

**Adsorpsiyon Yöntemi İle Cr (VI) Giderimi ve Aktif
Karbonun Elektrokimyasal Rejenerasyonu**

Öznur Savlak

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran, 2008

**The Removal of Cr (VI) by Adsorption Method and
Electrochemical Regeneration of Activated Carbon**

Öznur Savlak

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

June, 2008

**Adsorpsiyon Yöntemi İle Cr (VI) Giderimi Ve Aktif Karbonun Elektrokimyasal
Rejenerasyonu**

Öznur Savlak

**Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır**

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Belgin Karabacakoğlu

Haziran, 2008

Öznur Savlak' ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Adsorpsiyon Yöntemi ile Cr (VI) Giderimi ve Aktif Karbonun Elektrokimyasal Rejenerasyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Yrd. Doç. Dr. Belgin Karabacakoğlu

Üye : Prof. Dr. M. Ercengiz Yıldırım

Üye : Prof. Dr. O. Sermet Kabasakal

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hakan Demiral

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erdal Uğuzdoğan

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE Cr (VI) GİDERİMİ VE AKTİF KARBONUN ELEKTROKİMYASAL REJENERASYONU

Öznur SAVLAK

ÖZET

Su, dünyanın en önemli gereksinimlerinden biridir. Suya olan ihtiyacımız, endüstrileşme ve hızlı nüfus artışıyla daha da artmaktadır. Yeryüzünün $\frac{3}{4}$ 'ü suyla kaplı olmasına rağmen kullanılabilir veya içilebilir su belirli özellikte ve kalitede olmalıdır. Suda ve çevresinde ağır metallerin bulunması büyük sıkıntılar oluşturur. Ağır metallerin düşük derişimlerinde bile maruz kalan organizmalarda zehir birikmektedir.

Adsorpsiyon kirlenmiş suların arıtımı için etkili bir yöntemdir. Adsorpsiyon sürecinin ekonomisi büyük oranda adsorbentlerin maliyetine bağlıdır. Büyük ölçekte aktif karbon kullanımını ekonomik hale getirmek için kullanılmış aktif karbon rejenere edilmeli ve tekrar kullanılmalıdır. Bu çalışmada Cr(VI) adsorplatılmış ticari toz ve granül aktif karbonların elektrokimyasal rejenerasyonu araştırılmıştır. Kullanılmış karbonların rejenerasyonu farklı işlem koşulları altında kesikli elektrokimyasal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Hücre gerilimi, elektrolit derişim, pH ve rejenerasyon süresinin rejenerasyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Rejenerasyon verimi granül aktif karbon için % 70, toz aktif karbon için ise % 65 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal Rejenerasyon; Aktif Karbon; Cr (VI); Adsorpsiyon.

THE REMOVAL OF Cr (VI) BY ADSORPTION METHOD AND ELECTROCHEMICAL REGENERATION OF ACTIVATED CARBON

Öznur SAVLAK

SUMMARY

Water is one of the most important necessities of the world. Need for water is increasing due to increase in population and industrial fields. Although $\frac{3}{4}$ of earth is covered by water, usable or drinkable water should have specific characteristics and quality. Existence of heavy metals in or near water resources cause huge problems. Organisms exposed to heavy metals even in low concentrations gather poison in their bodies.

Adsorption is very effective method for the treatment of contaminated waters. The economics of adsorption process greatly depends on the cost of the adsorbents. Activated carbons are the most commonly used adsorbents. In order to make the use of activated carbons economically feasible on a large scale, the exhausted carbons must be regenerated and reused. In this study, the regeneration of commercially available granular and powder activated carbons contaminated with Cr (VI) were investigated by electrochemical method. The regeneration of spent carbons was conducted in a batch electrochemical reactor under different operating conditions. The effects of operating parameters such as cell voltage, electrolyte concentration and regeneration time on the regeneration efficiency were measured. The regeneration efficiency of granular and powder activated carbons were about 70% and 65%, respectively.

Keywords: Electrochemical Regeneration; Activated Carbon; Cr (VI); Adsorption

TEŞEKKÜR

“ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE Cr(VI) GİDERİMİ VE AKTİF KARBONUN ELEKTROKİMYASAL REJENERASYONU” başlığı altında hazırlanan bu çalışma, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

İlk olarak çalışmam sırasında her konuda ilgisini, bilgisini, yardımlarını ve içtenliğini benden esirgemeyen sevgili danışman hocam Sn. Yrd. Doç. Dr. Belgin KARABACAĞOĞLU’ na, çalışmamın her aşamasında bana yardımcı olan bütün hocalarıma, varlıklarıyla ve sevgileriyle bana güç veren, bugüne kadar emeklerini eksik etmeyen ve maddi manevi yardımlarıyla beni ayakta tutan aileme,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. ATIKSULARDAN KROM GİDERİMİ	3
2.1. Cr(VI) Kirliliği.....	3
2.2. Atıksulardan Krom Giderim Teknolojileri.....	4
3. AKTİF KARBON VE ADSORPSİYON	5
3.1. Aktif Karbon Çeşitleri.....	8
3.2. Aktif Karbon ile Adsorpsiyon.....	9
3.3. Adsorpsiyon Türleri.....	10
3.3.1. Değişim adsorpsiyonu.....	11
3.3.2. Fiziksel adsorpsiyon.....	11
3.3.3. Kimyasal adsorpsiyon.....	12
3.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	12
3.4.1. Adsorbentin yüzey alanı.....	12
3.4.2. Adsorbanın tanecik boyutu ve adsorban miktarı	13
3.4.3. Adsorbanın gözenek boyutu ve adsorbe olan maddenin (adsorbat) molekül büyüklüğü.....	13
3.4.4. Adsorbatın çözünürlüğü.....	13
3.4.5. Adsorpsiyon ortamının pH değeri.....	14

İÇİNDEKİLER (Devam)

3.4.6.	Adsorpsiyon sıcaklığı.....	14
3.4.7.	Karıştırma hızı.....	14
3.5.	Adsorpsiyon ile Krom Giderimi.....	15
3.5.1.	Cr(VI) adsorpsiyon mekanizması.....	15
4.	AKTİF KARBON REJENERASYONU	18
4.1.	Rejenerasyon Yöntemleri.....	22
4.1.1.	Isıl rejenerasyon.....	23
4.1.2.	Buhar rejenerasyonu.....	27
4.1.3.	Asit-baz rejenerasyonu.....	28
4.1.4.	Çözücü rejenerasyonu.....	30
4.1.5.	Biyolojik rejenerasyon.....	31
4.1.6.	Elektrokimyasal rejenerasyon.....	31
5.	DENEYSEL ÇALIŞMA	36
5.1.	Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	36
5.2.	Denge Zamanının Belirlenmesi.....	36
5.3.	Rejenerasyon Deneyleri.....	37
5.4.	Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları.....	37
5.5.	Granül Aktif Karbon için Yapılan Ardışık Rejenerasyon Deneyleri.....	38
5.5.	Cr(VI) Analiz Yöntemi.....	38
6.	DENEY SONUÇLARI	39
6.1.	Kullanılan Aktif Karbonların Yapısal Özellikleri.....	39
6.2.	Kinetik Çalışmalardan Elde Edilen Deney Sonuçları.....	39
6.3.	Granül Aktif Karbon ile Yapılan Rejenerasyon Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar	41

İÇİNDEKİLER (Devam)

6.4.	Toz Aktif Karbon ile Yapılan Rejenerasyon Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar	42
6.5.	Toz Aktif Karbon için İzoterm Deneylerinin Sonuçları	43
6.6.	Granül Aktif Karbon için İzoterm Deneylerinin Sonuçları	44
6.7.	Granül Aktif Karbon için Yapılan Ardışık Rejenerasyon Deneylerinin Sonuçları	46
6.8.	Ham ve Rejenere Edilmiş Aktif Karbonların SEM Görüntüleri	47
7.	DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI	48
7.1.	Kinetik Çalışmalar	48
7.2.	Rejenerasyon Deneyleri	48
	7.2.1. Uygulanan gerilimin etkisi	48
	7.2.2. NaCl derişiminin etkisi	49
	7.2.3. Rejenerasyon süresinin etkisi	51
	7.2.3. Çözelti pH' ının etkisi	52
7.3.	İzoterm Deneyleri	53
7.4.	Ardışık Rejenerasyon Deneyleri	54
7.5.	SEM Görüntüleri	55
7.6.	Sonuç ve Öneriler	55
8.	KAYNAKLAR DİZİNİ	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Sayfa</u>
3.1.	Şematik Olarak Aktif Karbon Modeli	10
4.1.	Adsorbsiyon Sürecinin Tasarımında İzlenecek Yollar.....	21
4.2.	Rejenerasyon Türleri.....	23
4.3.	Isıl Rejenerasyon Sisteminin Akış Şeması	26
4.4.	Çözücü Rejenerasyon Uygulamaları.....	30
4.5.	Aktif Karbonun Elektrokimyasal Rejenerasyonu.....	33
6.1.	Ham toz ve granül aktif karbon için zamanla denge derişiminin değişimi.....	40
6.2.	Ham ve rejenere edilmiş toz aktif karbon için Langmuir izotermi.....	44
6.3.	Ham ve rejenere edilmiş granül aktif karbon için Langmuir izotermi.....	45
6.4.	Toz ve granül aktif karbonların SEM fotoğrafları.....	49
7.1	Uygulanan gerilimin rejenerasyon verimine etkisi.....	49
7.2	Tuz derişiminin rejenerasyon verimine etkisi.....	50
7.3	Rejenerasyon süresinin rejenerasyon verimine etkisi.....	51
7.4	Rejenerasyon çözeltisi pH değerinin rejenerasyon verimine etkisi.....	53
7.5.	Granül aktif karbon için rejenerasyon sayısı ile rejenerasyon veriminin değişimi.....	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Sayfa</u>
4.1.	Bilinen Özel Başarılı Ticari Örnekler.....	28
4.2.	Rejenerasyon Türlerinin Karşılaştırılması.....	34
6.1.	Aktif karbonların yapısal özellikleri.....	39
6.2.	Toz ve granül aktif karbonlar ile yapılan kinetik deneylerin sonuçları.....	40
6.3.	Granül aktif karbon ile yapılan rejenerasyon deneylerinin sonuçları.....	41
6.4.	Toz aktif karbon ile yapılan rejenerasyon deneylerinin sonuçları.....	42
6.5.	Toz aktif karbon için izoterm çalışmaları deney sonuçları.....	43
6.6.	Granül aktif karbon için izoterm çalışmaları deney sonuçları.....	45
6.7.	Granül aktif karbon için ardışık rejenerasyon sonuçları.....	46

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge/Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
C_o (mg/L)	Cr(VI) başlangıç derişimi
C_D (mg/L)	Denge derişimi
d (nm)	Tanecik çapı
D_p (Å ^o)	Ortalama gözenek çapı
I (A)	Akım şiddeti
m (g)	Aktif karbonun kütlesi
q_D (mg/g)	Denge adsorpsiyon kapasitesi
q_h (mg/g)	Ham aktif karbon için Langmuir denkleminde hesaplanan en yüksek adsorpsiyon kapasitesi
q_r (mg/g)	Rejenere edilmiş aktif karbon için Langmuir denkleminde hesaplanan en yüksek adsorpsiyon kapasitesi
RV (%)	Rejenerasyon verimi
S_{BET} (m ² /g)	Brunauer-Emmet-Teller izotermine göre hesaplanan yüzey alanı
SEM	Scanning Electron Microscopy
V_{Mikro} (cm ³ /g)	Mikro gözenek hacmi
V_{toplam} (cm ³ /g)	Toplam gözenek hacmi
V (V)	Hücreye uygulanan gerilim
t (dk)	Rejenerasyon süresi

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Çoğu endüstriyel süreç ciddi çevresel problemlere neden olan ağır metaller gibi kirleticileri içeren atık akımları üretmektedir. Özellikle yüzey işleme ve kaplama endüstrilerinin atıkları izin verilebilir seviyelerin üstünde metal iyonu derişimine sahiptir. Bu nedenle atık suların zehirli etkiye sahip ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması su kirliliği alanındaki çevresel problemlerin başında gelmektedir. Ağır metal içeren endüstriyel atık suların yüksek zehirliliği nedeniyle boşaltım sınır değerleri oldukça düşüktür ve çevreye verilmeden önce arıtılması gerekmektedir.

Krom kaplama, deri tabaklama, ahşap koruyucu imali, paslanmaz çelik üretimi gibi endüstrilerden açığa çıkan atıksularda krom +6 ve +3 değerlikli olarak bulunabilmektedir. Cr (VI)'nın çevreye verilmesi ciddi sağlık sorunlarına neden olabilmektedir. Bu nedenle özellikle Cr(VI) içeren atıksuların arıtımı ile ilgili farklı yöntemler geliştirilmiştir. En fazla uygulanan yöntem, Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi ve ortam pH'ının yükseltilerek Cr(OH)₃ şeklinde çöktürülmesidir. Ancak bu yöntemde oluşan çamur önemli bir ikincil atık oluşturmaktadır. Bunların dışında iyon değişimi, elektrokoagülasyon, membran teknikleri ve adsorpsiyon gibi yöntemler uygulanabilmektedir. Bu yöntemlerin içinde adsorpsiyon uygulama kolaylığı ve ekonomikliğı açısından dikkat çekmektedir (Baran,et al., 2006; Aksu, et al., 2002).

Adsorpsiyon sürecinin ekonomik olarak uygulanabilirliğı için ya ucuz adsorbanların kullanımı ya da kullanılan adsorbanın rejenerasyonu gereklidir. Çünkü kullanılmış aktif karbonun kendisi de zehirli atık sayılacağından adsorpsiyon sonucunda ikincil bir atık oluşur. Bundan dolayı aktif karbon süreçlerinin yaygın kullanımı için başarılı rejenerasyon işlemleri gereklidir. Rejenerasyonun birinci amacı kullanılmış adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini yeniden düzenlemek ve

ikinci amacı adsorblanan fazda değerli bileşenler varsa onların geri kazanılmasıdır. Aktif karbonların rejenerasyonu için uygulanan farklı rejenerasyon teknikleri vardır. Bu tekniklerin içerisinde yer alan elektrokimyasal rejenerasyon ısı rejenerasyon kadar yaygın olmamasına karşın önemli üstünlüklere sahiptir. İşlem oda sıcaklığında gerçekleştirilir. Isıl rejenerasyonda olduğu gibi karbon kayıplarına yol açmaz. Uygun koşullarda yüksek rejenerasyon verimi sağlandığında ekonomik bir süreçtir. En önemli üstünlüğü ise adsorplanan maddenin geri kazanılabilmesi veya elektrokimyasal tepkimelerle bu maddelerin zararsız hale getirilebilmesidir (Garcia-Oton, et al., 2005,).

Cr(VI)'nın adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde ticari aktif karbonların yanında ucuz adsorban olarak Hindistan cevizi kabuğu, fındık kabuğu, pirinç kabuğu gibi tarımsal artıklardan üretilmiş aktif karbonların kullanımı araştırılmıştır (Mohan and Pittman, 2006). Özellikle ticari aktif karbonların kullanılması durumunda rejenerasyon işlemi yapılması sürecin ekonomikliğini önemli ölçüde etkilemektedir.

Çalışmanın amacı; ticari granül ve toz aktif karbon kullanılarak Cr(VI) iyonunun çözeltilerden adsorpsiyon ile giderimi ve Cr(VI) iyonu ile doyurulmuş aktif karbonun elektrokimyasal yöntemle rejenere edilmesidir. Ayrıca uygulanan gerilim, elektrolit derişimi, rejenerasyon süresi ve pH gibi değişkenlerin rejenerasyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

BÖLÜM 2

ATIKSULARDAN KROM GİDERİMİ

Krom +2, +3 ve +6 değerliklerine sahiptir. Cr^{2+} kararsızdır. Sıvı sistemlerde krom, Cr^{3+} iyonları ve Cr(VI) olarak bulunur. Endüstriyel atıksularda krom, öncelikle kromat ve dikromat gibi (+6) halinde bulunur. Krom (III) güçlü asit olarak sınıflandırılmaktadır. Cr (VI) bileşikleri suda çok çözünmesinden ve değişkenliğinden dolayı Cr (III)'ten daha toksiktir. Cr (VI) aerobik şartlar altında kolayca Cr (III) haline indirgenir (Baran,et al., 2006; Aksu, et al., 2002; Özkan, 2003).

Tekstil, deri tabaklanması, metal kaplama gibi modern endüstrilerde ağır metaller geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bunlar ya arıtılıp yüzey sularına boşaltılır ya da atık çamur olarak depolama alanlarına bırakılır. Bilindiği gibi krom güçlü bir oksitleyici, hastalık ve kanser yapıcıdır. Zehirli olmasından dolayı deşarj seviyeleri zorunlu olarak azaltılmakta, geri dönüşümü ve yeniden kullanımı teşvik edilmektedir. Ağır metal uzaklaştırmasında kullanılan teknik genellikle kimyasal çöktürmedir (%75), ancak bu metot önemli miktarda çamur oluşumuna ve en önemlisi uzun dönemli çevre sorunlarına neden olmaktadır (Karthikeyan, et al., 2005).

2.1. Cr (VI) Kirliliği

Krom bileşikleri, korozyonu önlemek amacıyla soğutma sularına eklenir. Mürekkep, endüstriyel boyalar ve boya pigmentlerinde kullanıldığı gibi krom tabaklama (dağlama), alüminyum anotlarda ve diğer metal biçimlendirmelerinde, kaplama ve elektroliz uygulamalarında da kullanılmaktadır. Ayrıca ahşap koruma uygulamalarında kullanılan yanmayı önleyici kimyasallarda kromat içerir (Özkan, 2003). Metal parçalarını krom kaplama işlemlerinde en çok kullanan otomobil fabrikalarıdır. Atık kromun en büyük kaynağı genellikle kromik asit banyoları ve

metal kaplama uygulamalarında kullanan durulama sularıdır. Soğutma sistemlerinde kromatların kullanımı oldukça yaygındır ve soğutma sistemlerinden gelen, krom içeren atıksular önem teşkil etmektedir.

Cr(VI) en önemli inorganik kirleticilerden biridir. Cr(VI) ile her türlü temas zararlıdır. Ağız yoluyla temasta bulantı, ishal, karaciğer ve böbrek hasarları, deri hastalıkları, iç kanama ve solunum problemleri ortaya çıkabilir. Cr(VI) solunak zehirlenmeye, solunum yollarının tahrişine, solunum hassasiyetine ve yetmezliğine, astıma neden olur. Deri teması zehirlenmelere, ciddi yanıklara ve yaraların geç iyileşmesine neden olur. Gözle temasında kalıcı hasarlar oluşabilir (Mohan and Pittman, 2006).

2.2 Atıksulardan Krom Giderim Teknolojileri

Sudan ve atıksudan krom uzaklaştırmak için kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran ayırımı, ultrafiltrasyon, yüzdürme, elektrokoagülasyon, çözücü özütleme, çökeltme, çöktürme, elektrokimyasal çöktürme, indirgeme, ters ozmoz, diyaliz, elektrodializ, adsorpsiyon, filtrasyon, buharlaştırma gibi birçok arıtım teknolojisi geliştirilmiştir. En sık kullanılan kullanılan yöntem hidrojen bisülfid veya demir eşliğinde düşük pH değerinde Cr(VI) ' yı Cr(III) ' e indirgeme ve bunu takiben ortam pH' ının kireç gibi maddelerle artırılarak Cr(OH)₃ halinde çöktürme basamaklarını içeren kimyasal çöktürme işlemidir. Çöktürmenin dezavantajı çamur oluşumudur. İyon değişimi daha iyi bir yöntem olarak düşünülür ancak yüksek uygulama maliyeti nedeniyle ekonomik bir alternatif değildir. Ayrıca bu yöntemlerin çoğu yüksek krom derişimlerine sahip atıksular için daha etkilidir (Mohan and Pittman, 2006). Son yıllarda elektrokimyasal ve aktif karbon adsorpsiyon teknikleri gibi yöntemlerin uygulamalarına ilgi artmaktadır (Özkan, 2003).

BÖLÜM 3

AKTİF KARBON VE ADSORPSİYON

Aktif karbon çok çeşitli büyüklüklerde gözeneği, görünür çatlakları ve çok çeşitli moleküler boyutları olan düzensiz ve şekilsiz bir yapıya sahip grafitir. Aktif karbon hindistan cevizi kabuğu, linyit, mangal kömürü, petrol koku, turba, talaş, pirinç kabukları, şeftali çekirdeği, balık, gübre atığı ve atık araba lastiğinden üretilir. Odun (130.000 ton/yıl), kömür (100.000 ton/yıl), linyit (50.000 ton/yıl), Hindistan cevizi kabuğu (35.000 ton/yıl) ve çekirdek (35.000 ton/yıl) en çok kullanılan aktif karbon hammaddeleridir (Mohan and Pittman, 2006).

Aktif karbon endüstride çok yaygın olarak kullanılan adsorbentlerden biridir. Aktif karbon kullanımı renk giderimi, hava kirliliğini arıtma, çözelti geri kazanımı, metal madeni uygulamaları ve atık arıtımı gibi birçok alanda düşünülebilir. İçme suyu standartlarında EU standardı sulardaki kirlilik sınırlarına kesin şartlar koyar. Birçok su otoritesi aktif karbonu kimyasal arıtım prosesinin bir parçası olarak kullanır. Toz aktif karbon ve granül aktif karbon tat, koku ve rengi düzenlemek için kullanılmaktadır (Fischer, 2001).

Aktif karbon geniş oranda içme suyu saflaştırmada, lağım sularının üçüncü arıtımında ve genel olarak süreç akımından kirleticileri uzaklaştırmada kullanılır. Günümüzde gaz akımlarından kirleticilerin uzaklaştırılmasında da uygulanmaktadır (Garcia-Oton, et al., 2005).

Adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır. Tanımda kullanılan ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya bir başka sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilir. Başka bir tanımlama ile adsorpsiyon, yüzeye saldırma kuvvetlerinden dolayı moleküllerin yüzeye yapışması olayıdır. Çözünmüş bir bileşiğin aktif karbon tarafından adsorpsiyonunun üç adımda gerçekleştiği belirtilmektedir;

1. Adsorbanın dış yüzeyine adsorplanan maddenin taşınması,
2. Dış yüzeyde oluşan adsorpsiyonun küçük bir miktarı hariç, karbonun gözeneklerine adsorplanan maddenin difüzyonu,
3. Adsorbanın iç yüzeylerinde çözeltinin adsorpsiyonu.

Yine başka bir kaynakta adsorpsiyon üç temel adımda olduğu belirtilmektedir. Bu adımlar;

- a) Film Difüzyonu: Adsorplanacak olan çözünen moleküller karbon partiküllerinin içine girerek yüzey filmi oluştururlar.
- b) Gözenek Difüzyonu: Karbon gözeneklerinden, adsorpsiyon merkezine çözünen moleküllerin göçünü içerir.
- c) Karbon Yüzeylerine Çözünen Moleküllerin Yapışması: Çözünen molekül, karbon gözenek yüzeyine bağlandığında tutunma meydana gelir.

Su ve atıksu işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı-katı adsorpsiyonu olup, suda çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetlerine bağlıdır. Suyun içinde bulunan polar olmayan çözünmüş moleküller adsorbent-sıvı arasındaki ara yüzeylere doğru hareket eder. Bunun sonucu çözücünün yüzey gerilimi azalır ve adsorbent yüzeyi ıslanır. Kirletici bileşiklerin, sulu çözeltilerden katı adsorbentler tarafından adsorpsiyon hızı artırım proses verimi açısından önemli bir faktördür.

Adsorbatın bir fazdan diğer fazın yüzeyinde birikecek şekilde hareketi, yüzey gerilimi adsorpsiyon arasındaki ilişkinin önemini ortaya koyar. Yüzey reaksiyonları faz veya sınır enerjisi olarak ortaya çıkar ve adsorpsiyonda değişime neden olacak şekilde etkilidir. Yüzeysel olaylarda sistemin özelliği yüzeye ve sınırlara bağlıdır. Adsorpsiyon kimyasal etkileşim sonucu yüksek sıcaklıklarda oluşur, bağlar arası enerji ve bağların kuvveti yüksektir. Kimyasal adsorpsiyonda parçacıklar bağlar vasıtasıyla yerleşirler, fiziksel adsorpsiyonda ise bağ oluşumu

olmaz, çekim kuvveti etkilidir. Fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona göre daha zayıftır.

Adsorbatın, çözelti hacminden adsorbent partikülünü çevreleyen su tabakasının sınırına doğru taşınımı söz konusudur. Bu taşınım, eğer adsorbent durağan haldeki su içerisinde sediment (çökelti) halinde bulunuyorsa difüzyonla ya da ortamda türbülans varsa türbülansla gerçekleşir.

Moleküllerin adsorpsiyonu film difüzyonuyla taşınabilir. Adsorbent, adsorbenti çevreleyen suyun durağan sınır tabakası boyunca (hidrodinamik sınır tabakası), su geçişi esnasında moleküler difüzyonla taşınacaktır. Bu adım için gereken süreyi parçacık üzerinden geçen debi belirler, debinin yüksek olması taşınım süresini kısaltır. Kirletici moleküllerin adsorbent gözeneğine geçişi ise adsorbent hidrodinamik sınır tabakasına geçtikten sonra adsorpsiyona elverişli adsorbent gözeneklerine geçer. Çözelti boyunca moleküler difüzyonla partiküller arası geçiş olur (gözenek difüzyonu) veya adsorpsiyon olduktan sonra adsorbe edici yüzey alanı boyunca yüzey difüzyonu olur.

Adsorpsiyonda; geçiş mekanizması tamamlandıktan sonra adsorbent ve adsorbat arasında adsorpsiyon bağı oluşur. Bu adım fiziksel adsorpsiyonda son derece hızlıdır. Eğer adsorpsiyon, molekülün yapısını değiştirecek bir kimyasal reaksiyonla beraber geliyorsa, kimyasal reaksiyonun hızı difüzyon hızından küçük olacağından, giderim hızını kimyasal reaksiyon kontrol edecektir.

Adsorpsiyon kinetiklerinde taşınımı, dolayısıyla giderim oranını kontrol edecek olan adım en yavaş adımdır. Türbülans akımında giderim hızı çoğu zaman film difüzyonu ve por difüzyonu ile kontrol edilmektedir. İlk aşamada film difüzyonu hızı sınırlamakta olup, adsorbentin gözenekleri içerisinde birikmektedir. Sonuçta gözenek difüzyonu hızı kontrol edecektir.

3.1. Aktif Karbon Çeşitleri

Atık su işlemleri için günümüzde kullanılan en iyi aktif karbonlar çeşitli kömürlerden ve doğal malzemelerden elde edilir. Bunlar; taş kömürü, mangal kömürü, turba, linyit, odun, kemik, Hindistan cevizi, fındık ve pirinç kabuğu, meyve çekirdekleri ve yağ ürünleridir. Bu materyallerden elde edilen aktif karbonlar genellikle sert ve yoğundur. Suda bozunmadan uzun süre kullanılabilirler. Aktif karbonlar değişik özelliklere sahip şekillerde üretilebilirler. Bunlar;

1. Toz halindeki aktif karbonlar,
2. Granül halindeki aktif karbonlar,
3. Pelet halindeki aktif karbonlar

Çok çeşitli hammaddelerden aktif karbon üretilebilirse de çok farklı üretim yöntemleri ile de çok farklı aktif karbon tipleri üretilebilir. Bu farklılıklar temelde pelet, granül ve toz şeklinde olmakla beraber aynı hammaddeden ve aynı fiziksel görünümde de olsa kullanım yeri olarak farklı sahalara hitap edebilir.

Karbonun kimyasal aktivasyonu sonucu genellikle toz haldeki aktif karbonlar elde edilirler. Bu karbonlar, günümüzde atık suların temizlenmesi işlemlerinde en çok kullanılan aktif karbonlardır. Fiziksel aktivasyon ile yapılan granüle ürünler ve peletler daha ziyade gazların saflaştırılmasında kullanılırlar. Ancak granüle haldeki aktif karbonların da atık su işleme sistemlerinde oldukça iyi sonuçlar verdiği belirtilmektedir. Granüle ve toz haldeki aktif karbonlar organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında mükemmel sonuçlar vermektedir. Bu aktif karbonlar biyolojik olarak işlem görmüş atık suları ve organik kaynaklı endüstriyel atıklar içeren atık suları temizlemek için de yıllardır kullanılmaktadır.

3.2. Aktif Karbon İle Adsorpsiyon

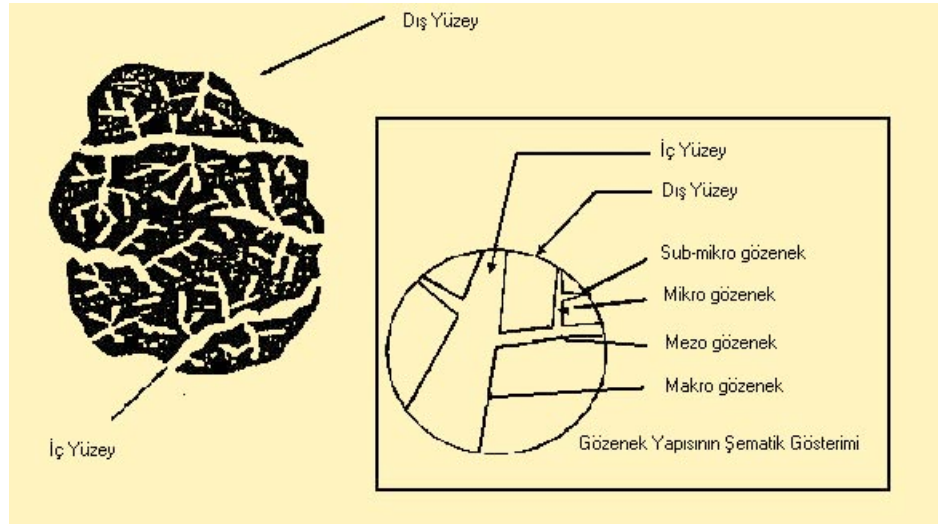
Adsorpsiyonda spesifik yüzey alanı ve adsorplama kapasitesi çok önemlidir. Aktif karbonun adsorplama özellikleri yüzey alanına, mikrogözenek yapısına ve yüzey gruplarının dağılımına bağlıdır.

Adsorpsiyonda, bir atıksu arıtım sürecinde adsorban seçimi çok önemlidir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbanlar seçilirken yüzey alanının büyüklüğü, basınca dayanıklılık, yeniden kullanılabilir olması, ekonomik olması ve üretim için kullanılan hammaddelerin miktarı göz önüne alınmalıdır. Aktif karbon kabuklar (fındık, ceviz gibi), kömür, petrol ve bitki gibi diğer materyallerden granül ve toz şeklinde üretilebilir. Yüzey alanı arttırıldığında, taneciklerin çapı küçüldüğünde yani toz şeklinde kullanılması halinde geri kazanılması zordur. Bundan dolayı endüstriyel uygulamalarda özellikle adsorpsiyon yataklarında granül şekilde kullanımı daha uygundur. Granül haldeki aktif karbonun rejenerasyonu daha kolaydır.

Adsorpsiyon için gözenek yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü, karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyüktür. Aktif karbonun gözenek türleri IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) sınıflandırmasına göre gözeneklerin yapıçapı veya çapına göre dört grup altında toplanmıştır:

1. Makro gözenekler ($r > 25$ nm)
2. Mezo gözenekler (1 nm $< r < 25$ nm)
3. Mikro gözenekler ($0,4$ nm $< r < 1$ nm)
4. Submikro gözenekler ($r < 0,4$ nm) olarak sınıflandırılabilirler (Şekil 3.1).

Bir aktif karbona ait yapısal özellikler verilirken yüzey alanının yanında çoğunlukla gözenek boyut dağılımları da verilmektedir. Çünkü adsorpsiyon verimi yüzey alanı kadar aktif karbonun gözenek yapısına da bağlıdır.



Şekil 3.1: Şematik olarak aktif karbon modeli

Adsorpsiyon ve desorpsiyon için önemli olan aktif karbon gözenek sistemi, Şekil 3.1.' de şematik olarak gösterilmiştir. Mikro gözenekler iç yüzeyin önemli bir kısmını teşkil ederler (~%95). Makro gözenekler ise adsorpsiyon için nispeten önemli olmamakla birlikte, ancak mikro gözeneklere doğru yayılmanın hızlı olması için iletici olarak gereklidirler. Makro gözenekler molekülün aktif karbon içerisine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgelere doğru taşınmasını sağlarken mikro gözenekler ise adsorpsiyon olayı için kullanılırlar.

3.3. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon türleri genel olarak değişim adsorpsiyonu, fiziksel ve kimyasal olmak üzere üç ana grupta toplanabilir. Değişim adsorpsiyonuna elektriksel çekim kuvvetleri yol açar ve iyon değişimi olayı buna örnek olarak verilebilir. Fiziksel adsorpsiyon Van Der Waals kuvvetlerinin etkisiyle oluşur. Kimyasal adsorpsiyonda ise madde ve adsorban arasında kimyasal bağlar meydana gelir. Bir madde adsorban yüzeyine kimyasal olarak bağlanmışsa böyle bir adsorbanın rejenere edilmesi oldukça güçtür (Özkan, 2003).

3.3.1. Değişim adsorpsiyonu

Aktif karbon üzerine adsorpsiyon elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi ile gerçekleşiyorsa buna değişim adsorpsiyonu adı verilir. Ayrıca negatif yüklü karbon partikülleri ile pozitif yüklü adsorplanan moleküller veya iyonlar arasındaki elektriksel çekim yayınma sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır.

Değişim adsorpsiyonu, adsorpsiyonun birinci tipi olan iyon değişimine dayanan adsorpsiyondur. Değişim adsorpsiyonu adından da anlaşılacağı gibi, bir maddenin iyonlarının yüzeydeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekimi sonucu yüzeyde birikmesidir. Aynı derişimdeki iki potansiyel iyonik adsorbat için iyonun yükü değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. Bundan dolayı, bir ve üç değerlikli iyonların bulunduğu bir ortamda, üç değerlikli olan iyon adsorban yüzeyine doğru daha kuvvetli bir şekilde çekilecektir (Özkan, 2003).

3.3.2. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van Der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıftırlar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonla adsorban yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır. Fiziksel adsorpsiyonda denge çok kolay kurulur. Su ve atıksulardaki birçok kirleticilerin ve gazların aktif karbon üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur.

3.3.3. Kimyasal adsorpsiyon

Yüzey moleküllerinin değerlik kuvvetleri nedeniyle yüzey üzerinde adsorplanan maddenin monomoleküler tabakası ile bir kimyasal bağın oluşmasından kaynaklanır. Adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir ve termodinamik anlamda tersinir değildir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir.

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorban ve adsorbat arasında gerçekleşen kimyasal bağ genellikle kovalent bağdır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durur. Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleştirilir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir. Fakat yüksek sıcaklıklara ısıtma ile molekül ayrılması sağlanır.

3.4. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; yüzey alanı, adsorbanın yapısı ve parçacık boyutu, karıştırma hızı, adsorbanın çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, ortamın pH değeri ve sıcaklıktır (Özkan, 2003).

3.4.1. Adsorbanın yüzey alanı

Aktif karbonun yüzey alanı (m^2/g) ifade edilir. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin yüzey alanının yaklaşık $1000 m^2/g$ olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür. Ancak yüzey alanının yanında aktif karbonun gözenek boyut dağılımı ve yüzey grupları da adsorpsiyon verimini önemli ölçüde etkilemektedir.

3.4.2. Adsorbannın tanecik boyutu ve adsorban miktarı

Adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artmakta ve sabit boyuttaki adsorbanlar için belli bir aralıkta adsorban miktarı ile hemen hemen doğrusal olarak artmaktadır. Atıksu arıtımında kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon hızı granül aktif karbonların adsorpsiyon hızından daha büyüktür.

3.4.3. Adsorbannın gözenek boyutu ve adsorbe olan maddenin (adsorbat) molekül büyüklüğü

Adsorpsiyon olayında adsorbat molekülleri aktif karbonun gözeneklerine girdiği için, moleküler boyut adsorpsiyonda önemli bir rol oynar. Aktif karbon gibi gözenekli yapıdaki malzemelerde mikro ($d < 2\text{nm}$), mezo ($2 < d < 50\text{ nm}$) ve makro ($d > 50\text{ nm}$) olmak üzere farklı çaplara sahip gözenekler vardır ve genellikle aktif karbonun gramı başına m^3 cinsinden hacimce verilir. Mikrogözenekler küçük moleküllerin kolay adsorbe edilmesi için elverişlidir. Adsorbanda makrogözeneklerin geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için daha elverişli bir durumdur. Geniş boyutlu olarak nitelendirilen orta büyüklükteki mezogözeneklerin adsorbatın küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı kabul edilmektedir.

3.4.4. Adsorbatın çözünürlüğü

Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat- çözeltili arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı o kadar düşüktür. Su ve atıksulardaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortamda bulunmakta veya bulunma potansiyeline sahiptirler. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyon minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem

taşımaktadır. Adsorbatın polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel bir kural, polar bir madde daha polar olan fazı tercihi şeklinde açıklanır. Diğer bir ifade ile, polar olan bir madde polar bir adsorbent tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinde daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler. Bu yüzden çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar. Bununla birlikte az çözünen bir bileşikte, kolay kolay adsorbe olamazlar. Ancak çok kolay çözünen bileşiklerde bazen kolaylıkla adsorbe olabilirler.

3.4.5. Adsorpsiyon ortamının pH değeri

Çözeltiden adsorpsiyonda en önemli değişkenlerden biride çözeltinin pH değeridir. Çoğu kirletici sadece belirli pH aralığında yeterli derecede adsorplanabilmektedir. Ayrıca ortamda bulunan hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının adsorban tarafından kuvvetli bir şekilde adsorplanmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu azalabilmektedir. Genel olarak anyonik türlerin ve organik kirleticilerin adsorpsiyonu düşük pH değerlerinde, kationik türlerin adsorpsiyonu ise yüksek pH değerlerinde yüksek verimle gerçekleşmektedir.

3.4.6. Adsorpsiyon sıcaklığı

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık adsorpsiyon türünü karakterize eden önemli bir ölçüt olup esas olarak adsorpsiyon hızı üzerine etkilidir. Adsorpsiyon işlemi ekzotermik olduğunda sıcaklığın artması ile adsorpsiyon oranı azalmaktadır.

3.4.7. Karıştırma hızı

Adsorpsiyon işlemi bir denge süreci olduğundan karıştırma yapılması adsorpsiyon hızını artırmaktadır. Bu nedenle kolon adsorpsiyonu dışında kesikli adsorpsiyon işlemlerinde karıştırma mutlaka yapılır.

3.5. Adsorpsiyon İle Krom Giderimi

Atıksulardan krom giderilmesinde son yıllarda yaygın olarak araştırılan yöntemlerden biride adsorpsiyondur. Adsorpsiyon yöntemiyle krom gideriminde fındık kabuğu, badem kabuğu, pirinç kabuğu, meyve çekirdekleri gibi tarımsal artıklar ve endüstriyel atıkların kullanılmasına yönelik çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bu çalışmaların bir kısmı bu artıkların doğrudan kullanımına yöneliktir. Ancak adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için son yıllarda yapılan çalışmalarda bu gibi atıklardan çeşitli aktivasyon yöntemleri kullanılarak aktif karbon üretimi ve kullanımı araştırılmıştır. Çalışmaların bazılarında ise ticari aktif karbonlar asit veya bazlar ile yeniden yapılandırılarak adsorpsiyon verimi incelenmiştir (Mohan and Pittman, 2006).

3.5.1. Cr (VI) adsorpsiyon mekanizması

Aktif karbon üzerine Cr(VI)'nın adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşir:

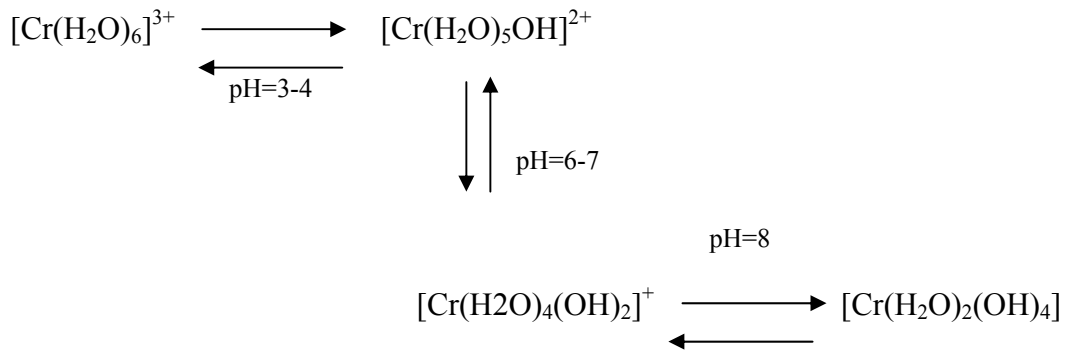
- Cr(VI) adsorbanın iç kısımlarındaki yüzeylerde adsorplanarak uzaklaştırılır.
- Cr(VI) Cr(III)'e indirgenir ve Cr(III) karbonun dış yüzeyinde adsorplanır.

Cr(VI) ve Cr(III) adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen temel değişkenler pH, karıştırma hızı, karbon/adsorban dozu, toplam krom derişimi, sıcaklık, tanecik büyüklüğü ve adsorban tipidir (Mohan and Pittman, 2006).

Cr(VI) ve Cr(III)'ün adsorpsiyonu dört ardışık basamaktan oluşur:

- i. Yığın çözeltiye taşınım
- ii. Adsorban taneciklerini çevreleyen sıvı filmi boyunca yayınma (film yayınması)
- iii. Adsorbanın gözeneklerine adsorbatın taşınması (tanecik içi yayınma)
- iv. Partikül içinde ve dış yüzeyde sorpsiyon ve desorpsiyon

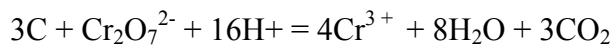
Krom adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalarda sulu çözeltilerde $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ gibi krom iyonlarının varlığı saptanmıştır. Böyle kompleks su moleküllerinin etrafındaki krom iyonları, çözeltinin pH'ına bağlı olarak hidroksil iyonları ile yer değiştirmektedir (Mohan and Pittman, 2006).



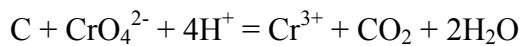
Böylece asidik karbon-oksijen yüzey gruplarının yüzey miktarlarındaki değişimin bir sonucu olarak çözelti pH'ındaki bir değişim krom iyonlarının üzerindeki pozitif yükün büyüklüğünü değiştirecektir (Özkan, 2003).

Ayrıca turba ile yapılan başka bir çalışmanın neticesinde;

Düşük pH değerlerinde:

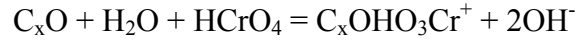


Orta pH değerlerinde:

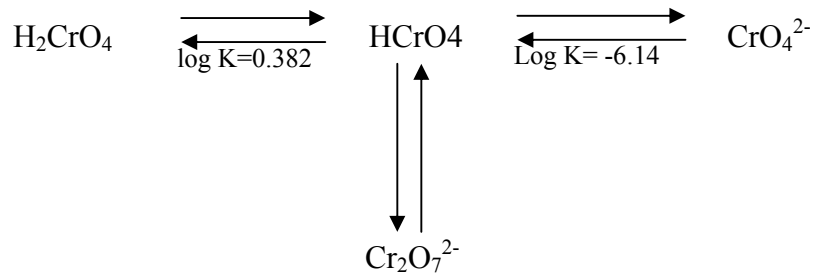


C, turbada bulunan karbondur (organik madde). Böylece çok düşük pH seviyelerinde daha çok krom (VI) iyonu, krom (III) iyonuna indirgenebilmektedir. Her iki reaksiyonda çözelti pH'ındaki bir artışın hidrojen iyonları gibi iyonların giderildiğini kanıtlar (Özkan, 2003).

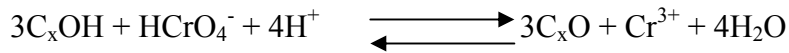
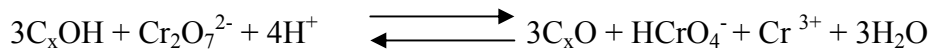
Bu nedenle bikromat iyonlarının adsorpsiyonu, hidroksil iyonları ile bir değişim reaksiyonu içerisinde girer ki; bu da aşağıdaki gibidir.



Fındık kabukları üzerine yapılan bir diğer krom (VI) adsorpsiyon çalışmasında (Özkan, 2003).yapılan deneyler sonucu çözeltideki Cr(VI) türlerinin pH'a bağlı olarak sıralaması aşağıdaki denklikte verilmektedir.



Bu nedenle pH 3'ün altındaki değerlerde kromat ve dikromat iyon türleri daha baskın gelmektedir. Bir indirgenme olduğunda bu türler hızla aşağıdaki gibi dönüşmektedirler.



BÖLÜM 4

AKTİF KARBON REJENERASYONU

Düşük derişimli toksik organik maddeleri sudan azaltmada uygulanan temel teknolojilerden biri, toz veya granül aktif karbonla adsorpsiyondur. Aktif karbon adsorpsiyonu biyolojik işlemlerin yerini alabilir ve sudan biyorefrakter organiklerin tutulmasında etkili olabilir. Doymuş aktif karbon tekrar kullanılmadan önce rejenere edilebilir. Fakat kullanılmış aktif karbonun kendisi de zehirli atık olarak sayılacağından özel işlem gerektirir. Bundan dolayı aktif karbon süreçlerinin yaygın kullanımı için başarılı rejenerasyon işlemleri gereklidir (Sheintuch and Matatov-Meytal, 1999).

Adsorpsiyon sürecini geri dönüşümlü kullanmak için adsorbanın rejenerasyonu ve tekrar aktifleştirilmesi gereklidir. Rejenerasyonun birinci amacı kullanılmış adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini yeniden düzenlemek ve ikinci amacı adsorblanan fazda değerli bileşenler varsa onların geri kazanılmasıdır.

Adsorpsiyon işlemleri adsorpsiyon ve rejenerasyon birleşiminden oluşan bir süreç olduğundan rejenerasyon verimi ve maliyeti adsorpsiyon süresinin tüm olabilirliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Suzuki, 1990).

İlk ticari boyutlu granül aktif karbon rejenerasyonu 1828 yılında gerçekleşmiştir. Hayvan kemiklerinden yapılmış kullanılmış aktif karbon şeker fabrikasında yakılarak rejenere edilmiştir. Modern anlayışta rejenerasyon daha fazla karbon kaybını önleyerek ve aktif karbonun yüzeyi değişmeksizin adsorpsiyon kapasitesinin yenilenmesine yardımcı olur. Yıllardan beri çeşitli rejenerasyon teknikleri ileri sürülmekte, değerlendirilmekte ve uygulanmaktadır. Bu metotlar ya desorpsiyona ya da ısı, kimyasal, elektrokimyasal veya biyolojik süreçlere dayanmaktadır (Sheintuch and Matatov-Meytal, 1999).

Yerinde yapılmayan rejenerasyon süreci birkaç aşamadan oluşur. İlk olarak aktif karbon kolondan boşaltılır. Sonra doymuş karbon ısıtılarak rejenerasyon ünitesine alınır. Burada 1000 °C' ye kadar ısıtılarak yeniden aktif hale getirilir. Kolonun işleminden geçmiş karbonla tekrar doldurulması sonucunda süreç tamamlanır.

Yerinde rejenerasyonda karbon kolonun içinde kalır. Süreç iki döngüyle gerçekleşir. Adsorpsiyon döngüsünde kirleticiler sudan uzaklaştırılır. Bunun devamında desorpsiyon döngüsüyle kolon rejenere edilir. Adsorplanan moleküllerin desorpsiyonu süreç şartlarının değiştirilmesiyle sağlanır. Örneğin, sıcaklığı arttırmak ya da basıncı düşürmek adsorpsiyon dengesini desorpsiyona doğru kaydırır. Desorbe edilmiş kirleticiler yıkama suyunda toplanır. Sonuç olarak atık çok daha küçük hacimde toplanmış olur. Atık deşarj maliyetleri ne de olsa çözülmüş kirletici derişimine değil hacme bağlıdır.

Kullanılmış aktif karbonun yerinde rejenerasyonu için uygun olan beş süreç vardır.

1. Duran akışla ya da düşük basınçlı akışla desorpsiyon
2. Yüksek ısıda desorpsiyon
3. Adsorbat ve adsorban arasındaki benzerliklerin değiştirilmesiyle desorpsiyon
4. Çözücü özütleme ile desorpsiyon
5. Ayırıştırma ile adsorbatın uzaklaştırılması

1. ve 2. metot sadece gaz fazındaki uygulamalarda kullanılır. Diğer üç metot sıvılarda uygulanabilir. Örneğin; adsorbe edilmiş organik asitler alkali çözelti kullanılarak uzaklaştırılabilir (metot 3). Adsorbe edilmiş hidrofobik moleküller bir organik çözücüyle özütlenebilir (metot 4). Eğer adsorbe edilmiş moleküller daha küçük ya da daha az zararlı moleküllere dönüştürülürse desorpsiyon kolaylaşır (metot 5). Tüm metotlar adsorpsiyon dengesini değiştirecek kadar etkili olmadığından, adsorpsiyon kapasitesinin sadece bir kısmını yenileyebilir. Çok bileşenli sistemler için rejenerasyon performansı azalır.

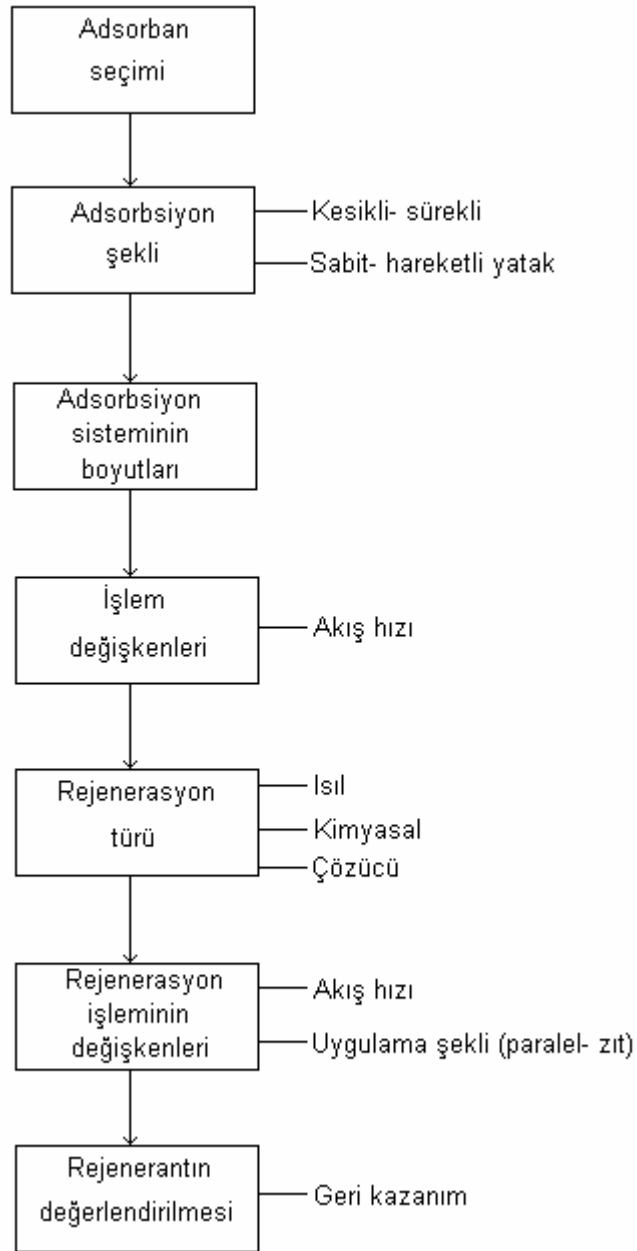
Ekonomik adsorpsiyon sisteminin başarısı genellikle adsorban maddenin rejenere edilebilirliğine bağlıdır. Uzun süren adsorpsiyon işlemleri veya besleme derişiminin düşük olması durumunda adsorban yatağının birkaç kez kullanılması dışında adsorbanın güvenli uzaklaştırılması ana sorundur. Eğer çok büyük miktarlarda adsorban kullanılmışsa rejenerasyon ve geri kullanım gereklidir (Slejko, 1985).

Adsorplanmış çözünenin adsorbandan ayrılması veya rejenerasyonunda genel olarak iki yöntem kullanılır. İlk yöntem, adsorpsiyon ortamının fiziksel çalışma koşullarının değiştirilerek adsorban ve çözünenin daha düşük denge etkileşimini sağlamaktır. Bu yöntem adsorban yatağından farklı bir buhar beslemesi geçirerek adsorpsiyon ortamının basıncının düşürülmesiyle yapılabilir. İkinci yöntem adsorpsiyon ortamında kimyasal tepkime ile adsorplanan malzemenin yapısının değiştirilmesi ve böylece sistemden kolaylıkla desorplanması veya ayrılmasının sağlanmasıdır. Bu yöntemde adsorplanan malzemeye tepkimeye girebilecek bir çözelti sisteme beslenir. Kontrollü gaz atmosferinde adsorplanan organik maddelerle istenen kimyasal tepkimelerin sağlanmasıyla yüksek sıcaklıklarda ısıl rejenerasyon yapılır. Çoğu durumda hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonda adsorbanın başarılı bir rejenerasyonu istenir.

Çözünen maddenin adsorbanla fiziksel veya kimyasal bağ oluşturduğu durumlarda bu bağları kırabilecek bir rejenerasyon yöntemi geliştirilmelidir.

İyonik olmayan polimerik reçine adsorbanlar için, reçine yüzeyi ve çözücü arasındaki çekme kuvveti sadece fizikseldir. Bununla beraber aktif karbon adsorbanlar için, adsorbanın kimyasal bağlı oksijen, hidrojen, kükürt, ve metal elementler içermesi nedeniyle durum daha karmaşıktır. Ayrıca yüzey oksitleri, organik karboksil gruplar, aldehitler, aromatik karboksil gruplar aktif karbondaki adsorplanan organik maddelerle kimyasal etkileşimlere girebilir. Aktif karbonu etkili bir şekilde rejenere etmek için bu etkileşimin aşılması gereklidir.

Endüstride kullanılan adsorbanlar için çeşitli rejenerasyon teknikleri vardır. Rejenerasyon şemasının seçimi adsorplanan madde ve adsorbanın kimyasal ve fiziksel karakteristiğine göre yapılır (Slejko, 1985). Şekil 4.1. 'da adsorpsiyon sürecinin tasarımında izlenecek yollar gösterilmiştir.



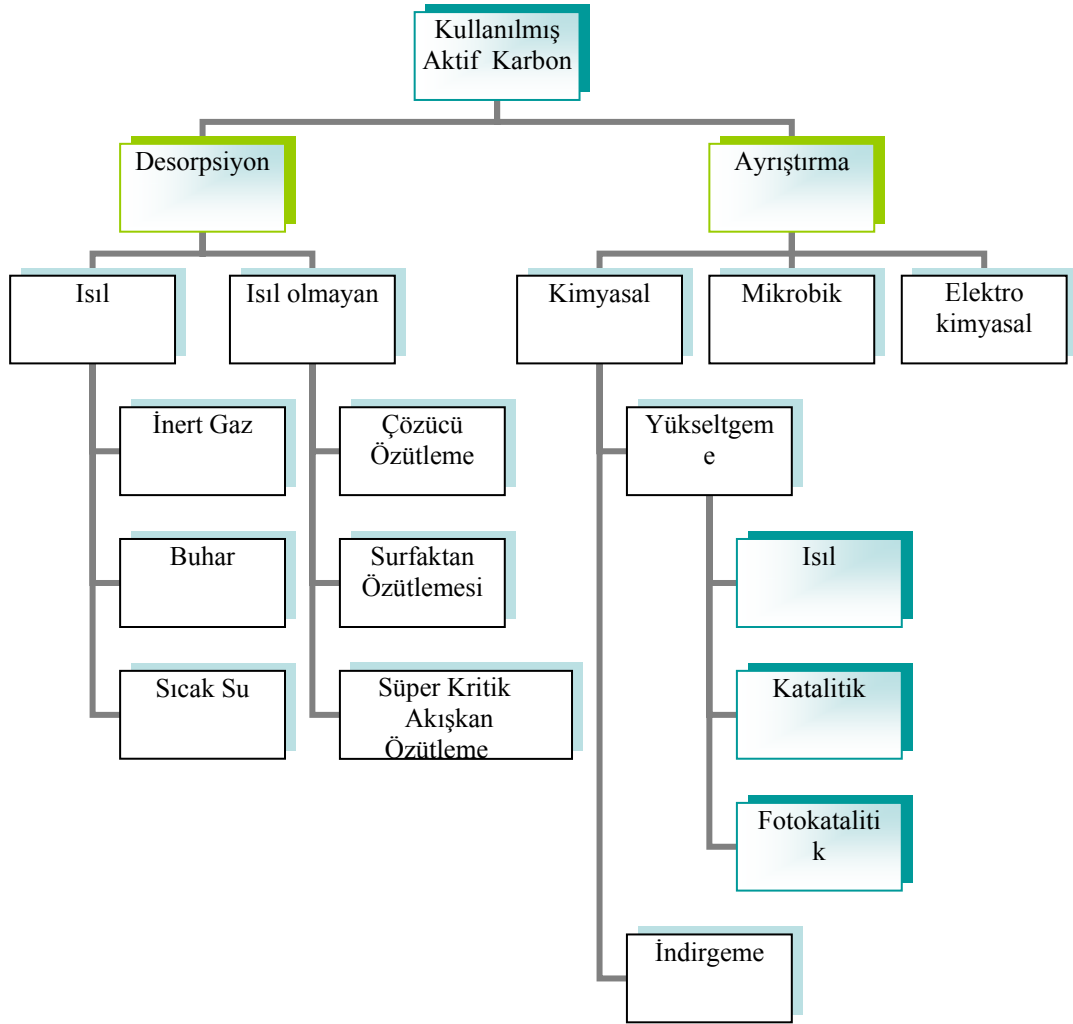
Şekil 4.1: Adsorpsiyon sürecinin tasarımında izlenecek yollar

4.1. Rejenerasyon Yöntemleri

Adsorplanmış maddenin türüne bağlı olarak farklı rejenerasyon teknikleri uygulanabilir.

Aktif karbon üzerine adsorplanmış organik asitlerin desorpsiyonu için daha çok alkali çözeltiler kullanılır. Ayrıca organik maddelerin desorpsiyonu için organik çözücüler kullanılır. Kullanılan çözücü molekülleri adsorplanmış madde ile yer değiştirdiğinden dolayı etkili bir desorpsiyon gerçekleştirilir.

Su arıtımında kullanılan aktif karbon bilinmeyen çok bileşenli organik maddeleri adsorpladığından dolayı, basit adsorpsiyon işlemi adsorpsiyon kapasitesini tamamen düzenlemek için yeterli değildir. Bu durumda yükseltgeyici gazlar veya buhar kullanarak yüksek sıcaklıkta ısıl rejenerasyon yapmak gereklidir. Eğer organik maddeler biyokimyasal olarak parçalanabiliyor veya kimyasal olarak yükseltgenebiliyorsa, su arıtımında kullanılmış aktif karbonun rejenerasyonunda biyokimyasal veya kimyasal yükseltgenme kullanılabilir (Suzuki, 1990). Şekil 4.2'de rejenerasyon türleri gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Rejenerasyon türleri (Sheintuch and Matatov-Meytal, 1999).

4.1.1. Isıl rejenerasyon

Granül aktif karbon rejenerasyonu için çok uygun tekniklerden biridir. Karbonlaşabilen maddelerden kontrollü ısıl piroliz ile aktif karbon elde edildiğinden beri bu rejenerasyon süreci oldukça yaygınlaşmıştır.

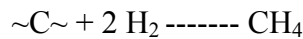
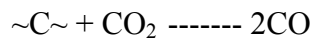
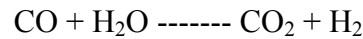
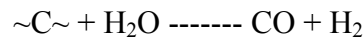
Isıl rejenerasyon yüksek sıcaklıkta ve kontrollü gaz atmosferinde yapılır. Isıl rejenerasyonda, adsorpsiyon fazında çok daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç olduğundan dolayı, kullanılmış karbon ayrı bir rejenerasyon bölümüne gönderilir. Bu aktarım genellikle kullanılan karbonun suyla bulamaç haline getirilerek hidrolik

taşıyıcılarla ısıl rejenerasyon ünitesine taşınmasıyla yapılır. Islak karbon suyu giderildikten sonra kontrollü bir orta atmosferde kireç ocağına veya rejenerasyon fırınına gönderilir.

Kullanılmış karbonun rejenerasyonu üç farklı basamakta gerçekleşebilir. Islak karbon önce genellikle 100-150°C'de kurutulur. Birçok uçucu organik maddenin basit bir buharlaştırma veya buhar damıtımı ile uzaklaştırıldığı bu basamaktan sonra yüksek kaynama noktasına sahip organik maddeler genellikle karbon üzerinde kalır. Eğer organik maddeler kuvvetli kimyasal bağlarla karbona bağlıysa bu kurutma evresinde uzaklaştırılmazlar.

Sonra sıcaklık 250-750°C'ye çıkarılarak geriye kalan organik maddelerin çoğu buharlaştırılarak uzaklaştırılır. Yükseltgenmeyi en aza indirmek için inert gaz atmosferi kullanılabilir. Bu basamaktan sonra genellikle sadece çok yüksek kaynama noktalı organik maddeler, polimerler, katran ve çar karbonun üzerinde kalır. Çar kalıntıları muhtemelen karbonizasyon kalıntılarıdır.

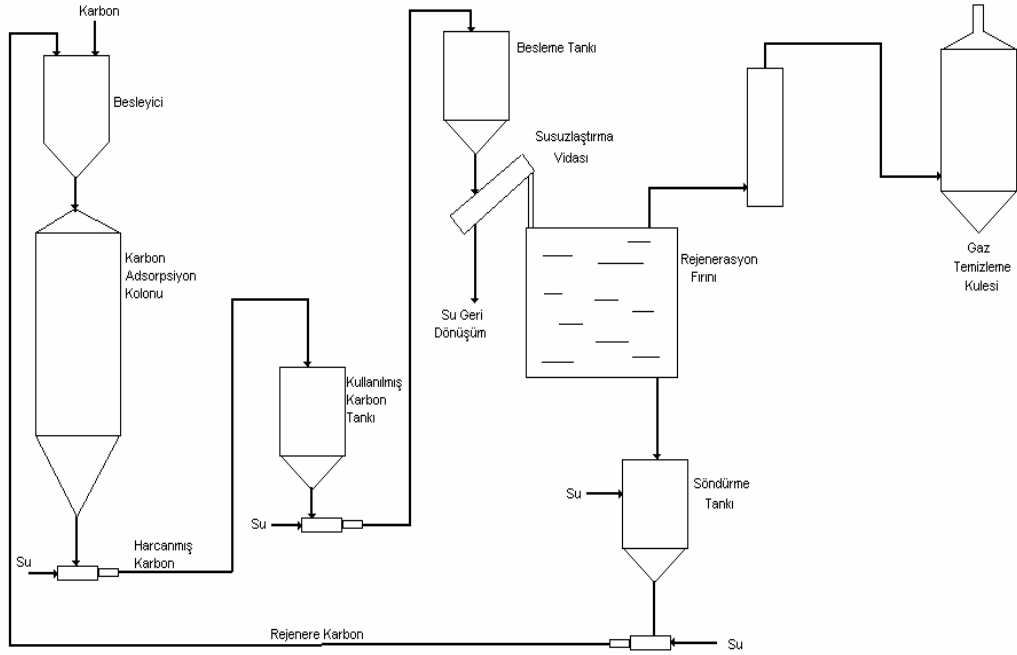
Son olarak sıcaklık 800-975°C'ye çıkarılarak kalıntılar, katran ve yüksek sıcaklıkta kaynayan maddeler tepkimeye girer ve bu uçucu tepkime ürünleri karbondan uzaklaştırılır. Buhar genellikle aşağıdaki tepkimeleri yürütmek için kullanılır.



İlk iki tepkime çoğunlukla fırın şartlarında daha baskındır ve klasik su gazı yer değiştirme tepkimeleridir (Slejko, 1985).

Başarılı bir işlemde, gaz ortamındaki oksijen içeriğini sınırlamak ve karbonun yükseltgenmesini en aza indirmek için fırında karbonun alıkonma zamanını kontrol etmek gerekir. Dikkatli kontrol edilse de mekanik aşınma ve yükseltgenme ile işlem başına %4 ile % 10 arasında granül karbon kaybı oluşur. Rejenerasyon fırınları; kurutma, piroliz ve rejenerasyon basamaklarını ayıracak şekilde farklı bölümlerden oluşabilir veya sıcaklık yükseldikçe kullanılmış karbonun her bir basamağa geçişini sağlayacak şekilde tasarlanmış bir birimden oluşabilir (Slejko, 1985). Yüksek sıcaklık rejenerasyonu tüm aktif karbonlarda uygulanabilir olmasına karşın bazı tip aktif karbonlar problem çıkartabilir. Yıllık 500 tonun üzerinde aktif karbon kullanımı olan büyük sistemler için ekonomik olarak uygulanabilir (Sheintuch and Matatov-Meytal, 1999).

Önce karbon yatağı sabit hale getirilir. Kullanılmış aktif karbon vida tipi bir taşıyıcıda suyu giderilmeden önce suyla hidrolik olarak dalga tankına taşınır. Suyu giderilmiş karbon rejenerasyon işlemleri için fırına beslenir. Rejenere edilmiş karbon hidrolik olarak adsorpsiyon tankına geri aktarılmadan önce suyla söndürme tankına gönderilir. Fırından çıkan gazın içindeki su gazı ve organik bileşiklerin yakılması için bir son yakma işlemi yanında tanecikler için de ıslak tip bir gaz sıyırıcı gerekebilir. Isıl rejenerasyon sisteminin akış diyagramı Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Isıl rejenerasyon sisteminin akış şeması (Slejko, 1985).

Ticari işlemlerde ortaya çıkabilecek sorunlar ve tasarımda dikkat edilmesi gerekenler şunlardır:

1. Taşınım sırasında karbon kaybı
2. Rejenerasyon fırınında bakım problemleri
3. Aktarım sisteminin karbon tanecikleriyle kirlenmesi

Tanecikli aktif karbonun ısı olarak tekrar aktivasyonunda birkaç farklı problem de ortaya çıkabilir.

1. Yükleme işlemi sırasında karbon üzerine adsorplanan inorganik tuzlar ve kül küçük karbon gözeneklerini tıkar ve ısı rejenerasyonda bu giderilemez. Bunun sonucu olarak karbon adsorplama kapasitesi gözeneklerdeki tıkanmaya bağlı olarak azalabilir.
2. Isıl rejenerasyon sırasında bazı küçük karbon gözenekleri tahrip olur veya genişler. Bu da karbonun adsorpsiyon kapasitesini azaltır.

3. Rejenerasyon sırasında oluşturulan şartlarda, ortamdaki tüm organik maddeleri uzaklaştırmak için, uçuculuk ve kimyasal tepkime yeterli değildir. Daha sıkı şartlar da aşırı karbon kaybına yol açar.
4. Kullanılmış karbon aşırı korozif organik madde içerebilir.
5. Kullanılmış karbon ısıtma rejenerasyonu sırasında çevre kirliliği problemi yaratabilecek organik maddeler içerir. Örneğin yüksek NO_x emisyonları oluşturabilecek aminler gibi.

4.1.2. Buhar rejenerasyonu

Granül aktif karbon veya polimerik adsorbanlar için, adsorplanan organik madde buharla rejenere olacak kadar uçucu olabilir. Bu sistemde buhar adsorban yatağında sıvının yer değiştirmesi, adsorbanın ısıtılması ve son olarak da organik maddelerin sıyırılması için kullanılır.

Buhar rejenerasyonu geniş organik buharları gidermek için tasarlanan birçok aktif karbon sisteminde yaygın olarak kullanılır. Gereken buhar miktarı adsorbandan uzaklaştırılacak organik maddelerin miktarına bağlıdır. Genellikle sistemde 1- 3 atm basınçta buhar kullanılır. Daha yüksek basınç ve sıcaklık, organik maddelerin daha yüksek kaynama noktası olan ürünler oluşturmak üzere tepkimeye girmesine yol açabileceği için önerilmez. Bu durumda özellikle granül aktif karbonun katalizör özelliği gösterebileceği durumlarda karşılaşılabılır. Buhar akış hızı olarak 0,5 ile 4 lbs/min/ft³ aralığı uygundur. Buhar ile muameleden sonra karbon yatağı soğutulur ve sisteme gönderilir.

Buhar rejenerasyonu polimerik adsorbanların rejenerasyonu için de genellikle etkili olarak kullanılır. Bu adsorbanlar için buhar basıncı seçilirken üst sıcaklık sınırlarını düşünmek gerekir. Stiren bazlı polimerik adsorbanlar genellikle 200° C de kararlı iken, akrilik bazlı reçine ise sadece 150 °C'de kararlıdır. Birçok organik madde reçine matrisinin şişmesine neden olduğu için bu organik maddelerin buharla uzaklaştırılması adsorban üzerinde şok etkisi yaparak

parçalanmasına neden olur. Bu yüzden bu rejenerasyon tekniği kullanılırken en önemli nokta adsorbanın kararlılığıdır. Ticari olarak elde edilen adsorbanlar şaşırtıcı derecede kararlıdır. Kararlılıkta bir problem çıkarsa adsorbana daha düşük organik madde yüklemesi yapılır ve polimerik adsorbanın tane kırılımını azaltmak için buharla muameleden sonra kademeli soğutma uygulanabilir.

Tutulmuş olan organik bileşiklerin tamamen desorpsiyonu için buhar gereksinimi polimerik adsorbanlarda granül aktif karbona göre belirgin derecede düşüktür. Bunun sebebi adsorban maddeye çözünenin bağlanmasını sağlayan çekim kuvvetinin polimerik adsorbanlarda çok daha düşük olmasıdır.

4.1.3. Asit-baz rejenerasyonu

Zayıf organik asitlerin ve bazların sulu çözeltilerden adsorpsiyonu pH' a önemli derecede bağlıdır. Bazik şartlarda organik asitlerin iyonizasyonu asidik şartlarda da bazik organiklerin iyonizasyonu söz konusudur. Güçlü iyonlaşabilen maddeler zayıf olarak adsorplanır ve etkili rejenerasyon için bu noktalar dikkate alınmalıdır. Adsorplanan organik madde asidik ise bazik bir çözelti ile kolaylıkla rejenere edilebilir; buna karşılık olarak bazik bileşikler asidik çözeltilerle rejenere edilebilirler. Örneğin zayıf bir asit olan fenolün çok sayıda ticari çalışma örneği vardır ve endüstriyel atıklardan ya granül aktif karbon ya da diğer polimerik adsorbanlarla adsorplanır. Rejenerasyon işlemi sodyum hidroksit çözeltisi ya da uygun bir bazın adsorban yatağından geçirilmesi ile yapılır. Çizelge 4.1'de bilinen özel başarılı ticari örnekler verilmiştir.

Çizelge 4.1. Bilinen özel başarılı ticari örnekler

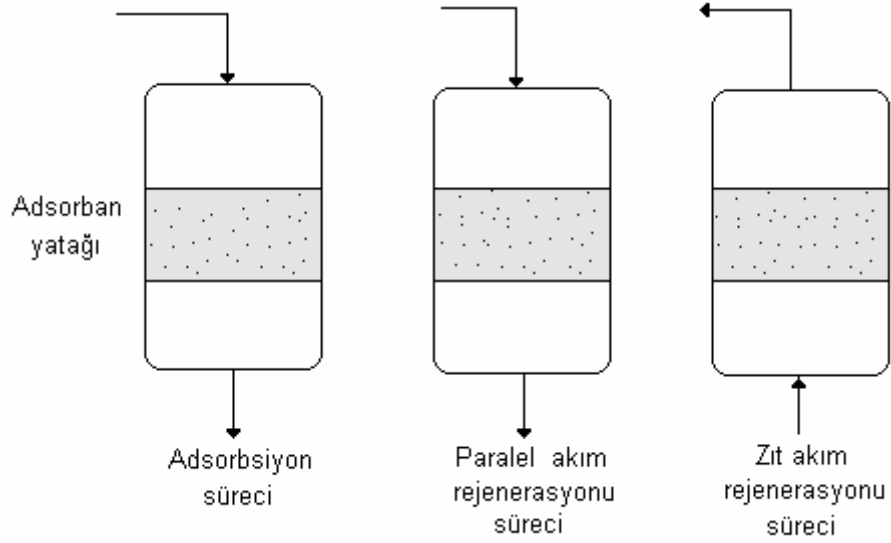
Adsorplanan Organik Madde Türü	Aktif Karbon	Polimerik Adsorbent
Asit	Fenol, p- kresol p-nitrofenol, asetik asit	Fenol, bisfenol- A, p-nitrofenol, diklorofenol
Baz	Etilen diamin	-

Fenol absorblanmış olan adsorban maddenin rejenerasyonunda, kostik soda fenol ile tepkimeye girerek sodyum fenolat ve su oluşturur. Sodyum fenolat suda fenolden daha iyi çözünür ve sodyum fenolat için çözünme kuvveti adsorbanın bağlayıcı kuvvetinden çok daha yüksektir. Bu nedenle fenolik bileşikler adsorbanın çekme kuvvetini yenerek rejenere fazına göç eder. Bu yüzden rejenerasyonda kullanılan buhar derişimi tepkimeye giren organik maddeleri çökelme olmaksızın çözebilecek kadar düşük ve etkili bir geri dönüşüm ve giderime için organik maddenin belirli bir derişimini rejenere edebilecek kadar yüksek olmalıdır.

Asit veya bazik çözeltilerde rejenere edilmiş adsorban yatağından tekrar kullanılmadan önce rejenerantların tam olarak uzaklaştırılması gerekir, aksi halde tekrar yükleme işleminde adsorplanan organik maddelerin sızmasına neden olur. Bazı durumlarda bazik rejenerasyon akışkanlarının kullanımından sonra seyreltik asitle yıkama gerekebilir ve asit rejenerantları içinde seyreltik bazla yıkama gerekebilir (Slejko, 1985).

4.1.4. Çözücü rejenerasyonu

Polimerik adsorbanlar için çözücü rejenerasyonu iki mekanizmanın eş zamanlı oluşması sebebiyle daha etkilidir. İlk olarak adsorplanan organik maddelerin genellikle çözücü içinde çözünürlükleri yüksektir ve çözünme kuvveti organik maddeleri reçine üstünde tutan fiziksel adsorplama kuvvetinden daha büyüktür. İkinci olarak çoğu çözücü polimerik adsorban tarafından adsorplanır ve birçok durumda hakikaten polimerik matrisin jel fazına nüfuz edebilir, bu da adsorplanan organik maddelerle çözücünün yer değiştirmesi ile sonuçlanır. Şekil 4.5’de çözücü rejenerasyon uygulamaları gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Çözücü rejenerasyon uygulamaları.

Rejenerasyonun sonunda adsorban yatağındaki boş alanlar rejenerant çözücü ile doldurulur. Adsorban yatağı yeniden kullanılmadan önce rejenerantın polimer tanelerinden yeterli derecede arındırılması gerekir. Durulama suyu rejenerasyon akış hızında uygulanır ve böylece rejenerasyon tamamlanır. Kolon durulandıktan sonra sıradaki yükleme işlemi için sistem hazır hale gelir. Çözücü rejenerasyonunda bazen adsorban yatağına giren hava küçük cepler oluşturabilir. Bu durum oluşursa geri yıkama ile havanın giderilmesi ve sonraki işlem için düzgün çözelti akışının sağlanması gerekir.

Polimer reçinenin adsorban olarak kullanıldığı bu teknik en az 5 ticari tesiste kullanılmıştır. Bu tekniğin aktif karbonla kullanımının tam ölçekli işletmelerde ticari olarak uygulamaları bilinmediği halde, aktif karbonla yapılan birçok örnek pilot tesislerde başarıyla test edilmiştir. Bununla beraber bazen organik adsorbanların aktif karbondan sıvı çözücülerle kısmi olarak uzaklaştırılabildiği bilinmektedir (Slejko, 1985). Çözücü özütleme boyunca organik kirleticiler hemen hemen giderilir fakat aktif karbonun % 10- 15 gözeneği özütleme çözeltisini tutar (Garcia-Oton, et al., 2005.). Çözelti ile rejenere edilmiş aktif karbonun organik madde absorblama kapasitesi ham karbonun %50 ile %85'i arasında değişmektedir.

Bu durum aktif karbondaki oksijen yüzey gruplarının bağlanma enerjilerinin yüksek olması ve çözücü rejenerasyonun bunu aşamamasından kaynaklanır (Slejko, 1985).

4.1.5. Biyolojik rejenerasyon

Bu teknik oldukça yenidir. Bu sistem aktif karbonun biyolojik yükseltgenme ile kısmi rejenerasyonu olarak tanımlanabilir.

Bu tip rejenerasyonun etkinliği aktif karbonun kimyasal ve biyolojik tepkimeleri nasıl ilerlettiğinin yanı sıra adsorplanan organik maddelerin biyobozunurluğuna da bağlıdır. Bu tip rejenerasyonla ilgili araştırmalar yürütülmektedir.

4.1.6. Elektrokimyasal rejenerasyon

Aktif karbon rejenerasyonunda çok yaygın kullanılmayan bir diğer yöntem elektrokimyasal rejenerasyondur.

Elektrokimyasal rejenerasyon işlemi elektrolitik hücrede kullanılmış adsorban maddenin uygulanan gerilim altında rejenerasyonuna dayanır. İşlem sırasında adsorplanmış olan organik maddelerin desorpsiyonu veya parçalanması gerçekleşir ve böylece adsorpsiyon kapasitesi düzenlenir.

Aktif karbonun elektrokimyasal rejenerasyonu hakkında ilk çalışma Owen ve Barry tarafından yapılmış ve rejenerasyon verimi % 61 olarak rapor edilmiştir.

Daha sonra bazı araştırmacılar tarafından fenol, boyar madde, toluen gibi organik maddelerin adsorpsiyonunda kullanılmış aktif karbonun rejenerasyonu çalışılmış ve % 95'in üzerinde rejenerasyon verimine ulaşılmıştır.

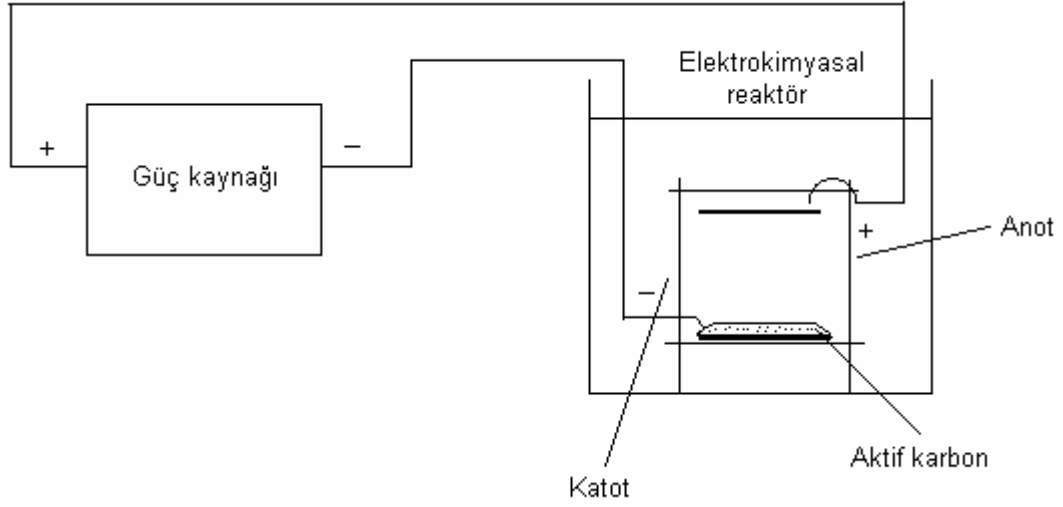
Bu tip rejenerasyonda rejenerasyon mekanizması ve aktif karbondan desorplanmış maddelerin rejenerasyon sonunda ne gibi değişikliğe uğradığı araştırılmaktadır.

Organik madde yüklenmiş aktif karbonun elektrokimyasal rejenerasyonunda; aktif karbon yüzeyinden desorlandıktan sonra eş zamanlı olarak anotta yükseltgenmektedir. Böylece rejenerasyon için kullanılan çözeltiler ikincil atık oluşturmamaktadır (San Miguel, et al., 2001).

Elektrokimyasal rejenerasyon mekanizması kullanılmış adsorbanda bulunan kirlenmeye göre değişmektedir. Örneğin fenol ile doyurulmuş bir aktif karbonun elektrokimyasal rejenerasyonunda, fenol öncelikle aktif karbon yüzeyinden desorplanır, sonra ortamda bulunan klor ve oksijen ile önce p.benzokinon'a sonra karbondioksit ve suya yükseltgenir (Zhang, 2002).

Rejenerasyon hücresinde elektrotlarda bazı tepkimeler gerçekleşmektedir. Katottaki birincil tepkime suyun indirgenmesi ve bunun sonucunda H^+ iyonu açığa çıkmasıdır. Aynı zamanda anot gibi davranan aktif karbon yüzeyinde de organik maddelerin CO_2 veya diğer organik maddelere yükseltgenmesi ve suyun yükseltgenmesi gerçekleşir.

Bu elektrot tepkimeleri anot ve katotta gaz halde yan ürünler oluştururlar. Ölçek büyütme işlemlerinde oluşan bu gazlara dikkat edilmelidir. Bu gaz oluşumunun faydalı yönü hücre içinde karışma sağlamasıdır. Ancak aşırı gaz birikmesi yatak direncini artırabilmektedir. Şekil 4.6.'da aktif karbonun elektrokimyasal rejenerasyonu gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Aktif karbonun elektrokimyasal rejenerasyonu

Bu yöntemin diğer rejenerasyon yöntemlerine göre en belirgin üstünlüğü ikincil bir atığı olmayışıdır. Oda sıcaklığı ve basıncında yerinde rejenerasyon yapılabilir, çamur üretilmez ve kimyasal süreçlere göre kimyasal madde kullanımı çok azdır. Çizelge 4.2’de rejenerasyon türleri karşılaştırılmaktadır.

Elektrokimyasal süreçler atık su arıtımında doğrudan kullanıldığında kimyasal madde ilavesi olmaksızın organik maddeler parçalanabilir ve çamur oluşmaz. Ancak kirletici derişimi düşük olduğunda, çözelti direncinin artışına bağlı olarak akım ve akım verimi azalır. Düşük elektriksel iletkenlik daha yüksek gerilimlerde işlem yapmayı gerektirir. Bunu engellemek amacıyla rejenerasyon işleminde iletkenliği artırmak için genellikle NaCl içeren elektrolit kullanılır. Ayrıca çözeltide bulunan aktif karbon da iletkenliği artırır (Zhang, 2002).

Çizelge 4.2 Rejenerasyon türlerinin karşılaştırılması

Rejenerasyon Türü	Özelliği
Isıl	<ul style="list-style-type: none"> — Adsorbanın adsorpsiyon kolonundan uzaklaştırılması gereklidir. — Ham malzeme veya harcanan yakıtın geri dönüşümü yoktur. — Sadece tanecikli aktif karbona uygulanabilir polimerik adsorbantlar için uygun değildir. — Yüksek sermaye gerektirir, sadece çok büyük işletmeler için ekonomiktir.
Buharlaştırma	<ul style="list-style-type: none"> — Organik maddeler geri kazanılabilir. — Karbon veya polimerik adsorbanlara uygulanabilir. — Organik maddelerin uçuculukları ile sınırlıdır (kaynama noktası 150°C den düşük). — Organik maddelerin sudan yoğunlaştırılarak bozundurulması gereklidir. — Yerinde rejenerasyon yapılır.
Asit/Baz	<ul style="list-style-type: none"> — Karbon veya polimerik adsorbantlara uygulanabilir. — Asidik veya bazik organik bileşikler adsorplatılmış aktif karbona uygulanabilir. — Yerinde rejenerasyon yapılır.
Çözücü	<ul style="list-style-type: none"> — Karbon veya polimerik adsorbantlara uygulanabilir. — Ayrı damıtma cihazları gerekebilir. — Yerinde rejenerasyon yapılır.
Biyolojik	<ul style="list-style-type: none"> — Karbon veya polimerik adsorbantlara uygulanabilir. — Sadece biyobozunabilirliği olan organik maddeler için uygundur.

Elektrokimyasal	<ul style="list-style-type: none">— En belirgin üstünlüğü ikincil bir atığı olmayışıdır.— Oda sıcaklığı ve basıncında yerinde rejenerasyon yapılabilir.— Kimyasal madde ilavesi olmaksızın organik maddeler parçalanabilir ve çamur oluşmaz.
------------------------	--

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada ticari toz ve granül aktif karbonlar kullanılarak model çözeltilerden Cr(VI) giderimi ve kullanılan aktif karbonların elektrokimyasal rejenerasyonu incelenmiştir. Bu amaçla uygulanan gerilim, tuz derişimi, işlem süresi ve pH gibi değişkenlerin rejenerasyon verimine olan etkileri araştırılmıştır.

5.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

DeneYlerde Cr(VI) içeren model çözeltiler hazırlamak için $K_2Cr_2O_7$ (Merck) kullanılmıştır. Bu amaçla 1 g/L Cr(VI) çözeltisi hazırlanmış ve çalışma çözeltileri bu çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır. Cr(VI)'nın spektrofotometrik analizi için difenil karbazit çözeltisi kullanılmıştır. Ayrıca pH ayarlamaları için H_2SO_4 , rejenerasyon işleminde iletkenliği arttırmak için NaCl kullanılmıştır. DeneYlerde ticari toz (Merck) ve granül (Picacarb 830, Pica) aktif karbonlar kullanılmıştır. Kullanılan aktif karbonların BET yüzey alanı, mikro gözenek hacimleri, mikro gözenek yüzey alanı ve ortalama gözenek çapı 77 K' de N_2 adsorpsiyonu ile belirlenmiştir (Autosorb 1 C, Quantachrome).

5.2. Denge Zamanının Belirlenmesi

Adsorpsiyon denge zamanının belirlendiği kinetik çalışmalarında 250 mL'lik çözelti hacmi ile çalışılmıştır. Adsorban ilave edildikten sonra belirli derişimde olana çözeltinin pH değeri ayarlanmış ve 25 °C'de çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarında 1 mL numune alınarak Cr(VI) analizi yapılmıştır.

5.3. Rejenerasyon Deneyleri

Rejenerasyon deneylerinde boyutları 10x5x10 cm olan pleksiglastan yapılmış bir hücre kullanılmıştır. pH değeri ayarlanmış ve belirli miktarda NaCl içeren 350 mL rejenerasyon çözeltisi elektrokimyasal hücreye dolduruldu. Hücrede paslanmaz çelik anot ve katot plakalar elektrot olarak kullanıldı ve elektrotlar iletken kablolar yardımıyla bir doğru akım güç kaynağına bağlandı. Cr(VI) ile doyurulmuş aktif karbon, rejenerasyon hücresine konuldu ve hücre bir magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek işlem boyunca sürekli karışma sağlandı.

Rejenerasyon veriminin belirlenmesinde izlenen yöntem aşağıdaki gibidir:

- i. *I. Adsorpsiyon:* 250 mL'lik erlende 350 mg/L Cr(VI) derişimindeki 200 mL çözeltiliye 0,5 g toz veya 0,7 g granül aktif karbon eklendi. H₂SO₄ çözeltisi ile çözeltinin pH değeri yaklaşık 2,5 değerine ayarlandı ve 25 °C 'de çalkalamalı su banyosunda 24 saat bekletildi. Erlendeki çözeltiden aktif karbon süzülerek ayrıldıktan sonra Cr(VI) derişimi belirlendi.
- ii. *Elektrokimyasal Rejenerasyon:* Cr(VI) adsorplatılmış aktif karbon pH değeri ayarlanmış 350 mL elektrolit çözeltisi içeren elektrokimyasal hücreye konuldu. Bir DC güç kaynağı yardımı ile 30-120 dakika aralığında 1-3 V değerleri arasında değişen gerilim uygulandı. Rejenerasyon süresinin sonunda çözeltili süzüldü, süzgeç kağıdının üzerinde kalan aktif karbon distile su ile birkaç kez yıkandıktan sonra 105 °C'de etüvde kurutuldu.
- iii. *II. Adsorpsiyon:* Rejenere edilmiş ve kurutulmuş aktif karbon tartıldı ve I. Adsorpsiyon basamağına eşdeğer koşullarda adsorpsiyon deneyleri yapıldı.

5.4 Adsorpsiyon İzoterm Çalışmaları

Aktif karbonların rejenerasyon verimini uygun bir adsorsiyon denklemi aracılığıyla hesaplamak için izoterm çalışmaları yapılmıştır.

Ham ve rejenere edilmiş aktif karbonlar ile yapılan izoterm deneylerinde 70-400 mg/L aralığında değişen Cr(VI) derişimine sahip 50 mL çözeltili 100 mL'lik

erlenlere konuldu. Üzerine 0,1 g toz veya granül aktif karbon eklenerek pH değerleri yaklaşık 2,5 olarak ayarlandı. 25 °C 'de çalkalamalı su banyosunda 24 saat bekletildi. Bu deneylerde kullanılan aktif karbonlar pH=3,6 olarak ayarlanmış ve %2 NaCl içeren çözeltide 1,5 V gerilim uygulanarak 60 dk. süre ile rejenere edildi.

5.5. Granül Aktif Karbon için Yapılan Ardışık Rejenerasyon Deneyleri

Granül aktif karbon için yapılan ardışık rejenerasyon deneyleri Bölüm 5.3' de açıklandığı gibi yürütülmüştür. Adsorpsiyon deneylerinde 350 mg/L derişimindeki 200 mL çözeltiye 0,7 g aktif karbon ilave edildi ve pH değeri yaklaşık 2,5 olarak ayarlanarak 25 °C' lik su banyosunda 24 st bekletildi. Deney sonunda Cr(VI) derişimi ölçüldü ve aktif karbon süzülerek çözeltiden ayrıldı. Rejenerasyon işleminde ise %1 NaCl içeren 350 mL çözelti içine aktif karbon ileve edilerek 2 V gerilim uygulanarak 30 dk süre ile rejenere edildi. Aynı aktif karbon için yapılan deneyler sekiz kez ardışık olarak uygulandı.

5.6. Cr(VI) Analiz Yöntemi

Cr(VI) derişimi UV spektroskopisi (Aquamate, Thermo Electron Co.) ile belirlenmiştir. Bunun için 1 mL numune üzerine 1 mL 1/5'lik H₂SO₄ ve 1 mL difenilkarbazit çözeltisi ilave edildikten sonra distile su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. 10 dk bekletildikten sonra 542 nm dalga boyunda derişim değerleri okunmuştur (APHA, 1985). Spektrofotometrede 1-100 mg/L derişim aralığı için çalışma doğrusu hazırlanmıştır. Derişimi 100 mg/L'yi geçen çözeltiler için seyrelme yapılmıştır.

BÖLÜM 6

DENEY SONUÇLARI

Bu bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara yer verilmiştir.

6.1. Kullanılan Aktif Karbonların Yapısal Özellikleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan toz ve granül aktif karbonun azot adsorpsiyonu yöntemine göre bulunan yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları Çizelge 6.1’ de verilmiştir. Buna göre toz aktif karbonun daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına karşın mikrogözenek hacminin daha düşük olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.1 Aktif karbonların yapısal özellikleri

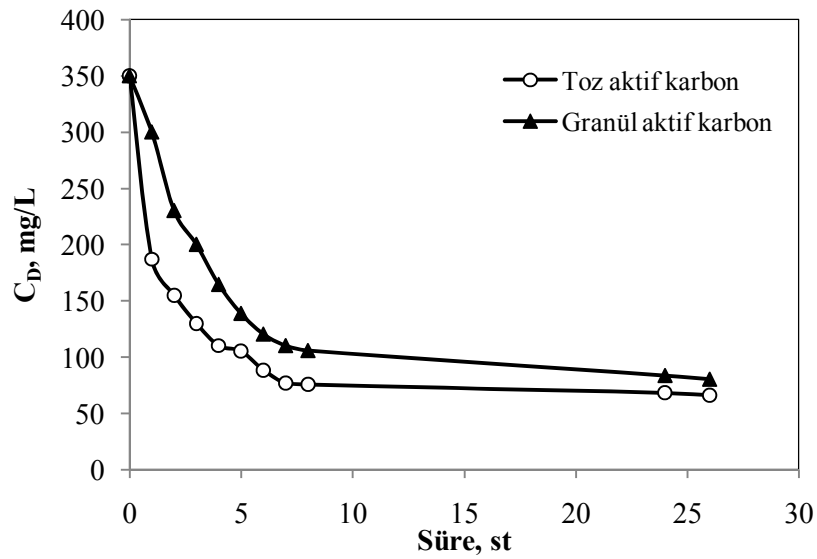
	S_{BET} m ² /g	V_{Mikro} cm ³ /g	V_{toplam} cm ³ /g	D_p Å
Granül	928	0,318	0,5023	21,65
Toz	1010	0,268	0,6406	27,64

6.2. Kinetik Çalışmalardan Elde Edilen Deney Sonuçları

Çizelge 6.2. ve Şekil 6.1’ de toz ve granül aktif karbon için kinetik çalışmalardan elde edilen deney sonuçları verilmiştir.

Çizelge 6.2 Toz ve granül aktif karbonlar ile yapılan kinetik deneylerin sonuçları

Süre (st)	TOZ $C_0=350$ mg/L; pH=2,5; m=0.5 g	GRANÜL $C_0=350$ mg/L; pH=2,5; m=0,7 g
0	350,0	350,0
1	187,0	300,0
2	155,1	230,2
3	130,0	200,1
4	110,2	164,5
5	105,3	138,7
6	88,5	120,3
7	76,9	110,1
8	75,6	105,7
24	68,2	83,5
26	66,1	80,2



Şekil 6.1 Ham toz ve granül aktif karbon için zamanla denge derişiminin değişimi ($C_0=350$ mg/L; $V=250$ mL; $m_{toz}=0,5$ g, $m_{granül}=0,7$ g; pH= 2,5; $T=25$ °C)

6.3. Granül Aktif Karbon ile Yapılan Rejenerasyon Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar

Granül aktif karbon ile yapılan adsorpsiyon ve rejenerasyon deneylerinin sonuçları ve bu deneylere göre hesaplanan rejenerasyon verimi değerleri Çizelge 6.3' de verilmiştir.

Çizelge 6.3 Granül Aktif Karbon ile Yapılan Rejenerasyon Deneylerinin Sonuçları

I. Adsorpsiyon			Rejenerasyon				II. Adsorpsiyon		
Co=350 mg/L; m=0,7 g V=200 mL pH= 2,4-2,51; t=24 st			m=0,7 g; V=350 mL $q_d = (C_o - C_d)V/m$ $RV = (q_{dr}/q_{dh})100$				Co=350 mg/L; m=0,7 g V=200 mL pH= 2,4-2,51; t=24 st		
C _d (mg/L)	q _d (mg/g)	V (V)	I (A)	NaCl (%)	pH	t (dk)	C _d (mg/L)	q _d (mg/g)	RV (%)
77,2	77,9	1	0,88	1	2,47	60	166,7	52,4	67,2
76,7	78,1	2	0,11	1	2,44	60	159,2	54,5	69,8
69,5	80,1	3	0,58	1	2,51	60	144,1	58,8	73,4
72,4	79,3	1	0,88	1	2,49	60	163,5	53,3	67,2
68,2	80,5	1	0,06	2	2,4	60	173,6	50,4	62,6
85,2	75,7	1	0,24	3	2,42	60	193,5	44,7	59,1
78,4	77,6	1	0,05	2	2,47	30	172,4	50,8	65,4
81,5	76,7	1	0,06	2	2,44	60	181,9	48,0	62,6
92,6	73,5	1	0,05	2	2,48	120	244,2	30,2	41,1
68,2	80,5	1	0,06	2	2,4	60	173,6	50,4	62,6
111	68,3	1	0,01	2	4,45	60	207,8	40,6	59,5
70	80,0	2	0,06	1	4,36	60	163,2	53,4	66,7

6.4. Toz Aktif Karbon ile Yapılan Rejenerasyon Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar

Toz aktif karbon ile yapılan adsorpsiyon ve rejenerasyon deneylerinin sonuçları ve bu deneylere göre hesaplanan rejenerasyon verimi değerleri Çizelge 6.4' de verilmiştir.

Çizelge 6.4 Toz Aktif Karbon ile Yapılan Rejenerasyon Deneylerinin Sonuçları

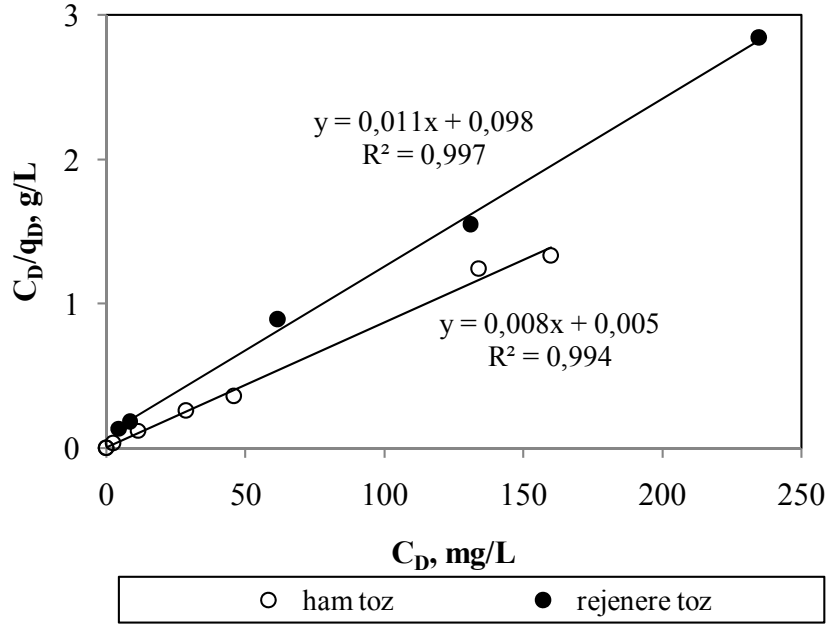
I. Adsorpsiyon		Rejenerasyon					II. Adsorpsiyon		
C _o =350 mg/L; m=0,5 g V=200 mL pH= 2,4-2,51; t=24 st		m=0,3 g; V=350 mL q _d =(C _o -C _d)V/m RV=(q _{dr} /q _{dth})100					C _o =350 mg/L; m=0,3 g V=150 mL pH= 2,4-2,51; t=24 st		
C _d (mg/L)	q _d (mg/g)	V (V)	I (A)	NaCl (%)	pH	t (dk)	C _d (mg/L)	q _d (mg/g)	RV (%)
77,2	109,1	1	0,07	1	2,53	60	231,7	59,1	54,2
73,2	110,7	1,5	0,09	1	2,72	60	227,3	61,3	55,4
70,0	113,2	2	0,1	1	2,48	60	216,7	66,7	58,9
71,7	111,3	1	0,09	2	2,60	60	223,3	63,3	56,9
75,3	109,9	1,5	0,12	2	2,48	60	224,5	62,7	57,1
72,6	111,0	2	0,16	2	2,56	60	222,0	64,0	57,7
77,2	109,1	1	0,07	1	2,53	60	231,7	59,1	54,2
71,7	111,3	1	0,09	2	2,60	60	223,3	63,3	56,9
74,1	110,4	1	0,25	3	2,64	60	223,7	63,1	57,2
70,0	112,0	2	0,1	1	2,48	60	218,1	66,0	58,9
70,9	111,6	2	0,11	2	2,56	60	218,0	66,0	59,1
73,1	110,8	2	0,16	3	2,50	60	218,6	65,7	59,3
72,3	111,1	1	0,09	2	2,47	30	230,9	59,5	53,6
71,7	111,3	1	0,09	2	2,60	60	223,3	63,3	56,9
68,7	113,7	2	0,08	1	4,54	60	252,9	48,5	42,7

6.5. Toz Aktif Karbon için İzoterm Deneylemlerinin Sonuçları

Ham ve rejenere edilmiş toz aktif karbon için yapılan izoterm deneylemlerinin sonuçları izelge 6.5’ de ve bu verilere göre çizilen Langmuir izotermi Şekil 6.2’ de verilmiştir. Ayrıca izelge 6.5’ de ham ve rejenere edilmiş aktif karbonlar için Langmuir denklemline göre hesaplanan en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri (q_h ve q_r) ile uygulanan koşullar için bu verilerden hesaplanan rejenere verimi değeri verilmiştir.

Çizelge 6.5 Toz aktif karbon için izoterm çalışmaları deney sonuçları ($m=0,1$ g; $V=50$ mL; $pH=2,5$; $T=25$ °C)

C_o mg/L	Ham toz aktif karbon			Rejenere edilmiş toz aktif karbon		
	C_d mg/L	q_d mg/g	C_d/q_d g/L	C_d mg/L	q_d mg/g	C_d/q_d g/L
70	0,0	35,0	0,000	4,5	32,8	0,136
100	0,0	50,0	0,000	8,4	45,8	0,182
150	2,5	73,8	0,034			
200	11,5	94,3	0,122	61,7	69,2	0,892
250	28,6	110,7	0,258			
300	45,9	127,1	0,361	130,9	84,6	1,548
350	134,0	108,0	1,241			
400	160,0	120,0	1,333	234,8	82,6	2,843
	$q_h=125$ mg/g			$q_r=90,91$ mg/g		
$RV=q_h/q_r=(90,91/125)100 = \% 73$						



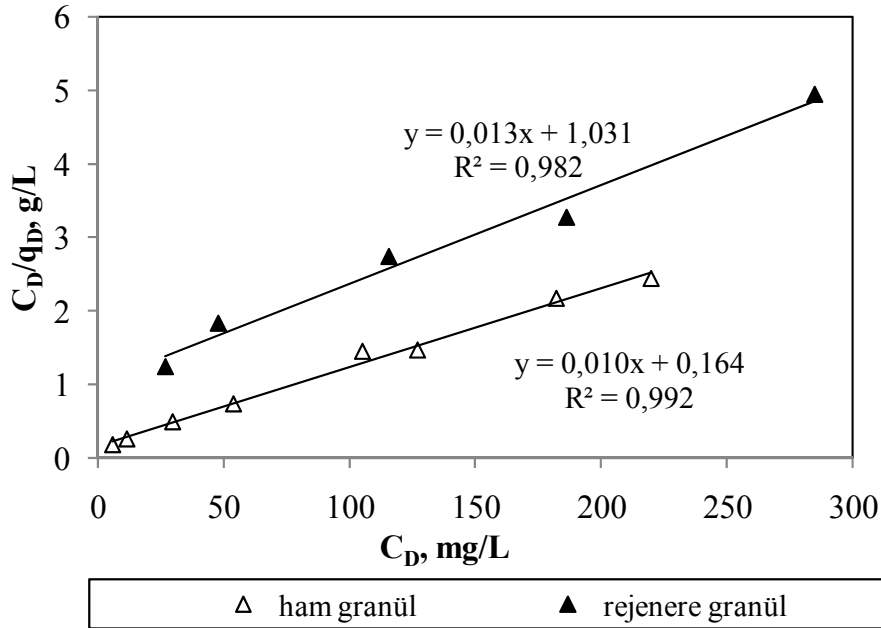
Şekil 6.2 Ham ve rejenere edilmiş toz aktif karbon için Langmuir izotermini ($m=0,1$ g; $C_0=70-400$ mg/L; $V=50$ mL; $pH=2,5$; $T=25$ °C)

6.6. Granül Aktif Karbon için İzoterm Deneylerinin Sonuçları

Ham ve rejenere edilmiş toz aktif karbon için yapılan izoterm deneylerinin sonuçları Çizelge 6.6' de ve bu verilere göre çizilen Langmuir izotermi Şekil 6.3' de verilmiştir. Ayrıca Çizelge 6.5' de ham ve rejenere edilmiş aktif karbonlar için Langmuir denklemine göre hesaplanan en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri (q_h ve q_r) ile uygulanan koşullar için bu verilerden hesaplanan rejenerasyon verimi değeri verilmiştir.

Çizelge 6.6 Granül aktif karbon için izoterm çalışmaları deney sonuçları ($m=0,1$ g; $V=50$ mL; $pH=2,5$; $T=25$ °C)

C_o mg/L	Ham granül aktif karbon			Rejenere edilmiş granül aktif karbon		
	C_d mg/L	q_d mg/g	C_d/q_d g/L	C_d mg/L	q_d mg/g	C_d/q_d g/L
70	5,8	32,08	0,182	26,8	21,60	1,241
100	11,5	44,25	0,260	47,8	26,10	1,831
150	29,7	60,15	0,494			
200	53,9	73,05	0,738	115,6	42,20	2,739
250	105,2	72,40	1,453			
300	127,1	86,45	1,470	186,2	56,90	3,272
350	182,3	83,85	2,174			
400	220,0	90,00	2,444	284,8	57,60	4,944
	$q_h=100$ mg/g			$q_r=66,67$ mg/g		
$RV=q_h/q_r=(66,67/100)100 = \%67$						



Şekil 6.3 Ham ve rejenere edilmiş granül aktif karbon için Langmuir izotermi ($m=0,1$ g; $C_o=70-400$ mg/L; $V=50$ mL; $pH=2,5$; $T=25$ °C)

6.7. Granül Aktif Karbon için Yapılan Ardışık Rejenerasyon Deneylerinin Sonuçları

Granül aktif karbon ile yapılan ardışık rejenerasyon sonuçları Çizelge 6.7' de verilmiştir.

Çizelge 6.7 Granül aktif karbon için ardışık rejenerasyon sonuçları

	Adsorpsiyon*							
	Ham aktif karbon	Rejenere edilmiş aktif karbon**						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
C_D (mg/L)	78,6	158,6	159,3	164,3	165,2	184,2	192,6	203,6
q_D (mg/g)	77,54	54,69	54,49	53,06	52,80	47,37	44,97	41,83
RV (%)	----	70,5	70,3	68,4	68,1	61,1	58,0	53,9

* Adsorpsiyon koşulları= $C_0= 350$ mg/L; $V= 200$ mL; $m= 0,7$ g; $t= 24$ st; $pH= 2,51$; $T= 25$ °C.

**Rejenerasyon koşulları: $E= 2$ V; $I= 0,11$ A; $NaCl= \%1$; $pH= 2,38$; $t= 30$ dk; $V= 350$ mL.

6.8. Ham ve Rejenere Edilmiş Aktif Karbonların SEM Görüntüleri

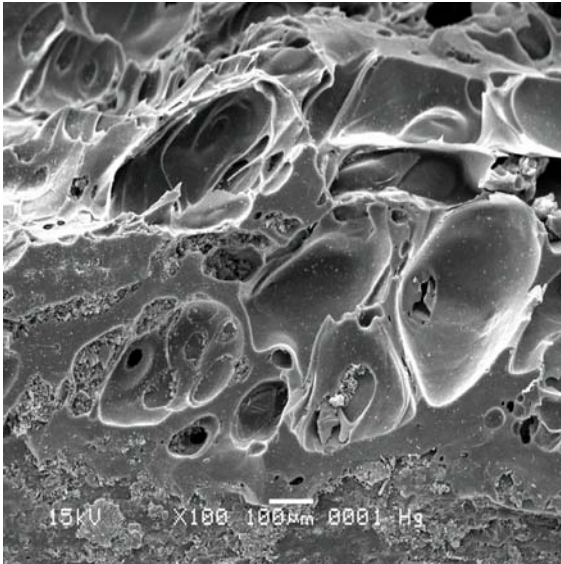
Toz ve granül aktif karbonların ham ve rejenere edildikten sonraki SEM görüntüleri Şekil 6.4' de verilmiştir.



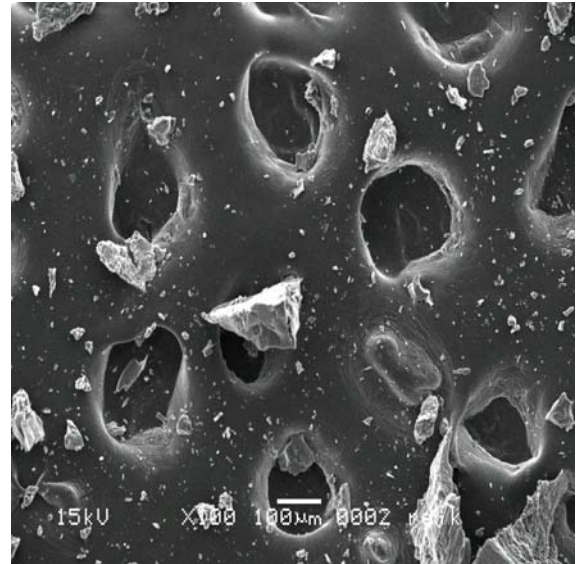
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 6.4 Toz ve granül aktif karbonların SEM görüntüleri

(a) Ham toz; (b) Rejenere edilmiş toz (c) Ham granül; (d) Rejenere edilmiş granül

BÖLÜM 7

DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

7.1. Kinetik Çalışmalar

Adsorpsiyon denge zamanının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda toz ve granül aktif karbonlar için benzer sonuçlar gözlenmiştir. Şekil 6.1' den ilk 5 saat içinde adsorpsiyonun çok hızlı gerçekleştiği, 8 saatten sonra çok fazla değişmediği ve 24 saat içinde hemen hemen dengeye ulaştığı görülmektedir. Bu nedenle tüm adsorpsiyon deneylerinde işlem süresi 24 saat olarak belirlenmiştir. Ayrıca toz aktif karbon ile Cr(VI) giderimi daha hızlı gerçekleşmektedir. Çünkü toz aktif karbonun yüzey alanı ve ortalama gözenek çapı granül aktif karbona göre biraz daha fazladır. Bu fiziksel özellikler Cr(VI)' nın adsorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır.

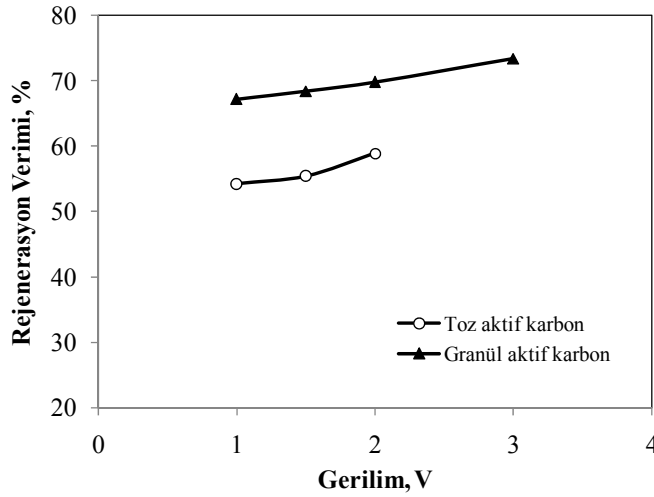
7.2. Rejenerasyon Deneyleri

Toz ve granül aktif karbonlar ile yapılan rejenerasyon çalışmalarında farklı gerilim, NaCl derişimi, rejenerasyon süresi ve rejenerasyon çözeltisi pH değerlerinde çalışılarak bu değişkenlerin rejenerasyon verimine olan etkileri incelenmiştir.

7.2.1. Uygulanan gerilimin etkisi

Hücreye uygulanan gerilimin artmasıyla rejenerasyon veriminde azda olsa bir artış gözlenmiştir (Şekil 7.1). Gerilimin artışıyla Ohm yasasına göre hücreden geçen akım şiddeti de artar. Akım şiddetinin artışı ise elektrokimyasal tepkimeleri ve iyon göçünü hızlandırmaktadır. Deneylerde gerilim aralığı düşük tutulmuştur. 3 V' un üzerinde yapılan denemelerde deney süresince ortam pH' ının hızla arttığı ve bunun sonucunda yeşil renkli Cr(III) hidroksitlerin oluştuğu gözlenmiştir. Ortamda

oluşan krom hidroksitler süzme işleminde süzgeç kağıdının gözeneklerinin tıkağından çözeltideki aktif karbonun çözeltiden ayrılmasını güçleştirmektedir. Bu nedenle yüksek gerilim değerlerinde çalışılmamıştır. Ayrıca gerilimin artışının yan tepkimeleri hızlandırdığı ve rejenerasyon verimini azalttığı rapor edilmiştir. Aynı zamanda yüksek hücre gerilimi güç tüketiminin artmasına neden olur. Bununla birlikte yüksek gerilim veya akım değerlerinde çalışma işlem süresini azaltmaktadır (Brown et al., 2004).

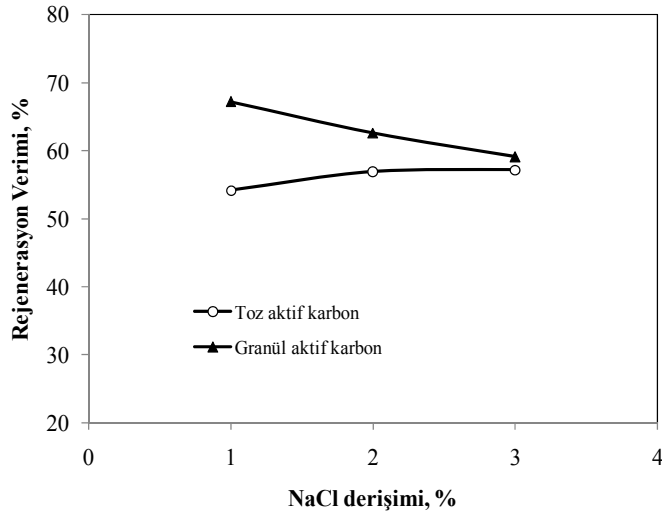


Şekil 7.1 Uygulanan gerilimin rejenerasyon verimine etkisi (NaCl=%1; pH=2,47-2,73; t= 60 dk.)

7.2.2. NaCl derişiminin etkisi

Bu çalışmada rejenerasyon çözeltisinin iletkenliğini sağlamak üzere elektrolit olarak sodyum klorür kullanılmıştır. Sodyum klorürün sodyum sülfat, potasyum klorür gibi elektrolitlere göre daha iyi rejenerasyon verimi sağladığı literatürde yapılan çalışmalarda da rapor edilmiştir. Sodyum klorür ucuz olmasının

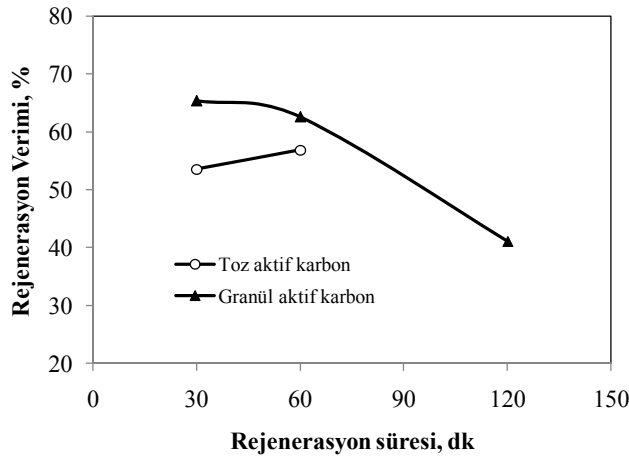
yanında suda kolayca çözünür. Ayrıca çözelti iletkenliğini dolayısıyla akım yoğunluğunu artırır ve böylece elektrik enerjisinin maliyetinin azalmasına yardımcı olur. Ancak ortama gereğinden fazla tuz ilavesi çözeltide aşırı Na^+ ve Cl^- iyonlarının bulunmasına yol açar. Bu olay klor gazı oluşumu gibi yan tepkimeleri hızlandıracağından akım veriminin düşmesine neden olur (Narbaitz and Cen, 1997; Zhang et al., 2002; Brown et al., 2004). Şekil 7.2' den görüldüğü gibi tuz derişimindeki artış toz aktif karbon için rejenerasyon verimini arttırırken, granül aktif karbon için azaltmıştır. %3 tuz derişimde birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 7.2 Tuz derişiminin rejenerasyon verimine etkisi ($E= 1 \text{ V}$; $\text{pH}=2,4-2,64$; $t=60 \text{ dk.}$)

7.2.3. Rejenerasyon süresinin etkisi

Rejenerasyon verimi üzerinde işlem süresinin etkisinin incelendiği deneylerde toz ve granül aktif karbonlar için 30 ve 60 dakikalık işlem sürelerinde farklı eğilimler gözlenmiştir. Toz aktif karbon için sürenin uzamasıyla verimin arttığı, granül için hafif azalmakla birlikte çok fazla değişmediği görülmektedir. Ayrıca 120 dakikalık işlem süresi için granül karbon için verimde belirgin bir azalma gözlenmiştir. 120 dakika rejenerasyon süresinde rejenerasyon veriminin azalmasının yanında krom hidroksit oluştuğu ve çöktüğü gözlenmiştir. Ayrıca elektrokimyasal süreçlerde işlem süresinin artması enerji tüketiminin de artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle en uygun süre olarak 60 dakika seçilebilir.

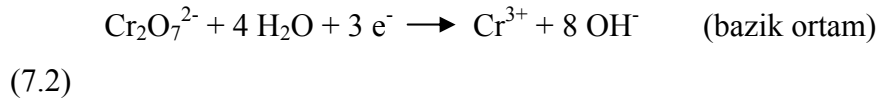
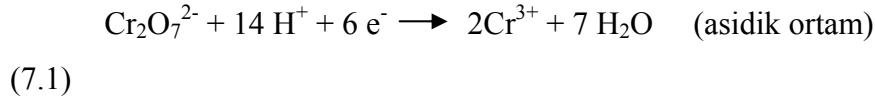


Şekil 7.3 Rejenerasyon süresinin rejenerasyon verimine etkisi (E= 1 V; NaCl= %2; pH=2,47-2,6)

7.2.3. Çözelti pH' ının etkisi

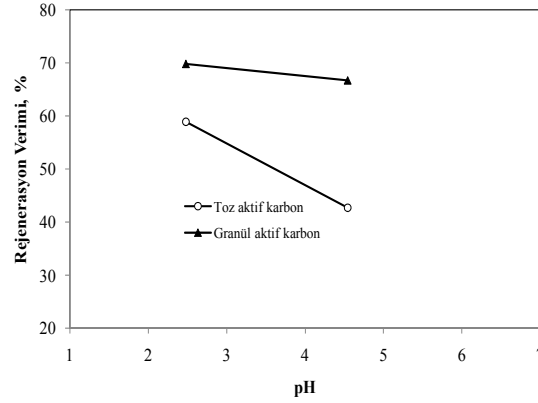
Çözelti pH' ının 3,5' ten 4,5' e artması granül aktif karbon için rejenerasyon verimini çok fazla değiştirmezken toz aktif karbonda verimin %60' dan yaklaşık %45' e azalmasına neden olmuştur (şekil 7.4). Rejenerasyon işleminde çözeltinin pH değeri yaklaşık 2,5 civarında tutulmuştur.

Cr(VI) adsorplatılmış aktif karbonun rejenerasyonu sırasında öncelikle aktif karbonun yüzeyine tutunmuş Cr(VI) türleri elektriksel alanın etkisiyle çözeltiye geçer. Elektrokimyasal hücrede ortam pH' ına bağlı olarak çözeltideki Cr(VI) türlerinin indirgenmesi aşağıdaki tepkimeler yoluyla gerçekleşmektedir:



Buna göre bazik koşullarda çalışmanın Cr(III) iyonlarının hidroksit oluşturarak çökmesini kolaylaştırdığı görölmektedir.

Ancak rejenerasyon sırasında yüksek pH değerleri krom hidroksit oluşmasına ve bunların çözelti yüzeyine toplanmasına ya da bir kısmının çökmesine neden olmaktadır. Bu olay aktif karbonun çözeltiden ayrılmasını zorlaştırmaktadır. Düşük pH Cr(VI) adsorpsiyonu lehine iken yüksek pH değerlerinde Cr(VI) hemen hemen hiç adsorplanmamaktadır. Buna göre yüksek pH değerlerinin Cr(VI) desorpsiyonunu kolaylaştırdığı söylenebilir. Buna karşın pH' ın artışı ile rejenerasyon veriminin azalması aktif karbonun yapısının pH' dan etkilenmiş olabileceği sonucunu ortaya koymaktadır. Cr(VI) adsorpsiyonunda aktif karbonun yüzey yükü oldukça önemlidir. Düşük pH değerlerinde aktif karbon yüzeyinin protonlanması $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, gibi anyonik türlerin adsorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır. Rejenerasyon ortamının pH' ının aktif karbonun yüzey yük dağılımını değiştirmesi sonucu rejenerasyon verimini etkilediği sonucuna varılabilir.



Şekil 7.4 Rejenerasyon çözeltisi pH değerinin rejenerasyon verimine etkisi (E= 2 V; NaCl= %1; t=60 dk)

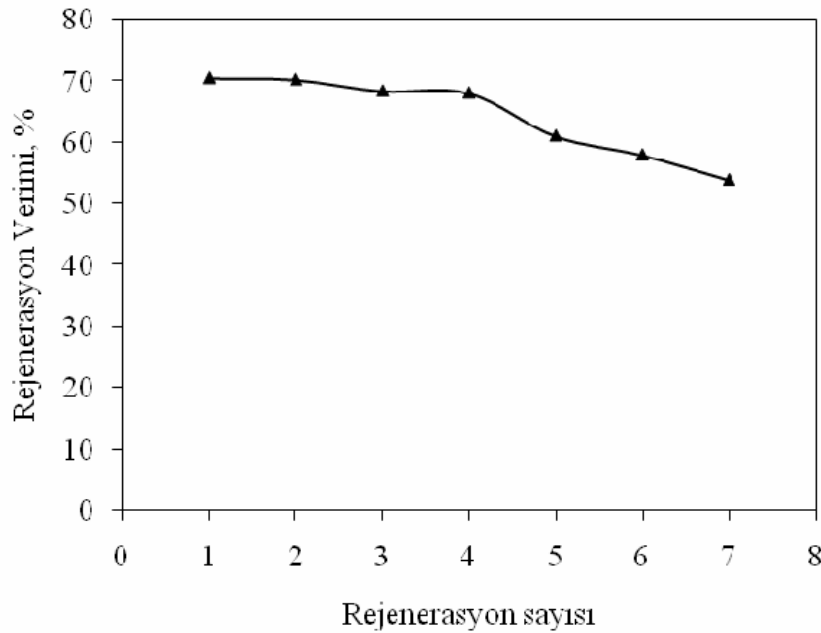
7.3. İzoterm Deneyleri

Kullanılan aktif karbonlar ile Cr(VI) adsorpsiyonunun hangi tip izoterme daha uygun olduğunu belirlemek için izoterm deneyleri yapılmıştır. Cr(VI) derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Çözelti derişimindeki artış aktif karbon ve yığın çözelti arasındaki derişim farkını artırmakta ve böylece çözeltideki iyonların aktif karbon yüzeyine yayınması hızlanmaktadır. Deney sonuçları Langmuir ve Freundlich izoterm denklemlerine uygulanmıştır. Deneysel veriler Freundlich izotermine uygun değildir. Bu nedenle sonuçları gösterilmemiştir. Buna göre toz ve granül aktif karbonlar için ham ve rejeneredilmiş hallerinin en iyi Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Ham ve rejeneredilmiş toz ve granül aktif karbonlar için yüksek regresyon katsayıları bunu desteklemektedir. Bu sonuçlar literatür verileri ile uyum içindedir (Mohan and Pittman, 2006).). Langmuir izoterm denkleminde elde edilen en yüksek

adsorpsiyon kapasitesi değerlerinden toz aktif karbon için rejenerasyon verimi % 73 olarak belirlenirken granül aktif karbon için % 67 olarak belirlenmiştir.

7.4. Ardışık Rejenerasyon Deneyleri

Aktif karbon ile atıksu arıtımının ticari uygulamalarında sürecin ekonomik uygulanabilirliği için kullanılan aktif karbonun uygun bir yöntem ile defalarca yenilenebilir olması gereklidir. Bu nedenle granül aktif karbon için ardışık olarak aynı aktif karbon ile adsorpsiyon ve rejenerasyon deneyleri yapılmıştır. Şekil 7.5'ten görüldüğü gibi 4. rejenerasyona kadar verim hemen hemen aynı iken bu işlemden donraki basamaklarda belirgin olarak azalmaktadır. Buna göre deneylerde kullanılan aktif karbonun 4 kez rejenere edilerek kullanılabilceği grlmektedir. Bundan sonra rejenenerasyon verimi azaldığından aktif karbonun Cr(VI) adsorplama kapasitesinin azalmaktadır.



Şekil 7.5. Granül aktif karbon için rejenerasyon sayısı ile rejenerasyon veriminin değişimi

7.5. SEM Görüntüleri

Şekil 6.4' de verilen SEM fotoğrafları incelendiğinde toz ve granül aktif karbonun oldukça farklı yüzey yapısına sahip olduğu görülmektedir. Rejenerasyon sonrası toz aktif karbonun bazı küçük taneciklerinin birleştiği sonucuna varılmıştır. Granül aktif karbonun yüzeyindeki gözenekler birleşmiş ve böylece adsorpsiyon için elverişli gözenekler azalmıştır. Bunun sonucunda da her iki aktif karbon için rejenerasyon sonrası adsorpsiyon kapasiteleri azalmıştır.

7.6. Sonuç ve Öneriler

Elektrokimyasal rejenerasyon ile toz ve granül aktif karbon için farklı işlem koşullarında çalışılmış ve yaklaşık % 70 rejenerasyon verimi elde edilmiştir. Ancak toz aktif karbonda süzme ve rejenerasyon işlemleri sırasında kayıplar olmaktadır. Bu nedenle uygulanan yöntemin granül aktif karbon için daha uygun olduğu görülmüştür.

Başlangıçta renksiz olan rejenerasyon çözeltisi işlem sonrası mavi-yeşil renk almaktadır. Rejenerasyon sırasında aktif karbondan elektrik alanın etkisiyle desorplanan Cr(VI) türleri Cr(III)' e indirgenmektedir. Ayrıca bu çözeltide yapılan analizde hiç Cr(VI) kalmadığı belirlenmiştir. Bu da yöntemin önemli bir üstünlüğüdür.

Çalışılan hücrede Cr(OH)₃ oluşumu aktif karbonun ayrılma gücü nedeniyle istenmemektedir. Ancak farklı bir hücre tasarımı ve uygun işlem koşulları ile oluşan hidroksitlerin yüzeyde toplanması ve buradan sıyrılarak alınması sağlanabilir.

Rejenerasyon verimini artırmak için farklı hücre tasarımları ve elektrotlar kullanılabilir. Ayrıca sürekli adsorpsiyon ve yerinde rejenerasyon çalışmaları ile yöntem ticari açıdan daha uygun hale getirilebilir.

BÖLÜM 8

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aksu, Z., Gönen, F., Demircan, Z., 2002, Biosorption of chromium (VI) ions by motiwal B30H resin immobilized activated sludge in a packed bed: comprasion with granular activated carbon, *Process Biochem.*, 38, 175-186.
- Baran, A, Bıçak, E. Hamarat-Baysal, Ş., Önal, S., 2006, Comparative studies on the adsorption of Cr(VI) ions on to various sorbents, *Bioresource Technol.*, 98, 661-665.
- Brown, N.W., Roberts, E.P.L., Garforth, A.A., Dryfe, R.A.W., 2004, Electrochemical regeneration of a carbon based adsorbent loaded with crystal violet dye, *Electrochimica Acta* 49, 3269-3281.
- Fischer, V.M.,2001, In Situ electrochemical regeneration of activated carbon PhD thesis, Rijksuniversiteit Groningen, Netherlands.
- Garcia-Oton, M., Montilla F., Angeles, M., Moralan, E., Vazquez, L., 2005, Electrochemical regeneration of activated carbon saturated with toluene, *J. Appl. Electrochem.*, 35, 319-325.
- Guzman-Pantoja, J., Ibanez, J.G., Medrano, R.C., Oropeza, G., 2004. Direct electrochemical reduction of hexavalent chromium in a filter-press reactor. *Bull. Electrochem.* 20, 107–114.
- Karthikeyan T., Rajgopal S., Lima Rose Miranda, 2005, Chromium (VI) adsorption fro aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 124, 192-199.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Mohan, D, Pittman C, 2006, Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, Review, Journal of Hazardous Materials, in press.
- Narbaitz RM and Cen J, Electrochemical regeneration of granular activated carbon, Water Res 28(8):1771–1778 (1994).
- Özkan , T., 2003, Düşük maliyetli adsorbentlerle atıksulardan Cr(VI) giderimi, Yüksek Lisans tezi, Mühendislik ve Fen bilimleri Enstitüsü, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- San Miguel, G., Lambert, S.D., Graham, N.J.D., 2001, The regeneration of field spent granular activated carbons, Water Res., Vol 35, No: 11, 2740-2748
- Slejko, F.L. (ed.), 1985, Adsorpsiyon technology: a step by step approach to proces evaluation and application, Marcel Deccer Inc., New York.
- Sheintuch M, Matatov-Meytal YI, 1999. Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon. Catalysis Today **53**, 73-80.
- Suzuki, M., 1990 Adsorption engineering, Elsevier Inc., USA
- Zhang, H, Ye, L., Zhong, H., 2002. Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method, Chem. Eng. J. **85**, 81–85.