

Şeker Pancarı K spestinden
Aktif Karbon  retimi ve Karakterizasyonu

G l Gündüzoğlu

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos 2008

Preparation And Characterization Of Activated Carbon From Sugar Beet Bagasse

Gül Gündüzoğlu

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

August, 2008

Şeker Pancarı K spestinden Aktif Karbon  retimi ve Karakterizasyonu

G l Gündüzoğlu

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: Yard. Doç. Dr. Hakan DEMİRAL

Ağustos 2008

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Gül GÜNDÜZOğLU'nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu ” 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. M. Ercengiz YILDIRIM

Üye : Doç.Dr. Neşe ÖZTÜRK

Üye : Yrd.Doç.Dr. Belgin KARABACA KOğLU

Üye : Yrd.Doç.Dr. Bedri BAKSAN

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada; şeker pancarı küspesinin çinko klorür ile kimyasal aktivasyonu sonucu aktif karbon üretilmiştir. Emdirme oranı (1:1, 2:1, 3:1) ve karbonizasyon sıcaklığı (500, 600, 700°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 (1826 m²/g) aktif karbon, 700°C ve 3:1 emdirme oranında üretilmiştir. Elde edilen aktif karbon çözeltiden nitrat ve Acid Blue 193 boyar madde giderimlerinde kullanılmıştır ve çeşitli koşullar altında (pH, sıcaklık, adsorban dozu, temas süresi, nitrat ve Acid Blue 193 derişimleri) adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir ve adsorpsiyon süreci için en uygun şartlar belirlenmiştir. Çalışmada adsorpsiyon kinetiği, izoterm ve termodinamik (ΔH , ΔS , ΔG) parametreleri incelenmiştir. Entalpi değerlerinin pozitif oluşu, sürecin endotermik olduğunu, Gibbs serbest enerjisi değerlerinin negatif oluşu sürecin kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. Nitrat adsorpsiyon kinetiği sözde ikinci mertebe eşitliğine ve denge izotermi Langmuir eşitliğine uymaktadır. Acid Blue 193 adsorpsiyon kinetiği ise sözde birinci mertebe eşitliğine ve denge izotermi Langmuir eşitliğine uymaktadır.

Adsorpsiyon mekanizmasının açıkça değerlendirilmesi için parçacık içi difüzyon modeli kullanılmıştır. Parçacık içi difüzyon modeli sonuçları, yalnızca parçacık içine difüzyonun hız kontrol basamağı olmadığı aynı zamanda sınır tabaka difüzyonunun da adsorpsiyon hızını kontrol edebildiğini göstermektedir.

Bu çalışma, şeker pancarı küspesinin, ZnCl₂ ile aktivasyonunun özellikle mikrogözenekli aktif karbon üretimi için uygun olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Aktif karbon, kimyasal aktivasyon, karakterizasyon, şeker pancarı küspesi, adsorpsiyon, ZnCl₂

SUMMARY

In this study, activated carbon was prepared from sugar beet bagasse by chemical activation with ZnCl_2 . The effects of process variables such as carbonization temperature (500, 600, 700 °C) and impregnation ratio (1:1, 2:1, 3:1) 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 activated carbon was maximum about 1826 m^2/g at 700 °C and at an impregnation ratio of 3:1. The resulting activated carbon was used for removal of nitrate and Acid Blue 193 from aqueous solution and adsorption properties have been investigated under various conditions (pH, temperature, adsorbent dosage, contact time, nitrate and Acid Blue 193 concentrations) and optimum conditions for the adsorption have been determined. Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamic (ΔH , ΔS , ΔG) parameters were examined in the study. The positive values of enthalpy shows the process is endothermic and the negative values of Gibbs free energy indicate the spontaneity of the adsorption process. Nitrate adsorption kinetics was in agreement with the pseudo second order equation and equilibrium isotherms were in agreement with Langmuir equation. As for the Acid Blue 193 adsorption kinetics was in agreement with the pseudo first 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 but also boundary layer diffusion may control the rate of adsorption.

This study showed that the ZnCl_2 activation of sugar beet bagasse was suitable for the preparation of activated carbon which is essentially microporous.

Keywords: Activated carbon, chemical activation, characterization, Sugar beet bagasse, adsorption, ZnCl_2

TEŞEKKÜR

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

Deneylerimin gerçekleştirilmesi sırasında bana her türlü yardımda bulunan arkadaşlarım Deniz KARADENİZ ve Ömer NALBANT'a,

Bölümümüzün tüm öğretim üye ve yardımcılarına,

Öğrenimim boyunca maddi manevi yardımlarını esirgemeyen sevgili aileme,

Teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. ŞEKER PANCARI	4
2.1. Şeker Pancarının Yapısal (Morfolojik) özellikleri.....	5
2.2. Şeker Pancarının Mekanik Özellikleri.....	6
2.3. Şeker Pancarının Bileşimi.....	7
3. AKTİF KARBON	9
3.1. Aktif Karbonun Tarihçesi	9
3.2. Aktif Karbonun Özellikleri.....	10
3.2.1. Fiziksel özellikleri.....	10
3.2.1.1. Yüzey alanı	11
3.2.1.2. Gözeneklilik (Porozite).....	12
3.2.2. Kimyasal özellikleri.....	14
3.3. Aktif Karbon Üretimi.....	16
3.3.1. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	17
3.3.2. Aktif karbon üretim yöntemleri.....	21
3.3.2.1. Fiziksel aktivasyon.....	21
3.3.2.2. Kimyasal aktivasyon.....	25
3.4. Aktif Karbonun Kullanım Alanları.....	28
3.4.1. Sıvı faz uygulamaları.....	28
3.4.2. Gaz faz uygulamaları.....	30
3.5. Aktif Karbonların Kullanılabilirliğini Karakterize Edici	

Test Yöntemleri.....	32
3.5.1. Azot (N ₂) adsorpsiyonu.....	33
3.5.2. Karbondioksit (CO ₂) gazı adsorpsiyonu.....	36
3.5.3.Çözeltiden adsorpsiyon.....	37
3.5.4. Metilen mavisi indisi (MMİ).....	38
3.5.5. İyot indisi (İİ).....	38
3.5.6. Fenol indisi (Fİ).....	38
4.ADSORPSİYON.....	39
4.1. Fiziksel Adsorpsiyon (van der Waals Adsorpsiyonu).....	41
4.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	41
4.3. Yerdeğiştirme (Değişim) Adsorpsiyonu.....	41
4.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	42
4.4.1.Yüzey alanı.....	42
4.4.2.Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri.....	42
4.4.3. Yabancı çözünenlerin etkisi.....	43
4.4.4. Ortam pH'ı.....	43
4.4.5. Sıcaklık.....	43
4.4.6. Adsorban cinsi.....	44
4.5. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermiler.....	44
4.6.Adsorpsiyon Eşitlikleri.....	46
4.6.1 Langmuir modeli.....	46
4.6.2. Freundlich modeli.....	48
4.6.3. Brunauer-Emmet-Teller (BET) modeli.....	50
4.6.4. Temkin izotermi.....	51
4.7. Adsorpsiyon Kinetiği.....	52
4.7.1. Sözde I. mertebeden tepkime hız eşitliği (Lagergren eşitliği).....	53
4.7.2. Sözde II. mertebeden tepkime hız eşitliği (Ho eşitliği).....	54
4.7.3. Parçaçık içi difüzyon modeli.....	54

4.8. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	55
4.9. Adsorbanlar.....	59
5. MATERYAL VE METOT.....	60
5.1. Şeker Pancarı Küspesinin Temini Ve Hazırlanması.....	60
5.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	60
5.3. Şeker Pancarı Küspesinin Aktifleştirilmesi.....	61
5.4. Pancar Küspesinin Karbonizasyonu.....	61
5.5. Aktif Karbonların Karakterizasyonu.....	62
5.5.1. Kül tayini.....	62
5.5.2. N ₂ gazı adsorpsiyonu.....	62
5.5.3. Boehm titrasyonu.....	63
5.5.4. Elementel analiz.....	64
5.5.5. Hammadde ve üretilen aktif karbonların SEM fotoğrafları.....	64
5.6. Aktif Karbon ile Nitrat Adsorpsiyonu Çalışmaları.....	64
5.6.1. Nitrat çözeltisinin hazırlanması.....	65
5.6.2. Başlangıç pH'ının nitrat adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	65
5.6.3. Karıştırma süresinin adsorpsiyona etkisi (Adsorpsiyon kinetiği).....	65
5.6.4. Başlangıç nitrat derişiminin ve sıcaklığın nitrat adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	66
5.6.5. Adsorban dozunun nitrat adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	66
5.7. Acid Blue 193 Boyar Madde Adsorpsiyonu Çalışmaları.....	66
5.7.1. Acid Blue 193 çözeltisinin hazırlanması	67
5.7.2. Başlangıç pH'ının Acid Blue 193 adsorpsiyonu üzerine etkisi	67
5.7.3. Karıştırma süresinin Acid Blue 193 adsorpsiyonuna etkisi (Adsorpsiyon kinetiği).....	67
5.7.4. Başlangıç Acid Blue 193 derişiminin ve sıcaklığın Acid Blue 193 adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	68
5.7.5. Adsorban dozunun Acid Blue 193 adsorpsiyonu	

üzerine etkisi.....	68
5.8. Termodinamik Çalışmaları.....	68
6. AKTİF KARBON ÜRETİM VE KARAKTERİZASYON	70
ÇALIŞMALARIDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	
6.1. Karbonizasyon verimi ve kül tayini.....	70
6.2. ZnCl ₂ Kullanılarak Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu.....	72
6.2.1 Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri.....	72
6.2.2. Fiziksel özellikler.....	76
6.2.3. Gözenek boyut dağılımı.....	81
6.3. Boehm Titrasyonu.....	85
6.4. Elementel Analiz.....	87
6.5. SEM (Scanning Electron Microscope) Görüntüleri.....	87
7. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARINDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	91
7.1. Nitrat Adsorpsiyon Çalışmaları.....	91
7.2. Başlangıç pH'ının Nitrat Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	91
7.3. Adsorpsiyon Kinetiği.....	92
7.3.1. Sözde I. mertebeden hız ifadesi.....	92
7.3.2. Sözde II. mertebeden hız ifadesi.....	93
7.4.3. Parçacık içi difüzyon modeli.....	94
7.5. Başlangıç Nitrat Derişiminin Adsorpsiyon Üzerine Etkisi.....	96
7.6. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermleri.....	97
7.6.1. Langmuir izotermi.....	97
7.6.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	98
7.6.3. Temkin adsorpsiyon izotermi.....	100
7.7. Adsorban Dozunun Nitrat Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	101
7.8. Termodinamik Parametreler.....	102
7.9. Acid Blue 193 Adsorpsiyon Çalışmaları.....	104

7.10. Başlangıç pH'nın Acid Blue 193 Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	104
7.11. Adsorpsiyon Kinetiği.....	105
7.11.1. Sözde I. mertebeden hız ifadesi.....	105
7.11.2. Sözde II. mertebeden hız ifadesi.....	106
7.11.3. Parçacık içi difüzyon modeli.....	107
7.12. Başlangıç Acid Blue 193 Derişiminin Etkisi.....	109
7.13. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi.....	110
7.13.1. Langmuir izotermi.....	110
7.13.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	111
7.13.3. Temkin adsorpsiyon izotermi.....	112
7.14. Adsorban Dozunun Acid Blue 193 Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	114
7.15. Termodinamik Parametreler.....	115
8. DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI.....	117
8.1. Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu.....	117
8.2. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	120
9. KAYNAKLAR DİZİNİ	126

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.2. Şeker pancarının bileşimi.....	8
3.1. Grafitik tabakaların düzeni.....	11
3.2. Aktif karbonda bulunan gözenekler.....	14
3.3. Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar.....	17
3.4. Fiziksel aktivasyon akım şeması.....	22
3.5. Kimyasal aktivasyon akım şeması.....	26
3.6. UIPAC sınıflandırmasına göre gaz adsorpsiyon izotermi.....	33
4.1. BET izoterminin şekil olarak gösterimi.....	50
4.2. Entropi kavramının şekil üzerinde anlatımı.....	57
6.1. Farklı sıcaklıklarda 1/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi.....	73
6.2. Farklı sıcaklıklarda 2/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi.....	74
6.3. Farklı sıcaklıklarda 3/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi.....	74
6.4. Adsorpsiyon-desorpsiyon histeresisleri.....	76
6.5. 500 °C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (P ₁ 500).....	81
6.6. 600 °C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (P ₁ 600).....	81
6.7. 700 °C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (P ₁ 700).....	82
6.8. 500 °C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (P ₂ 500).....	82
6.9. 600 °C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (P ₂ 600).....	83

6.10.	700 °C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (P ₂ 700).....	83
6.11.	500 °C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (P ₃ 500).....	84
6.12.	600 °C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (P ₂ 600).....	84
6.13.	700 °C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (P ₃ 700).....	85
6.14.	Şeker pancarı küspesi numunesinin SEM Görüntüsü.....	87
6.15.	ZnCl ₂ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların SEM Görüntüsü (P ₁ 700).....	88
6.16.	ZnCl ₂ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların SEM Görüntüsü (P ₂ 700).....	88
6.17.	ZnCl ₂ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların SEM Görüntüsü (P ₃ 500).....	89
6.18.	ZnCl ₂ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların SEM Görüntüsü (P ₃ 700).....	90
7.1.	Nitrat Adsorpsiyonunda Başlangıç pH'ının Etkisi.....	92
7.2.	Nitrat adsorpsiyonuna ilişkin sözde I. mertebeden kinetik modeli.....	93
7.3.	Nitrat adsorpsiyonuna ilişkin sözde II. mertebeden kinetik modeli.....	94
7.4.	Nitrat adsorpsiyonuna ilişkin parçacık içi difüzyon kinetik modeli.....	95
7.5.	Başlangıç nitrat derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi.....	96
7.6.	Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi	98
7.7.	Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi.....	99
7.8.	Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi.....	100
7.9.	Adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan nitrat derişimleri.....	102
7.10.	Acid Blue 193 adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının etkisi.....	105
7.11.	Acid Blue 193 adsorpsiyonuna ilişkin sözde I. mertebeden kinetik modeli.....	106

7.12. Acid Blue 193 adsorpsiyonuna ilişkin sözde II. mertebeden kinetik modeli.....	107
7.13. Acid Blue 193 adsorpsiyonuna ilişkin parçacık içi difüzyon kinetik modeli.....	108
7.14. Başlangıç Acid Blue 193 derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi.....	109
7.15. Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi.....	111
7.16. Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi.....	112
7.17. Temkin adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi.....	113
7.18. Farklı adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan Acid Blue 193 derişimleri.....	115

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Şeker pancarı üretimi yapan ülkeler ve üretim miktarları, (BM Gıda ve Tarım Örgütü, 2005).....	5
3.1. Ticari aktif karbon üretiminde kullanılan bazı başlangıç maddeleri.....	19
3.2. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerin özellikleri.....	20
3.3. Kimyasal aktivasyonda kullanılan çeşitli kimyasal maddeler.....	25
3.4. Aktif karbonun çözücü geri kazanımında kullanıldığı çeşitli endüstriyel uygulamalar.....	32
4.1. Boyutsuz ayırma sabiti (R_L) değerleri ile izoterm tipleri arasındaki ilişki.....	48
6.1. Üretilen aktif karbon örneklerinin karbonizasyon verimi.....	70
6.2. $ZnCl_2$ /pancar küspesi emdirme oranlarına göre üretilen aktif karbonların kül içerikleri (karbonizasyon sıcaklığı:500°C).....	71
6.3. Farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların kül içerikleri (emdirme oranı 3:1).....	72
6.4. $ZnCl_2$ kullanılarak elde edilen aktif karbonların fiziksel özellikleri.....	76
6.5. $ZnCl_2$ kullanılarak elde edilen aktif karbonların mikrogözenek yüzdeleri.....	78
6.6. $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı hammaddelerden elde edilen aktif karbonların karşılaştırılması.....	80
6.7. Aktif karbonların emdirme oranları ve karbonizasyon sıcaklıklarına göre bohem titrasyonu sonuçları.....	86
6.8. Hammadde ve P ₃ 700 örneğinin elementel analiz sonuçları.....	87
7.1. Nitrat adsorpsiyonuna ait kinetik model denklemleri ve sabitleri.....	96
7.2. Hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri.....	101
7.3. Hesaplanan termodinamik parametreler.....	103
7.4. Acid Blue 193 adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri.....	109
7.5. Hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm sabitleri.....	114

7.6.	Hesaplanan termodinamik parametreler.....	116
8.1.	Nitrat giderimi için literatürde yapılan çalışmalar.....	122
8.2.	Çeşitli asidik boyar maddeler ile literatürde yapılan çalışmalar.....	125

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günümüzde çevre kirliliği değişik boyutlarda ve çok yönlü olarak karşımıza çıkan, insanların oluşturduğu ve yine insanların çözüm bulması gereken önemli bir sorundur. Çevre kirliliği sorunu en başta insan olmak üzere içinde tüm canlıları bulunduran biyosferin sürekliliğini tehdit etmekle kalmamakta, ayrıca geleceğimizi de tehlikeye atmaktadır. Su, hava ve toprakta çevre kirliliği biyolojik ve kimyasal etkenler tarafından oluşturulur. Konutlar, sanayi kuruluşları, enerji santralleri, tarım ve hayvancılık uygulamaları sonucu açığa çıkan ve içinde sağlığa zararlı biyolojik ve kimyasal maddeleri barındıran sular atık sular olarak tanımlanır. Atık sular yeraltı suları, akarsu, göl ve denizlerde oluşan çevre kirliliğinin en önemli kaynağıdır. Atık sularda kirlenmeyi oluşturan ve buna bağlı olarak çevre kirliliğine neden olan etmenler: radyoaktif atıklar, ağır metal bileşikleri (antimon, arsenik, bor, bakır, baryum, çinko, nitrat, nitrit, nikel, krom, kalay, kobalt, gümüş vb.) organik çözücüler, boyalar, aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, asbest, rafinasyon sonucu ve damıtma işlemleri esnasında oluşan maddeler olarak özetlenebilir (Çiçek, 2005).

Atık su arıtımında geleneksel biyolojik ve kimyasal arıtım teknolojileri kullanılmaktadır. Bu teknolojilerde temizlenmiş suyun kalitesinin artırılmasında adsorban kullanımı uzun zamandan beri bilinmekle beraber, kirlilik dozunun ve kirliletiçi sayısının çok hızlı artmasına bağlı olarak yeni arıtım teknolojilerine ve daha güçlü ve kaliteli tekrarlanabilir kullanımı olan adsorbanlara ihtiyaç artmıştır. Adsorban olarak ucuz ve çevresel atıklardan da elde edilen aktif karbonun kullanımı önemli bir yere sahiptir (Tantekin, 2006).

Günümüzde aktif karbon, genel amaçlı adsorbanlar arasında oldukça önemli bir yer işgal etmektedir. Aktif karbon pek çok ekonomik sektörün ilgili olduğu ve farklı endüstrilerde (gıda, ilaç, sağlık, atık su, kimyasal, petrol, madencilik, nükleer, otomotiv vs.) yaygın olarak kullanılan bir adsorbandır (El- Hendawy et al., 2001). Aktif karbonu

diğer adsorbanlardan ayıran başlıca özellikler; oldukça geniş bir aralığa yayılan gözenek boyut dağılımı, benzersiz yüzey kimyası ve yüksek yüzey alanıdır

Aktif karbon, büyük iç yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip olan amorf bir katıdır. Aktif karbonlar hem sıvı hem de gaz fazdan molekül adsorplayabilirler. Gaz fazdan adsorpsiyonda çoğunlukla mikrogözenekli karbonlar tercih edilir. Mezogözenekli karbonlar ise genellikle sıvı fazdan adsorpsiyonda kullanılır. Mezogözenekli karbonlara, içme suyu arıtımında, atık su işleme tesislerinde, gıda ve kimyasal madde endüstrilerinde ihtiyaç duyulmaktadır. Mikrogözenekli karbonlar da çözücü geri kazanımında, benzin emisyonu kontrolünde, sigara filtrelerinde ve endüstriyel gaz emisyonu kontrolünde kullanılmaktadır. Karbon adsorbanın kullanım alanının belirlenmesinde yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve kimyasal yüzey karakteristiği önemli rol oynar (Benaddi et al., 2000).

Aktif karbon fiziksel veya kimyasal aktivasyonla veya bu iki metodun birleşimi ile üretilebilir. Fiziksel aktivasyon, hammaddenin karbonizasyonu sonucunda elde edilen katı ürünün daha sonra bir oksitleyici gaz ile uygun bir sıcaklıkta ısı işleme tabi tutulmasıyla gerçekleştirilir. Uygun sıcaklık, aktivasyonda hava kullanılıyorsa 350-550 °C, eğer buhar veya CO₂ kullanılıyorsa 800-1100 °C'dir. Kimyasal aktivasyonda ise karbonizasyon ve aktivasyon süreçleri, bir aktivasyon kimyasalı varlığında (ZnCl₂, KOH, H₃PO₄, NaOH gibi) eşzamanlı olarak gerçekleşir (Vural, 2007).

Yapısında yeterli miktarda karbon içeren, kolay elde edilebilen ve düşük maliyetli tüm katı hammaddeler aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Yaygın olarak kullanılan kömür, odun, meyve çekirdeği kabukları, Hindistan cevizi ve fındık kabukları gibi doğal katı hammaddelerin yanı sıra, polimer bazlı çeşitli sentetik hammaddeler de aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır (Toles and Rimmer, 1996). Bu çalışma kapsamında, hammadde olarak şeker pancarı kütüğü kullanılmıştır. Şeker pancarı, etli kökünden şeker elde edilen, ıspanakgiller familyasından 2 yıllık bir tarım bitkisidir. Boyu yetiştiği yere, iklime ve türüne göre 85-180 cm arasında değişmektedir. Avrupa Birliği, ABD ve Rusya dünya üretiminde ilk üç sıradadır. Ticari bir bitkidir. Dünyada şeker üretiminin %30'u şeker pancarından elde edilir (Çimrin, 2001).

Bu çalışmada, şeker pancarı küspesinden kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretilmiştir. Aktivasyon kimyasalı olarak $ZnCl_2$ kullanılmıştır. Emdirme oranı ve karbonizasyon sıcaklığı gibi süreç değişkenlerinin üretilen aktif karbonun gözeneklilik, yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı gibi dokusal özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Ayrıca, üretilen aktif karbon çözeltiden nitrat ve Acid Blue 193 boyar madde adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Çinko klorür aktivasyonu ile şeker pancarı küspesinden üretilen aktif karbonla sudan nitrat ve Acid Blue 193 boyar madde giderimine, sıcaklık, temas süresi, nitrat ve Acid Blue 193 boyar maddesinin başlangıç derişimleri, pH ve adsorban dozu gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

BÖLÜM 2

ŞEKER PANCARI

İnsan beslenmesinde önemli bir enerji kaynağı olan şeker değerli bir gıda maddesi olup, dünyada esas olarak iki bitkiden elde edilmektedir. Bu bitkilerden dünya şeker üretiminde ilk sırayı şeker kamışı alırken, şeker pancarı ikinci sırada yer almaktadır. Ancak şeker kamışının dünyanın her yerinde yetiştirilememesi ve şeker pancarının şeker üretimi yanında, artıklarından da hayvan yemi, ispiroto üretimi gibi alanlarda yararlanılması göz önüne alındığında haklı olarak gün geçtikçe şeker pancarı ekim alanları genişlemektedir (Çimrin, 2001).

Dünyanın tropik bölgeleri şeker kamışı tarımına uygun olduğu halde şeker pancarı, kutuplar dışında hemen her yerde yetişebilen ve dünya nüfusunun önemli bir kısmının enerji ihtiyacının karşılanmasında başlıca hammadde kaynağı durumundaki bir çapa bitkisidir. Beta türünün kültür formu (şeker pancarı) iki yıllık olup şeker sanayinde birinci yıl meydana gelen kök yumrusundan faydalanılır. 1747 yılında Alman kimyageri Andreas Margraff tarafından şeker pancarı yumrusundan özütleme yoluyla alınabilecek şekerin depo edildiğinin ve bu şekerin de şeker kamışındaki şekerden farklı olmadığını tespitinden 55 yıl sonra (1802 tarihinde) kurulan ilk fabrikayla tarımı ve sanayisi tüm dünyaya yayılmıştır (Koç, 1999).

Şeker pancarı (*Beta vulgaris* var. *saccharifera*), etli kökünden şeker elde edilen, ıspanakgiller familyasından 2 yıllık bir tarım bitkisidir. Birinci yıl vejetatif organları ikinci yıl ise generatif organları gelişir. Tohumları birleşik halde bulunur. Şeker pancarının yoğunluğu 0,65-0,82 g/cm³ ve donma noktası 2-4 °C'dir.

Boyu yetiştiği yere, iklime ve türüne göre 85-180 cm arasında değişmektedir. Avrupa Birliği, ABD ve Rusya dünya üretiminde ilk üç sıradadır. Ticari bir bitkidir. Dünyada şeker üretiminin %30'u şeker pancarından elde edilir ([http](http://) 1).

Yüksek enerji içeriği ve saf besin kaynağı olması nedeni ile insan beslenmesinde önemli yeri olan şeker pancarı, güneş enerjisini en iyi kullanan, depolanmış enerjiye dönüştüren bir tarla bitkisidir. Değişik çevre koşullarına karşı adaptasyon yeteneği iyidir ve aynı zamanda modern tarım teknolojisinin kullanımına uygundur (Okut ve Yıldırım, 2004). Çizelge 2.1'de şeker pancarı üretimi yapan ülkeler ve üretim miktarları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Şeker pancarı üretimi yapan ülkeler ve üretim miktarları (BM Gıda ve Tarım Örgütü, 2005)

En Çok Üretim Yapan Ülkeler - (2005)	
(milyon ton)	
Fransa	29
Almanya	25
Amerika	25
Rusya	22
Ukrayna	16
Türkiye	14
İtalya	12
Polonya	11
İngiltere	8
İspanya	7
Dünya toplamı	242

2.1. Şeker Pancarının Yapısal (Morfolojik) özellikleri

Şeker pancarı, 0,5-1 kg arasında olan kök gövde ve 0,5 kg civarındaki yaprak adı verilen iki ana kısımdan oluşmuştur. Pancar kök gövdesi, baş, boyun, gövde ve kuyruk olmak üzere dört kısma ayrılır.

Pancar başı, pancarın toprak üstünde kalan ve yapraklarının çıktığı kısımdır. En alt yapının çıktığı yere kadar olan kısım baş olarak kabul edilir. Pancarın baş kısmının

şeker varlığı düşük ve şeker dışı madde miktarı yüksek olduğundan şeker üretiminde kullanılmaz; yapraklarla birlikte pancarın tarladan sökümü sırasında kesilerek hayvan yemi olarak değerlendirilir.

Pancar boynu, en alt yaprakların çıktığı yer ile gövde arasında kalan dar bir bölümdür. Olgun pancarda bu kısımdan ne yaprak ne de yan kökler çıkmaktadır.

Pancar çapının genelde 2 cm'den geniş olan kısmı, gövde olarak kabul edilir. Gövdenin iki yanında karşılıklı iki oluk vardır; bunlardan toprağın 40-50 cm içlerine kadar uzanan yan kökler çıkar. Şekerce zengin olan kısım gövdedir. Gövde yapraklar hariç kök ağırlığının en büyük kısmını teşkil eder.

Pancarın alt ince kısmı pancar kuyruğudur. Kuyruk, ok şeklindeki kök halinde derinlere doğru uzanır ve 1,5 m'den daha da uzun olabilir. Kuyruktan da birçok yan kökler çıkar. Gövde ve kuyruktaki kökler hızla büyüyen pancarın gereksinimi olan su ve besinleri sağlarlar. Fabrikasyon sırasında kırılan, yüzdürme ve yıkama sularından süzme işlemi ile tutularak ayrılan pancar kuyruğu şeker varlığı düşük ve şeker dışı maddeleri çok olduğundan genelde değerli bir hayvan yemi olarak kullanılır (Koç, 1999).

2.2. Şeker Pancarının Mekanik Özellikleri

Pancar gövdesinin mekanik özellikleri, pancarın söküm ve silolanması işlemlerini, kıyım eldesi sırasında bıçaklardaki durumunu, kıyımın kalitesini ve pancar dokusunun geçirgenliğini etkileyen önemli faktörlerdir.

Pancarın dayanıklılık ve yüzey sertliğinin ölçüsü olan basınç ve kopma dayanımı değerleri mekanik sökümden ve pancarın silolanmasında önem kazanır. Pancar gövdesinin yırtılma dayanımı, kıyım kalitesi açısından önem taşır.

Pancar bıçaklarında kıyımın elde edilmesi işlemi hakkında en iyi fikir veren değer, pancarın kesilme direncidir (Bilgin ve Erbaş, 1972).

2.3. Şeker Pancarının Bileşimi

Şeker pancarının bileşimi, genetik yapısına toprak ve gübrelemeye, yetiştiği zamandaki hava koşullarına, hastalıklara, olgunlaşma derecesine ve hasat edilmesiyle kıyılması arasındaki koşullara bağlı olarak değişir (Okut ve Yıldırım, 2004).

Şeker pancarının yaklaşık %75'i su, %25'i kuru maddeden oluşmuştur. Kuru maddenin en önemli bileşeni, pancarın yaklaşık %17,5'ini oluşturan sakkarozdur. Pancarın kapsadığı maddelerin cins ve miktarları Şekil 2.1'de verildiği şekilde genel olarak özetlenebilir.

Şeker pancarında kuru maddeyi; organik ve anorganik tuzlar oluşturur. Pancardaki kaliteyi, şeker varlığı ve safiyet belirler. Şeker varlığı, taze pancar kökündeki sakarozun ağırlık olarak yüzdesidir. Safiyet ise pancar kökünde bulunan sakarozun toplam eriyebilen maddelere oranının yüzde olarak ifadesidir. Olgun bir pancarda şeker miktarı %10-22 arasında değişir. Arılık yani çözünen kuru maddede sakkaroz miktarı %76-89'dur.

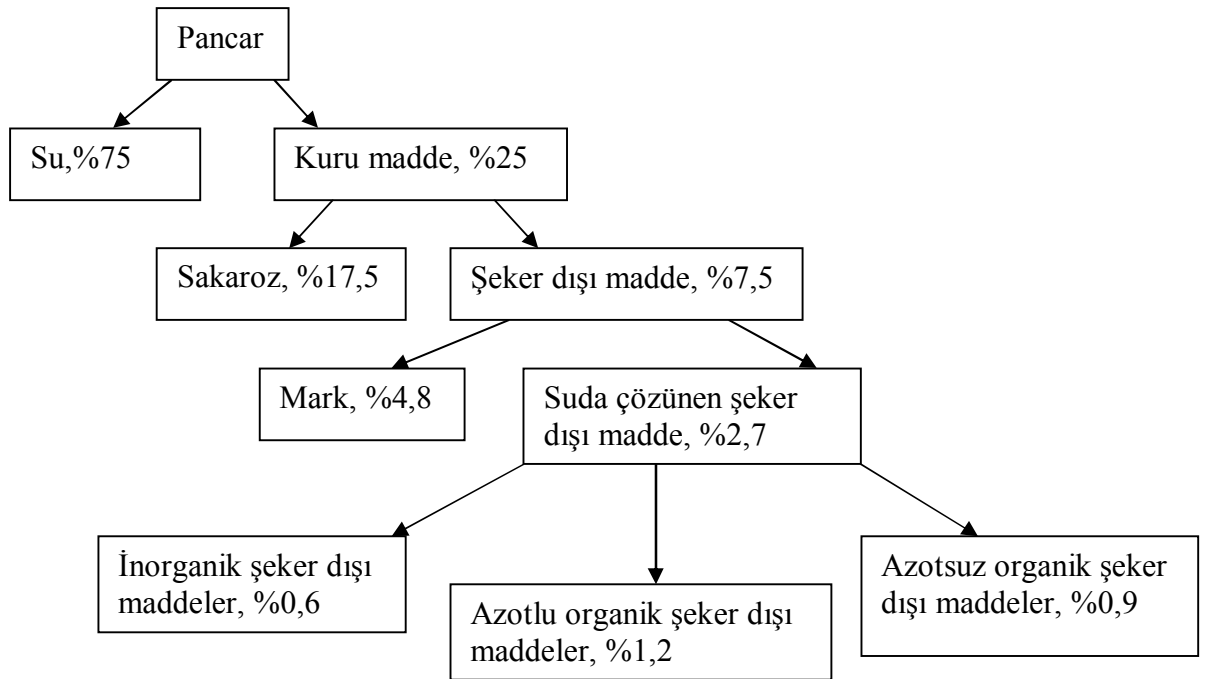
Pancarda bulunan diğer şekerler, levuloz, rafinoz, invert pektin, galaktoz ve dekstrindir. Fakat bu şekerlerin ekonomik bir değeri yoktur. Ayrıca bu şekerlerin fabrikasyon sırasında sebep oldukları güçlükler nedeniyle miktarlarının yüksek olması istenmez.

Çözünen şeker dışı maddelerden azot kapsamayanlar invert şeker, rafinoz, selüloz, lignin, pektin ve lipitlerdir.

Pancar bileşiminde bulunan azotlu şeker dışı maddeler en fazla bulunanı proteinlerdir. Pancarda azotun fazla olması istenmez. Kolay çökeltilen azotlu maddeler genel olarak zararlı azot olarak adlandırılırlar. Bunlar pancarın işlenmesini güçleştirirler ve melas yapıcı maddelerdir. Bunlardan bazıları; amidler, boyar maddeler, vitaminler, amino asitler, pürin, pirimidinler, amonyum tuzları ve nitratlardır.

Mineral tuzlar da, bitki bünyesine topraktan alınan su ile beraber girer ve bitki besin maddesi olarak bitki bünyesinde önemli rol oynarlar. Bu bileşenlerden bazıları; potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum gibi katyonlar fosfat, klorür, sülfat gibi anyonlardır.

Şeker pancarının bileşimi, kullanılan tohum cinsi, toprak, gübreleme, iklim koşulları, hastalıklar, olgunluk derecesi, hasat edilmesi ve işlenmesi arasındaki süre ve koşullar ile benzeri faktörlere bağlı olarak farklılıklar gösterir (Koç, 1999).



Şekil 2.1. Şeker pancarının bileşimi (Koç, 1999).

Suda çözünmeyen şeker dışı maddelere “mark” denir. Mark, şerbet üretimi sırasında küspe adı verilen, şekeri ve suda çözünen bileşenleri özütlenerek alınmış pancar atığında toplanır. Küspe fabrikasyonun bir yan ürünüdür ve çiftçiye hayvan yemi olarak satılır.

BÖLÜM 3

AKTİF KARBON

3.1. Aktif Karbonun Tarihçesi

Aktif karbonun bilinen en eski kullanımı M.Ö. 375 yıllarına dayanmaktadır. Mısırlılar ve Sümerliler bronz üretiminde bakır, kalay ve çinkonun indirgenmesinde ağaç kömürünü kullanmışlardır. Odun kömürünün tıp alanında kullanımına ilişkin bilgilere M.Ö. 1550 yıllarına ait Mısır papirüslerinde, daha sonra da Hipokrates ve Pliny kayıtlarında rastlanmıştır. Hipokrates ve Pliny'nin kayıtlarına göre odun kömürü, epilepsiden şarbona kadar geniş bir alanda tedavi amaçlı olarak kullanılmıştır.

Aktif karbon, endüstriyel anlamda ilk defa 1811 yılında İngiltere'de, çok az miktarda karbon içeren kemik külü ile şeker çözeltilisinin renksizleştirilmesi işleminde kullanılmıştır. Kemik külünün yapısı kalsiyum fosfat ve çok az miktarda karbondan oluşmaktadır. Bu nedenle gerçek anlamda karbon değildir. Bitkisel maddelerden renk giderici olarak kullanılan odun kömürü eldesi 1856-1863 yılları arasında İngiliz patenti olarak yayınlanmıştır.

1900'lü yıllarda, aktif karbonun üretimi ve geliştirilmesinde iki çok önemli sürecin patenti alınmıştır. İlk ticari ürünler Eponit patenti altında 1909 yılında ağaç esaslı başlangıç malzemesi, 1911 yılında da turba esaslı başlangıç malzemesi kullanılarak Avrupa'da üretilmiştir. Aktif karbonun Amerika'daki ilk üretimi 1913 yılında Westvaco Corp. tarafından Filteher adı altında, başlangıç malzemesi olarak kağıt üretim sürecinin bir yan ürünü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1. Dünya Savaşı sırasında ortaya çıkan ihtiyaçlar, aktif karbonun gelişiminde büyük rol oynamıştır. 1918 yılında, koruyucu gaz maskelerinde kullanılmak üzere Hindistan cevizi kabuğundan sert ve granül aktif karbon üretilmiştir. Savaşın ardından aktif karbon şeker pancarının rafine edilmesi ve içme suyunun saflaştırılmasında ticari anlamda geniş uygulama alanı bulmuştur. 2. Dünya Savaşıyla birlikte Filipinler ve Hindistan kaynaklı Hindistan cevizi

ticaretinin sekteye uğraması, yerel hammadde kullanımını zorunlu kılmıştır. Buna bağlı olarak 1940 yılında kömürden aktif karbon üretimine yönelinmiştir. Takip eden yıllarda aktif karbonun üretimi çevre kirliliğini engelleme amacına uygun olarak ilerlemiştir (Dertli, 2004).

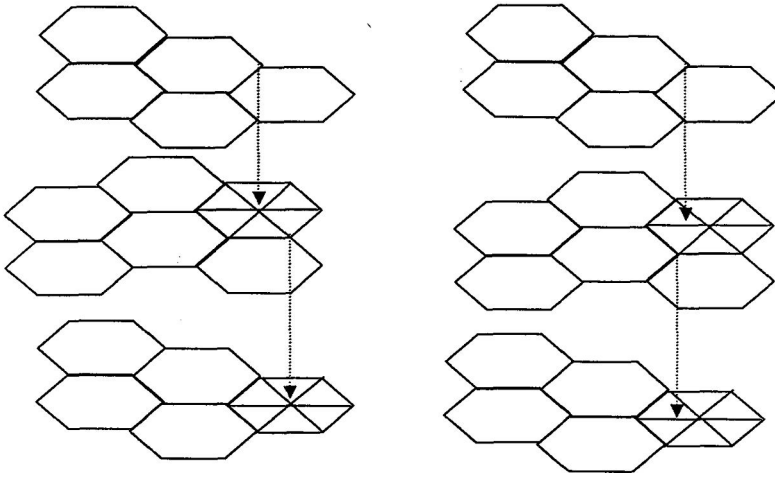
3.2. Aktif Karbonun Özellikleri

Çeşitli hammaddelerin başlangıç maddesi olarak kullanılması ile üretilen aktif karbonların çok büyük bir kısmı, üretim süreçlerinin bir sonucu ve hammadde türlerinin özelliklerine bağlı olarak gözenekler içerirler. Üretim sonrası uygulanan çeşitli kimyasal ve ısıl işlemler, başlangıçtaki gözenek yapısını geliştirebilir ve yeni mikro gözeneklerin oluşmasını sağlayabilir. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi için, geniş bir spesifik yüzey alanı ve küçük boyutlu gözenek artışının sağlanması gereklidir. Çeşitli hammaddelerden elde edilen aktif karbonların aktif yüzey alanları 300-2000 m²/g arasındadır. Özel uygulamalar için toz, granül, pellet veya lif formunda aktif karbonlar üretilebilmektedir. Toz haldeki aktif karbon granüllerin öğütülmesi elde edilmektedir. Granül aktif karbon, granül haldeki başlangıç maddelerinden üretilebildiği gibi, toz haldeki aktif karbonların bir bağlayıcı vasıtası ile granül hale getirilmesinden de elde edilebilir. Pellet haldeki aktif karbon üretiminde ise, başlangıç maddesi uygun bir bağlayıcı ile pellet haline getirilir ve aktive edilir. Lif formundaki aktif karbonlara örnek olarak da aktif karbon fiberler, poliakrilik ve fenolik reçineler gibi sentetik fiberlerin inert gaz atmosferi altında ve yüksek sıcaklıkta karbonize edilip aktive edilmesiyle üretilmektedir.

3.2.1. Fiziksel özellikleri

Aktif karbon, özellikleri ve yapısı itibari ile grafitte benzer. Grafit, karbon atomlarının altıgen yapı oluşturmak üzere düz tabakalardan meydana gelen bir yapıdır. Tek bir düzlem tabakada karbon atomları arasındaki mesafe 1,42 Å, tabakalar arası mesafe ise 3,35 Å'dur. X ışınları analizine göre, aktif karbonun temel yapısı hakkında iki görüş vardır. Bu görüşlerden bir tanesi, yapının basit kristaller halinde kabul edildiği

oluşumdur. Grafitten farklı olarak, paralel tabakalar dikey bir eksen üzerinde mükemmel bir şekilde dizilmemiş olup, tabakaların birbirleri üzerindeki açılma konumları rastgele ve düzensizdir. Şekil 3.1’de gösterilen bu yapı, turbostatik yapı olarak adlandırılır. Burada basit kristallerin dizilimi tamamen rastgele olup, karbonizasyon sıcaklığına bağlıdır. Aktif karbon yapısı ile ilgili diğer görüşe göre, yapı, karbon altıgenlerinin çapraz bağlı uzay kafesi (cross-linked space lattice) şeklindedir. Bu yapı hetero atomlarla kararlı hale getirilir (Dertli, 2004).



Şekil 3.1. Aktif karbonun grafitik tabakalarının düzeni

3.2.1.1. 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.

3.2.1.2. Gözeneklilik (Porozite)

Aktif karbonun bir diğer önemli özelliği de gözenek yapısıdır. Aktivasyon süreci süresince, aktif karbonda gözeneklilik oluşumu aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır.

- Karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H₂O, CO₂, CH₄ ve CH₃OH gibi küçük moleküller uzaklaşır.
- Yapıdan uzaklaşan küçük moleküllerin yerine mikro gözenekler oluşur.
- Gaz halde uzaklaşan maddeler, katı içerisinde artan basınçları nedeni ile mikro kanallar açarlar. Bu sırada çapraz bağlı selülozik ana yapı bozulmaz.
- Karbonizasyon sıcaklığı arttırıldığında, tek karbon atomlarının hareketi ile hegzagonal düzendeki karbon atomlarının oluşturduğu ilk karbon yapısı ortaya çıkar.
- Sıcaklık artışı etkisi ile karbon olmayan atomların yapıdan uzaklaştırılması ile selüloz yapısı grafitik yapıya dönüşür. Bu süreç mükemmel olmaktan uzak olup, oluşan karbon yapısı ilk şekillenmede pek çok hata içermektedir. Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir.
- Selülozik yapının parçalanmasında ve karbon yapısı olarak yeniden düzenlenmesinde, her ana polimer farklı bir tepkime izlediği için, aktif karbon yapısı da hala tam olarak modellenmemiştir.
- Aktif karbonda gözenek boyut dağılımındaki farklılıklar, farklı şekil ve boyutlardaki molekülleri adsorplama kapasitesini etkiler. Adsorplama kapasitesi, özel uygulamalar için önemli bir ölçüttür. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından sınıflandırılmış gözenek boyutlarına göre,

D_p<2 nm mikrogözenek,

2<D_p <50 nm mezogözenek,

D_p>50 nm makrogözenek şeklinde tanımlanmaktadır.

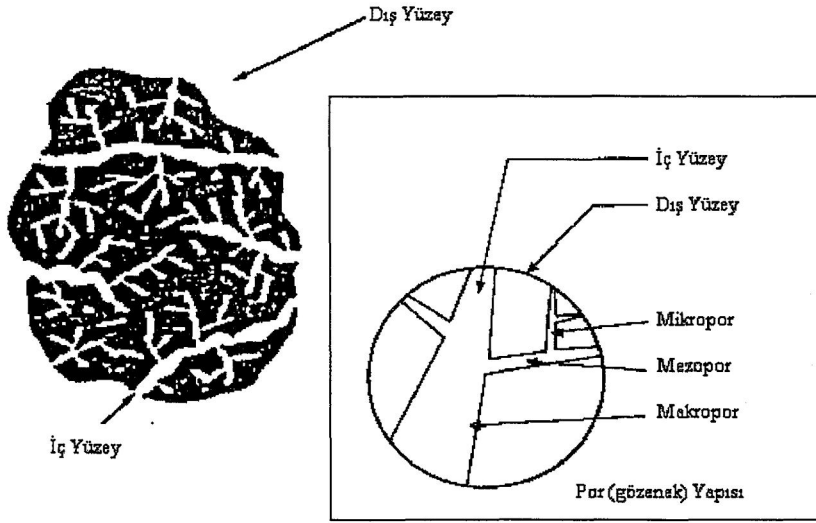
Mikrogözenekler, aktif karbonların daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına katkıda bulunmakta, gazlar ve yaygın olarak kullanılan çözücüler gibi küçük boyutlu

moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Bu sayede, bir gaz karışımından küçük molekülü gaz fraksiyonunu seçici olarak filtre etmek mümkündür (Gergova and Eser, 1996; Bondosz, 1999).

Dubinin'in sınıflandırmasına göre, mikrogözenekler, kapiler yoğunlaşmanın meydana gelmediği durumda oluşan ve oldukça küçük boyutlara sahip gözenekler olup yarıçapları 10 Å'den küçüktür. Mezogözenekler ise kapiler yoğunlaşmayla meydana gelir ve yarıçapları 10-250 Å arasındadır. Benzer şekilde, yarıçapları 250 Å'den daha büyük olan ve kapiler yoğunlaşmayla doldurulamayan gözeneklere makrogözenek denilmektedir.

Aktif karbonlarla ilgili olarak yapılan pek çok sınıflandırmada yarıçapı 2 Å'dan daha küçük olan gözeneklerin submikrogözenek olarak adlandırılması söz konusudur. Bu gözeneklerde adsorpsiyon, tamamı ile dönüşümsüz olarak kabul edilir. Aktif karbondaki mikrogözenek hacmi, 1 g adsorban için 0,15-0,5 cm³/g ve genellikle yüzey alanı, toplam yüzey alanının %95'i kadardır. Mezogözenekler, renkli çözeltiler gibi daha geniş moleküllerin adsorplanması için önemlidir ve aktif karbon yapısında büyük oranda bulunmaktadır. Dubinin'in sınıflandırmasına göre aktif karbondaki mezogözenek hacmi 1 g adsorban için 0,02-0,10 cm³/g'dır ve mezogözenekler toplam yüzey alanının %5'ini oluşturur. Ancak, mezogözenek hacmi 1 g adsorban için 0,3-0,85 cm³/g arasında olan aktif karbonlar da üretilmektedir.

Genel olarak aktif karbonlarda makrogözeneklerin yarıçapları 5000-20000 Å arasındadır ve 1g adsorban için makrogözenek hacmi 0,2-0,5 cm³/g'dır. Makrogözeneklerin yüzey alanı ise 0,5-2 m²/g'dır. Makrogözeneklerin asıl görevleri, adsorplanan moleküllerin geçişini sağlayan ana yollar olarak hizmet etmek olup, adsorpsiyon için önemsiz oldukları düşünülür. Şekil 3.2'de aktif karbondaki mevcut gözenekler gösterilmiştir (Dertli, 2004).



Şekil 3.2. Aktif karbondaki gözenekler (Dertli, 2004).

3.2.2. Kimyasal özellikleri

Aktif karbonun kimyasal yapısı, X-ışını analizi ile incelendiğinde grafit yapılu 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

oyunur. 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 ısıl bozunma ürünlerine bağlanarak doldururlar. Oluşan kompleks bileşikler, 4 farklı yüzey oksitleri formundadır (Pradhan and Sandle, 1999).

1. Güçlü karboksilik gruplar
2. Zayıf karboksilik gruplar
3. Fenol grupları
4. Karbonil grupları

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

Kullanılan başlangıç maddesine bağlı olarak aktif karbonlar %1-20 arasında mineral madde içerebilir. Aktif karbondaki 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).

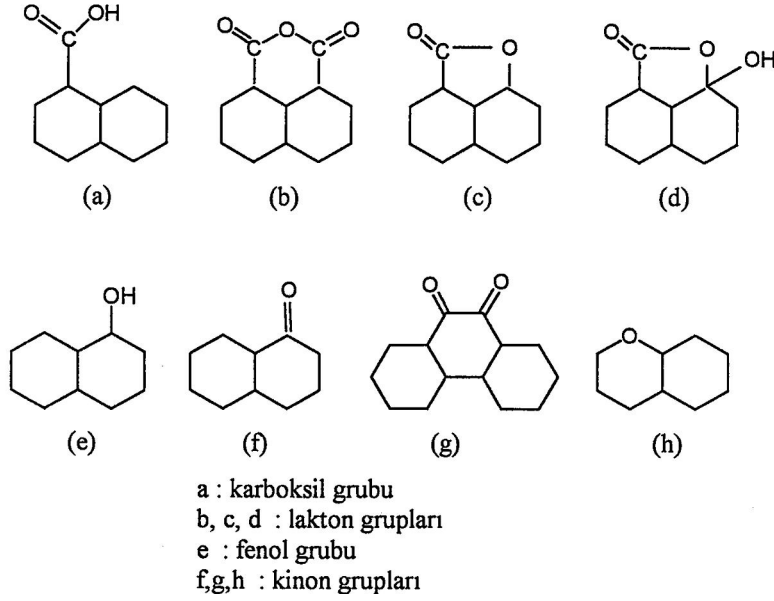
3.3. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretimi, karbonlu ham malzemelerin havasız ortamda karbonizasyonu ve karbonize ürünün aktivasyonu olmak üzere iki temel adımı kapsar. Böylece tüm karbon içeren malzemeler, kullanılan hammaddenin yapısına, aktivasyon ajanının özelliğine ve aktivasyon işleminin şartlarına bağlı olarak farklı özelliklerde hedef ürünlere çevrilirler. Hammaddeye ve kullanılan farklı aktivasyon yöntemlerine bağlı olarak hidrofilik, elektriksel ve katalitik özellikleri iyileştirilebilir. Bu sayede, hem sıvı hem de gaz ortamlardaki adsorplama özellikleri geliştirilmektedir.

Karbonizasyon sırasında oksijen ve hidrojen gibi karbon dışı elementlerin çoğu başlangıç malzemesinin pirolitik bozunması ile uçucu gaz ürünler olarak yapıdan uzaklaşır. Geriye kalan karbon yapı, belirli düzlemsel yapıda yoğunlaşan aromatik sistemlerin tabakaları halinde kendi aralarında gruplaşır. Bu aromatik tabakalar düzensiz olduğundan aralarında bulunan boşluklar katran ve bozunma ürünleri ile dolmuştur. Bu boşluklar aktif karbona mükemmel adsorban olma özelliği vermektedir. Aktif karbonun kullanımı, farklı büyüklüklerdeki gözeneklerin toplam gözeneklilik içindeki oranlarıyla belirlenir. Böylece, gazların ve buharların adsorpsiyonu için mikrogözenekli karbon yeterli olabilirken, çözüldüden adsorpsiyon için mezo ve makro gözenekli aktif karbon gerekli olmaktadır.

Aktif karbonun adsorplama kapasitesi sadece gözenek yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal doğasıyla da tanımlanmaktadır. Aktif karbonun yapısındaki grafit kristalitlerinin kenar bölgelerinde, oksijen içerikli doymamış karbon grupları bağlıdır. Bu gruplar hem önemli tepkime merkezleri görevi yapmakta ve hem de aktif karbonu polar kılmaktadır. Bu yüzey oksitleri arasında en sık rastlananlar, karboksil grupları, fenolik gruplar, lakton halkaları, kinon türünden yapı taşları, siklik peroksitler ve

karboksilik asit anhidritleridir. Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar.

Genelde gözenekli aktif karbonların yüzeylerindeki grupların en önemli kısmını aktivasyon sonucu oluşan asidik gruplar oluşturur. Aktif karbondaki fonksiyonel gruplar yardımıyla sıvı çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması, söz konusu fonksiyonel gruplarla kararlı yüzey bileşikler oluşturması şartına bağlıdır (Toles et al., 1999).

3.3.1. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler

Yapısında yeterli miktarda karbon içeren, kolay elde edilebilen ve düşük maliyetli tüm katı hammaddeler, aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Yaygın olarak kullanılan kömür, odun, meyve çekirdeği kabukları, Hindistan cevizi ve fındık kabukları gibi doğal katı hammaddelerin yanı sıra, polimer bazlı çeşitli sentetik

hammadeler de aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır. Aktif karbon üretiminde kullanılacak başlangıç maddesi;

- Yüksek karbon içeriği
- Yüksek üretim verimi
- Düşük mineral madde içeriği
- Kolay elde edilebilme
- Düşük maliyet
- Kolay karbonize edilebilme
- Kolay aktive edilebilme
- Depolama sırasında bozulmama

gibi kriterleri sağlamalıdır.

Antrasit ve grafit gibi yüksek karbon içerikli, yüksek yoğunluklu ve küçük gözenekli maddeler, aktif karbon üretiminde yeterli derecede olumlu sonuç vermemektedir. Aktif karbon üretimi için en uygun hammadde karbon içeriği %40-80 arasındadır. Yaygın olarak aktif karbon üretim uygulamalarında linyit kömürü, turba, odun kömürü, odun ve odun talaşı ile Hindistan cevizi kabukları kullanılmaktadır. Son yıllarda çeşitli meyve ve yemiş kabukları, meyve çekirdekleri, selüloz atıkları ve petrol rafinasyon atıkları da aktif karbon üretiminde kullanılmaya başlanmıştır. Kullanılan başlangıç maddesine göre, aktif karbonun fiziksel, kimyasal yapısı ve adsorpsiyon özellikleri değişiklik göstermektedir. Özellikle kömür kullanılarak yapılan aktif karbon üretiminde, taşkömürü, linyit ve turbada malzeme kalitesi, mineral madde ve kükürt içeriği ve maliyetleri, hammadde seçiminde önemli rol oynamaktadır. Aktif karbon üretiminde kullanılan bazı başlangıç maddeleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Turba, odun, odun talaşı ve selüloz içeren diğer maddeler, genellikle kimyasal aktivasyonla aktive edilirler. Taş kömürü ve koklaştırılmış petrol atıkları gibi yüksek karbon içerikli ve zor aktive edilen maddelerin aktivasyonu ise klor veya oksijenle oksitleme yolu ile yapılmaktadır. Karbonize olmamış ürünlerin doğrudan gaz

aktivasyonu da mümkündür. Gaz aktivasyonu için en uygun hammaddeler, turba ve linyit kömüründen elde edilen kok, odun kömürü ve fındık kabuğu kömürüdür. Bitümlü kömürler, değişen oranlarda gaz aktivasyonu için uygun olabilir. Yapısında yüksek oranda hidrojen ve oksijen içeren bitümlü kömürler, şişme ve yapışma özellikleri nedeniyle işlem esnasında zorluklara yol açmaktadırlar. Bu sebeple, bu maddelerin gaz aktivasyonundan önce, bir ön oksidasyon işlemi yapılmaktadır. Ön oksidasyon, hava veya oksijen içeren gaz atmosferinde 423-623 K'de yapılmaktadır. İşlemlerdeki bu zorluklar nedeni ile bitümlü kömürler, uygun boyutta kırılıp öğütülerek H₃PO₄ (fosforik asit) gibi, anorganik asitlerin ilavesinden sonra daha kolay aktive edilebilmektedir (Toles and Rimmer, 1996). Corborandum Corp. tarafından geliştirilen bu süreç, Ceca Corp. tarafından Amerika'da kimyasal aktivasyon ve gaz aktivasyonunun kombine şekli olarak uygulanmıştır (Dertli, 2004).

Çizelge 3.1. Ticari aktif karbon üretiminde kullanılan bazı başlangıç maddeleri

Başlangıç maddesi	Kullanım oranı (%)
Odun	35
Taşkömürü	28
Linyit	14
Turba	10
Hindistan cevizi kabuğu	10
Diğer	3

Linyit kömürleri ve kahverengi kömürler, düşük maliyetli aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerdir. Bu kömürlerin yüksek oranda kükürt ve kül içermesi ise aktivasyon için bir dezavantaj teşkil etmektedir.

Mikrogözenekli aktif karbon üretiminde, yüksek yoğunluklu başlangıç maddeleri kullanılmaktadır. Bu maddelere uygulanan aktivasyon uzun sürede ve yavaş bir şekilde gerçekleştirilmektedir (Park and Jung, 2002).

Makrogözenekli aktif karbon üretimi ise, hızlı gerçekleşen bir aktivasyon ile yapılmaktadır. Sürekli adsorpsiyon yapılan alanda, yüksek yoğunluk ve yüksek mukavemetli aktif karbon ihtiyacı nedeni ile yüksek mekanik dayanıma sahip çekirdek kabuklarından elde edilen kömürler kullanılmaktadır. Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen koklar ve ince öğütülerek basınç altında şekillendirilmiş hammaddeler bu tür işlemler için oldukça uygundur. Odun kömürü, odun talaşı ve turba gibi düşük yoğunluklu maddelerden üretilen aktif karbonlar, genellikle renk giderme işlemleri için uygundur (Dertli, 2004).

Çizelge 3.2. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerin özellikleri (Dertli, 2004)

Hammadde	Karbon miktarı (%)	Uçucu miktarı (%)	Yoğunluk	Kül miktarı (%)	Üretilen aktif karbonların özellikleri
Yumuşak odun	40-45	55-60	0,4-0,5	0,3-1,1	Yumuşak, toplam gözenek hacmi büyük
Sert odun	40-42	55-60	0,55-0,80	0,3-1,2	Yumuşak, toplam gözenek hacmi büyük
Selüloz	35-40	58-60	0,3-0,4	-	Yumuşak, toplam gözenek hacmi büyük
Kabuklar	40-45	55-60	1,4	-	Sert, toplam mikrogözenek hacmi büyük
Linyit kömürü	55-70	25-40	1,0-1,50	5-6	Yumuşak, toplam mikrogözenek hacmi küçük
Yumuşak kömür	65-80	20-30	1,25-1,50	2-12	Orta sertlikte, toplam gözenek hacmi orta büyüklükte
Petrol koku	70-85	15-20	1,35	0,5-0,7	Orta sertlikte, toplam gözenek hacmi orta büyüklükte
Yarı sert kömür	70-75	10-15	1,45	5-15	Yumuşak, toplam gözenek hacmi büyük
Sert kömür	85-95	1,5-1,8	1,5-1,8	2-15	Yumuşak, toplam gözenek hacmi büyük

Son yıllarda asfalt, katran, mineral yağ ürünleri ve sıvı petrol fraksiyonu kalıntıları granül halde aktif karbon üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Petrol damlacıklarının aktivasyonu ile de küresel şekilli aktif karbon

üretimi yapılabilmektedir. Günümüzde, kullanılmış lastikler ve çeşitli atıklardan aktif karbon üretimi ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Yaygın olarak aktif karbon üretiminde kullanılan hammadde özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

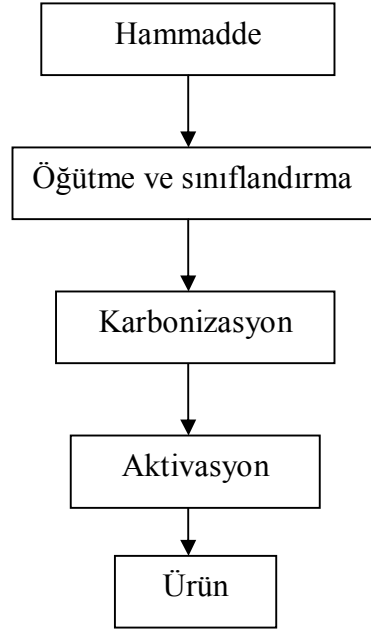
3.3.2. Aktif karbon üretim yöntemleri

Aktif karbon fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki yöntemle üretilmektedir.

3.3.2.1. Fiziksel aktivasyon

Yapısında karbon içeren başlangıç maddeleri, ısı olarak kararsız olduklarından, oksijenin bulunmadığı bir gaz atmosferinde yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında, ısı bozunma ile gaz, sıvı ve katı ürünlere ayrılırlar. Piroliz, yaygın olarak bu işlemi tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Ekzotermik olan yanma işlemine karşılık piroliz, endotermik bir süreçtir.

Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin ısı bozunması (pirolizi) ya da karbonizasyonu ile kömürleşmiş yapının aktivasyonu olmak üzere iki aşamadan oluşur. Karbonizasyon işlemi sırasında, oksijen ve hidrojen gibi elementlerin hammadde yapısından uzaklaştırılması ile gizli gözenek yapısına sahip bir karbon iskeleti elde edilir. Aktivasyon işlemi sırasında, kömürleşmiş malzemenin oksitleyici bir ortamda karbonun kısmi oksidasyonu ile ortaya çıkan uçucu maddelerin ortamdaki uzaklaştırılması ile geniş yüzey alanı ve büyük gözenek hacmine sahip bir yapı elde edilir (Su et al., 2003). Fiziksel aktivasyon uygulamalarında genellikle direkt ısıtmalı döner fırınlar kullanılır. Son yıllarda, akışkan yatak sistemleri de üretimlerde kullanılmaya başlanmıştır. Şekil 3.4'te fiziksel aktivasyon akım şeması verilmiştir.



Şekil 3.4. Fiziksel aktivasyon akım şeması.

Elde edilmek istenen üründen beklenen özelliklere bağlı olarak, başlangıç maddesinin hazırlanması önem taşımaktadır. Ağaç esaslı bazı maddeler, antrasit, Hindistan cevizi kabuğu, fındık kabuğu gibi malzemeler sert aktif karbon üretmek için granül şeklinde karbonize edilebilir (Dertli, 2004). Yumuşak aktif karbon üretilmek isteniyorsa, sert aktif karbon üretiminde kullanılan başlangıç malzemeleri genellikle bir bağlayıcının kullanıldığı bir ara işleme tabi tutulurlar. Gözenekli karbon yapısı ve özellikleri büyük ölçüde başlangıç maddesine bağlıdır. Bu malzemeler alternatif olarak toz aktif karbon üretiminde de kullanılabilirler.

Karbonizasyon işlemi 643 ile 1143 K arasında gerçekleştirilebilir. Karbonizasyon işlemi tek başına pratik uygulamalarda kullanılacak aktif karbon üretimi için yeterli olmasa da gözeneklilik artışı için yeterlidir. Fiziksel aktivasyon süreci, karbonun aynı sıcaklıklarda su buharı, CO₂ veya her iki gazın birlikte kullanılması ile meydana gelmektedir. Endüstriyel üretimlerin gerçekleştirildiği fırınlarda kullanılan gaz karışımları daha karmaşık yapıda olabilmektedir. Grafit kullanılarak yapılan aktivasyon işlemlerinde su buharının CO₂'ye göre 8 kat daha

reaktif olduğu gözlenmiştir. Hem su buharı hem de CO₂ bu sıcaklıklarda yumuşak oksitleyici madde davranışı göstermektedir. Su buharı ve CO₂ kullanılarak aktivasyon sırasında meydana gelen tepkimelerin bir kısmı aşağıda verilmiştir.



Oluşan bu tepkimeler endotermik karakterlidir. Bu nedenle karbon partikülleri aktive edici gazlarla yoğun olarak temas ettirilmelidir. İşlem tepkime sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir, aksi halde ısı enerjisi zor elde edilir. 1073 K'nin altında tepkime hızı azalır ve aktivasyon süreci durur. Isı desteği, aktivasyon sırasında açığa çıkan gazların yanması ile sağlanır.



Aktivasyon gazlarını rejenerasyon etkisi dolayısıyla, aktivasyonun gerçekleştiği fırınların uygun noktalarından sistem içersine hava veya oksijen girişi yapılır. Böylece tepkime sırasında açığa çıkan CO ve H₂'nin reaktör içersinde 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.



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 adsorblayabilecek aktif kısımlar hidrojen tarafından engellenmiş olur.

Tek başına oksijen veya hava, aktivasyon gazı olarak uygun değildir, ancak su buharı veya inert gaz karışımında az miktarda oksijen 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, katalizör görevi yapmaları sebebiyle aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini önemli oranda etkilemektedirler. Üretilmek istenen aktif karbonun boyutu, karbonizasyon öncesi veya sonrası belirlenebildiği gibi aktivasyon sonrası boyut küçültme ile de belirlenebilmektedir. Seçilen malzemeye bağlı olarak gerçekleştirilen bu süreçte, başlangıç maddesinin boyutu karbonizasyon için önem taşımamaktadır. Aktivasyon, katı ve gaz arasında difüzyon yolu ile gerçekleşen heterojen bir tepkimedir. Difüzyon yoluna bağlı olarak, aktive edilecek madde çeperindeki aktivasyon derecesi ile madde çekirdekindeki aktivasyon derecesi birbirinden farklıdır ve çeperdeki aktivasyon çekirdektekine oranla yüksektir. Dolayısıyla madde boyutu karbonizasyon için önem taşımamakta ise de aktivasyonda önemli rol oynamaktadır. Büyük partiküllerde dış yüzey ile çekirdek arasında büyük bir aktivasyon gradyanı oluşmaktadır. Bu da aktivasyon için uygulanacak tüm süreçlerde, elde edilmek istenen ürün boyutu ile başlangıç maddesi boyutunun birbirine yakın olmasını gerektirir. Karbonizasyon sırasında büyük boyutlu malzeme kullanılsa da, aktivasyonun düzenli olabilmesi için başlangıç maddesi, aktivasyon öncesi uygun boyuta getirilmelidir. Aktivasyon işlemini son eleme ve toz giderme basamakları takip eder. İstek doğrultusunda boyut küçültme de bu operasyonlara eklenebilir. Karbonizasyon ve aktivasyon sırasında fırın içerisindeki hareketler nedeni ile sürtünme

sonucu oluşan aşınmalar aktif karbon üretim verimini önemli ölçüde etkilemektedir (Klass, 1998).

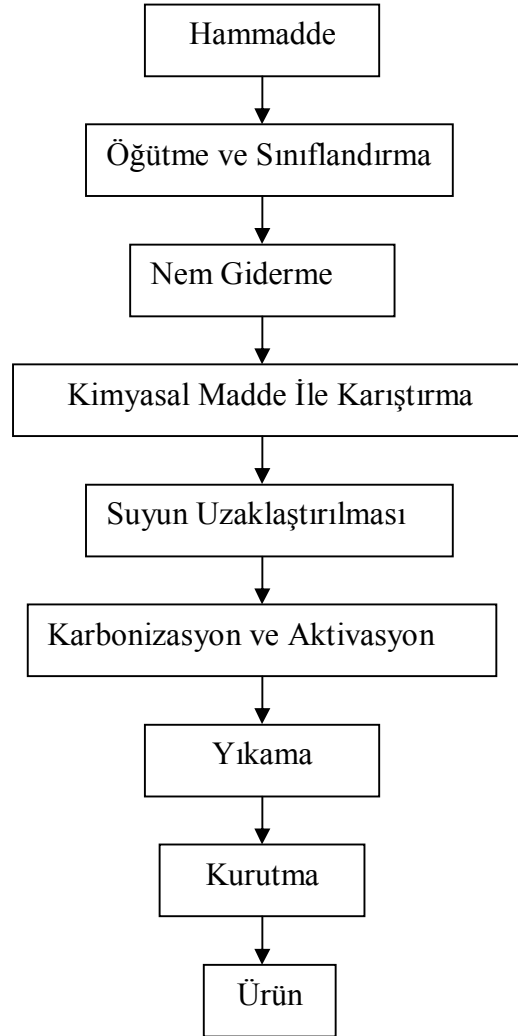
3.3.2.2. Kimyasal aktivasyon

Geniş aktif yüzeyli ve büyük gözenek hacimli aktif karbon elde etmenin diğer bir yolu da kimyasal aktivasyon işlemidir (Lillo, 2002). Uygulanan kimyasal aktivasyon yöntemleri değişiklik göstermekle birlikte, kimyasal aktivasyon, uygun boyuttaki başlangıç maddesi ile kimyasal bir maddenin 773-1173 K arasında bir sıcaklıkta tepkimeye girmesi ile gerçekleştirilebileceği gibi, belirli bir sıcaklıkta karbonize edilmiş başlangıç maddesinin bir kimyasal madde ile tepkimesi sonucu da gerçekleştirilebilir. Fiziksel aktivasyona oranla, kimyasal aktivasyon daha basit bir yöntem olup daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Ürün veriminin yüksek olması, daha geniş gözenek yapısı elde edilmesi ve aktivasyonda kullanılan kimyasal maddenin geri kazanılabilmesi, yöntemin önemli avantajlarından. Endüstriyel uygulamalarda kimyasal madde olarak çinko klorür ve fosforik asit yaygın olarak kullanılmaktadır. Başlangıç maddesi olarak da başta ağaç olmak üzere selülozik hammaddeler kullanılmaktadır. Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan çeşitli kimyasal maddeler Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Kimyasal aktivasyonda kullanılan çeşitli kimyasal maddeler

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

Çizelge 3.3'te verilen kimyasal maddeler kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyona ait en genel akım şeması Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5. Kimyasal aktivasyon akım şeması.

Yaygın olarak uygulanan kimyasal aktivasyon, Şekil 3.5'te verilen yöntem olmakla birlikte, son yıllarda literatürde rastlanan değişik kimyasal aktivasyon yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemlerden biri, hammaddenin, karbonizasyon sonrası kimyasal madde ile karıştırılarak tekrar yüksek sıcaklıkta (karbonizasyon sıcaklığında) aktive edilmesidir. KOH kullanılarak yapılan aktivasyon, bu işlemin tipik örneğidir.

KOH kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyon çalışmalarında KOH/karbonize edilmiş hammadde oranı belirleyici parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Yine karbonizasyon sonrası hammaddenin kimyasal bir madde ile belirli oranlarda karıştırılarak, yaklaşık 368 K sıcaklıkta ve belirli sürelerde aktive edilmesi mümkündür ki bu işleme ait tipik örnek olarak da nitrik asitle yapılan kimyasal aktivasyon gösterilebilir (Park and Jung, 2002; Marsh et al., 1984; Hendawy, 2003; Alvim and Cabral, 2000).

Kimyasal aktivasyonda en yaygın kullanılan kimyasal madde çinko klorürdür. Çinko klorür ile yapılan kimyasal aktivasyon, 1970'lerden beri geniş uygulama alanı bulmuştur. Çinko klorür, başlangıç maddesine sulu çözelti olarak eklenir ve düşük sıcaklıkta (çoğu kez ortam sıcaklığı) bir karıştırma işlemine tabi tutulur. Kimyasal madde ile karıştırma sırasında başlangıç maddesinde büyük oranda yumuşama gözlenmektedir. Karışım kurutulduktan sonra fırında karbonizasyon – aktivasyon işlemine tabi tutulur. Seçilen karbonizasyon sıcaklığı, aktif karbon yapısını önemli ölçüde etkilemektedir. İşlem sonrası ürün, asit ve su ile yıkanarak çinko tuzları geri alınır. Aktif karbon yapısında daha küçük gözenekler elde etmek amacı ile bazı hallerde kimyasal aktivasyon sonrası su buharı ile aktivasyon da yapılabilmektedir (Dertli, 2004).

Çinko klorür kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyon sürecinin ekonomikliği, kullanılan çinko klorürün büyük oranda geri dönüşümüne bağlıdır. Kimyasal aktivasyon süreçlerinde çinko klorürün geri dönüşüm oranı %80-85'dir. Çinko klorür ile yapılan kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbonlarda geniş gözenekler elde edilmektedir. Renk gidermede kullanılan aktif karbonlar, çinko klorür aktivasyonu ile düşük tepkime sıcaklığında ve yüksek verimli hızlı bir süreç ile elde edilebilmektedir. Ancak aktivasyonda kullanılan kimyasal maddelerin geri kazanımı maliyeti arttıran önemli bir unsurdur.

Kimyasal aktivasyon sürecinde fosforik asit kullanımı, geri kazanım kolaylığı nedeniyle oldukça yaygındır. Fosforik asit prosesinde aktivasyon sıcaklığı 673-773 K olup, uçucu kayıpları düşüktür. Fosforik asit, çok kademeli özütleme ile yüksek

derişimlerde geri kazanılabilir. Norit (UK), İskoçya'daki bir tesiste ağaç esaslı başlangıç maddesinden aktif karbon üretiminde fosforik asit kullanılmıştır. Tesis aynı zamanda verimli çalışan bir asit geri dönüşüm sistemine sahiptir.

Sülfürik asit ve nitrik asitle yapılan kimyasal aktivasyonda iyon değiştirme özelliğine sahip aktif karbon eldesi mümkündür. Potasyum sülfür kullanımı ile gerçekleştirilen aktivasyonda ise pek çok kaba ve ince gözenekli ürün elde edilebilmektedir. Başlangıç maddesinin alüminyum klorür, demir klorür ve çinko klorür gibi Lewis asidi ile aktive edilmesiyle fiber, köpük ve kumaş şeklinde aktif karbon eldesi mümkündür.

3.4. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbonun çok çeşitli alanlarda kullanımı mevcuttur. Bunlarda bazıları bu bölümde açıklanmaktadır.

3.4.1. Sıvı faz uygulamaları

Yaygın olarak aktif karbon, çözeltilerden organik safsızlıkların uzaklaştırılması da dahil olmak üzere bir çok saflaştırma işleminde kullanılmaktadır. Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar toz veya granül şeklinde olabilmektedir. Toz haldeki aktif karbonların tane büyüklüğü 15-25 µm, granül ve değişik formlardaki aktif karbonların tane büyüklüğü de 0,3-3mm arasındadır. Sıvı faz uygulamalarında kullanılmak üzere üretilen aktif karbonların %60'ı toz formundadır. Toz haldeki aktif karbonun yaygın olarak kullanıldığı alan, karıştırma tanklarının kullanıldığı sistemlerdir. Bu tür işlemlerde, kullanılan aktif karbon tipi, sıvı faz ile temas süresi ve işleminde kullanılacak aktif karbon miktarı önem taşımaktadır. İşlem sonunda aktif karbon, filtrasyon veya çökeltme yolu ile ortamdan alınmaktadır.

Granül haldeki aktif karbonlar ise genellikle sıvı fazın sabit bir yataktan geçirildiği sürekli sistemlerde kullanılmaktadır. Sıvı faz içindeki safsızlıklar, yatak içindeki aktif karbon tarafından adsorbe edilirler. Yatakta bulunan aktif karbon yeterli doygunluğa ulaştığında işlem sona erdirilir. Endüstriyel uygulamalarda en az iki sabit yatak veya kolon seri halde kullanılmaktadır.

Aktif karbonun sıvı faz uygulamalarındaki ilk kullanımı, Amerika Şeker Rafinerileri Şirketi tarafından gerçekleştirilmiştir. Şeker kamışından şeker üretiminde, şeker kamışının sap kısımlarından aktif karbon üretilerek, şeker şurubundan renk giderimi yapılmıştır. Gıda maddelerinin çoğunun kristalizasyon veya damıtma gibi fiziksel yöntemlerle saflaştırılması ya da iyileştirilmesi mümkün olamamaktadır. Aktif karbon kullanımı ile gıda maddesinin başka değerlerine zarar verilmeksizin safsızlıklarının giderilmesi mümkündür. Bu özelliği dolayısıyla pek çok gıda maddesinin tat ve renk veren maddelerinin giderilmesinde aktif karbon kullanımı yaygındır.

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların yaklaşık %24'ü içme suyu iyileştirmede kullanılmaktadır. Günümüzde içme suyu kaynaklarının çoğu çevresel etkiler başta olmak üzere bakteri, virüs, bozunmuş bitki örtüsü, halojenli maddeler, pestisitler ve pek çok uçucu organik madde ile kirlenmiş durumdadır. İçme suyundaki koku ve tat probleminden dolayı dezenfeksiyon işlemlerinde fazla miktarda klor kullanılması, çoğu kez suyun özelliklerini daha da kötüleştirmiştir. Su, 1 mg/litre'den daha az derişimde doğal ve doğal olmayan organik bileşikler içerebilir. Bu bileşikler, suyun klorla dezenfeksiyonu aşamasında klor ile tepkimeye girerek oldukça karmaşık ve tehlikeli bileşikler oluşturmaktadır. Örneğin, amonyak ve hümik asitlerin sebep olduğu sudaki kahverengi rengi gidermek için klorla yapılan dezenfeksiyonda, fenol, klor ile tepkimeye girerek klorofenollere dönüşür. Yine fazla klor kullanımında uygun pH ve yüksek sıcaklıkta THM (trihalometan) oluşumu artmaktadır. İçme suyu iyileştirmede yaygın olarak kullanılan havalandırma, kimyasal oksidasyon ve aktif karbonla fiziksel adsorpsiyon yöntemlerinden en etkilisi aktif karbonla yapılan adsorpsiyondur.

İçme suyu iyileştirmeden başka aktif karbon, atık su arıtmada da yaygın olarak kullanılmaktadır. Atık su arıtmada esas, ağır metallerin, organik kimyasal maddelerin ve mineral tuzların uzaklaştırılmasıdır. Kimyasal ve biyolojik arıtma sistemlerine ek olarak, granül aktif karbon içeren filtreler kullanılarak apolar organik maddelerin giderilmesi mümkün olabilmektedir.

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların %6'sı yenilebilir yağların iyileştirilmesinde kullanılır. Hindistan cevizi yağı, hurma çekirdeği yağı, çeşitli bitkisel ve hayvansal yağlardan kırmızı, mavi ve yeşil pigmentlerin uzaklaştırılmasında ve ağartma toprağı ve aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon sadece renk gidermede değil, aynı zamanda yağlardaki koku verici maddelerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır.

Aktif karbonun bir başka kullanım yeri de alkollü içki üretiminde istemeyen tat ve kokuların giderilmesidir. Örneğin viski damıtıldığı zaman hiç de hoş olmayan bir tada sahiptir. Aktif karbon kullanımı ile hoş olmayan tat verici maddeler uzaklaştırılarak, üretilen içkinin depolanmasına imkan sağlanır.

Aktif karbon, altın veya gümüşün siyanür ile çözündürülmesinden sonra, çözeltiye geçen altın ve gümüş komplekslerini yüzeyine adsorplayarak çözülden geri kazanılmasını sağlar. Siyanürlü çözelti ile temas ettirilen 1 ton aktif karbon, yaklaşık 715 kg altın adsorplar.

İlaç endüstrisinde de, çoğu antibiyotik, vitamin ve steroidler, fermentasyon ürünlerinden çözücü özütleme ve damıtma işlemlerini takiben aktif karbonla adsorplanarak izole edilirler (Dertli, 2004).

3.4.2. Gaz faz uygulamaları

Aktif karbon kullanılarak yapılan gaz faz uygulamalarında, 1000-2000 m²/g yüzey alanına sahip, gözenekli, yüksek yoğunluklu, granül veya özel şekilli ve

mukavemeti yüksek aktif karbonlar tercih edilmektedir. Küçük gözeneklere sahip aktif karbonlar, gazlar ve organik buharlar için seçicilik ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sebebi ile tercih nedenidir. Gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbon miktarı, toplam kullanımın %20'sini oluşturmaktadır. Çeşitli özel kullanım alanları için özel şekilli (elyaf, kumaş, fiber) aktif karbon türleri de geliştirilmiştir.

Aktif karbonun gaz ve buhar adsorbanı olarak ve askeri amaçlı ilk kullanımı, I. Dünya Savaşı'nda toksik gazlara karşı korunma amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla kullanılan gaz maskelerinde, özellikle Hindistan cevizi, kömür, yemiş kabukları ve meyve çekirdeklerinden üretilen granül aktif karbonlar kullanılmıştır. Askeri amaçlı kullanıma yönelik olarak son yıllarda koruyucu giysi yapımında kullanılmak üzere lif ve fiber şeklinde aktif karbon üretimi de gündeme gelmiştir.

Gaz faz uygulamalarında aktif karbonun en yaygın kullanım alanı, atmosferden veya gaz karışımlarından çözücü buharlarının uzaklaştırılması ve geri kazanılmasıdır. Partikül boyutu büyük olan aktif karbonlar, bu işlem için tercih edilmektedir. Aktif karbon tarafından adsorplanan çözücü buharları ve organik gazlar düşük basınçlı su buharı kullanılarak kolaylıkla geri kazanılabilir. Bu işlem, aynı zamanda aktif karbonun rejenerasyonunu da sağlar. Çözücü geri kazanımında kullanılan aktif karbonlar, küçük tanecik boyutlu ve mikrogözenek yapılı olmakla birlikte, adsorpsiyon sonrası rejenerasyon sırasında benzen ve sikloheksan gibi ağır buharların mikro gözeneklerden uzaklaştırma zorluğu, mezogözenekli aktif karbon kullanımını gündeme getirmiştir. Aktif karbonun çözücü geri kazanımında kullanıldığı çeşitli endüstriyel uygulamalar Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Aktif karbonun çözücü geri kazanımında kullanıldığı çeşitli endüstriyel uygulamalar

Endüstri alanı	Kullanılan çözücü
Lastik ve kauçuk üretimi	Benzen, Toluen, Petrol Eteri
Sentetik Deri ve Fiberlerin Üretimi	Aseton, Hekzan, Toluen, İzopropil Alkol
Yapıştırıcı üretimi	Toluen, Hekzan, Petrol Eteri
Plastik Film ve Folyo Üretimi	Eter, Aseton, Alkoller, Tetrahirofüran
Kuru Temizleme	Tetrakloroetan (Perkloretilen)

Aktif karbonun gaz faz uygulamalarında bir diğer kullanım alanı, havanın temizlemesi, gaz ayrımı ve saflaştırılmasıdır. Bu konuya örnek olarak doğal gazdan propan ve diğer ağır bileşenlerin ayrılması, hidrojen, azot, helyum, amonyak, CO₂ ve CO gibi gazlardan safsızlıkların uzaklaştırılması verilebilir (Dertli, 2004).

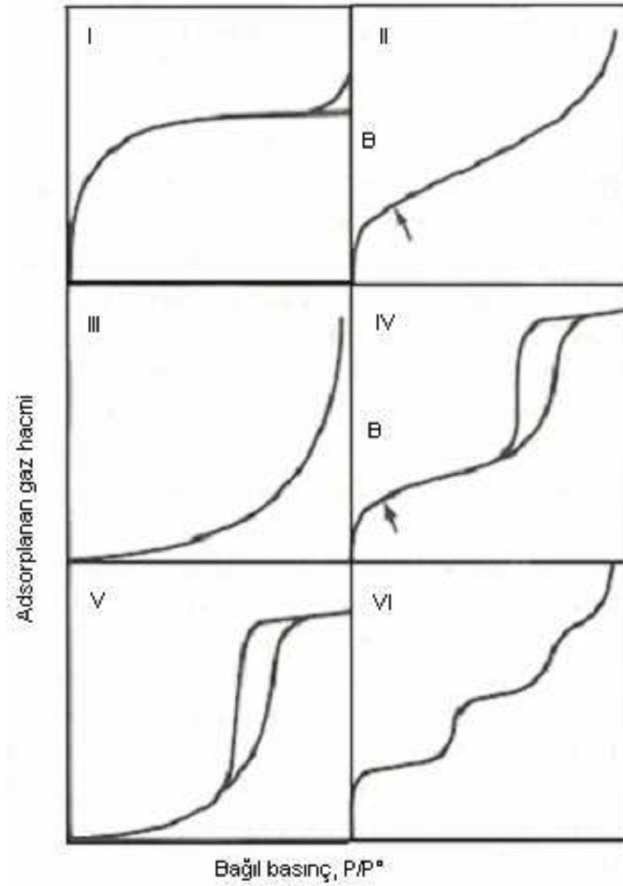
3.5. Aktif Karbonların Kullanılabilirliğini Karakterize Edici Test Yöntemleri

Aktif karbonların gözenek yapısı üzerinde farklı aktifleştirme koşullarının etkileri, buhar ve adsorpsiyon teknikleri ve civa porozimetresi yoluyla karakterize edilir. Aktif karbon karakterizasyonu için; i) gaz fazında azot (77 K), karbon dioksit (273 ve 298 K), n-bütan ve izobütan (273 K), buhar fazında benzen, 2,2-dimetil bütan ve izo-oktan (298 K); ii) 298 K de sıvı fazında da P-nitro fenol (PNF), metilen mavisi (MM), oranj-II (O-II), kristal viyole (KV) ve viktorya mavisi (VM) adsorpsiyonu gerçekleştirilebilir.

3.5.1. Azot (N₂) adsorpsiyonu

Aktif karbonlar esas itibariyle mikrogözenekli olduğundan adsorpsiyon izotermi, mikrogözenekli adsorplayıcılara özgü olan I.Tip izotermi verirler. İzotermin şekli gözenek büyüklüğü dağılımının bir fonksiyonudur (Güzel, 1991).

Literatürde çok değişik katılar üzerine ölçülmüş, kayıtlı on binlerce adsorpsiyon izotermi mevcuttur. Bu izotermilerin büyük bir çoğunluğu fiziksel adsorpsiyonun sonucudur. Gaz fiziksel adsorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına (1985) göre altı sınıfa ayrılır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. IUPAC sınıflandırmasına göre gaz adsorpsiyon izotermi.

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.

En karakteristik şekliyle I. Tip izoterm, bağıl basınç eksenine içbükeydir, 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 mikrogozenekli katıların özelliğidir, çünkü bu tip izoterm “mikrogozenek dolumu” olarak adlandırılan özel bir durumun neticesinde oluşur. Mikrogozeneklerde, adsorban-adsorplanan etkileşimi yüksektir. Eğer bir katı mikrogozenek (genişliği ancak birkaç molekül boyutundan ibaret olan gozenekler) içeriyorsa, gozeneğin komsu 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. Mikrogozenek yükseliş aralığı daraldıkça adsorpsiyon enerjisi artar ve mikrogozenek dolumunun gerçekleştiği bağıl basınç düşer. İzotermin daha sonra yatay bir düzlüğe ulaşması katının çok katmanlı adsorpsiyon yapmadığını gösterir buda çok küçük bir dış yüzey alanına sahip olduğunu işaret eder.

II. Tip izoterm başlangıçta bağıl basınç eksenine içbükey, daha sonra hemen hemen doğrusal ve sonunda bağıl basınç eksenine dışbükeydir. 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 dönüş 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 adsorplanan miktarını (tek katman kapasitesi) verir. II. Tip izoterm mikrogozeneksiz veya makrogozenekli katıların elde edilir, çünkü bu özellikte

katılar yüksek bağıl basınçlarda “tek katman-çok katman” adsorpsiyonunun gerçekleşmesine izin verir.

III. Tip izoterm bağıl basınç eksenine dışbükeydir, dolayısıyla bir B noktası yoktur. Bu özellik nadir görülen bir durum olan zayıf adsorban-adsorplanan etkileşimini işaret eder. Adsorban-adsorplanan 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-adsorplanan etkileşimine ek olarak adsorplanan-adsorplanan etkileşimi de devreye girer bu da izotermin dışbükey oluşunu açıklar.

Şekil 3.6’da görüldüğü üzere IV. Tip izotermde, yüksek bağıl basınç bölgesinde birbirinden ayrılan sonra tekrar birlesen 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 mezogözeneklerin “kılcal yoğuşma-buharlaştırma” 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 izotermde oldukça sık karşılaşılan izoterm türüdür ama hysteresis loop’un tam şekli bir sistemden ötekine oldukça farklılık gösterebilir.

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

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

aktif karbonlara ilişkin azot adsorpsiyon izotermlerinin farklı basınçlarda değerlendirilmesiyle o karbona ilişkin toplam gözenek, mikrogözenek ve mezogözenek hacimlerinin belirlenmesi ve ayrıca mikro ve mezogözenek katkıları gibi değerli bilgiler elde edilebilir.

3.5.2. Karbondioksit (CO₂) gazı adsorpsiyonu

Özgül yüzey alanı hesaplanmasında azot gazı a) kimyasal inertlik, b) adsorpsiyon ölçüm sıcaklığında geniş bir bağıl basınç bölgesini kapsamayı, c) uygun bir adsorpsiyon sıcaklığına basit geleneksel sistemlerle (sıvı azot ya da katı karbon dioksit v.s.) erişilebilmesi, d) molekül küresel olup yüzey alanı hesaplanmasında belirsizliklere yol açmadığından çok yaygın olarak kullanılır. Ancak bazı adsorplayıcı kömürleri ya da düşük adsorplama kapasitesine sahip aktif karbonları, esas itibariyle mikrogözenekli katıları karakterize etmede kullanıldığında azot gazı adsorpsiyonu yetersiz kalmaktadır.

Aktifleştirilmemiş karbonlarda, aktif karbonları karakterize etmede standart bir yöntem olarak kullanılan azot gazı adsorpsiyonunda azot molekülleri 77 K gibi düşük bir sıcaklıkta difüzyon engelleri ile karşılaşacağından önemini kaybetmektedir. Bu nedenden ötürü bu tip karbonları hem karakterize etme hem de birbirinden ayırt etmek için 195 K, 273 K veya 298 K gibi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen, minimum molekül boyutu azotunkine yakın olan karbon dioksit gazı adsorpsiyonuyla söz konusu difüzyon hızı artırılarak, karbon dioksit gazı adsorpsiyonu aktif karbon karakterizasyonunda azot gazı (77 K) adsorpsiyonuna nazaran daha tercihli hale getirilebilir. Azot gazı ve karbon dioksit gazı adsorpsiyonlarından bulunan yüzey alanı (S) ve mikrogözenek hacmi (V₀) değerlerinin birbirleriyle, aşağıda belirtilen üç karbon türü ayrımı yapılmıştır;

$S_{(N_2)} \leq S_{(CO_2)}$ ya da $V_{0(N_2)} \leq V_{0(CO_2)}$ olan karbonlar: Mikrogözenekliliği çok dar olan karbon ve aktif karbonlara karşılık gelir.

$\underline{S}_{(N_2)} \simeq \underline{S}_{(CO_2)}$ ya da $\underline{V}_{O(N_2)} \simeq \underline{V}_{O(CO_2)}$ olan karbonlar: Moleküler elek karbonlar ve mikrogözenekliliği nispeten dar ve homojen olan aktif karbonlara karşılık gelir.

$\underline{S}_{(N_2)} \geq \underline{S}_{(CO_2)}$ ya da $\underline{V}_{O(N_2)} \geq \underline{V}_{O(CO_2)}$: Mikrogözenekliliği daha geniş ve çok heterojen aktif karbonlara karşılık gelir.

3.5.3. Çözüldüden adsorpsiyon

Aktif karbonları karakterize etmek için çözüldüden adsorpsiyondan iki türlü yararlanılabilir.

1. Adsorpsiyon kinetiği incelemelerinden: Gözenekliliği gelişmiş bir aktif karbon, adsorplanacak büyük bir molekülü, gözenekliliği gelişmemiş olana göre daha hızlı adsorplar.
2. Adsorpsiyon izoterminin elde edilmesinden: Bu yöntemle denge derişimine karşı adsorplanan miktar grafiği yardımıyla elde edilen yüzey alanları farklılığından aktif karbonlar karakterize edilebilir.

Hazırlanan bir aktif karbon üzerinde aktivasyonun etkisini kanıtlamak amacıyla çözüldüden adsorpsiyonla farklı boyutta çözünenleri kullanmak suretiyle moleküler elek etkisi incelenerek aktif karbonların mikrogözenekliliğinin gelişmişliğini anlamak mümkündür. Ancak mikrogözeneklilik analizinde, farklı boyutta molekül seçerken molekül boyutu en fazla 1,5 nm (15 Å) olmalıdır. Bunun için en çok kullanılan adsorplananlar metilen mavisi, oranj-II, kristal viyole ve viktorya mavisidir. Mikrogözenekliliği belirlemek amacıyla bu çözünen maddelerle bir aktif karbona ilişkin çözüldüden adsorpsiyon izotermelerinden yararlanarak, elde edilen özgül yüzey alanı değerleri (S_c) ile temel olarak kabul edilen azot özgül yüzey alanı değerlerinden (S_{N_2}), çözünenin erişemediği yüzey alanı kesirleri ($(S_{N_2} - S_c) / S_{N_2}$) belirlenir.

Ayrıca aktif karbonların endüstriyel kullanımını kesinleştirmede, sulu çözüldüden metilen mavisi, iyot ve fenol indisi değerleri kullanılmaktadır.

3.5.4. Metilen mavisi indisi (MMİ)

Gelişmiş mikrogözenekliliğin göstergesi olarak, endüstride bir aktif karbonun 0,1 gramının 100 ml $2 \cdot 10^{-5}$ M metilen mavisi sulu çözeltisiyle 45 dakika çalkalanması sonrasında adsorplanmadan ortamda kalan metilen mavisi derişimi spektrofotometrik yolla analizlenir. Aktif karbonun gramı başına mg cinsinden adsorplanan metilen mavisi miktarı, MMİ olarak ifade edilir. Bu test renk giderici ve tıbbi aktif karbonların adsorplama kabiliyetinin testi için kullanılır.

3.5.5. İyot indisi (İİ)

Gözeneklilik testi olarak bilinen İİ testinde, kurutulmuş aktif karbonun doğru olarak tartılmış 0,4 gramı 50 ml 0,1 N I_2/I^- çözeltisine katılır ve 25 °C da 45 dakika çalkalandıktan sonra, kalan iyot derişimi 0,1 N $Na_2S_2O_3$ ile titre edilerek, karbonun 100 gramı başına adsorplanan gram iyot miktarı bulunur.

3.5.6. Fenol indisi (Fİ)

Endüstride su arıtımında kullanılacak aktif karbonları karakterize etmek için kullanılan Fİ yönteminde, doğru olarak tartılmış 0,3 gram kuru aktif karbon, 100 ml 0,1 g/L fenol çözeltisi ile 24 saat çalkalanır. Adsorplanmadan ortamda kalan fenol derişimi spektrofotometrik yolla analizlenir. Kuru aktif karbonun gramı başına adsorplanan mg cinsinden fenol miktarı Fİ'ni verir (Güzel,1991).

BÖLÜM 4

ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, çözelti ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin bir adsorbanın yüzeyine aktarımına dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan, bir ayırma işlemidir. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorban), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (çözünen) adı verilir (Çiçek, 2005).

Adsorpsiyon, adsorbanın yüzey molekülleri arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Bir adsorpsiyon sürecinde etkin olan parametreler, adsorplanan madde ile adsorban yüzey arasında derişim, basınç ve elektrostatik yüklerin farklı olmasından meydana gelen kuvvetler ile adsorbanın yüzey özellikleridir. Adsorban yüzeyinde atom ya da moleküllerin denkleşmemiş kuvvetleri tarafından, çözültide çözülmüş maddeler, adsorban yüzeyine çekilir ve böylece yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bunun sonucu olarak çözültide çözülmüş maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorpsiyon olayı esnasında açığa çıkan adsorpsiyon ısı, adsorban yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerin sonucudur (Berkem ve Baykut 1980, Sarıkaya 1993).

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleştiği için, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi de daima negatif işaretlidir.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleridir.

Yapay katılar ise; aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir.

Atom veya moleküller katı bir cisim içerisinde kuvvetli iyonik bağlara göre daha zayıf van der Waals çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetler etkisi altında bir arada dururlar. Katı cismin iç kısımlarında bulunan bir molekül, diğerleri tarafından tamamen çevrelenmiş, yani tüm çekim kuvvetleri her yönden dengelenmiş vaziyettedir. Oysa yüzeyde bulunan uzanmış kuvvetler tek başlarına hareket etmeyip, aynı zamanda sıvı moleküllerinin de çevreye yaydıkları çekim kuvvetleri ile birleşip, kombine çekim dalgaları ve adsorpsiyon şiddeti doğururlar. Bu ise daha güçlü çekim kuvvetlerine sahip bir molekülün diğerine nazaran tercihli olarak tutulacağını gösterir.

Çözültiden bir katıya adsorpsiyon, belirli bir çözücüde çözünen katı sistemi için iki belirgin özelliğinden birinin ya da ikisinin sonucu olarak oluşur. Bunlar;

1. Adsorpsiyon için ana sürücü güç, çözücüye göre çözünenin hidrofobik özelliği
2. Katı için çözünenin yüksek bir ilgiye sahip olmasıdır.

Adsorpsiyona etki eden bu iki ana nedenin her biri değişen derecelerde etkili olabilir. Çözücü sistemi daha çok seven bir madde, adsorbe olacağı yüzeye doğru hareketinde daha az etkilidir. Tersine, bir hidrofobik madde, sulu çözültiden daha fazla adsorbe olacaktır. Organik kirleticilerin çoğunun, hem hidrofobik hem de hidrofilik gruplar içeren molekül yapıları vardır. Bu durumda, molekülün hidrofobik kısmı yüzeyde etkin olmaya ve adsorpsiyona eğilim gösterirken, hidrofilik kısmı mümkün olduğu kadar çözülti fazında kalmaya eğilim gösterir. Adsorpsiyonda ikincil ana sürücü güç katı maddenin çözünenine karşı ilgisinden kaynaklanır. Bu yüzey olayı, çözünenin adsorbana elektriksel çekilmesinden, van der Waals çekiminden ya da kimyasal yapıdan kaynaklanır. Çözültiden adsorpsiyonu üç bölümde incelemek mümkündür (Sarıkaya, 1993; Çiçek, 2005).

4.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Van der Waals kuvvetlerinin bir sonucu olarak görülen adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılır. Fiziksel adsorpsiyona neden olan kuvvetler bir gazın sıvılaşmasına neden olan kuvvetlerle aynı tiptedir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında verilen ısı, gaz yoğunlaşması işlemine verilen ısının miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür (Sarıkaya, 1993; Çiçek, 2005; Tanyıldızı, 1999).

4.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Eğer, çözünen ve adsorban kimyasal bağ yapıyorsa, olay kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılır. Kimyasal olarak adsorbe edilmiş moleküllerin ara yüzey içinde serbest olarak hareket etmeyeceği düşünülür. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorban üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorban ve çözünen arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi, sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Kimyasal adsorpsiyon genelde tersinmez bir olaydır. Kimyasal adsorpsiyona, fiziksel adsorpsiyonda olduğu gibi kolayca etki yapılamaz ve tek tabakadan fazla adsorpsiyon sağlanamaz. Çünkü kimyasal adsorpsiyonda ortaya çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyonda ortaya çıkan ısıdan daha yüksektir ve bir yüzey bileşiği oluşumu söz konusudur (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993; Çiçek, 2005; Tantekin, 2006).

4.3. Yerdeğiştirme (Değişim) Adsorpsiyonu

Yer değiştirme adsorpsiyonu, yüzeyde yüklü bölgelere elektrostatik kuvvetler ile çözüntideki iyonik karakterdeki çözünmüş maddelerin çekilmesi olayıdır. Eşit yüklü

iyonlar için, moleküler büyüklük adsorpsiyonun tercih şeklini belirler, genellikle daha küçük iyon tercih edilir (Tantekin, 2006).

Adsorpsiyon olaylarının çoğu, bu üç adsorpsiyon türünün bileşimidir. Bu nedenle bir adsorpsiyon olayında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmek genel olarak kolay değildir (Çiçek, 2005).

4.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden yüzey alanı, çözünen maddenin cinsi ve özellikleri, yabancı çözünenlerin etkisi, ortam pH'ı, sıcaklık ve adsorban cinsi gibi faktörler aşağıda açıklanmaktadır.

4.4.1. Yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Dolayısıyla spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Spesifik yüzey alan, toplam yüzeyin adsorpsiyona uygun olan kısmı şeklinde tanımlanır.

4.4.2. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu Lundelius kuralıdır. Çözünürlük arttıkça, çözücü-çözünen bağ kuvvetlenir ve adsorpsiyon derecesi azalır. Lundelius kuralına uyan çok sayıda sisteme örnek gösterilebilmesine rağmen, istisnalarda çoktur. Dolayısıyla da bu kural yalnızca yarı nicel olarak düşünülebilir.

Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça, sudaki çözünürlüğü azalır. Çünkü bu karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha çok benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir. Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofobik özelliği artar. Hidrofobik maddeler, tercihi olarak adsorplanır. İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Adsorpsiyon yüklü türler için minimum, nötral olanlar için maksimumdur. Çözücü polaritesinin adsorpsiyon üzerindeki etkisine ait genel kural şudur: polar çözünen, polar adsorban tarafından, apolar çözücünden daha aktif bir şekilde adsorplanırlar. Fakat polar çözücü apolar adsorbana tercih eder.

4.4.3. Yabancı çözünenlerin etkisi

Genellikle bir bileşenin adsorpsiyonu, ortama katılan diğer çözünen maddelerin etkisi ile azalmaktadır. Ancak bunun tersinin doğru olduğu durumlarda gözlenmiştir.

4.4.4. Ortam pH'ı

Adsorpsiyon olayının gerçekleştiği çözeltinin pH'ı, adsorpsiyonu etkiler. Çünkü hidrojen ve hidronyum iyonları, oldukça kuvvetli adsorplanırlar. Diğer iyonların adsorpsiyonu, çözeltinin pH'ı tarafından etkilenir.

4.4.5. Sıcaklık

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik olduğunda sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını azaltır. Adsorpsiyon endotermik olduğunda sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı artar. Sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarının artması adsorplanan türün çözünmemesine, gözenek yapısındaki değişmelere, adsorplananın partiküller arası difüzyon hızının artmasına bağlıdır (Tekir, 2006).

4.4.6. Adsorban cinsi

Adsorbanın fizikokimyasal yapısı adsorpsiyon hızı ve kapasitesini büyük ölçüde etkilemektedir.

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarının denge derişimi veya basıncıyla değişimini ifade etmek için geliştirilmiş adsorpsiyon izotermi bulunmaktadır. Bu izotermilerin türetilmesinde adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon dengesi ve termodinamiğinden faydalanılmaktadır (Ruthven, 1984).

4.5. Adsorpsiyon Dengesi ve İzotermi

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Adsorpsiyon, çözültide kalan çözünen derişimi, yüzeyde tutunan çözünen derişimi ile dinamik bir dengeye ulaşıncaya kadar sürer. Bu denge durumunda, çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirgin bir dağılımı söz konusudur. Bu dağılım oranı, adsorpsiyon işleminde denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için, sabit sıcaklıkta dengede çözültide kalan çözünen derişimine karşı, adsorbanın birim ağırlığına adsorbe olan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek, adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Genel olarak, adsorbanın birim ağırlığında adsorbe olan madde miktarı artan derişimle artar. Fakat bu artış doğrusal değildir (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993; Çiçek, 2005).

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için oldukça önemlidir. Genel olarak adsorpsiyon izotermi adsorbanın, adsorplanacak madde ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve bu yüzden de adsorbanların optimizasyonu için gereklidir (Kayacan, 2007).

Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorplanacak madde için denge şartlarını gösterir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorplanacak madde derişiminin kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi genel olarak, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı derişimlerde adsorplanacak madde çözültilerini

dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Bazı kaynaklarda da derişiminin sabit olduğu ve sıcaklığın değiştirildiği çalışmalardan alınan veriler ile izoterm hesapları yapılmıştır. Deney sonunda çözeltildeki adsorplanacak madde derişimleri adsorban üzerindeki adsorplanan derişimlerine karşı noktalanır (Kayacan, 2007).

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısı R^2 'nin 0,95'den büyük olduğu) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir (Kayacan, 2007).

Günümüzde adsorpsiyonun birçok uygulama alanı vardır. Sulardan istenmeyen koku ve lezzetin giderilmesinde, aromatik ve parafinik hidrokarbon karışımlarının ayrılmasında, sulu şeker çözeltilerinin ve petrol ürünlerinin renginin giderilmesinde, endüstriyel sulardan istenmeyen koku ve safsızlıkların giderilmesinde adsorpsiyon işlemi önem kazanmaktadır.

Adsorpsiyon düzenekleri kesikli ya da sürekli olarak çalıştırılabilmektedir. Kesikli süreçlerde adsorban ve atık su, çözünen derişimi istenilen seviyeye ininceye kadar karıştırılmaktadır. İşlem sonunda kullanılan adsorban türüne göre adsorban tekrar kullanılabilir duruma getirilebilmektedir.

Pek çok sürekli akım adsorpsiyon düzenekleri sabit yataklı adsorpsiyon kolonları olarak çalıştırılmaktadır. Bu düzenekler büyük hacimdeki hem endüstriyel hem de evsel atık suların arıtımında kullanılabilir. Sabit yataklı adsorplayıcılar tek kolon veya daha fazla kolon serileri halinde bulunabilmektedir. Bu kolonlar aşağı veya yukarı akışlı olarak çalıştırılmaktadır. Aşağı akışlı düzenekte adsorpsiyon daha etkilidir. Yukarı

akışlı kolonlar sabit veya kabarmış yataklı olarak kullanılmaktadır. Kabarmış yataklı kolonlar sabit yataklı kolonlara göre daha avantajlıdır.

4.6. Adsorpsiyon Eşitlikleri

Adsorpsiyon sürecini tanımlamak için çeşitli izoterm modelleri uygulanır bunlardan en çok kullanılanları Langmuir, Freundlich, BET ve Temkin izoterm modelleridir.

4.6.1. Langmuir modeli

Langmuir modeline göre, adsorplanan moleküller adsorban yüzeyinde doymun 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;

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (4.1)$$

Langmuir denkleminin uygun doğrusal şekli;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4.2)$$

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. (Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunu net olarak açıklayamaz.) mg adsorplanan/g adsorban şeklinde ifade edilir.

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;

$$\Theta = bP/(1 + bP) \quad b = \Theta/(1 - \Theta)P \quad (4.3)$$

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:

$$d\Theta / dt = k_a P N (1 - \Theta) \quad d\Theta / dt = -k_d N \Theta \quad (4.4)$$

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 4.1’de verilmiştir.

$$R_L = 1/(1 + bC_0) \quad (4.5)$$

Çizelge 4.1. Boyutsuz ayırma sabiti (R_L) değerleri ile izoterm tipleri arasındaki ilişki (Genç, 2005; Hameed and Daud, 2008)

<u>R_L Değerleri</u>	<u>Adsorpsiyon</u>
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

4.6.2. Freundlich modeli

Freundlich 1926 yılında adsorpsiyon sürecini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich izotermi 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 (Kayacan,2007).

Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.6)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

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

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan boyar 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 izoterm in doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

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

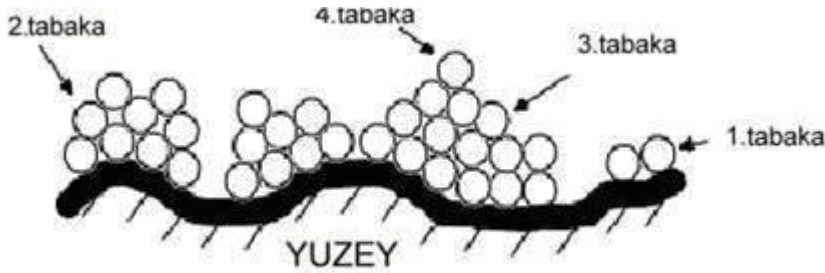
$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.7)$$

$\log q_e$ '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).

4.6.3. Brunauer-Emmet-Teller (BET) modeli

1938 yılında geliştirilen bu adsorpsiyon izotermine göre moleküller adsorbanın yüzeyine birden fazla tabaka halinde adsorbe olur. BET denklemi Langmuir denkleminde olduğu gibi adsorplanan yüzeyinin düzenli olduğunu kabul eder. Bir adsorpsiyon alanındaki adsorpsiyon, komşu alandaki adsorpsiyona etki etmez. Buna ilaveten adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakayı tuttuğu kabul edilmiştir. Fakat adsorplananın yoğunlaşma enerjisi birinci tabakaya ilave yeni tabakaların oluşmasına olanak tanımaktadır. Şekil 4.1'de bu izoterme ait temsili bir gösterim mevcuttur (Kayacan, 2007).



Şekil 4.1. BET izoterminin şekil olarak gösterimi

Bir adsorbanın karakterizasyonunda kullanılan önemli parametrelerden biri adsorbanın yüzey alanıdır. İlk defa Brunauer-Emmet-Teller çok tabakalı fiziksel

adsorpsiyon için bir izoterm geliştirmişlerdir. BET izotermi ile gözenekli bir katının yüzey alanını tayin etmek mümkündür. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen bu eşitlik;

$$\frac{P/P^{\circ}}{V(1-P/P^{\circ})} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P^{\circ}} \quad (4.8)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte V, P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmini; P^o, T sıcaklığında adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncını; V_M, yüzeyin tek tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart şartlardaki hacmini gösterir. C ise verilen şartlarda bir sabit olup şu şekilde tayin edilir;

$$C = e^{(E_1-E_2)/RT} \quad (4.9)$$

Bu eşitlikte E₁, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, E₂, ise gazın yoğuşma ısısıdır. Eşitliği çözeltilerden adsorpsiyonda kullanmak için denge basıncı P/P^o yerine bağıl denge derişimi C/C^o alınmalıdır. (P/P^o)/V(1-P/P^o) değerine karşılık P/P^o değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile V_M ve C sabitleri bulunur. V_M tek tabaka kapasitesi bulunduktan sonra adsorbanın yüzey alanı hesaplanır (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993; Çiçek, 2005).

4.6.4. Temkin izotermi

Adsorpsiyon izotermlerinden bir diğeri; adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri göz önüne alan bir izotermdir. Tabaka içindeki tüm moleküllerin

adsorpsiyon ısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorplananların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalacaktır. Temkin izotermini ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q_e = \left(\frac{RT}{b} \right) \ln K_T C_e \quad (4.10)$$

4.10 eşitliği lineerleştirilir ve eşitlikte $(RT)/b = B_1$ şeklinde tanımlanırsa (4.11) eşitliği elde edilir.

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (4.11)$$

Bu eşitlikte;

R: Gaz sabiti (J/mol K)

T: Sıcaklık (K)

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

4.7. 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 çözültide 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 (Kayacan, 2007).

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

4.7.1. Sözde I. mertebeden tepkime hız eşitliği (Lagergren eşitliği)

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 / 2.303)t \quad (4.12)$$

k_1 : Lagergren, sözde 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 $t = \infty$ için ekstrapolasyonunu hesaplanarak q_e (dengedeki adsorpsiyon kapasitesi) değeri önceden bulunmalıdır.

4.7.2. Sözde II. mertebeden tepkime hız eşitliği (Ho eşitliği)

$$t / q_t = [1 / k_2 q_e^2] + (1 / q_e)t \quad (4.13)$$

k_2 : Ho sözde II. mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.min)

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.

4.7.3. 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 olabilirliliği şu eşitlik ile anlaşılabilir:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (4.14)$$

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 min^{1/2})

$t^{1/2}$: Yarı zaman (min^{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).

4.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik, “thermo” yani sıcaklık ve “dynamic” yani değişim kelimelerinden türemiş olup, sıcaklık değişimi anlamında bir sözcüktür. Tabiattaki en önemli olgulardan birisi de tüm değişme ve dönüşümlere eşlik eden enerjidir. Oluşan her türlü hareket ve kimyasal tepkime sırasında enerji absorpsiyonu, enerji yayılması ve bir enerji türünün bir başka enerji türüne dönüşmesi söz konusudur. Bir sistemdeki değişik enerji türleri arasındaki ilişkilerin incelenmesi de termodinamiğin konusunu meydana getirir.

Termodinamikte bir organizma, bir hücre veya birbiri ile tepkimeye giren iki madde, sistem olarak tanımlanır. Bir sistem, bir çevre içinde yer almaktadır. Sistem ve çevrenin ikisi birlikte de evreni oluştururlar.

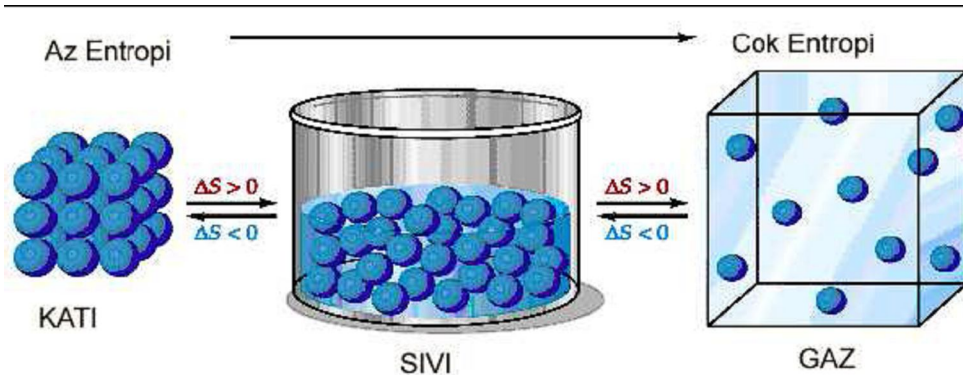
Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların tepkime şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal tepkimelere eşlik eden ısıl olayların ve tepkimeye giren maddelerin ısıl özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi tepkimelerin

istemliliği hakkında genel bir ölçüt ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur.

Termodinamik, denge halindeki sistemlerle ilgilenir. Bir değişimin meydana gelip gelemeyeceği hakkında fikir ileri sürer fakat oluşum mekanizmasını ve hızını söyleyemez. Bu bilgiyi ancak yapacağımız kinetik çalışmalar neticesinde elde edebiliriz. Yine termodinamik, dönüşümün oluşma zamanıyla değil, bu dönüşüm esnasında sistemin ilk ve son halleri ile ilgilenir.

Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına “ısı kapsamı” ya da “entalpi” denir ve H ile simgelenir. Maddelerin entalpileri ölçülemez, ancak kimyasal bir tepkimeye giren maddelerle ürünler arasındaki fark belirlenir. Kimyasal tepkimelerde, ürünlerin entalpileri toplamı ile girenlerin entalpileri toplamı arasındaki farka, tepkimenin entalpi değişimi ya da tepkime entalpisi adı verilir ve ΔH° ile simgelenir. Standart ΔH° değerleri negatif veya pozitif olabilir bu, tepkimenin sisteme ısı veren veya ısı alan bir tepkime olduğunu belirler.

“Entropi” terimi, fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü ifade eder. Bir diğer deyişle sistemdeki işe dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır. Daha değişik bir tanımla, entropi, bir termodinamik sistemden başka sistemlere iş şeklinde aktarabilecek enerji miktarını gösteren özellik veya durum fonksiyonu olarak da tanımlanır. Genellikle kimya ve termodinamik alanlarında dile getirilen bu kavram aynı zamanda herhangi bir bilgideki belirsizlik ölçüsünü gösteren değer olarak geçer. Termodinamikte mutlak entropiler saptanamaz; sadece entropi değişiklikleri incelenir. Şekil 4.2’den de görüleceği üzere, sistemdeki düzensizlik arttıkça sistemin entropisi de artar, yani sistemin faydalı iş verme kabiliyeti azalır. Adsorpsiyonda madde, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır.



Şekil 4.2. Entropi kavramının şekil üzerinde anlatımı.

İç enerji değişimi ve entalpi değişimi tepkimenin kendiliğinden meydana gelip gelmeyeceği hakkında bir fikir verebilir ancak tam bir ölçüt olamaz. Entropi değişmesi ise bir sistemin dengede veya istemli bir dönüşmede olup olmadığını bildiren genel bir termodinamik denge ölçütüdür. Fakat denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir. Genel olarak sabit basınç (Gibbs serbest enerji) ve sabit hacim (Helmholtz serbest enerjisi) işlemlerine uygulanan iki tür serbest enerjiden söz edilir. Tez ile ilgili olarak bizi ilgilendiren Gibbs serbest enerjisidir. Buna göre, kendiliğinden meydana gelen olaylarda sistem; enerjisini minimum yaparak en kararlı hale geçmek ve entropisini en yüksek değere çıkarmak ister.

Genelleme yapmak gerekirse, kendiliğinden meydana gelen kimyasal tepkimelerde ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerji azalır, yani standart ΔG^0 negatif olur. Tersinir işlemlerde veya denge halinde serbest enerjide bir değişiklik olmaz, yani ΔG^0 sıfırdır. ΔG^0 'nin pozitif olması ise, serbest enerjinin artacağı anlamına gelir. Bu ise tepkimenin zıt yönde, yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir.

Kısaca, enerjinin tamamı “entalpi (H)”, kullanılabilen enerji “serbest enerji (G)” ve kullanılmayan enerji de “entropi (S)” ile sistemin sıcaklığının (T) çarpımıdır.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4.15)$$

ΔG° : Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Standart entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Standart entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (K)

R: Gaz sabiti (J/mol K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = C_a / C_e \quad (4.16)$$

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti

C_a : Adsorbannın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

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

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_c aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun standart Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^{\circ} = -R T \ln K_c \quad (4.17)$$

Aşağıdaki son eşitlik kullanılarak, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff Eşitliği) oluşan doğrunun eğimi ΔH° 'ı ve kesişim noktası da ΔS° 'yi verecektir.

$$\ln K_c = [\Delta S^{\circ} - \Delta H^{\circ} / T] / R \quad (4.18)$$

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden oluştuğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını göstermektedir (Kayacan, 2007).

4.9. Adsorbanlar

Atık su arıtımında en çok kullanılan yöntemlerden biri olan adsorpsiyonda kirletici maddeyi uzaklaştırmaya yarayan katı maddeye adsorban adı verilir. Adsorpsiyon süreçlerinde çok çeşitli maddeler denenmekle birlikte kullanılan adsorbanların adsorpsiyon kabiliyetleri büyük ölçüde adsorbanın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bir adsorbanın adsorplama kabiliyetini etkileyen faktörlerin başında adsorbanın gözenek hacmi, yüzey alanı ve yüzey özellikleri gelmektedir. Aktif karbon, kullanılan adsorbanlar arasında en geniş yüzey alanına sahip adsorbanlardan biridir ve bu özelliğinden dolayı atık sulardan çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılması da dahil bir çok sahada uygulama alanı bulmuştur. Adsorpsiyon işleminde aktif karbon dışında silika jel, aktif alümina, çeşitli zeolitler, doğal ve etkinleştirilmiş killer ve bazı boksitler de kullanılabilir. Ayrıca son yıllarda termik santral atığı olan uçucu küller de adsorban olarak kullanılmaktadır.

Adsorpsiyonda adsorbanın rolü, adsorplanacak türleri seçici bir şekilde adsorplayabilecek yüzey alanı sağlamaktır. Seçiciliğin yüksek olması ilk istenilen şarttır. Ancak adsorbanın yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması da aranılan en önemli özelliklerdendir. Bu özellik, adsorpsiyon için gerekli adsorplayıcı tasarımının yapılmasında ve tesis maliyetinin belirlenmesinde yarar sağlayacaktır. Yüksek kapasiteli adsorbanlar elde etmek için genelde mikro gözenek boyuta sahip malzemeler kullanılır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları genellikle gözenekler içerisinde difüzyon ile kontrol edildiğinden, bu faktörlerin adsorban seçiminde ve işlem koşullarının belirlenmesinde göz önüne alınması gerekir (Çiçek, 2005).

BÖLÜM 5

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada şeker pancarı küspesinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalarda emdirme oranı ve aktivasyon sıcaklıklarının etkisi incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonlar çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Elde edilen aktif karbonlar kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

5.1. Şeker Pancarı Küspesinin Temini Ve Hazırlanması

Şeker pancarı küspesi Eskişehir Şeker Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Preslerin çıkışından alınan yaklaşık 30 kg ağırlığındaki yaş küspe laboratuvarında kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan pancar küspesi daha sonra öğütülmüş ve elek analizinden geçirilerek farklı parçacık boyutlarına ($0,4 \text{ mm} < D_p < 0,6 \text{ mm}$, $0,6 \text{ mm} < D_p < 0,8 \text{ mm}$ ve $0,8 \text{ mm} < D_p < 1,00 \text{ mm}$) ayrılarak çinko klorürle aktiveleştirilmek ve takiben karbonizasyon işlemlerinde kullanılmak üzere kapalı bir şekilde muhafaza edilmiştir.

5.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Kimyasal aktivasyon işlemlerinde ZnCl_2 ; pH ayarlamaları için ise HCl (Riedel-deHaen) 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 TÜBİTAK' da LECO CHNS 932 elementel analiz cihazında yaptırılmıştır.

5.3. Şeker Pancarı Küşpesinin Aktifleştirilmesi

Şeker pancarı küşpesinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyonda $ZnCl_2$ kullanılmıştır. Deneylede kimyasal madde/ şeker pancarı küşpesi oranları (kütlece) 1/1, 2/1 ve 3/1 olarak belirlenmiştir. 0,6 mmD_p0,8 mm boyutundaki pancar küşpesi örneği ve kimyasal madde karışımları 6 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kimyasal maddenin pancar küşpesi üzerine emdirilmesi sağlanmıştır. Bu süre sonunda karışım süzülerek kimyasal madde emdirilmiş olan örnek karışımdan ayrılmış ve etüvde kurutulmuştur.

5.4. Pancar Küşpesinin Karbonizasyonu

Tanecik büyüklüğü 0,6-0,8 mm aralığındaki, kurutulan hammaddeler aktivasyon işleminden sonra karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Kimyasal madde emdirilen örneğin farklı sıcaklıklarda (500, 600 ve 700 °C) karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. Isıtma hızı 5 °C/dk olarak belirlenmiştir. Çalışma sırasında, belirlenen sıcaklıkta karbonizasyonun homojen bir şekilde olabilmesi için hedef sıcaklıkta 1,5 saatlik bekleme süresi seçilmiştir. İşlem sırasında inert ortamı sağlamak amacıyla azot gazı kullanılmıştır. Tüm çalışmalarda azot gazı geçiş hızı 100 ml/dk ve hammadde miktarı 10 g olarak seçilmiştir.

Öngörülen karbonizasyon süresinin sonunda reaktör soğumaya bırakılmış, yeteri kadar soğuduktan sonra da boşaltılmıştır. Tüm ısıtma ve soğuma işlemleri boyunca sistemden azot gazı geçişi devam etmiştir. Karbonizasyon işlemine tabi tutulan küşpenin ağırlığı ile karbonizasyon sonucu elde edilen madde miktarı esas alınarak küşpenin karbonizasyon verimi (% olarak) veya aktif karbon elde edilme verimi hesaplanmıştır.

Elde edilen ürün önce 0,5 N HCl çözeltisi ile daha sonrada pH değeri 6-7 olana kadar distile su ile yıkanmıştır. Yıkanan karbonlar kurutulularak kapalı kaplarda

depolanmıştır. Değişik şartlarda elde edilen aktif karbon örneklerini ayırt etmek için örnekler emdirma oranları ve karbonizasyon sıcaklıklarına göre kodlanmıştır.

5.5. Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen aktif karbonlar kül tayini, N₂ gazı adsorpsiyonu, Boehm titrasyonu, elementel analiz ve SEM fotoğrafları kullanılarak karakterize edilmiştir.

5.5.1. Kül tayini

Elde edilen aktif karbon örneklerinin kül içeriğini tayin etmek için aktif karbon örneğinin yaklaşık 2 gramı 900 °C’de sabit tartıma getirilmiş porselen krozeyle alınarak, bir kül fırınında 600 °C’de sabit tartıma gelinceye kadar ısıl işleme tabi tutulmuştur. Örneğin kül içeriği aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kül} = (m_1/m_0) * 100 \quad (5.1)$$

Burada;

m_1 : külün ağırlığı, (g)

m_0 : aktif karbon örneğinin başlangıçtaki ağırlığı, (g)

5.5.2. N₂ gazı adsorpsiyonu

Elde edilen aktif karbonların 77 K 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

izotermeleri 10^{-6} -1 bağıl basınç (P/P_0) aralığında elde edilmiştir. Örneklerin yüzey alanları (S_{BET}) BET (Brunauer, Emmett and Teller) eşitliği kullanılarak 0,01-0,2 bağıl basınç aralığında hesaplanmıştır (El-Hendawy et al., 2001; Stavropoulos and Zabaniotou, 2005). Mikro gözenek hacimleri (V_{Mikro}) t-plot yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Toplam gözenek hacimleri bağıl basıncın yaklaşık olarak 1'e eşit olduğu noktadan hesaplanmıştır (Lin and Teng, 2002). Bu noktada tüm gözeneklerin dolduğu kabul edilmektedir. Mezogözenek hacimleri ise toplam gözenek hacminden mikro gözenek hacminin çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Aktif karbonların gözenek boyut dağılımları DFT (Density Functional Theory) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır (Sudaryanto et al., 2006). Ortalama gözenek çapları $D=4V_{N_2}/S$ eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır (Gaspard et al., 2007). Burada V_{N_2} toplam gözenek hacmi, S_{BET} yüzey alanıdır. Tüm hesaplamalar Autosorb 1C'nin yazılımı tarafından yapılmıştır.

5.5.3. Boehm titrasyonu

Karbon yapısında mevcut yüzey fonksiyonel gruplarını asidik yüzey oksit gruplar ve bazik yüzey oksit gruplar olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür.

Karboksilik gruplar, laktanlar ve fenolik gruplar asidik yüzey oksitlerini oluşturmaktadır. Hidroksil grupları da bazik yüzey oksit gruplarını oluştururlar. Boehm, bu asidik yüzey oksitleri farklı bazlarla nötrale ederek belirlemiştir. $NaHCO_3$, Na_2CO_3 ve $NaOH$ karboksilik grupları; Na_2CO_3 , karboksilik ve laktan gruplarını; $NaOH$ ise laktan ve fenolik grupları nötrale etmektedir. Boehm titrasyon yöntemi asidik grupların belirlenmesinde etkin olmakla birlikte, bazik yüzey oksitlerin belirlenmesinde çok etkili bir yöntem değildir. Bazik yüzey oksit gruplar HCl ile nötrale edilebilmektedir.

Boehm titrasyonu, aktif karbonlarda fonksiyonel grupların kimyasal olarak belirlenmesinde oldukça sık uygulanan bir yöntemdir. Bununla birlikte, kimyasal analiz sonucunun titrasyona dayalı olması ve titrasyon esnasında renk dönüm noktalarını belirlemede reaktiflerin bir damlasının dahi önemli ölçüde sonucu etkilemesi nedeniyle,

bu yöntemin pek çok araştırmacı tarafından yeterli hassasiyette sonuç vermediği izlenimini vermektedir. Ancak, yöntem fonksiyonel gruplardaki değişim miktarlarını ya da fonksiyonel gruplardan bazılarının mevcut olup olmadığını göstermesi nedeniyle araştırmacılar tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır.

Üretilen aktif karbon numunelerindeki asidik ve bazik yüzey oksit grupları, NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH ve HCl kullanılarak nötrale edilmiştir. Bu işlem için yüzey grupları belirlenecek numuneler belirli miktarda tartılarak 0,05 M olarak hazırlanmış NaHCO_3 , Na_2CO_3 ve NaOH çözeltileri içerisinde 25 °C’ de 24 saat süreyle karıştırılan numuneler süzülerek, belirlenen miktardaki süzüntü HCl ile titre edilmiş ve fonksiyonel gruplar belirlenmeye çalışılmıştır.

5.5.4. Elementel analiz

Hammaddenin ve P₃700 kodlu ürünün içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, TÜBİTAK, Ankara Test ve Analiz laboratuvarında “LECO CHNS 932” cihazında yapılmıştır.

5.5.5. Hammadde ve üretilen aktif karbonların SEM fotoğrafları

Üretilen aktif karbonların yüzey yapısındaki değişikliklerin gözlemlenmesi amacıyla aktif karbonların SEM fotoğrafları çekilmiştir.

5.6. Aktif Karbon ile Nitrat Adsorpsiyonu Çalışmaları

Üretilen aktif karbonlar içerisinde en yüksek yüzey alanına sahip olan P₃700 örneği ile model çözeltiden nitrat adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

5.6.1. Nitrat çözeltisinin hazırlanması

0,411 g sodyum nitrat hassas terazide tartılarak bir balon jöjeye konulmuştur; üzerine 1000 ml saf su eklenerek 300 mg/L'lik stok çözelti elde edilmiş ve tüm deneylerde bu çözelti kullanılmıştır.

5.6.2. Başlangıç pH'mın nitrat adsorpsiyonu üzerine etkisi

50 ml'lik 8 adet erlene 0,1'er g aktif karbon hassas terazide tartıldıktan sonra koyulmuştur, daha sonra her birinin üzerine başlangıç derişimleri 100 mg/L olmak üzere stok çözelti kullanılarak hazırlanan 50 mL nitrat çözeltileri eklenmiştir. Çözeltilerin pH'ları pH-metre ile her bir deney için 3,15; 4,50; 5,30; 6,58; 7,6; 8,75 ve 10 olarak ayarlanmıştır. Örnekler, 25 °C sabit sıcaklıkta 24 saat süre ile karıştırılmıştır. Son aşama olarak da örneklerin absorpsansları ve çözeltilerde kalan nitrat derişimleri spektrofotometre ile tayin edilmiştir.

5.6.3. Karıştırma süresinin adsorpsiyona etkisi (Adsorpsiyon kinetiği)

50 ml'lik 10 adet erlene 0,1'er g aktif karbon hassas terazide tartıldıktan sonra koyulmuş, daha sonra her birinin üzerine başlangıç nitrat derişimi 100 mg/L olan, nitrat çözeltileri eklenmiştir. pH değeri olarak çözeltinin orijinal pH'ı kullanılmıştır. Erlenlerden 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300, 360 dakikalarda, 18,5 ve 24 saatte örnekler alınarak absorpsansları ve çözeltilerde kalan nitrat derişimleri spektrofotometre ile tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar çeşitli modellere uygun şekilde grafiğe geçirilerek adsorpsiyonun kinetik modeli belirlenmeye çalışılmıştır.

5.6.4. Başlangıç nitrat derişiminin ve sıcaklığın nitrat 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 nitrat derişimleri 10, 20, 30, 50, 70 ve 80, 100 ve 200 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 çözeltide kalan nitrat derişimleri spektrofotometre ile tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar çeşitli modellere uygun şekilde grafiğe geçirilerek başlangıç derişiminin etkisi ve adsorpsiyon modeli belirlenmeye çalışılmıştır.

5.6.5. Adsorban dozunun nitrat adsorpsiyonu üzerine etkisi

Nitrat gideriminde adsorban dozunun etkisi başlangıç derişimi 100 mg/L olan 50 ml'lik nitrat çözeltilerinin 0,025-0,5 g arasında değişen miktarlarda aktif karbon ile 45°C'de 24 saat temas ettirilerek incelenmiştir. pH değeri olarak çözeltilerin orijinal pH'ı kullanılarak bir ayarlama yapılmamıştır. Örneklerin absorbanları ve çözeltide kalan nitrat derişimleri spektrofotometre ile tayin edilmiştir.

5.7. Acid Blue 193 Boyar Madde Adsorpsiyonu Çalışmaları

Üretilen aktif karbonlar içerisinde en yüksek yüzey alanına sahip olan P₃700 örneği ile model çözeltiden Acid Blue 193 boyar madde adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir

5.7.1. Acid Blue 193 çözeltisinin hazırlanması

0,2 g Acid Blue 193 boyar madde hassas terazide tartılarak bir balon jøjeye koyulmuştur üzerine 1000 ml saf su eklenerek 200 mg/L'lik stok çözelti elde edilmiş ve tüm deneylerde bu çözelti kullanılmıştır.

5.7.2. Başlangıç pH'mın Acid Blue 193 adsorpsiyonu üzerine etkisi

50 ml'lik 8 adet erlene 0,1'er g aktif karbon hassas terazide tartıldıktan sonra koyulmuştur, daha sonra her birinin üzerine başlangıç derişimleri 200 mg/L olan 50 mL Acid Blue 193 çözeltisi eklenmiştir. Çözeltilerin pH'ları pH-metre ile her bir deney için 2,27; 3,35; 4,41; 5,90; 6; 7,08; 8,14; 9 ve 10 olarak ayarlanmıştır. Örnekler, 25 °C sıcaklıkta 24 saat süre ile karıştırılmıştır. Örneklerin absorbanları ve çözeltide kalan Acid Blue 193 derişimleri spektrofotometre ile tayin edilmiştir.

5.7.3. Karıştırma süresinin Acid Blue 193 adsorpsiyonuna etkisi (Adsorpsiyon kinetiği)

50 ml'lik 10 adet erlene 0,1'er g aktif karbon hassas terazide tartıldıktan sonra koyulmuş, daha sonra her birinin üzerine başlangıç Acid Blue 193 derişimi 200 mg/L olan, Acid Blue 193 çözeltileri eklenmiştir. Deneyde çözelti pH'ı 3,35 değerine ayarlanmıştır Erlenlerden 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420 dakikada, 20, 22 ve 24 saatte örnekler alınarak spektrofotometre ile Acid Blue 193 derişimleri tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar çeşitli modellere uygun şekilde grafiğe geçirilerek adsorpsiyonun kinetik modeli belirlenmeye çalışılmıştır.

5.7.4. Başlangıç Acid Blue 193 derişiminin ve sıcaklığın Acid Blue 193 adsorpsiyonu üzerine etkisi

50 ml'lik 8 adet erlene 0,1'er g aktif karbon hassas terazide tartıldıktan sonra koyulmuştur, daha sonra her birinin üzerine başlangıç boyar madde derişimleri 20, 30, 50, 70, 100, 150, 175 ve 200 mg/L olan boyar madde çözeltileri eklenmiştir. Deneyde çözelti pH'ı 3,35 değerine ayarlanmıştır. Adsorpsiyon 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminden sonra çözeltide kalan boyar madde derişimleri spektrofotometre ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar çeşitli modellere uygun şekilde grafiğe geçirilerek başlangıç derişiminin etkisi ve adsorpsiyon modeli belirlenmeye çalışılmıştır.

5.7.5. Adsorban dozunun Acid Blue 193 adsorpsiyonu üzerine etkisi

Acid Blue 193 gideriminde adsorban dozunun etkisi başlangıç derişimi 200 mg/L olan 50 ml'lik Acid Blue 193 çözeltilerinin 0,025-0,3 g arasında değişen miktarlarda aktif karbon ile 45°C'de 24 saat temas ettirilerek incelenmiştir. Deneyde çözelti pH'ı 3,35 değerine ayarlanmıştır. Çözeltide kalan Acid Blue 193 derişimleri spektrofotometre ile tayin edilmiştir.

5.8. Termodinamik Çalışmaları

Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların tepkime şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal tepkimelere eşlik eden ısıl olayların ve tepkimeye giren maddelerin ısıl özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi tepkimelerin istemliliği hakkında genel bir ölçüt ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur. Bu amaçla eşitlik 4.18'e göre Langmuir izoterm sabiti b değerinin doğal logaritması alınarak 1/T değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff Eşitliği) oluşan doğrunun eğiminden entalpi değişimi (ΔH°) ve kesişim

noktasından da entropi değişimi (ΔS^0) hesaplanmıştır. Bu değerler elde edildikten sonra da Eşitlik 4.15'e göre Gibbs serbest enerjisi çalışılan tüm sıcaklıklar için hesaplanmıştır. Hesaplamalar nitrat ve Acid Blue 193 boyar madde çalışmalarının her ikisi için de gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 6

AKTİF KARBON ÜRETİM VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARINDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde şeker pancarı küspesinin $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların karakterizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar verilmiştir.

6.1. Karbonizasyon Verimi ve Kül Tayini

Şeker pancarı küspesinin farklı sıcaklık ve emdirme oranlarında, azot akımı altında gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu elde edilen aktif karbon örneklerinin elde edilme verimi ve kül içeriği Çizelge 6.1- 3 'te verilmiştir.

Çizelge 6.1'de görüldüğü gibi aktif karbon örneklerinin elde edilme verimi karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla azalmaktadır. Örneğin 1/1 emdirme oranı ve $500^\circ C$ 'de karbonizasyon verimi % 58,2 iken aynı emdirme oranında $700^\circ C$ 'ye çıkıldığında karbonizasyon verimi % 43'e düşmektedir. Maksimum karbonizasyon verimi % 65,1 ile 3/1 emdirme oranı ve $500^\circ C$ 'de elde edilmiştir. Pancar küspesinin karbonizasyon veriminin $500^\circ C$ 'deki ürünlerde, emdirme oranının artmasıyla bir miktar artış gösterdiği belirlenmiştir.

Çizelge 6.1. Üretilen aktif karbon örneklerinin karbonizasyon verimi

Emdirme oranı	Aktivasyon sıcaklığı ($^\circ C$)	% verim
1:1	500	58,2
1:1	600	55,9
1:1	700	43,0
2:1	500	57,95
2:1	600	38,8
2:1	700	25,4
3:1	500	65,1
3:1	600	38,7
3:1	700	25,12

Pancar küspesinin içerdiği uçucu bileşenler yüksek sıcaklıklarda daha kolay bir şekilde uzaklaştığından, karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla küspenin karbonizasyon veriminin azalması beklenen bir sonuçtur.

Karbonizasyon sonucunda elde edilen aktif karbon örneklerinin kül içeriği Çizelge 6.2 ve 6.3'te verilmiştir. Kül içeriğinin artan emdirme oranı ve karbonizasyon sıcaklığı ile arttığı görülmektedir. Kül içeriğindeki artış yüksek sıcaklıklarda elde edilen aktif karbon örneklerinde daha belirgin olmakla birlikte, karbonizasyon şartlarına bağlı olarak % 0,75'ten % 4,35'e kadar değişmektedir. Görüldüğü gibi aktif karbon örneklerinin kül içeriği yüksek değildir ve bu durum pancar küspesinden elde edilen aktif karbonların endüstriyel kullanımı açısından bir avantaj olarak değerlendirilebilir. Aktif karbon hazırlamak için kullanılan pancar küspesinin kül içeriği % 3,02 olarak tayin edilmiştir. Pancar küspesinin bileşimi iklim, toprağın yapısı, vejetasyon süresi, tohum ve benzeri faktörlere bağlı olarak belirli sınırlar arasında değişmekle birlikte, ortalama % 92 usare (şeker ve şeker dışı maddelerin çözeltisi), % 5 mark olarak adlandırılan çözünmeyen katı madde ve % 3 sudan ibarettir. Usarede bulunan şeker dışı maddelerin % 44'ü azotlu organik bileşikler, % 36'sı azot içermeyen organik bileşikler ve % 20'si inorganik bileşikleridir. Pancar markının önemli bir fraksiyonu ise küldür (Tanyıldızı, 1999).

Çizelge 6.2. ZnCl₂/pancar küspesi emdirme oranlarına göre üretilen aktif karbonların kül içerikleri (karbonizasyon sıcaklığı:500°C)

ZnCl ₂ /pancar küspesi oranı	Kül içeriği (%)
1:1	0,35
2:1	1,4
3:1	1,7

Pancar küspesi önemli miktarda inorganik bileşikleri içermemektedir. Ancak pancarın yüzeyine batan kum ve taş parçacıklarının, pancarın yıkanması esnasında uzaklaştırılması mümkün olmadığından, küspede birikmesiyle inorganik madde içeriği artmaktadır. Karbonizasyon işlemi boyunca pancar küspesinden uçucu bileşenlerin uzaklaşması kül miktarının karbonizasyon ürünü içerisindeki ağırlık kesrini artırmaktadır.

Çizelge 6.3. Farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların kül içerikleri (emdirme oranı 3:1)

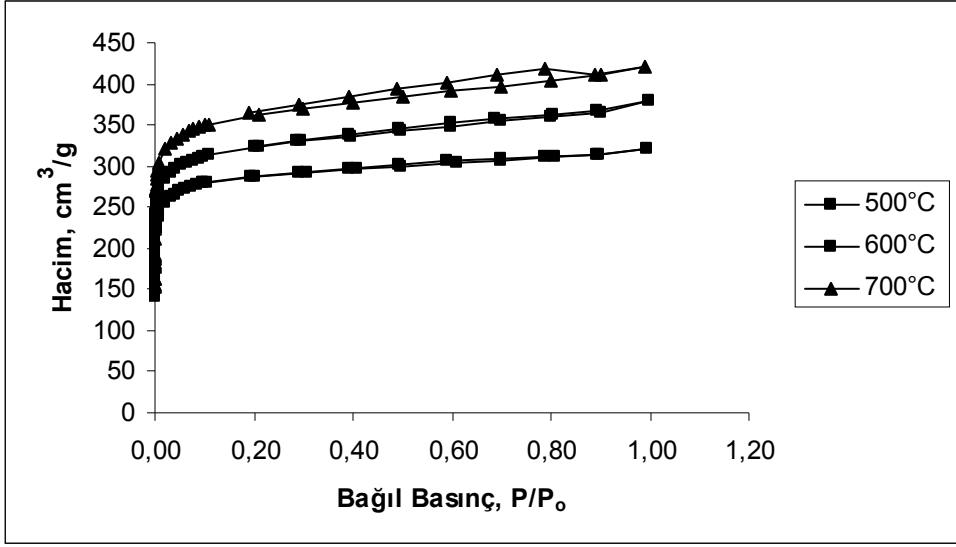
Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	Kül içeriği (%)
500°C	0,75
600°C	0,75
700°C	4,35
Hammadde	3.02

6.2. ZnCl₂ Kullanılarak Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu

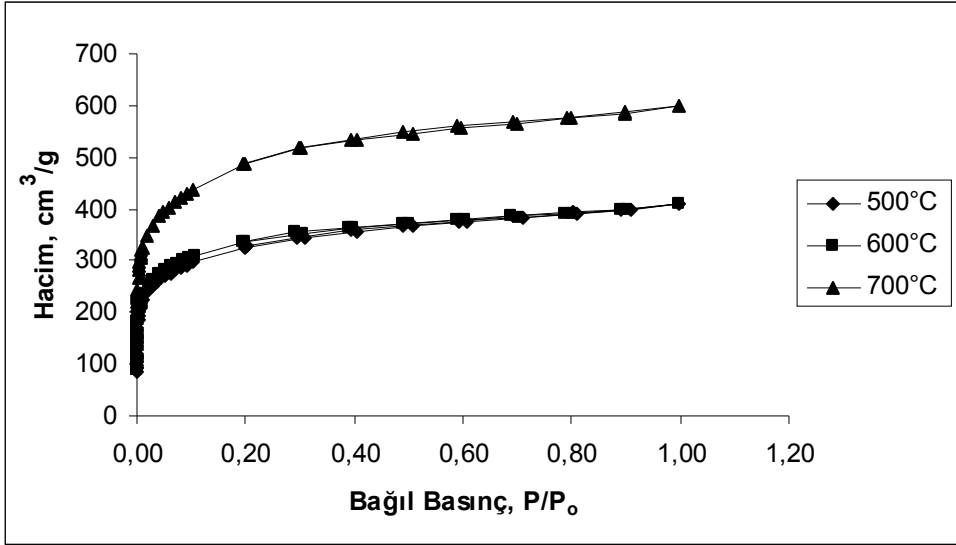
Bu çalışma kapsamında farklı koşullarda üretilen aktif karbonlar çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir.

6.2.1 Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

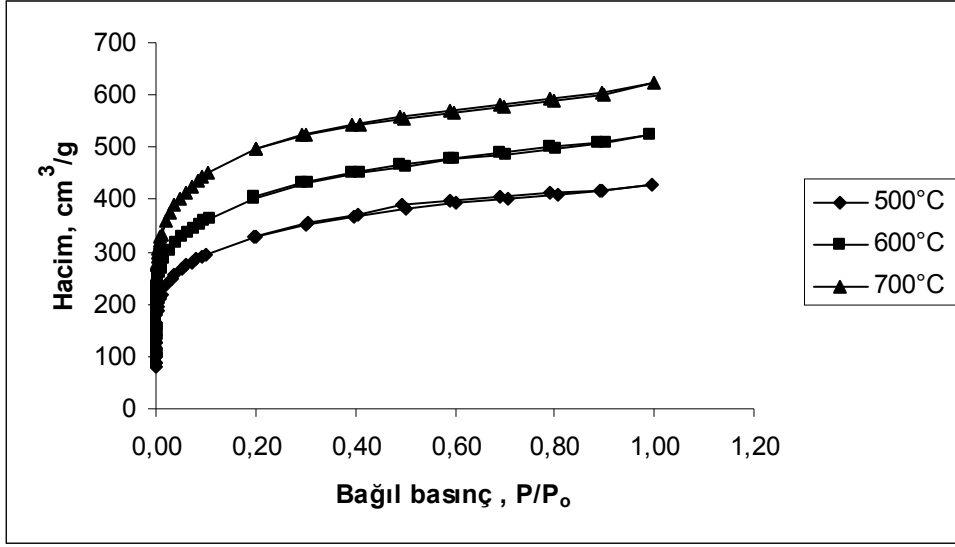
ZnCl₂ kullanılarak farklı emdirme oranları ve karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 6.1-6.3'te verilmiştir.



Şekil 6.1. Farklı sıcaklıklarda 1/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi.



Şekil 6.2. Farklı sıcaklıklarda 2/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi.



Şekil 6.3. Farklı sıcaklıklarda 3/1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi.

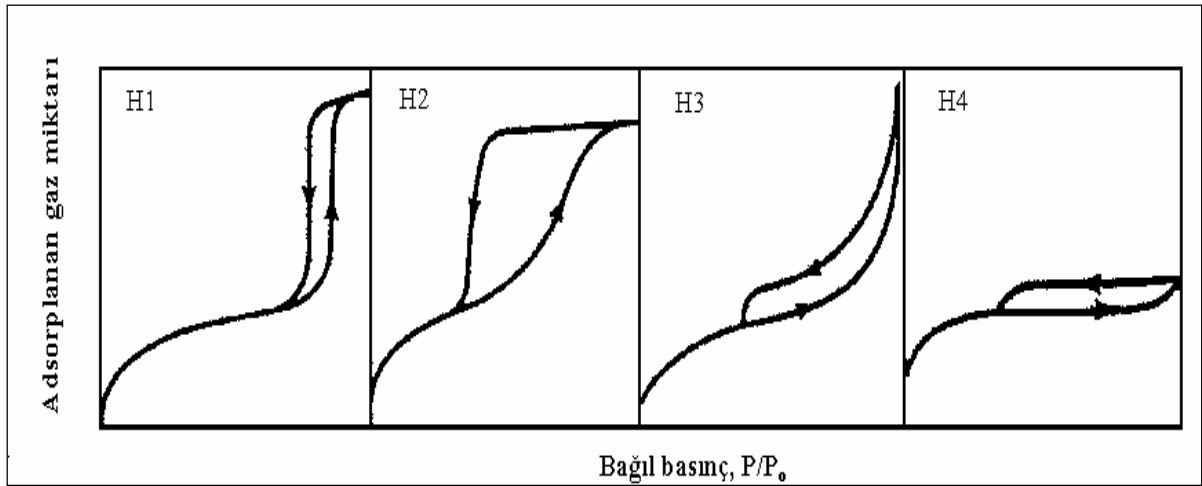
Bir adsorbanın yüzey alanı ve gözenekliliği bir adsorpsiyon izotermi oluşturulması ile anlaşılabilir. Belirli bir bağlı basınç aralığında bir yüzey üzerinde adsorplanan madde miktarının ölçülmesi ile adsorpsiyon izotermi oluşturulur. Adsorpsiyon izotermi Şekil 3.6'da görüldüğü gibi 6 türlü sınıflandırılmaktadır.

ZnCl₂ 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 bağlı 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. Daha yüksek basınçlarda izotermi yatay bir plato izlemektedirler.

Bazı izotermde adsorpsiyon ve desorpsiyon kolları belirli bir bağlı basınç bölgesinde birbirinden farklı yollar izleyebilirler. Bu tür farklılıklara histeresis adı verilmektedir. Belirli durumlarda histeresisleri adsorbanın morfolojisi ile

ilişkilendirmek mümkündür. IUPAC, Şekil 6.4'te gösterilen histeresisleri H1, H2, H3 ve H4 olmak üzere dört farklı şekilde sınıflandırmıştır. H1 ve H4 uç tiplerdir. H1 tipinde adsorpsiyon ve desorpsiyon kolları dikeydir. H4 tipi ise yataydır ve geniş bir bağıl basınç aralığında paraleldirler. H2 ve H3 tipleri bu iki tipin arasında yer almaktadır (Gregg and Sing, 1982).

Histeresislerin şekilleri belirli gözenek yapıları ile ilişkilidir. H1 tipleri genellikle oldukça dar ve muntazam gözenek yapısına sahip adsorbanlarla elde edilir. Gözenek yapıları karmaşık olan ve farklı boyut ve biçimde gözenekler içeren adsorbanların (örneğin belirli silikajeller) gösterdiği histeresisler H2 tipine eğilimlidirler. H3 ve H4 tipleri yarıklar şeklinde gözenekler ya da tabaka gibi taneciklere sahip adsorbanlar tarafından gösterilir. I.tip izotermiler H4 tipi histeresisler ile ilişkilidir ve adsorbanın mikrogözenekli bir yapıya sahip olduğunu gösterir (Gregg and Sing, 1982).



Şekil 6.4. Adsorpsiyon-desorpsiyon histeresisleri (Gregg and Sing, 1982).

ZnCl₂ kullanılarak elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri incelendiğinde, P₁700 hariç tüm örneklerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin çakıştığı görülmektedir. P₁700 örneğinde ise histeresis oluştuğu

görülmektedir. IUPAC sınıflandırmasına göre histeresis H4 tipine uymaktadır ve karbonun yarıklar şeklinde gözeneklere sahip olduğu söylenebilir. İzoterm eğrilerine göre üretilen tüm aktif karbonların mikrogözenekli yapıda olukları anlaşılmaktadır.

6.2.2 Fiziksel özellikler

Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve Autosorb 1C'nin yazılımından yararlanarak hesaplanan BET yüzey alanı (S_{BET}), mikro gözenek yüzey alanı (S_{mikro}), toplam hacim (V_T), mikro gözenek hacmi (V_{mikro}), ortalama gözenek çapı (D_p) değerleri Çizelge 6.4'te verilmiştir.

ZnCl₂ ile elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri üzerinde sıcaklığın etkisini görmek amacıyla farklı sıcaklıklarda (500, 600, 700 °C) aktivasyon yapılmıştır. Çizelge 6.4'te görüldüğü gibi yüzey alanlarının sıcaklıkla arttığı belirlenmiştir. Örneğin 2/1 emdirme oranında 500 °C'deki yüzey alanı 1183 m²/g iken 600 °C'de 1237 m²/g 'a 700 °C'de ise 1747 m²/g 'a yükselmiştir.

Çizelge 6.4. ZnCl₂ kullanılarak elde edilen aktif karbonların fiziksel özellikleri

Emdirme oranı	Ürün kodu	Aktivasyon sıcaklığı, °C	S_{BET} , m ² /g	S_{mikro} , m ² /g	V_{Toplam} , cm ³ /g	V_{Mikro} , cm ³ /g	V_{Mezo} , cm ³ /g	D_p , Å
1/1	P ₁ 500	500	1113	1034	0,496	0,413	0,083	17,85
	P ₁ 600	600	1222	1110	0,587	0,455	0,132	19,23
	P ₁ 700	700	1389	1247	0,650	0,498	0,152	18,73
2/1	P ₂ 500	500	1183	1026	0,536	0,462	0,074	21,49
	P ₂ 600	600	1237	1144	0,632	0,513	0,119	20,45
	P ₂ 700	700	1747	1616	0,931	0,76	0,171	21,34
3/1	P ₃ 500	500	1191	1119	0,666	0,567	0,099	22,54
	P ₃ 600	600	1442	1357	0,816	0,608	0,208	21,89
	P ₃ 700	700	1826	1594	0,966	0,711	0,255	21,25

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 emdirme oranlarında elde edilen aktif karbonların özellikleri karşılaştırılmıştır. Emdirme oranının artmasıyla yüzey özelliklerinin arttığı belirlenmiştir. 1/1 emdirme oranı ve 500 °C’de yüzey alanı 1113 m²/g iken, aynı sıcaklıkta 2/1 emdirme oranında 1183 m²/g değerine yükselmiş, 3/1 emdirme oranında ise 1191 m²/g olarak belirlenmiştir. En düşük yüzey alanı 1/1 emdirme oranı ve 500 °C’de 1113 m²/g olarak ve en yüksek yüzey alanı da 3/1 emdirme oranı ve 700 °C’de 1826 m²/g olarak belirlenmiştir. En düşük yüzey alanı 1/1 emdirme oranının ve 500 °C’de 1113 m²/g iken en yüksek yüzey alanı 3/1 emdirme oranında ve 700 °C’de 1826 m²/g olarak belirlenmiştir. Sıcaklık ve emdirme oranının artmasıyla ortalama gözenek çapının da arttığı görülmektedir. P₁500 örneğinde 17,85 Å değerindeyken P₃500 örneğinde 22,54 Å değerine yükselmiştir. Bu emdirme oranının artmasıyla mikro gözenekli yapının mezo gözenekli yapıya dönüşmeye başladığını göstermektedir.

Elde edilen sonuçlara göre, mikrogözenek yüzey alanındaki artış, toplam yüzey alanındaki artışla paraleldir. Çizelge 6.5’te üretilen aktif karbonların alansal ve hacimsel mikrogözenek yüzdeleri verilmiştir. Hem yüksek hem de düşük emdirme oranlarında mikrogözenek gelişimi oldukça yüksektir. Bunun nedeni emdirme işleminde, aktivasyon kimyasalının şeker pancarı küspesi içine homojen bir şekilde dağılımının sağlanmış olması ve belli bir bölgede topaklanma oluşmaması olabilir.

Çizelge 6.5. ZnCl₂ kullanılarak elde edilen aktif karbonların mikrogözenek yüzdeleri

Emdirme oranı	Ürün kodu	%S_{Mikro}, m²/g	%V_{Mikro}, cm³/g
1/1	P ₁ 500	92,90	83,27
	P ₁ 600	90,83	77,51
	P ₁ 700	89,78	76,62
2/1	P ₂ 500	86,73	86,19
	P ₂ 600	92,48	81,17
	P ₂ 700	92,5	81,63
3/1	P ₃ 500	93,95	85,14
	P ₃ 600	90,62	79,37
	P ₃ 700	87,29	73,60

Çizelge 6.5 incelendiğinde üretilen tüm aktif karbonların mikrogözenek yüzdelerinin %70'in üzerinde yani 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. Sıcaklık ve emdirme oranındaki artış ile aktif karbonların yüzey alanları ve hacimlerinin artmasına rağmen mikrogözenek yüzdesinin azaldığı görülmüştür. Emdirme oranının artmasıyla pancar küspesi gözeneklerine giren ZnCl₂ miktarı ve buna bağlı olarak uygulanan karbonizasyon sıcaklığında tepkime verimi artmaktadır. ZnCl₂ uygulaması boyunca selülozik maddenin bozulması ve karbon iskeletinin aromatikleşmesi gözenekli yapının oluşması ile sonuçlanır. Çinko klorür karbonlu malzemenin piroliz süreci boyunca bozulmasını artıran katran oluşumunu azaltan ve karbon verimini artıran bir dehidrasyon maddesi gibi davranır (Khalili et al.,2000). Çinko klorür miktarı arttıkça, karbon yapısına giren ZnCl₂ miktarı artarak gözenekliliğin oluşmasını sağlamaktadır. Artan çinko klorür miktarı yeni gözenekler oluşturmakla birlikte mevcut mikro gözeneklerin de genişleyerek mezo gözeneklere dönüşmesini sağlamaktadır. Örneğin, 1/1 emdirme oranında 500 °C'deki mikro ve mezo

gözenek hacim yüzdeleri sırasıyla %83,27 ve %16,73 iken bu değerler 700 °C'de %76,62 ve %23,38 olarak, 3/1 emdirme oranında ise 500°C'deki mikro ve mezogözenek hacim yüzdeleri sırasıyla %85,14 ve %14,86 iken 700°C'de %73,60 ve %35,86 olarak belirlenmiştir. Bu da sıcaklık ve emdirme oranı artmasıyla aktif karbonların mezogözenek yapısının geliştiğini doğrulamaktadır.

Literatürde $ZnCl_2$ kullanılarak farklı emdirme oranları ve sıcaklıklarda gerçekleştirilen aktivasyon sonucunda elde edilen aktif karbonların yüzey alanları Çizelge 6.6'da verilmektedir. Yapılan çalışmalarda aktivasyon sıcaklıkları 400-800°C olarak çalışılmıştır. 800°C ve üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda ise yüzey alanlarında düşüş belirlenmiştir. Örneğin kiraz çekirdeği yüzey alanı 3/1 emdirme oranı ve 500°C'de 1566 m²/g iken aynı emdirme oranı ve 800°C'de 992 m²/g değerine düşmüştür (Oilveres-Marin et al., 2005). Yine aynı şekilde Macadamia fındık kabuğu kullanılarak gerçekleştirilen bir çalışmada maksimum yüzey alanı 1/1 emdirme oranı ve 500°C'de elde edilmişken bu emdirme oranında artan sıcaklıkla yüzey alanının düştüğü belirlenmiştir (Ahmadpour et al., 1997). Kimyasal emdirme oranları olarak da 0,25/1'den 4/1'e kadar çeşitli oranlar çalışılmıştır ve yüzey alanlarında artış meydana gelmektedir. Emdirme oranı ve sıcaklığın artışının genellikle yüzey alanının artmasında etkili olduğu gözlenmektedir. Örneğin kayısı çekirdeğinden 1/1 emdirme oranı 500°C'de elde edilen aktif karbonun yüzey alanı 364 m²/g iken 2/1 emdirme oranı 700°C'de yüzey alanı 1017 m²/g'a yükselmektedir (Youssef et al, 2005). Kağıt fabrikası atıklarından elde edilen aktif karbon için de aynı durum söz konusudur. 0,75/1 emdirme oranı ve 800°C'de yüzey alanı 895 m²/g değerindeyken 2,5/1 emdirme oranı ve aynı sıcaklıkta 1249 m²/g'a yükselmektedir (Khalili et al, 2000). Bu çalışmada da en yüksek yüzey alanı değeri en yüksek emdirme oranı ve sıcaklık değerlerinde 3/1; 700°C için 1826 m²/g olarak elde edilmiştir.

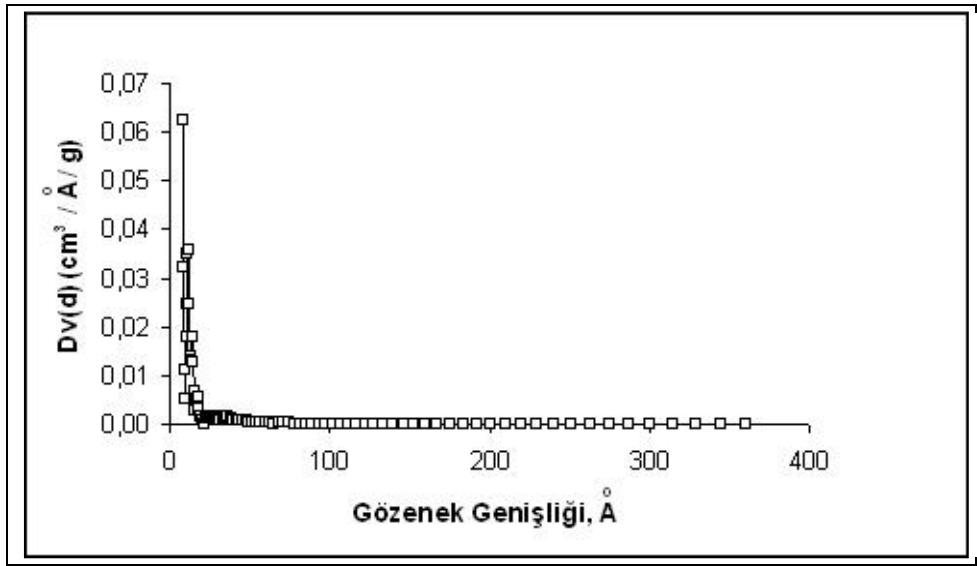
Çizelge 6.6. ZnCl₂ aktivasyonu ile farklı hammaddelerden elde edilen aktif karbonların karşılaştırılması

<i>Hammadde</i>	<i>Emdirme Oranı (Kimyasal/ Hammadde)</i>	<i>Sıcaklık °C</i>	<i>Yüzey alanı m²/g</i>	<i>Kaynak</i>
<i>Pirinç kabuğu</i>	3/1	400	1220	M.M.Karim et al., 2006
<i>Su sümbülü</i>		465	1280	
<i>Hint keneviri sapı</i>		450	1150	
<i>Vişne çekirdeği</i>	1/1	500	298,2	H. Dertli, 2004
	2/1	600	333,6	
	3/1	700	287,4	
	4/1	800	170,3	
<i>Kağıt fabrikası atığı</i>	1/1	800	1015	Khalili et al, 1999
	1,5/1		1067	
	2/1		1095	
	2,5/1		1249	
<i>Tarımsal atık</i>	0,25/1	500	4,86	W.T. Tsai et al., 2001
	0,5/1		287	
	0,75/1		526	
	1/1		790	
<i>Macadamia fındık kabuğu</i>	1/1	500	1718	A. Ahmadpour et al., 1997
		600	1540	
		700	1301	
<i>Şeker pancarı küspesi</i>	1/1	500	1697	Önal et al., 2006
		600	1104	
		700	1155	
		800	1044	
<i>Kahve telvesi</i>	1/1	600	640	Namane et al., 2004
<i>Hindistan Cevizi Kabuğu</i>	1/1	400	1266	Azevedo et al, 2007
		900	2114	
<i>Kayıt çekirdeği</i>	0,5/1	600	364	Youssef et al, 2004
		700	437	
	1/1	600	656	
		700	728	
	2/1	600	1017	
700	1017			
<i>Kiraz çekirdeği</i>	1/1	500	567	Oilveres-Marin al., 2005
	2/1	500	1086	
	3/1	400	1472	
		500	1566	
		600	1345	
		700	1004	

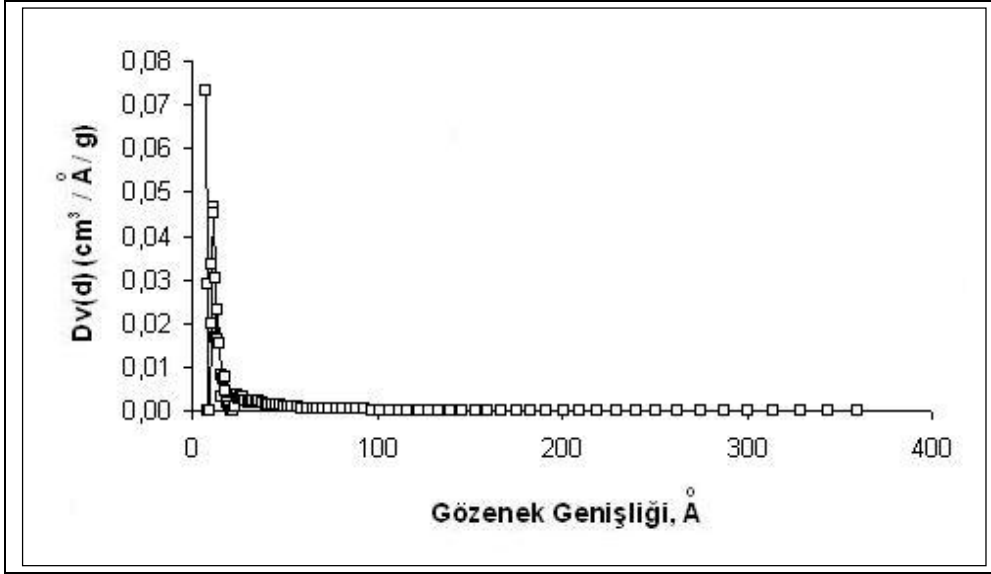
		800	992	
	4/1	500	1971	
<i>Organik lağım çamuru</i>	2,5/1	650	555	F.S.Zhang et al., 2005

6.2.3 Gözenek boyut dağılımı

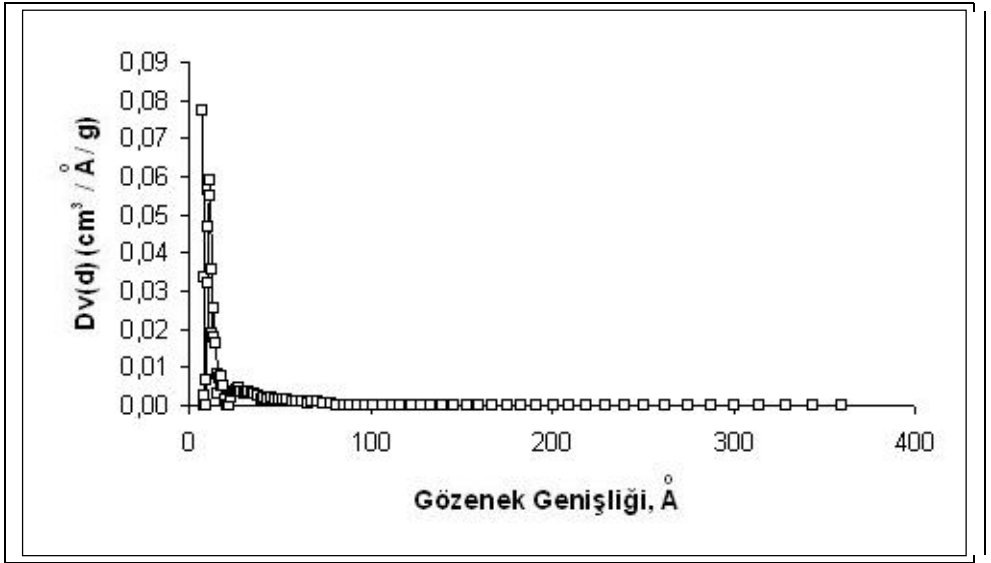
ZnCl₂ kullanılarak elde edilen aktif karbonların DFT yöntemi ile hesaplanan gözenek boyut dağılımları Şekil 6.5-13'te verilmiştir.



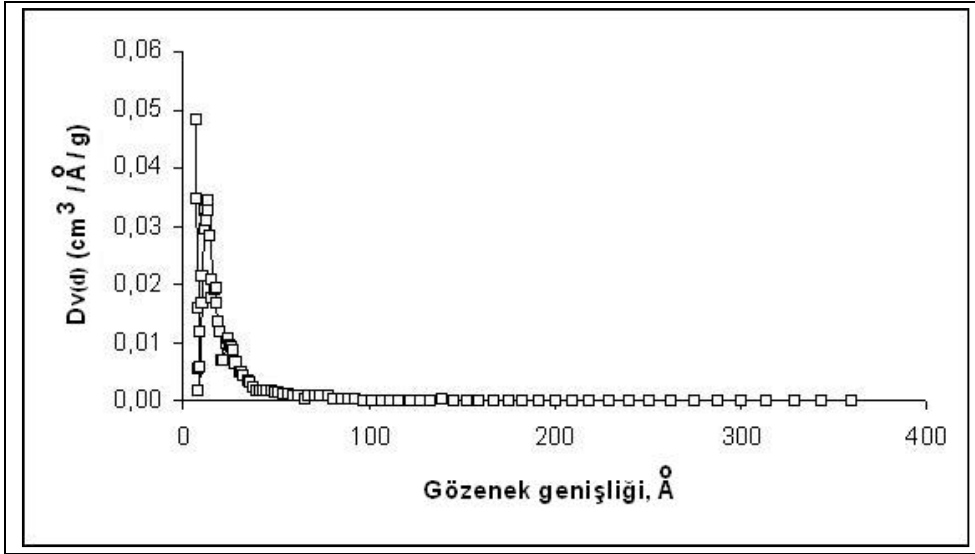
Şekil 6.5. 500 °C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (P₁₅₀₀).



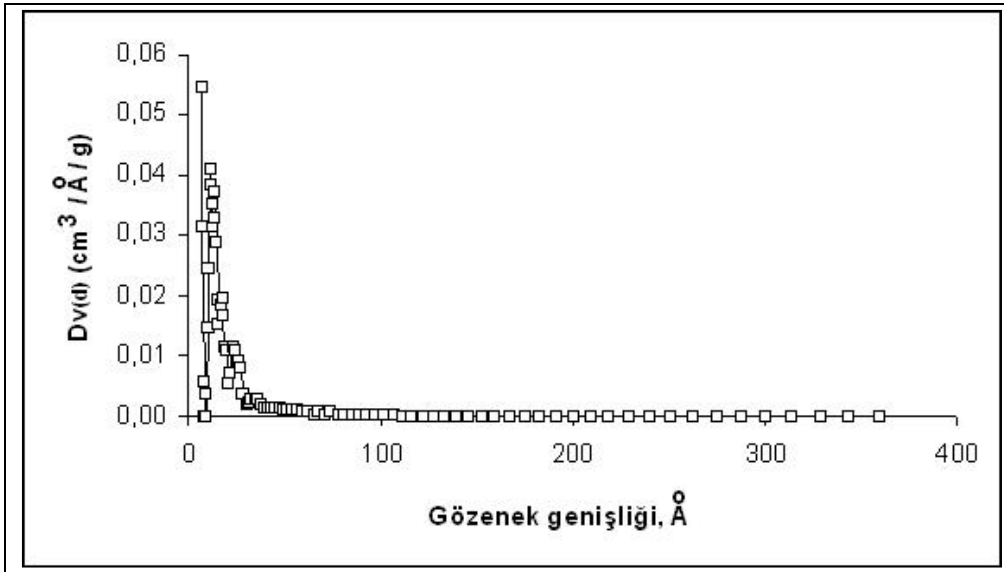
Şekil 6.6. 600 °C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (P₁₆₀₀).



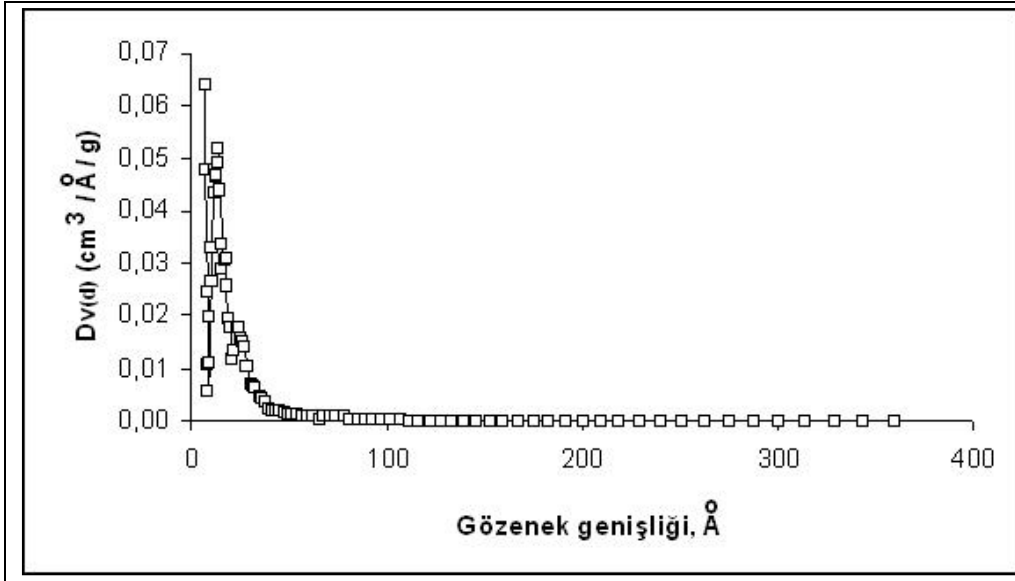
Şekil 6.7. 700 °C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (P₁₇₀₀).



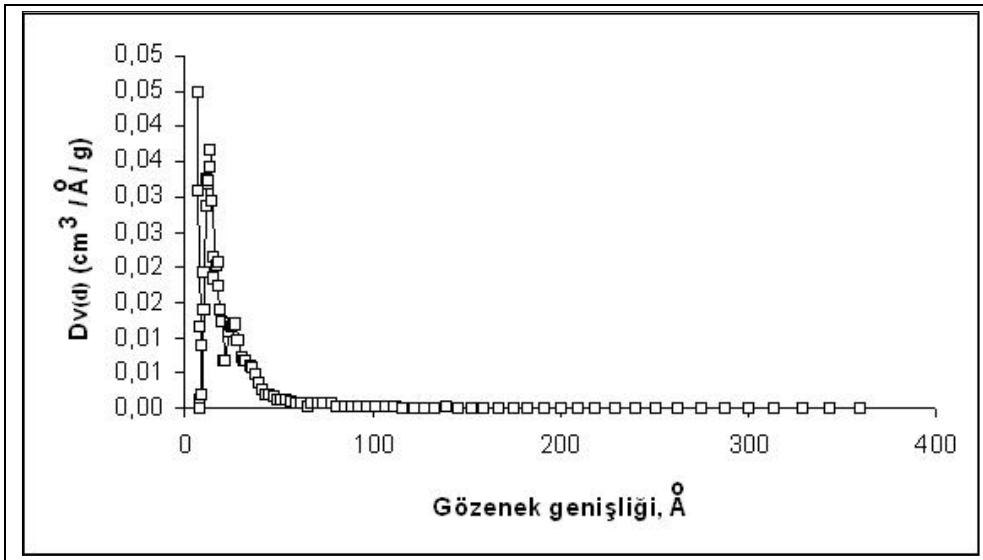
Şekil 6.8. 500 °C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (P₂₅₀₀).



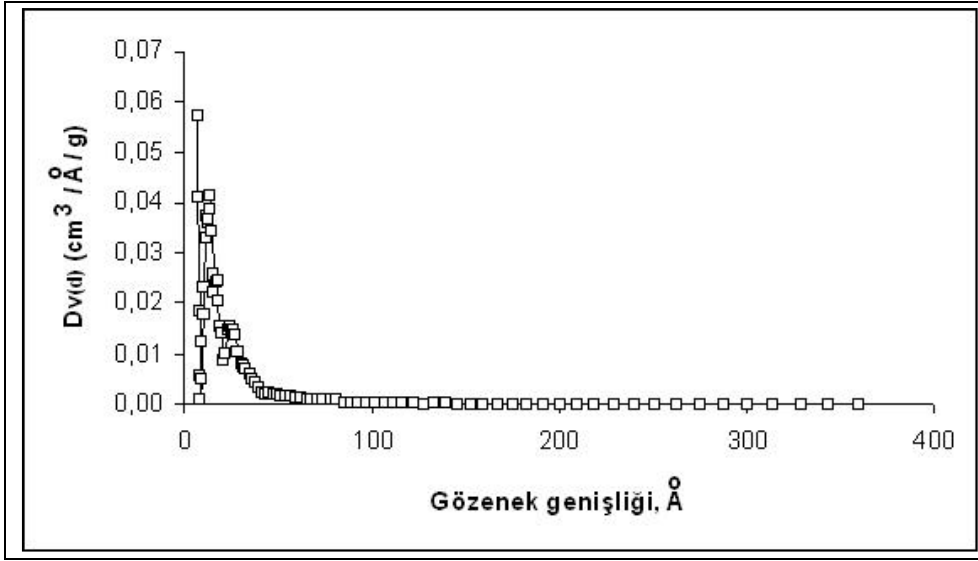
Şekil 6.9. 600 °C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (P₂₆₀₀).



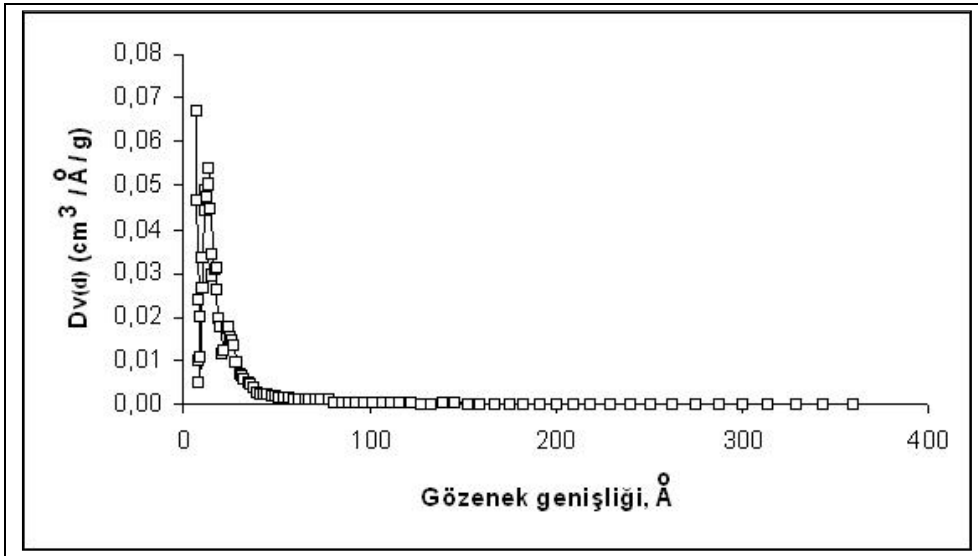
Şekil 6.10. 700 °C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (P₂₇₀₀).



Şekil 6.11. 500 °C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (P₃₅₀₀).



Şekil 6.12. 600 °C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (P₃600).



Şekil 6.13. 700 °C sıcaklıkta elde edilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı (P₃700).

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 6.5-7'de verilen gözenek boyut dağılımları

incelendiğinde, 8-21 Å ve 22-40 Å civarlarında piklerin oluştuğu görülmektedir. Şekil 6.8-10'da verilen gözenek boyut dağılımları incelendiğinde, 8-50 Å ve 65-82 Å civarlarında piklerin oluştuğu görülmektedir. Son olarak Şekil 6.11-13'te verilen gözenek boyut dağılımları incelendiğinde, 8-60 Å ve 68-80 Å civarlarında piklerin oluştuğu görülmektedir. Aktif karbonlar bu bölgelerde mikro ve mezo gözenekler içermektedir.

6.3. Boehm Titrasyonu

Aktif karbon yapısında mevcut asidik yüzey ve bazik yüzey oksit fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla gerçekleştirilen Boehm titrasyonunun sonuçları Çizelge 6.7'de verilmektedir. Karboksilik gruplar kuvvetli, laktonik gruplar ise zayıf asidik yüzey oksitlerini oluşturmaktadır. Hidroksil grupları da bazik yüzey oksit gruplarını oluştururlar.

Çizelge 6.7. Aktif karbonların emdirme oranları ve karbonizasyon sıcaklıklarına göre Boehm titrasyonu sonuçları

	Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	Kuvvetli asidik gruplar (karboksil) (meq/g)	Zayıf asidik gruplar (laktonik) (meq/g)	Fenolik gruplar (meq/g)	Hidroksil grupları (meq/g)
Emdirme oranı (1:1)	500	1,28	0,96	1,36	1,52
	600	2,64	4,64	3,28	0,32
	700	0	0,08	0,32	0,32
Emdirme oranı (2:1)	500	0,24	1,36	2,16	0,24
	600	0	1,04	2	0,04
	700	0	0,32	0,64	0,32
Emdirme oranı (3:1)	500	0,24	1,36	2,16	0,24
	600	0	1,04	2	0,04
	700	0	0,16	0,72	0,08

Gerçekleştirilen titrasyon sonuçlarına göre tüm emdirme oranları için sıcaklık artışıyla hidroksil grupları dışında tüm fonksiyonel grupların miktarında azalma gözlenmiştir. Hidroksil grupları ise 1/1 emdirme oranında 500°C’de en yüksek değerini almış artan sıcaklıkla azalarak 600 ve 700°C’lerde aynı değerde kalmıştır. 2/1 emdirme oranı için en yüksek hidroksil grubu miktarı 700°C’de bulunmuştur. 3/1 emdirme oranında ise artan sıcaklıkla azaldığı belirlenmiştir.

1/1 emdirme oranında 700°C’deki üründe, 2/1 ve 3/1 emdirme oranlarındaki ise 600 ve 700°C’lerdeki ürünlerde kuvvetli asidik fonksiyonel gruplar bulunmamaktadır.

6.4. Elementel Analiz

Hammadde ve P₃700 örneğinin elementel analiz sonuçları Çizelge 6.8’de verilmiştir.

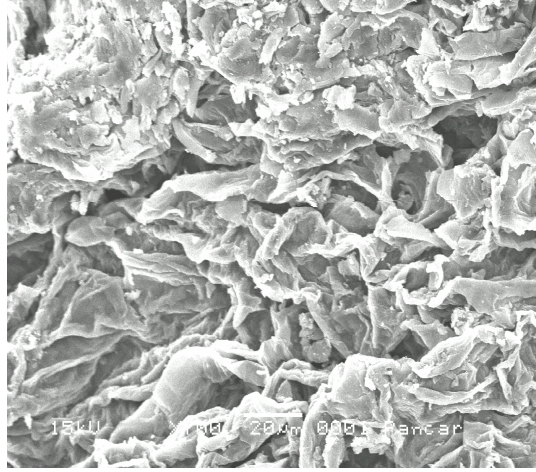
Çizelge 6.8. Şeker pancarı küspesi ve P₃700 örneğinin elementel analiz sonuçları

Bileşen	Şeker pancarı küspesi (%)	P ₃ 700 (%)
C	42,67	63,52
H	6,083	2,959
N	1,95	2,26
S	0,273	0,473
O	49,024	30,788

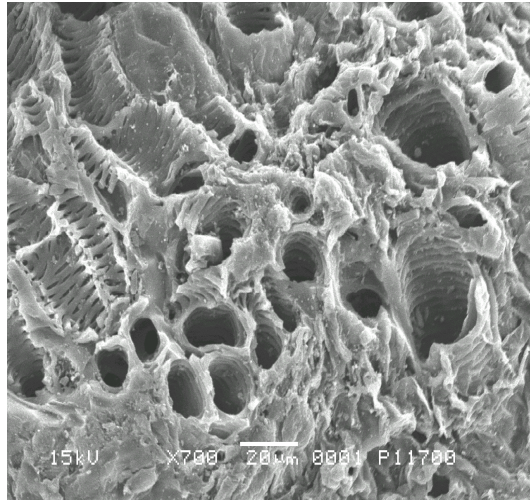
Elementel analiz sonuçları P₃700 örneğinin hammaddeye oranla yüksek karbon ve daha düşük H ve O içeriğine sahip olduğunu göstermektedir.

6.5. SEM (Scanning Electron Microscope) Görüntüleri

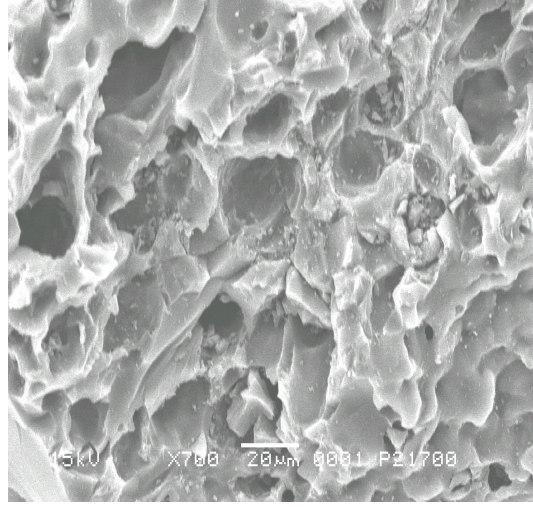
Şeker pancarı küspesi numunesi ve $ZnCl_2$ aktivasyonu ile farklı koşullarda üretilen aktif karbonların SEM görüntüleri Şekil 6.14-18'de verilmektedir.



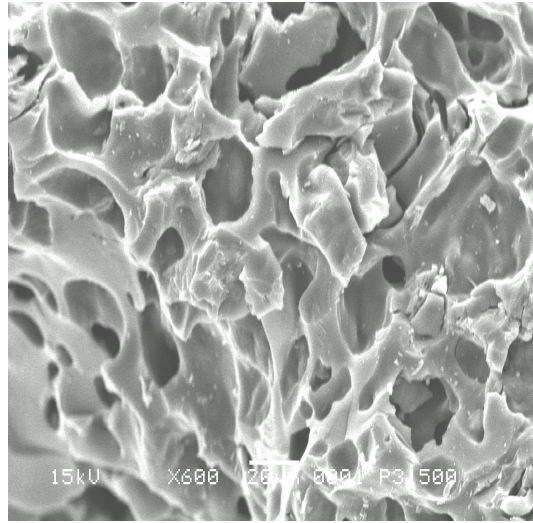
Şekil 6.14. Şeker pancarı küspesinin SEM görüntüsü.



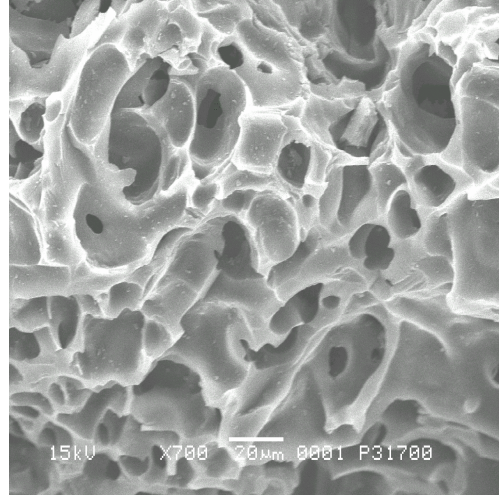
Şekil 6.15. $ZnCl_2$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların SEM görüntüsü (P_1700).



Şekil 6.16. ZnCl₂ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların SEM görüntüsü (P₂700).



Şekil 6.17. ZnCl₂ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların SEM görüntüsü (P₃500).



Şekil 6.18. ZnCl₂ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların SEM görüntüsü (P₃700).

Şekil 6.14'te görülen şeker pancarı küspesinin SEM fotoğrafı incelendiğinde yüzeyin genel olarak gözenekli olmayan bir yapıda olduğunu görülmektedir. ZnCl₂ 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 olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan karbonizasyon işlemi, hammaddenin yapısının bozulmasına neden olmaktadır. 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. Sıcaklık artışı da gözenekliliğin artışında önemli bir etkidir. Bu bilgiyi doğrulayacak şekilde en yüksek yüzey alanı P₃700 kodlu aktif karbon örneğinde elde edilmiştir. SEM fotoğraflarında görüldüğü üzere elde edilen gözenekler çok çeşitli boyutlarda ve bal peteği görünümündedir.

BÖLÜM 7

ADSORPSİYON ÇALIŞMALARINDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Üretilen aktif karbonlardan P₃700 örneği ile model çözeltilerden nitrat ve Acid Blue 193 giderimleri adsorpsiyon yöntemiyle gerçekleştirilmiş ve sonuçları verilmiştir.

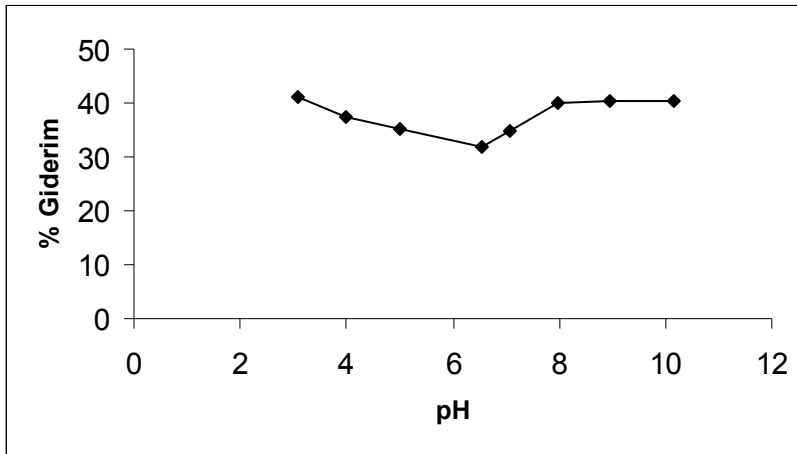
7.1. Nitrat Adsorpsiyon Çalışmaları

Belli derişimlerde nitrat içeren 50 ml'lik çözeltilere, adsorban derişimi 0,2 g/L olacak şekilde pancar küspesinin ZnCl₂ ile aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbon

eklenmiştir. Adsorpsiyon öncesi kirletici derişimi deney başlamadan önce tayin edilmiştir. Daha sonra belli sürelerde örnekler alınarak ortamdan adsorplanan nitrat miktarı belirlenmiştir. Adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan nitrat derişimi Merck marka nitrat test kitleri kullanılarak, mg/L cinsinden, 340.0 nm dalga boyunda UV spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir.

7.2. Başlangıç pH'ının Nitrat Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Aktif karbon adsorpsiyon çalışmalarında çeşitli pH değerlerinde çalışılmıştır. pH'ın nitrat adsorpsiyon hızına etkisi, 100 mg/L başlangıç nitrat derişiminde, pH= 3-10 aralığında incelenmiştir. Nitratlı çözeltinin pH ayarlamasında 0,05 M HCl ve 0,05 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. pH'ın nitrat adsorpsiyonuna etkisi Şekil 7.1'de verilmiştir. Başlangıç pH değerinin nitrat adsorpsiyonu üzerine çok fazla etkisi olmadığından, sonraki aşamalarda çözeltinin kendi pH değeri olan 6,55'te çalışılmıştır.



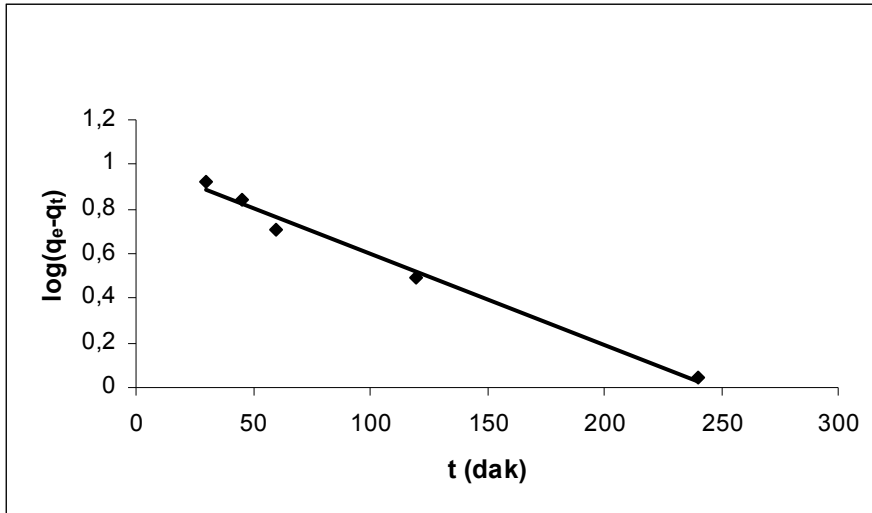
Şekil 7.1. Nitrat adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının etkisi.

7.3. Adsorpsiyon Kinetiği

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

7.3.1. Söзде I. mertebeden hız ifadesi

Nitratın aktif karbona adsorpsiyonunda, birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitleri Eşitlik 4.12 gereğince $\log(q_e - q_t)$ 'ye karşı zaman değerlerinin grafiğinden (Şekil 7.2) elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır. Elde edilen K_f değerleri Çizelge 7.1'de verilmiştir. Aynı çizelgede elde edilen doğrunun korelasyon katsayılar 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.

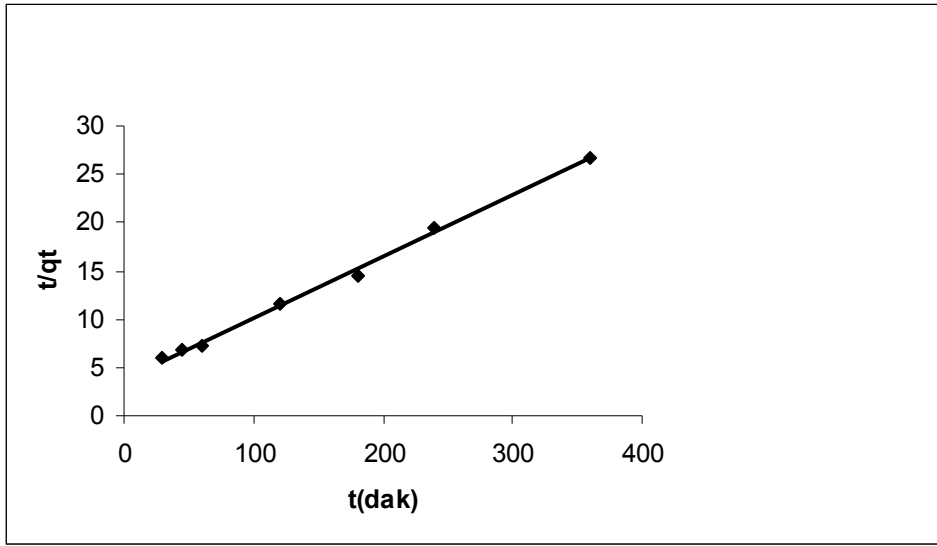


Şekil 7.2. Nitrat adsorpsiyonuna ilişkin söзде I. mertebeden kinetik modeli.

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 söзде I. mertebeden hız ifadesine uyduğunu söyleyemeyiz.

7.3.2. Sözde II. mertebeden hız ifadesi

İkinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitini tayin etmek için, 4.13 eşitliğinden yararlanılarak, t/q_t 'ye karşı zaman değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 7.3). Elde edilen doğrunun denklemi, eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan hız sabiti k_2 ve q_e değerleri Çizelge 7.1'de sunulmuştur.



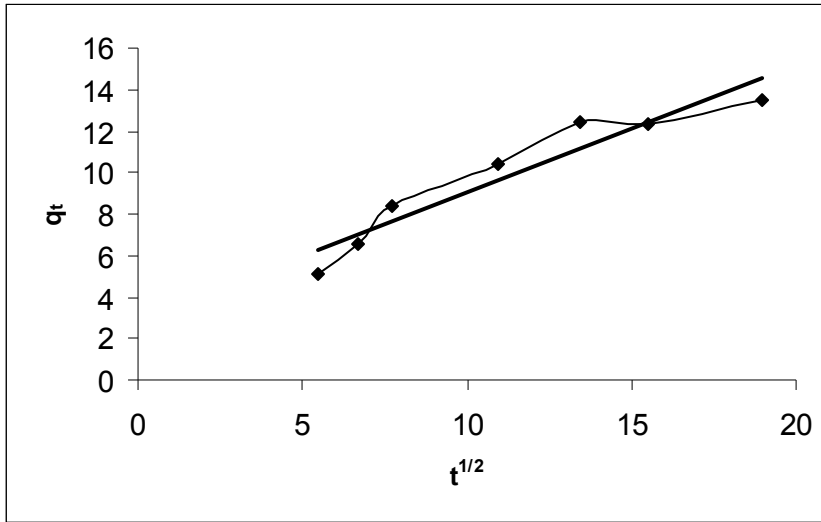
Şekil 7.3. Nitrat adsorpsiyonuna ilişkin sözde II. mertebeden kinetik modeli.

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, şeker pancarı küspesinin $ZnCl_2$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon ile nitrat adsorpsiyonunun ikinci mertebeden bir adsorpsiyon süreci olduğu söylenebilir.

7.4.3. 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 7.4). 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, 4.14 eşitliğinden yararlanılarak, q_t 'ye karşı $t^{1/2}$ değerleri grafiğe geçirilmiştir. 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 7.1'de sunulmuştur.



Şekil 7.4. Nitrat adsorpsiyonuna ilişkin parçacık içi difüzyon kinetik modeli.

Çizelge 7.1'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 değil aynı zamanda sınır tabaka difüzyonunun

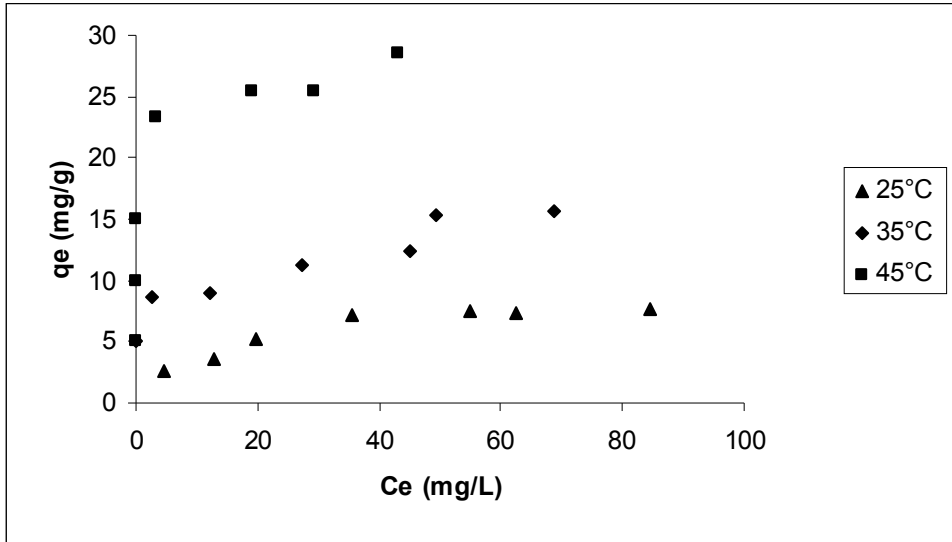
da hız kontrol basamağında etkili olabileceğini göstermektedir (Thinakaran et al.,2008). Sınır tabaka kalınlığını karakterize eden C sabitinin değerinin artması sınır tabaka etkisinin de arttığını göstermektedir (Kavitha and Namasiyan, 2008). Çizelge 7.1'deki korelasyon değerlerine de bakacak olursak parçacık içi difüzyonun ana hız kontrol basamağı olmadığı sonucuna varabiliriz. Süreç II. mertebeden kinetik modele göre gerçekleşirken parçacık içi difüzyon da oluşmaktadır.

Çizelge 7.1. Nitrat adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri

Sözde I. Mertebe Kinetik Modeli			
$q_{e,h}$	$q_{e,d}$	k_f	R^2
10,12	13,49	0,0944	0,9878
Sözde II. Mertebe Kinetik Modeli			
$q_{e,h}$	$q_{e,d}$	k_2	R^2
15,75	13,49	0,0011	0,9971
Parçacık İçi Difüzyon Kinetik Modeli			
C	k_{id}	R^2	
2,8531	0,6191	0,9098	

7.5. Başlangıç Nitrat Derişiminin ve Sıcaklığın Adsorpsiyon Üzerine Etkisi

Başlangıç nitrat derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi seçilen 3 farklı sıcaklık değeri için incelenmiştir. Başlangıç nitrat derişiminin 10-100 mg/L arasında değiştirilmesi ile elde edilen sonuçlar Şekil 7.5'te verilmiştir.



Şekil 7.5. Başlangıç nitrat derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi.

Başlangıç nitrat derişiminin artmasıyla itici güç (ΔC) artmış, çalışılan 3 sıcaklık değerindeki adsorpsiyon hızları da yükselmiştir. Sıcaklıkla doğru orantılı olarak, sıcaklıkla birlikte dengede adsorplanan nitrat miktarı ve adsorpsiyon veriminin de artış gösterdiği belirlenmiştir.

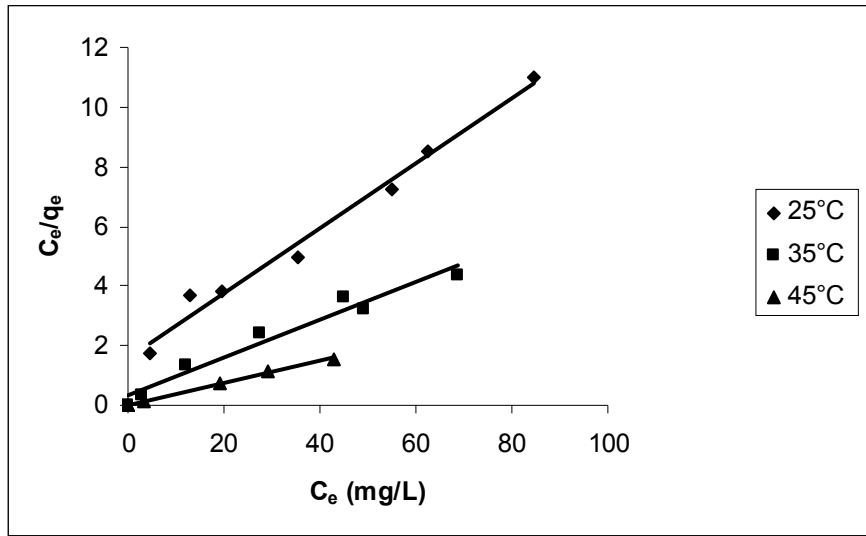
7.6. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermleri

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 değerleri Langmuir, Freundlich ve Temkin eşitliklerinin lineer şekillerinden yararlanılmıştır.

7.6.1. Langmuir izotermi

Langmuir adsorpsiyon modeline göre, adsorplanan moleküller adsorban yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluştururlar. Üç farklı sıcaklık değerinde, Eşitlik 4.2'den $1/C_e$ değerlerine karşı $1/q_e$ değerleri grafiğe geçirilirse eğrinin eğim ve kayması bize Langmuir sabitlerini verir. Langmuir adsorpsiyon izotermleri Şekil 7.6'daki gibi

elde edilmiştir. Çizilen doğruların eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan q_m ve b adsorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 7.2’de sunulmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi (q_m), sıcaklıkla artmış ve en yüksek değer 45°C ’de $27,55 \text{ mg/g}$ olarak elde edilmiştir. Nitratın aktif karbona ilgisinin bir ölçütü olan b sabiti için, yüksek korelasyon katsayıları, adsorpsiyon işleminin Langmuir modeline uygunluğunun yüksek olduğunu işaret etmektedir.

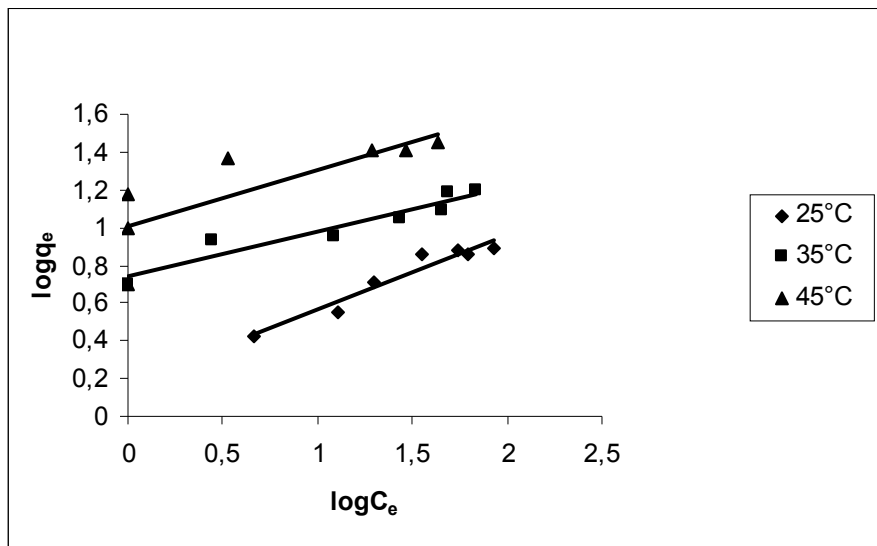


Şekil 7.6. Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi.

Ayrıca Çizelge 7.2’de verilen adsorpsiyon sabiti, b değerleri kullanılarak Eşitlik 4.5’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 7.2’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 değerlerinin 0 ile 1 arasında kaldığı görülmektedir. Çizelge 4.1’e göre bu durum adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir.

7.6.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Eşitlik 4.7 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 4.7'den $\log C_e$ '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 7.7'de verilmiştir. Çizilen doğruların ordinatı kesme noktasından hesaplanan K_F ve eğiminden hesaplanan n adsorpsiyon sabitleri ile korelasyon katsayıları Çizelge 7.2'de sunulmuştur.



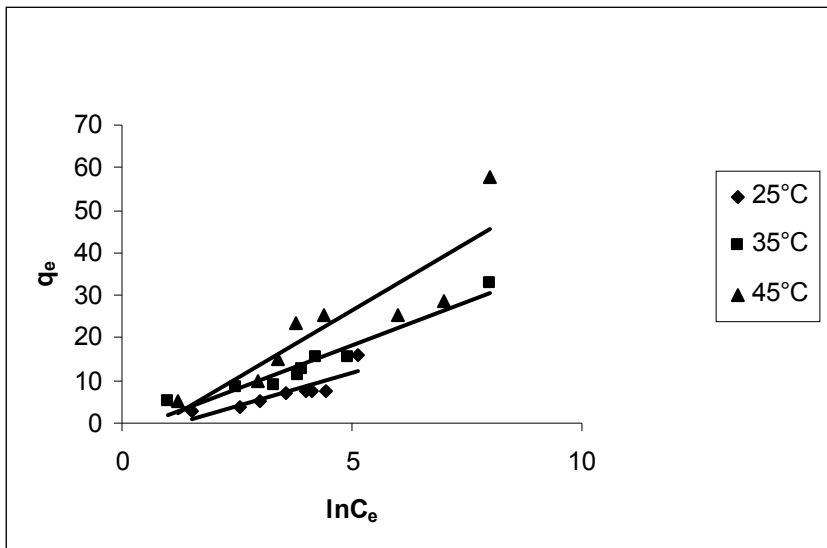
Şekil 7.7. Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi.

Adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü ifade eden K_F değerleri incelendiğinde en yüksek K_F değerinin 35°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 7.2'den, aktif karbona nitrat 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.

7.6.3. Temkin adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermlerinden bir diğeri; adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri göz önüne alan bir izotermdir. Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorplananların etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı doğrusal olarak azalacaktır. Temkin izotermi ifade eden Eşitlik 4.11 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 7.8'de verilmiştir. Hesaplanan K_T ve B_1 katsayılarının değerleri Çizelge 7.2' de verilmektedir.



Şekil 7.8. Temkin adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi.

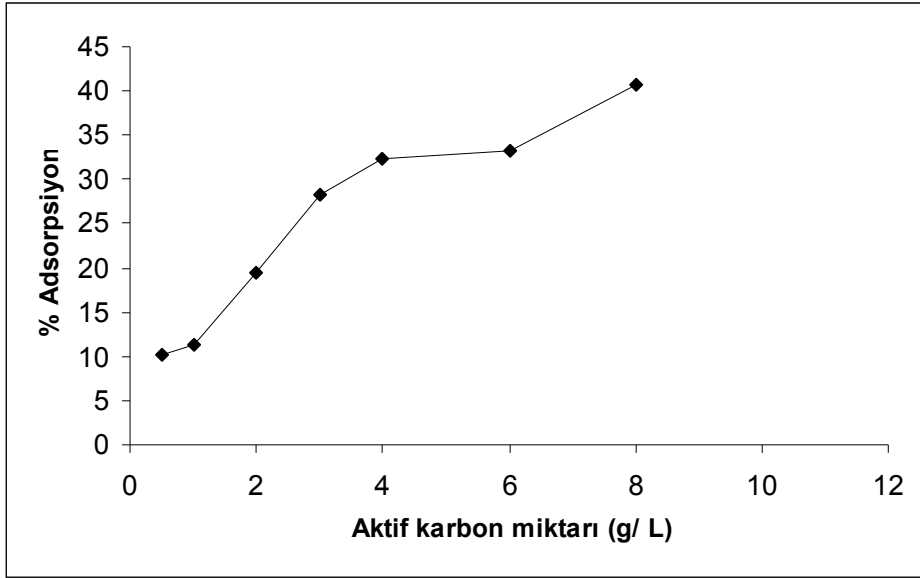
Temkin izoterm sabitlerinden K_T , dengeye ulaşıldığındaki bağlanma enerjisini göstermektedir. Diğer sabit B_1 ise adsorpsiyon ısısına bağlı bir değişkendir. Temkin izoterm R^2 değerleri tüm hesaplamalar arasında elde edilen en düşük korelasyon değerleridir. Bu durum adsorpsiyon işleminin Temkin modeline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

Çizelge 7.2. 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	9,14	0,07	0,9839	0,258
35	15,82	0,189	0,9595	0,126
45	27,55	2,11	0,9946	0,014
<i>Freundlich sabitleri</i>				
<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>K_F</i>	<i>n</i>	<i>R²</i>	
25	2,49	1,45	0,936	
35	4,23	5,51	0,9086	
45	3,32	10,1	0,9398	
<i>Temkin sabitleri</i>				
<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>K_T</i>	<i>B₁</i>	<i>R²</i>	
25	0,287	3,118	0,7553	
35	0,55	4,1094	0,9374	
45	0,433	6,3475	0,7946	

7.7. Adsorban Dozunun Nitrat Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Nitrat gideriminde adsorban dozunun etkisi başlangıç derişimi 100 mg/L olan 50 ml'lik nitrat çözeltilerinin 0,025-0,5 g arasında değişen miktarlarda aktif karbon ile 45°C' de temas ettirilerek incelenmiştir. Şekil 7.9'da aktif karbona nitrat adsorpsiyonunda farklı adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan nitrat derişimleri gösterilmektedir.



Şekil 7.9. Adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan nitrat derişimleri.

Adsorban derişimi arttıkça adsorpsiyon yüzey alanının artması sonucu adsorplanan nitrat miktarının ve % adsorpsiyon değerlerinin arttığı gözlenmektedir. Ancak adsorpsiyon yoğunluğu olarak da ifade edilen birim adsorban tarafından dengede adsorplanan nitrat miktarlarının adsorban derişiminin artışına bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Düşük adsorban dozlarında q_e değerleri daha hızlı bir değişim gösterdiği halde, adsorban dozundaki artışla q_e değerlerindeki değişimin yavaşladığı görülmektedir.

7.8. Termodinamik Parametreler

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen ve Çizelge 7.2’de verilen b değerlerinin, süreç entalpisini ve entropisini hesaplamak için doğal logaritmaları alınarak ve Eşitlik 4.18’e göre $1/T$ ’ye karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğiminden ΔH° (entalpi değişimi) ve kesişim noktasından da ΔS° (entropi değişimi) hesaplanmıştır (Thinakaran et al., 2008).

ΔH° ve ΔS° 'nin hesaplanmasının ardından Eşitlik 4.15 kullanılarak standart Gibbs serbest enerji değişimi değerleri de hesaplanmış ve tüm sonuçlar Çizelge 7.3'te verilmiştir.

Çizelge 7.3. Hesaplanan termodinamik parametreler

ΔG (kJ/mol)			ΔH (kJ/mol)	ΔS (kj/mol.K)
298K	308K	318K		
-21,19	-25,61	-30,04	110,69	0,443

Kendiliğinden meydana gelen kimyasal tepkimelerde ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerji azalır, yani standart ΔG° negatif olur (Kayacan, 2007). Çizelge 7.3'teki sonuçlara göre 25, 35 ve 45°C için elde edilen Gibbs serbest enerjisi değerlerinin tümünün negatif olduğu görülmektedir. ΔG° 'nin negatif olması sürecin kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla ΔG° 'nin mutlak değerlerinde bir artış meydana gelmiştir. Bu durum sürecin yüksek sıcaklıklarda uygulanabilirliğinin artacağını göstermektedir. Hesaplanan ΔH° değerinin pozitif olması da adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon etkinliğinin artacağını göstermektedir.

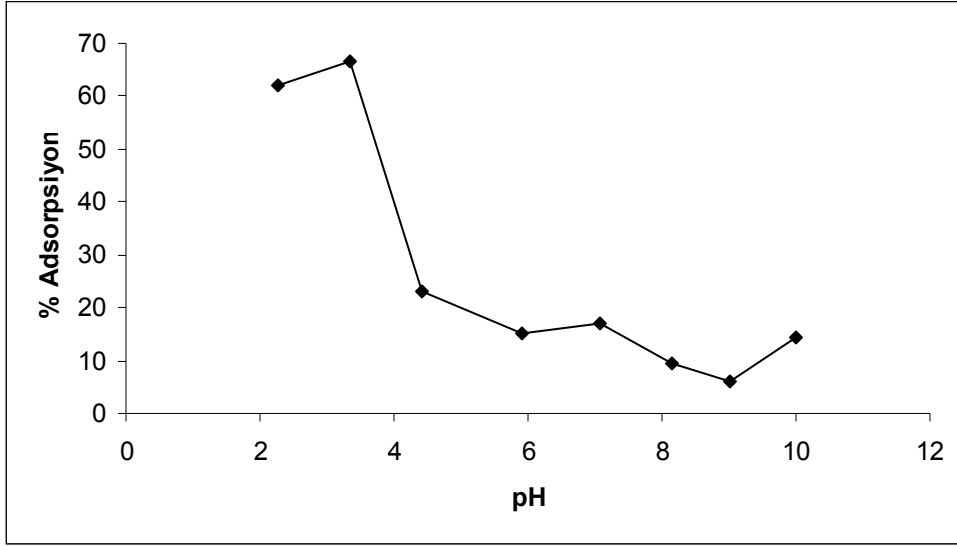
ΔS° değerlerinin pozitif olması adsorpsiyon süresince çözelti-adsorban arayüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Literatürde pozitif entropi değişiminin adsorbanın kirleticiyi adsorplama eğiliminin bir sonucu olduğu ifade edilmiş ve adsorpsiyon işlemi süresince adsorbanla adsorplananın karşılıklı etkileşmesinden dolayı adsorbanın yüzeyinde meydana gelebilecek değişikliklerden kaynaklandığı belirtilmiştir (Aksu vd., 2007; Thinakaran et al., 2008).

7.9. Acid Blue 193 Adsorpsiyon Çalışmaları

Belli derişimlerde boyar madde içeren 50 ml'lik çözeltilere, adsorban derişimi 0,2 g/L olacak şekilde pancar küspesinin $ZnCl_2$ ile aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbon eklenmiştir. Adsorpsiyon öncesi kirletici derişimi deney başlamadan önce tayin edilmiştir. Daha sonra belli sürelerde ortamdan adsorplanan boyar madde miktarı belirlenmiştir. Adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan Acid Blue 193 boyar madde derişimi, 574.0 nm dalga boyunda, mg/L cinsinden, UV spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Analizlere başlanmadan önce belirlene dalga boyunda farklı derişimlerde standart çözeltiler hazırlanarak spektrofotometreye yerleştirilmiş, okunan absorbans değerleri ile cihaz için bir çalışma doğrusu elde edilmiştir.

7.10. Başlangıç pH'nın Acid Blue 193 Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Aktif karbon adsorpsiyon çalışmalarında çeşitli pH değerlerinde çalışılmıştır. pH'nın Acid Blue 193 adsorpsiyon etkisi, 200 mg/L başlangıç Acid Blue 193 derişiminde, pH= 2,27-10 aralığında incelenmiştir. Acid Blue 193 boyar maddeli çözeltilerin pH ayarlamasında 0,05 M HCl ve 0,05 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. pH'nın Acid Blue 193 adsorpsiyonuna etkisi Şekil 7.10'da verilmiştir. Yapılan diğer çalışmalarda pH değeri olarak en yüksek verimin belirlendiği değer olan 3,35 seçilerek kullanılmıştır.



Şekil 7.10. Acid Blue 193 adsorpsiyonunda başlangıç pH'nın etkisi.

Aktif karbonun düşük pH değerlerinde gideriminin yüksek olmasının nedeni, çözeltideki protonların fazlalığından dolayı yüzeyin negatif yükünün azalmasıdır. Sonuç olarak sistemin pH'ı azalır ve pozitif yüklü bölümler sayısı artar. Adsorban yüzeyindeki pozitif yüklenmiş bölümler, elektrostatik çekime bağlı olarak boyar madde adsorpsiyonunu destekler (Öztürk ve Bektaş, 2004).

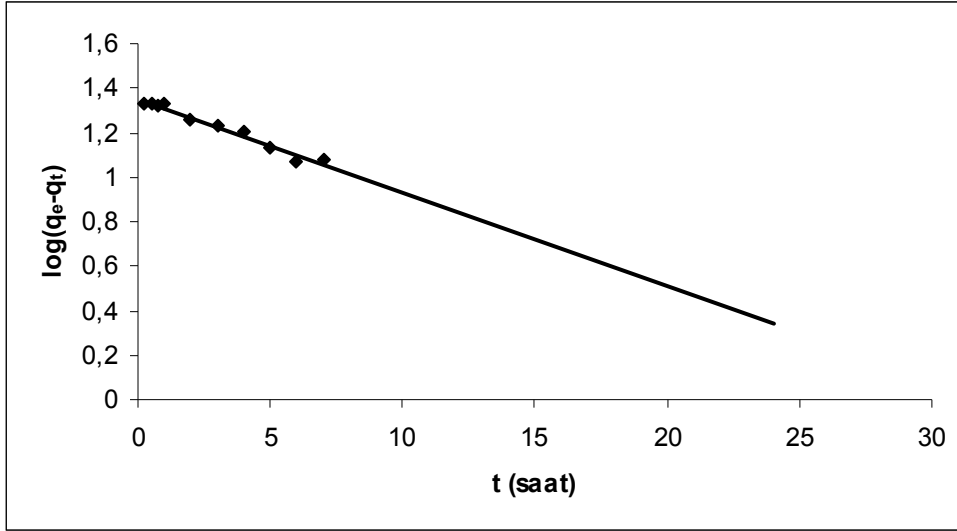
7.11. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek için sözde I. mertebe, sözde II. mertebe ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri uygulanmıştır.

7.11.1. Sözde I. mertebeden hız ifadesi

Eşitlik 4.12 gereğince $\log(q_e - q_t)$ 'ye karşı, çizilen zaman değerleri grafiği Şekil 7.11'de verilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden birinci dereceden adsorpsiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen k_f değerleri Çizelge 7.4 'te verilmiştir. Aynı çizelgede elde edilen doğrunun korelasyon katsayısı ile birlikte, deneysel olarak

bulunan ve grafiklerin çizilmesinde veri olarak kullanılan q_e değeri ile çizilen doğrunun kaymasından hesaplanan $q_{e,h}$ değeri de sunulmuştur.

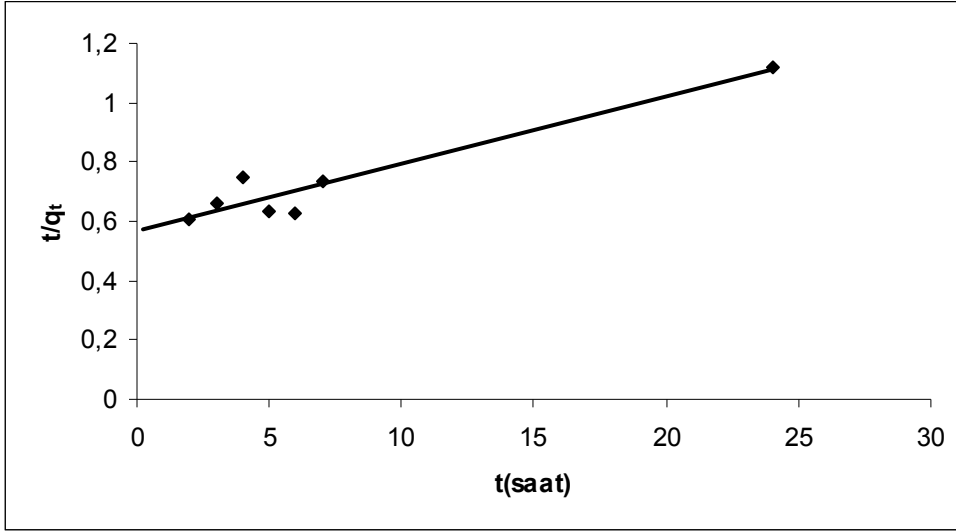


Şekil 7.11. Acid Blue 193 adsorpsiyonuna ilişkin sözde I. mertebeden kinetik modeli.

Çizelge 7.4 'te görüldüğü gibi, sözde I. dereceden kinetik model için 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 modelden daha yakındır. Bu sonuçlara göre, şeker pancarı küspesinin $ZnCl_2$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon ile Acid Blue 193 adsorpsiyonunun birinci mertebeden bir adsorpsiyon süreci olduğu söylenebilir.

7.11.2. Sözde II. mertebeden hız ifadesi

İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini tayin etmek için, 4.13 eşitliğinden yararlanılarak, t/q_t 'ye karşı zaman değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 7.12). Elde edilen doğrunun denklemi, eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan hız sabiti k_2 ve q_e değerleri Çizelge 7.4'te sunulmuştur.

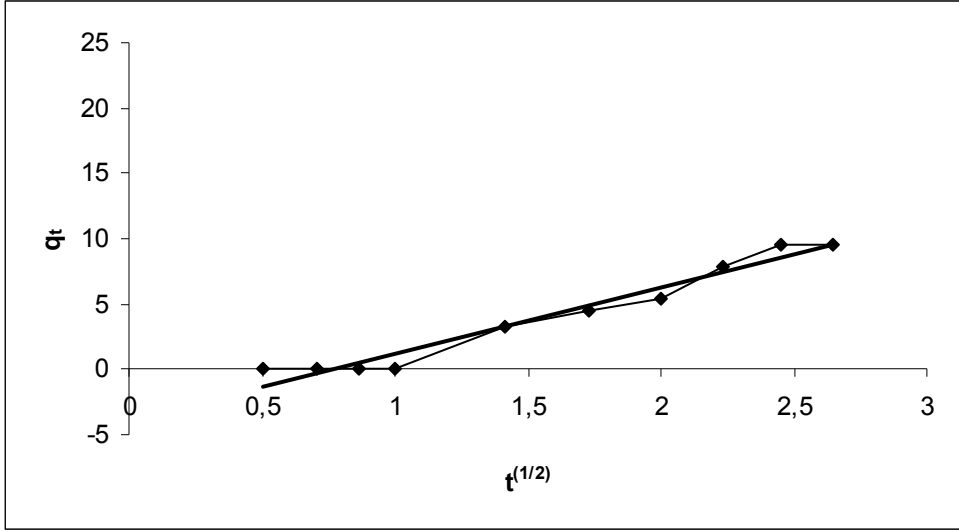


Şekil 7.12. Acid Blue 193 adsorpsiyonuna ilişkin sözde II. mertebeden kinetik modeli.

İdeal şartlarda, deneysel olarak bulunan q_e değerinin $q_{e,h}$ değerine eşit olması gerekir. Çizelge 7.4'te sözü edilen değerler arasında bir miktar fark bulunması, korelasyon katsayısı değerinin de sözde I. dereceden korelasyon katsayısından düşük olması nedeniyle adsorpsiyon sürecinin sözde II. mertebeden hız ifadesine uyduğunu söyleyemeyiz.

7.11.3. Parçacık içi difüzyon modeli

Parçacık içi difüzyon modelinin hız sabitini tayin etmek için, 4.14 eşitliğinden yararlanılarak, q_t 'ye karşı $t^{1/2}$ değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 7.13). Elde edilen doğrunun denklemi, eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan hız sabiti k_{id} ve C değerleri Çizelge 7.4'te sunulmuştur.



Şekil 7.13. Acid Blue 193 adsorpsiyonuna ilişkin parçacık içi difüzyon kinetik modeli.

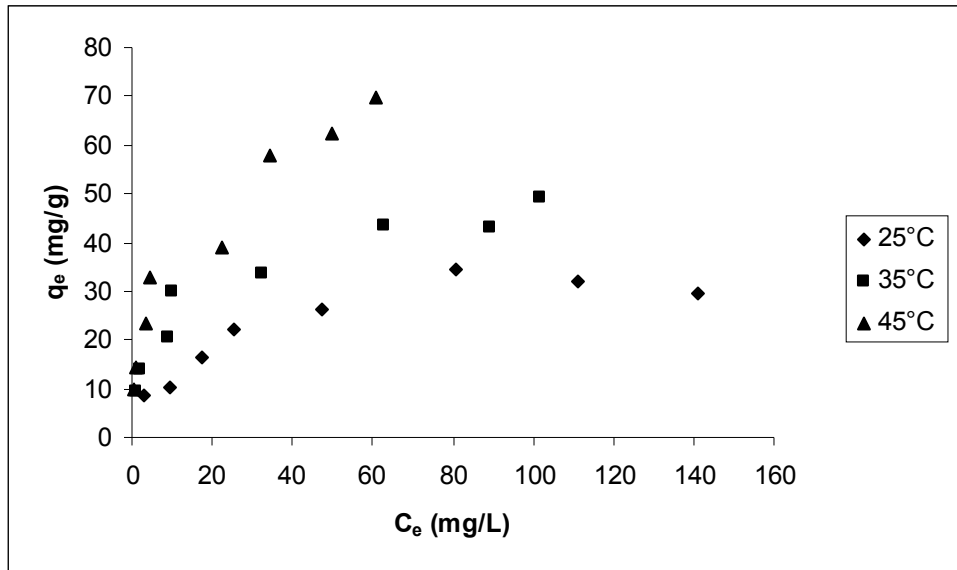
Çizelge 7.4'teki değerler ve grafikler incelendiğinde adsorpsiyon mekanizması hakkında bazı yargılara varmak mümkün olabilmektedir. Partikül içine difüzyon bölgesine ait doğrusal grafikler incelendiğinde orijinden geçmediği görülmektedir. Bu durum yalnız partikül içine difüzyonun değil aynı zamanda sınır tabaka difüzyonunun da hız kontrol basamağında etkili olabileceğini göstermektedir (Thinakaran et al.,2008). Çizelge 7.4'deki korelasyon değerlerine de bakacak olursak parçacık içi difüzyonun ana hız kontrol basamağı olmadığı sonucuna varabiliriz. Süreç sözde I. mertebeden kinetik modele göre gerçekleşirken parçacık içi difüzyon da kinetik basamağında etkilidir.

Çizelge 7.4. Acid Blue 193 adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri

Sözde I. Mertebeden Kinetik Modeli			
$q_{e,h}$	$q_{e,d}$	k_f	R^2
24,62	21,42	0,13	0,9773
Sözde II. Mertebeden Kinetik Modeli			
$q_{e,h}$	$q_{e,d}$	k_2	R^2
31,55	21,42	0,0023	0,9122
Parçacık İçi Difüzyon Kinetik Modeli			
C	k_{id}	R^2	
5,0836	-3,8891	0,9597	

7.12. Başlangıç Acid Blue 193 Derişiminin ve Sıcaklığın Etkisi

Başlangıç Acid Blue 193 derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi seçilen pH'ta 3 farklı sıcaklık değeri için incelenmiştir. Başlangıç Acid Blue 193 derişiminin 20-200 mg/L arasında değiştirilmesi ile elde edilen sonuçlar Şekil 7.14'de verilmiştir.



Şekil 7.14. Başlangıç Acid Blue 193 derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon hızı üzerine etkisi.

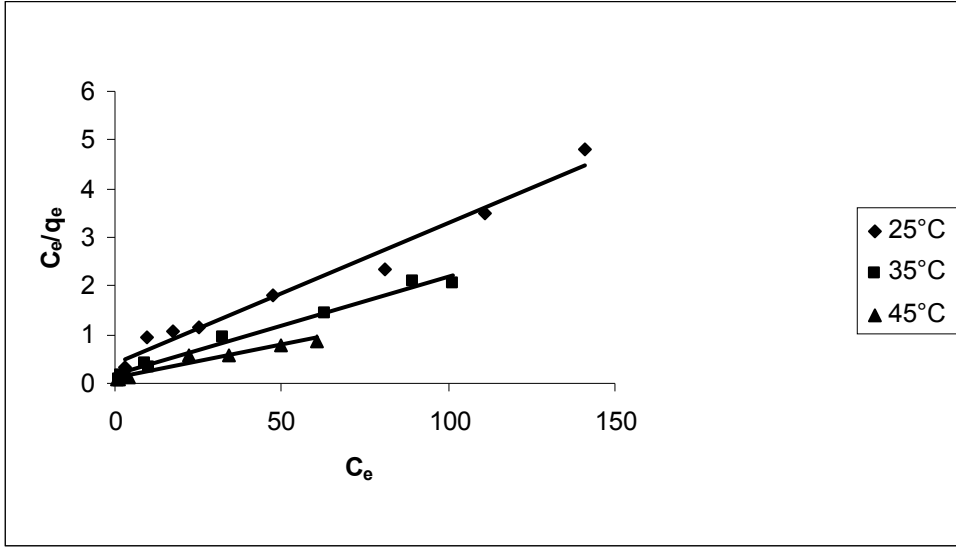
Başlangıç boyar madde derişiminin artmasıyla itici güç (ΔC) artmış, çalışılan 3 sıcaklık değerindeki adsorpsiyon hızları da yükselmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte dengede adsorplanan Acid Blue 193 miktarı ve adsorpsiyon veriminin de artış gösterdiği belirlenmiştir.

7.13. Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Adsorpsiyon İzotermi

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 doğrusal şekillerinden yararlanılmıştır.

7.13.1. Langmuir izotermi

Üç farklı sıcaklık değerinde, Eşitlik 4.2'den $1/C_e$ değerlerine karşı $1/q_e$ değerleri grafiğe geçirilirse eğrinin eğim ve kesim noktası bize Langmuir sabitlerini verir. Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 7.15'deki gibi elde edilmiştir. Çizilen doğruların eğim ve kesim noktası değerlerinden hesaplanan q_m ve b adsorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 7.5'de sunulmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıkla artmış ve en yüksek değer 45°C sıcaklıkta $71,94 \text{ mg/g}$ olarak elde edilmiştir. Acid Blue 193'nun aktif karbona ilgisinin bir ölçütü olan b sabiti için, yüksek korelasyon katsayıları, adsorpsiyon işleminin Langmuir modeline uygunluğunun yüksek olduğunu işaret etmektedir.

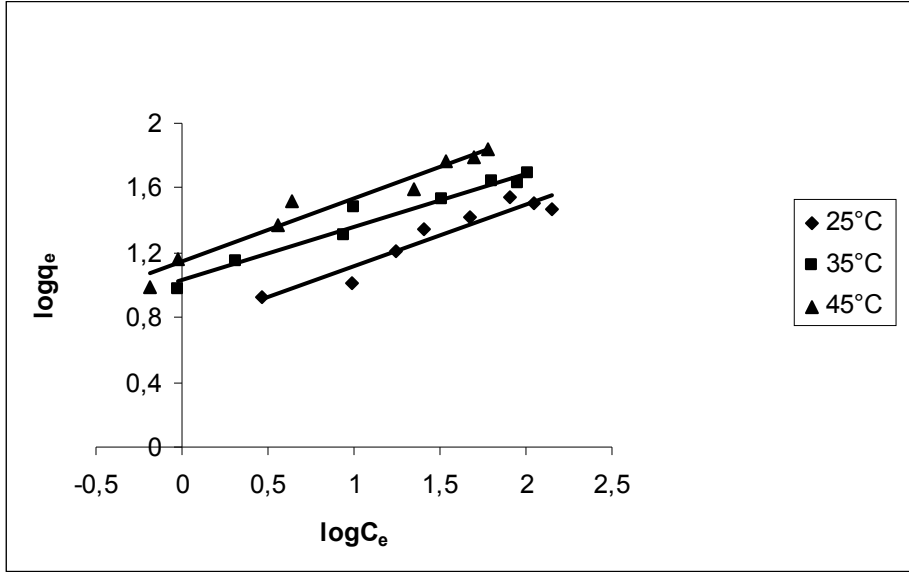


Şekil 7.15. Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi.

Ayrıca Çizelge 7.5'te verilen adsorpsiyon sabiti b değerleri kullanılarak Eşitlik 4.5'e göre boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplanmıştır. R_L değeri ile Langmuir izotermi'nin önemli özellikleri açıklanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için R_L sabiti hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 7.5'te 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 değerlerinin 0 ile 1 arasında kaldığı görülmektedir. Çizelge 4.1'e göre bu durum adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir.

7.13.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Üç farklı sıcaklık değerinde Eşitlik 4.7'den $\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ değerleri grafiğe geçirilerek eğrinin eğim ve kaymasından adsorpsiyon kapasitesini gösteren K_F ve adsorpsiyon şiddetini gösteren n değerleri bulunmuştur. Farklı sıcaklıklarda elde edilen Freundlich izotermi Şekil 7.16'da verilmiştir. Çizilen doğruların ordinatı kesme noktasından hesaplanan K_F ve eğiminden hesaplanan n adsorpsiyon sabitleri ile korelasyon katsayıları Çizelge 7.5'de sunulmuştur.

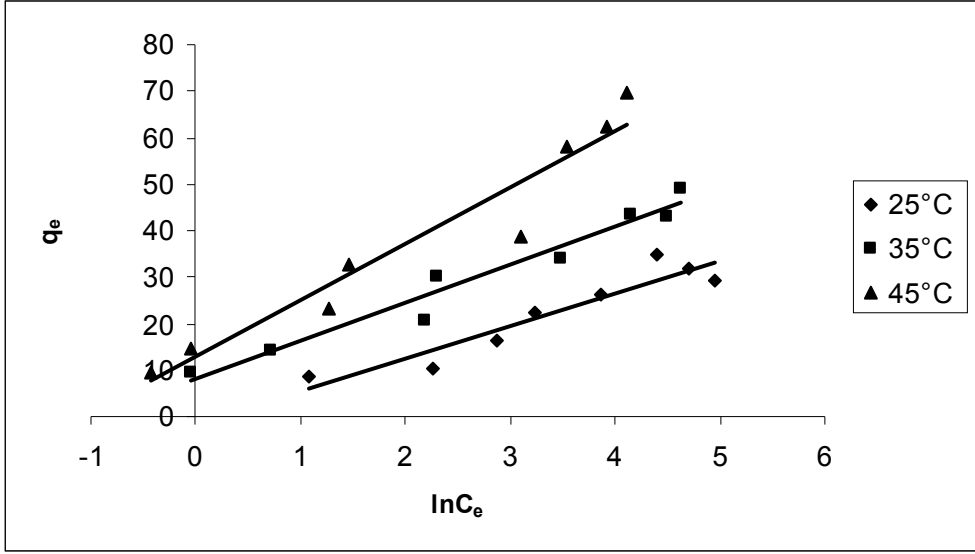


Şekil 7.16. Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi.

Adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü ifade eden K_F değerleri incelendiğinde en yüksek K_F değerinin en yüksek sıcaklık olan 45°C 'de elde edilmiş olduğu görülmektedir. 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 7.5'den, aktif karbona nitrat 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.

7.13.3. Temkin adsorpsiyon izotermi

Temkin izotermi ifade eden Eşitlik 4.11 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 7.17'de verilmiştir. Hesaplanan K_T ve B_1 katsayılarının değerleri Çizelge 7.5'de verilmektedir.



Şekil 7.17. Temkin adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi.

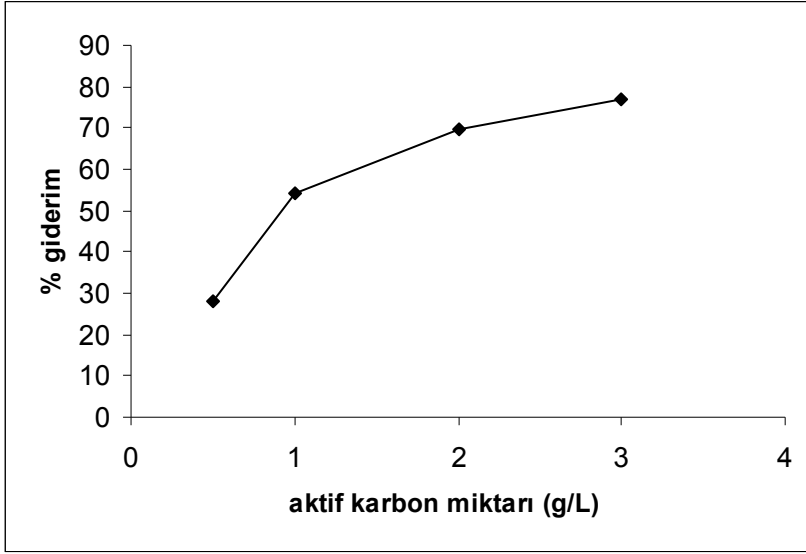
Temkin izoterm sabitlerinden K_T dengeye ulaşıldığındaki bağlanma enerjisini göstermektedir. Diğer sabit B_1 ise adsorpsiyon ısısına bağlı bir değişkendir. Temkin izoterm R^2 değerleri tüm hesaplamalar arasında elde edilen en düşük korelasyon değerleridir. Bu durum adsorpsiyon işleminin temkin modeline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

Çizelge 7.5. 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	34,72	0,033	0,9743	0,308
35	49,75	0,119	0,9845	0,123
45	71,94	0,286	0,9548	0,057
<i>Freundlich sabitleri</i>				
<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>K_F</i>	<i>n</i>	<i>R²</i>	
25	5,43	2,61	0,9134	
35	10,78	3,02	0,9595	
45	13,88	2,55	0,9554	
<i>Temkin sabitleri</i>				
<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>K_T</i>	<i>B₁</i>	<i>R²</i>	
25	0,7934	7,0409	0,7553	
35	2,71	8,1584	0,9374	
45	2,83	12,242	0,7946	

7.14. Adsorban Dozunun Acid Blue 193 Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Boyar madde gideriminde adsorban dozunun etkisi başlangıç derişimi 200 mg/L olan 50 ml'lik Acid Blue 193 çözeltilerine 0,025-0,3 g arasında değişen miktarlarda aktif karbon ekleyerek 45°C sıcaklıkta temas ettirilerek incelenmiştir. Şekil 7.18'de aktif karbona Acid Blue 193 adsorpsiyonunda farklı adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan Acid Blue 193 derişimleri gösterilmektedir



Şekil 7.18. Farklı adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan Acid Blue 193 derişimleri.

Şekil 7.18 incelendiğinde adsorban derişiminin artmasıyla orantılı olarak adsorpsiyon yüzey alanının artması sonucu adsorplanan nitrat miktarının ve % adsorpsiyon değerlerinin arttığı belirlenmiştir.

7.15. Termodinamik Parametreler

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen ve Çizelge 7.5’de verilen b değerlerinin, süreç entalpisini ve entropisini hesaplamak için doğal logaritmaları alınarak ve Eşitlik 4.18’e göre $1/T$ ’ye karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van’t Hoff) oluşan doğrunu eğiminden ΔH^0 (entalpi değişimi) ve kesişim noktasından da ΔS^0 (entropi değişimi) hesaplanmıştır.

ΔH^0 ve ΔS^0 ‘nin hesaplanmasının ardından Eşitlik 4.15 kullanılarak standart Gibbs serbest enerji değişimi değerleri de hesaplanmıştır ve tüm sonuçlar Çizelge 7.6’da verilmektedir.

Çizelge 7.6. Hesaplanan termodinamik parametreler

ΔG° (kJ/mol)			ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)
298K	308K	318K		
-6,554	-9,634	-12,714	85,23	0,308

Çizelge 7.6'daki sonuçlara göre 25, 35 ve 45°C için elde edilen Gibbs serbest enerjisi değerlerinin tümünün negatif olduğu görülmektedir. ΔG° 'nin negatif olması ve sıcaklığın artmasıyla ΔG° 'nin mutlak değerlerinin artması sürecin kendiliğinden meydana geldiğini ve yüksek sıcaklıklarda uygulanabilirliğinin artacağını göstermektedir. Hesaplanan ΔH° değerinin pozitif olması da adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon etkinliğinin artacağını göstermektedir.

ΔS° değerlerinin pozitif olması adsorpsiyon süresince çözelti-adsorban arayüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Literatürde pozitif entropi değişiminin adsorbanın kirleticiyi adsorplama eğiliminin bir sonucu olduğu ifade edilmiş ve adsorpsiyon işlemi süresinde adsorbanla adsorplananın karşılıklı etkileşmesinden dolayı adsorbanın yüzeyinde meydana gelebilecek değişikliklerden kaynaklandığı belirtilmiştir (Aksu vd., 2007; Thinakaran et al., 2008).

BÖLÜM 8

DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

Şeker pancarı küspesi atıklarından çinko klorür aktivasyonu ile çeşitli koşullarda üretilen aktif karbonun karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, nitrat ve Acid Blue 193 boyar madde giderimi için adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

8.1. Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada şeker pancarı küspesinin $ZnCl_2$ aktivasyonu ile aktif karbonun üretimi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Şeker pancarı küspesinin farklı sıcaklık ve emdirme oranlarında, azot akımı altında gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu elde edilen aktif karbon örneklerinin elde edilme verimi ve kül içeriği incelendiğinde, aktif karbon örneklerinin elde edilme veriminin karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla azaldığı görülmektedir. En düşük karbonizasyon verimi 3/1 emdirme oranı $700^{\circ}C$ 'de % 25,12 olarak ve en yüksek karbonizasyon verimi ise % 65,1 ile aynı emdirme oranında $500^{\circ}C$ 'de elde edilmiştir. Pancar küspesinin içerdiği uçucu bileşenler yüksek sıcaklıklarda daha kolay bir şekilde uzaklaştığından, karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla küspenin karbonizasyon veriminin azalması beklenen bir sonuçtur.

Karbonizasyon sonucunda elde edilen aktif karbon örneklerinin kül içeriklerinin emdirme oranı ve karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla arttığı görülmektedir. Aktif karbondaki kül miktarı karbonizasyon şartlarına bağlı olarak %0,75-4,35 arasında değişmektedir. Sonuç olarak aktif karbon örneklerinin kül içeriği yüksek değildir ve bu durum pancar küspesinden elde edilen aktif karbonların endüstriyel kullanımı açısından bir avantaj olarak değerlendirilebilir.

Üretilen aktif karbonların adsorpsiyon izotermeleri incelendiğinde, tüm izotermelerin I. Tip olarak adlandırılan izoterm tipine uyduğu görülmektedir. Bu tür izotermeler genellikle mikro gözenekli yapıya sahip olan katılar tarafından gösterilmektedir. Tüm izotermelerde, $P/P_0=0,1$ 'den sonra izotermin yukarı doğru pozitif bir eğimle devam ettiği görülmektedir. Bu durum katının bir miktar mezogözenek içerdiğini gösterir. Daha yüksek basınçlarda izotermeler yatay bir plato izlemektedir.

Aktif karbonların yüzey özellikleri üzerinde sıcaklığın etkisini görmek amacıyla farklı sıcaklıklarda (500, 600, 700 °C) aktivasyon yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre yüzey alanlarının sıcaklıkla arttığı 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 emdirme oranlarında elde edilen aktif karbonların özellikleri karşılaştırılmıştır. Emdirme oranının artmasıyla yüzey özelliklerinin arttığı belirlenmiştir. En düşük yüzey alanı 1/1 emdirme oranı ve 500 °C'de 1113 m²/g olarak ve en yüksek yüzey alanı da 3/1 emdirme oranı ve 700 °C'de 1826 m²/g olarak belirlenmiştir. Sıcaklık ve emdirme oranının değişmesiyle ortalama gözenek çapının da değiştiği görülmektedir. P₁500 örneğinde 17,85 Å değerindeyken P₃500 örneğinde 22,54 Å değerine yükselmiştir. Bu sonuç emdirme oranının artmasıyla mikro gözenekli yapının mezo gözenekli yapıya dönüşmeye başladığını göstermektedir.

Aktif karbonların alansal ve hacimsel mikrogözenek yüzde değerleri incelendiğinde, hem yüksek hem de düşük emdirme oranlarında mikrogözenek gelişiminin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Üretilen tüm aktif karbonların mikrogözenek yüzdelерinin %70-86 arasında olduğu yani çoğunlukla mikrogözenekli yapıda olduğu görülmektedir. Mikrogözenek yüzdesinin yüksek olması aktif karbonun gaz adsorpsiyonunda kullanımının uygun olabileceğini göstermektedir. Sıcaklık ve emdirme oranındaki artış ile aktif karbonların yüzey alanları ve hacimlerinin artmasına rağmen mikrogözenek yüzdesinin azaldığı görülmüştür. Emdirme oranının artmasıyla pancar küspesi gözeneklerine giren ZnCl₂ miktarı ve buna bağlı olarak uygulanan karbonizasyon sıcaklığında tepkime verimi artmaktadır. P₁500 örneğinde mikrogözenek hacmi %83,27 değerindeyken, P₁700 örneğinde %76,62 değerine düşmüştür. Artan

emdirme oranıyla mikrogözenek yüzdesi bir miktar artmış fakat sabit emdirme oranında artan sıcaklıkla azalmıştır. Bu azalmanın nedeni artan çinko miktarının yeni gözenekler oluşturmasıyla birlikte mevcut mikro gözenekleri de genişleterek mezo gözeneklere dönüşmesini sağlamasıdır.

Farklı koşullarda üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları incelendiğinde, 8-20 Å ve 20-82 Å civarlarında piklerin olduğu görülmektedir. Aktif karbonlar bu bölgelerde mikro ve mezo gözenekler içermektedir. Emdirme oranı ve aktivasyon sıcaklığı arttıkça elde edilen aktif karbonlar mikro gözenekli yapıdan mezo gözenekli yapıya dönüşmektedir. Bu sebeple mikrogözenek hacim yüzdesi P₂500 örneğinde 86,19 cm³/g iken P₃700 örneğinde %73,60 cm³/g değerine düştüğü görülmektedir. Bu da sıcaklık ve emdirme oranı artmasıyla aktif karbonların mezogözenek yapısının geliştiğini doğrulamaktadır.

Aktif karbon yapısında mevcut asidik ve bazik yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla Boehm titrasyonu gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde tüm emdirme oranları için sıcaklık artışıyla hidroksil grupları dışında tüm fonksiyonel grupların miktarında azalma gözlenmiştir. Hidroksil grupları 1/1 emdirme oranında 500°C de en yüksek değeri olan 1,52 değerini almış, artan sıcaklıkla azalarak 600 ve 700°C'lerde 0,32 değerinde kalmıştır. 2/1 emdirme oranı için en yüksek hidroksil grubu miktarı 700°C'de bulunmuştur. 3/1 emdirme oranında ise hidroksil gruplarında sıcaklıkla bir azalma olduğu belirlenmiştir. 1/1 emdirme oranında 700°C'deki üründe, 2/1 ve 3/1 emdirme oranlarındaki ise 600 ve 700°C'lerdeki ürünlerde kuvvetli asidik fonksiyonel gruplar bulunmamaktadır. Ancak toplam yüzey grupları değerlendirildiğinde tüm ürünlerin asidik karakterli olduğu belirlenmiştir.

Elementel analiz sonuçları incelendiğinde P₃700 aktif karbon örneğinin karbon yüzdesinin hammaddeyle karşılaştırıldığında oldukça arttığı belirlenmiştir. Botanik kökenli maddelerin hidrojen ve oksijen miktarları ısıtma işlem uygulandığında azalmaktadır. Şeker pancarı küspesinin H ve O değerleri ile üretilen aktif karbon örneğinin H ve O değerleri karşılaştırıldığında azaldığı görülmektedir.

Şeker pancarı küspesinin SEM fotoğrafı incelendiğinde yüzeyin genel olarak gözenekli olmayan bir yapıda olduğunu görülmektedir. Farklı koşullarda üretilen 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. Yüksek sıcaklıklarda yapılan karbonizasyon işlemi, hammaddenin yapısının bozulmasına neden olmaktadır. Artan kimyasal emdirme oranıyla gözenekli yapının arttığı gözlenmektedir. Sıcaklık artışı da gözenekliliğin artışında önemli bir etkidir. Bu bilgiyi doğrulayacak şekilde en yüksek yüzey alanı P₃700 kodlu aktif karbon örneğinde elde edilmiştir. SEM fotoğraflarında görüldüğü gibi elde edilen gözenekler çok çeşitli boyutlarda ve bal peteği görünümündedir.

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. Bu sonuçlara bakılarak şeker pancarı küspesinin aktif karbon üretimi için uygun bir hammadde olduğu söylenebilir.

8.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

Üretilen aktif karbonlar ile nitrat ve Acid Blue 193'ün adsorpsiyon yöntemi kullanılarak giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyona etki eden parametreler (pH, sıcaklık, adsorban dozu, temas süresi, nitrat ve Acid Blue 193 derişimleri) incelenmiştir.

İlk olarak hazırlanan model çözeltiden nitrat giderimi çalışılmıştır. Çeşitli pH değerlerinde çalışılarak adsorpsiyon için en uygun pH değeri belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre pH'ın nitrat adsorpsiyonuna etkisinin olmadığı belirlenmiş ve çalışmalar çözeltinin orijinal pH'ı olan 6,55 değerinde gerçekleştirilmiştir.

pH değeri belirlendikten sonra adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için kinetik deneyleri gerçekleştirilmiştir. 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. Sonuçlara göre 30-60 dakika arasındaki ilk doğrusal bölge sınır tabaka difüzyonuna bunu takiben 60-180 dakika arasındaki ikinci doğrusal bölge parçacık içine difüzyon bölgesine ve 180-360 dakika arasındaki son plato da denge bölgesine karşılık gelmektedir. Ayrıca grafiğin orijinden geçmediği görülmektedir. Bu durum yalnız partikül içine difüzyonun değil aynı zamanda sınır tabaka difüzyonunun da hız kontrol basamağında etkili olabileceğini göstermektedir. Sözde II. mertebeden hız ifadesinin korelasyon katsayısı ile karşılaştırıldığında parçacık içi difüzyon modelinin ana hız kontrol basamağı olmadığını söyleyebiliriz.

Başlangıç nitrat 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. Langmuir izoterm modeline göre adsorpsiyon kapasitesi 45°C'de 27,55 mg/g olarak elde edilmiştir. Ayrıca 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.

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

Sürecin termodinamik parametreleri olan entalpi (ΔH°), entropi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerji (ΔG°) değışimi değerleri belirlenmiştir. Hesaplanan ΔH° değerinin pozitif

olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu, ΔS^0 değerlerinin pozitif olması adsorpsiyon süresince çözelti-adsorban arayüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. ΔG^0 'nin negatif olması sürecin kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla ΔG^0 'nin mutlak değerlerinde bir artış meydana gelmiştir. Bu durum sürecin yüksek sıcaklıklarda uygulanabilirliğinin artacağını göstermektedir.

Çizelge 8.1. Nitrat giderimi için literatürde yapılan çalışmalar

Adsorban (aktif karbon)	pH	T (°C)	Ads. Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon izotermi	Adsorpsiyon kinetiği	Kaynak
Hindistan cevizi kabuğu	5,5	10 25 45	10,37 10,26 9,35	Langmuir	II. derece	Bhatganar, A., et al., 2008
Ticari aktif karbon	2	25	$2,6 \cdot 10^{-4}$	Freundlich	II. derece	Öztürk, N., Bektaş, E., 2004
Şeker pancarı küspesi	6,55	25 35 45	9,14 15,82 27,55	Langmuir	II.derece	Bu çalışma

Çizelge 8.1'deki yapılan çalışmalarda da süreçlerin sözde II. mertebeden kinetik modele uyum sağladığı görülmektedir. Adsorpsiyon izotermi ticari aktif karbon için Freundlich modeline uygunken (Öztürk, N., Bektaş, E., 2004), Hindistan cevizi kabuğundan üretilen aktif karbon için Langmuir modeline uyum sağlamıştır (Bhatganar, A., et al., 2008). Nitrat giderimi için adsorpsiyon kapasitesi değerleri çok yüksek değildir. Yaptığımız çalışmada da adsorpsiyon kapasitesi değeri 27,55 mg/g olarak elde edilmiştir.

İkinci adsorpsiyon çalışması olarak, hazırlanan model çözümlenenden Acid Blue 193 giderimi çalışılmıştır. Öncelikle çözelti pH'nın Acid Blue 193 giderimine etkisi incelenmiş ve adsorpsiyon için en uygun pH değerinin en yüksek verimin elde edildiği değer olan 3,35 olduğu belirlenmiştir. Yapılan diğer çalışmalarda da pH değeri olarak

3,35 kullanılmıştır. Aktif karbonun düşük pH değerlerinde gideriminin yüksek olmasının nedeni, çözeltideki protonların fazlalığından dolayı yüzeyin negatif yükünün azalmasıdır. Sonuç olarak sistemin pH'ı azalır ve pozitif yüklü bölümler sayısı artar. Adsorban yüzeyindeki pozitif yüklenmiş bölümler, elektrostatik çekime bağlı olarak boyar madde adsorpsiyonunu destekler.

Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için farklı zaman aralıklarında alınan örneklerden belirlenen giderim değerleri sözde I. mertebeden, sözde II. mertebeden ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerine uygulanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde adsorpsiyon sürecinin sözde I. mertebeden kinetik modele daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Süreci daha iyi tanımlayabilmek için son olarak parçacık içi difüzyon modeli uygulanmıştır. Bu modele göre 1-4 saatler arasındaki ilk doğrusal bölge sınır tabaka difüzyonuna bunu takiben 4-6 saatler arasındaki ikinci doğrusal bölge parçacık içi difüzyon bölgesine ve 6-7 saatler arasındaki son plato da denge bölgesine karşılık gelmektedir. Ayrıca grafiğin orijinden geçmediği görülmektedir. Bu durum yalnız partikül içi difüzyonun değil aynı zamanda sınır tabaka difüzyonunun da hız kontrol basamağında etkili olabileceğini göstermektedir. Sözde I. mertebeden hız ifadesi ile parçacık içi difüzyon modelinin korelasyon katsayısı değerleri karşılaştırıldığında parçacık içi difüzyon modelinin ana hız kontrol basamağı olmadığını söyleyebiliriz. Ancak süreç gerçekleşirken Sözde I. mertebe kinetik modeliyle birlikte etkili olduğu söylenebilir.

Başlangıç Acid Blue 193 derişiminin adsorpsiyon hızı üzerine etkisi incelenmiş ve elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygulanmıştır. Belirlenen sonuçlara göre sürecin Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesinin değeri Langmuir izoterm modelinde 45°C için 71,94 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyonun elverişliliğini ifade eden boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında kaldığı görülmektedir. Bu durum adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir.

Acid Blue 193 gideriminde adsorban dozunun etkisi incelenmiş, aktif karbona Acid Blue 193 adsorpsiyonunda farklı adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan Acid Blue 193 derişimleri incelendiğinde adsorban derişiminin artmasıyla adsorpsiyon yüzey alanının artması sonucu adsorplanan Acid Blue 193 miktarının ve % adsorpsiyon değerlerinin arttığı belirlenmiştir.

Sürecin entalpi (ΔH°), entropi (ΔS°), Gibbs serbest enerji (ΔG°) değişimi gibi termodinamik parametreleri hesaplanmıştır. ΔH° değerinin pozitif olduğu görölmektedir, bu da adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. ΔS° değerlerinin pozitif olması adsorpsiyon süresince çözelti-adsorban arayüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Negatif Gibbs serbest enerjisi değerleri sürecin kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir.

Asidik boyar maddeler ile literatürde gerçekleştirilen bazı çalışmalar Çizelge 8.2.'de verilmektedir.

Çizelge 8.2 incelendiğinde çeşitli asidik boyalar ve aktif karbonlar için adsorpsiyon kinetiğinin çoğunlukla sözde II. mertebeden kinetik modele uyduğu, adsorpsiyon izotermelerinin ise çoğunlukla Langmuir modeline uyduğu görölmektedir. Literatürde de yapılan tüm çalışmalarda çözelti pH'larının yüksek giderimin sağlandığı asidik pH'lar olduğu görölmüştür.

Çalışılan iki adsorpsiyon süreci karşılaştırıldığında Acid Blue 193'ün nitrata göre üretilen aktif karbona daha iyi adsorplandığı sonucuna varılmıştır. Bunun sebebinin nitratin boyar maddeye göre sulu çözeltide kolaylıkla iyonlarına ayrışmasından ve hidrofilik özelliğinden kaynaklandığı düşünölmektedir.

Sonuç olarak, tarımsal bir artık olan şeker pancarı küspesinden yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip aktif karbonlar üretilmiştir ve üretilen aktif karbonların adsorpsiyon çalışmalarında uygulanabilirliğinin mümkün olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 8.2. Çeşitli asidik boyar maddeler ile literatürde yapılan çalışmalar

Adsorban Boyar madde	pH	T (°C)	Ads. Kapasitesi (mg/g)	Adsorpsiyon izotermi	Adsorpsiyon kinetiği	Kaynak
Maun ağacı talaşı Direct Blue 2B	3	30	518	Langmuir	II. derece	Malik, P.K., 2004
Pirinç kabuğu Acid Yellow 36	3	30	86,9	Langmuir, Freundlich	I. derece	Malik, P.K., 2003
Tarımsal Atık Küspe Acid Orange 10	2.3	20 40	4,86 5,78	Langmuir	---	Tsai, W.T., 2001
Hindistan cevizi lifi Congo Red	2	35	6,72	Langmuir, Freundlich	II. derece	Namasivayam, C., Kavitha, D., 2002
Portakal kabuğu Direct Blue 86	2	25	33,78	Langmuir	II. derece	El Nemr, A. et al., 2008
Ayçekirdeği kabuğu Acid Violet 17	2	25	116,27	Langmuir	II. derece	Thinakaran, N. Et al., 2008
Hindistan cevizi lifi Acid Brilliant Blue	2	25	15,34	Langmuir	II. derece	Kavitha, D. et al., 2008
Şeker pancarı küspesi Acid Blue 193	3,35	25 35 45	34,72 49,75 71,94	Langmuir	I. derece	Bu çalışma

BÖLÜM 9

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
- Ahmadpour, A., Do, D.D., 1997, The Preparation of Activated Carbon From Macadamia Nutshell by Chemical Activation, Carbon, 35, 1723-1732
- Aksu, Z., Tatlı, A.İ., Tunc, Ö., 2007, A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters, Chemical Engineering Journal, 142, 23-39
- Alvim Feraz, M.C.M., Cabral Monteiro, J.L., 2000, Impregnated Activated Carbons Produced With Almond Shells-Influence Of Impregnation Methodology, Fuel, 79, 645-650
- Azevedo, D.C.S., Araujo, C.S.J., Bastos-Neto, M., Torres, E., Jaguaribe, E.F., Cavalcante, C.L., 2007, Microporous Activated Carbon Prepared From Coconut Shells Using Chemical Activation with Zinc Chloride, Microporous and Mesoporous Materials, 100, 361-364
- Bandosz, T.J., 1999, Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide, Carbon, 37, 483-491
- Benaddi, H., Bandosz, T. J., Jagiello, J., Schwarz, J. A., Rouzaud, L. N., Legras, D. and Beguin, F., 2000, Surface Functionality And Porosity Of Activated Carbons Obtained From Chemical Activation Of Wood, Carbon, 38, 669-674.

- Berkem , A.R., Baykut, S, 1980, Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No :42, s:1111
- Bhatnagar, A., Ji, M., Choi, Y., Jung, W., Lee, S., Kim, S., Lee, G., Suk, H., Kim, H., Min, B., Kim, S., Jeon, B., Joon-Wun Kang, J., 2008, Removal Of Nitrate From Water By Adsorption Onto Zinc Chloride Treated Activated Carbon, Separation Science and Technology, 43, 886-907
- Bilgin, Y., Erbaş, S., 1972, Şeker Pancarı Türkiye Şeker Fabrikaları Aş Yayınları No 183, Şeker Enstitüsü, Etimesgut
- Çiçek, H., 2005, Atık Sulardan Fenolün Giderilmesinde Şeker Pancarı Küşpesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Ü. Fen Bil. Ens., 114 s
- Çimrin K.M., 2001, Gübrelemenin Şeker Pancarının N, P, K İçeriği Ve Alımına Etkisi, Tarım Bilimleri Dergisi (Journal Of Agricultural Science), 11(1), 5-10
- Dertli, H., 2004, Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Ü. Fen Bil. Ens., 75 s
- El-Hendawy, A. A., Samra, S. E. and Girgis, B. S., 2001, Adsorption Characteristics Of Activated Carbons Obtained From Corncobs, Colloids And Surfaces, 180, 209-221
- El Nemr, A., Abdelwahab, O., El-Sikaily, A., 2008, Khaled, A., Removal of Direct Blue-86 From Aqueous Solution by New Activated Carbon Developed From Orange Peel, Journal of Hazardous Materials

- Ganan-Gomez, J., Macias-Garcia, A., Diaz-Diez, M.A., Gonzalez-Garcia, C., Sabio-Rey, E., 2006, Preparation and Characterization of Activated Carbons From Impregnation Pitch by $ZnCl_2$, *Applied Surface Science*, 252, 5976–5979
- Gaspard, S., Altendor, S., Dawson, E.A., Barnes, P.A., Ouensanga, A., 2007, Activated Carbon From Vetiver Roots: Gas And Liquid Adsorption Studies, *Journal Of Hazardous Materials*, 144, 73–81
- 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
- Gergova, K., Eser, S., 1996, Effects Of Activation Method The Pore Structure Of Activated Carbons From Apricot Stone, *Carbon*, 34, 879-888
- Gregg, S. J. and Sing, K. S. W., 1982, *Adsorption, Surface Area And Porosity*, Academic Press, 303 p
- Güzel, F., 1991, Fındık ve Badem Kabuklarından Çeşitli Hazırlama Koşullarında Aktif Karbon Üretimi ve Bunların Adsorpsiyon Karakteristiklerinin Belirlenmesi, *Doktora Tezi, Dicle Ü. Fen Bil. Ens.*, 178 s
- Hameed, B.H., Daud, F.B.M., 2008, Adsorption 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.
- Hendawy, A.N., 2003, Influence Of HNO_3 Oxidation On The Structure And Adsorptive Properties Of Corncob-Based Activated Carbon, *Carbon*, 41, 713-722

- Karim, M.M., Dasa, A.K., Lee, S.H., 2006, Treatment of Colored Effluent of The Textile Industry in Bangladesh Using Zinc Chloride Treated Indigenous Activated Carbons, *Analytica Chimica Acta*, 576, 37–42
- Kavitha, D., Namasivayam, C., 2008, Capacity Of Activated Carbon in The Removal of Acid Brilliant Blue: Determination Of Equilibrium And Kinetic Model Parameters, *Chemical Engineering Journal*, 139, 453–461
- Kayacan, S., 2007, Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Ü. Fen Bil. Ens., 85 s
- Khalili, N.R., Campbella, M., Sandib, G., Golas, J., 2000, Production of Micro- And Mesoporous Activated Carbon From Paper Mill Sludge I. Effect of Zinc Chloride Activation, *Carbon*, 38, 1905–1915
- Klass, D.L., 1998, Biomass For Renewable Energy, Fuels And Chemicals, Academic Pres, California- USA
- Koç, H., 1999, Şeker Pancarı, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları, No 31, Ders Kitapları Serisi, No 14 Tokat Genişletilmiş 7. Baskı
- Lillo-Rodenas, M.A., 2002, “Understanding Chemical Reactions Between Carbons and NaOH and KOH an Insight Into the Chemical Activation Mechanism”, *Carbon*, 41, 267-275.
- Lin, Y., Teng, H., 2002, Mesoporous Carbons From Waste Tire Char and Their Application İn Wastewater Discoloration, *Microporous And Mesoporous Materials*, 54, 167–174
- Malik, P.K., 2003, Use Of Activated Carbons Prepared From Sawdust and Rice-Husk For Adsorption Of Acid Dyes: A Case Study of Acid Yellow 36, *Dyes And Pigments*, 56, 239-249

- Malik, P.K., 2004, Dye Removal From Wastewater Using Activated Carbon Developed From Sawdust: Adsorption Equilibrium And Kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, B 113, 81-88
- 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
- Marsh, H., Yan, D.S., Wennerberg, A., 1984, Formation Of Activated Carbon From Cokes Using Potassium Hidroxide, *Carbon*, 22, 603
- Nakagawa, Y., Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., 2007, Modification of The Porous Structure Along The Preparation of Activated Carbon Monoliths with H_3PO_4 and $ZnCl_2$ Microporous and Mesoporous Materials, 103, 29–34
- Namasivayam, C, Kavitha, D., 2002, Removal of Congo Red From Water By Adsorption onto Activated Carbon Prepared From Coir Pith, An Agricultural Solid Waste, *Dyes And Pigments*, 54, 47-58
- Namane, A., Mekarzia, A., Benrachedi, K., Belhaneche-Bensemra, N., Hellal, A., 2005, Determination of The Adsorption Capacity Of Activated Carbon Made From Coffee Grounds by Chemical Activation With $ZnCl_2$ and H_3PO_4 , *Journal Of Hazardous Materials*, B119, 189–194
- 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
- Okut, N. ve Yıldırım, B., 2004, Van Koşullarında Şeker Pancarı (*Beta Vulgaris* var. *Saccharifera* L.)'nda Çeşit ve Ekim Zamanının Verim, Verim Unsurları Ve

Kalite Üzerine Etkisi, Tarım Bilimleri Dergisi (Journal Of Agricultural Science), 14(2), 149-158

Olivares-Marin, M. Fernandez-Gonzalez, C., Macias-Garcia, A., Gomez-Serrano, V., 2006, Preparation of Activated Carbon From Cherry Stones by Chemical Activation with $ZnCl_2$ Applied Surface Science, 252, 5967–5971

Önal, Y., Akmil-Başar, C., Sarıcı-Özdemir, Ç., Erdoğan, S., 2007, Textural Development of Sugar Beet Bagasse Activated with $ZnCl_2$, Journal Of Hazardous Materials, 142, 138–143

Öztürk, N., Bektaş, T.E., 2004, Nitrate Removal From Aqueous Solution By Adsorption onto Various Materials, Journal of Hazardous Materials, 112, 155-162

Park, S.J., Jung, W.Y., 2002, Preparation Of Activated Carbons Derived From KOH Impregnated Resin, Carbon, 40, 2021-2022

Pradhan, B.K., Sandle, N.K., 1999, Effect Of Different Oxidizing Agent Treatments On The Surface Properties Of Activated Carbons, Carbon, 37, 1323-1332

Ruthven, D.M., 1984, Principles Of Adsorption Annd Adsorption Process, John Wiley And Sons, New York

Sarıkaya, Y., 1993, Fizikokimya, Gazi Kitapevi, Ankara, 633-653

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

- Stavropoulos, G.G., Zabaniotou, A.A., 2005, Production And Characterization of Activated Carbons From Olive-Seed Waste Residue, Microporous and Mesoporous Materials, 82, 79–85
- Su, W., Zhou, L., Zhou, Y., 2003, Preparation Of Microporous Activated Carbon From Coconut Shells Without Activating Agents, Carbon, 41, 861-863
- Sudaryanto, Y., Hartono, S. B., Irawaty, W, Hindarso, H. and Ismadji, S., 2006, High Surface Area Activated Carbon Prepared From Cassava Peel By Chemical Activation, Bioresource Technology, 97, 734-739
- Şeker, A.F., 2007, Tekstil Endüstrilerinde Kullanılan Çeşitli Boyarmaddelerin Aktif Karbo ile Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji E. Fen Bil. Ens., 90 s
- Tantekin, T., 2006, Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kayısından Elde Edilen Aktif Karbon İle Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Ü. Fen Bil. Ens., 85 s
- Tanyıldızı, M.Ş., 1999, Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Elde Edilmesi, Karakterizasyonu Ve Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Ü. Fen Bil. Ens., 91 s
- Tekir, O.,2006, Fındık Zürufundan Aktif Karbon Eldesi Ve Bazı Ağır Metallerin İyonlarının Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Ü., Fen Bil. Ens., 79 s
- Thinakaran, N.,Panneerselvam, 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
- Thinakaran, N., Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Panneerselvam, P., Sivanesan, S., 2008, Removal of Acid Violet 17 From Aqueous Solutions by Adsorption Onto

Activated Carbon Prepared From Sunflower Seed Hull, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 316-322

Toles, C.A., Rimmer, S., 1996, Production Of Activated Carbon From A Washington Lignite Using Phosphoric Acid Activation, *Carbon*, 34, 1419-1426

Toles, C.A., Marshall, W.E., Johns, MM., 1999, Surface Functional Groups on Acid Activated Nut Shell Carbons, *Carbon*, 37, 1207-1214

Tsai, W.T., Chang, C.Y., Lin, M.C., Chien, S.F., Sun, H.F., Hsieh, M.F., 2001, Adsorption of Acid Dye onto Activated Carbons Prepared From Agricultural Waste Bagasse, by $ZnCl_2$ Activation, *Chemosphere*, 45, 51-58

Vural, N., 2007, Paulownia Ağacı Odunundan $ZnCl_2$ Aktivasyonu ile Aktifleştirilmiş Karbon Üretimi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Ü. Fen Bil. Ens., 112 s

Youssef, A.M., Radwan, N.R.E., Abdel-Gawad, I., Singerc, G.A.A., 2005, Textural Properties of Activated Carbons From Apricot Stones, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 252, 143–151

Zhanga, F., Nriagua, J.O., Itoh, H., 2005, Mercury Removal From Water Using Activated Carbons Derived From Organic Sewage Sludge, *Water Research*, 39, 389–395

[http 1 www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)