yüksek tolüen oranları için yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde sıcaklığın artması ile maksimum doyma noktasına ulaşma süresinin de arttığı görülmüştür. Literatür çalışmalarından ve mevcut tezin deneysel sonuçlarından da anlaşılacağı üzere; düşük tolüen konsantrasyonlarında (4 ppm - 80 ppm) sıcaklıktaki artış maksimum doyma oranına ulaşma süresini azaltırken, yüksek tolüen konsantrasyonlarında (2000 ppm - 10000 ppm) 50 °C'ye kadar artan sıcaklıkla birlikte maksimum doyma oranına ulaşma süresi artmaktadır.

Deneysel çalışmanın ikinci kısmında, aktif karbon üzerinde NO₂'nin adsorpsiyon karakteristiğinin, maksimum doyma oranının ve maksimum doyma oranına ulaşma süresinin tespiti üzerine çalışılmıştır. Deney süresince kirli hava içerisindeki NO₂ konsantrasyonu 5 ppm ile 50 ppm arasında değiştirilirken, hava sıcaklığı 10 °C ila 20 °C arasında ve bağıl nem %30 ile %70 arasında değiştirilmiştir.

Kirli hava içerisindeki 30 ppm konsantrasyonunda sıcaklıktaki değişimin maksimum doyma noktasına ulaşma süresi üzerinde kayda değer bir etkisinin olmadığı görölmüştür. Fakat, 20 ppm kirli hava konsantrasyonunda sıcaklıktaki değişimin maksimum doyma noktasına ulaşma süresi üzerinde düşük sıcaklıklarda (18 °C) minimal bir etkisi olduğu yüksek sıcaklıklarda (23 °C ve 33 °C) ise kayda değer bir etkisinin olmadığı görölmüştür.

Artan bağıl nem ile NO₂'nin adsorbsiyon hızının arttığı ve dolayısı ile maksimum doyma noktasına ulaşma süresinin kısaldığı gözlemlenmiştir. Dahası, 5 ppm ile 30 ppm arasında konsantrasyon aralığında elde edilen eğriler sabit sıcaklık ve bağıl nem için incelendiğinde, NO₂ gazının adsorbsiyonunun daha yavaş olduğu görölmüştür.

Ayrıca, düşük konsantrasyonlarda, sabit konsantrasyon ve sıcaklıkta bağıl nemin azalması ile doyma noktasına ulaşma süresi arttığı görölmüştür. Düşük konsantrasyonlarda gözlemlenen bu durum yüksek konsantrasyonlarda gözlemlenen eğilimin tam tersi olduğu anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- 1 Van Der Merwe, R., Doucet, A., De Freitas, N., & Wan, E. A. (2001). The unscented particle filter. In *Advances in neural information processing systems* (pp. 584-590).
- 2 Umweltbundesamtes (2005), Almanya Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Yıllık Raporu. (Erişim Tarihi: 15.12.2018). <https://www.umweltbundesamt.de/en/publikationen/jahresbericht-2005-des-umweltbundesamtes>
- 3 Umweltbundesamtes (2004), Almanya Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Yıllık Raporu. (Erişim Tarihi: 15.12.2018). <https://www.umweltbundesamt.de/en/publikationen/jahresbericht-2004-des-umweltbundesamtes>
4. Zenger, A. (2002). Traffic-Induced Air Pollution Trends In Urban Areas Of Germany. In *Proceedings Of 11th International Symposium, Transport And Air Pollution, Held Graz University Of Technology, Austria, 19-21 July 2002* (Vol. 2).
- 5 Sofuoglu S.C., Aslan G., Inal F., Sofuoglu A., An assessment of indoor air concentrations and health risks of volatile organic compounds in three primary schools. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2011, 214(1), 36-46.
- 6 Euler M., Pham T.M., Hillefors M., Bjelke B., Henriksson B., Euler G., Inhalation of low concentration of toluene induces persistent effects on a learning retention task beamwalk performance and cerebrocortical size in the rat. *Exp. Neurol.* 2000, 163:
- 7 Echeverria D., Fine L., Langolf G., Schork A., Sampaio C., Acute neurobehavioural effects of toluene. *British journal of industrial medicine*, 1989, 46(7), 483-495.
- 8 Andersen I., Lundqvist G.R., Molhave L., Human response to controlled levels of toluene in six-hour exposures. *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health*, 1983, 9(5):405-418.
- 9 Northrhein Westfalen (2015), Almanya Eyalet Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Yıllık Raporu. (Erişim Tarihi: 15.12.2018). http://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/luft/immissionen/ber_trend/disko_trend_2014.pdf
- 10 Kast, W. (1988): *Adsorption aus der Gasphase*. VCH, Weinheim
- 11 Demir, E., & Yalçın, H. (2014). Türkiye’de Çevre Eğitimi. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, (2), 7-18.

- 12 Görgülü A., Yağlı H., Koç Y., Koç A., Baltacıoğlu E. (2019). Activated Carbon Adsorption Behaviour of Toluene at Different Temperatures and Relative Humidity. *Environment Protection Engineering*. 45(1):1-23.
- 13 Karottki D.G., Spilak M., Frederiksen M., Gunnarsen L., Brauner E.V., Kolarik, B., ... & Sallsten G., An indoor air filtration study in homes of elderly: cardiovascular and respiratory effects of exposure to particulate matter. *Environmental Health*, 2013, 12(1), 1-10.
- 14 Bhatnagar A., Hogland W., Marques M., Sillanpää M., An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 219, 499-511.
- 15 Okoniewska E., Lach J., Ociepa E., Stępnia L. Removal of selected organic compounds on modified activated carbons. *Environment Protection Engineering*, 2013, 39(2).
- 16 Cao, Y. U. C. H. E. N. G., Pawlowski, A., & Zhang, J. (2010). Preparation of activated carbons with enhanced adsorption of cationic and anionic dyes from Chinese hickory husk using the Taguchi method. *Environment Protection Engineering*, 36(3), 69-86..
- 17 Heinen A.W., Peters J.A., van Bekkum H., Competitive adsorption of water and toluene on modified activated carbon supports. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 194, 193-202
- 18 Cheng W.H. Adsorption characteristics of granular activated carbon and SPME indication of VOCs breakthrough. *Aerosol Air Qual. Res*, 2008, 8(2), 178-187.
- 19 Martinez de Yuso A., Izquierdo M.T., Valenciano R., Rubio B. Toluene and n-hexane adsorption and recovery behavior on activated carbons derived from almond shell wastes. *Fuel Processing Technology*, 2013, 110, 1-7.
- 20 Shiue A., Kang Y.H., Hu S.C., Jou G.T., Lin C.H., Hu M.C., Lin S.I. Vapor adsorption characteristics of toluene in an activated carbon adsorbent-loaded nonwoven fabric media for chemical filters applied to cleanrooms. *Building and Environment*, 2010, 45(10), 2123-2131
- 21 Lorimier C., Subrenat A., Le Coq L., Le Cloirec P., Adsorption of toluene onto activated carbon fibre cloths and felts: application to indoor air treatment. *Environmental technology*, 2005, 26(11), 1217-1230.
- 22 Cheng T., Jiang Y., Zhang Y., Liu S. Prediction of breakthrough curves for adsorption on activated carbon fibers in a fixed bed. *Carbon*, 2004, 42(15), 3081-3085

- 23 European Environment Agency, Publications on Air Quality. (Erişim Tarihi: 19.11.2018).
https://www.eea.europa.eu/publications/#c7=en&c11=5&c14=&c12=&b_start=0.
- 24 Chaloulakou, A., Mavroidis, I., & Gavriil, I. (2008). Compliance with the annual NO₂ air quality standard in Athens. Required NO_x levels and expected health implications. *Atmospheric Environment*, 42(3), 454-465
- 25 Al-Ahmadi, K., & Al-Zahrani, A. (2013). NO₂ and cancer incidence in Saudi Arabia. *International journal of environmental research and public health*, 10(11), 5844-5862
- 26 Murphy, S. D., Ulrich, C. E., Frankowitz, S. H., & Xintaras, C. (1964). Altered function in animals inhaling low concentrations of ozone and nitrogen dioxide. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 25(3), 246-253
- 27 Zhang, W. J., Rabiei, S., Bagreev, A., Zhuang, M. S., & Rasouli, F. (2008). Study of NO adsorption on activated carbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83(1), 63-71
- 28 Dantas, T. L., Amorim, S. M., Luna, F. M. T., Silva Jr, I. J., de Azevedo, D. C., Rodrigues, A. E., & Moreira, R. F. (2009). Adsorption of carbon dioxide onto activated carbon and nitrogen-enriched activated carbon: surface changes, equilibrium, and modeling of fixed-bed adsorption. *Separation Science and Technology*, 45(1), 73-84
- 29 Bazan, A., Nowicki, P., & Pietrzak, R. (2016). Removal of NO₂ by carbonaceous adsorbents obtained from residue after supercritical extraction of marigold. *Adsorption*, 22(4-6), 465-471
- 30 Gao, X., Liu, S., Zhang, Y., Luo, Z., Ni, M., & Cen, K. (2011). Adsorption and reduction of NO₂ over activated carbon at low temperature. *Fuel processing technology*, 92(1), 139-146
- 31 Shirahama, N., Moon, S. H., Choi, K. H., Enjoji, T., Kawano, S., Korai, Y., ... & Mochida, I. (2002). Mechanistic study
- 32 Nowicki, P., Skibiszewska, P., & Pietrzak, R. (2013). NO₂ removal on adsorbents
- 33 Lee, Y. W., Kim, H. J., Park, J. W., Choi, B. U., Choi, D. K., & Park, J. W. (2003). Adsorption and reaction behavior for the simultaneous adsorption of NO-NO₂ and SO₂ on activated carbon impregnated with KOH. *Carbon*, 41(10), 1881-1888
- 34 Long, X. L., Cheng, H., Xin, Z. L., Xiao, W. D., Li, W., & Yuan, W. K. (2008). Adsorption of ammonia on activated carbon from aqueous solutions. *Environmental Progress*, 27(2), 225-233
- 35 Deliyanni, E., & Bandosz, T. J. (2010). Effect of carbon surface modification with dimethylamine on reactive adsorption of NO_x. *Langmuir*, 27(5), 1837-1843

- 36 Toops, T. J., Smith, D. B., & Partridge, W. P. (2006). NO_x adsorption on Pt/K/Al₂O₃. *Catalysis today*, 114(1), 112-124
- 37 Zhu, Z., Liu, Z., Liu, S., & Niu, H. (2000). Adsorption and reduction of NO over activated coke at low temperature. *Fuel*, 79(6), 651-658
- 38 Hofman, M., & Pietrzak, R. (2011). Adsorbents obtained from waste tires for NO₂ removal under dry conditions at room temperature. *Chemical engineering journal*, 170(1), 202-208]
- 39 Kazmierczak-Razna, J., Nowicki, P., & Pietrzak, R. (2016). Toxic gases removal onto activated carbons obtained from hay with the use of microwave radiation. *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 346-353
- 40 Sager, U., Däuber, E., Bathen, D., Asbach, C., Schmidt, F., Tseng, J. C., & Schmidt, W. (2016). Influence of the degree of infiltration of modified activated carbons with CuO/ZnO on the separation of NO₂ at ambient temperatures. *Adsorption Science & Technology*, 34(4-5), 307-319
- 41 Oesper, R. E., & Lemay, P. (1950). Henri Sainte-Claire Deville, 1818-1881.
- 42 Kast, W. (1988). *Adsorption aus der Gasphase. Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*, VCH-Verlag.
- 43 Startseite des Umweltbundesamtes (2004), *Almanya Federal Çevre Ajansı Yıllık Raporu*. (Erişim Tarihi: 15.12.2018). https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/384/publikationen/2005zu_df_dt.pdf
- 44 Seeber, A., Blaszkewicz, M., Demes, P., Kiesswetter, E., Schäper, M., Sietmann, B., & van Thriel Ch, Z. M. (2002). Toluol in Tiefdruckereien. Abschlussbericht zu einem Forschungsprojekt. Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Sankt Augustin.
- 45 Sofuoglu S.C., Aslan G., Inal F., Sofuoglu A., An assessment of indoor air concentrations and health risks of volatile organic compounds in three primary schools. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2011, 214(1), 36-46.
- 46 Echeverria D., Fine L., Langolf G., Schork A., Sampaio C., Acute neurobehavioural effects of toluene. *British journal of industrial medicine*, 1989, 46(7), 483-495.
- 47 Khaniabadi, Y. O., Goudarzi, G., Daryanoosh, S. M., Borgini, A., Tittarelli, A., & De Marco, A. (2017). Exposure to PM₁₀, NO₂, and O₃ and impacts on human health. *Environmental science and pollution research*, 24(3), 2781-2789.
- 48 Panayotou, T. (2016). Economic growth and the environment. *The environment in anthropology*, 140-148.

- 49 Northrhein Westfalen (2015), Almanya Eyalet Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Yıllık Raporu. (Erişim Tarihi: 15.12.2018). http://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/luft/immissionen/ber_trend/disko_trend
- 50 Saygılı, H. (2017). Yeni bir hammaddeden üretilmiş karbonlu malzemenin yapısal, morfolojik ve gözenek özellikleri üzerine çalışmalar. DÜMF Mühendislik Dergisi, 8(1), 245-252.
- 51 Keller, J. U.; Dreisbach, F.; Rave, H.; Staudt, R.; Tomalla, M. (1999): Measurement of gas mixture adsorption equilibria of natural gas compounds on microporous sorbents. *Adsorption* 5 (3), 199
- 52 www.sun-shader.com/biochar.html , www.alizemhs.com/2015/04/24/aktif-karbon
- 53 Ma, M., Tocci, G., Michaelides, A., & Aeppli, G. (2016). Fast diffusion of water nanodroplets on graphene. *Nature materials*, 15(1), 66.
- 53 Keller, J. U.; Dreisbach, F.; Rave, H.; Staudt, R.; Tomalla, M. (1999): Measurement of gas mixture adsorption equilibria of natural gas compounds on microporous sorbents. *Adsorption* 5 (3), 1999
- 54 Maneerung, T., Liew, J., Dai, Y., Kawi, S., Chong, C., & Wang, C. H. (2016). Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Bioresource technology*, 200, 350-359.
- 55 Jüntgen, H.; Knoblauch, K.; Münzner, H.; Schilling, H.-D. (April 1971): Vortrag auf der 5. MHD-Tagung, München
- 56 Kast, W. (1988): *Adsorption aus der Gasphase*. VCH, Weinheim
- 57 Brückner, P.; Rosenberg, G. (1997): A New Generation of Combination Filter for Cleaning of Automotive Cabin's Air. *Konf.-Einzelbericht: Filtration in Transportation, 1st Internat. Conf., Proc., Stuttgart, D, Nov 4.-5., 1997*, 34
- 58 Yu, W., Sepehrnoori, K., & Patzek, T. W. (2016). Modeling gas adsorption in Marcellus shale with Langmuir and bet isotherms. *SPE Journal*, 21(02), 589-600.
- 59 Yu, J. W.; Neretnieks, I. (1990): Single-Component and Multicomponent Adsorption Equilibria on Activated Carbon of Methylcyclohexane, Toluene, and Isobutyl Methyl Ketone. *Ind. Eng. Chem. Res* 29(2)
- 60 Babarinde, A., & Onyiaocha, G. O. (2016). Equilibrium sorption of divalent metal ions onto groundnut (*Arachis hypogaea*) shell: kinetics, isotherm and thermodynamics. *Chem. Int*, 2(3).
- 61 Schöllner, R.; Franke, T.; Mahn, P. O.; Kluge, G. (1993): Experimental Determination and Mathematical Modeling of Single and Binary Mixture Isotherms. *Chem. Technik* 45(6), 453

- 62 Bobbi, S., & Clinton, F. (2017). Tylosin sorption to diatomaceous earth described by Langmuir isotherm and Freundlich isotherm models. *Chemosphere*.
- 63 Kim, D. J.; Shim, W. G.; Moon, H. (2001): Adsorption Equilibrium of Solvent Vapors on Activated Carbons. *Korean J. Chem. Eng.* 18(4), 518
- 64 Lin, T.-F.; Little, J. C.; Nazaroff, W. W. (1996): Transport and Sorption of Organic Gases in Activated Carbon. *J. Environ. Eng.* 122(3), 169
- 65 Yu, J. W.; Neretnieks, I. (1990): Single-Component and Multicomponent Adsorption Equilibria on Activated Carbon of Methylcyclohexane, Toluene, and Isobutyl Methyl Ketone. *Ind. Eng. Chem. Res* 29(2) 220
- 66 Sips, R. (1948): On the Structure of a Catalyst Surface. *J. Chem. Phys.* 16,490
- 67 Malek, A.; Farooq, S. (1996): Comparison of Isotherm Models for Hydrocarbon Adsorption on Activated Carbon. *AIChE J.* 42(11), 3191
- 68 Ko, Ja Kyong, et al. "Adsorption of enzyme onto lignins of liquid hot water pretreated hardwoods." *Biotechnology and bioengineering* 112.3 (2015): 447-456.
- 69 Ryu, Y.-K.; Chang, J.-W.; Jung, S.-Y.; Lee, C.-H. (2002): Adsorption Isotherms of Toluene and Gasoline Vapors on Activated Carbon. *J. Chem. Eng. Data* 47(5), 1222
- 70 Schöllner, R.; Franke, T.; Mahn, P. O.; Kluge, G. (1993): Experimental Determination and Mathematical Modeling of Single and Binary Mixture Isotherms. *Chem. Technik* 45(6), 453
- 71 Yu, J. W.; Neretnieks, I. (1990): Single-Component and Multicomponent Adsorption Equilibria on Activated Carbon of Methylcyclohexane, Toluene, and Isobutyl Methyl Ketone. *Ind. Eng. Chem. Res* 29(2) 220
- 72 Neitsch, M.; Lange, R Heschel, W.; Suckow, M. (2001): Zur Adsorption von Wasserdampf an Aktivkohle. *Freiberger Forschungshefte A*, A861, 46
- 73 Malek, A.; Farooq, S. (1996): Comparison of Isotherm Models for Hydrocarbon Adsorption on Activated Carbon. *AIChE J.* 42(11), 3191
- 74 Neitsch, M.; Suckow, M.; Heschel, W. (1999): Zur Vorausberechnung von Durchbruchskurven für die Ein- und Mehrkomponenten-adsorption von Schadstoffen an Aktivkohle. *Chem. Technik* 51(2), 55
- 75 Yi, In-Geol, et al. "Adsorption characteristics of graphene oxide in the removal of Cu (II) from aqueous solutions." *Desalination* 72 (2017): 308-317.
- 76 Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.

- 77 Yu, J. W.; Neretnieks, I. (1990): Single-Component and Multicomponent Adsorption Equilibria on Activated Carbon of Methylcyclohexane, Toluene, and Isobutyl Methyl Ketone. *Ind. Eng. Chem. Res* 29(2) 220
- 78 Bering, B. P., Dubinin, M. M., Serpinsky, V.V. (1966). Theory of volume filling for vapor adsorption. *Journal of colloid and interface science*, 21(4), 378-393.
- 79 Brückner, P.; Vartapetjan, R. S. (1991): Zur Gleichgewichtsadsorption von Wasser an Aktivkohlen. *Chem. Technik* 43(9), 341
- 80 Huggahalli, M.; Fair, J. R. (1996): Prediction of Equilibrium Adsorption of Water onto Activated Carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35(6), 2071
- 81 Neitsch, M.; Lange, R.; Heschel, W.; Suckow, M. (2001): Zur Adsorption von Wasserdampf an Aktivkohle. *Freiberger Forschungshefte A*, A861, 46
- 82 Afonso, M. R. A., & Silveira Jr, V. (2018). Characterization of equilibrium conditions of adsorbed silica gel/water bed according to Dubinin Astakhov and Freundlich. *Revista de Engenharia Térmica*, 4(1), 03-07.
- 83 Lee, C. P., Tsai, S. C., Wu, M. C., & Tsai, T. L. (2018). A study on removal of Cs and Sr from aqueous solution by bentonite–alginate microcapsules. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 318(3), 2381-2387.
- 84 Martínez-Balbuena, L., Arteaga-Jimenez, A., Hernández-Zapata, E., & Marquez-Beltran, C. (2017). Applicability of the Gibbs Adsorption Isotherm to the analysis of experimental surface-tension data for ionic and nonionic surfactants. *Advances in colloid and interface science*, 247, 178-184
- 85 Gemmingen, U. V. (2011). *Technical Adsorption—Modern Processes*. *Chemie Ingenieur Technik*, 83(1-2), 36-43.
- 86 Amin, Nevine Kamal. "Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: adsorption equilibrium and kinetics." *Journal of hazardous materials* 165.1-3 (2009): 52-62
- 87 Ross, S.; Olivier, J. P. (1964): *On Physical Adsorption*. Interscience, New York
- 88 Eiden, U., & Schlünder, E. U. (1990). Adsorption equilibria of pure vapors and their binary mixtures on activated carbon Part II. Multicomponent equilibria. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 28(1), 13-22.
- 89 Chakraborty, A., & Sun, B. (2014). An adsorption isotherm equation for multi-types adsorption with thermodynamic correctness. *Applied Thermal Engineering*, 72(2), 190-199
- 90 Buwal (2005): NABEL – Luftbelastung 2004. Schriftenreihe Umwelt Nr. 388, Eidgenössisches Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft

- 91 Suwanayuen, S.; Danner, R. P. (1980b): Vacancy Solution Theory of Adsorption from Gas Mixtures. *AICHE J.* 26(1), 76
- 92 Cochran, T. W., Kabel, R. L., & Danner, R. P. (1985). Vacancy solution theory of adsorption using Flory-Huggins activity coefficient equations. *AICHE journal*, 31(2), 268-277.
- 93 Schöllner, R.; Franke, T.; Mahn, P. O.; Kluge, G. (1993): Experimental Determination and Mathematical Modeling of Single and Binary Mixture Isotherms. *Chem. Technik* 45(6), 453
- 94 Polanyi, M. (1963). The potential theory of adsorption. *Science*, 141(3585), 1010-1013.
- 95 Song, X., Wang, L. A., Li, Y., Zeng, Y., Zhan, X., & Gong, J. (2018). Application of adsorption potential theory in prediction of CO₂ and CH₄ adsorption on carbon molecular sieves. *Adsorption Science & Technology*, 36(9-10), 1669-1686.
- 96 Dubinin, M. M. (1989). Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Pure and Applied Chemistry*, 61(11), 1841-1843.
- 97 Chai, L., Wu, S., & Niu, Y. (2017). Study on Coal Adsorbing Supercritical Methane Based on Adsorption Potential Theory. *Safety in Coal Mines*, 1, 006.
- 98 Dubinin, M. M., & Radushkevich, L. V. (1947). Evaluation of microporous materials with a new isotherm. In *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* (Vol. 55, pp. 331-334).
- 99 Song, X., Lü, X., Shen, Y., Guo, S., & Guan, Y. (2018). A modified supercritical Dubinin–Radushkevich model for the accurate estimation of high pressure methane adsorption on shales. *International Journal of Coal Geology*, 193, 1-15.
- 100 Stoeckli, F., López-Ramón, M. V., & Moreno-Castilla, C. (2001). Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions, by activated carbons, described by the Dubinin–Astakhov equation. *Langmuir*, 17(11), 3301-3306.
- 101 Schöllner, R.; Franke, T.; Mahn, P. O.; Kluge, G. (1993): Experimental Determination and Mathematical Modeling of Single and Binary Mixture Isotherms. *Chem. Technik* 45(6), 453
- 102 Kim, D. J.; Shim, W. G.; Moon, H. (2001): Adsorption Equilibrium of Solvent Vapors on Activated Carbons. *Korean J. Chem. Eng.* 18(4), 518
- 103 Yu, J. W., & Neretnieks, I. (1990). Single-component and multicomponent adsorption equilibria on activated carbon of methylcyclohexane, toluene, and isobutyl methyl ketone. *Industrial & engineering chemistry research*, 29(2), 220-231.

- 104 Neitsch, M., Heschel, W., & Suckow, M. (2001). Water vapor adsorption by activated carbon: a modification to the isotherm model of Do and Do. *Carbon*, 39(9), 1437-1438.
- 105 Stoeckli, F.; Jakubov, T.; Lavanchy, A. (1994): Water Adsorption in Active Carbons Described by the Dubinin-Astakhov Equation. *J. Chem. Soc., Faraday Transactions* 90(5), 783
- 106 Liu, X., & Zhang, L. (2015). Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies. *Powder Technology*, 277, 112-119.
- 107 Baerns, M., Behr, A., Brehm, A., Gmehling, J., Hofmann, H., & Onken, U. (2013). *Technische chemie*. John Wiley & Sons.
- 108 Dwivedi, A. D., Dubey, S. P., Hokkanen, S., Fallah, R. N., & Sillanpää, M. (2014). Recovery of gold from aqueous solutions by taurine modified cellulose: an adsorptive–reduction pathway. *Chemical Engineering Journal*, 255, 97-106.
- 109 Tsotsas, E., & Martin, H. (1987). Thermal conductivity of packed beds: a review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 22(1), 19-37.
- 110 Shulga, Y. M., Baskakov, S. A., Baskakova, Y. V., Volfkovich, Y. M., Shulga, N. Y., Skryleva, E. A., ... & Sosenkin, V. E. (2015). Supercapacitors with graphene oxide separators and reduced graphite oxide electrodes. *Journal of Power Sources*, 279, 722-730.
- 111 Iriel, A., Bruneel, S. P., Schenone, N., & Cirelli, A. F. (2018). The removal of fluoride from aqueous solution by a lateritic soil adsorption: Kinetic and equilibrium studies. *Ecotoxicology and environmental safety*, 149, 166-172.
- 112 Reddy, Y. S., Magdalane, C. M., Kaviyarasu, K., Mola, G. T., Kennedy, J., & Maaza, M. (2018). Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of acid blue 9 and Safranin O from aqueous solutions by MgO decked FLG coated Fuller's earth. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 123, 43-51.
- 113 Mohanta, D., & Ahmaruzzaman, M. (2018). Bio-inspired adsorption of arsenite and fluoride from aqueous solutions using activated carbon@ SnO₂ nanocomposites: isotherms, kinetics, thermodynamics, cost estimation and regeneration studies. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(1), 356-366.
- 114 Khalili, M. S., Zare, K., Moradi, O., & Sillanpää, M. (2018). Preparation and characterization of MWCNT–COOH–cellulose–MgO NP nanocomposite as adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions: isotherm, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 1-19.
- 115 El-Said, G. F., El-Sadaawy, M. M., & Aly-Eldeen, M. A. (2018). Adsorption isotherms and kinetic studies for the defluoridation from aqueous solution using eco-

- friendly raw marine green algae, *Ulva lactuca*. Environmental monitoring and assessment, 190(1), 14.
- 116 Gnielinski, V. (1982) Berechnung des Wärme- und Stoffaustausches in durchströmten Schüttungen. In : Verfahrenstechnik 16, S. 36-39
- 118 Mears, D. E., & Hansford, R. C. (1967). The stoichiometry for hydrogen titration of oxygen on supported platinum. *Journal of Catalysis*, 9(2), 125-134.
- 119 Reid, R. C; Prausnitz, J. M.; Polling, B. E. (1987): *The Properties of Gases and Liquids*. Vierte Auflage. Mc. Graw-Hill, Inc.
- 120 Hibi, Y., & Kashihara, A. (2018). Estimation of Knudsen diffusion coefficients from tracer experiments conducted with a binary gas system and a porous medium. *Journal of contaminant hydrology*, 210, 65-80.
- 121 Nakasaka, Y., Kanda, T., Shimizu, K. I., Kon, K., Shibata, G., & Masuda, T. (2018). Micropore diffusivities of NO and NH₃ in Cu-ZSM-5 and their effect on NH₃-SCR. *Catalysis Today*.
- 122 Sitta, C. E. (2018). *Struktur und Dynamik weicher Materie: Von zweidimensionalen Flüssigkristallen zu makromolekularer Diffusion durch Gele* (Doctoral dissertation).
- 123 Schimpf, U. (1999). *Untersuchung des Gasaustausches und der Mikroturbulenz an der Meeresoberfläche mittels Thermographie* (Doctoral dissertation).
- 124 St, J. (1986). The Gouy—Chapman theory in combination with a modified langmuir isotherm as a theoretical model for ion-pair chromatography. *Journal of Chromatography A*, 356, 231-245
- 125 Chapman, S. (1918). V. On the kinetic theory of a gas. Part II.—A composite monatomic gas: diffusion, viscosity, and thermal conduction. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, 217(549-560), 115-197.
- 126 Caravella, A., Zito, P. F., Brunetti, A., Drioli, E., & Barbieri, G. (2016). A novel modelling approach to surface and Knudsen multicomponent diffusion through NaY zeolite membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 235, 87-99.
- 127 Kang, C., Jung, K., Lee, M., & Jang, G. (2018). Finite-element coupled analyses of the Reynolds and Hagen–Poiseuille equations to calculate pressure and flow of fluid dynamic bearings with a recirculation channel. *Tribology International*, 128, 52-64.
- 128 Chen, L., Feng, H., Xie, Z., & Sun, F. (2014). “Disc-point” mass transfer Constructal optimizations with Darcy and Hagen–Poiseuille flows in porous media. *Applied Mathematical Modelling*, 38(4), 1288-1299.

- 129 Ghasemzadeh, K., Tilebon, S. M. S., & Basile, A. (2017). Silica membranes application for hydrogen separation. In *Current trends and future developments on (Bio-) membranes* (pp. 243-264). Elsevier.
- 130 Gnielinski, V. (1978): Gleichungen zur Berechnung des Wärme- und Stoffaustausches in durchströmten ruhenden Kugelschüttungen bei mittleren und großen Pecletzahlen. In: *Verfahrenstechnik* 12, S. 363-366
- 131 Satterfield, C. N. (1991): *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. 2. Auflage. New York: McGraw-Hill
- 132 Treybal, R. E. (1980): *Mass Transfer Operations*. McGraw-Hill
- 133 Wohlfahrt, K. (1982): The Design of Catalysis Pellets. In: *Chem. Eng. Sci* 37 S. 283-290
- 134 Startseite des Umweltbundesamtes (2017), Almany Federal Çevre Ajansı Yıllık Raporu. (Erişim Tarihi: 15.12.2018). https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/384/bilder/dateien/2_abb_luftqualitaet-in-ballungsraeumen_2018-09-12.pdf
- 135 İstanbul Büyükşehir Belediyesi, Çevre Koruma Müdürlüğü Raporu (Erişim Tarihi: 15.12.2018). <https://cevrekoruma.ibb.gov.tr/Dokumanlar/hava/limitdegerler.pdf>
- 136 Zhao, L., Duan, J., Yang, S., Li, X., Liu, Q., & Martyniuk, C. J. (2018). Cu promoted hydrotalcite-based NiAl mixed oxides in adsorption and oxidation of SO₂ reaction: Experimental and Theoretical Study. *Separation and Purification Technology*.
- 137 Avensys Solutions, Process & Environmental Monitoring (Erişim Tarihi: 15.12.2018). http://www.avensysolutions.com/data_AS/File/Solutions/ESA/AC31M_Data_Sheet.pdf
- 138 Dreisbach, F.; Reza Seif, A. H.; Lösch, H. W. (2002): Messmethoden für Gasphasen-Adsorptionsgleichgewichte. *Chem. Ing. Tech.* 74 (10), 1353
- 139 University of Duisburg –Essen AİF Forschungsbericht 2006.
- 140 Beutekamp, S., & Harting, P. (2002). Experimental determination and analysis of high pressure adsorption data of pure gases and gas mixtures. *Adsorption*, 8(4), 255-269.
- 141 Singh, V. K., & Kumar, E. A. (2016). Measurement and analysis of adsorption isotherms of CO₂ on activated carbon. *Applied Thermal Engineering*, 97, 77-86.

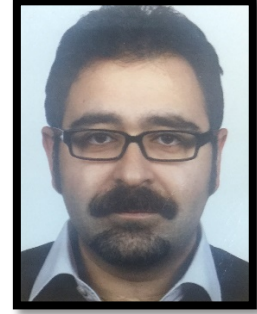
- 142 Wolf, W., & Spiess, W. E. (2017). Critical evaluation of methods to determine moisture sorption isotherms. In *Water activity* (pp. 215-233). Routledge.
- 143 Bergaya, F., & Vayer, M. (1997). CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied clay science*, 12(3), 275-280.
- 144 Jacobson, J., Frenz, J., & Horváth, C. (1984). Measurement of adsorption isotherms by liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 316, 53-68.
- 145 Kipling, J. J. (2017). *Adsorption from Solutions of Non-electrolytes*. Academic Press.
- 146 Scholl, S., Kajsziika, H., & Mersmann, A. (1993). Adsorption and desorption kinetics in activated carbon. *Gas separation & purification*, 7(4), 207-212.
- 147 Houlleberghs, M., Hoffmann, A., Dom, D., Kirschhock, C. E., Taulelle, F., Martens, J. A., & Breynaert, E. (2017). Absolute Quantification of Water in Microporous Solids with 1H Magic Angle Spinning NMR and Standard Addition. *Analytical chemistry*, 89(13), 6940-6943
- 148 Bartó, E., Felinger, A., & Jandera, P. (2017). Investigation of the temperature dependence of water adsorption on silica-based stationary phases in hydrophilic interaction liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1489, 143-148.
- 149 Sievers, W.; Schweighart, P.; Mersmann, A. (1991): Mehrkomponenten-Adsorptionsgleichgewichte – Messtechnik und Rechenmodelle. *Forsch.-J. Verfahrenstech.* (3), 2
- 150 Shiue, A., Hu, S. C., Chang, S. M., Ko, T. Y., Hsieh, A., & Chan, A. (2017). Adsorption kinetics and breakthrough of carbon dioxide for the chemical modified activated carbon filter used in the building. *Sustainability*, 9(9), 1533.
- 151 Mohan N., Kannan G.K., Upendra S., Subha R., Kumar N.S. Breakthrough of toluene vapours in granular activated carbon filled packed bed reactor. *Journal of hazardous materials*, 2009, 168(2), 777-781
- 152 Pei J., Zhang J.S., Determination of adsorption isotherm and diffusion coefficient of toluene on activated carbon at low concentrations. *Building and Environment*, 2012
- 153 Hu S.C., Chang A., Shiue A., Lin T., Liao S.D., Adsorption characteristics and kinetics of organic airborne contamination for the chemical filters used in the fan-filter unit (FFU) of a cleanroom. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 75, 87-96
- 154 Shiue A., Kang Y.H., Hu S.C., Jou G.T., Lin C.H., Hu M.C., Lin S.I. Vapor adsorption characteristics of toluene in an activated carbon adsorbent-loaded nonwoven fabric media for chemical filters applied to cleanrooms. *Building and Environment*, 2010, 45(10), 2123-2131.

- 155 Das D., Gaur V., Verma N, Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber. *Carbon*, 2004, 42(14), 2949-2962.
- 156 Cal M.P., Rood M.J., Larson S.M., Removal of VOCs from humidified gas streams using activated carbon cloth. *Gas Separation & Purification*, 1996, 10(2), 117-121.
- 157 Pei J., Zhang J.S., Determination of adsorption isotherm and diffusion coefficient of toluene on activated carbon at low concentrations. *Building and Environment*, 2012, 48, 66-76.
- 158 Owen M.K., VanOsdell D.W., Jaffe L.B., Sparks L.E., Effect of relative humidity on gaseous air cleaner media performance: Toluene adsorption by activated carbon (No. PB--98-151772/XAB). Research Triangle Inst., Research Triangle Park, NC (United States); Environmental Protection Agency, Air Pollution Prevention and Control Div., Research Triangle Park, NC (United States); Research Triangle Inst., Durham, NC (United States), 1998.
- 159 Martinez de Yuso A., Izquierdo M.T., Valenciano R., Rubio B. Toluene and n-hexane adsorption and recovery behavior on activated carbons derived from almond shell wastes. *Fuel Processing Technology*, 2013, 110, 1-7.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÖRGÜLÜ Adnan
 Uyuşu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 04.06.1978, Düsseldorf
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 363 65 92
 e-mail : adnan.goerguelue@siemens.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora	İskenderun Teknik Üniversitesi / Makina Mühendisliği	2019
Yüksek lisans	Universität Duisburg-Essen / Makina Mühendisliği	2008
Lisans	Universität Duisburg Essen/Makine Mühendisliği	2004
Lise	Ankara Atatürk Lisesi	1998

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2018-Halen	SIEMENS AG	Ortadoğu Bölge Direktörü
2015-2018	SIEMENS AG.	Bölge Satış Müdürü
2012-2015	SIEMENS AG	Türkiye Rafineri Satış Müdürü
2010-2012	SIEMENS AG	Compressor Teknik Proje Müdürü
2008-2010	SIEMENS AG	Buhar Türbin Teknik Proje Müdürü

Yabancı Dil

İngilizce, Almanca

Yayınlar

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

Görgülü A., Yağlı H., Koç Y., Koç A., Baltacıoğlu E. (2019). Activated Carbon Adsorption Behaviour of Toluene at Different Temperatures and Relative Humidity. Environment Protection Engineering. 45(1):1-23.

Yağlı H., Koç Y., Koç A., Görgülü A., Tandıroğlu A. (2016). Parametric optimization and exergetic analysis comparison of subcritical and supercritical organic Rankine cycle (ORC) for biogas fuelled combined heat and power (CHP) engine exhaust gas waste heat. Energy, 111, 923-932.

Görgülü, A., Koç, Y., Yağlı, H., & Koç, A. Adsorption of Nitrogen Dioxide (NO₂) for Different Gas Concentrations, Temperatures and Relative Humidities by using Activated Carbon Filter: An Experimental Study. International Journal of Advanced Engineering Research and Science, 5(11).

Hobiler

Seyahat etmek, Kitap okumak, Yürüyüş yapmak

DİZİN

A

adsorban · 2, 8, 22, 23, 26, 34,
36, 38, 41, 46, 56
adsorbsiyon · 2, 3, 8, 53, 54, 59,
61, 65, 68
adsorpsiyon · iv, 2, 3, 4, 5, 7, 8,
25, 29, 34, 56, 59, 61, 63, 64,
65
Alkol · 10, 11
Alüminyum · 16
Azot · xv, 2, 6, 12, 13, 14, 22

B

Benzaldehit · 11
Benzil · 11
Benzoik · 11
BET · 31, 32

C

CMS · xv, 19, 20, 21
CO₂ · xv, 1, 7, 19, 28, 29, 30, 40,
44

D

Desorpsiyon · 27, 33

Dubinin-Astakhov · 31, 43
Dubinin-Radushkevich · 31, 42,
43

F

Fenil · 10
Fowler-Guggenheim · 38
Freundlich · xv, 28, 29, 30, 31

G

Gibbs · 28, 34, 35, 38

H

Harkins-Jura · 35, 36
Henry · xv, 27, 28, 30, 36, 39, 43,
44
Hill-de-Boer · 37, 38

K

Karbon · xiv, xv, 10, 16, 17, 19,
20, 22
Katalizör · 1

M

Metan · xv, 10, 22

N

N₂ · 1, 6, 51
Nitrojen · 6, 8
nörotoksik · 2, 11

O

Oksidasyon · 10

S

SO₂ · xv, 1, 8, 13

T

tolüen · iv, xiv, xv, 1, 2, 3, 5, 10,
12, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59,
60, 61, 62, 63, 64
Tolüen · 10, 11, 12, 53, 63, 64
Toth · 30, 31

V

VOC · xv, 1, 3, 5
Volmer · 36, 37, 38



TEKNOVERSİTE



teknoversite **AYRICALIĞINDASINIZ**

İSTE

