

Üzüm Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Bakır Gideriminde Kullanılması

Cihan Güngör

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

EKİM 2010

Preparation of Activated Carbon From Grape Bagasse and Using For Copper
Removal

Cihan Güngör

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

October 2010

Üzüm Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Bakır Gideriminde Kullanılması

Cihan Güngör

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Termodinamik ve Temel İşlemler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hakan DEMİRAL

Ekim 2010

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Cihan Güngör'ün YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Üzüm Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Bakır Gideriminde Kullanılması ” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Hakan DEMİRAL

İkinci Danışman : -----

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hakan DEMİRAL

Üye : Prof. Dr. O. Sermet KABASAKAL

Üye : Doç. Dr. Sait YORGUN

Üye : Yrd. Doç. Dr. İlknur DEMİRAL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erdal UĞUZDOĞAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada; üzüm küspesinin fosforik asit ile kimyasal aktivasyonu sonucu aktif karbon üretilmiştir. Emdirme oranı (1:1, 2:1, 3:1, 5:1) ve karbonizasyon sıcaklığı (400, 500, 600°C) gibi süreç değişkenlerinin üretilen aktif karbonun gözenek hacmi, BET yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve gözenek boyut dağılımı gibi dokusal özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. En yüksek yüzey alanına sahip (1455 m²/g) aktif karbon, 400 °C ve 5:1 emdirme oranında üretilmiştir. Üretilen aktif karbonlar çözültiden bakır gideriminde kullanılmış, çeşitli koşullar altında (pH, sıcaklık, adsorban dozu, temas süresi, bakır derişimleri) adsorpsiyon özellikleri incelenmiş ve adsorpsiyon süreci için en uygun şartlar belirlenmiştir.

Çalışmada adsorpsiyon kinetiği ve izoterm parametreleri incelenmiştir. Bakır adsorpsiyon kinetiği sözde ikinci merteye eşitliğine ve denge izotermi Langmuir eşitliğine uymaktadır. Adsorpsiyon mekanizmasının açıkça değerlendirilmesi için parçacık içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Sözde II. mertebeden hız ifadesinin korelasyon katsayısı ile karşılaştırıldığında parçacık içi difüzyon modelinin ana hız kontrol basamağı olmadığını söyleyebiliriz.

Bu çalışma, üzüm küspesinin H₃PO₄ ile aktivasyonunun özellikle mikro gözenekli aktif karbon üretimi için uygun olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Üzüm küspesi, kimyasal aktivasyon, aktif karbon, karakterizasyon, adsorpsiyon

SUMMARY

In this study, activated carbon was prepared from grape bagasse by chemical activation with H_3PO_4 . The effects of process variables such as carbonization temperature (400, 500, 600 °C) and impregnation ratio (1:1, 2:1, 3:1, 5:1) on the pore volume, BET surface area, average pore size and pore size distribution of the prepared activated carbons were investigated. Specific surface area of the activated carbon was maximum (about 1455 m^2/g) at 400 °C and at an impregnation ratio of 5:1. The resulting activated carbon was used for removal of copper from aqueous solution and the adsorption properties have been investigated under various conditions (pH, temperature, adsorbent dosage, contact time, copper concentrations) and optimum conditions for the adsorption have been determined. Adsorption kinetics and isotherms were also examined in the study. Copper adsorption kinetics was in agreement with the pseudo second order equation and equilibrium isotherms were in agreement with Langmuir equation.

To evaluate the adsorption mechanism clearly, the intraparticle diffusion model is used in the experiments. The intraparticle diffusion model results show that the intraparticle diffusion is not the only rate controlling step.

This study showed that the H_3PO_4 activation of grape bagasse was suitable for the preparation of activated carbon which is essentially microporous.

Keywords: Grape bagasse, chemical activation, activated carbon, characterization, adsorption

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarımda, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım Yrd. Doç. Dr. Hakan DEMİRAL'a,

Deneylerimin gerçekleştirilmesi sırasında bana her türlü yardımda bulunan arkadaşım Ezel BAYRAKTAR'a,

Bölümümüzün tüm öğretim üye ve yardımcılarına,

Öğrenimim boyunca maddi manevi yardımlarını esirgemeyen sevgili aileme,
en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER**Sayfa**

ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. AKTİF KARBON.....	3
2.1.Aktif karbonun tarihçesi.....	4
2.2.Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler.....	7
2.3.Aktif karbon üretimi.....	8
2.3.1.Hammadde seçimi.....	9
2.3.2.Hammaddeyi boyutlandırma ve kurutma.....	10
2.3.3.Karbonizasyon.....	10
2.3.4.Aktivasyon.....	12
2.3.4.1.Fiziksel aktivasyon.....	12
2.3.4.2.Kimyasal aktivasyon.....	14
2.4.Aktif karbonun özellikleri.....	18
2.4.1.Fiziksel özellikleri.....	18
2.4.1.1.Yüzey alanı.....	18
2.4.1.2.Gözeneklilik.....	18
2.4.2.Kimyasal özellikleri.....	20
2.5.Aktif karbon türleri.....	22
2.6.Aktif karbon kullanım alanları.....	22
2.6.1.Sıva faz uygulamaları.....	23
2.6.2.Gaz faz uygulamaları.....	25

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.7. Aktif karbon tüketimi.....	27
2.8. Aktif karbonun rejenerasyonu.....	27
3. ADSORBSİYON.....	29
3.1. Fiziksel adsorbsiyon.....	29
3.2. Kimyasal adsorbsiyon.....	29
3.3. Adsorbsiyon izotermi.....	30
3.3.1. Gaz adsorbsiyon izotermi.....	31
3.3.2. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermi.....	34
3.4. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri.....	35
3.4.1. Langmuir izotermi.....	35
3.4.2. Freundlich modeli.....	38
3.4.3. BET (Branuer-Emmet-Teller) izotermi.....	39
3.4.4. Temkin izotermi.....	39
3.5. Adsorpsiyon Kinetiği.....	40
3.5.1. Sözde I. mertebeden tepkime hız eşitliği (Lagergren eşitliği).....	41
3.5.2. Sözde II. mertebeden tepkime hız eşitliği (Ho eşitliği).....	41
3.5.3. Parçacık içi difüzyon modeli.....	42
4. ÜZÜM.....	43
4.1. Üzüm Hakkında Genel Bilgi.....	43
4.2. Üzüm Üretimi, İthalatı ve İhracatı.....	43
4.3. Üzüm Posası.....	46
5. FOSFORİK ASİTLE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	47
6. MATERYAL VE METOT.....	50
6.1. Malzemenin Temini ve Hazırlanması.....	50
6.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	50
6.3. Üzüm Küşpesinin Aktifleştirilmesi.....	51

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

6.4. Üzüm Küspesinin Karbonizasyonu.....	51
6.5. Aktif Karbonların Karakterizasyonu.....	52
6.6. Aktif Karbon ile Bakır Adsorpsiyonu Çalışmaları.....	53
6.6.1. Bakır çözeltilisinin hazırlanması ve analizi.....	53
6.6.2. Başlangıç pH'ının bakır adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	53
6.6.3. Kinetik.....	54
6.6.4. Başlangıç bakır derişiminin ve sıcaklığın bakır adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	54
6.6.5. Adsorban dozunun bakır adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	54
7. AKTİF KARBON ÜRETİM VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARINDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	55
7.1. H ₃ PO ₄ Kullanılarak Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu.....	55
7.1.1. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	55
7.1.2. Fiziksel özellikler.....	58
7.1.3. Gözenek boyut dağılımı.....	60
7.2. Aktif karbonun elementel analiz sonuçları.....	66
7.3. SEM (Scanning Electron Microscope) Görüntüleri.....	66
8. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARINDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	69
8.1. Başlangıç pH'ının Bakır Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	69
8.2. Adsorpsiyon Kinetiği.....	70
8.2.1. Sözde I. mertebeden hız ifadesi.....	70
8.2.2. Sözde II. mertebeden hız ifadesi.....	71
8.2.3. Parçacık içi difüzyon modeli.....	72
8.3. Başlangıç bakır derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi.....	73
8.4. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi.....	74
8.4.1. Langmuir izotermi.....	74
8.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	76

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
8.4.3. Temkin adsorpsiyon izotermi.....	77
8.5. Aktif karbon miktarının adsorbsiyona etkisi.....	78
9. SONUÇLAR.....	80
10.KAYNAKLAR.....	83

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Fiziksel aktivasyon akım şeması.....	12
2.2. Kimyasal aktivasyon akım şeması.....	16
2.3. Aktif karbon üretiminin genel görünüşü.....	17
2.4. Aktif karbonda bulunan gözenekler.....	19
2.5. Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar.....	21
2.6. Aktif karbonla çözücü geri kazanımı.....	26
2.7. Aktif karbon rejenerasyon yöntemleri.....	28
3.1. IUPAC sınıflandırmasına göre gaz adsorpsiyon izotermi.....	32
7.1. Farklı sıcaklıklarda 1/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi.....	55
7.2. Farklı sıcaklıklarda 2/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi.....	56
7.3. Farklı sıcaklıklarda 3/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi.....	56
7.4. Farklı sıcaklıklarda 5/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi.....	57
7.5. 400 °C sıcaklıkta ve 1/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.....	60
7.6. 500 °C sıcaklıkta ve 1/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.....	61
7.7. 400 °C sıcaklıkta ve 2/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.....	61
7.8. 500 °C sıcaklıkta ve 2/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.....	62

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.9. 600 °C sıcaklıkta ve 2/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.....	62
7.10. 400 °C sıcaklıkta ve 3/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.....	63
7.11. 500 °C sıcaklıkta ve 3/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.....	63
7.12. 600 °C sıcaklıkta ve 3/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.....	64
7.13. 400 °C sıcaklıkta ve 5/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.....	64
7.14. 500 °C sıcaklıkta ve 5/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.....	65
7.15. 600 °C sıcaklıkta ve 5/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.....	65
7.16. Üzüm Küspesinin SEM görüntüsü.....	67
7.17. H ₃ PO ₄ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların SEM görüntüsü (Emdirme oranı: 1/1, aktivasyon sıcaklığı:400 °C).....	67
7.18. H ₃ PO ₄ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların SEM görüntüsü (Emdirme oranı: 5/1, aktivasyon sıcaklığı:400 °C).....	68
8.1. Bakır adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi.....	69
8.2. Bakır adsorbsiyonuna ilişkin sözde birinci mertebeden kinetik modeli.....	70
8.3. Bakır adsorbsiyonuna ilişkin sözde ikinci mertebeden kinetik modeli.....	71
8.4. Bakır adsorbsiyonuna ilişkin parçacık içi difüzyon kinetik modeli.....	72
8.5. Başlangıç bakır derişiminin adsorbsiyon hızı üzerine etkisi.....	74

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
8.6. Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon İzotermi.....	75
8.7. Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon İzotermi.....	76
8.8. Temkin adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon İzotermi.....	77
8.9. Adsorban miktarına karşı dengede adsorblanan bakır derişimleri.....	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Aktif karbonun tarihi süreci.....	4
Çizelge 2.2. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler.....	7
Çizelge 2.3. Aktif karbon üretiminde tercih edilen hammaddelerin kullanım oranları.....	7
Çizelge 2.4. Kimyasal aktivasyonda kullanılan hammaddeler	15
Çizelge 2.5. Aktif karbonların ülkelere göre kullanım alanları.....	27
Çizelge 3.1. Boyutsuz ayırma sabiti (R_L) değerleri ile izoterm tipleri arasındaki ilişki.....	37
Çizelge 4.1. Türkiye’de yıllara göre üzüm üretimi.....	43
Çizelge 4.2. Dünya kuru üzüm üretiminde önemli ülkeler	44
Çizelge 4.3. Önemli ülkeler itibariyle kuru üzüm ihracatımız.....	46
Çizelge 5.1. Fosforik asitle yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar.....	49
Çizelge 6.1. Üzüm Küspesinin Analiz Sonuçları	50
Çizelge 6.2. Üzüm Küspesinin Karbonizasyon Sonuçları	52
Çizelge 7.1. H_3PO_4 kullanılarak elde edilen aktif karbonların fiziksel özellikleri.....	58
Çizelge 7.2. H_3PO_4 kullanılarak elde edilen aktif karbonların mikrogözenek yüzdeleri.....	59
Çizelge 7.3. 3/1 emdirme oranı ve 400 °C aktivasyon sıcaklığında elde edilen aktif karbonun elementel analiz sonuçları.....	66
Çizelge 8.1. Bakır adsorbsiyonuna ait kinetik model sabitleri.....	73
Çizelge 8.2. Hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri.....	78

1. GİRİŞ

Aktif karbonlar çok çeşitli hammaddelerden hazırlanabilirler. Aktif karbon üretiminde en çok kullanılan hammaddeler kömür, odun ve hindistan cevizi kabuğu olup bunlardan hazırlanan aktif karbonlar sıvı ve gaz fazda bulunan bazı organik ve inorganik bileşiklerin uzaklaştırılması işleminde kullanılmaktadır. Son yıllarda hindistancevizi lifi özünden (Namasivayam and Kavitha, 2002), kayısı çekirdeğinden (Ekici, 2007), hevea brasiliensis ağacının tohumundan (Hameed and Daud, 2008) ve bambu ağacı (Hameed et.al, 2007) gibi ürünlerden aktif karbon üretimi gerçekleştirilmektedir. Üretilen aktif karbonlar suların arıtılmasında, atık sulardan ağır metal gideriminde, koku gideriminde, boyar madde gideriminde sıkça kullanılmaktadır (Patrick, 1995).

Aktif karbon üretiminde fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki yöntem vardır. Fiziksel aktivasyon yönteminden önce hammaddenin havasız ortamda 400-500 °C de karbonizasyonu gerçekleşir. Bu esnada uçucu maddeler uzaklaşır. Bu işlemde sonra su buharı ve CO₂ gibi gazlarla 800-1000 °C de aktifleştirme yapılır. Sonuç olarak yüzeydeki karbonlar gazlaşıp ortamdan uzaklaşırken, bazıları ise tepkimeye girmeden kalır. Böylece çok gözenekli bir yapı oluşmuş olur (Crittenden, 1998).

Kimyasal aktifleştirme yönteminde H₃PO₄, H₂SO₄, ZnCl₂, MgCl₂ gibi kimyasal maddeler kullanılır. Kimyasal madde, hammadde ile karıştırılarak katının içine emdirilmesi sağlanır sonra N₂ gazı altında 400-900 °C sıcaklık aralığında karbonize edilir. Kimyasal madde karbon yüzeyinden distile suyla yıkanarak giderilir. Kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonların gözenekleri fiziksel aktivasyonla elde edilen aktif karbonlardan daha büyüktür (Tekir, 2006).

Bu çalışmada üzüm posasından kimyasal aktivasyon yöntemi ile H₃PO₄ kullanılarak aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Farklı emdirme oranları ve aktivasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların yüzey alanı, gözenek hacimleri, gözenek boyut dağılımları belirlenmiş ve SEM fotoğrafları çekilmiştir.

Üretilen aktif karbonlar sulu çözeltilerden adsorpsiyon ile bakır gideriminde kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında pH, temas süresi, sıcaklık ve aktif karbon miktarı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

2. AKTİF KARBON

Büyük kristal ve amorf yapıda olan aktif karbon, oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanları tanımlamak için kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbon, gözenekli madde olarak bilinir ve geniş özgül yüzey alanına sahiptir. Bu yüzden sıvı ve gaz fazda bulunan tehlikeli bileşenlerin ortamdan uzaklaştırılmasında sıkça kullanılmaktadır.

Aktif karbonlar, kömür ve selülozik maddeler gibi çeşitli materyallerden hazırlanırlar. Aktif karbonların hazırlanması için tarımsal ürünlerden çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu tarımsal artıklardan aktif karbon üretimi oldukça ekonomiktir (Köseoğlu, 2005).

Aktif karbonlar yüksek yüzey alanı ve yeterli gözenek dağılımına sahip olduklarından birçok uygulamada adsorban olarak kullanılmaktadırlar. Aktif karbonların gözeneklilik yapısına bağlı olarak adsorplama özellikleri artar. Aktif karbonların adsorplama kapasitesini kimyasal yapısı da etkiler. Aktif karbonlar iki tip safsızlık içermektedir. Bunlardan ilki aktif karbona kimyasal bağlanmış olan elementlerdir. Başlangıç maddelerinden türeyen ve tamamlanmamış karbonizasyon sonucu olarak aktif karbonun yapısında kalan veya aktivasyon esnasında yüzeye kimyasal bağlanan oksijen ve hidrojen bu safsızlıklardandır. İkincisi ise ürünün organik kısmı olmayan, inorganik bileşenler içeren kül kısmıdır (Guo and Rockstraw, 2006).

Aktif karbonun tanecik boyutlarının dağılımı önemlidir. Adsorplama kapasitesi tanecik boyutu ile ters orantılıdır. Yani küçük tanecikler daha yüksek adsorplama kapasitesine sahiptir (Köseoğlu, 2005).

IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre üçe ayırmıştır (Patrick, 1995). Bunlar;

- 1) Makro gözenekler ($r > 500 \text{ \AA}$)
- 2) Mezo gözenekler ($20 < r < 500 \text{ \AA}$)
- 3) Mikro gözenekler ($r < 20 \text{ \AA}$)

2.1. Aktif Karbonun Tarihçesi

Endüstriyel ihtiyaçlar aktif karbonun sentez teknolojisinin gelişmesine önderlik etmiş olup, tarihi çok eski yıllara dayanmaktadır. Aktif karbonun tarihi süreci Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Aktif karbonun tarihi süreci (Patrick, 1995)

Tarih	Önemli Gelişmeler
M.Ö. 1550	Odun kömürünün tıp alanındaki uygulamalarında önerilmesi konusunda ilk yazılı kayıt Mısır papirüsleridir. Burada odun charı, çürümekte olan yaralardan ve intestinal (bağırsak) bölgeden buharlaşan kokuların adsorbe edilmesinde kullanılmıştır.
M.Ö. 460	Hipokrat ve Pliny, odun charını tedavi amacıyla, epilepsi, chlorosis ve anthrax gibi hastalıkları da içine alan geniş bir yelpazede kullanmışlardır.
M.Ö. 450	Yakın zamanda bulunan Portekiz nakliyat gemilerinin enkazlarında, o dönemde içme sularını, içerisinde odun charı bulunan varillerde depoladıkları bulundu. Bu pratik uygulama, 18. yy' a kadar, uzun deniz yolculuklarında suyun korunması için yaygın şekilde kullanıldı. Aynı döneme ait Hint dokümanlarında içme sularının saflaştırılmasında, kum ve odun charı kullandıkları tespit edildi.
M.S. 157	Claudius Galen, hem bitki hem de hayvan orijinli karbonların, hastalık tedavisinde kullanımları üzerine 500 tıbbi uygulama bildirmiştir.
M.S. 1773	Scheele tarafından spesifik absorban karbon tozları bildirildi. Scheele, farklı kaynaklardan türettiği karbonları kullanarak, adsorbe ettiği çeşitli gazların hacimlerini ölçtü.
M.S. 1785	Lowitz, odun charının medikal uygulamalardaki kokuları absorbe etme yeteneğinden yola çıkarak, organik kimyasalların büyük bölümünün odun kömürü tarafından absorbe edilebileceğini bildirdi. Buna ek olarak, partiküler ve sulu çözeltilerin renk gideriminde, odun charının etkisizliği konusunda çalıştı. Bu çalışma sıvı fazda odun kömürünün absorbtif tozlarıyla gerçekleştirilen ilk sistematik çalışmadır.

M.S. 1793	Kehl, mide ülserlerinden buharlaşan gazın kontrolünde charların kullanımı konusunu gündeme getirdi ve hayvansal dokulardan hazırlanan karbonu çözeltilerdeki rengin uzaklaştırılmasında kullandı.
M.S. 1794	Bir İngiliz şeker rafinerisi, şeker şurubunun renginin giderilmesinde odun charını başarıyla kullandı ama karbonu hazırlama tekniğini gizli tuttu.
M.S. 1805	Gruillon, şurupların renk giderimi için, yıkanmış odun kömürünü ilk kez büyük ölçekli bir şeker rafinerisinde kullandı.
M.S. 1805– 1808	Delessert odun charını, şeker pancarı sıvısının renk gideriminde başarıyla uyguladı. Bu, Fransa'daki şekerpancarı endüstrisinin gelişimine direkt olarak etki etti. 1808' de Avrupa'daki tüm şeker rafinerileri, renk giderici olarak odun charı kullandı.
M.S. 1811	Figuiet odun charı ile kemik charını kıyasladı ve kemik charının daha yüksek renk giderme kapasitesine sahip olduğunu buldu. Rafine şeker endüstrisinde, odun charının yerini kemik charının alması uzun sürmedi. Isıyla elde edilen kemik charını üretme metotları geliştirildi ve çok kısa bir süre sonra çok daha kolay rejenere edilebilen granüler kemik charı geliştirildi.
M.S. 1815	Bu tarihte, rafine şeker endüstrisinin çoğu, renk giderici olarak granüler kemik charı kullandı.
M.S. 1817	Joseph de Cavailon kemik charın kullanılan rejenerasyonun patentini aldı. Ancak bu çok başarılı bir metot değildi.
M.S. 1822	Bussy, karbonun renk giderme özelliği üzerine, kaynak materyalinin doğası ve son ürünün parçacık büyüklüğü ile adsorbatif özelliklerini inceledi. Çok yüksek sıcaklık veya çok uzun sürede gerçekleştirilen karbonizasyonun, adsorbatif özelliğini azalttığını ve porozitenin önemli bir özellik olduğunu söyledi. Ancak bu faktörü nasıl ölçeceğini bulamadı.
M.S. 1841	Schatten, üretirken ısıtma öncesinde kemik charlarını HCl ile yıkadı. Bu karbon üzerinde adsorbe olan mineral tuzların etkin şekilde uzaklaşmasını sağladı. Almanya' da kemik charlarının üretilmesi ve rejenerasyonu için, ilk sürekli sistem dikey fırın sürecini buldu.
M.S. 1854	Stenhouse, Londra kanalizasyonu vantilasyonunda, kötü koku ve gazların uzaklaştırılmasında karbon filtreleri başarıyla uyguladı.

M.S. 1862	Lipscombe suyun saflaştırılması için bir karbon hazırladı
M.S. 1865	Hunter Hindistan cevizi kabuklarında mükemmel gaz adsorbans özelliği olan karbonlar türetti.
M.S. 1868	Wanser ve Swindells kağıt hamuru atığını fosfatla ısıttılar. O dönemde mühendislik alanında yaşanan sıkıntılardan bulgularını ticari olarak geliştirememelerine rağmen, günümüzdeki uygulamalarda hala açıkladıkları bilgilerden yararlanılmaktadır.
M.S. 1881	Kayser, karbonların gazları tutması olayını tanımlarken, ilk kez “adsorpsiyon” terimini kullandı.
M.S. 1911	Avusturya’da Fanto Works tarafından, ticari olarak satışa sürülen ilk endüstriyel aktif karbon “Eponit” üretildi. Odundan eponit üretiminde Von Ostrejko’nun yaklaşımından yararlandı. Eponit rafine şeker endüstrisinde renk giderici olarak kullanıldı. O zamana kadar aktif karbon kullanıcıları ya patent dâhilinde ya da kendi gizli formüllerine dayanarak aktif karbon üretiyorlardı.
M.S. 1913	Wunsch, eponit ve çinko klorür karışımını ısıtarak, reaktif edilmiş materyalin renk giderme kapasitesinin büyük ölçüde arttığını bulmuştur. Bazı durumlarda buhar ve CO ₂ ile kombine olarak, çinko klorür süreci uzun yıllar kullanılmıştır. Kimyasal aktifleştirici olarak fosforik asit kullanılarak aktif karbon özellikleri büyük ölçüde artmıştır.
M.S. 1914– 1918	1. Dünya Savaşı sırasında, savaş alanlarında zehirli gazların kullanılması ile, gaz maskelerinde kullanılacak uygun adsorban karbonun sentezine ve fazla üretimine imkân veren sentezler önem kazandı. Çinko klorürle aktifleştirilmiş odun kırıntıları kullanılarak granüler karbonlar geliştirildi. Bunlar, adsorbatif ve fiziksel özellikleri kontrol edilerek üretilen ilk ticari karbonlardı. ABD’de bir grup araştırmacı, gaz maskelerinde kullanılması için üretilen karbonları inceleyerek, Hindistan cevizi kabuklarından elde edilen aktif karbonun özelliklerinin, diğerlerinden elde edilenlerin özellikleriyle kıyaslandığında çok daha iyi olduğunu buldular.

2.2. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Aktif karbon üretiminde kullanılacak hammaddeler, aktif karbon kullanılması amaçlanan alana, sürecin yapısına, adsorplanması istenen maddenin özelliklerine ve maliyete göre seçilmektedir. Aktif karbon üretiminde kullanılan değişik hammaddeler Çizelge 2.2' de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler (Köseoğlu, 2005)

Mısır koçanı ve mısır sapı	Kömür	Mısır şekeri
Hindistan cevizi kabuğu	Odun	Petrol
Pirinç kabuğu	Balık	Turba
Fındık kabuğu	Grafit	Tahıl
Çiğit kabuğu	İçki imalathanesi atığı	Linyit
Meyve özü atığı	Kösele atığı	Kemik
Testere talaşı	Deniz yosunu	Kan
Kahve çekirdeği	Şeker kamışı	Melas
Meyve çekirdeği	Karbonhidrat	
Lignin	Kauçuk atığı	

Endüstride kullanılan aktif karbonların üretiminde tercih edilen hammaddeler ve bunların yüzde kullanımı ise Çizelge 2.3' de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Aktif karbon üretiminde tercih edilen hammaddelerin kullanım oranları (Patrick, 1995).

Hammadde	% Kullanımı
Odun	35
Kömür	25
Linyit	14
Hindistan Cevizi Kabuğu	10
Turba	10

2.3. Aktif Karbon Üretimi

Odun, fındık kabuğu, meyve çekirdekleri gibi doğal hammaddelerin yanı sıra, polimer bazlı sentetik hammaddeler gibi karbon içeren tüm maddeler aktif karbon üretiminde kullanılabilir (Ullmann,1986). Başlangıç malzemesinin seçimi, kolay elde edilebilmesine, ucuzluğuna ve safiyetine bağlıdır. Yeterli miktarda karbon içeren, kolay elde edilebilen ve düşük maliyete sahip hemen her madde, aktif karbon hammaddesi olarak kullanılabilir. Kullanılacak olan hammaddenin kolay aktive edilebilmesi için aşağıdaki kriterleri sağlaması gerekmektedir (Kirk-Othmer, 1971):

- Üretilen aktif karbon veriminin iyi olması,
- İnorganik madde içeriğinin düşük olması,
- Maliyetinin düşük ve kolay elde edilebilir olması,
- Depolama sürecinde bozulmaması,

Aktif karbon üretiminde, karbon içermeyen kısımların bünyeden uzaklaştırılması sırasında karbon içeren malzemenin de bir kısmı okside olarak uzaklaşmaktadır. Bu işlem sonucu yeni bağlar oluşur ve yüksek miktarda gözenek içeren yapı elde edilir. Günümüzdeki üretim yöntemlerinde yabancı maddelerin uzaklaştırılması, karbonizasyon ve bölgesel oksidasyonlar yeterli kalmamakta, sonuç ürün eldesi için diğer aktivasyon işlemlerine de gerek duyulmaktadır (Ullmann, 1986).

Genel olarak üretim süreci aşağıdaki adımları içermektedir:

- Hammadde seçimi ve hammaddenin boyutlandırılması,
- Bünyedeki fazla suyun uzaklaştırılması (dehidratasyon, kurutma),
- Organik maddelerin elementel karbona dönüşümü, karbon olmayan taneciklerin uzaklaştırılması (karbonizasyon),
- Aktivasyon yöntemleri kullanılarak gözeneklerin genişletilmesi ve yüzey fonksiyonel gruplarının iyileştirilmesi.

2.3.1. Hammadde Seçimi

Aktif karbon, karbon içeriği yüksek ve kül içeriği düşük olan birçok hammaddeden üretilebilir. Ticari üretimde en çok kullanılan maddeler; odun (~%33), kömür (~%42), turba (~%10) ve hindistan cevizi kabuğudur. Son yıllarda aktif karbon fiyatlarındaki sürekli düşüşün nedeni diğer ucuz ve bol bulunan lignoselülozik maddelerin de üretimde kullanılmaya başlanmasıdır (Guo, 2006). Özellikle bazı tarımsal yan ürünler veya atıklar da aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Örneğin, badem kabuğu, ceviz kabuğu, antep fıstığı kabuğu, kestane kabuğu, yer fıstığı kabuğu, kiraz çekirdeği, zeytin çekirdeği, kayısı çekirdeği, hurma çekirdeği, şeftali çekirdeği, buğday samanı, çeltik kabuğu, yulaf kabuğu gibi maddelerden aktif karbon üretilebilmektedir. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammadde, aktif karbonun kimyasal ve fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkiler.

Örneğin, mısır koçanı ve yulaf kabuğundan üretilen aktif karbonlar karşılaştırıldığında önemli farklılıklar gözlemlenmiştir. Su buharı kullanılarak yapılan fiziksel aktivasyon sonucunda yulaf kabuklarının char verimi, mısır koçanına göre daha düşük çıkmıştır ve yulaf kabuklarından üretilen aktif karbonun yüzey alanı ($625 \text{ m}^2/\text{g}$), mısır koçanından üretilen aktif karbonun yüzey alanının ($311 \text{ m}^2/\text{g}$) yaklaşık iki katıdır. Ceviz kabuğu ve zeytin çekirdeğinin KOH kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyonu sonucunda, ceviz kabuğundan üretilen aktif karbonun çoğunlukla makro gözeneklerden oluşan homojen bir gözenek boyut dağılımına, zeytin çekirdeğinden üretilen aktif karbonun ise her boyuttan gözenek ihtiva eden heterojen bir gözenek boyut dağılımına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Literatürde, üretim yöntemini sabit tutarak değişik hammaddelerden aktif karbonlar üretilip, bunların fiziksel ve kimyasal özelliklerini karşılaştırmaya yönelik birçok çalışma bulunmaktadır. Tüm bu çalışmalar kullanılan hammaddenin aktif karbonun verimini, yüzey alanını, gözenek boyut dağılımını ve hatta gözenek şeklini önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. (Vural, 2007)

2.3.2. Hammaddeyi Boyutlandırma ve Kurutma

Biyokütle, aktif karbon üretiminde kullanılmadan önce genellikle kurutulur. Nemini uzaklaştırmak biyokütlenin bozulmasını önler. Özellikle odun kurutulmazsa, damarlarında bulunan bitki özsuğu içindeki çözünebilir maddelerden dolayı fermantasyona uğrayabilir, ayrıca mantar da oluşabilir, bu da odunun yapısında zamanla değişimler olmasına neden olur.

Isıl işlemlerde hammaddenin tanecik boyutu süreç hızını etkileyen önemli bir parametredir. Isıl işleme sokulan hammaddenin tanecik boyutundaki artış taneciğın içinde sıcaklık gradyenlerinin oluşmasına neden olabilir. Böylece verilen zaman diliminde merkezdeki sıcaklığın yüzeydeki sıcaklığa göre daha düşük olduğu kabul edilir. Bu durum da katı ürün veriminin artmasına ve sıvı gaz veriminin azalmasına neden olur. Fakat 5 mm'nin altındaki tanecik boyutlarında ısı aktarımı sınırlamasına neden olabilecek sıcaklık gradyenleri oluşmaz (Vural, 2007).

2.3.3. Karbonizasyon

Karbonizasyon, karbonca zengin maddelerin inert bir atmosferde kuru kuruya ısıtılması ile yapılan bir işlemdir. Bu işlem sonucunda karbonca daha zengin ve genel olarak birkaç m²/g yüzey alanına sahip katı bir atık kalır. Elde edilen karbonca zengin yapıya aktivasyon adı verilen ikinci bir işlem uygulanır (Holat, 1992).

Karbonizasyon sırasında çıkılan son sıcaklık ürün yapısını etkilemektedir. Karbonizasyon sıcaklığı 600 °C'ye kadar olan işlemlere düşük sıcaklık karbonizasyonu, 900 °C'ye kadar olan işlemlere orta sıcaklık karbonizasyonu ve 900 °C'den yüksek sıcaklıkta olan işlemlere yüksek sıcaklık karbonizasyonu denir (Aksu, 1993).

Biyokütle karbonizasyonunda temel tepkime, suyun aşağıdaki gibi karbo-hidrat bileşğinden ayrılması ile ilerler :



Karbonizasyonun ana ürünü “char” olarak adlandırılan, karbon içeriği yüksek katıdır. Uygulamada yukarıdaki tepkime başka tepkimelerle gerçekleştiği için verim çok yüksek olmaz. Gerçekleşen tepkimelerin en önemlisi 2.2 denkleminde gösterilen tepkimedir.



Bu tepkime piroliz gazının ana bileşenlerinin ve oldukça yüksek sıcaklıklarda üretilen çeşitli bileşenlerin oluşumunu sağlar. Diğer ikincil tepkimeler ise aşağıda verilmiştir :



Yan tepkimeler ısıl bozunum gaz ürününü oluşturur. Katı ürün (char), odundan elde edildiğinde odun kömürü adını almaktadır.

Karbonizasyon katı ürünü, yakıt olarak, metalürjik amaçlarla ve kimya endüstrisinde kullanılmaktadır. Bütün kullanım alanları için önemli olan özellikler; kül içeriği, uçucu madde içeriği, gözeneklilik, yüzey alanı, ısıl değer, sertlik ve öğütülebilirlik olarak sıralanabilir.

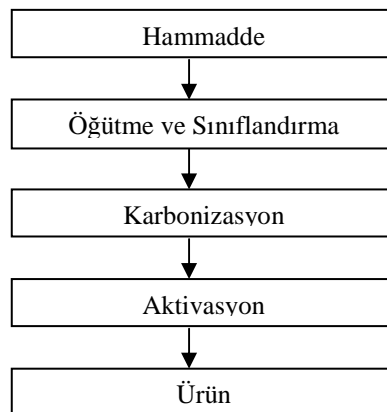
Karbonizasyon kimya endüstrisinde en çok aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır. Fiziksel aktivasyonda karbonizasyon işlemi aktivasyondan önce, kimyasal aktivasyonda ise aktivasyonla beraber gerçekleşir (Özyurtkan, 2006).

2.3.4. Aktivasyon

2.3.4.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin ısı bozunması (karbonizasyonu) ve karbonize yapının aktivasyonu olmak üzere iki kademedir oluşur. Karbonizasyon esnasında oksijen ve hidrojenin temel maddeden uzaklaştırılmasıyla gözenekli bir yapıya sahip karbon iskeleti üretilmiş olur. Aktivasyon esnasında ise kömürleşmiş malzemenin oksidan bir ortamda işlem görmesi sonucunda karbonun yanmasıyla ortaya çıkan uçucu maddelerin oksijenle birleşerek ortamdan uzaklaşması, böylelikle de gözenek hacmi ve yüzey alanının büyük oranda artması sağlanmaktadır. Karbonizasyon ve aktivasyonda genellikle doğrudan ısıtılmalı döner ve çok bölmeli fırınlar, bununla beraber akışkan yatak da kullanılmaktadır (Kirk-Othmer, 1971).

Karbonizasyon işlemi inert atmosfer kullanılarak genellikle 600-650°C'de gerçekleştirilir. Karbonizasyon işlemi her ne kadar pratik uygulamalar için tek başına yeterli olmasa da gözenekleşmede artışa sebep olmaktadır. Bu aşamada karbonun gözenek yapısı ve özellikleri büyük ölçüde başlangıç maddesine bağlı olmaktadır (Ullmann, 1986).



Şekil 2.1. Fiziksel aktivasyon akım şeması (Akikol, 2005).

Karbonun 850-950°C arasında kızgın buhar, CO₂ veya ikisinin karışımının bulunduğu bir ortamda aktivasyonu gözenekli bir yapının gelişimine yardımcı olmaktadır. Bu esnada kendiliğinden aynı anda meydana gelen tepkimelerin bir kısmı aşağıda verilmiştir:



Oluşan bu tepkimeler endotermik karakterlidir. Bu nedenle karbon parçacıkları aktive edici gazlarla yoğun olarak temas ettirilmelidir. İşlem tepkime sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir, aksi halde ısı enerjisi zor elde edilir. 800°C'nin altında tepkime hızı azalır ve aktivasyon süreci durur. Isı desteği, aktivasyon sırasında açığa çıkan gazların yanması ile sağlanır (Akikol, 2005).



Aktivasyon gazlarının rejenerasyon etkisi dolayısıyla, aktivasyonun gerçekleştiği fırınların uygun noktalarından sistem içerisine hava veya oksijen girişi yapılır. Böylece tepkime sırasında açığa çıkan CO ve H₂'nin reaktör içerisinde kendi kendine yanması sağlanır. CO ve H₂'nin aktivasyon hızını düşürmede önemli etkileri vardır. Su buharı ve CO₂ kullanılarak yapılan aktivasyonda tepkime mekanizması, bu gazların önce karbon tarafından adsorpsiyonu, sonra da belirleyici adım olan yüzey oksidasyonu ile karakterize edilir (Kirk-Othmer, 1971).



Bu tepkimelerde C(O), yüzeye adsorbe edilen oksijeni göstermektedir. CO ve H₂'nin yavaşlatılmış hareketi, C(CO) ve C(H) yüzey bileşiklerinin oluşmasına bağlanabilir. Özellikle C(H) yüzey kompleksi, C(O) yüzey kompleksinden daha

kararlıdır. Bu şekilde oksijen adsorplayabilecek aktif kısımlar hidrojen tarafından engellenmiş olur (Kirk-Othmer,1971).

Tek başına oksijen veya hava aktivasyon gazı için uygun değildir, ancak su buharı veya inert gaz karışımında az miktarda oksijenin bulunması, oldukça geniş gözenekli aktif karbon elde edilmesini sağlar. Aktivasyon şartlarında oksijenin karbonla tepkimesi, CO₂'nin karbonla tepkimesine oranla 100 kez daha hızlıdır.

Potasyum içeren hammaddeler, aktivasyon oluşturmaksızın kontrolsüz yanma ile çok hızlı olarak oksijenle tepkimeye girerler. Bu sebeple hammadde yapısında potasyum tuzlarının varlığı ile tepkime hızı daha da artar. Karbon yüzeyinde karbonil (CO)_x ve karboksil (COO)⁻ gruplarının varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini belirlemekte ve katalizör görevi yapmaları sebebiyle de adsorpsiyon özelliklerini önemli oranda etkilemektedirler (Akikol, 2005).

2.3.4.2. Kimyasal aktivasyon

Geniş aktif yüzeyli ve büyük gözenek hacimli aktif karbon elde etmenin diğer bir yolu da kimyasal aktivasyon işlemidir. Uygulanan kimyasal aktivasyon yöntemleri değişiklik göstermekle birlikte, kimyasal aktivasyon, uygun boyuttaki başlangıç maddesi ile kimyasal bir maddenin 500-1000°C arasında bir sıcaklıkta tepkimeye girmesi ile gerçekleştirilebileceği gibi, belirli bir sıcaklıkta karbonize edilmiş başlangıç maddesinin bir kimyasal madde ile tepkimesi sonucu da gerçekleştirilebilir. Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 2.4'te verilmiştir (Ullmann, 1986).

Fiziksel aktivasyona oranla, kimyasal aktivasyon daha basit bir yöntem olup daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Ürün veriminin yüksek olması, daha geniş gözenek yapısı eldesi ve aktivasyonda kullanılan kimyasal madde olarak kullanılan çinko klorür (ZnCl₂) ve fosforik asitin (H₃PO₄) geri kazanılabilmesi yöntemin önemli avantajlarından (Akikol, 2005).

1970'lerden beri kimyasal aktivasyonda kullanılan en yaygın kimyasal aktivasyon çinko klorür ile yapılan süreçtir. Bu süreç İtalya'da (Ceca), Japonya'da (Takeda Kimya Endüstrisi) ve Çek Cumhuriyeti'nde kullanılmaktadır (Ullmann, 1986). Çinko klorür, başlangıç maddesine sulu çözelti halinde eklenir ve düşük bir sıcaklıkta karıştırma işlemine tabi tutulur. Karışım kurutulur ve döner fırında 600-700°C'de ısıtılır. Ürün, asit ve su ile yıkanıp çinko tuzları geri alınır. Bazı durumlarda, daha ince gözenekler elde etmek için kimyasal aktivasyonu takiben fiziksel aktivasyon uygulanabilmektedir (Kirk-Othmer, 1971).

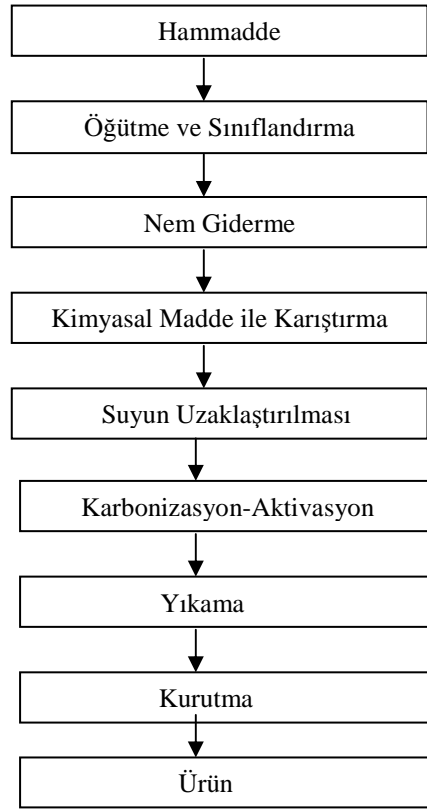
Sürecin ekonomikliği büyük oranda çinko klorürün geri dönüşüm verimine bağlıdır. McCabe raporuna göre çinko klorür geri dönüşüm yüzdesi %80-85 olarak bildirilmiştir. Bununla birlikte aktifleştirici kimyasalın geri kazanımının maliyeti yüksektir (Patrick, 1995).

Çizelge 2.4'te kimyasal aktivasyonda kullanılan hammaddeler gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Kimyasal aktivasyonda kullanılan hammaddeler (Ullmann, 1986)

Borik asit	Demir klorür
Kalsiyum hidroksit	Potasyum permanganat
Kalsiyum klorür	Potasyum karbonat
Kalsiyum fosfat	Potasyum hidroksit
Dolomit	Potasyum tiyosiyaniür
Kükürt	Klor
Siyanitler	Mangan klorür
Fosforik asit	Mangan dioksit
Sülfürik asit	Nitrik asit
Kükürt dioksit	Sodyum klorür
Çinko klorür	Sodyum fosfat
Mangan sülfat	Sodyum sülfat

Kimyasal aktivasyon akım şeması Şekil 2.2’de verilmiştir.

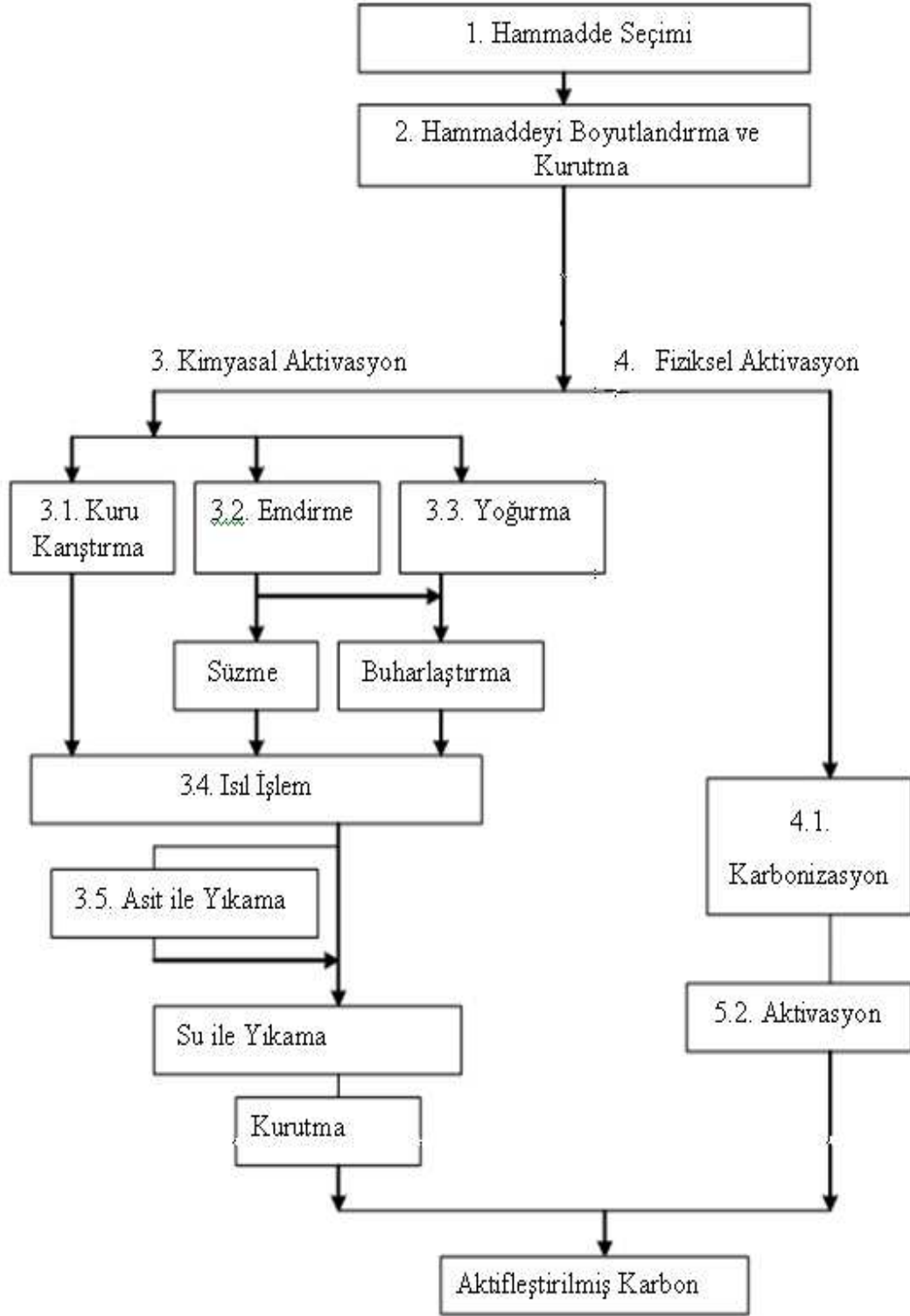


Şekil 2.2 Kimyasal aktivasyon akım şeması (Akikol, 2005).

Fosforik asitle aktivasyon son yıllarda popüler olmaya başlamıştır. Fosforik asidin geri kazanımı da bunu desteklemektedir. Fosforik asit sürecinde aktivasyon sıcaklığı 400-500°C civarındadır ve uçucu kayıpları düşüktür. Fosforik asit çok basamaklı ekstraksiyon yoluyla yüksek konsantrasyonlarda geri dönüştürülebilir .

Başlangıç maddesinin alüminyum klorür, demir klorür veya çinko klorür gibi bir Lewis asidi ile aktive edilmesiyle kumaş, fiber ve köpük şeklinde aktif karbon eldesi mümkündür (Akikol, 2005).

Şekil 2.3.’te aktif karbonun üretim aşaması görülmektedir.



Şekil 2.3 Aktif karbon üretiminin akım şeması (Akikol, 2005).

2.4. Aktif Karbonun Özellikleri

2.4.1. Fiziksel özellikleri

2.4.1.1. Yüzey alanı

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği, yüzey alanı olup, aktif karbon karakterizasyonunda önemli bir parametredir. Aktif karbon yüzey alanı, BET (Branauer- Emmet- Teller) yöntemi ile belirlenir. BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntem olup, gazın, katı yüzeyinde oluşturduğu fiziksel olarak adsorbe olmuş mono tabaka prensibini esas alır. Malzemenin BET yöntemi ile analizi sonucu gözenek hacmi, gözenekliliği ve aktif yüzey alanı hakkında detaylı bilgi elde edilebilir (Gündüzoğlu, 2008).

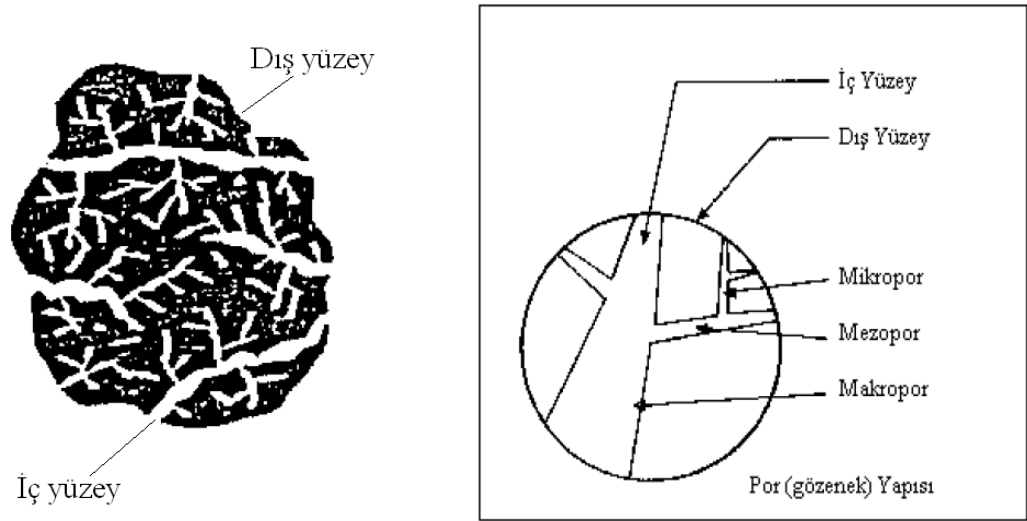
2.4.1.2. Gözeneklilik

Aktif karbonun diğer bir önemli özelliği gözenek yapısıdır. Aktif karbonun gözeneklerinin belirlenmesinde en fazla kullanılan yöntemler gaz adsorpsiyonu ve cıvalı porozimetredir. Aktif karbon oluşumu sırasında karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H₂O, CO₂, CH₄, CH₃OH gibi küçük moleküller uzaklaşmaktadır ve bu sırada çıkan küçük moleküllerin yerine mikro gözenekler oluşmaktadır. Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikro kanallar açarlar. Bu esnada çapraz bağlı selülozik ana yapı asla erimez .

Sıcaklık artışı ile selüloz yapısı karbon yapısına dönüştüğünden karbon olmayan atomların sistematik olarak uzaklaştırılmasıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitik yapıya dönüşür. Fakat bu süreç mükemmellikten uzaktır ve karbon yapısı ilk şekillendiğinde birçok hata içermektedir. Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir ve bu yüzden paralelliği yoktur. Bundan dolayı aktif karbon yapısı hala modellenememiştir.

Aktif karbonda gözenek boyutu aralığı moleküler boyuttan büyük granüllerde nm boyutuna kadar değişebilmektedir. Mikro gözenekler (2 nm) aktif karbonların daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına katkıda bulunmakta, gazlar ve yaygın kullanılan çözücüler gibi küçük boyutlu moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Bu sayede bir gaz karışımından küçük molekülü gaz fraksiyonunu seçimli olarak filtre etmek mümkündür.

Şekil 2.4.'te aktif karbonda bulunan gözenekler hakkında bilgi verilmiştir.



Şekil 2.4. Aktif karbonda bulunan gözenekler (Dertli, 2004)

Mezo gözenekler (2-50 nm) renkli moleküller gibi daha geniş moleküllerin adsorplanması için önemlidir ve aktif karbon yapısında büyük oranda bulunmaktadır. Makro gözeneklerin (>50 nm) adsorpsiyon için önemsiz olduğu düşünülür. Makro gözeneklerin asıl görevleri adsorplanan moleküllerin geçişini sağlayan ana yollar olarak hizmet etmektir (Akikol, 2005).

Aktif karbonun diğer önemli özellikleri gözenek hacmi, yoğunluğu, aşınma dayanımı, sertlik ve tane boyut dağılımıdır. Adsorpsiyon hızı tane boyutuyla ters orantılıdır. Ancak, tane boyutunun küçülmesi kolon uygulamalarında basınç düşüşüne

neden olmaktadır. Öte yandan pellet veya granüllerin belirli bir kırılma dayanımına sahip olmaları gerekmektedir (Ullmann, 1986).

2.4.2. Kimyasal özellikleri

Aktif karbonun kimyasal yapısı, X-ışını analizi ile incelendiğinde grafit yapılı küçük kristallerden oluştuğu gözlemlenmiştir. Ancak, karbonun grafit yapısındaki tipik üst üste olan tabakalar yoktur. Yapıdaki kristaller, 0,7-1,1 nm kalınlığında ve 2-2,25 nm genişliğindedir. Bu yapı, grafitte gözlenen yapıdan oldukça küçüktür. Kristaller arasındaki boşluklar, amorf yapıdaki karbonlar tarafından doldurulmaktadır. Amorf yapıdaki karbon atomları, diğer atomlarla ve özellikle oksijen atomlarıyla 3 boyutlu bağlar kurmuş haldedir. Aktif karbon yapısı içerisinde karbon atomlarının düzensiz dizilişi, çok sayıda çatlak ve yarıkla parçalanmış durumdadır. Bu parçalanmalar genellikle silindirik şekilli gözeneklerin oluşumunu sağlar. Aktif karbon bünyesinde bulunan büyük miktardaki mikrogözenekler, aktif karbona çok geniş bir yüzey alanı sağlar ki bu da adsorpsiyon özelliklerinin temelini oluşturur.

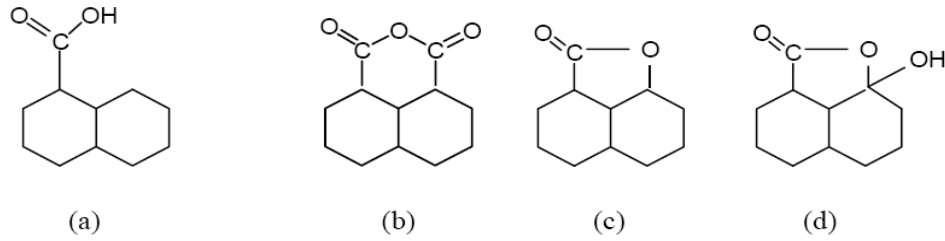
Aktif karbon içerisindeki basit grafitik kristallerin köşe ve uçlarında bulunabilecek yüzey grupları, kimyasal yapının organik bölümünü oluşturur. Yüzey gruplarına kimyasal olarak bağlı hidrojen ve oksijen varlığının, aktif karbonun özelliklerine etkisi vardır. Hava ile teması durumunda karbon, oksijen ile bir bağ yapar. Hammaddede bulunan oksijen ve hidrojen, basit kristal yapı düzeninde önemli rol oynar. Hammadde yapısından bağımsız olarak sıcaklık ve aktivasyon süresinin mikro yapı üzerine etkisi vardır. Karbonizasyon ve aktivasyon süresince, yüksek sıcaklıklarda büyük bir C/H oranı sağlanır (Nevskaia et al., 2000; Hayashi et al., 2000).

Aktif karbon yapısında bulunabilecek hetero atomların varlığı ise bir başka kargaşa durumunu teşkil eder. Karbon kökenli maddelerde bulunan hidrojen, oksijen ve diğer hetero atomlar, karbonlarla bağlar oluşturur. Bu atomlar, karbon atomlarını çevreleyen kuvvetli valansları tam olarak dolduramayacağı için, kristal yapının uçlarına ve köşelerine bağlanırlar. Eğer kristal kafes içerisindeki karbon atomlarının hatalı bir

yerleşimi söz konusu ise, bu atomlar enerjilerini azaltmak için oksijen, hidrojen ve diğer atomlarla tepkimeye girerler. Yüksek enerjili karbon atomları, kendi valanslarını komşu basit bir kristale bağlanarak ya da karbonizasyon boyunca ısı bozunma ürünlerine bağlanarak doldururlar. Oluşan kompleks bileşikler, 4 farklı yüzey oksitleri formundadır (Pradhan and Sandle, 1999).

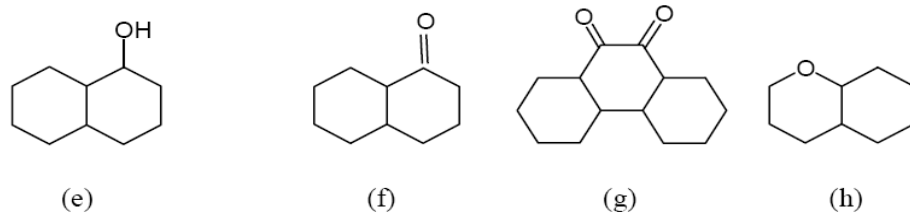
- Güçlü karboksilik gruplar
- Zayıf karboksilik gruplar
- Fenol grupları
- Karbonil grupları

Şekil 2.5.'te aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar gösterilmiştir.



a : karboksil grubu

b, c, d : lakton grupları



e : fenol grubu

f,g,h : kinon grupları

Şekil 2.5 Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar (Akikol, 2005).

Yapıdaki bu asidik oksitlerin ayrılması, alkali çözeltiler ile nötralizasyonla sağlanır. İnert gaz atmosferi ve vakum altında yapılan ısı işlem de bu grupların karbondan uzaklaştırılmasını sağlayabilir (Dertli, 2004).

Kullanılan başlangıç maddesine bağlı olarak aktif karbonlar %1-20 arasında mineral madde içerebilir. Aktif karbonda mineral madde içeriğini silikatlar, alüminatlar, eser miktardaki kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun, bakır ve vanadyum gibi inorganik maddeler oluşturmaktadır. Gazlardan ve çözeltilerden elektrolitlerin ve elektrolit olmayan bileşenlerin adsorpsiyonunda, aktif karbon yapısındaki mineral madde içeriği rol oynamaktadır. Yapıda bulunabilecek demir, kalsiyum ve diğer alkali bileşikler, su buharı ile yapılan aktivasyon sırasında katalizör görevi görmektedir. Sodyum ve potasyumun hidroksitleri ve karbonatlarının, dar ve uzun şekilli mikrogözeneklerin oluşumunu arttırdıkları; aynı zamanda bu toprak alkali bileşiklerin, metalik partiküllerin kanallaşması özellikleri ile mezogözenek oluşumunu zenginleştirdiği bilinmektedir (Addoun et al., 2002).

2.5. Aktif Karbon Türleri

Fiziksel veya kimyasal aktivasyonla uygun hammaddelerden üretilen aktif karbonlar toz, granüler ve pellet şeklinde hazırlanır. Toz aktif karbonlar, atık suların temizlenmesi işleminde sıkça kullanılırlar. Toz aktif karbonlar arıtılması istenen su içerisine yeteri miktarda katılarak istenmeyen kötü koku, tat ve rengin giderilmesini sağlar. Granüler ve pellet halindeki aktif karbonlar ise gazların saflaştırılmasında kullanılır. Ayrıca, granüler haldeki aktif karbonlar atık suların temizlenmesi işleminde de sıkça kullanılmaktadır. Granüler aktif karbonlar, 1. Dünya Savaşı'ndan sonra kullanılmaya başlanmıştır (Köseoğlu, 2005).

2.6. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbonların tarihin akışı içerisinde kullanım alanları genişleme göstermiştir. Son yıllarda sanayide aktif karbonlar en yaygın olarak renk giderme basamağında kullanılmaktadırlar. Birçok endüstri ürünlerini renklendirmek amacıyla, boya ve pigmentlerden yararlanılır. Atık sular içerisinde bulunan boyaların büyük bölümü toksik olmamakla beraber, sularda istenmeyen bir görüntüye neden olurlar. Özellikle tekstil atıklarında bu rengin giderilmesi çevresel problemlerin en aza

indirilmesi için önem arz etmektedir. Renkli atık sular su kaynaklarına ulaştıklarında, güneş ışığının suda yaşayan bitkiler üzerindeki fotosentetik aktivite etkisinin, azalmasına neden olurlar. Bu durum ortamda anaerobik şartların gelişimine neden olacağından, aerobik deniz canlılarının birçoğunun ölümüne neden olur. Arıtma faaliyetlerinde fizikokimyasal ve biyolojik yöntemlerden yararlanılmakla beraber bu faaliyetlerin uygulamasında bir takım zorluklar mevcuttur. Bu nedenle atık sularda, çözültide asılı duran katı parçacıkların, kokuların, organik maddelerin ve yağların uzaklaştırılmasında sıvı faz adsorpsiyonunun etkili olduğu bulunmuştur.

Tekstil endüstrisinin yanında aktif karbonlardan yararlanan bir diğer önemli endüstri de şeker endüstrisidir. Şeker üretiminde atık sularda bulunan ve kahve renkli bir polimer olan melanoidinin uzaklaştırılması işleminde de aktif karbondan yararlanılmaktadır (Köseoğlu, 2005).

Günümüzde yaygın şekilde kullanılan aktif karbonların kullanım alanları, genel olarak iki başlık altında sınıflandırılabilir. Bunlar;

- Sıvı faz uygulamaları
- Gaz faz uygulamaları

2.6.1. Sıvı faz uygulamaları

Aktif karbon, çözültülerden organik ve inorganik safsızlıkların giderilmesi dâhil birçok saflaştırma işleminde kullanım alanı bulmaktadır. Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar gaz faz uygulamalarında kullanılanlara göre farklılık göstermektedir. Bu türdeki aktif karbonlarda makro gözenek hacmi önemli oranda fazladır. Bu da sıvıların mezo ve mikro gözeneklere hızlı nüfuziyetini sağlamaktadır. Büyük gözenekler aynı zamanda büyük moleküllerin adsorpsiyonunu önemli oranda arttırmaktadır. Sıvı faz adsorpsiyonunda kullanılan aktif karbonlar granül, toz veya şekilli formlarda olabilmektedir. Granül veya şekilli aktif karbonlarda tanecik boyu 0,3-3,0 mm arasındadır (Ullmann, 1986). Sıvı faz uygulamaları için üretilen aktif karbonların %60'ı toz formundaki aktif karbonlardan oluşmaktadır (Kirk-Othmer, 1971).

Granül ve şekilli aktif karbonlar genellikle sıvının sabit bir yataktan geçirildiği sürekli sistemlerde kullanılmaktadır. Bileşikler, adsorpsiyon bölgesindeki karbon yatak tarafından adsorbe edilirler. Toz aktif karbonun en çok uygulama alanı bulunduğu alan karıştırma tanklarının kullanıldığı sistemlerdir. Kullanılan karbonun tipi, temas süresi ve karbon dozajı istenilen arıtma seviyesine göre değişim göstermektedir. Bu sistemlerde karbon, sistemden filtrasyon veya çökeltme yoluyla ortamdan uzaklaştırılır.

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların yaklaşık %24'ü içme suyu arıtma işlemlerinde kullanılmaktadır. Nehirler, ırmaklar, göller ve kuyular gibi içme suyu kaynaklarının çoğu bakteri, virüs, bozunmuş bitki örtüsü, halojenli maddeler ve uçucu organik bileşiklerle kirlenmiş durumdadır. Aktif karbon ile toksik maddelerin uzaklaştırılması, buna ilave olarak da sudaki kötü kokuların giderilmesi gibi önemli bir imkânı sağlamıştır (Ullmann, 1986).

Aktif karbonların %21'i şeker ve mısır şurubu saflaştırılmasında kullanılmaktadır. Şeker pancarı ve şeker kamışı suyundan elde edilen şeker liköründe renk giderme ve hoş olmayan tat ve koku, aktif karbonla uzaklaştırılmaktadır.

Yüksek kaliteye ulaşmak için kimyasal süreçlerde safsızlıkların uzaklaştırılması için aktif karbon kullanımı toplamın %8'i kadardır. Şap, soda külü ve potasyum hidroksit üretimi sırasında, çözüldüğü organik bileşikler uzaklaştırmak buna örnek olarak verilebilir.

Aktif karbonun metal ekstraktif endüstrisinde kullanımı, sıvı faz uygulamalarının % 4'ünü kapsamaktadır. Aktif karbon, altın-siyanür hidrometalurjisinde çözüldüğü bulunan altın komplekslerini yüzeyine adsorplayarak altının çözüldüğü kazanılmasını sağlar. Aktif karbon daha sonra desorpsiyon işlemine tabi tutulur. Burada altın, aktif karbon yüzeyinden çeşitli kimyasal maddeler; seyreltik NaCN, NaOH ve etanol kullanılarak tekrar çözüldüğü alınıp elektrolitik kazanıma gönderilir. Aktif karbon ise tekrar aktifleştirildikten sonra sürece geri döndürülür (Akikol, 2005).

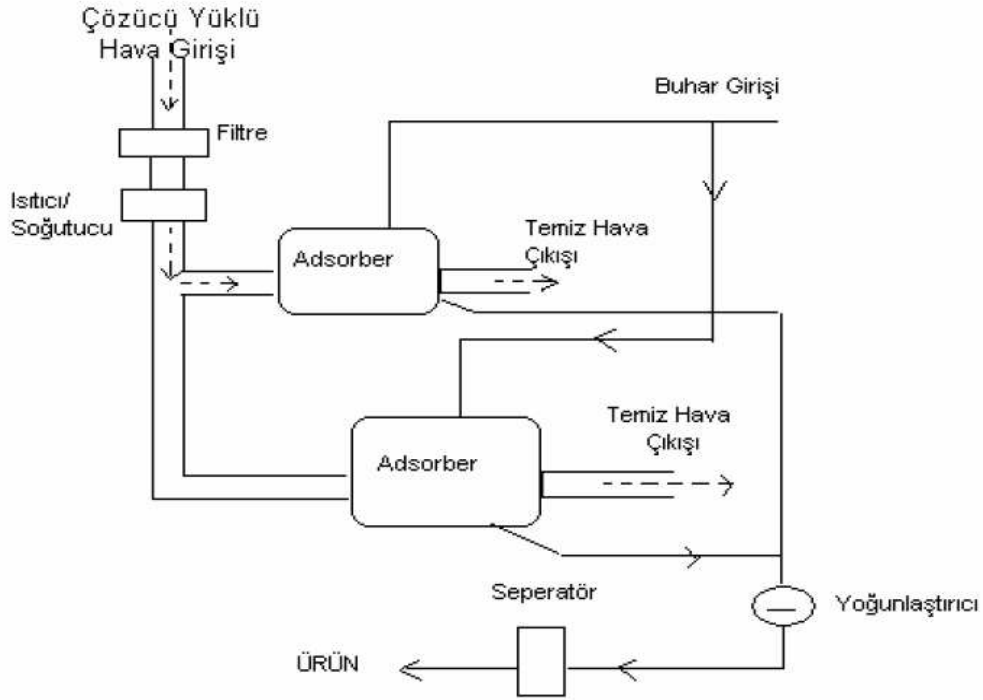
Yenilebilir yağın rafinasyonunda karşılaşılan problemlerin giderilmesinde aktif karbon özellikle kullanılmaktadır. Yenilebilir gıda maddesi haline gelmeden önce bitkisel ve hayvansal yağlar, aktif karbon kullanmak suretiyle organik ve inorganik bileşiklerden arındırılarak sadece safsızlıkların giderilmesine çalışılır, böylece ürünün başka değerlerine zarar verilmez. Hayvansal yağlardan kırmızı, mavi ve yeşil pigmentlerin uzaklaştırılmasında ağartma toprağı ve aktif karbon kullanılır. Bu iki adsorban kıyaslandığında; aktif karbon ağırlığının %70'i kadar pigment adsorplarken, ağartma toprağında bu oran %30 kadardır. Ancak aktif karbon ağartma toprağına kıyasla daha pahalı olduğundan, bu iki adsorbanın karışımı tercih edilmektedir. Aktif karbon daha önce de belirtildiğı gibi yalnızca renk gidermede değil, yağlarda koku veren maddelerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır (Patrick, 1995).

2.6.2. Gaz faz uygulamaları

Aktif karbonun endüstriyel alandaki önemli uygulamalarından biri çözücü geri kazanımıdır. Organik çözücülerin yüksek uçuculuk özellikleri, atmosfere doğrudan verildiğinde yangın, patlama ve sağlık problemleri gibi olumsuz sonuçlara yol açabilmektedir. Aktif karbonlar, adsorpsiyon ve sonrasında desorpsiyon ile çözücülerin geri kazanımı için etkin olarak kullanılmaktadır (Akikol, 2005).

Gaz faz uygulamalarında, sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlardan daha sağlam ve yüksek yoğunluğa sahip granül halde veya şekillendirilmiş aktif karbonlar kullanılmaktadır. Gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlarda bulunan küçük gözenekler, gazlar ve organik buharlar için seçicilik ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Gaz faz uygulamaları, toplam aktif karbon kullanımının % 20'sini oluşturmaktadır.

Şekil 2.6.'da Aktif karbonla çözücü geri kazanımı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Aktif karbonla çözücü geri kazanımı (Köseoğlu, 2005).

1. Dünya Savaşı sırasında, Almanlar'ın, klor gazı kullanmalarından dolayı koruyucu filtre olarak granül aktif karbon içeren gaz maskeleri üretilmiştir. Havadaki kirleticileri adsorplamak için de maksimum adsorplama kapasitesine sahip aktif karbon filtreler havalandırma ünitelerinde kullanılmaktadır. Aktif karbon aynı zamanda cilt üzerinden insan vücuduna nüfuz eden sinir gazlarına karşı da koruma sağlamaktadır. Bunun için hızlı ve etkin adsorpsiyona izin verecek şekilde ince veya fiberler şeklinde aktif karbon içeren koruyucu giysiler kullanılmaktadır.

Gaz ayırımı ve saflaştırılmasındaki diğer kullanım alanları ise; doğal gazdan propan ve diğer ağır bileşenlerin ayrılması, hidrojen, azot, helyum, amonyak, CO₂ ve CO gibi gazlardan safsızlıkların uzaklaştırılması olarak sıralanabilir (Kirk-Othmer, 1971).

2.7. Aktif Karbon Tüketimi

Aktif karbonun tüm formlarının dünya genelinde yıllık üretiminin 300.000-400.000 ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Toplam miktarın yaklaşık % 55'i toz, % 35'i granüler, % 10'u pellet formundadır. Toplam üretimin % 80'i sıvı faz uygulamalarında, % 20'si ise gaz faz uygulamalarında kullanılmaktadır (Patrick, 1995).

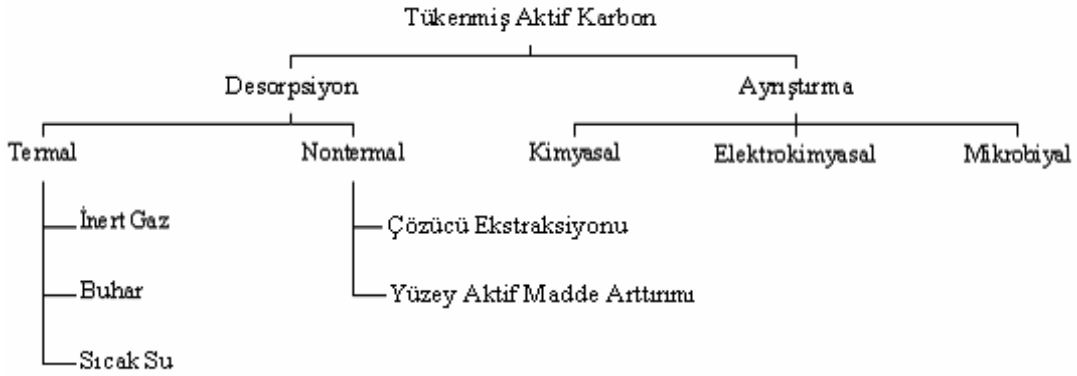
Aktif karbonların kullanım alanlarına göre çeşitli ülkelerdeki yüzde tüketimleri Çizelge 2.5'te verilmiştir:

Çizelge 2.5. Aktif karbonların ülkelere göre tüketim alanları(Köseoğlu, 2005)

Kullanım alanları	İngiltere %	Rusya %	Almanya %	Çin %	Japonya %	Diğerleri %	Toplam Tüketim (Ton)
Adsorpsiyon	66,1	17,7	3,0	3,8	4,2	5,2	134300
İyon değişimi	56,0	22,6	4,1	4,4	4,9	8,0	38517
Kromatografi	69,6	7,9	4,6	5,5	5,4	7,0	231130
Adsorban	51,1	26,2	3,7	5,1	7,1	6,8	16074
Gaz adsorpsiyonu	61,2	18,9	5,2	3,6	5,0	6,1	8473
Sıvı adsorpsiyonu	68,1	17,7	2,6	3,3	3,4	4,9	4835

2.8. Aktif Karbonun Rejenerasyonu

Aktif karbon, adsorplama yeteneğini kaybettiği anda tükenmiş olarak kabul edilir. Tükenmiş aktif karbonu tekrar kullanılabilir hale getirmek için çeşitli yöntemler kullanılır. Bu yöntemler Şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.7 Aktif karbon rejenerasyon yöntemleri (Köseoğlu, 2005).

Isıl yöntemde, tükenmiş aktif karbon reaktivasyon fırınına gönderilir. Bu işlem esnasında aktif karbon tarafından adsorplanan kirlilikler yanarak baca gazı içinde uzaklaşır. Çıkan baca gazlarının hava kirliliği yaratmamasına dikkat edilmelidir. Aktif karbon rejenere edilirken her defasında % 5-10'luk bir kayba uğrar. Aktif karbonun rejenerasyon ünitesinde nakli ve buradan kolonlara gönderilmesi hidrolik olarak gerçekleştirilir. Karbon çamurunu taşıyan boru sistemi, giderilen 1 kg karbon için 8 litre nakil suyu esasına göre tasarlanmalıdır. Borularda hızların 0,9-1,5 m/s olması istenmektedir. 0,9 m/s altındaki hızlarda çökme olacağı, 3 m/s üzerindeki hızlarda ise karbonun aşınacağı ve nakil borularının yıpranacağı belirtilmektedir. Aktif karbon rejenerasyon yöntemleri içinde en çok kullanılan yöntem bu yöntemdir (Köseoğlu, 2005).

3. ADSORPSİYON

Bir molekül katı bir yüzeye çarptığında, elastik veya elastik olmayan bir şekilde geri sekebilir, kimyasal tepkimeye girebilir veya adsorplanabilir. Katı bir yüzeye yaklaşan bir molekül, iki molekül arasındaki potansiyele benzeyen ve aynı sebeplerden meydana gelen, net bir çekim potansiyeli ile karşılaşır. Diğer taraftan, bir yüzey yakınındaki bir gaz molekülü tek bir molekül tarafından değil yakındaki pek çok diğer yüzey atomları tarafından da çekilir. Moleküller ve atomlar yüzeylere fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon şeklinde iki yolla tutunabilirler (Alberty and Silbey, 1992).

3.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir) (Sawyer and McCarty, 1978).

3.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir tepkimeden ileri gelir. Kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Adsorplanmış tabaka monomoleküler bir tabakadır.

Adsorpsiyon dengesi, büyük oranda kirleticinin çözünürlüğünden etkilenmektedir. Genel olarak çözünürlük ile adsorpsiyon kapasitesi arasında ters bir orantı vardır. Adsorpsiyondan önce, çözünen madde ile çözücü arasındaki bağların kırılması gerekir. Çözünürlüğün artması adsorpsiyon veriminin düşmesine sebep olur. Eğer adsorpsiyon hızı, tanecik içine difüzyon ile kontrol ediliyorsa, molekül boyutu organik maddelerin adsorpsiyonunu etkiler. Daha küçük moleküllerle tepkimeler daha

hızlı gerçekleşir ve gözenek difüzyonu daha hızlı olur. Bu yüzden küçük moleküller için adsorpsiyon daha hızlıdır.

Genel olarak iyi adsorplanabilen maddeler şu şekilde özetlenebilir (Köseoğlu, 2005);

- Düz zincirli olanlardan çok, dallanmış zincir şeklindekiler,
- Yüksek molekül ağırlıklı bileşikler,
- Çözünürlüğü az olan bileşikler,
- Yüksek konsantrasyondaki kirleticiler.

İyi adsorplanan organikler:

- Aromatik solventler (benzen, toluen),
- Klorlu aromatikler (klorobenzenler, kloronaftalin),
- Polinükleer aromatikler (asenaften, benzopirenler),
- Pestisitler ve herbisitler (DDT, aldrin, klordan, heptaklor),
- Yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonlar (boyalar, aminler, hümikler).

Kötü adsorplanan organikler:

- Alkoller,
- Düşük molekül ağırlıklı keton, asit ve aldehitler,
- Şeker ve nişasta,
- Düşük molekül ağırlıklı alifatikler

3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınçla, çözülden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir (Tekir, 2006).

3.3.1. Gaz adsorpsiyon izotermi

Bir katı, kapalı bir kaptaki, belirli herhangi bir basınçtaki bir gaza veya bir buhara maruz bırakılırsa, katı gazı adsorplamaya başlar ve katının ağırlığında bir artış olurken gazın basıncı da düşmeye başlar. Bir süre sonra basınç bir p değerinde sabit kalır ve katının ağırlığındaki artış da durur. Katı tarafından adsorplanan gaz miktarı, eğer katının ve kabın hacimleri biliniyorsa gaz yasaları uygulanarak basınçtaki düşüşten hesaplanabilir veya doğrudan katının ağırlığındaki artış ölçülerek belirlenebilir .

Belirli bir miktar katı (m) tarafından adsorplanan gaz miktarı (n), sıcaklığa (T), denge basıncına (p) ve hem katının hem de gazın doğasına bağlıdır. Eğer n , katının gramı başına mol cinsinden adsorplanan gaz miktarı ise, aşağıdaki bağıntı yazılabilir.

$$n = f(p, T, \text{gaz, katı}) \quad (3.1)$$

Sıcaklığı sabit tutulan bir sistemde belirlenen bir katı tarafından adsorplanan seçilmiş bir gazın adsorpsiyonunda denklem (3.1) basitleştirilebilir.

$$n = f(p)_{T, \text{gaz, katı}} \quad (3.2)$$

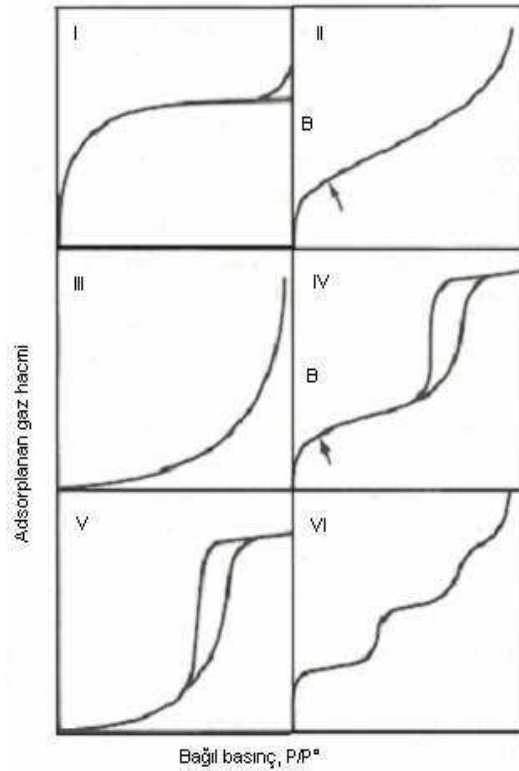
Eğer sıcaklık gazın kritik sıcaklığının altında ise denklem (3.2) farklı bir şekilde ifade edilebilir.

$$n = f(p/p^0)_{T, \text{gaz, katı}} \quad (3.3)$$

Denklem (3.3) daha kullanışlı bir ifadedir, p^0 , doymuş buhar basıncıdır. Denklem (3.2) ve (3.3), bilinen bir sıcaklıkta birim katı kütlesi tarafından adsorplanan miktar ile denge basıncı (veya bağıl basınç) arasındaki ilişkiyi yani gaz adsorpsiyon izotermi ifade etmektedir.

Literatürde çok değişik katılar üzerine ölçülmüş, kayıtlı on binlerce adsorpsiyon izotermi mevcuttur. Bu izotermilerin büyük bir çoğunluğu fiziksel adsorpsiyonun

sonucudur. Gaz adsorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına (1985) göre altı sınıfa ayrılır (Şekil 3.1). Sınıflandırmanın ilk beş tipi ilk olarak S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming ve E. Teller tarafından önerilmiştir (1940), bu yüzden bazen BDDT sınıflandırması olarak da bahsedilir. Altıncı tip izoterm çok daha sonraları gözlemlenmiştir (Vural, 2007).



Şekil 3.1. IUPAC sınıflandırmasına göre gaz adsorpsiyon izotermi (Gregg and Sing, 1982).

En karakteristik şekliyle I. Tip izoterm, bağıl basınç eksinine konkavdır, düşük bağıl basınçlarda keskin bir yükseliş gösterir ve sonra bir düzlüğe ulaşır, yani birim katı kütlesi tarafından adsorplanan miktar (n), $P/P^\circ \rightarrow 1$ 'de bir limit değere yaklaşır.

I. Tip izoterm mikro gözenekli katıların özelliğidir, çünkü bu tip izoterm "mikro gözenek dolumu" olarak adlandırılan özel bir durumun neticesinde oluşur. Mikro gözeneklerde, adsorban-adsorbat etkileşimi yüksektir. Eğer bir katı mikro gözenek (genişliği ancak birkaç molekül boyutundan ibaret olan gözenekler) içeriyorsa,

gözeneğin komşu olan duvarlarının potansiyel çekim alanları üst üste biner ve katının bir gaz molekülü ile arasındaki etkileşim enerjisi buna uygun olarak artar. Bu durum da, özellikle düşük bağıl basınç bölgesinde izotermde bir sapma (artan adsorpsiyon doğrultusunda) oluşmasına neden olur. Mikro gözenek genişliği daraldıkça adsorpsiyon enerjisi artar ve mikro gözenek dolununun gerçekleştiği bağıl basınç düşer. İzotermin daha sonra yatay bir düzliğe ulaşması katının çok katmanlı adsorpsiyon yapmadığını gösterir bu da çok küçük bir dış yüzey alanına sahip olduğunu işaret eder.

II. Tip izoterm başlangıçta bağıl basınç eksenine konkav, daha sonra hemen hemen doğrusal ve sonunda bağıl basınç eksenine konvektir. İzotermin böyle bir yol izlemesi, adsorbe olmuş katman kalınlığının artan bağıl basınçla birlikte sürekli arttığını (tek katmanlı adsorpsiyondan çok katmanlı adsorpsiyona geçiş olduğunu) gösterir. Eğer izotermin diz kısmı keskin bir düşüş yapıyorsa (ki böylece B noktası daha belirgin hale gelir), B noktası (sanki doğrusal orta bölgenin başlangıcı) katının tek molekül katmanıyla tamamen kaplandığı ve çok katmanlı adsorpsiyonun başladığı yer olarak kabul edilir. B noktasının ordinatı, katının birim kütle yüzeyinin tek katmanla tamamen kaplanması için gereken adsorbat miktarını (tek katman kapasitesi) verir. II. Tip izoterm gözeneksiz veya makro gözenekli katılarla elde edilir, çünkü bu özellikte katılar yüksek bağıl basınçlarda “tek katman-çok katman” adsorpsiyonunun gerçekleşmesine izin verir.

III. Tip izoterm bağıl basınç eksenine konvektir, dolayısıyla bir B noktası yoktur. Bu özellik nadir görülen bir durum olan zayıf adsorban-adsorbat etkileşimini işaret eder. Adsorban-adsorbat etkileşiminin zayıf olması, düşük bağıl basınçta, adsorplanan miktarın çok az olmasına neden olur. Adsorplanan gaz molekülleri daha sonra diğer gaz molekülleri ile etkileşime girip onların adsorpsiyonunu kolaylaştırır, yani adsorban-adsorbat etkileşimine ek olarak adsorbat-adsorbat etkileşimi de devreye girer, bu da izotermin konveks oluşunu açıklar.

Şekil 3.1’de görüldüğü üzere IV. Tip izotermde, yüksek bağıl basınç bölgesinde birbirinden ayrılan sonra tekrar birleşen iki kol mevcuttur, bu şekle “hysteresis loop” denilmektedir. Alttaki kol sisteme sürekli gaz verilirken yapılan ölçümleri, üstteki kol

ise sistemden sürekli gaz uzaklaştırılırken yapılan ölçümleri temsil etmektedir. Kısacası alttaki kol adsorpsiyon, üstteki kol ise desorpsiyon verilerini göstermektedir. İzotermde hysteresis loop oluşması genellikle mezo gözeneklerin “kılcal yoğuşma-buharlaşma” olayı ile dolması ve boşalmasından kaynaklanır. Herhangi bir bağıl basınçta, gözenekte yoğuşan ve buharlaşan gaz miktarları birbirine eşit olmak zorunda değildir. Bu miktarlar eşit olmadığında hysteresis loop meydana gelir. IV. Tip izotermler oldukça sık karşılaşılan izotermlerdir ama hysteresis loop’un tam şekli bir sistemden ötekine oldukça farklılık gösterebilir.

V. Tip izoterm başlangıçta bağıl basınç eksenine konvektir. Bu durum, tıpkı III. Tip izotermde olduğu gibi, adsorban-adsorbat etkileşiminin zayıf olduğunu gösterir. Bu tip izotermde, gözenek dolun ve boşalım mekanizmasından kaynaklanan hysteresis loop da mevcuttur. Bu tip izotermlere çok yaygın olarak rastlandığı söylenemez.

VI. Tip izoterm de çok ender rastlanan izotermlerden biridir. Yüzey şekli tek çeşit olan katıların “katman-katman” adsorpsiyonu sonucunda ortaya çıkar. İzotermdeki basamakların keskinliği sisteme ve sıcaklığa bağlıdır (Gregg and Sing, 1982).

3.3.2. Çözültiden adsorpsiyon izotermleri

Katı-sıvı ara yüzeyindeki adsorpsiyonun endüstride ve günlük yaşamda büyük önemi vardır. Çözültiden adsorpsiyon çok uzun yıllardır bazı endüstriyel maddelerin yüzey alanlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Çözültiden adsorpsiyonu farklı yapan özelliklerden bir tanesi, çözücü ile çözünen arasındaki rekabettir. Eğer adsorpsiyon verileri eksiksiz bir şekilde ele alınmak isteniyorsa bu rekabet de hesaba katılmalıdır.

Çözültiden adsorpsiyonda adsorplanan miktar, adsorbanla temas ettirilen çözültinin derişimindeki azalma ölçülerek hesaplanır. Adsorpsiyon izotermi de, adsorplanan miktara karşı denge derişimi verileri grafiğe geçirilerek elde edilir.

Giles ve Smith (1974), çözüldüden adsorpsiyon izotermelerini dört sınıfa ayırmıştır. Bu dört tip izotermde en önemlileri S Tipi ve L Tipi izotermelerdir. L Tipi izoterm, derişim eksenine konkavdır (IUPAC sınıflandırmasındaki I. Tip izoterm benzer), S Tipi izoterm ise derişim eksenine başlangıca konveks daha sonra konkavdır (III. Tip veya V. Tip'e benzer şekilde). L Tipi izoterm, genellikle tek katman adsorpsiyonu ve çözücü ile minimum düzeyde rekabet sonucunda oluşan uzun bir düzlüğe sahiptir. S Tipi izotermde, adsorbat-adsorban ve adsorbat-adsorbat etkileşimleri arasında farklı bir denge vardır (Vural, 2007).

3.4. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri

3.4.1. Langmuir izotermi

Langmuir modeline göre, adsorplanan moleküller adsorban yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluşturur. Adsorban yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon bölgesi vardır ve bölgelerin hepsi aynı enerji düzeyindedir. Ayrıca bu modele göre adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir ve yüzeye tutunmuş moleküller birbirleriyle etkileşim göstermezler (Tanyıldızı, 1999).

Langmuir modelinde adsorpsiyon, adsorplanacak maddenin başlangıç derişimi ile birlikte doğrusal olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorplanmış madde miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izotermde adsorpsiyon enerjisi düzenlidir. Adsorpsiyon hızı adsorplanacak maddenin derişimi ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde adsorplanmış madde miktarı ile doğru orantılıdır (Kayacan, 2007).

Langmuir modeli, şu denklem ile ifade edilir;

$$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (3.4)$$

Langmuir denkleminin uygun doğrusal şekli;

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{c_e}{q_m} \quad (3.5)$$

Burada b ve q_m değerleri Langmuir sabitleri olarak tanımlanırlar. Langmuir denkleminde yer alan C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değerleri grafiğe geçirilirse, grafiğin kayma miktarı $1/bq_m$ eğimi ise $1/q_m$ olur. Bulunan bu değerler de Langmuir izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlayabilme konusunda bize yardımcı olurlar (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993; Çiçek, 2005). Bu sabitleri kısaca tanımlarsak:

q_m : Adsorbanın maksimum adsoplama kapasitesini verecektir. mg adsorplanan/g adsorban şeklinde ifade edilir. (Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunu net olarak açıklayamaz.)

b : Adsorban yüzeyinde bulunan aktif yerlerin birbirlerine yakınlıkları ile alakalı, sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabittir. L/mg veya L/mol cinsinden ifade edilir. Sıcaklık düştükçe ve adsorpsiyon kuvveti arttıkça b sabiti de artar. Ayrıca adsorban ile gaz fazındaki moleküllerin birbirine göre dengelerinden ve basınçtan da etkilenir. Basınç arttırıldığında b sabiti de artacaktır.

b değerini basınç (P) ve adsorban yüzeyinin adsorplanan tarafından kaplanma kesri Θ değerinden yazacak olursak;

$$\Theta = bP/(1+ bP) \quad b = \Theta/(1- \Theta)P \quad (3.6)$$

Adsorpsiyon miktarı gaz basıncı ve adsorban yüzeyindeki aktif yerlerin sayıları ile orantılıdır. Yüzeydeki toplam aktif yerlerin sayısı N ise adsorpsiyon ve desorpsiyonun, yüzey örtülmesindeki değişime göre denklemleri:

$$d\Theta / dt = k_a P N (1- \Theta) \quad d\Theta / dt = -k_d N \Theta \quad (3.7)$$

şeklinde yazılabilir. Burada b değeri de $b = k_a / k_d$ olacaktır.

k_a ve k_d : Adsorpsiyon ve desorpsiyon sabitleri

Θ : Adsorban yüzeyinin adsorplanan tarafından kaplanma kesri

$d\Theta$: Adsorban yüzey örtülmesindeki değişim

dt : Zaman değişimi

Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) ile açıklanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için R_L sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Genç, 2005; Kayacan, 2007). Adsorpsiyonun elverişlilik durumunu gösteren R_L değeri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

$$R_L = 1/(1 + bC_o) \quad (3.8)$$

Çizelge 3.1. Boyutsuz ayırma sabiti (R_L) değerleri ile izoterm tipleri arasındaki ilişki (Genç, 2005; Hameed and Daud, 2008).

R_L Değerleri	Adsorbsiyon
$R_L \geq 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

3.4.2. Freundlich modeli

Freundlich 1926 yılında adsorpsiyon sürecini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich izoterminin de ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak matematiksel olarak ifade edilmiştir.

Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir (Gündüzoğlu, 2008).

Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi;

$$Q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (3.9)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

q_e: birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e: Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde derişimi (mg/L)

K_F: Adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorplanan ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir [(mg/g) (L/mg)^{1/n}]. K_F'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir.

n: Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. Genellikle n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir. 1/n değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e \quad (3.10)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. Bulunan bu değerler de Freundlich izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlayabilme konusunda bize yardımcı olurlar (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993; Kayacan, 2007).

3.4.3. BET (Branuer-Emmet-Teller) izotermi

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilmiş bir denklemdir (Köseoğlu, 2005).

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P_o} \quad (3.11)$$

Burada;

P / P_o = Bağıl denge basıncı

V = Adsorbe edilen hacim

V_m = Tek tabakaya karşılık gelen hacim

c = Sabit

P/P_o 'a karşı $\frac{P}{V(P_o - P)}$ grafiğe geçirildiği takdirde eğim $[(c-1)/(V_m c)]$, kayma ise $1/V_m c$ 'dir. Deney verileri bu denkleme göre grafiğe geçirildiğinde $0,05 < P/P_o < 0,35$ aralığında bir doğru bulunmaktadır.

3.4.4. Temkin izotermi

Adsorpsiyon izotermelerinden bir diğeri; adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri göz önüne alan bir izotermidir. Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorplananların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalacaktır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q_e = \left(\frac{RT}{b} \right) \ln K_{TC_e} \quad (3.12)$$

3.12 eşitliği lineerleştirilir ve eşitlikte $(RT)/b = B_1$ şeklinde tanımlanırsa (3.13) eşitliği elde edilir.

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln c_e \quad (3.13)$$

Bu eşitlikte;

R: Gaz sabiti (J/mol K)

T: Sıcaklık (K)

K_T : Toth sabiti (dm^3/g) (Mall et al., 2005; Şeker, 2007)

3.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir olayın mekanizmasının aydınlatılması ve buna bağlı olarak tasarlanacak süreçlerin deneysel verilerinin yorumlanması oldukça önemlidir. Bunun için de olayın hız belirleme basamağının bulunması gereklidir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorplanacak madde – adsorban temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur.

Kinetik, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltilde bulunan maddenin adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır.

1. Gaz veya sıvı fazda bulunan madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

4. En son olarak da adsorplananın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artar. Son basamağın ölçülemeyecek kadar hızlı olduğu ve ilk basamakta da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar süreçte hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk dakikalarında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz (Gündüzoğlu, 2008).

Adsorpsiyon hızını belirlemek için çeşitli eşitlikler kullanılır. Bunlardan birkaçı aşağıda açıklanmıştır.

3.5.1. Söзде I. mertebeden tepkime hız eşitliği (Lagergren eşitliği)

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 / 2.303)t \quad (3.14)$$

k₁: Söзде I. mertebeden, adsorpsiyon hız sabiti (min⁻¹)

q_e: Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t: t zamanda adsorplanan kirletici madde miktarı (mg/g)

$\log(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle k_1 değeri hesaplanır. Bu denklemi deneylerden elde edilen sonuçlarda kullanabilmek için, deneysel verilerin $t \rightarrow \infty$ için ekstrapolasyonunu hesaplanarak q_e (dengedeki adsorpsiyon kapasitesi) değeri önceden bulunmalıdır.

3.5.2. Söзде II. mertebeden tepkime hız eşitliği (Ho eşitliği)

$$t / q_t = [1 / k_2 q_e^2] + (1 / q_e)t \quad (3.15)$$

k_2 : Sözde II. mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dak)

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t zamanda adsorplanan kirletici madde miktarı (mg/g)

t / q_t 'nin t değerlerine karşı grafiğe konmasıyla k_2 değeri hesaplanır.

3.5.3. Parçacık içi difüzyon modeli

Difüzyon mekanizması sözde I. ve II. derece denklemler tarafından net olarak açıklanamaz ise, kinetik sonuçlar parçacık içi difüzyon modeli ile açıklamaya çalışılır.

Parçacık içi difüzyonun olabirliği şu eşitlik ile anlaşılabilir:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (3.16)$$

C: Adsorpsiyon sürecindeki sınır tabakasının kalınlığının bir ifadesidir. C ne kadar büyürse, sınır tabakanın etkisi de o kadar büyük olur.

k_{id} : Parçacık içi difüzyon sabiti (mg/g dak^{1/2})

$t^{1/2}$: Yarı zaman (dak^{1/2})

q_t : t zamanda adsorplanan kirletici madde miktarı (mg/g)

Difüzyonun yürütücü kuvveti, adsorpsiyon sürecinde oldukça önemlidir. Yürütücü kuvvetin büyüklüğü genelde çözeltideki kirletici derişimi ile değişir. Derişim ne kadar artarsa, yürütücü kuvvet de o kadar artar, bu da difüzyon oranının artması anlamına gelir. q_t 'nin $t^{1/2}$,ye karşı grafiğinde çoklu doğrusal korelasyonu gözlenebilir. Grafik doğrusunda gözlemlenen ilk keskin bölüm, film difüzyonunu veya anlık adsorpsiyon bölümünü gösterir. İkinci bölüm, daha ileri bir adsorpsiyon bölümüdür yani parçacık içi difüzyonun hız kontrol derecesi olduğu bölümdür. Üçüncü bölüm ise final denge bölümüdür ve bu bölümde parçacık içi difüzyon, çözeltide çok az kalan madde derişiminden dolayı yavaşlamaya başlar (Mall et al., 2005; Kavitha and Namasivayam, 2007; Kayacan, 2007).

4. ÜZÜM

4.1. Üzüm Hakkında Genel Bilgi

Üzüm (Vitis) yeryüzünde kültürü yapılan en eski meyve türlerinden birisidir. Tarihçesi M.Ö. 5000 yılına kadar dayanır. Anavatanı Anadolu'yu da içine alan Küçük Asya, Kafkasya'yı da kapsayan bölgedir. Diğer meyvelerle kıyaslandığında en fazla çeşide sahip olan türlerden biri olan üzümün 15.000'nin üzerinde üzüm çeşidi bulunduğu tahmin edilmektedir. Anavatanı Anadolu olan çeşitler 1200'ün üzerindedir. Bu çeşitlerden oluşturulmuş Milli Koleksiyon Bağı Tekirdağ Bağcılık Araştırma Enstitüsünde bulunmaktadır. Bunların 50-60 kadarının ekonomik üretimi yapılmaktadır (http1).

4.2. Üzüm Üretimi, İthalatı ve İhracatı

Çizelge 4.1. de Türkiye'de yaş üzüm üretimi, ekim alanı ve son zamanlarda yaş üzümün kullanım alanına göre sınıflandırılması gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Türkiye'de son yıllara göre üzüm üretimi (http 3)

Yıl	Ekim alanı (Dekar)	Üretim(Ton)	Sofralık	Kurutmalık	Şaraplık
2004	5 200 000	3 500 000	1 900 000	1 230 000	370 000
2005	5 160 000	3 850 000	2 000 000	1 400 000	450 000
2006	5 138 351	4 000 063	2 060 167	1 495 697	444 199
2007	4 846 097	3 612 781	1 912 539	1 217 950	482 292
2008	4 827 887	3 918 442	1 970 686	1 477 471	470 285
2009	4 790 239	4 264 720	2 256 845	1 531 987	475 888

Türkiye'de üretilen üzüm, iklim ve toprak istekleri yönünden çok seçici olmayışı, çoğalma yöntemlerinin kolay oluşu ve çok çeşitli şekillerde tüketilebilmesi gibi sebeplerden dünyadaki en yaygın kültür bitkilerinden birisidir. Dünya yaş üzüm üretimi yaklaşık 7,5 milyon hektar alanda gerçekleştirilmekte olup, üretim miktarı,

iklim şartlarına bağılı olarak değişmekle birlikte, yıllık 65 milyon ton civarında seyretmektedir.

Yaş üzüm saklanamayan bir meyve türü olup genelde kurutulularak ticareti yapılır, çizelge 4.2.'de ülkelerin kuru üzüm üretimleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Dünya Kuru Üzüm Üretiminde Önemli Ülkeler (Miktar, Ton) (<http2>)

Üretici Ülke	2003	2004	2005
Türkiye	338.400	329.000	343.100
ABD	300.900	310.500	320.000
İran	145.000	145.000	145.500
Yunanistan	69.656	73.269	71.194
Şili	40.000	53.700	64.000
G. Afrika	36.727	39.500	40.000
Özbekistan	30.000	37.500	37.500
Afganistan	33.750	33.750	33.750
Avustralya	20.462	28.500	30.000
Suriye	12.000	12.000	12.000

Türkiye, A.B.D, İran, Yunanistan, Şili ve G. Afrika dünyanın en önemli çekirdeksiz kuru üzüm üreticisi ülkelerdir. Çekirdeksiz kuru üzüm hasadı, kuzey yarım küresi ülkelerinde Ağustos-Eylül aylarında, güney yarım küresi ülkelerinde ise Mart Nisan aylarında yapılmaktadır.

Ülkemizde, 1200'ün üzerinde üzüm çeşidinin varlığı saptanmıştır. Üretilen üzümün, yıllar itibariyle değişmekle beraber, ortalama % 5,10'nun kurutulduğu tahmin edilmektedir. Türkiye'nin Dünya ticaretine konu olan ve ihracatta en fazla öneme sahip kuru üzümler, çekirdeksiz ve özellikle "Sultani" tip kuru üzümlerdir. Ülkemizin sultani veya diğer bir adıyla sultaniye çekirdeksiz üzümü dünyaca tanınmaktadır. Sultaniye tipi çekirdeksiz kuru üzüm, 18 yy. sonlarında yuvarlak çekirdeksiz kuru üzümün ıslah edilmiş çeşididir. Nefaset yönüyle sultan sofralarını süslemesi nedeniyle sultanlara layık görüldüğünden sultaniye adını almıştır. Türkiye'de çekirdeksiz kuru üzüm üretimi, Ege bölgesinde özellikle Manisa, Turgutlu, Salihli, Akhisar, Menemen, Kemalpaşa, Çal ve

Çivril’de yoğunlaşmıştır. 2005 yılı verilerine göre toplam üzüm üretimimizin yaklaşık % 7,5’ini çekirdeksiz üzüm üretimi oluşturmaktadır.

Türkiye, yaş üzüm üreticiliğindeki güçlü konumuna paralel olarak, dünya çekirdeksiz kuru üzüm üretiminde de önemli bir yere sahiptir. Ülkemiz, 2005 yılı itibariyle 343 bin tonluk kuru üzüm üretim miktarı ile dünya toplam kuru üzüm üretiminin % 30’unu tek başına karşılamıştır.

Türkiye’de üretilen üzümler, çoğunlukla kuru ve yaş olarak tüketilmekle birlikte, bir miktar üzüm de pekmez, bulama, pestil, lokum gibi ürünlerde direkt olarak veya sirke ile içki yapımında olduğu gibi sanayi tarafından değerlendirilmektedir. Türkiye’deki üzüm tüketimi, üretimin, sofralık, şaraplık veya kurutmalık olmasına göre farklılık göstermektedir. Sofralık ve şaraplık üzüm üretiminin yurt içi talebi ancak karşılıyor olması sebebiyle, tüketimin büyük bölümü yurt içinde gerçekleştirilmekte ve ancak küçük bir bölümü ihracata konu olmaktadır. Kuru üzümde ise ağırlık ihracattadır. Türkiye’de üretilen çekirdeksiz kuru üzümün yıllık yaklaşık 50-70 bin ton civarındaki miktarı (toplam üretimin % 20,28’ i) yurt içinde tüketilmekte, geriye kalan 180-230 bin ton civarındaki miktar ise (toplam üretimin % 72,78’ i) ihraç edilmektedir. Bir protein ve karbonhidrat kaynağı olan kuru üzüm içeriğindeki demir, fosfat, kalsiyum ve diğer mineral maddeler ile A, B1, B2, B6, C vitaminlerinden dolayı, dünyada gittikçe artan oranlarda talep görmektedir. Özellikle gelişmiş ülkelerde, sağlıklı gıda tüketimi konusundaki bilincin yüksek olması beslenme alışkanlıklarında bu tip ürünlerin daha fazla yer almasına sebep olmaktadır. Bu açıdan, kuru üzüm, gelecek yıllarda, dünya organik gıda pazarından daha büyük paylar alabilecek bir üründür.

Kuru üzüm, Cumhuriyetin ilk yıllarından itibaren ihracatımızdaki önemini korumuş ve geleneksel ihraç ürünlerimiz arasında önemli bir yer almıştır. Türkiye’nin kuru üzüm ihracatının hemen hemen tamamını çekirdeksiz kuru üzümler oluşturmaktadır. Türkiye’nin 2006 yılı kuru üzüm ihracatı, 244 bin ton civarında olup, karşılığında ise yaklaşık 289 milyon Dolarlık gelir elde edilmiştir. Kuru üzüm ihracatımız, 2006 yılı içerisinde, bir önceki yıla göre miktar bazında % 7,8 artmıştır (<http2>).

Çizelge 4.3.'te gelişmiş ülkelere kuru üzüm ihracatımız gösterilmiştir.

Çizelge 4.3.Önemli Ülkeler İtibariyle Kuru Üzüm İhracatımız(http2)

Ülke	Satılan miktar(kg) 2005	İhracat kazancı (\$) 2005	Satılan miktar(kg) 2006	İhracat kazancı (\$) 2006
İNGİLTERE	60.286.430	67.296.348	62.503.032	76.639.203
ALMANYA	41.724.495	44.250.771	45.642.806	52.833.428
HOLLANDA	28.122.112	27.239.836	31.685.370	36.278.679
İTALYA	18.233.182	19.648.138	21.794.829	25.595.020
FRANSA	15.624.141	16.341.169	15.542.416	18.697.692
AVUSTRALYA	13.449.644	12.978.030	14.454.596	16.527.939
BELÇİKA	8.647.548	8.807.899	8.611.563	10.016.900
İRLANDA	5.749.765	5.842.712	6.590.849	7.218.751
YENİ ZELANDA	4.323.706	4.540.376	4.182.407	4.923.714
KANADA	3.074.620	3.161.003	3.760.423	4.456.114

4.3. Üzüm Posası

Ülkemizde gereğince değerlendirilemeyen tarımsal sanayi yan ürünlerinden birisi de üzüm posasıdır. Üzüm posası, şarap yapılırken üzümün ya olduğu gibi çöp ve sapları ile birlikte ya da çöplerinden ayrıldıktan sonra ezilip sıkılması sonucu elde edilir. Yaş üzüm üretimimiz her yıl ortalama 3.5 milyon ton civarındadır. Ülkemizde üretilen üzümlerin yaklaşık %3'ü şaraplık olarak değerlendirilmektedir. İşlenen şaraplık üzümünden %15-25 oranında posa elde edildiği dikkate alınacak olursa, üzüm posası üretimi küçümsenmeyecek boyuttadır. Şarap yapımı sırasında elde edilen üzüm posasından yetiştiricilerin yeterince yararlanamaması sonucu, üretim noktalarında önemli miktarlarda birikmesine ve değerlendirilemediği için atılmasına, bu bağlamda da dikkate değer boyutlarda çevre kirliliğine neden olabilmektedir (Özdüven vd., 2005).

5. FOSFORİK ASİTLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu bölümde farklı hammaddelerden H_3PO_4 aktivasyonu ile aktif karbon üretimi ile ilgili bazı çalışmalar verilmiştir.

Pamuk sapından aktif karbon üretimi üzerine yapılan bir çalışmada, farklı fosforik asit derişimleri (ağırlıkça %20-85) çalışılmış, karbonizasyon $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat boyunca yürütülmüştür. Gözenek yapısı $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 'de N_2 adsorpsiyonu ile belirlenmiştir. Mezo gözenekli aktif karbonlar elde edildiği görülmüştür. Çalışmada en yüksek yüzey alanına ($1032\text{ m}^2/\text{g}$) ağırlıkça %65 H_3PO_4 kullanıldığında rastlanmıştır (Girgis and Ishak, 1998).

Biyokütle ile yapılan çalışmada aktif karbon, önce hammaddeye fosforik asit emdirilmesi ve ardından buhar aktivasyonu yapılması suretiyle elde edilmiştir. Bunun sonucunda geniş yüzey alanına sahip aktif karbonlar üretildiği görülmüştür. En yüksek yüzey alanı 1/1,5 emdirme oranında $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, $1360\text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur (Björnbom, et al., 2006).

Jackfruit kabuğundan yapılan aktif karbon üretimi çalışmasında, fosforik asit ile yapılan kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen ürünün gözenek yapısının ve yüzey kimyasının aktivasyon sıcaklığı ve emdirme oranıyla değişimi incelenmiştir. Gözenek oluşumunun aktivasyon sıcaklığının $450\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$ olduğu durumlarda yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu sıcaklık aralığında elde edilen BET yüzey alanları $907\text{-}1260\text{ m}^2/\text{g}$, toplam gözenek hacimleri ise $0,525\text{-}0,733\text{ cm}^3/\text{g}$ değerleri arasındadır (Ismadji, et al., 2007).

Kahve çekirdeği kabuğundan aktif karbon, aktivasyon ajanı olarak fosforik asit kullanılarak kimyasal aktivasyon ile üretilmiştir. Fosforik asit hammaddeye, sulu çözeltisi hazırlandıktan sonra emdirilmiştir. Farklı emdirme oranları incelenmiştir. Aktivasyon sıcaklığı olarak $500\text{ }^\circ\text{C}$ tercih edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun gözenek yapısı, $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 'de N_2 ve $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'de CO_2 'nin fiziksel adsorpsiyonu ile belirlenmiştir. Emdirme oranının, gözenek yapısı üzerinde önemli etkisi olduğu gözlemlenmiştir.

Düşük emdirme oranlarında mikro gözenekli bir yapının olduğu, orta emdirme oranlarında gözeneklerin mikro düzeyinden mezo düzeyine geçtiği ve yüksek emdirme oranlarında ise yüksek yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip mezo gözenekli bir yapı olduğu görülmüştür. Çalışmada 1/1,5 emdirme oranında 1402 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbonlar elde edilmiştir (Baquero, et al., 2002).

Sorgumla yapılan çalışmada, hammadde öncelikle 300°C'de 15 dakika süreyle karbonizasyona tabi tutulmuştur. Daha sonra elde edilen katı ürüne, fosforik asit emdirilmiş ve farklı sıcaklıklarda (400-600 °C) kimyasal aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde en yüksek yüzey alanının 500 °C'da 1522 m²/g olduğu görülmüştür (Diao, et al., 2001).

Kargı kamışından aktif karbon üretimi üzerine yapılan çalışmada, karbonizasyon sıcaklığının ve emdirme oranının gözenekli yapının oluşumu üzerine etkileri incelenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı olarak 400-600 °C, emdirme oranı olarak ise 1,5-2,5 değerleri tercih edilmiştir. Çalışmada 1/1,5 ve 1/2 emdirme oranlarında aktivasyon sıcaklığının 500°C olduğu durumlarda elde edilen yüzey alanlarının en yüksek olduğu görülmüştür. Elde edilen aktif karbonların yüzey alanları; 1/1,5 emdirme oranı için 1151 m²/g, 1/2,5 emdirme oranı için ise 1114 m²/g'dir. Ayrıca 1/1,5 emdirme oranı için 400-600 °C arasındaki sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının yaklaşık olarak 1000 m²/g civarında olduğu gözlemlenmiştir (Bonelli, et al., 2001).

Fosforik asitle yapılan çalışmalardan biri de, fındık kabuğundan aktif karbon üretimidir. Bu çalışmada, aktif karbonun gözenek yapısı, N₂ adsorpsiyonu ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonucunda, gözenekli yapının 250 °C'den yüksek sıcaklıklarda oluştuğu ve 500 °C'de 1130 m²/g yüzey alanına ve 0,34 cm³/g gözenek hacmine ulaştığını göstermiştir. Emdirme oranının ve aktivasyon sıcaklığının, aktif karbon da gözenek oluşumunu ve gözenek boyut dağılımını etkilediği görülmüştür (Guo and Rockstraw, 2006).

Bir diğer çalışmada ise, pirinç kabuğundan fosforik asit ile kimyasal aktivasyon sonucu aktif karbon elde edilmiştir. Gözenek yapısının gelişimi ve yüzey kimyası, 170-

450 °C aktivasyon sıcaklığı aralığında araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar, 300 °C altındaki sıcaklıklarda gözenek oluşumunun az olduğunu, 300-400 °C arasında ise hızlı bir gelişimin meydana geldiğini göstermiştir. En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon, 1/1,5 emdirme oranında ve 450 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun bu koşullardaki yüzey alanı 1295 m²/g'dir (Guo and rockstraw, 2006).

Yapılan çalışmalar sonucundan elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Fosforik asitle yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar

Örnek	Sıcaklık, (°C)	Emdirme Oranı (fosforik asit/ üzüm posası (g /g))	BET alanı, (m ² /g)	Kaynak
Pamuk sapı	500	1,6/1	1032	(Girgis and Ishak, 1998)
	500	1/1	938	(Girgis and Ishak, 1998)
Biyokütle	600	1,5/1	1290	(Björnbom, et al., 2006)
	700	1,5/1	1280	
Jackfruit kabuğu	550	2/1	1137	(Ismadji, et al., 2007)
	550	4/1	1260	
Kahve çekirdeği kabuğu	500	1,5/1	1402	(Baquero, et al., 2002)
	500	1/1	1302	
Sorgum	500	1,5/1	1522	(Diao, et al., 2001)
Pirinç kabuğu	450	1,5/1	1295	(Guo and Rockstraw, 2006)
Kargı kamışı	500	1,5/1	1151	(Bonelli, et al., 2001)
	500	2/1	1114	
Fındık kabuğu	450	1,5/1	861	(Guo and Rockstraw, 2006)
	500	1,5/1	1130	

6. MATERYAL VE METOT

6.1. Malzemenin Temini ve Hazırlanması

Meyve suyu fabrikasından elde edilen üzüm posası ilk olarak yıkamaya tabi tutulmuştur. Yıkama sonrasında etüvde kurutulmuştur. Etüvden alınan üzüm küspesi değirmenden geçirilmiştir. Değirmenden geçirilen numuneye elek analizi yapılmış ve 1000-1800 µm arası üzüm küspesi çalışma numunesi olarak alınmıştır. Üzüm küspesinin analiz sonuçları Çizelge 6.1.'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Üzüm küspesinin analiz sonuçları

Özellikler	Üzüm Küspesi
Nem (%)	6,20
Uçucu madde	68,42
Kül	4,70
Sabit karbon	20,68
Karbon	46,59
Hidrojen	6,25
Azot	1,67
Oksijen*	45,49
Selüloz	28,64
Lignin	41,98
Ekstraktif madde	26,01

* Farktan

6.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Kimyasal aktivasyon işlemlerinde H_3PO_4 (Merck); pH ayarlamaları için ise HCl (RiedeldeHaen) ve NaOH (Merck) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda; öğütme işlemleri için Retsch SK-100 öğütücü, eleme işlemleri için Retsch marka elek analiz cihazı, aktivasyon işlemleri için Carbolite marka tüp fırın, yüzey karakterizasyonu için

Autosorb 1C (Quantchrome) azot adsorpsiyon cihazı kullanılmıştır. SEM fotoğrafları Jeol, JSM-5600LV marka cihaz ile çekilmiştir. Hammaddelerin ve aktif karbonların elementel analizleri (ODTÜ' de LECO CHNS 932 elementel analiz cihazında) yaptırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında bakır derişimini ölçmek amacıyla Thermo Electron AquaMate marka UV spektrofotometre kullanılmıştır.

6.3. Üzüm Küspesinin Aktifleştirilmesi

Üzüm posasından kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyonda H_3PO_4 kullanılmıştır. Deneylerde kimyasal madde/ üzüm posası oranları (kütlece) 1/1, 2/1, 3/1 ve 5/1 olarak belirlenmiştir. Üzüm posası ve kimyasal madde karışımları 3 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kimyasal maddenin hammaddenin üzerine emdirilmesi sağlanmıştır. Bu süre sonunda karışım süzülerek kimyasal madde emdirilmiş olan üzüm posası karışımdan ayrılmış ve etüvde kurutulmuştur.

6.4. Üzüm Küspesinin Karbonizasyonu

Kimyasal madde emdirilen posanın farklı sıcaklıklarda (400, 500, 600 °C) azot gazı ortamında karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. Fosforik asit emdirilmiş olan örneklerden belirli miktarlarda (10 g) tartılarak reaktör içine, reaktör ise dikey tüp fırın içine yerleştirilmiştir. Tüp fırın 10 °C/dk ısıtma hızında azot gazı altında aktivasyon sıcaklığına kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat süre ile tutulmuştur. Aktivasyon süresi sonunda reaktör azot gazı ortamında soğutulmuştur ve elde edilen ürün tartılmıştır. Çizelge 6.2.'de karbonizasyon sonuçları verilmiştir.

Çizelge 6.2. Üzüm küspesinin karbonizasyon sonuçları

Aktivasyon sıcaklığı (°C)	Emdirme oranı (g/g) (H ₃ PO ₄ oranı /üzüm posası)	İlk Ağırlık (g)	Karbonizasyon sonrası ağırlık (g)
400	1/1	10	5,5
500	1/1	10	4,7
600	1/1	10	4,2
400	2/1	10	5,9
500	2/1	10	4,4
600	2/1	10	4,15
400	3/1	10	5,9
500	3/1	10	5,6
600	3/1	10	4,9
400	5/1	10	6,4
500	5/1	10	5,9
600	5/1	10	4,2

Karbonizasyonu gerçekleştirilen madde distile su ile yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama işlemi numuneye emdirilen fosforik asit tamamen uzaklaştırılıncaya kadar tekrarlanmıştır. Fosforik asidin giderilip giderilmediği yıkama suyunun pH'ına bakılarak tespit edilmiştir. Yıkama işleminin ardından numune, kurutulmak üzere etüve konulmuştur.

Çizelge 6.2.'de görüldüğü üzere, Üzüm küspesinin içerdiği uçucu bileşenler yüksek sıcaklıklarda daha kolay bir şekilde uzaklaştığından, karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla küspenin karbonizasyon veriminin azalması beklenen bir sonuçtur.

6.5. Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Elde edilen aktif karbonların -196 °C sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyonu ile yüzey alanları, gözenek hacimleri, ortalama gözenek çapları ve gözenek boyut dağılımları belirlenmiştir. Aktif karbon örnekleri analiz edilmeden önce 300 °C sıcaklıkta vakum altında 3 saat süre ile tutularak analize hazır hale getirilmiştir. N₂ adsorpsiyon izotermi 10⁻⁵-1 bağıl basınç (P/P₀) aralığında elde edilmiştir. Örneklerin yüzey

alanları (S_{BET}) BET (Brunauer, Emmett and Teller) eşitliği kullanılarak 0,01-0,2 bağıl basınç aralığında hesaplanmıştır. Mikro gözenek hacimleri (V_{Mikro}) t-plot eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Toplam gözenek hacimleri bağıl basıncın yaklaşık olarak 1'e eşit olduğu noktadan hesaplanmıştır. Bu noktada tüm gözeneklerin dolduğu kabul edilmektedir. Aktif karbonların gözenek boyut dağılımları DFT (Density Functional Theory) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Ortalama gözenek çapları $D=4V_{N_2}/S$ eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Burada V_{N_2} toplam gözenek hacmi, S_{BET} yüzey alanıdır. Tüm hesaplamalar Autosorb 1C'nin yazılımı tarafından yapılmıştır. Yüzey yapısındaki değişikliklerin belirlenmesi amacıyla hammadde olan üzüm posasının ve üretilen aktif karbonların SEM fotoğrafları alınmıştır. Elde edilen aktif karbonların elementel analizleri yapılarak karbon içeriklerine bakılmıştır.

6.6. Aktif Karbon ile Bakır Adsorpsiyonu Çalışmaları

Üretilen aktif karbonlar içerisinde en yüksek yüzey alanına sahip olan C₃ 500(3/1 emdirme oranında 500 °C de üretilen aktif karbon) örneği ile model çözülden bakır adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

6.6.1. Bakır çözeltisinin hazırlanması ve analizi

0,387 g $CuN_2O_6(H_2O)_3$ hassas terazide tartılarak bir balon jöjeye konulmuştur; üzerine 1000 ml saf su eklenerek 100 mg/L'lik stok çözelti elde edilmiş ve tüm deneylerde bu çözelti kullanılmıştır. Bakır analizi 605 nm dalga boyunda spektrofotometre ile yapılmıştır.

6.6.2. Başlangıç pH'nın bakır adsorpsiyonu üzerine etkisi

50 ml'lik 8 adet erlene 0,1'er g aktif karbon hassas terazide tartıldıktan sonra üzerlerine 50 ml 100 mg/L derişimde bakır çözeltileri eklenmiştir. Çözeltilerin pH'ları pH-metre ile 3-9 arasında ayarlanmıştır. Örnekler, 25 °C sabit sıcaklıkta 24 saat süre ile

karıştırılmıştır. Son aşama olarak da örneklerin absorbanları ve çözeltilerde kalan bakır değişimleri spektrofotometre ile tayin edilmiştir.

6.6.3. Kinetik

50 ml'lik 10 adet erlene 0,1'er g aktif karbon hassas terazide tartıldıktan sonra koyulmuş, daha sonra her birinin üzerine başlangıç bakır derişimi 100 mg/L olan, bakır çözeltileri eklenmiştir. pH değeri olarak çözeltilerin orijinal pH'ı kullanılmıştır. Erlenlerden 20, 40, 60, 90, 120, 180, 240'ncü dakikalarda, örnekler alınarak çözeltilerde kalan bakır derişimleri spektrofotometre ile tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar çeşitli modellere uygun şekilde grafiğe geçirilerek adsorpsiyonun kinetik modeli belirlenmeye çalışılmıştır.

6.6.4. Başlangıç bakır derişiminin ve sıcaklığın bakır adsorpsiyonu üzerine etkisi

50 ml'lik 8 adet erlene 0,1'er g aktif karbon hassas terazide tartıldıktan sonra konulmuştur; daha sonra her birinin üzerine başlangıç bakır derişimleri 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 ve 100 mg/L olan çözeltiler eklenmiştir. Deneyde çözeltilerin orijinal pH değeri kullanıldığı için bir ayarlama yapılmamıştır. Örnekler, 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda 24 saat süre ile karıştırmaya tabi tutulmuştur. Örneklerin absorbanları ve çözeltilerde kalan bakır derişimleri spektrofotometre ile tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar çeşitli modellere uygun şekilde grafiğe geçirilerek başlangıç derişiminin etkisi ve adsorpsiyon modeli belirlenmeye çalışılmıştır.

6.6.5. Adsorban dozunun bakır adsorpsiyonu üzerine etkisi

Bakır gideriminde adsorban dozunun etkisi başlangıç derişimi 50 mg/L olan 50 ml'lik bakır çözeltilerinin 0,025-2 g arasında değişen miktarlarda aktif karbon ile 25°C' de temas ettirilerek incelenmiştir. pH değeri olarak çözeltilerin orijinal pH'ı kullanılarak bir ayarlama yapılmamıştır. Örneklerin absorbanları ve çözeltilerde kalan bakır derişimleri spektrofotometre ile tayin edilmiştir.

7. AKTİF KARBON ÜRETİM VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARINDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

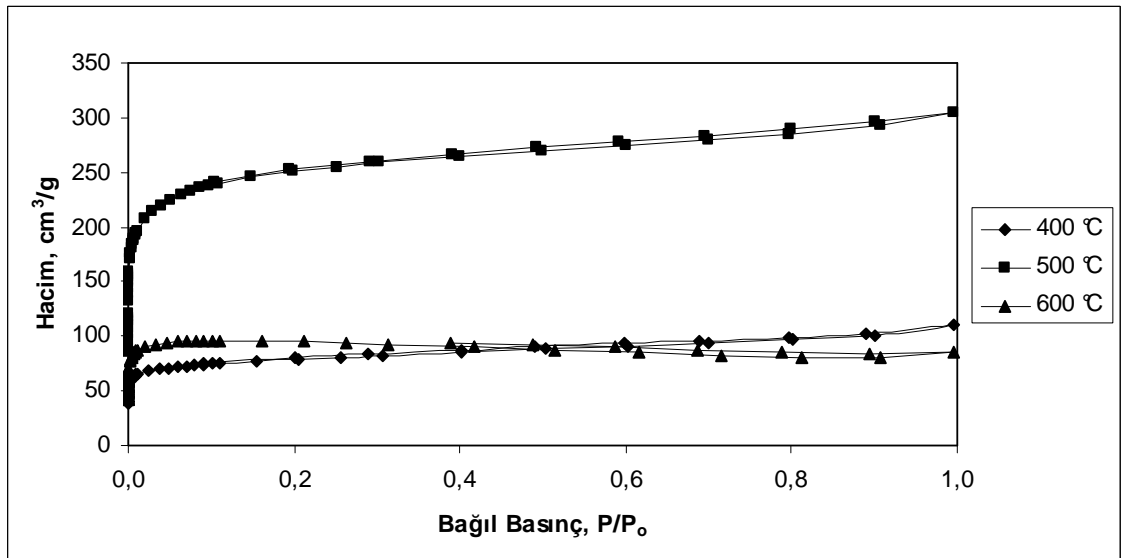
Bu bölümde üzüm küspesinin H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların karakterizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar verilmiştir.

7.1. H_3PO_4 Kullanılarak Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu

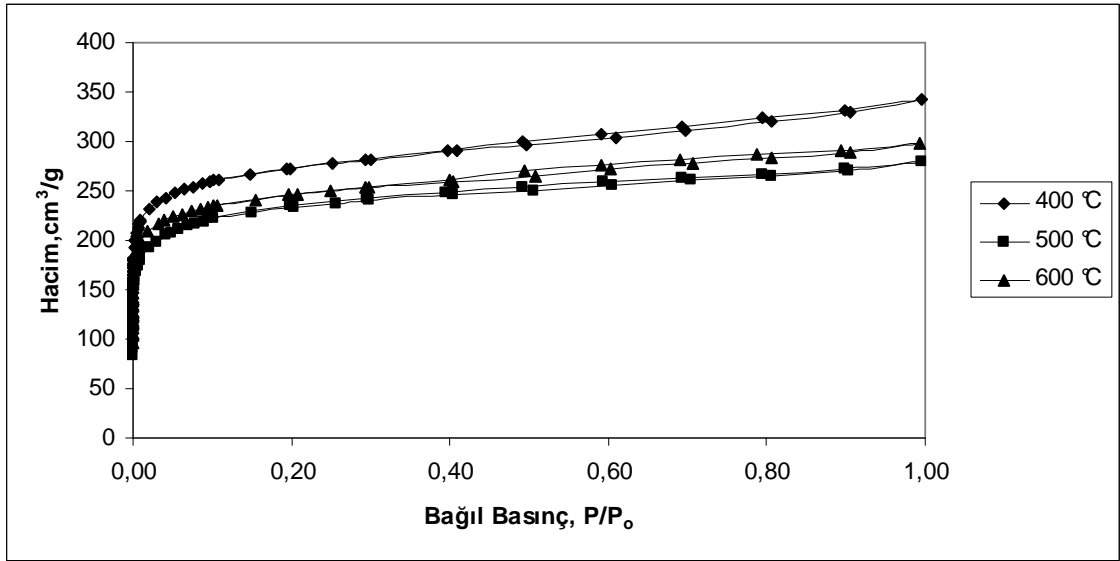
Bu çalışma kapsamında farklı koşullarda üretilen aktif karbonlar çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir.

7.1.1. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

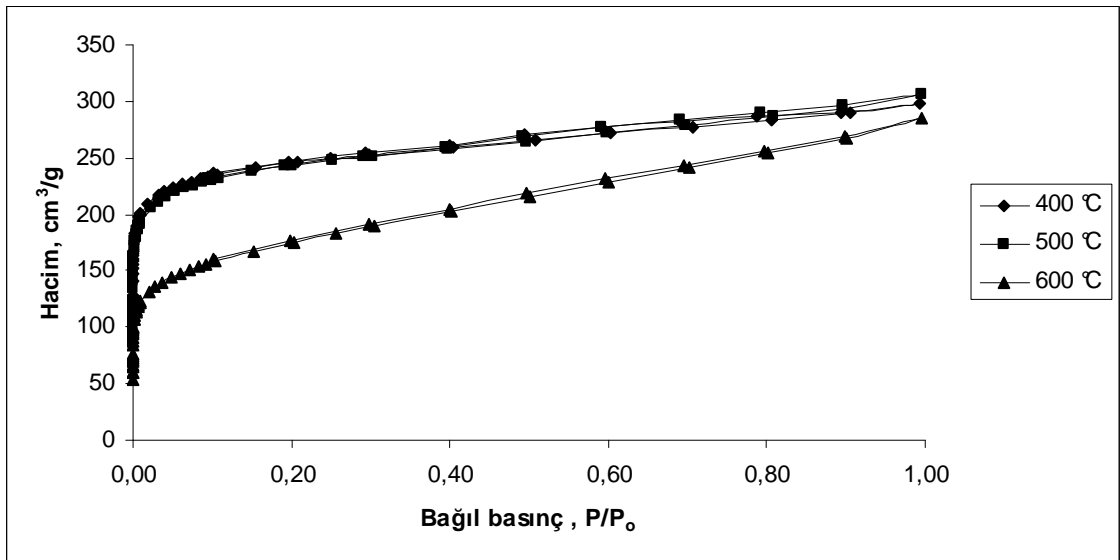
$H_3(PO_4)$ kullanılarak farklı emdirme oranları ve karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 7.1-7.4'te verilmiştir.



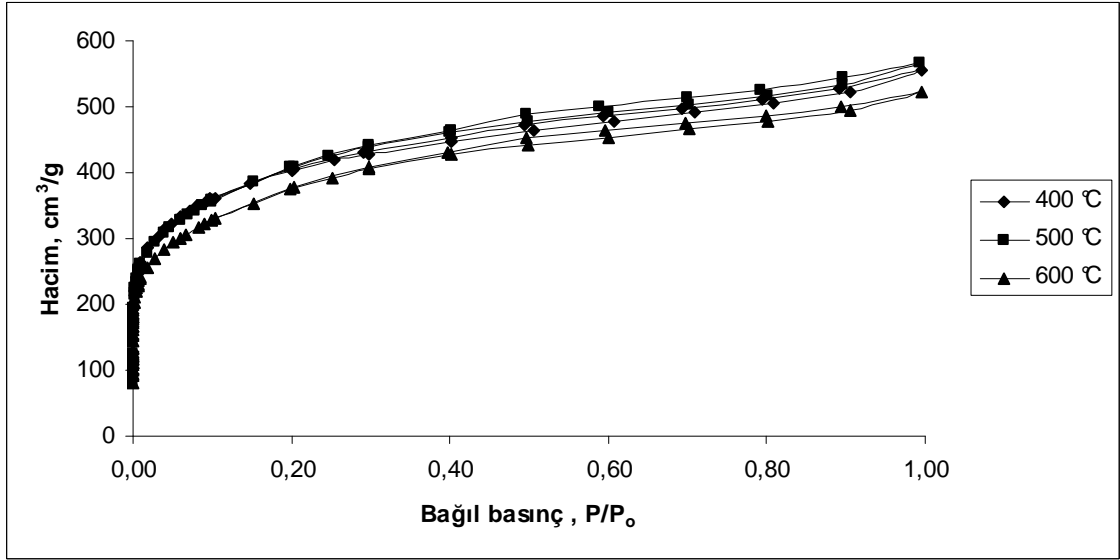
Şekil 7.1. Farklı sıcaklıklarda 1/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi.



Şekil 7.2. Farklı sıcaklıklarda 2/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermleri.



Şekil 7.3. Farklı sıcaklıklarda 3/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermleri.



Şekil 7.4. Farklı sıcaklıklarda 5/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi.

Bir adsorbanın yüzey alanı ve gözenekliliği bir adsorpsiyon izotermi oluşturulması ile anlaşılabilir. Belirli bir bağıl basınç aralığında bir yüzey üzerinde adsorplanan madde miktarının ölçülmesi ile adsorpsiyon izotermi oluşturulur. Adsorpsiyon izotermi Şekil 3.1'de görüldüğü gibi 6 türlü sınıflandırılmaktadır. H₃PO₄ kullanılarak elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon izotermi incelendiğinde, tüm izotermi I. Tip olarak adlandırılan izoterm tipine uyduğu görülmektedir. Bu tür izotermi genellikle mikro gözenekli yapıya sahip olan katılar tarafından gösterilmektedir. İzotermde 0,1 bağıl basıncına kadar mikrogözeneklerin hemen hemen hepsi dolmuş olur ve eğer katı mezogözenek içermiyorsa izotermi bundan sonrası yatay bir düzlük şeklinde devam eder. Ama tüm izotermde, P/P₀=0,1'den sonra izotermi yukarı doğru pozitif bir eğimle devam ettiği görülmektedir. Bu durum katının bir miktar mezogözenek içerdiğini gösterir. (Gregg and Sing, 1982)

H₃PO₄ kullanılarak elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde, tüm örneklerin adsorpsiyon ve desorpsiyon kollarının çakıştığı görülmektedir. İzoterm eğrilerine göre üretilen tüm aktif karbonların mikrogözenekli yapıda oldukları anlaşılmaktadır.

7.1.2. Fiziksel özellikler

Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve Autosorb 1C'nin yazılımından yararlanarak hesaplanan BET yüzey alanı (S_{BET}), toplam gözenek hacmi (V_T), mikro gözenek hacmi (V_{mikro}), ortalama gözenek çapı (D_p) değerleri Çizelge 7.1.'de verilmiştir. H_3PO_4 ile elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri üzerinde sıcaklığın etkisini görmek amacıyla farklı sıcaklıklarda (400, 500, 600 °C) aktivasyon yapılmıştır. Çizelge 7.1.'de görüldüğü gibi yüzey alanlarının sıcaklıkla azaldığı belirlenmiştir. Örneğin 2/1 emdirme oranında 400 °C'deki yüzey alanı 922 m²/g iken 500 °C'de 878 m²/g 'a 600 °C'de ise 630 m²/g 'a düşmüştür.

Sıcaklık arttıkça yüzey alanı genellikle azalmıştır. Çizelge 7.1.'de ürün C₁400 dışında emdirme oranı aynı olan numunelere bakarsak sıcaklık arttıkça yüzey alanının azaldığı görülmektedir.

Çizelge 7.1. H_3PO_4 kullanılarak elde edilen aktif karbonların fiziksel özellikleri

Ürün kodu	Emdirme Oranı	Aktivasyon Sıcaklığı, °C	S_{BET} , m ² /g	V_{Mikro} , cm ³ /g	V_{MEZO} , cm ³ /g	V_{TOP} , cm ³ /g	D_p Å
C ₁ 400	1/1	400	292	0,08	0,09	0,170	23,29
C ₁ 500	1/1	500	945	0,365	0,108	0,473	20,02
C ₁ 600	1/1	600	380	0,132	0,021	0,153	22,12
C ₂ 400	2/1	400	922	0,334	0,127	0,461	20,03
C ₂ 500	2/1	500	878	0,300	0,134	0,434	19,81
C ₂ 600	2/1	600	630	0,235	0,08	0,315	20,03
C ₃ 400	3/1	400	1021	0,377	0,153	0,530	20,75
C ₃ 500	3/1	500	909	0,351	0,123	0,474	20,87
C ₃ 600	3/1	600	629	0,255	0,158	0,413	26,31
C ₅ 400	5/1	400	1455	0,598	0,262	0,860	23,65
C ₅ 500	5/1	500	1439	0,663	0,213	0,876	24,37
C ₅ 600	5/1	600	1332	0,613	0,198	0,811	24,35
Üzüm Küspesi		-	2,06	-		-	-

Kimyasal aktivasyonda gözenekliliğin artmasında sıcaklık kadar önemli olan bir başka parametre de emdirme oranıdır. Elde edilen aktif karbonlar üzerinde emdirme oranının etkisini görmek amacıyla 1/1, 2/1, 3/1 ve 5/1 emdirme oranlarında elde edilen aktif karbonların özellikleri karşılaştırılmıştır. Emdirme oranının artmasıyla yüzey özelliklerinin arttığı belirlenmiştir. En düşük yüzey alanı 1/1 emdirme oranı ve 400 °C'de 292 m²/g olarak ve en yüksek yüzey alanı da 5/1 emdirme oranı ve 400 °C'de 1455 m²/g olarak belirlenmiştir. 1/1 emdirme oranı dışında tüm emdirme oranlarında en yüksek yüzey alanları ve gözenek hacimleri 400 °C aktivasyon sıcaklığında elde edilmiştir. Genellikle sıcaklığın ve emdirme oranının artmasıyla ortalama gözenek çapının da arttığı görülmektedir. Bu emdirme oranının artmasıyla mikro gözenekli yapının mezo gözenekli yapıya dönüşmeye başladığını göstermektedir. Çizelge 7.2'de üretilen aktif karbonların hacimsel mikrogözenek yüzdeleri verilmiştir. Hem yüksek hem de düşük emdirme oranlarında mikrogözenek gelişimi oldukça yüksektir. Bunun nedeni emdirme işleminde, aktivasyon kimyasalının üzüm küspesi içine homojen bir şekilde dağılımının sağlanmış olmasıdır.

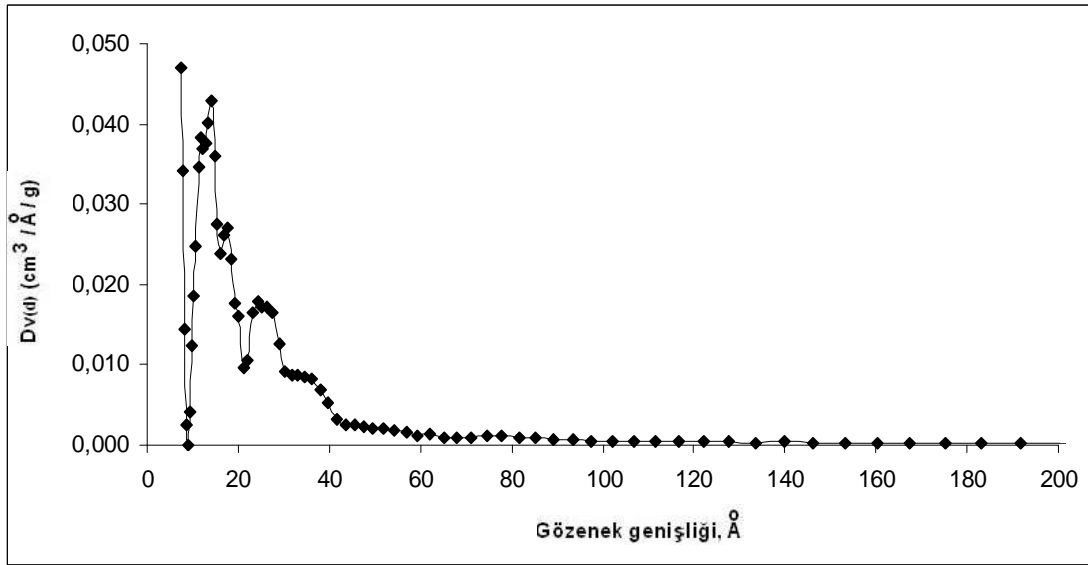
Çizelge 7.2. H₃PO₄ kullanılarak elde edilen aktif karbonların mikrogözenek yüzdeleri

Ürün kodu	Emdirme Oranı	%V _{Mikro} cm ³ /g
C ₁ 400	1/1	47,05
C ₁ 500	1/1	77,16
C ₁ 600	1/1	86,27
C ₂ 400	2/1	72,45
C ₂ 500	2/1	69,12
C ₂ 600	2/1	74,60
C ₃ 400	3/1	71,13
C ₃ 500	3/1	74,05
C ₃ 600	3/1	61,74
C ₅ 400	5/1	69,53
C ₅ 500	5/1	75,68
C ₅ 600	5/1	75,58

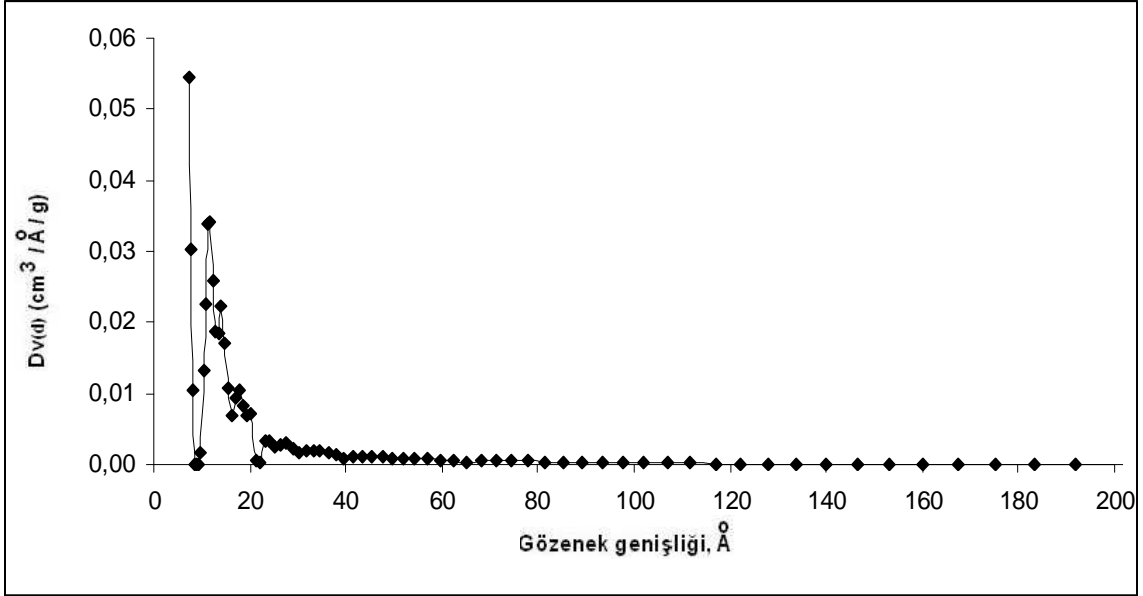
Çizelge 7.2. incelendiğinde üretilen C₁₄₀₀ dışındaki tüm aktif karbonların mikrogözenek yüzdelerinin %60'un üzerinde, çoğunlukla mikrogözenekli yapıda olduğu görülmektedir. Bu durum boyar madde ve ağır metal adsorpsiyonunda zorluk yaratmasına rağmen gaz adsorpsiyonu için kullanımına kolaylık sağlayabilir. Yüzey alanının büyük bir kısmı mikrogözenekler kalan kısmı ise mezogözenekler tarafından oluşturulmaktadır. C₁₄₀₀'deki durum mikro gözenekli yapının tam olarak ortaya çıkmamasıyla açıklanabilir.

7.1.3 Gözenek boyut dağılımı

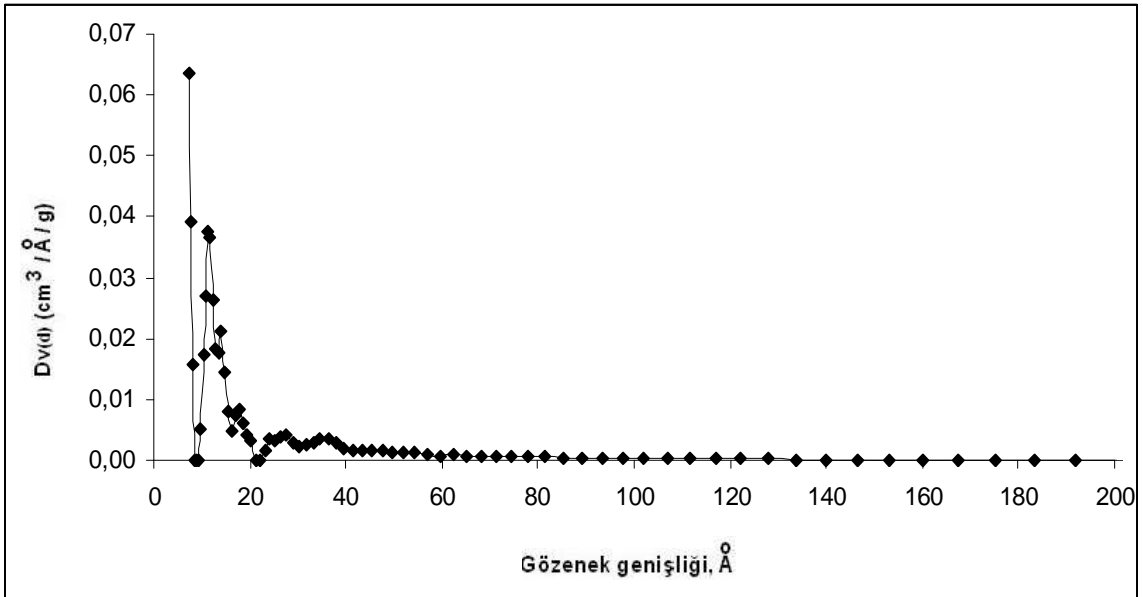
H₃PO₄ kullanılarak elde edilen aktif karbonların DFT yöntemi ile hesaplanan gözenek boyut dağılımları Şekil 7.5-7.15'te verilmiştir.



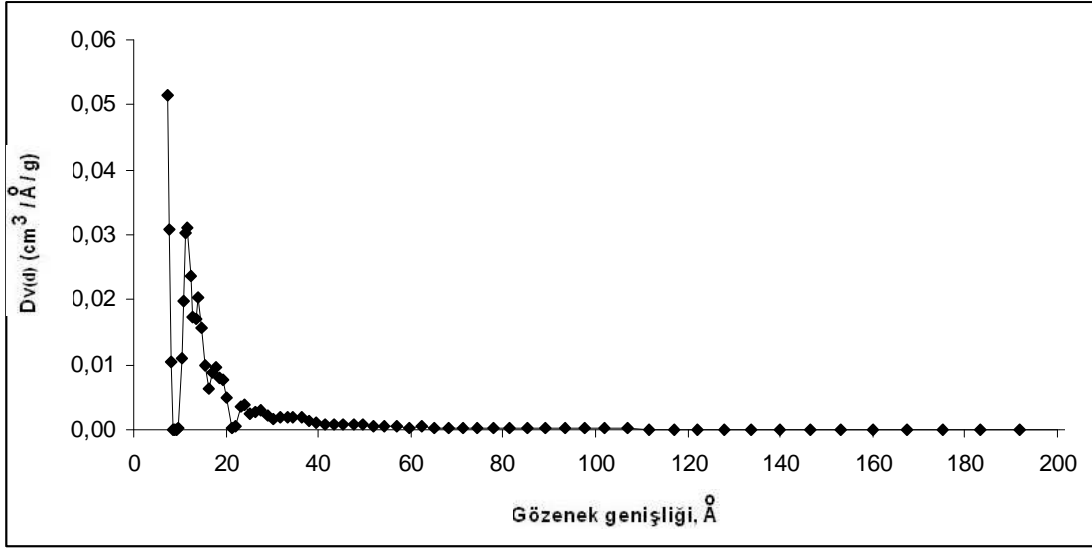
Şekil 7.5. 400 °C sıcaklıkta ve 1/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.



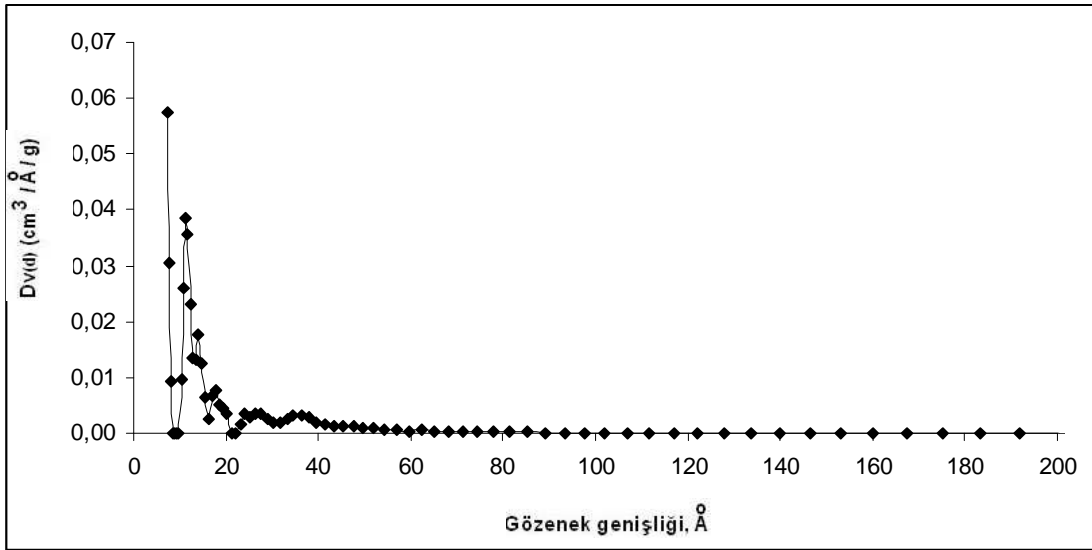
Şekil 7.6. 500 °C sıcaklıkta ve 1/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.



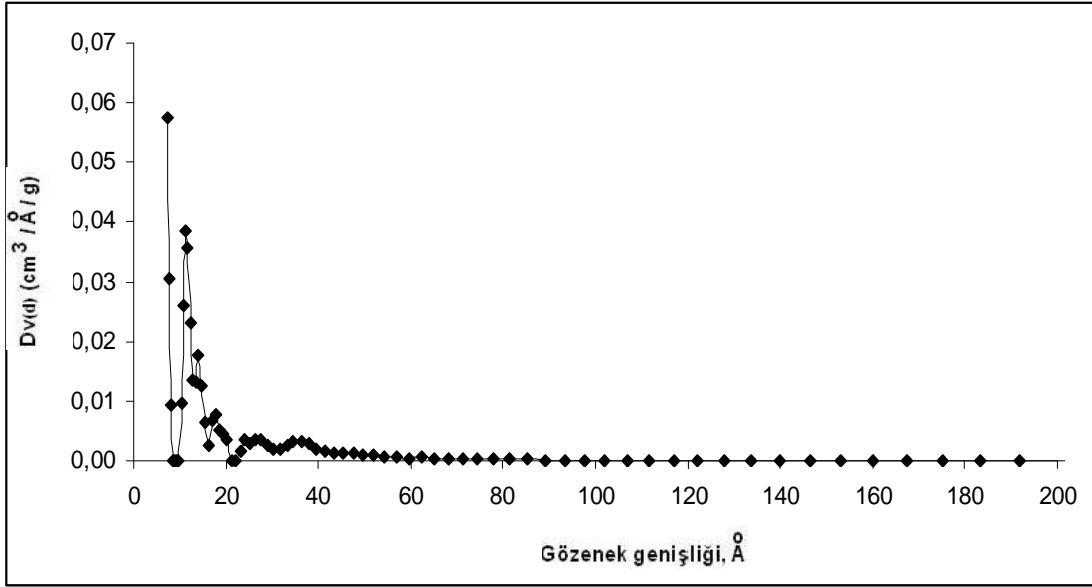
Şekil 7.7. 400 °C sıcaklıkta ve 2/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.



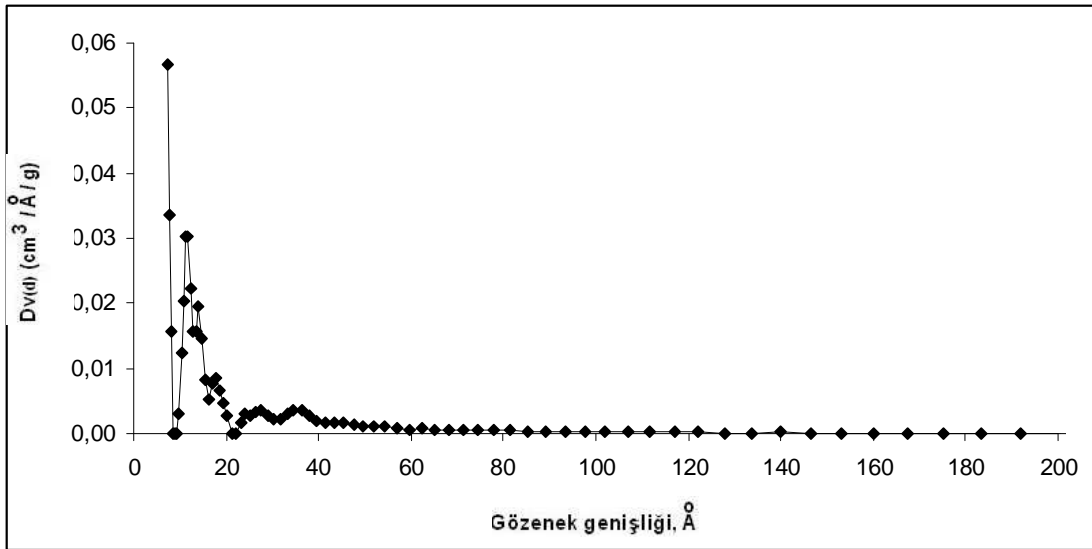
Şekil 7.8. 500 °C sıcaklıkta ve 2/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.



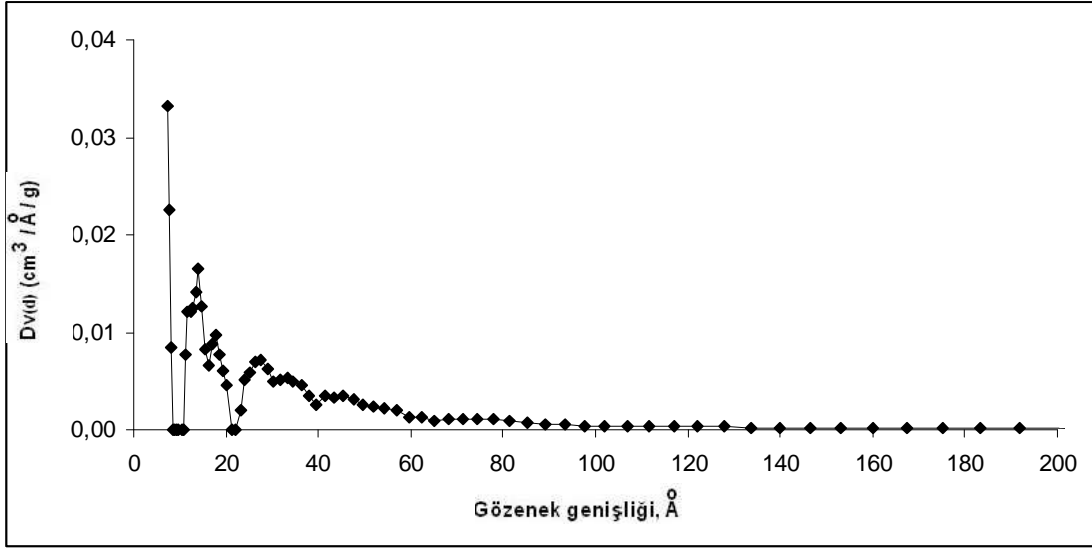
Şekil 7.9. 600 °C sıcaklıkta ve 2/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.



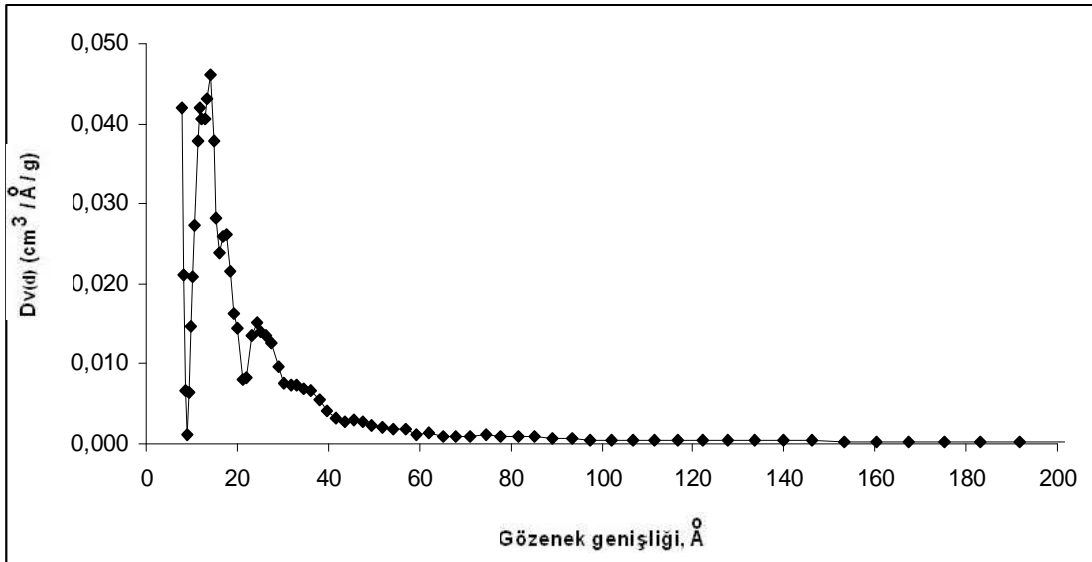
Şekil 7.10. 400 °C sıcaklıkta ve 3/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.



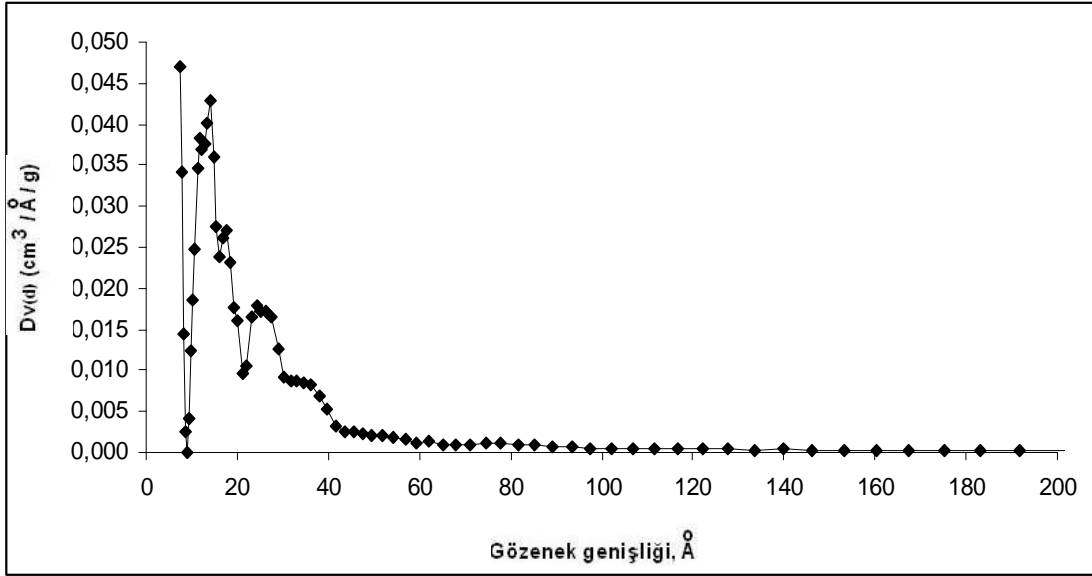
Şekil 7.11. 500 °C sıcaklıkta ve 3/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.



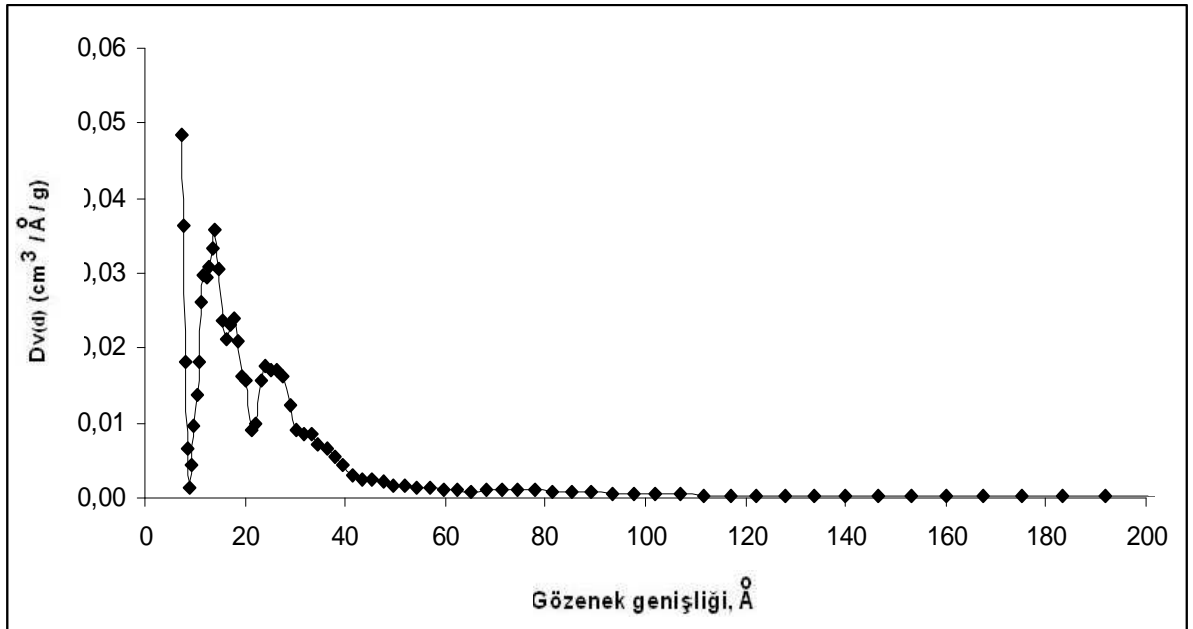
Şekil 7.12. 600 °C sıcaklıkta ve 3/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.



Şekil 7.13. 400 °C sıcaklıkta ve 5/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.



Şekil 7.14. 500 °C sıcaklıkta ve 5/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.



Şekil 7.15. 600 °C sıcaklıkta ve 5/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.

Gözenekli malzemelerin yapısal farklılıkları genellikle gözenek boyut dağılımı ile karakterize edilmektedir. Gözenekli katılar IUPAC tarafından mikro gözenek ($D_p < 20 \text{ \AA}$), mezo gözenek ($20 \text{ \AA} < D_p < 500 \text{ \AA}$) ve makro gözenek ($D_p > 500 \text{ \AA}$) olmak üzere üç farklı şekilde sınıflandırılmıştır (Gregg and Sing., 1982). Farklı koşullarda üretilen aktif karbonların Şekil 7.5-7.15’de verilen gözenek boyut dağılımları incelendiğinde, 7-21 \AA ve 22-49 \AA civarlarında piklerin oluştuğu görülmektedir. Piklerin büyük kısmının 7-21 \AA arasında piklerin büyük kısmının oluştuğu, 22-49 \AA arasında da kısmen pik oluştuğu gözlemlenmiştir. Buna bağlı olarak ürettiğimiz aktif karbonun büyük kısmı mikro gözenek ve kısmen mezo gözenekten oluşmuştur.

7.2. Elemental Analiz Sonuçları

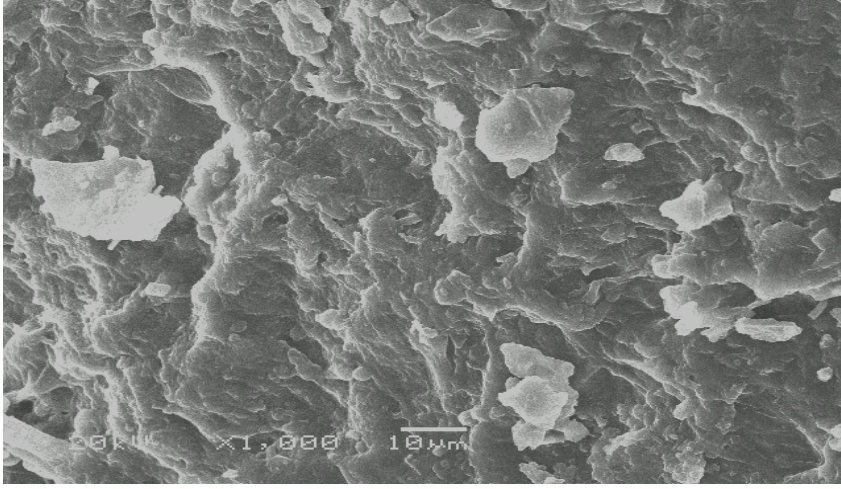
Çizelge 7.3. 3/1 emdirme oranı ve 400 °C aktivasyon sıcaklığında elde edilen aktif karbonun elementel analiz sonuçları(% ağırlık)

Bileşenler (%)	%C	%H	%N	%O
C3400	73,02	3,68	3,22	20,08

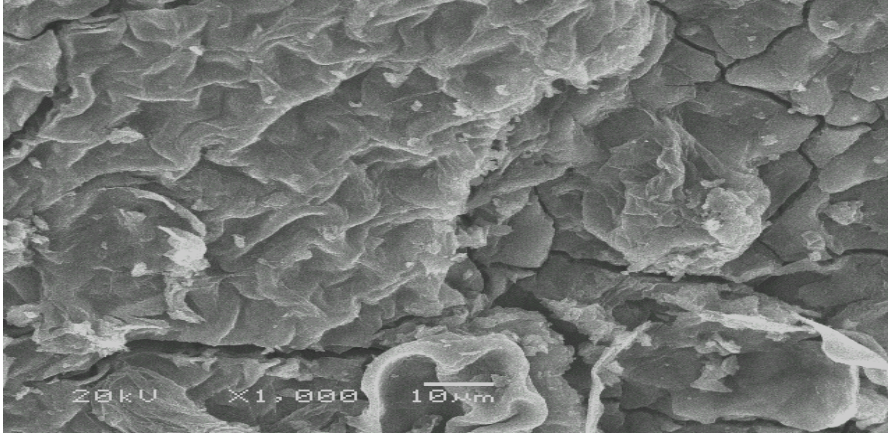
Çizelgeden görüldüğü gibi elde edilen aktif karbonun karbon içeriğinin yüksek olduğu belirlenmiştir.

7.3. SEM (Scanning Electron Microscope) Görüntüleri

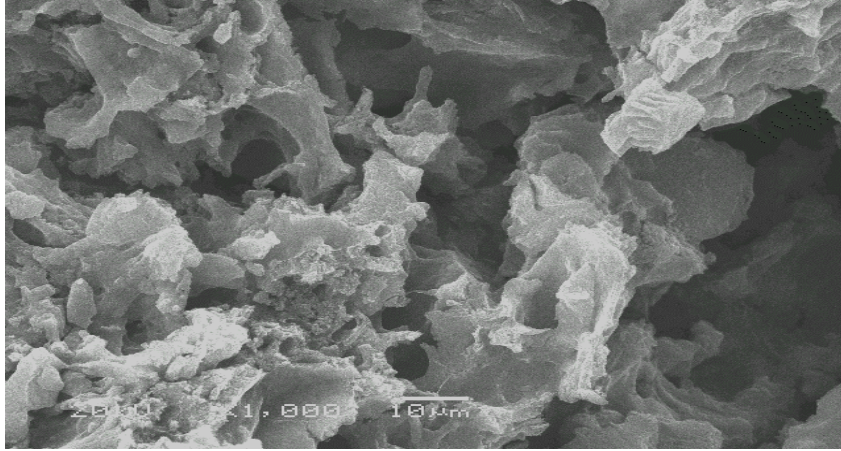
Üzüm küspesi ve H_3PO_4 aktivasyonu ile farklı koşullarda üretilen aktif karbonların SEM görüntüleri Şekil 7.16-7.18’de verilmektedir.



Şekil 7.16. Üzüm Küşpesinin SEM görüntüsü.



Şekil 7.17. H₃PO₄ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların SEM görüntüsü (Emdirme oranı: 1/1, aktivasyon sıcaklığı: 400 °C).



Şekil 7.18. H_3PO_4 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların SEM görüntüsü (Emdirme oranı: 5/1, aktivasyon sıcaklığı: 400 °C).

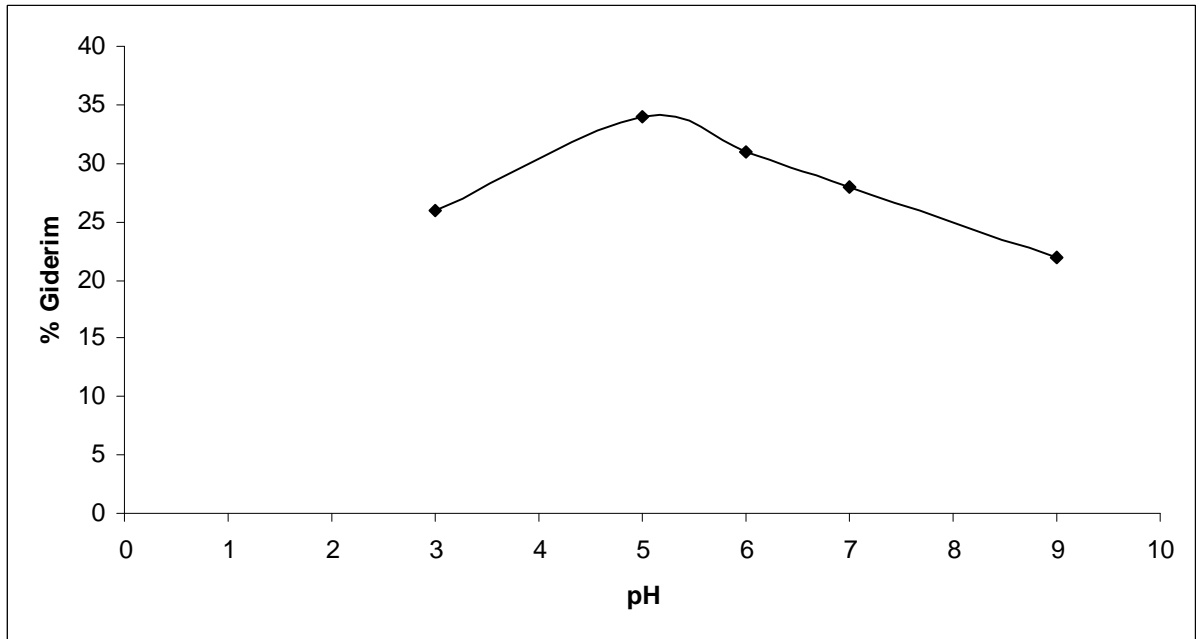
Şekil 7.16’da görülen üzüm küspesinin SEM fotoğrafı incelendiğinde yüzeyin genel olarak gözenekli olmayan bir yapıda olduğunu görülmektedir. H_3PO_4 kullanılarak elde edilen aktif karbonların SEM fotoğrafları incelendiğinde ise yapıda oluşan farklılaşma görülmektedir. Aktive edilmiş karbonların dış yüzeylerinin girintili ve çıkıntılı bir yapıya sahip olduğu ve birçok oyukların oluştuğu görülmektedir. Bunun dışında karbonizasyondan sonra yapılan yıkama işlemi de gözenekliliğin oluşmasına katkıda bulunmaktadır. Karbon yüzeyinde kalan kimyasal maddeler gözenekleri kapamaktadır. Yıkama işlemi bu kimyasalların uzaklaştırılmasını sağlamak ve bu girintili çıkıntılı yüzeylerin oluşmasına katkıda bulunmaktadır. Artan kimyasal emdirme oranıyla gözenekli yapının arttığı gözlenmektedir. 1/1 ve 5/1 emdirme oranlarına bakıldığında 5/1 emdirme oranının gözenekliliğinin daha fazla ve gözeneklerinin daha derin olduğu gözlemlenmektedir.

8. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARINDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar verilmiştir.

8.1. Başlangıç pH'ının Bakır Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Aktif karbon adsorpsiyon çalışmalarında çeşitli pH değerlerinde çalışılmıştır. pH'ın bakır adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla bakır çözeltilerinin (100 mg/L), pH değerleri 3-9 aralığında ayarlanmıştır. Bakır çözeltisinin pH ayarlamasında 0,05 M HCl ve 0,05 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır.



Şekil 8.1. Bakır adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının etkisi

pH'ın bakır adsorpsiyonuna etkisi Şekil 8.1.'de verilmiştir. pH değeri 3'ten itibaren artmış, pH değeri 5'te giderimin maksimum olduğu gözlemlenmiş ve bu noktadan itibaren pH değeri 9'a kadar azalma görülmüştür. Pek çok metal katyonu Lewis asiti gibi davranır Cu^{+2} de bunlardan biridir, Cu artı değerlikli bir metaldir ve çözeltideki OH^- iyonlarının kendine çeker ve çözelti H^+ iyonları zengin hale gelir bu

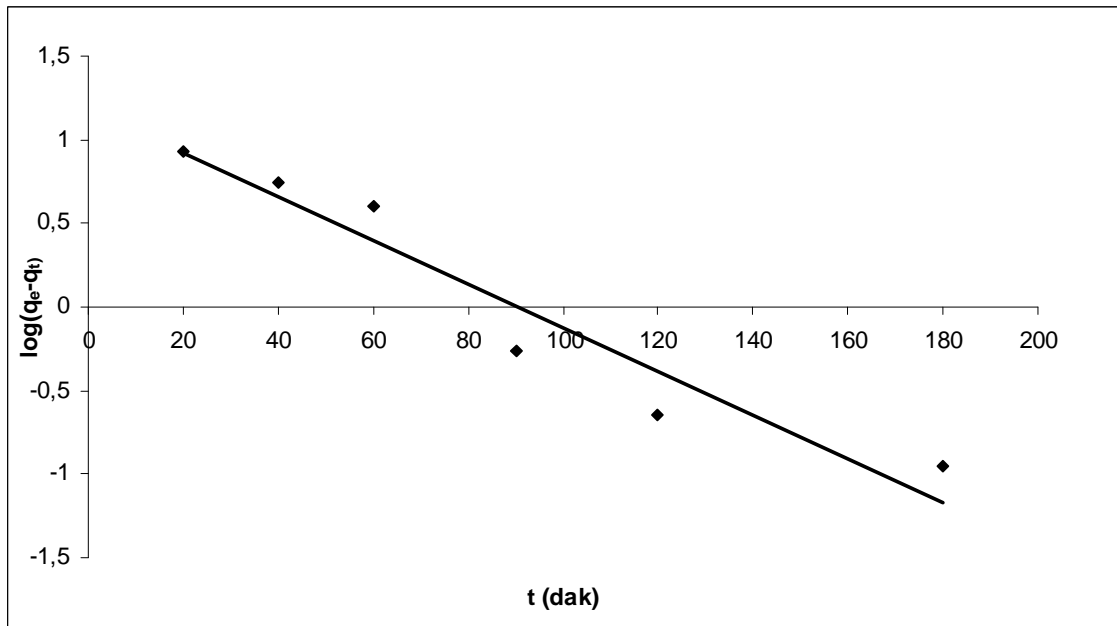
durumda çözeltilimizin asidik olması beklenen bir durumdur, bizim çözeltilimizin orijinal pH'ı buna bağlı olarak 5,35 tir. Şekil 8.1'de de görüldüğü üzere neredeyse en yüksek giderimin olduğu pH değeridir bu nedenle çalışmamızda orijinal çözelti pH değerinde çalışılmıştır.

8.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini belirlemek amacıyla sözde I. mertebeden, sözde II. mertebeden ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri uygulanmıştır.

8.2.1. Sözde I. mertebeden hız ifadesi

Bakırın aktif karbona adsorpsiyonunda, birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitleri Eşitlik 3.14 gereğince $\log(q_e - qt)$ 'ye karşı zaman değerlerinin grafiğinden (Şekil 8.2.) elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır. Elde edilen k_1 değerleri Çizelge 8.1.'de verilmiştir. Aynı çizelgede elde edilen doğrunun korelasyon katsayıları ile birlikte, deneysel olarak bulunan ve grafiklerin çizilmesinde veri olarak kullanılan q_e değerleri ile çizilen doğrunun kaymasından hesaplanan $q_{e,h}$ değeri de sunulmuştur.

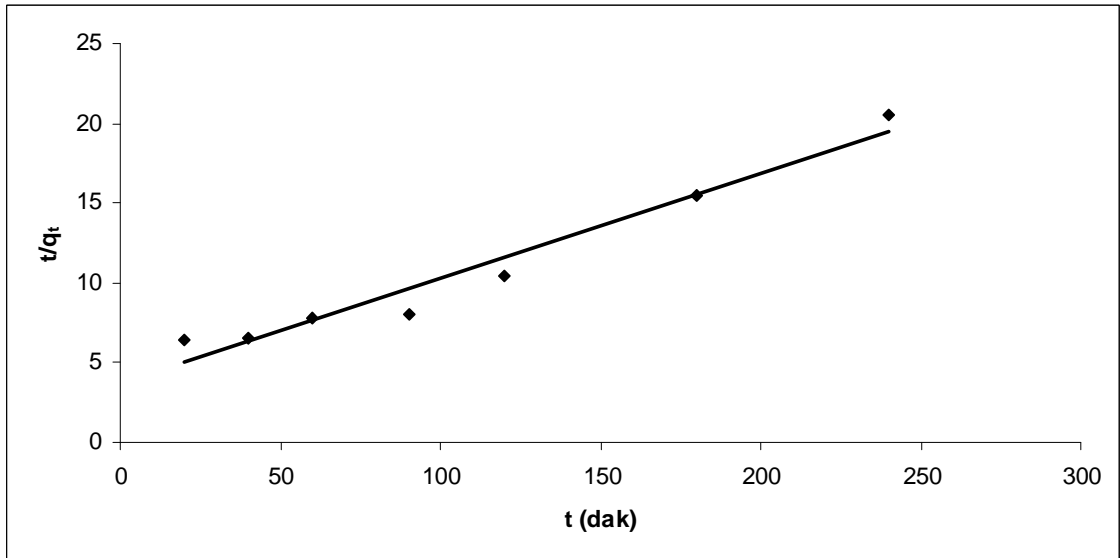


Şekil 8.2. Bakır adsorpsiyonuna ilişkin sözde birinci mertebeden kinetik modeli

İdeal şartlarda, deneysel olarak bulunan q_e değerinin $q_{e,h}$ değerine eşit olması gerekir. Çizelgede sözü edilen değerler arasında bir miktar fark bulunduğu, korelasyon katsayısı değerinin 1'e yakın olmasına rağmen q_e ve $q_{e,h}$ değerleri arasında oluşan bu fark nedeniyle adsorpsiyon sürecinin sözde I. mertebeden hız ifadesine uyduğunu söyleyemeyiz.

8.2.2. Sözde II. mertebeden hız ifadesi

İkinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitini tayin etmek için 3.15 eşitliğinden yararlanılarak t/q_t 'ye karşı zaman değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 8.3). Elde edilen doğrunun denklemi, eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan hız sabiti k_2 ve q_e değerleri Çizelge 8.1'de sunulmuştur.



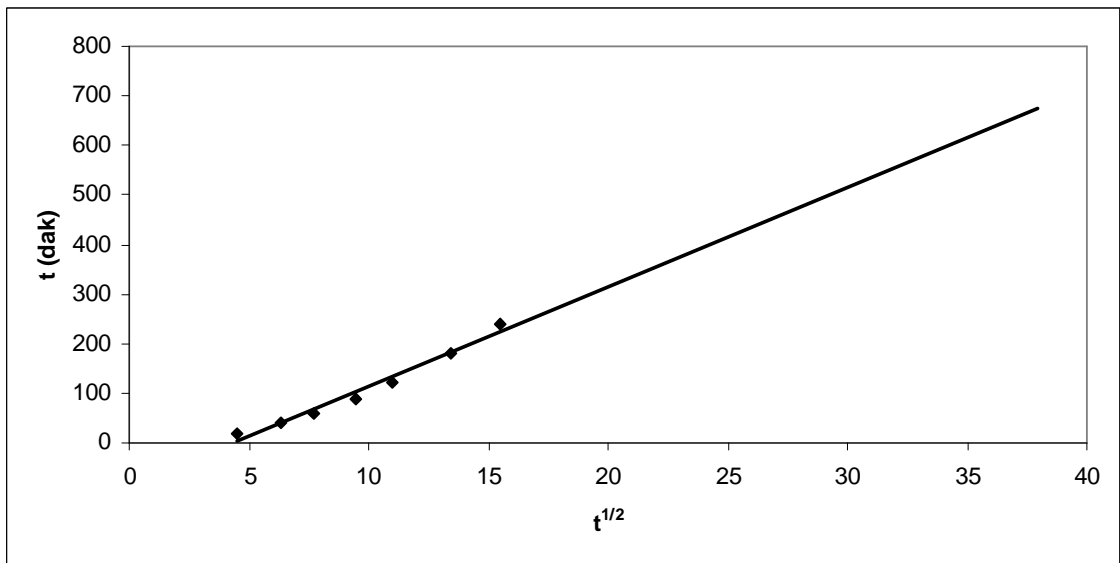
Şekil 8.3. Bakır adsorpsiyonuna ilişkin sözde ikinci mertebeden kinetik modeli.

Görüldüğü gibi, sözde II. mertebeden kinetik model için çok yüksek korelasyon katsayısı elde edilmiştir. Aynı zamanda deneysel verilerden elde edilen q_e değerleri ile teorik olarak bulunan q_e değerleri birbirlerine sözde II. mertebeden kinetik modelde daha yakındır. Bu sonuçlara göre, üzüm küspesinin H_3PO_4 aktivasyonu ile elde edilen

aktif karbon ile bakır adsorpsiyonunun ikinci mertebeden bir adsorpsiyon süreci olduğu söylenebilir.

8.2.3. Parçacık içi difüzyon modeli

Kinetik mekanizmalarından en kısıtlayıcı olan difüzyon mekanizmasıdır. Difüzyon mekanizması, sınır tabaka difüzyonu ve parçacık içine difüzyonu içermektedir. Parçacık içi difüzyon denklemi kullanılarak q_t 'ye karşılık çizilen $t^{1/2}$ grafiğinde birbirini takip eden üç doğrusal bölge görülmektedir (Şekil 8.4). İlk doğrusal bölge sınır tabaka difüzyonu bunu takiben ikinci doğrusal bölge parçacık içine difüzyon bölgesi ve son plato da denge bölgesine karşılık gelmektedir (Senthilkumaar et al., 2006; Mall et al., 2005). Parçacık içi difüzyon modelinin hız sabitini tayin etmek için, 3.16. eşitliğinden yararlanılarak, q_t 'ye karşı $t^{1/2}$ değerleri grafiğe geçirilmiştir. Bu grafik doğrusal ise adsorpsiyon sürecinde parçacık içi difüzyon bulunmaktadır, bu doğru orjinden geçerse parçacık içi difüzyon hızı kontrol eden basamaktır. Elde edilen doğru denkleminin, eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan parçacık içine difüzyon hız sabiti k_{id} , kesim noktasından sınır tabaka kalınlığını karakterize eden C sabiti ve grafiklerin korelasyon katsayıları değerleri Çizelge 8.1'de sunulmuştur.



Şekil 8.4. Bakır adsorpsiyonuna ilişkin parçacık içi difüzyon kinetik modeli

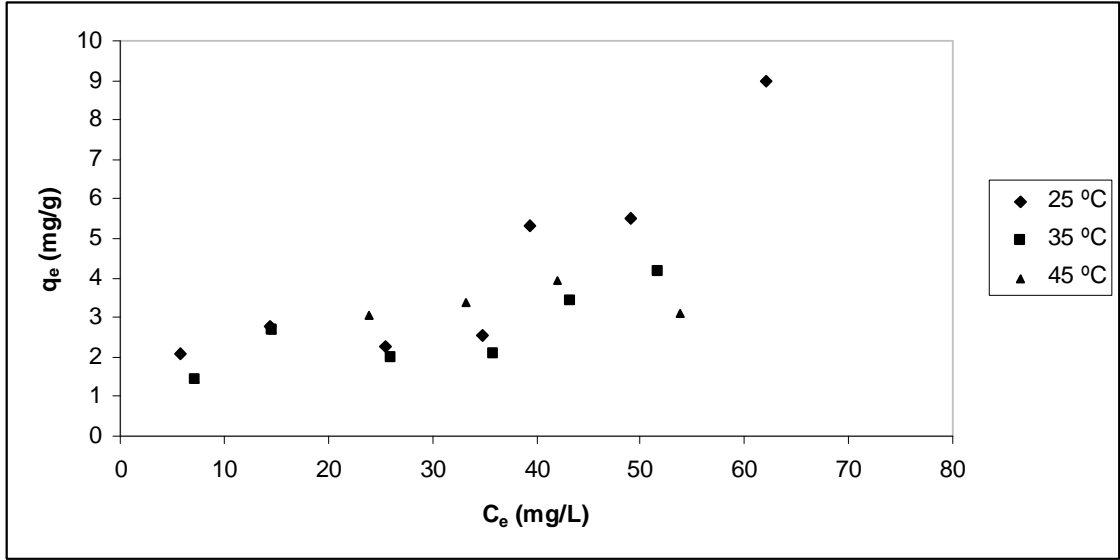
Çizelge 8.1'deki değerler ve grafikler incelendiğinde adsorpsiyon mekanizması hakkında bazı yargılara varmak mümkün olabilmektedir. Partikül içine difüzyon bölgesine ait doğrusal grafikler incelendiğinde orijinden geçmediği görülmektedir. Bu durum yalnız partikül içine difüzyonun hız kontrol eden basamak olmadığını gösterir (Thinakaran et al.,2008). Çizelge 8.1'deki korelasyon değerlerine de bakacak olursak parçacık içi difüzyonun ana hız kontrol basamağı olmadığı sonucuna varabiliriz. Süreç II. mertebeden kinetik modele göre gerçekleşirken parçacık içi difüzyonda oluşmaktadır.

Çizelge 8.1. Bakır adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri

Sözde I. Mertebe Kinetik Modeli			
$q_{e,h}$	$q_{e,d}$	k_1	R^2
15,0348	11,7	-0,03	0,9244
Sözde II. Mertebe Kinetik Modeli			
$q_{e,h}$	$q_{e,d}$	k_2	R^2
15,1515	11,7	0,0012	0,9608
Parçacık İçi Difüzyon Kinetik Modeli			
C	k_{id}	R^2	
-87,257	20,044	0,9742	

8.3. Başlangıç Bakır Derişiminin ve Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Başlangıç bakır derişiminin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon hızı üzerine etkisi Şekil 8.5'de verilmiştir.



Şekil 8.5. Başlangıç bakır derişiminin adsorbsiyon hızı üzerine etkisi

Sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin çok fazla değişmediği görölmektedir. Bu da adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir.

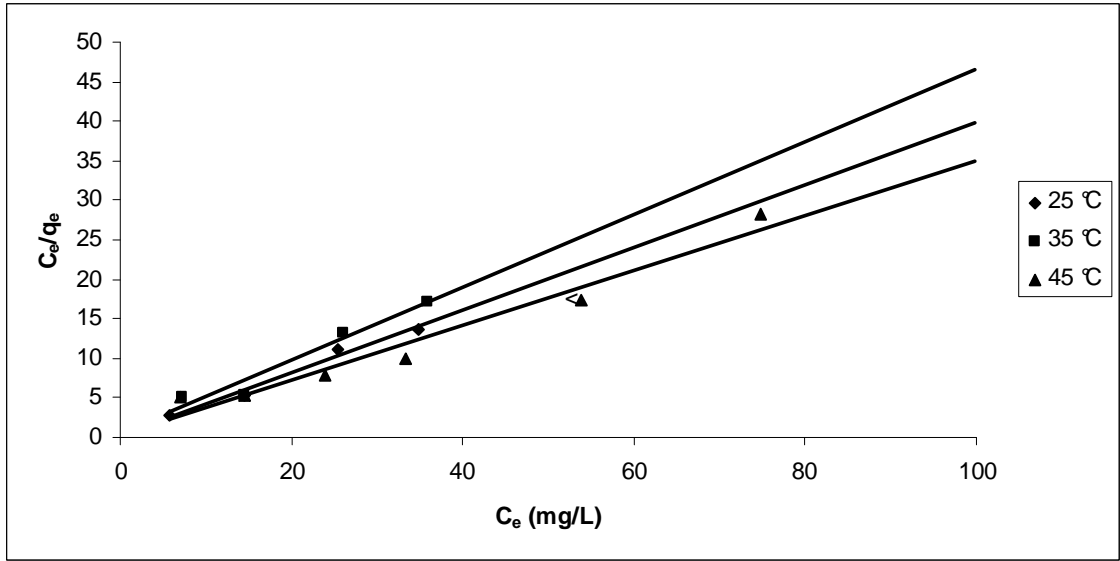
8.4.Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Çalışmanın bu bölümünde üç farklı sıcaklık değerinde elde edilen deneysel q_e ve C_e değerleri Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygulanmıştır. Adsorpsiyon sabitlerinin elde edilmesinde Langmuir, Freundlich ve Temkin eşitliklerinin lineer şekillerinden yararlanılmıştır.

8.4.1.Langmuir izotermi

Langmuir adsorpsiyon modeline göre, adsorplanan moleküller adsorban yüzeyinde doğun tek bir tabaka oluştururlar. Üç farklı sıcaklık değerinde, Eşitlik 3.5'den C_e değerlerine karşı C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilirse eğrinin eğim ve kayması bize Langmuir sabitlerini verir. Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 8.6'daki gibi elde edilmiştir. Çizilen doğruların eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan q_m ve b adsorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 8.2'de sunulmuştur.

Adsorpsiyon kapasitesi (q_m), sıcaklıkla artmış ve en yüksek değer 45°C 'de $2,9455 \text{ mg/g}$ olarak elde edilmiştir. Bakırın aktif karbona ilgisinin bir ölçütü olan b sabiti için, yüksek korelasyon katsayıları, adsorpsiyon işleminin Langmuir modeline uygunluğunun yüksek olduğunu işaret etmektedir.

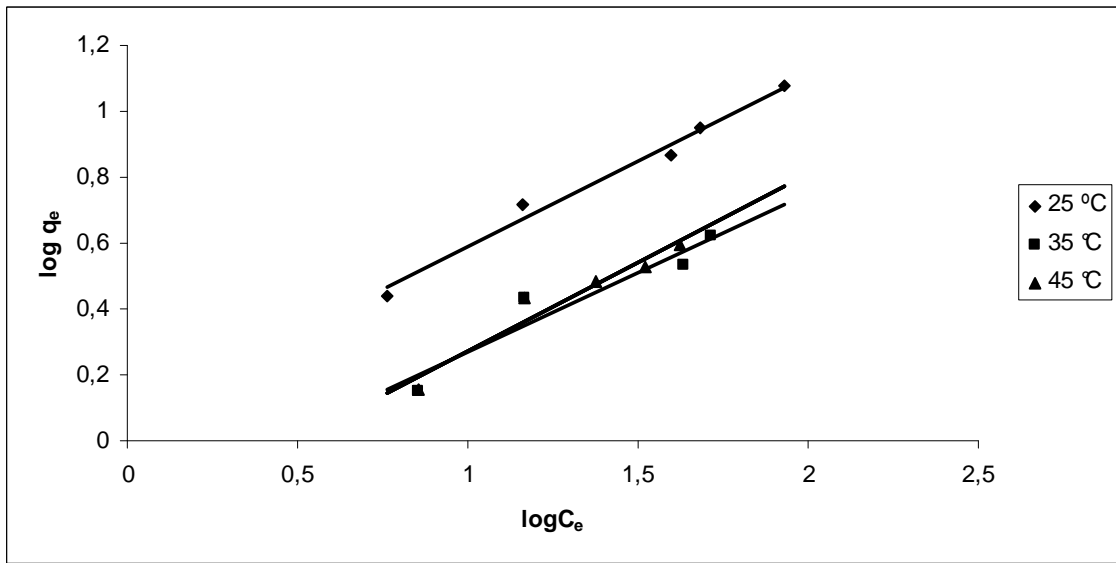


Şekil 8.6. Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermeleri.

Ayrıca Çizelge 8.2'de verilen adsorpsiyon sabiti, b değerleri kullanılarak Eşitlik 3.8'e göre boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplanmıştır. R_L değeri ile Langmuir izoterminin önemli özellikleri açıklanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için R_L sabiti hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 8.2'de verilmiştir. Bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Genç, 2005; Hameed and Daud, 2007). Sonuçlar incelendiğinde R_L değeri 25°C , 35°C ve 45°C 'de 0 ile 1 arasında kaldığı görülmektedir. Çizelge 3.1'e göre bu durum adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir.

8.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Eşitlik 3.10 ile ifade edilen Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli heterojen yüzey enerjileri için özel bir durum ifade eder. Freundlich modeli de Langmuir modeli gibi tek tabakalı adsorpsiyonu tanımlamasına karşın Freundlich modeli daha gerçekçidir. Üç farklı sıcaklık değerinde Eşitlik 3.10'dan $\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ değerleri grafiğe geçirilerek eğrinin eğim ve kaymasından adsorpsiyon kapasitesini gösteren K_F ve adsorpsiyon şiddetini gösteren n değerleri bulunmuştur. 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarında elde edilen Freundlich izotermi Şekil 8.7'de verilmiştir. Çizilen doğruların ordinatı kesme noktasından hesaplanan K_F ve eğiminden hesaplanan n adsorpsiyon sabitleri ile korelasyon katsayıları Çizelge 8.2'de sunulmuştur.



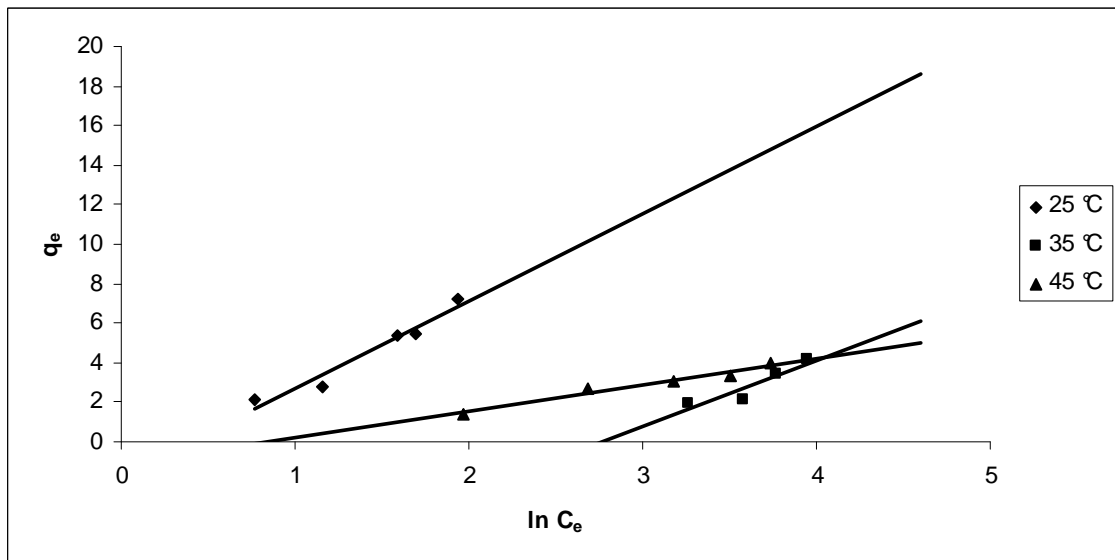
Şekil 8.7. Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü ifade eden K_F değerleri incelendiğinde en yüksek K_F değerinin 25°C'de elde edildiği görülmüştür. Adsorpsiyon şiddetinin göstergesi olan n değerleri ise tüm sıcaklık değerleri için 1'den büyük olup, geniş bir derişim aralığında iyi bir adsorpsiyonu ifade etmektedir. Çizelge 8.2'den, aktif karbona bakır adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon modeline Langmuir modelinden daha az uyum sağlamış olduğu ve Freundlich modeli için daha düşük korelasyon katsayıları elde

edildiği görülmektedir. Freundlich adsorpsiyon izoterm modelinin uygunluğu aktif karbon yüzeyinin heterojen yüzey enerjilerine sahip olduğunun bir göstergesidir.

8.4.3. Temkin adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermlerinden bir diğeri; adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri göz önüne alan bir izotermdir. Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorplananların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı doğrusal olarak azalacaktır. Temkin izotermi ifade eden Eşitlik 3.13 kullanılarak üç farklı sıcaklık değeri için $\ln C_e$ 'ye karşı q_e değerleri grafiğe geçirilmiş ve eşitlikteki sabitler olan B_1 ile K_T değerleri hesaplanmıştır. 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda elde edilen Temkin izotermi Şekil 8.8'de verilmiştir. Hesaplanan K_T ve B_1 katsayılarının değerleri Çizelge 8.2' de verilmektedir.



Şekil 8.8. Temkin adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi

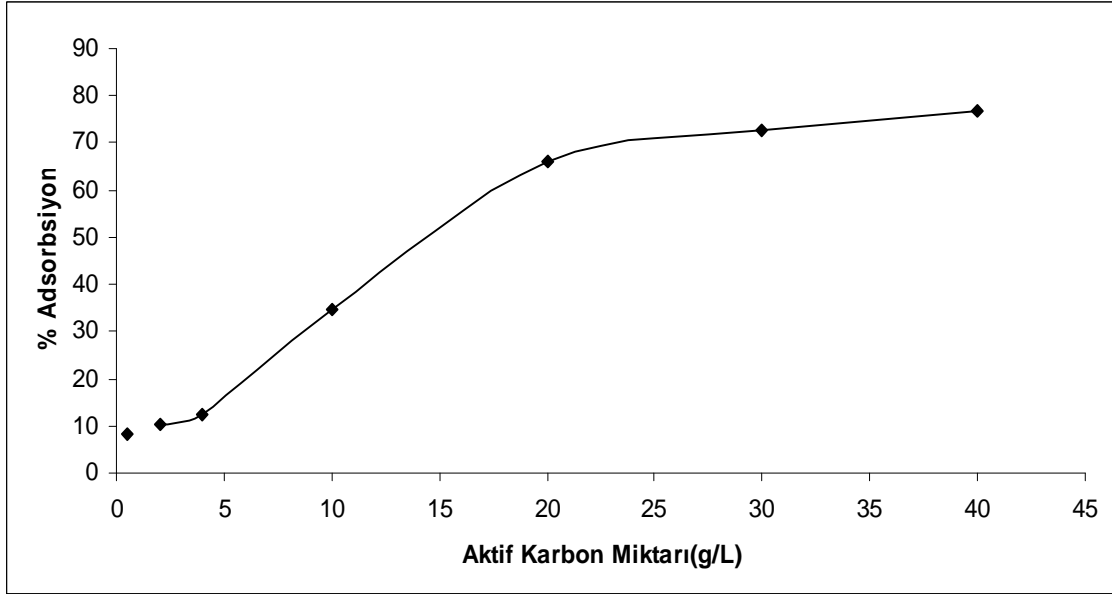
Temkin izoterm sabitlerinden K_T , dengeye ulaşıldığındaki bağlanma enerjisini göstermektedir. Diğer sabit B_1 ise adsorpsiyon ısısına bağlı bir değişkendir. Temkin izoterm R^2 değerleri tüm hesaplamalar arasında elde edilen en düşük korelasyon değerleridir. Bu durum adsorpsiyon işleminin Temkin modeline uygun olmadığını bir göstergesidir.

Çizelge 8.2. Hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri

<i>Langmuir sabitleri</i>				
<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>q_m</i>	<i>b</i>	<i>R²</i>	<i>R_L</i>
25	2,5222	1,6814	0,9802	0,019246
35	2,1683	0,8311	0,9496	0,037722
45	2,9455	9,9324	0,9604	0,003347
<i>Freundlich sabitleri</i>				
<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>K_F</i>	<i>n</i>	<i>R²</i>	
25	1,1647	1,9161	0,9842	
35	0,6172	2,0816	0,9108	
45	0,5448	1,8632	0,9342	
<i>Temkin sabitleri</i>				
<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>K_T</i>	<i>B₁</i>	<i>R²</i>	
25	0,6765	4,4088	0,954	
35	0,0629	3,348	0,8352	
45	0,4469	1,3126	0,9687	

8.5. Aktif Karbon Miktarının Adsorbsiyona Etkisi

Bakır gideriminde adsorban dozunun etkisi başlangıç derişimi 50 mg/L olan 50 ml'lik bakır çözeltilerinin 0,025-2 g arasında değişen miktarlarda aktif karbon ile 25°C' de temas ettirilerek incelenmiştir. Şekil 8.9'da aktif karbona bakır adsorpsiyonunda farklı adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan bakır derişimleri gösterilmektedir.



Şekil 8.9. Adsorban miktarına karşı dengede adsorblanan bakır derişimleri

Adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon yüzey alanının artması sonucu adsorplanan bakır miktarının ve yüzde adsorpsiyon değerlerinin arttığı gözlenmektedir.

9. SONUÇLAR

Üzüm küspesi atıklarından fosforik asit aktivasyonu ile çeşitli koşullarda üretilen aktif karbonun karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, üretilen aktif karbonlar ile sulu çözeltilerden bakır adsorpsiyonu incelenmiştir.

Üretilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri incelendiğinde, tüm izotermelerin I. Tip olarak adlandırılan izoterm tipine uyduğu görülmektedir. Bu tür izotermeler genellikle mikro gözenekli yapıya sahip olan katılar tarafından gösterilmektedir.

Aktif karbonların yüzey özellikleri üzerinde sıcaklığın etkisini görmek amacıyla farklı sıcaklıklarda (400, 500, 600 °C) aktivasyon yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre yüzey alanlarının sıcaklıkla azaldığı belirlenmiştir. Kimyasal aktivasyonda gözenekliliğin artmasında emdirme oranı da önemli bir parametredir. Elde edilen aktif karbonlar üzerinde emdirme oranının etkisini görmek amacıyla 1/1, 2/1, 3/1 ve 5/1 emdirme oranlarında elde edilen aktif karbonların özellikleri karşılaştırılmıştır. Emdirme oranının artmasıyla yüzey özelliklerinin arttığı belirlenmiştir. En yüksek yüzey alanı 5/1 emdirme oranı ve 400 °C'de 1455 m²/g olarak belirlenmiştir.

Farklı koşullarda üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları incelendiğinde, 8-21 Å ve 21-80 Å civarlarında piklerin oluştuğu görülmektedir. Aktif karbonlar bu bölgelerde mikro ve mezo gözenekler içermektedir, grafiklere bakıldığında büyük kısmının mikro gözenekli yapıda geriye kalan kısmında mezo gözenekli yapıda olduğu görülmektedir.

Üzüm küspesinin SEM fotoğrafı incelendiğinde yüzeyin genel olarak gözenekli olmayan bir yapıda olduğunu görülmektedir. Elde edilen aktif karbonların dış yüzeylerinin girintili, çıkıntılı ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

Adsorbsiyon çalışmalarında pH, adsorpsiyon kinetiği, başlangıç bakır derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi, farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermi ve aktif karbon miktarının adsorpsiyona etkisi incelenmiştir.

Hazırlanan model çözeltilerden bakır giderimi çalışılmıştır. Çeşitli pH değerlerinde çalışılarak adsorpsiyon için en uygun pH değeri belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre bakır giderimi en fazla çözelti pH'ında (pH=5,35) gerçekleştiğinden çalışmaların devamında bu pH değeri kullanılmıştır.

Farklı zaman aralıklarında alınan örneklerden belirlenen giderim değerleri sözde I. mertebe, sözde II. mertebe ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde sürecin sözde II. mertebeden kinetik eşitliğine göre gerçekleştiği görülmektedir. Süreci daha iyi tanımlayabilmek için son olarak parçacık içi difüzyon modeli uygulanmıştır. Sözde II. mertebeden hız ifadesinin korelasyon katsayısı ile karşılaştırıldığında parçacık içi difüzyon modelinin ana hız kontrol basamağı olmadığını söyleyebiliriz.

Başlangıç bakır derişimi ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği çalışmalarda elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygulanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplanmıştır. Bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder.

Bakır gideriminde adsorban dozunun etkisini incelemek amacıyla çözelti çeşitli miktarlarda aktif karbon ile temas ettirilerek incelenmiştir. Aktif karbona bakır adsorpsiyonunda farklı adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan bakır derişimleri incelendiğinde adsorban miktarının artmasıyla adsorpsiyon yüzey alanının artması sonucu adsorplanan bakır miktarının ve yüzde adsorpsiyon değerlerinin arttığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışma kapsamında üretilen aktif karbonlar mikrogözenekli bir yapıya sahiptir. Özellikle yüksek emdirme oranlarında üretilen aktif karbonlar oldukça

yüksek yüzey alanına ve gelişmiş bir gözenekliliğe sahiptir bu açıdan ticari aktif karbonlarla rekabet edebilecek düzeydedir. Mikro gözenekli bir yapıya sahip olduğu için ağır metal gideriminde adsorpsiyon yüzdesi düşük çıkmıştır.

10. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Addoun, A., Dentzer, J., Ehrburger, P., 2002, Porosity of carbons obtained by chemical activation: effect of the nature of the alkaline carbonates, Carbon, 40, 1140-1143
- Akikol, İ., 2005, Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar İle Sudan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 53 s.
- Aksu, F., 1993, Ağaçlı Kömürlerden Aktif Karbon Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 89 s.
- Alberty, R. A. and Silbey, R. J., 1992, Physical chemistry, John Wiley & Sons Inc., 898 p.
- Baquero, M.C., Giraldo, L., Martinez-Alonso, A., Moreno, J.C., Suarez-Garcia, F., Tascon, J.M.D., 2002, Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 70, 779-784.
- Berkem , A.R., Baykut, S, 1980, Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No :42, s:1111
- Björnbom, E., Budinova, T., Ekinci, E., Grimm, A., Minkova, V., Goranova, M., Yardim, F, 2006, Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation, Fuel Processing Technology, 87, 899-905.
- Bonelli, P.R., Cerrella, E.G., Cukierman, A.L., Vernersson, T., 2001, Arundo donax cane as a precursor for activated carbons preparation by phosphoric acid activation, Bioresource Technology, 83, 95-104.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Crittenden, B., and Thomas, W. J., 1998, Adsorption Technology and Design, Butterworth-Heinemann, 271 p.
- Çiçek, H., 2005, Atık Sulardan Fenolün Giderilmesinde Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Ü. Fen Bil. Ens., 114 s
- Dertli, H., 2004, Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Diao, Y., Fan, L.T., Walawender, W.P., 2001, Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum, Bioresource Technology , 81, 45-52.
- Ekici, H.S., 2007, Kayısı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonla Sulardan Fosfat ve Bakır (II) Giderimi, 74 s.
- Genç, N., 2005, Applicability of agricultural by-product as adsorbent in wastewater treatment, Journal of Engineering and Natural Sciences, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 2
- Girgis, B.S., Ishak, M.F., 1998, Activated carbon from cotton stalks by impregnation with phosphoric acid, Materias Letters, 33,107-114.
- Gregg, S. J. and Sing, K. S. W., 1982, Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, 303 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Guo, Y., Rockstraw, D.A., 2006, Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 100, 12-19.
- Guo, Y., Rockstraw, D.A., 2006, Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation, *Bioresource Technology*, 98, 1513-1521.
- Gündüzoğlu, G., 2008, Şeker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Hamaaed, B.H., Din,A.T.M.,Ahmad, A.L., 2007, Adsorbtion of methylene blue onto bamboo-based activated carbon:kinetics and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*,141, 819-825.
- Hamaaed,B.H.,Daud, F.B.M.,2008, Adsorbtion Studies of Basic Dye on Activated Carbon Derived from Agricultural Waste:Hevea Brasiliensis Seed Coat, *Chemical Engineering Journal*,139, 48-55.
- Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K. and Watkinson, A. P., 2000, Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon*, 38, 1873-1878.
- Holat, Ö., 1992, PET Atıklarının Aktif Karbon Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi,İstanbul Üniversitesi, 98 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ismadji, S., Indraswati, N., Kartika, Y., Prahas, D., 2008, Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation pore structure and surface chemistry Characterization, Chemical Engineering Journal,32-43.
- Kayacan, S., 2007, Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Ü. Fen Bil. Ens., 85 s.
- Kirk-Othmer, 1971, Encyclopedia of Chemical Technology, M. Dekker Inc., Vol 2, 880-920.
- Köseoğlu, E., 2005, Tarımsal Yan Ürünlerden Kimyasal Aktivasyon İle Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Katyon Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 93 s.
- Küçükgül, E.Y., 2004, Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, DEÜ mühendislik fakültesi fen ve mühendislik dergisi, 6, 41-56.
- Mall, I.D.Srivastava, V.C., 2005, Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses, colloids and surfaces a: Physicochemical And Engineering Aspects, 264, 17-28.
- Namasivayam,C.,Kavitha, D.,2002, Removal of congo red from water by adsorbtion onto activated carbon prepared from coir pith,an agricultural solid waste, Dyes and Pigments, 54, 47-58.
- Nevskaia, D.M., Lopez, P.A., Lopez, G.J., Jerez, A., 2000, Preparation of activated carbon from sisal by chemical activation, 1 St Carbon Conference On Carbon, Vol II, Berlin Germany.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Özdüven, M.L., Coşkuntuna, L., Koç, F., 2005 Üzüm posası silajının fermantasyon ve yem değeri özelliklerinin saptanması, Trakya Univ. J. Sci, 6(1), 45-50.
- Özyurtkan, M., 2006, Melez Kavağın Karbonizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 76 s.
- Patrick, J.W., 1995, Porosity in Carbons, Edward Arnold, London.
- Pradhan, B.K., Sandle, N.K., 1999, Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons, Carbon, 37, 1323-1332.
- Sarıkaya, Y., 1993, Fizikokimya, Gazi Kitapevi, Ankara, 633-653.
- Sawyer, C.N. ve McCarty P.L., 1978 Chemistry for environmental engineering, 3rd Ed., McGraw Hill inc., Singapore, 519 s.
- Senthilkumaar, S., Kalaamani,P., Porkodi, K., Varadarajan,P.R., Subburaam, C.V., 2006, Adsorption Of Dissolved Reactive Red Dye From Aqueous Phase Onto Activated Carbon Prepared From Agricultural Waste, Bioresource Technology, 97, 1618–1625
- Tanyıldızı, M.Ş., 1999, Şeker pancarı küspesinden aktif karbon elde edilmesi ve karakterizasyonu ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, 79 s.
- Tekir, O., 2006, Fındık zurufundan aktif karbon eldesi ve bazı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 65 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Thinakaran, N., Paneerselvam, P., Baskaralingam, P., Elango, D., Sivanesan, S., 2008, Equilibrium And Kinetic Studies On The Removal Of Acid Red 114 From Aqueous Solutions Using Activated Carbons Prepared From Seed Shells, Journal of Hazardous Materials, 158, 142-150.
- Tuna, M., 1996, Batı Karadeniz Yöresi Fındık Kabuklarının Aktif Karbon Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, 55 s.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1986, ed: Gerhartz, W., Vol.A5., VCH, Almanya, 124-140.
- Vural, N., 2007, Paulownia Ağacı Odunundan $ZnCl_2$ Aktivasyonu İle Aktifleştirilmiş Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 96 s.
- (http1) http://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%9Cz%C3%BCm#T.C3.BCrkiye.27de_yeti.C5.9Fitirilen_baz.C4.B1_.C3.BCz.C3.BCm_.C3.A7e.C5.9Fitlerinin_.C3.B6_zellikleri
- (http2) http://www.asiad.com.tr/egitim_ayrinti.asp?id=21
- (http3) <http://www.tuik.gov.tr>