

Kil-Karbon Kompozitlerin Sentezi ve Adsorpsiyonda Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Sercan Demir

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz 2011

Synthesis of Clay-Carbon Composites and Investigation of Usability in Adsorption

Sercan Demir

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Chemical Engineering

July 2011

# Kil-Karbon Kompozitlerin Sentezi ve Adsorpsiyonda Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Sercan Demir

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

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Fatma Tümsek

Temmuz 2011

## ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Sercan Demir'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Kil-Karbon Kompozitlerin Sentezi Ve Adsorpsiyonda Kullanılabilirliğinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Yrd. Doç. Dr. Fatma Tümsek

**İkinci Danışman** : -

**Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Fatma Tümsek

**Üye** : Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

**Üye** : Doç. Dr. Hakan DEMİRAL

**Üye** : Doç. Dr. Özgül GERÇEL

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Demet TOPALOĞLU YAZICI

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Kil-karbon kompozitleri, Na-bentonit kili ve karbon kaynağı olarak şeker kullanılarak farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (600, 750, 900 °C) sentezlenmiştir. Elde edilen tüm katılar için spesifik yüzey alanları ve gözenek hacimleri N<sub>2</sub> gazı adsorpsiyonu ile belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen katıların, metilen mavisi ve fenolün sulu çözeltiden adsorpsiyonunda kullanılabilirliği de araştırılmıştır.

Elde edilen tüm katılar için spesifik yüzey alanları piroliz sıcaklığı arttıkça azalmıştır. Kil, şeker ve sülfürik asidin aynı anda kullanılması sinerjik bir etkiye yol açarak, kompozitlere yüksek yüzey alanları ve gözenek hacimleri kazandırmıştır. En iyi fenol giderim yüzdesi bentonit, şeker ve asidin 900 °C'de karbonizasyonu ile hazırlanan kompozitte elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, kil, karbon, kompozit.

## SUMMARY

Clay-carbon composites were synthesized using Na-bentonite clay and sugar as carbon precursor at different carbonization temperatures (600, 750, 900 °C). For all solids, specific surface areas and pore volumes were determined with N<sub>2</sub> gas adsorption. The all solids were used for adsorption of methylene blue and phenol from aqueous solution.

The surface areas of solids were decreased with increasing pyrolysis temperature. The simultaneous use of clay, sugar and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leads to synergistic effect, which imparts to the composites the highest surface areas and pore volumes. The best phenol removal was obtained for composite prepared with carbonization at 900 °C of clay, sugar and acid.

Keywords: Adsorption, clay, carbon, composite.

## TEŞEKKÜR

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak yaptığım bu çalışmada, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarında, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan değerli danışmanım Yrd. Doç. Dr. Fatma TÛMSEK'e, çalışmalarımda bana destek veren saygıdeğer hocalarım Doç. Dr. Hakan DEMİRAL, Yrd. Doç. Dr. Belgin KARABACAĞLU, Yrd. Doç. Dr. İlknur DEMİRAL, Prof. Dr. M. Ercengiz YILDIRIM ve Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca sonsuz bir güven ve büyük bir sabırla maddi-manevi desteğini esirgemeyen aileme ve kadim dostlarım İlkay DEDE, Samet BALTA, Selahattin YILMAZ, Melih C. KILIÇ, A. Görkem KÛLCÛ, Ramazan YILDIZ, Anıl DİNÇER, Hakan ÇELİK ve Güven ŞANA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. ADSORPSİYON.....	3
2.1. Adsorpsiyon Türleri.....	3
2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	4
2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	4
2.2. Adsorpsiyon İzotermi.....	5
2.2.1. Histeresis halkaları.....	7
2.3. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri.....	8
2.3.1. Langmuir denklemi.....	9
2.3.2. Freundlich denklemi.....	10
2.3.3. Brunauer – Emmett – Teller (BET) denklemi.....	11
2.3.4. Diğer adsorpsiyon denklemleri.....	12
3. ADSORBANLAR.....	13
3.1. Killer.....	14
3.1.1. Bentonit.....	16
3.2. Aktif Karbon.....	17
3.3. Kompozit Malzemeler.....	18
3.3.1. Kil-karbon kompozitler.....	19
3.4. Literatür Özeti.....	21



**İÇİNDEKİLER (devam)**

4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	24
4.1. Kullanılan Malzemeler.....	24
4.2. Örneklerin Hazırlanması.....	24
4.3. Örneklerin Karakterizasyonu.....	25
4.4. Adsorpsiyon Deneyleri.....	25
4.5. Derişim Ölçümleri.....	26
5. DENEYSEL SONUÇLAR.....	27
5.1. Azot Adsorpsiyonu Sonuçları.....	27
5.2. Çözeltilerden Adsorpsiyon Sonuçları.....	32
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	37
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	39

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	4
2.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	5
2.3. IUPAC sınıflandırmasına göre fiziksel adsorpsiyon izotermi tipleri.....	6
2.4. IUPAC sınıflandırmasına göre histeresis halkaları.....	8
3.1. (a) Tek bir silika dörtyüzlü yapısı.....	15
(b) Dörtyüzlü tabakadaki yapısı.....	15
3.2. (a) Tek bir sekizyüzlü yapısı.....	15
(b) Sekizyüzlü tabakadaki yapısı.....	15
3.3. Kil-karbon kompozit materyallerin olası yapısı.....	20
5.1. Ham bentonitin ve değişik sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş bentonit örneklerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	27
5.2. Değişik sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş bentonit-asit örneklerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	27
5.3. Değişik sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş bentonit-şeker örneklerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	28
5.4. Değişik sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş bentonit-şeker-asit örneklerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	28
5.5. Ham bentonit örnekleri için gözenek boyut dağılımları.....	29
5.6. Bentonit-asit örnekleri için gözenek boyut dağılımları.....	29
5.7. Bentonit-şeker örnekleri için gözenek boyut dağılımları.....	30
5.8. Bentonit-şeker-asit örnekleri için gözenek boyut dağılımları.....	30
5.9. Örneklerin BET yüzey alanlarının ısıl işlem sıcaklığıyla değişimi.....	31
5.10. Örneklerin mikro ve mezogözenek hacimleri.....	32
5.11. Fenol adsorpsiyonu için örneklerin adsorplama kapasiteleri.....	35
5.12. Fenol adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eşitliği doğruları.....	35
5.13. Fenol adsorpsiyonunda kullanılan örneklerin giderim yüzdeleri.....	36

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

<b><u>Çizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1. Adsorpsiyonun elverişliliği.....	10
3.1. Yaygın olarak kullanılan bazı adsorbanların fiyatları.....	14
4.1. Elde edilen örneklerin adlandırılması.....	25
5.1. Örneklerin yüzey alanları ve gözenek özellikleri.....	31
5.2. 100 ppm metilen mavisi çözeltisi için adsorpsiyon sonuçları.....	33
5.3. 100 ppm fenol çözeltisi için adsorpsiyon sonuçları.....	33
5.4. 20 ppm fenol çözeltisi için adsorpsiyon sonuçları.....	34
5.5. Görece etkili örneklerin düşük derişimlerdeki fenol adsorpsiyonu sonuçları.....	34
5.6. Fenol adsorpsiyonu Langmuir izoterm eşitliği sabitleri ve regresyon katsayıları.	36

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
A	Çözelti ve adsorban yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit
b	Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg)
C	Denge halindeki çözeltide adsorplanan derişimi (mg/L veya mol/L)
C <sub>0</sub>	Başlangıç derişimi (mg/L)
C <sub>d</sub>	Adsorpsiyon sonrası derişim (mg/L)
C <sub>s</sub>	Adsorplananın doygunluk derişimi (mg/L veya mol/L)
k <sub>F</sub>	Adsorpsiyon kapasitesi
m	Adsorbanın kütlesi (mg veya g)
n	Adsorpsiyon yoğunluğu
P	Basınç (atm)
P/P <sub>0</sub>	Bağıl basınç
q	Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
R <sup>2</sup>	Regresyon katsayısı
R <sub>L</sub>	Dağılma Sabiti
Q <sub>0</sub>	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
S <sub>BET</sub>	BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)
S <sub>mic</sub>	Mikrogözenek yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)
V	Çözelti hacmi (L)
V <sub>mic</sub>	Mikrogözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)
V <sub>meso</sub>	Mezogözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)
V <sub>T</sub>	Toplam gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)
x	Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)
x <sub>m</sub>	Birinci tabakayı tamamen teşkil için adsorbe olan çözelti miktarı (mg/g veya mol/g)

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
A <sup>0</sup>	Angström
cm <sup>3</sup>	Santimetreküp
dk	Dakika
et al.	Ve diğerleri
g	Gram
kg	Kilogram
L	Litre
log	Logaritma
m <sup>2</sup>	Metrekare
mL	Mililitre
nm	Nanometre
ppm	1 litre çözeltideki çözünen maddenin miligram cinsinden miktarı
vd	Ve diğerleri
US \$	Amerikan Dolar

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Adsorpsiyon teknolojisi çevre problemlerinin yükselmesine karşı son birkaç on yıl içinde ortaya çıkmış başarılı bir tekniktir. Kirleticilerin seçici giderimi, adsorbanların yeniden kullanılabilirliği ve kolay bir uygulama olması bu tekniği diğer atık su arıtım metotlarından daha popüler yapmıştır. Ancak, bu tekniğin faydaları aktif karbon ve yapay zeolitler gibi adsorbanların değerlerinin artmasıyla dengelenmiştir. Doğal zeolit gibi ucuz ve geniş alanda işe yarar adsorbanların bulunması doğal olarak araştırmacıları uygun adsorbanlara odaklanmaya motive etmiştir (Shukla, et al., 2009).

Ekonomik bir adsorpsiyon süreci için temel şart, adsorbanın seçilmesinde ve hazırlanmasında yüksek adsorpsiyon kapasitesine mi yoksa yeterli seçiciliğe sahip olmasına mı ihtiyaç duyulduğunun belirlenmesidir (Qiao, et al., 2009).

İdeal yapıdaki bir aktif karbondaki gözenekler  $0,2 - 1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$  civarındadır. Yüzey alanı ise  $400 - 1000 \text{ m}^2/\text{g}$  aralığında olmakla birlikte özel amaçlı üretimlerde bu değer aşılabilmektedir. Gözenek boyutları ise  $0,3$  ile binlerce nanometre aralığında değişiklik göstermektedir. Aktif karbonun adsorban özelliği ilk çağdan beri bilinmektedir. Aktif karbonun en önemli özelliği iç gözenek boşluklarını sınırlayan yüzeylerin oluşturduğu geniş yüzey alanıdır (Morgan and Fink, 1997; Stoekli and Kraehenbuehl, 1984).

Karbon malzemeleri adsorpsiyon, kataliz, su ve hava arıtma ve enerji depolama gibi geniş bir uygulama alanında kullanılmaktadır. Bu malzemeler inert özellik, yüksek bir özgül yüzey alanı ve geniş bir gözenek hacmi sergileyen ve yüksek mekanik kararlılığa sahip malzemelerdir. Ancak, onların odun ya da kömür gibi doğal kaynakların karbonizasyonu ile hazırlanmasından beri kimyasal ve dokusal özellikleri iyi tanımlanmış değildir. Ayrıca, yaygın olarak kullanılan odun kömürü, katalitik veya adsorpsiyon süreçlerinde difüzyon sınırlamaları sonucu ağırlıklı olarak küçük gözeneklidirler. Bu nedenle, tasarlanmış özelliklere sahip karbon malzemelerinin geliştirilmesi için pek çok çaba verilmiştir. Son zamanlarda, inorganik katı şablonlar kullanılarak mezogözenekli karbon şablon sentezi tarif edilmiştir. Bunun için sakkaroz, fenol reçine veya furfural alkol gibi karbon kaynakları ve şablon olarak heteroyapılı

gözenekli killer kullanılmaktadır (Böhme, et al., 2005; Santos, et al. 2010). İnorganik şablon olarak sentetik silikalar ya da doğal kil mineralleri kullanılabilir.

Kimyasal analizler, killerin esas olarak silika, alumina ve su, çoğu hallerde de fark edilebilir miktarlarda demir, alkali ve alkali toprak içerdiğini göstermiştir. Killer, adsorpsiyon özellikleri nedeniyle endüstride kullanılan, büyük yüzey alanına sahip doğal malzemelerdir.

Smektit grubu kil minerallerinin birini veya daha fazlasını büyük oranda içeren killere bentonit adı verilir. Bentonit esas minerali montmorillonit olan killer için yaygın ve ticari olarak kullanılan bir terim olup, en az % 85 montmorillonit içeren yumuşak, koloidal özellikli bir alüminyum hidrosilikattır. Su ile karıştırıldığında hacminin birkaç katı şişen bentonitin yoğunluğu yaklaşık  $2,5 \text{ gr/cm}^3$ 'tür (Demirel vd., 1995).

Aktif karbonun pahalı olması ve gözenek boyut dağılımının istenen şekilde kontrol edilememesi nedeniyle alternatif adsorbanlar sentezlenmektedir. Kil-karbon kompozitler de bu amaçla sentezlenmektedirler. Bu çalışmadaki amaç; ucuz ve Eskişehir yöresinden temin edilmiş bir kil olan Na-bentonit ile yine ucuz bir karbon kaynağı olan şekerden kil-karbon kompozitlerin sentezlenmesi ve elde edilen ürünlere piroliz sıcaklığının etkisinin incelenmesidir. Azot gazı adsorpsiyonu kullanılarak ürünlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi, bunun yanında metilen mavisi ve fenol adsorpsiyonu ile sulu çözeltilerden adsorpsiyondaki etkinliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

## **BÖLÜM 2**

### **ADSORPSİYON**

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin aktif yüzey alanına sahip bir katı yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır. Bu işlem sırasında yüzeyde tutulan maddeye adsorplanan, yüzeyinde tutanlara adsorban denir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir (Yıldız, 2004).

Çözeltideki herhangi bir bileşenin katı yüzeyine adsorpsiyonu, esasen Van der Waals çekiminden dolayı adsorban yüzeyiyle adsorplanan moleküllerin etkileşmelerinin sonucudur. Ayrıca, adsorbanla adsorplanan molekülleri arasındaki zayıf kimyasal bağlar adsorpsiyonun daha da artmasına yardımcı olur. Böyle etkileşimlerin artırılmasıyla katıların adsorpsiyon kapasitelerinin artması amacı ile çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Shukla, et al., 2009).

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az ya da çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı katılar; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde, yapay katılar ise aktif kömürler, yapay zeolitler, silika jeller ve metal oksitleri şeklinde sıralanabilir. Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara gözenek adı verilir. Gözenekler; çapı 2 nm'den küçük ise mikrogözenek, çapı 2 nm ile 50 nm arasında ise mezogözenek, çapı 50 nm'den büyük ise makrogözenek olarak adlandırılırlar (Yıldız, 2004).

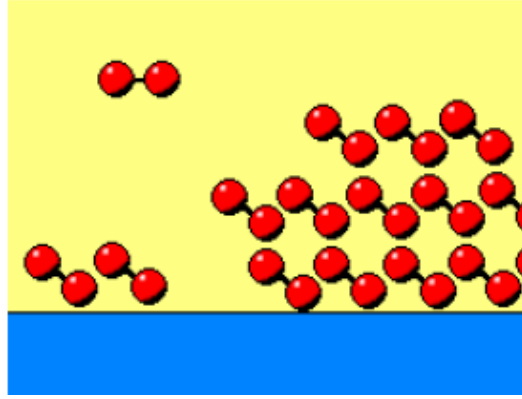
#### **2.1. Adsorpsiyon Türleri**

Adsorplanacak maddenin, çözücünden katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle, katı yüzeye olan yüksek ilgisinden ileri gelir. Bu ilgi fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözülmüş parçacıklar ile adsorplanan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak iki değişik adsorpsiyon tanımlanmaktadır. Bunlar fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyondur (Yıldız, 2004).



### 2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

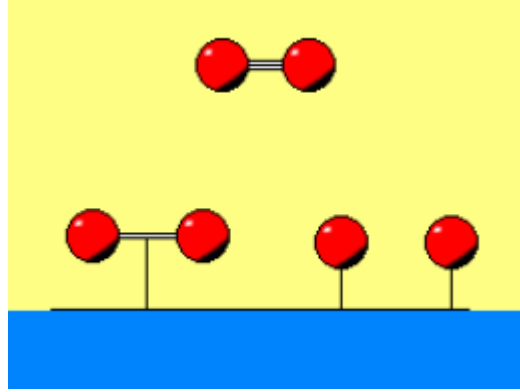
Fiziksel adsorpsiyonda, Van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılan ikincil kuvvetler yüzeye tutunmayı sağlar. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde tüm katılar adsorban olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler. Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için, bu tür adsorpsiyonlarda bağlar zayıf, adsorpsiyon tersinir ve rejenerasyon kolaydır. Düşük sıcaklıklarda meydana gelir ve adsorpsiyon ısısı düşüktür. Yüzeyin örtülmesi tek ya da çok tabakalı olabilir (Yıldız, 2004).



Şekil 2.1. Fiziksel adsorpsiyon (Yıldız, 2004)

### 2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Yüzeye tutunan parçacıklar, adsorplanan yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girer. Kimyasal adsorpsiyonda bazı katılar adsorban, bazı gaz ya da sıvılarda adsorplanan olabilmektedir. Adsorpsiyon tersinmez ve de rejenerasyon güçtür. Kimyasal adsorpsiyon genellikle yüksek sıcaklıklarda meydana gelir. Adsorpsiyon ısısı yüksektir. Yüzeyin örtülmesi tek tabakalıdır (Yıldız, 2004).



Şekil 2.2. Kimyasal adsorpsiyon (Yıldız, 2004)

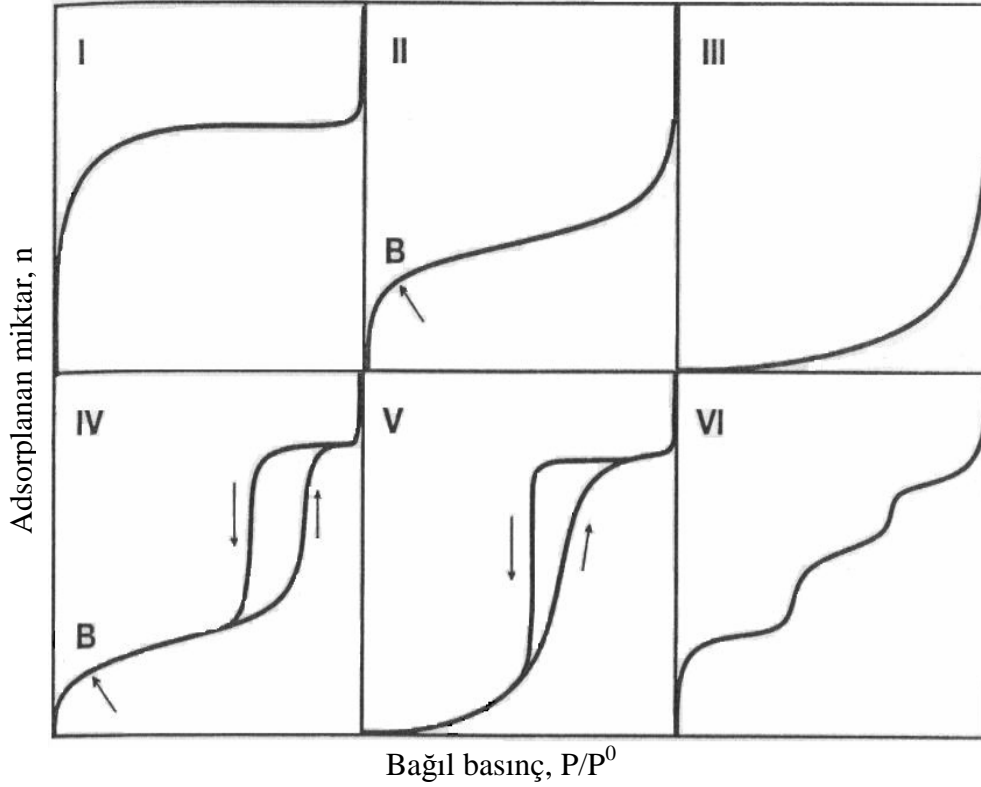
## 2.2. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta, adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya denge derişimi arasındaki bağlantıya “adsorpsiyon izotermi” denir (Gregg and Sing, 1982; Rouquerol et al., 1999).

Genellikle adsorplanan miktar, 1g adsorban tarafından adsorplanan gazın kütlesi, mol sayısı veya normal şartlardaki hacim cinsinden verilebilir. Adsorplanan bir maddenin grafiğı genel olarak bir eğridir. Bir adsorpsiyon süreci, en iyi şekilde izotermelerden anlaşılır.

Fiziksel adsorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre 6 tipe ayrılmaktadır (Şekil 2.3) (Rouquerol et al., 1999).

**Tip I :** İzoterm bağıl basınç eksenine içbükeydir. Düşük bağıl basınçlarda adsorpsiyon miktarı hızla yükselir ve bir platoya ulaşır. Bu tip izotermi Langmuir tipi olarak da bilinir. Kuvvetli adsorban-adsorplanan etkileşimlerinin görüldüğü sistemlerde oluşur. Kuvvetli adsorban-adsorplanan etkileşimleri moleküler boyutlu mikrogözeneklerde meydana gelir. Mikrogözeneklerin genişliğindeki bir azalma hem adsorpsiyon enerjisinin artmasına hem de mikrogözeneklerin daha düşük bağıl basınçlarda oluşmasına yol açar. Platoya ulaşmak için gerekli bağıl basınç aralığının çok dar olması sınırlı bir gözenek boyut aralığının göstergesidir.



Şekil 2.3. IUPAC sınıflandırmasına göre fiziksel adsorpsiyon izotermi tipleri  
(Rouquerol et al., 1999)

**Tip II :** Bu tip izoterm başlangıçta bağıl basınç eksenine içbükeydir. Sonra hemen hemen doğrusal ve son kısımda bağıl basınç eksenine dışbükeydir. Bu izoterm, bağıl basınç arttıkça kalınlığı artan adsorplanan tabakasının oluşumunu gösterir. Denge basıncı doymuş buhar basıncına eşitlendiğinde adsorplanmış tabaka yığın bir sıvı haline gelir. Eğer izotermdeki bük (B) keskinse, B noktasındaki alıkonmanın, tek molekülü tabakanın tamamlandığını ve çok moleküllü tabakanın oluşumunun başladığını gösterdiği düşünülür. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğuşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğuşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Bu tip izotermi gözeneksiz ya da makrogözenekli adsorbanlarda elde edilir.

**Tip III :** Bu izoterm tüm aralıkta bağıl basınç eksenine dışbükeydir. Bu özellik zayıf adsorban-adsorplanan etkileşimlerini belirtir. Adsorpsiyon ısısının yoğuşma ısısına eşit ya da daha küçük olduğu hallerde görülen ve az rastlanan izoterm türüdür.

**Tip IV :** Bu izotermin başlangıç bölgesi II. tip izoterme yakındır, yüksek bağıl basınçlarda ise düzleşmeye eğilimlidir. Histeresis halkaları gösterir. Halkanın alttaki

kolu adsorpsiyonu, üstteki kolu desorpsiyonu belirtir. Histeresis halkası genellikle kılcal yoğuşma ile mezogözeneklerdeki dolma ve boşalma ile bağlantılıdır. IV. tip izoterm yaygındır, fakat histeresis halkasının şekli bir sistemden diğerine değişebilir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğuşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğuşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir. Genellikle mikrogözenek ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uygundur.

**Tip V :** Bu izoterm başlangıçta bağıl basınç eksenine dışbükeydir. III. tip izotermdeki gibi zayıf adsorban-adsorplanan etkileşimlerini belirtir. Bu tip izoterm de histeresis halkaları gösterir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğuşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğuşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

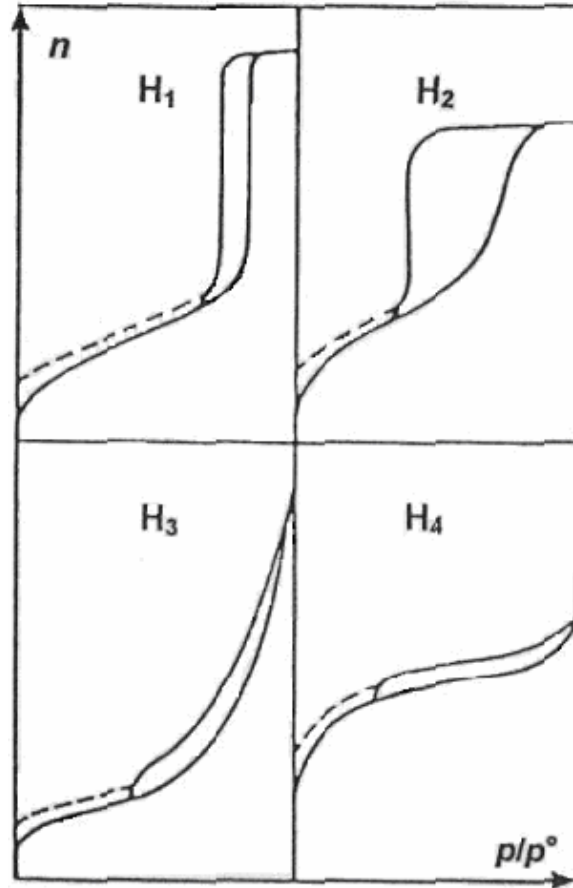
**Tip VI :** Bu tip izoterm basamaklı bir izoterm şekli sunar. Bu izotermle nadiren karşılaşılır. Bu izoterm son derece kararlı yüzeylerde tabaka tabaka adsorpsiyonla bağlantılıdır. Basamakların keskinliği sisteme ve sıcaklığa bağlıdır. Genellikle mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir (Rouquerol et al., 1999; Gregg and Sing, 1982; Condon, 2006).

### 2.2.1. Histeresis halkaları

Fiziksel adsorpsiyon izotermlerinin çok tabakalı adsorpsiyon aralığında görülen histeresis halkaları kılcal yoğuşma ile bağlantılıdır. Literatürde pek çok farklı şekli rapor edilen bu halkalar IUPAC tarafından 4 grupta sınıflandırılmıştır (Şekil 2.4) (Rouquerol et al., 1999; Condon, 2006).

**H1 Tipi :** Adsorpsiyon ve desorpsiyon kolları birbirine paralel ve hemen hemen dikey olan dar bir halkadır. Dar ve düzenli bir gözenek dağılımı (örneğin MCM-41'deki gibi açık uçlu tüp şeklinde gözenekler) içeren adsorbanlarda görülür.

**H2 Tipi :** Eğimli bir adsorpsiyon kolu ve hemen hemen dik bir desorpsiyon kolu içeren geniş bir halkadır. İçten kanallarla bağlı, farklı boyut ve biçimli gözenekler içeren katılarda görülür.



Şekil 2.4. IUPAC sınıflandırmasına göre histeresis halkaları (Rouquerol et al., 1999)

**H3 Tipi :** Geniş bir bağıl basınç aralığında, eğimli adsorpsiyon-desorpsiyon kollarından oluşur. Yarık tipi gözenekler içeren adsorbanlarda karşılaşırlar. Adsorpsiyon izotermi Tip II şeklindedir.

**H4 Tipi :** Bu tip halkalar da yarık biçimli gözenekler içeren adsorbanlar tarafından verilir. Fakat burada başlıca gözenek boyut dağılımı mikrogözenek aralığındadır. Adsorpsiyon izotermi Tip I şeklindedir (Rouquerol et al., 1999; Condon, 2006).

Çoğu histeresis halkasının yaygın bir özelliği belirli bir adsorplanan için desorpsiyon kolunun basamaklı bölgesinin belirli bir bağıl basınçta adsorpsiyon kolu ile birleşmesidir. Bu histeresinin en alt sınırı adsorplanana ve sıcaklığa bağlıdır. 77 K'de azot adsorpsiyonu için en düşük nokta  $P/P_0 = 0,42$ 'de yerleşmiştir (Rouquerol et al., 1999).

### 2.3. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri

Deneysel verilerden çizilen adsorpsiyon izotermelerini değerlendirmek için çok sayıda adsorpsiyon denklemi türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayan maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı uygun olmaktadır.

Yaygın uygulanan adsorpsiyon denklemlerini;

- Langmuir denklemi
- Freundlich denklemi
- Brunauer- Emmett- Teller (BET) denklemi

şeklinde sıralayabiliriz (Alberty and Daniels, 1980).

#### 2.3.1. Langmuir denklemi

Langmuir izotermi oldukça ideal hale getirilmiş adsorpsiyon tiplerine karşılık gelir ve bu izoterm için türetme yapılırken yüzeyde adsorplanan gazın derişimi ya da örtülmüş yüzey kesri, adsorplanan miktarın ölçüsü olarak kabul edilebilir. Türetme yapılırken şu varsayımlar yapılır:

1. Adsorplanan gaz buhar fazında ideal olarak davranır.
2. Adsorplanan gaz monomoleküler bir tabaka oluşturur.
3. Yüzey homojendir, gaz molekülleri için yüzeyin her noktasının etkinliği aynıdır.
4. Adsorplanan moleküller arasında etkileşme yoktur.
5. Adsorplanan gaz molekülleri lokalizedir, yüzey üzerinde hareket etmezler

(Alberty and Daniels, 1980).

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Bu izotermi açıklayan birçok kaynak vardır, kaynaklardaki terimsel ifadeler farklılık göstermelerine rağmen işaret ettikleri sonuç aynıdır (Bayat, 2002).

$$\frac{C_d}{q} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_d}{Q_0} \quad (2.1)$$

$C_d$  : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin derişimi (mg/L)

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

$Q_0$  : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$b$  : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg).

$Q_0$  adsorbanın tek tabaka kapasitesini göstermektedir.  $C_d/q$  değerinin,  $C_d$  değerine göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla  $1/Q_0$  ve  $1/Q_0b$  sabitlerinin değerini verecektir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz  $R_L$  (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Bayat, 2002).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (2.2)$$

$b$  : Langmuir sabiti (L/mg)

$C_0$  : Maddenin çözültideki başlangıç derişimi (mg/L)

Çizelge 2.1. Adsorpsiyonun elverişliliği

$R_L$ değerleri	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

### 2.3.2. Freundlich denklemleri

Langmuir modeli tamamen homojen bir adsorpsiyon yüzeyi üzerinde elde edilmişken, Freundlich modeli heterojen ortamlar için geçerlidir. Freundlich izotermi aşağıda denklemlerle ifade edilmektedir:

$$q = k_F C_d^{1/n} \quad (2.3)$$

$C_d$  : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin derişimi (mg/L)

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

$k_F$  : Adsorpsiyon kapasitesi

$n$  : Adsorpsiyon yoğunluğu

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

$$\log q = \log k_F + 1/n \log C_d \quad (2.4)$$

$\log q_d$ 'nin  $\log C_d$ 'ye karşı değişimi 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.  $1/n$  heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense,  $1/n$  değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir (Başibüyük and Forster, 2003; Aksu ve Yener, 2001).

### 2.3.3. Brunauer - Emmett - Teller (BET) denklemi

1938 yılında geliştirilen bu adsorpsiyon izotermine göre moleküller adsorbannın yüzeyine birden fazla tabaka halinde adsorbe olur. BET denklemi Langmuir denkleminde olduğu gibi adsorban yüzeyinin üniform olduğunu kabul eder. Bir adsorpsiyon alanındaki adsorpsiyon, komşu alandaki adsorpsiyona etki etmez. Buna ek olarak adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakayı tuttuğu kabul edilmiştir. Fakat adsorplananın yoğuşma enerjisi birinci tabakaya ilave yeni tabakaların oluşmasına imkan tanımaktadır. BET denklemi aşığıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$\frac{x}{m} = \frac{ACx_m}{(C_s - C)[1 + (A - 1)C / C_s]} \quad (2.5)$$



$x$  : Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

$m$  : Adsorbanın ağırlığı (mg veya g)

$A$  : Çözelti ve adsorban yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit

$C$  : Denge halindeki çözeltide adsorban derişimi (mg/L veya mol/L)

$x_m$ : Birinci tabakayı tamamen teşkil için adsorbe olan çözelti miktarı (mg/g veya mol/g)

$C_s$  : Çözeltideki adsorbanın doygunluk derişimi (mg/L veya mol/L)

Denklem yeniden düzenlenirse;

$$\frac{C}{[(C_s - C)x/m]} = \left[ \frac{1}{A(x_m)} \right] - \left[ \frac{A-1}{Ax_m} \right] \quad (2.6)$$

elde edilir. Buradan hareketle  $C/C_s$  değerlerine karşılık  $C/[(C_s-C)x/m]$  değerleri noktalandığında eğimi  $A-1/Ax_m$  olan ve kesim noktası  $1/A(x_m)$  olan bir doğru elde edilir (Beyhan, 2003).

#### 2.3.4. Diğer adsorpsiyon denklemleri

Diğer izoterm denklemlerinden kısaca bahsedecek olursak şu şekilde özetleyebiliriz:

- Temkin: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için kullanılır.
- Dubinin - Radushkevich: Karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için kullanılır.
- Toth: Örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için kullanılır.
- Sips: Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlarda kullanılır.

Bunların dışında De Boer - Lipens, Polonyi, Kiselev, Sylgin - Frumkin, Hill, Fowler, Harkins - Jura denklemleri bulunmaktadır (Sarıkaya, 2005).

### BÖLÜM 3

#### ADSORBANLAR

Ekonomik bir ayırma süreci için temel gereklilik yeteri kadar yüksek seçicilik, kapasite ve ömre sahip bir adsorbandır. Uygun adsorplama kapasitesi gerekliliği pratik ayırma süreçleri için adsorbanların seçimini sınırlar.

Adsorpsiyon kapasitesi adsorbanın en önemli özelliğidir. Basitçe tanımlanırsa, adsorbanın birim kütlesi (ya da hacmi) başına adsorban tarafından alıkonulmuş adsorplanan miktardır. Akışkan fazının derişimine, sıcaklığa ve diğer şartlara (özellikle adsorbanın başlangıç şartına) bağlıdır. Tipik olarak adsorpsiyon kapasitesi verileri belirli bir sıcaklıkta ve değişik adsorplanan derişimlerinde (ya da buhar veya gaz için çeşitli kısmi basınçlarda) toplanır ve veriler bir izoterm olarak çizilir. Adsorpsiyon kapasitesi, sermaye giderleri için çok önemlidir, çünkü adsorbanın gerekli miktarını ve dolayısıyla adsorpsiyon kabının hacmini belirler.

Adsorpsiyon süreçleri için, gözenek boyutları birkaç Angstrom-nanometre boyutlarında olan mikrogözenekli adsorbanlar tercih edilir. Maddelerin sahip olduğu gözenekler boyutlarına göre IUPAC tarafından şu şekilde sınıflandırılmıştır (Gregg and Sing, 1982):

Mikrogözenekler	$d < 2 \text{ nm}$
Mezogözenekler	$2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$
Makrogözenekler	$d > 50 \text{ nm}$

Endüstride kullanılan adsorbanlar, silika jel, aktif alümina, aktif karbon, karbon moleküler elek, zeolit, reçine, odunkömürü, polimerler ve killerdir. Bu materyaller arasında temel bir fark vardır. Geleneksel adsorbanlar olarak tanımlanan aktif karbon, silika jel ve aktif alümina bir mikrogözenek boyut dağılımına ve üretim süreciyle kontrol edilebilen ortalama bir mikrogözenek çapı ve dağılım genişliğine sahiptir. Aksine daha sonradan geliştirilmiş olan zeolitlerin mikrogözenek boyutu kristal yapısıyla kontrol edilebilir ve belirli bir gözenek boyutuna sahiptirler. Bu durum adsorpsiyon özelliklerinde önemli farklara yol açar.

Her ne kadar aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri yüksekse de, pahalı olmaları diğer adsorbanların tercih edilmelerine neden olmaktadır. Çizelge 3.1'de yaygın olarak kullanılan adsorbanların fiyatları verilmiştir (Lin and Juang, 2009).

Çizelge 3.1. Yaygın olarak kullanılan bazı adsorbanların fiyatları

Adsorban	Değer (US \$/kg)
Aktif karbon	20 - 22
Doğal zeolit	0,03 - 0,12
Kömür	0,19 - 0,15
Kızıl çamur	0,025
BFA	0,02
Karbonlu adsorbanlar	0,1
Kil	0,04 - 0,12

### 3.1. Killer

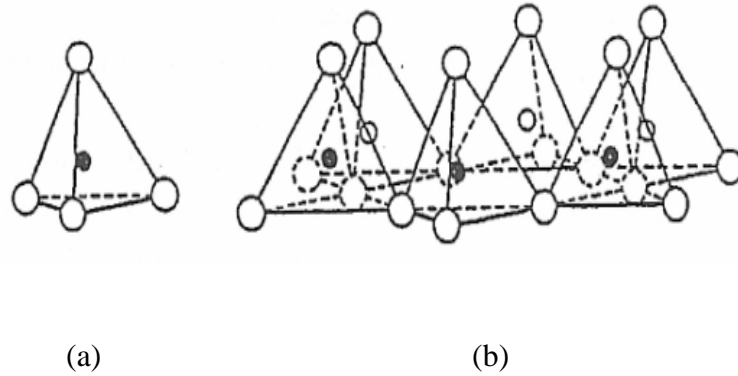
Genel olarak toprağımsı ve ince taneli bir hammadde olarak tarif edilen killer, kaolinlerin, killi şist, grovak ve feldispatlarca zengin kayaçların başkalaşmış örtülerinin aşınma ve taşınma sonucu tatlı su havzalarında çökmesinden oluşur.

Killer kaolinit, montmorillonit, illit, klorit, sepiyolit ve attapulgit gibi kil minerallerinden biri veya bir kaç yanında kuvars, kristobalit, amfibol, feldispat, kalsit, magnezit, dolomit, jips, alunit, ve korandum gibi kil dışı minerallerden bir veya birkaçını içeren doğal heterojen karışımlardır. Mineral içerikleri ve kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin rengi, beyaz, pembe, gri, yeşil, sarı, mavi ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilir.

Killer, absorpsiyon ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle endüstride kullanılan, büyük yüzey alana sahip doğal malzemelerdir. Adsorban olarak genelde kullanılan killer; simektit, attapulgit, sepiyolit, fuller toprağı olarak sınıflandırılabilir (Demirel vd.,1995).

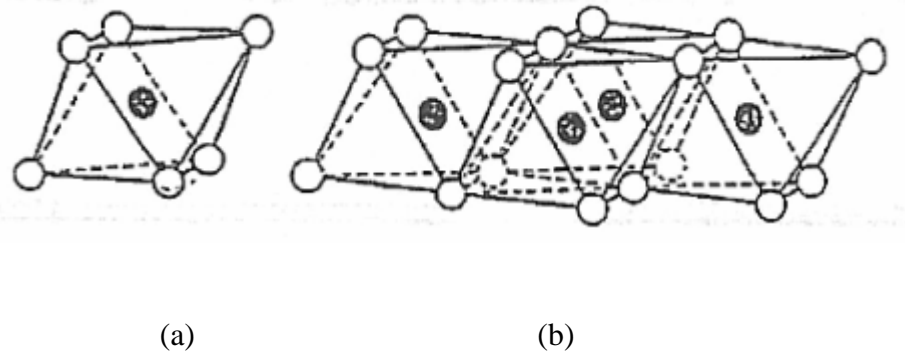
Kimyasal analizler, killerin esas olarak silika, alümina ve su, çoğu hallerde de fark edilebilir miktarlarda demir, alkali ve toprak alkali içerdiğini göstermiştir.

Kil mineralleri iki yapısal birimden oluşurlar. Bu birimlerden ilki silika dörtyüzlüleridir (tetrahedral). Silisyum atomu, köşelerdeki dört oksijenden (ya da yapının dengelenmesine gerek varsa hidroksitten) eşit uzaklıkta ve dörtyüzlünün ortasında yer alır. Silika dörtyüzlüleri, hegzagonal bir kristal kafes oluşturacak biçimde dizilirler (Şekil 3.1). Tekrarlanan tabakaların bileşimi  $Si_4O_6(OH)_4$  şeklindedir. Bu hegzagonalı oluşturan dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlem üzerindedir. Böylece en alta



Şekil 3.1. (a) Tek bir silika dörtyüzlü yapısı, (b) Dörtyüzlü tabakadaki yapı (Grim, 1968)

O = Oksijen, ● = Silisyum



Şekil 3.2. (a) Tek bir sekizyüzlü yapı, (b) Sekizyüzlü tabakadaki yapı (Grim, 1968)

O = Hidroksil ● = Alüminyum, magnezyum

bir oksijen katmanı, onun üzerinde bir silisyum katmanı, onun üzerinde de her bir silisyum atomunun tam üzerinde bir hidroksit katmanı oluşmaktadır. İkinci birim ise birbirine yakın sıralanmış iki oksijen ya da hidroksit tabakasından oluşan ve bu iki tabakanın arasında sekizyüzlü (oktahedral) koordinasyonlu bir alüminyum, demir ya da magnezyum içeren yapıdır. Tek bir sekizyüzlü yapıda 6 oksijen veya hidroksit grubu bulunmaktadır (Şekil 3.2). Yapıda alüminyum bulunduğunda, olası boşlukların yalnızca 2/3'si doldurulmakta, böylece gipsit  $[\text{Al}(\text{OH})_6]$  yapısı oluşmaktadır. Magnezyum varlığında ise yapıdaki pozisyonların tümü dengelenmekte ve daha sağlam

brusit [ $Mg_3(OH)_6$ ] yapısı oluşmaktadır. Ayrıca, kil minerallerinin amfibol yapısına benzer tipte olanlarında, bu silika tetrahedrallerinin çift zincir sistemi oluşturması da sözkonusu olabilmektedir (Grim, 1968).

Yukarıda değinilen dörtyüzlü ve sekizyüzlülerin oluşturduğu düzlemler farklı şekillerde üst üste gelerek kil minerallerini oluştururlar. Düzgün dörtyüzlülerin aynı düzlemde olmayan dördüncü oksijeni, sekizyüzlü tabaka tarafından ortaklanmıştır. Yani bu dördüncü oksijen atomu aynı zamanda sekizyüzlü tabakasına da aittir. Bunun sonucunda da bir veya iki düzgün dörtyüzlü tabaka bir sekizyüzlü tabakaya bağlanır. Böylece bir sekizyüzlü tabaka ile bir veya iki düzgün dörtyüzlü tabakadan oluşan yapıya birim tabaka denir. Kil minerallerinin çoğu bu birim tabakaların birbirleriyle paralel istiflenmesi sonucu oluşur (Grim, 1968).

### 3.1.1. Bentonit

Alüminyum ve magnezyumca zengin volkanik kül ile lavların ayrışmasından oluşan ve egemen olarak montmorillonit içeren killere bentonit denir. Montmorillonit, bir oktahedral tabakanın iki tetrahedral tabaka arasında yer aldığı kil grubudur. Ticari anlamda ise gelişmiş sıvı emici ve koloidal özelliği olan her kile bentonit denmektedir. Bentonitler görece olarak yüksek magnezyum içerikleri, kuruyunca çatlama gibi özellikleriyle kaolinitik killerden ayrılır.

Bentonit sözcüğü ilk defa 1898 yılında Knight tarafından Amerika Birleşik Devletleri'nde Wyoming'de Fort Benton yakınındaki Kretase yaşlı yüksek koloidal özellikli plastik killer için kullanılmıştır.

Bentonitler su ile temasa geçtiklerinde az veya çok şişerler. Şişme yeteneklerine ve işletildikleri isimlerine göre sınıflandırılıp, isimlendirilmeleri yanında; doğal veya aktifleştirilmiş olup olmadıklarına ve kullanım alanlarına göre de sınıflandırılır. Bentonitler şişme yeteneklerine göre fazla, orta ve az şişen bentonitler olmak üzere üçe ayrıldığı gibi içerikleri değişebilir sodyum-kalsiyum iyonlarına göre de üç grupta toplanır. Sodyum, sodyum-kalsiyum ve kalsiyum bentonitler. Sodyum bentonit fazla şişen, sodyum-kalsiyum bentonit orta şişen, kalsiyum da az şişen bentonit türüdür. Fazla şişen sodyum bentonitler Wyoming tipi olarak da isimlendirilmektedir. Sodyum-kalsiyum bentonitlere ara tip veya karma tip bentonit de denir. Kalsiyum bentonit ise yaygın biçimde "ağartma toprağı" (fuller's earth) olarak isimlendirilir. Amerika

Birleşik Devletleri'nde sepiyolit – paligorskit grubu killere de ağartma toprağı da denmektedir. Kalsiyum bentonit ve diğere bazı bentonitler için ağartma toprağı denmesi, doğrudan kullanıma ilişkin bir adlandırmadır (Akbulut, 1996).

Montmorillonit kil minerali diğere kil minerallerine göre daha yüksek yüzey alanına sahiptir ( $\approx 800 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Yüzey alanının büyük kısmını mikro ve mezogözenek duvarları oluşturmaktadır. Bu özeliğinden dolayı adsorplama kapasitesi oldukça yüksektir.

Bentonitler; asit, baz, tuz ve çeşitli organik maddelerle etkileştirilerek, onların özellikleri daha da geliştirilebilir. Bentonitlerin organik maddelerle etkileşimi sonucunda mineral katmanları arasına büyük organik moleküller girmekte; katmanlar arasındaki uzaklık artmakta ve bentonitin adsorplama ve reolojik özellikleri büyük ölçüde değışmektedir.

Doğal bentonitlerin yapısındaki değışebilir inorganik katyonların su ile güçlü hidrasyonu sonucu, bentonitlerin yüzeyi hidrofilik (su sever) özellik gösterir. Bu nedenle doğal bentonitler, atık sulardaki organik kirleticilerin gideriminde etkili değıldirler (Yıldız, 2004).

### 3.2. Aktif Karbon

Pek çok karbonlu madde aktif karbonun üretiminde hammadde olarak kullanılabilir. Ticari olarak aktif karbonlar, petrol koku, testere talaşı, meyve çekirdekleri, orman ve selüloz yangın atıkları, hayvansal kökenli kan veya serumlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, Hindistan cevizi kabuğı, pirinç kabuğı, fındık kabuğı ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler (Çataltaş, 1983; Küçükgül, 2004; Lima and Marshall, 2005).

Aktif karbon, düşük derişimlerde bile organik maddelere bağlanmada güçlü bir ilgiye sahip olduğı için, organik yüklü atık suların arıtılmasında ilk metot halini almıştır. Ayrıca, oldukça küçük ama tiksindirici düzeyde organik bileşikler içeren kaynaklardan elde edilen içme sularının arıtımında da çok geniş ölçüde aktif karbon kullanılmaktadır (Cooney, 1999).

Aktif karbon; renk, tat, koku giderici olduğı gibi organik ve organik olmayan kirliliklerin giderilmesinde önemli bir maddedir. Her katı potansiyel adsorbandır

(Jaroniec and Choma, 1986). Fakat aktif karbon, mevcut adsorbanların içinde en ilginç olanıdır (Küçükgül, 2004).

Aktif karbon çeşitli endüstrilerde farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Gazların saflaştırma ve arıtımında, karışımların ayırımında, gıda sanayisinde saflaştırma işlemlerinde, su ve atık su arıtımında, metal sanayisinde karbon katkısı, savunma sanayisinde koruyucu giysi yapımında, silah sanayisinde patlayıcı ve elektronik sistemleri susturmak için bomba yapımında ve sağlık sektöründe olmak üzere çok geniş bir alanda aktif karbon kullanılmaktadır. Özetle günlük yaşamda çeşitli amaçlarla kullandığımız aktif karbon vazgeçilemez bir maddedir (Stoeckli and Kraehenbuehl, 1984).

### **3.3. Kompozit Maddeler**

Kompozit malzeme, iki ya da daha fazla sayıdaki, az ya da çok farklı yapıdaki malzemenin en iyi özelliklerini, yeni ve tek bir malzemede toplamak amacıyla bir araya getirilmesi ile oluşmuş malzemelerdir. Bu tür malzemeler, malzemeyi oluşturan öğelerin özelliklerinden daha üstün özellik göstermektedir ve belirli bir amaca yönelik tasarlanırlar.

Bir kompozit malzeme bir matriks ana fazı ile bunun içinde dağılmış daha az oranda kullanılan takviye elemanından oluşmaktadır. Kompozitler kullanılan matriks malzemesine göre plastik, metal ve seramik matriksli kompozitler olmak üzere üç ana gruba ayrılırlar (Şahin, 2006).

Kompozit malzemeler nispeten yeni bir alan olup II. Dünya Savaşı esnasında mevcut bazı konvansiyonel malzemelerin tek başlarına teknoloji karşısında belli ihtiyaçlara cevap veremez hale gelmesi ile başlamış ve o zamandan beri de bu malzemelerin üretimi ve mekanik özellikleri üzerine araştırma ve geliştirme faaliyetleri genişleyerek devam etmiştir. Uçak, helikopter, gemi gibi araçlarda, uzay yapıtlarında, tıpta, spor aletlerinde, tekstil, otomotiv ve kimya endüstrisi gibi çok çeşitli alanlarda kompozit malzemelerin uygulamaları görülmektedir (Şahin, 2006). Bu tür malzemelerin gaz ayırma, adsorpsiyon, kataliz ve enerji depolama gibi alanlarda adsorban ve katalizör desteği olarak kullanımları da son yıllarda yapılan pek çok araştırmanın konusu olmuştur.

### 3.3.1. Kil-karbon kompozitler

Karbon materyaller adsorpsiyon, kataliz, su ve hava saflaştırma ya da enerji depolama gibi pek çok uygulama alanında kullanılmaktadır. Bu materyaller inerttir, yüksek yüzey alanı ve büyük gözenek hacmi sunarlar ve yüksek mekanik kararlılığa sahiptirler (Böhme et al., 2005). Yüzeylerinin hidrofobik doğası pek çok uygulama için en önemli özellikleridir (Santos et al., 2010).

Aktif karbonlar en yaygın kullanılan karbonlu materyallerdir. Bu materyaller karbonlu hammaddelerden çeşitli metotlarla üretilirler. Karbon materyalin gözenek yapısı, spesifik bir proseste kullanımını belirleyen en önemli özelliklerden birisidir. Örneğin, gaz fazdan küçük moleküllerin uzaklaştırılması için mikrogözeneklerin varlığı önemliyken, sıvı fazdan adsorpsiyon için mezogözenek yapısı daha önemlidir. Karbonizasyon/aktivasyon basamakları boyunca deneysel parametrelerin optimizasyonu karbonların yapısal özelliklerinin tasarlanmasına olanak sağlar. Bununla birlikte, belirli karbon yapılarını elde etmek amaçlandığında farklı sentez stratejileri kullanılması zorunludur. Bu amaçla son zamanlarda, önemli sayıda çalışma, bir şablon madde kullanarak tasarlanmış bir karbon materyal hazırlanmasına odaklanmıştır (Santos et al., 2010; Barata-Rodrigues et al., 2003; Yu et al., 2001; Böhme et al., 2005; Chen et al., 2011; Bakandritsos et al., 2004; Bakandritsos et al., 2005; Palkova et al., 2009).

Şablon olarak kullanılan maddeye bağlı olarak farklı yapı ve gözenek boyut dağılımlı karbonlar hazırlanabilir. Silikalar, zeolitler, killer ve sütunlu killer şablon olarak kullanılabilen inorganik materyallerdir (Santos et al., 2010). Karbon kaynağı olarak ise genellikle polimerler, şeker, fenol reçine ya da furfuril alkol kullanılmaktadır (Böhme et al., 2005).

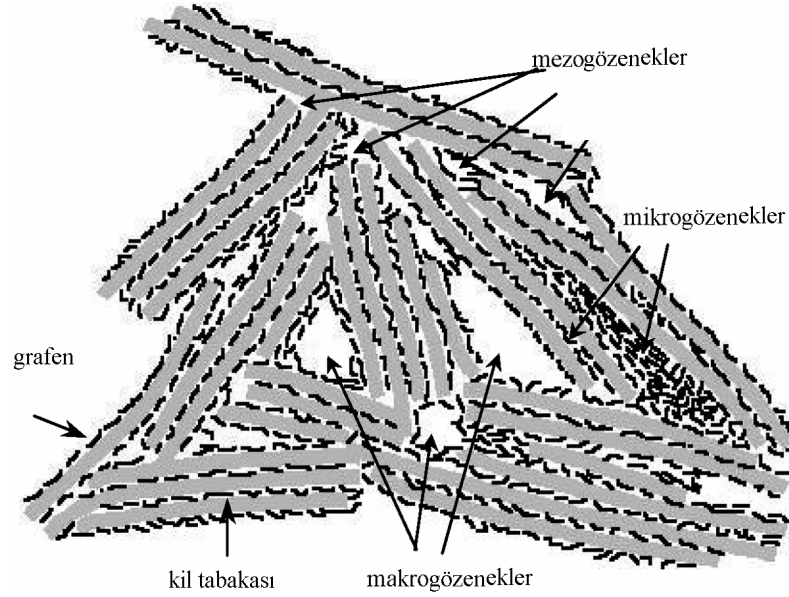
Bu tür şablonlu karbonların üretiminde beş basamakla karşılaşılır:

- İnorganik şablonun sentezi
- Bir organik karbon kaynağının şablona emdirilmesi
- Organik maddenin polimerizasyonu
- Organik maddenin karbonizasyonu
- HF ya da NaOH çözeltisi kullanılarak inorganik şablonun yapıdan uzaklaştırılması

Bu basamaklar takip edildiğinde mezogözenekli karbon yapılar elde edilmektedir (Barata-Rodrigues et al., 2003; Vinu et al., 2007). İnorganik şablon olarak doğal killer



kullanılarak ilk basamak atlanabilir (Barata-Rodrigues et al., 2003). Organik maddelerin karbonizasyonu basamağının ürünü ise kil-karbon kompozitlerdir. Eğer pirolizden sonra inorganik matriks çözülerek uzaklaştırılırsa, bu kompozitler karbon yapılara dönüşmektedir (Bakandritsos et al., 2005).



Şekil 3.3. Kil-karbon kompozit materyallerin olası yapısı (Bakandritsos et al., 2004)

Kil tabakaları içinde karbonun oluşması için şartlar aktif karbonların üretimindeki ile hemen hemen aynıdır. Her iki karbonlu materyal de aynı temel birimlerden oluşmalıdır. Aktif karbonlardaki birincil yapı grafen olarak bilinen, karbonizasyonun ilk basamağı boyunca üretilen düz, poliaromatik moleküllerdir. Grafenler başlıca karbon ve hidrojen içerir, bunun yanında yapılarında oksijen ve azot da bulunabilir. Grafenler, nano ve mikro boşluklar oluşturacak şekilde birbirlerine az ya da çok paralel yönlenmiş iki üç tabakalı parçacıklar şeklinde düzenlenmiştir. Diğer yandan kil-karbon kompozitlerde, karşılıklı kombinasyonla smektit killer tabakalı yapılarını grafenlerle paylaşırlar. Ayrıca smektit killerin iyon değişim özellikleri kil tabakaları arasında karbon kaynağı maddenin yerleşmesini kolaylaştırır. Isıl işlem bu kil türevlerini kil-karbon hibridlerine dönüştürür. Bu yapılarda kil tabakaları birkaç grafen tabakasını tutabilir, böylece mikrogözenekler oluşur, tabakaların arasındaki diğer boşluklar da mezo ve makrogözenekleri oluşturur. Bu durum şematik olarak Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Bu

hibrid yapılar katalizör ve katalizör desteği olarak, gaz ayırma işlemlerinde, atıklar için adsorban olarak ve lityum pillerinde anot materyali olarak önemli uygulama alanlarına sahiptirler (Bakandritsos et al., 2004).

### 3.4. Literatür Özeti

Drag et al. (2005) bu çalışmalarında, aktif zeolit-karbon adsorbanlarının bileşenleri olarak atık karbon tortularının kullanılmasının mümkün olduğunu göstermiştir. Kil mineralleri (kaolinit ve haloysit) ve karbonlu malzemeler (atık odun, atık yüzey aktif ve yağlı rafineri çamuru) örneklerin hazırlanması için kullanılmıştır. Zeolit-karbon adsorbanların gözenek yüzey ve hacimlerinin dağılımının incelemeleri yürütülmüştür. Seçilen adsorbanlar etkin yüksek basınç metan depolama sürecinde test edilmiştir (Drag et al., 2005).

Mezogözenekli karbon malzemeleri karbon kaynağı olarak sakaroz ve şablon olarak da ticari silika kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezin her adımı, örneğin gözeneklerin doldurulması, kömürleşme sırasında karbon kaynağı kaybı ve silika giderme sırasında karbon gözenek sisteminin geliştirilmesi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Elde edilen karbon malzemelerin kalitesi için bir ölçüt olarak, yaklaşık gözenek boyutu dağılımı yoğunluk fonksiyonel teorisi uygulanarak kullanılmıştır (Böhme et al., 2005).

Mezogözenekli karbon malzemeler, matriks olarak gözenekli kil heteroyapıları (PCHs), karbon kaynağı olarak furfural alkol kullanılarak şablon yöntemi yaklaşımı ile hazırlanmıştır. 8, 10 ve 12 karbon atomlu aminler kullanılarak hazırlanan üç PCHs kullanılmıştır. Karbon kaynağının çeşitli emdirme-polimerleşme döngüsü etkisi, karbonizasyon sıcaklığı ve bir önceki yüzey alüminasyon ihtiyacı değerlendirilmiştir. İki adet boşluk etki alanının varlığı tüm karbon malzemelerde tespit edilmiştir. Bu iki etki; PCH iç yapısında (etki alanı I) oluşturulan polimer filmin karbonizasyonundan kaynaklanan gözenekler ve kil parçacıkları kümeleşmesi (alan II) tarafından oluşturulan geniş gözeneklerden oluşmuştur. PCH matrisi hazırlamak için özel bir amin seçilerek alan I ya da II'nin gözeneklilikle ilgili bir üstünlüğüne ulaşılabilir. 700 °C'de karbonizasyon, alan I'in gözeneklerin en yüksek gelişmesine yol açmıştır. Genel olarak furfural alkolün ikinci emdirme-polimerleşme döngüsü her iki tür gözenek etki alanında küçük bir azalma meydana getirmiştir. Ayrıca asidik merkezleri oluşturmak için ilk yüzey asitleştirmesinin gereksiz olduğu kanıtlanmıştır. Sonuçlar, şablon aracılığıyla

sentezlenen karbonların dokusal özellikleriyle matris olarak PCHs'nin kullanımının uygun hale geldiğini göstermiştir (Santos et al., 2010).

Kil-karbon kompozitleri ve kil şablon demineralizasyonundan türetilen karbonların, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub> gazlarına ilişkin gaz adsorpsiyon-ayırma yetenekleri ve sulu adsorpsiyon özellikleri (2-4-6-triklorofenol ve metilen mavisi) incelenmiştir. Sorpsiyon sonuçları onların yapısal özellikleriyle açıklanmaktadır (yüzey alanı, gözenek genişliği ve hacmi ve yüzey kimyası). Adsorbanın özelliklerinin sentezleme yoluna son derece bağlı olduğu bulunmuştur, örneğin, yapı aracı ve aktif ajanlar olarak, sırasıyla kil ya da H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılması gibi. Özellikle kil ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün eş zamanlı kullanılması, CH<sub>4</sub> ve N<sub>2</sub> gaz karışımından CO<sub>2</sub>'in ayrılması için en yüksek sorpsiyon kapasitesine ve en iyi potansiyele sahip olacak şekilde sinerjik bir etkiye yol açmıştır (Bakandritsos et al., 2005).

Şekerin smektit kilin arasına eklenmesi ve argon ısıtma işlemi sonrası ortaya çıkan kil-karbon kompozitler açıklanmıştır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> işlemi ile şeker aktivasyonu, kil tabakası yapısının korunduğu yeni kil-karbon kompozitleri oluşturur. XRD ve TEM ölçümleri ile bu sonuç doğrulanmıştır. Termal analizler ve XRD sonuçları, 900 °C'de bile katmanlı yapının korunmasıyla kil-karbon kompozitlerin gelişmiş termal kararlılığını göstermiştir. Kil yüzeyinin asit demineralizasyonu yüksek yüzey alanlı yeni karbonlu malzemeler vermiştir. Bu kil karbon kompozitleri, yüksek sıcaklıklara gerek kalmadan düşük sıcaklıklarda sentezlenen adsorbanlardır (Bakandritsos et al., 2004).

Gözenekli kil heteroyapıları (PCHs), Si kaynağının (tetraetilortosilikat – TEOS) ve laponit kilinin bir yüzey aktif maddeyle etkileşimi ile elde edilmiştir. Malzemeler HRTEM, SEM, EDS, XRD, -196 °C'de azot adsorpsiyonu-desorpsiyonu, Si MAS NMR ve termal analizle karakterize edilmiştir (Palkova et al., 2009).

Mezogözenekli karbon malzemeler, sert bir şablon olarak mezogözenekli silika kullanılarak nano-dökme yöntemiyle sentezlenmiştir. Gözenek çapı 3,08'den 6,43 nm'ye, gözenek hacmi 0,59'dan 1,02 cm<sup>3</sup>/g'a ve yüzey alanı 832'den 579 m<sup>2</sup>/g'a değişen sert şablonlu mezogözenekli silika örnekleri silika kaynağı olarak tetraetilortosilikat kullanılarak ve 550 °C'de kalsinasyon işleminin ardından değişik sıcaklıklarda (110 – 150 °C) hidrotermal işlem sayesinde yapı yönlendirici ajan olarak iyonik sıvı 1-bütül-3-metilimidazolyum bromürle hazırlanmıştır. Daha sonra büyük gözenek çaplı (2,76 – 6,70 nm) ve gözenek hacimli (0,74 – 2,10 cm<sup>3</sup>/g) ve geniş yüzey

alanlı (1074 - 1276 m<sup>2</sup>/g) karbon malzemeler, şablon olarak değişik hidrotermal sıcaklıklarda sentezlenmiş çeşitli mezogözenekli silikalarla sentezlenmiştir. 150 °C hidrotermal sıcaklıkta elde edilen karbon malzemelerin amarant ve metilen mavisi boyaları için üstün bir adsorplama yeteneğine sahip olduğu görülmüştür (Li et al., 2011).

## **BÖLÜM 4**

### **DENEYSEL ÇALIŞMA**

#### **4.1. Kullanılan Malzemeler**

Çalışmada kullanılan bentonit Minersan Maden işletme ve Dolgu Mad. San. Tic. Ltd. Şti.'den tedarik edilmiş sodyum bentonittir. Şeker ise saf kristal toz şekerdir.

#### **4.2. Örneklerin Hazırlanması**

Bentonit, 71 mikron elekten elendikten sonra 110 °C'de 24 saat boyunca etüvde kurutuldu. Daha sonra, örnek hazırlamak üzere desikatörde saklandı.

Bentonit Örneği (B):

Kütlece % 10'luk 100 g bentonit süspansiyonu hazırlandı ve yarım saat boyunca karıştırıldı. Süspansiyon iki gün boyunca 60 °C'de etüvde kurutuldu. Daha sonra uygun boyutlarda öğütüldü ve 600 °C'de ısı işleme tabi tutuldu. Aynı işlemler tekrarlanarak iki örnek daha elde edildi ve bunlar da 750 °C'de ve 900 °C'de ısı işleme tabi tutuldu.

Bentonit - Asit Örneği (BA):

Kütlece % 10'luk 100 g bentonit süspansiyonu hazırlandı ve 1 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilerek yarım saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Karışım etüvde 60 °C'de iki gün boyunca kurutuldu. Kurutulan örnek öğütülüp 600 °C'de ısı işleme tabi tutuldu. Benzer şekilde hazırlanan iki örnek daha 750 °C'de ve 900 °C'de ısı işleme tabi tutuldu.

Bentonit - Şeker Örneği (BŞ):

Kütlece % 5'lik 100 g bentonit süspansiyonu, kütlece % 10'luk 50 g şeker çözeltisiyle yarım saat boyunca karıştırıldı. Örnek 60 °C'de etüvde iki gün boyunca kurutuldu. Elde edilen örnekler uygun boyutlarda öğütüldükten sonra 600 °C'de ısı işleme tabi tutuldu. Aynı işlemler tekrarlanarak elde edilen iki örnek de 750 °C'de ve 900 °C'de de ısı işleme tabi tutuldu.

Bentonit - Şeker - Asit Örneği (BŞA):

Kütlece % 5'lik 100 g bentonit süspansiyonuna kütlece % 10'luk 50 g şeker çözeltisi ve 1 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilmiş karışım yarım saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra etüvde iki gün boyunca 60 °C'de kurutulan örnek

öğütülüp 600 °C’de ısıtılma tabii tutuldu. Benzer şekilde hazırlanan iki örnek daha 750 °C’de ve 900 °C’de ısıtılma tabii tutuldu.

Tüm örneklerin ısıtılma işlemleri 20 °C/dk ısıtılma hızı ile 50 mL/dk hızla N<sub>2</sub> akışı altında yapıldı. Elde edilen örnekler 1000 mikron elekten elendi.

Çizelge 4.1. Elde edilen örneklerin adlandırılması

Örnek	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)		
	600	750	900
Bentonit (B)	B 600	B 750	B 900
Bentonit + Asit (BA)	BA 600	BA 750	BA 900
Bentonit + Şeker (BŞ)	BŞ 600	BŞ 750	BŞ 900
Bentonit + Şeker + Asit (BŞA)	BŞA 600	BŞA 750	BŞA 900

#### 4.3. Örneklerin Karakterizasyonu

Tüm örneklerin ve saf bentonitin 77 K’de azot gazı adsorpsiyonu ölçümleri Quantachrome Autosorb 1-C cihazında gerçekleştirildi. Hazırlanan örnekler ölçümden önce vakumda 300 °C’de 6 saat, bentonit örneği ise 90 °C’de 6 saat ısıtılma tabii tutuldu. Elde edilen sonuçlardan BET yöntemine göre örneklerin yüzey alanları belirlendi. Gözenek boyut dağılımları, adsorpsiyon izoterminden yararlanılarak BJH (Barrett-Joyner-Halenda) yöntemiyle belirlendi. Toplam gözeneklerin hacmi ( $V_t$ )  $P/P_0=0,99$  değerinde hesaplandı. Mikrogözenek hacmi ( $V_{mic}$ ) ve mikrogözenek yüzey alanları ( $S_{mic}$ ) ise DR (Dubinin-Radushkevich) yöntemiyle belirlendi.

#### 4.4. Adsorpsiyon Deneyleri

Elde edilen 12 örnek ve saf bentonitle çözüldüden adsorpsiyon işlemleri yapıldı. Adsorplanan olarak metilen mavisi ve fenol kullanıldı. 100 ppm 50 mL metilen mavisi ve fenol çözümleri hazırlandı ve her birine 0,1’er g adsorban konuldu. 25 °C’de çalkalamalı su banyosunda 24 saat boyunca adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. Fenol adsorpsiyonunda aynı işlemler 20 ppm derişimde tekrarlandı. Görece etkili örnekler belirlendikten sonra fenol adsorpsiyonu için 10 – 20 – 30 – 40 ve 50 ppm derişimlerde çalışmalar yapıldı.

#### 4.5. Derişim Ölçümleri

Çözeltilerin derişimleri UV spektrofotometresinde analiz edildi. Metilen mavisi için spesifik dalga boyu 663,5 nm, fenol içinse spesifik dalga boyu 270 nm'dir. Metilen mavisi ve fenolün giderim yüzdeleri eşitlik 4.1 yardımıyla hesaplandı.

$$\%Giderim = \frac{(C_0 - C_d)}{C_0} \cdot 100 \quad (4.1)$$

$C_0$  : Başlangıç derişimi

$C_d$  : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan derişim

Adsorban miktarı başına adsorplanan madde miktarı ise eşitlik 4.2 yardımıyla hesaplandı.

$$q = \frac{(C_0 - C_d)V}{m} \quad (4.2)$$

$q$  : Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$V$  : Çözelti hacmi (L)

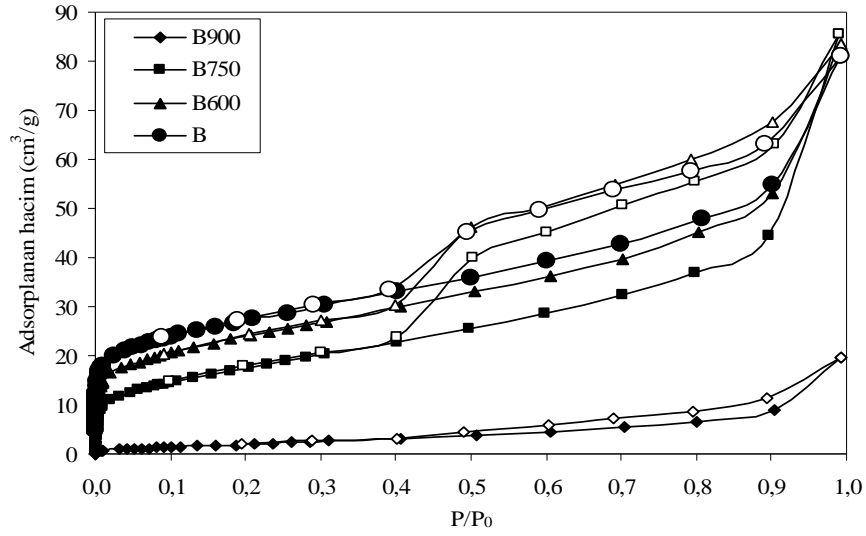
$m$  : Adsorban kütlesi (g)

## BÖLÜM 5

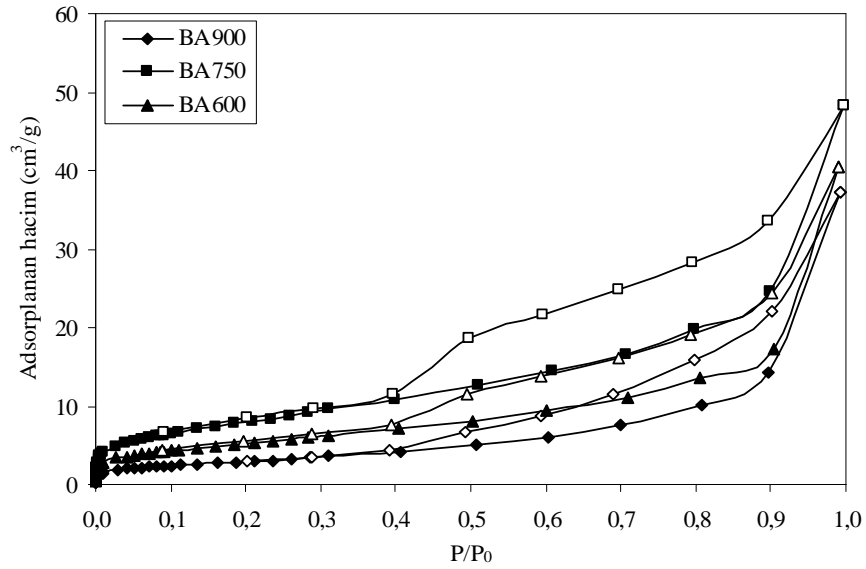
### DENEYSEL SONUÇLAR

#### 5.1. Azot Adsorpsiyonu Sonuçları

Elde edilen örneklere uygulanan azot adsorpsiyonu sonucu oluşan izotermeler Şekil 5.1-4'te verilmiştir.

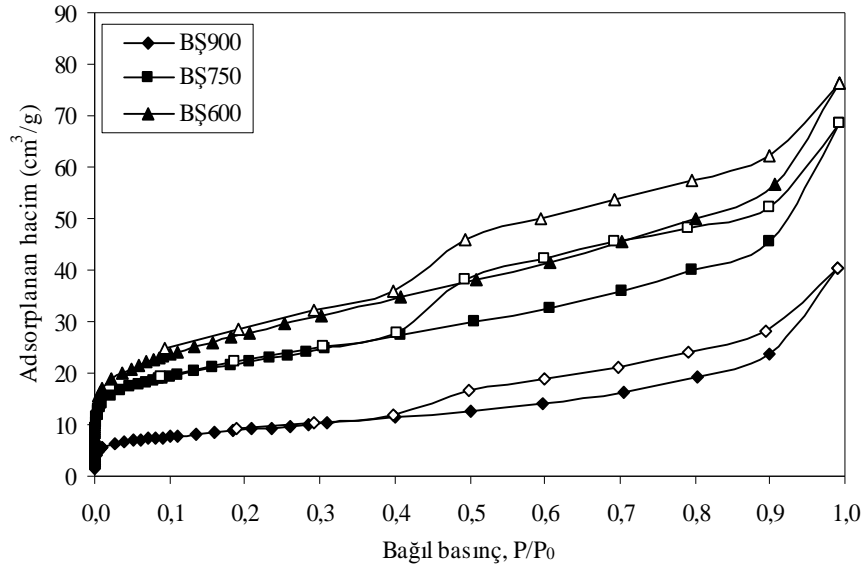


Şekil 5.1. Ham bentonitin ve değişik sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş bentonit örneklerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri

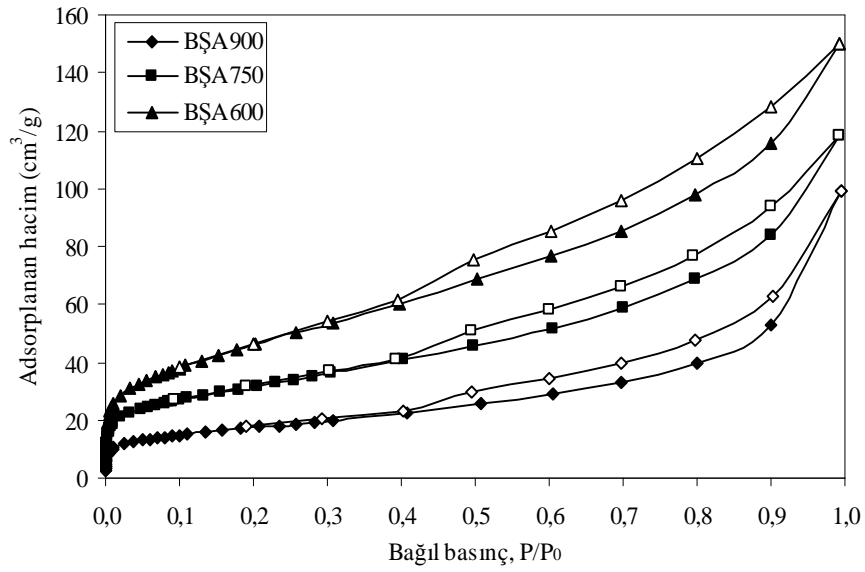


Şekil 5.2. Değişik sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş bentonit-asit örneklerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri





Şekil 5.3. Değişik sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş bentonit-şeker örneklerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

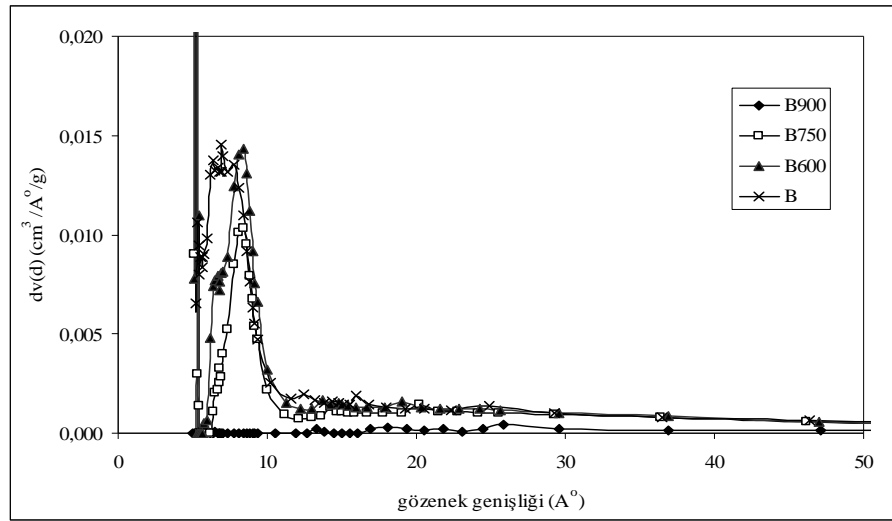


Şekil 5.4. Değişik sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuş bentonit-şeker-asit örneklerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

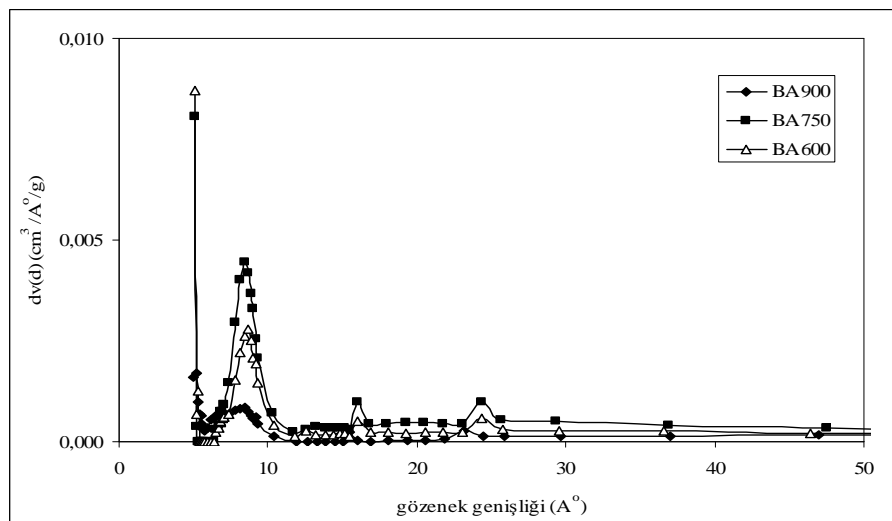
\* Şekil 5.1-4'te dolu semboller adsorpsiyon, boş semboller desorpsiyon izoterm verileridir.

Şekil 5.1-4 incelendiğinde, bağıl basıncın 0'a yakın olduğu durumda adsorplanan miktarda dikey bir artış görülmektedir. Bağıl basınç arttıkça izoterm eğrileri platoya ulaşmaksızın artmaktadır. Ayrıca histeresis halkaları oluşmaktadır. Bu sonuç, Tip II izoterm eğrileri ve H3 tipi histeresis halkalarına benzemektedir.

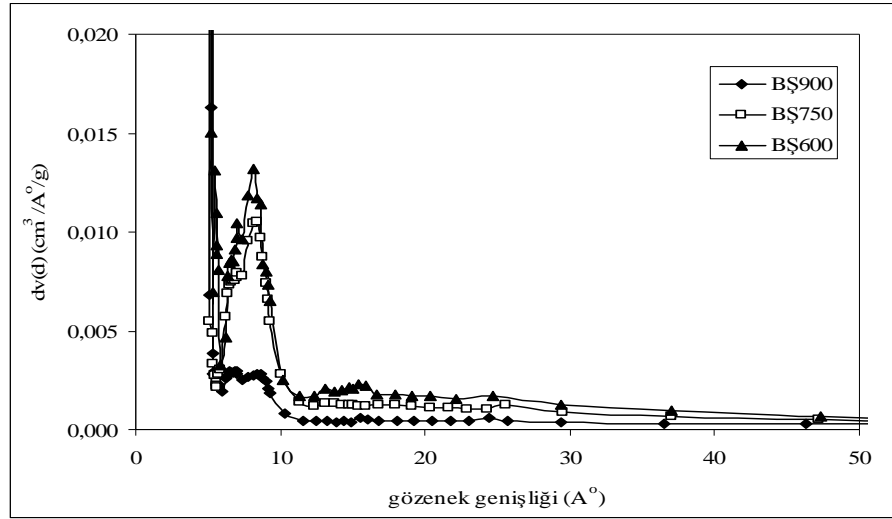
Elde edilen örneklerin gözenek boyut dağılımları BJH yöntemiyle belirlenmiş ve Şekil 5.5-8'de verilmiştir.



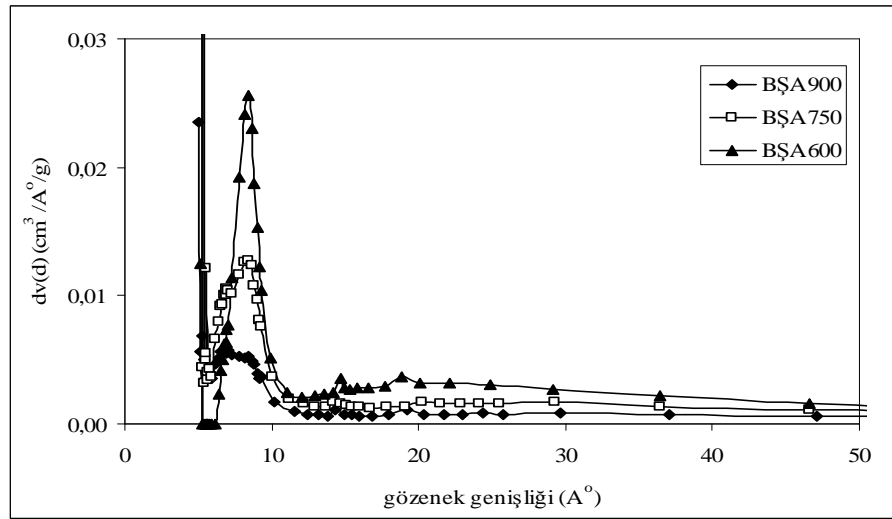
Şekil 5.5. Ham bentonit örnekleri için gözenek boyut dağılımları



Şekil 5.6. Bentonit-asit örnekleri için gözenek boyut dağılımları



Şekil 5.7. Bentonit-şeker örnekleri için gözenek boyut dağılımları



Şekil 5.8. Bentonit-şeker-asit örnekleri için gözenek boyut dağılımları

Örneklerin BET ( $S_{BET}$ ) ve mikrogözenek ( $S_{mic}$ ) yüzey alanları, mikro ( $V_{mic}$ ), mezo ( $V_{meso}$ ) ve toplam ( $V_T$ ) gözenek hacimleri ve ortalama gözenek genişlikleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

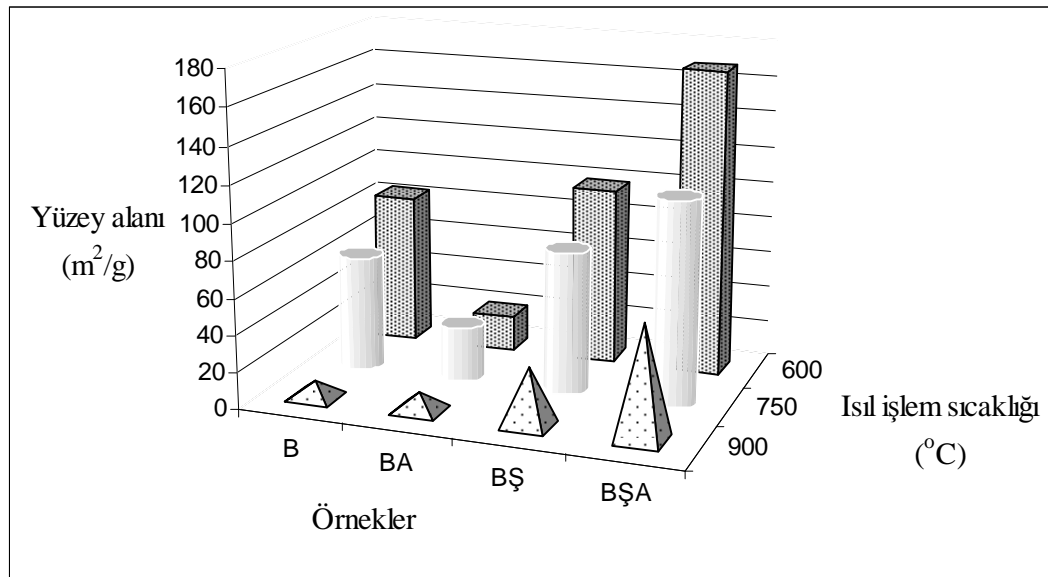
Çizelge 5.1. Örneklerin yüzey alanları ve gözenek özellikleri

Örnek	$S_{BET}$ , $m^2/g$	$S_{mic}$ , $m^2/g$	$V_{mic}$ , $cm^3/g$	$V_{meso}^a$ , $cm^3/g$	$V_t$ , $cm^3/g$	Ort.gözenek genişliği, $A^\circ$
BŞA900	61,60	50,09	0,0179	0,1359	0,1538	100,0
BŞA750	111,60	86,64	0,0309	0,1530	0,1839	65,9
BŞA600	168,07	105,10	0,0374	0,1952	0,2326	55,4
BŞ900	31,62	26,24	0,0093	0,0536	0,0629	79,5
BŞ750	77,63	63,77	0,0227	0,0833	0,1060	54,6
BŞ600	98,00	82,29	0,0293	0,0891	0,1184	48,3
BA900	10,90	8,35	0,0030	0,0546	0,0576	211,3
BA750	29,89	18,20	0,0065	0,0684	0,0749	100,2
BA600	19,24	11,96	0,0043	0,0586	0,0629	130,7
B900	8,92	4,45	0,0016	0,0287	0,0303	135,9
B750	63,59	43,77	0,0156	0,1173	0,1329	83,6
B600	83,31	67,93	0,0242	0,1053	0,1295	62,2
B	93,98	90,40	0,0322	0,0936	0,1258	53,3

$$^a V_{meso} = V_t - V_{mic}$$

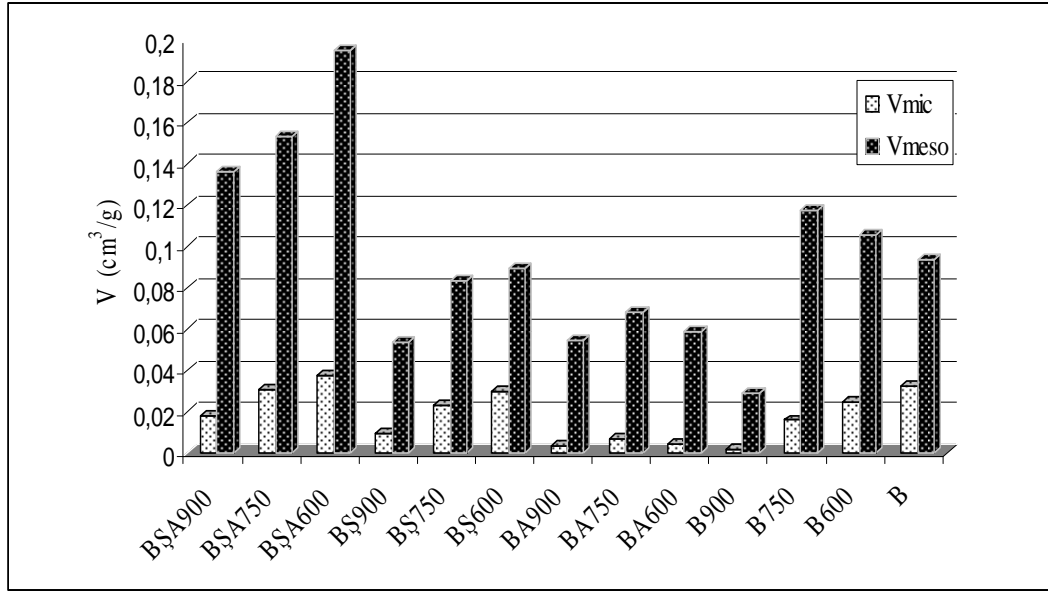
Çizelge 5.1'den örneklerin büyük oranda mezogözenek içerdiği görülmektedir.

Çizelge 5.1'deki BET yüzey alanı sonuçları Şekil 5.9'da sütun grafik olarak verilmiştir.



Şekil 5.9. Örneklerin BET yüzey alanlarının ısı işlem sıcaklığıyla değişimi

Şekil 5.9'dan da anlaşılacağı gibi ısıtma sıcaklığı arttıkça örneklerin BET yüzey alanları azalmaktadır. Aynı durum mikrogözenek yüzey alanları ve toplam gözenek hacimleri için de görülmektedir.



Şekil 5.10. Örneklerin mikro ve mezogözenek hacimleri

Çizelge 5.1'deki sonuçlardan yararlanılarak örneklerin mikro ve mezogözenek hacimleri grafiğe aktarılmış ve Şekil 5.10 elde edilmiştir. Şekil 5.10'da tüm örneklerin mezogözenek hacimlerinin mikrogözenek hacimlerinden çok daha fazla olduğu görülmektedir.

## 5.2. Çözeltilerden Adsorpsiyon Sonuçları

Metilen mavisi adsorpsiyonunda elde edilen sonuçlar Çizelge 5.2'de verilmiştir. Çizelge 5.2'den ham bentonitin metilen mavisi gideriminde yüksek kapasiteye sahip olduğu görülmektedir. Metilen mavisi için 600 °C'de ısıtma işlemi tabii tutulmuş şekerli örneklerin adsorpsiyon kapasitesi düşükken, 750 °C ısıtma işlem sıcaklığındaki örnekler daha iyi sonuç vermektedirler.

Çizelge 5.2. 100 ppm metilen mavisi çözeltisi için adsorpsiyon sonuçları

Örnek	Son Derişim (ppm)	Giderim Yüzdesi (%)
Ham Bentonit	1	99
B 600	79	21
B 750	83	17
B 900	93	7
BA 600	68	32
BA 750	86	14
BA 900	85	15
BŞ 600	97	3
BŞ 750	76	24
BŞ 900	82	18
BŞA 600	97	3
BŞA 750	45	55
BŞA 900	55	45

Fenol adsorpsiyonu için 100 ppm ve 20 ppm derişimlerde yapılan ön çalışmaların sonuçları sırasıyla Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. 100 ppm fenol çözeltisi için adsorpsiyon sonuçları

Örnek	Son Derişim (ppm)	Giderim Yüzdesi (%)
Ham Bentonit	100	0
B 600	100	0
B 750	100	0
B 900	100	0
BA 600	100	0
BA 750	98	2
BA 900	96	4
BŞ 600	91	9
BŞ 750	92	8
BŞ 900	97	3
BŞA 600	86	14
BŞA 750	86	14
BŞA 900	82	18

Çizelge 5.4. 20 ppm fenol çözeltisi için adsorpsiyon sonuçları

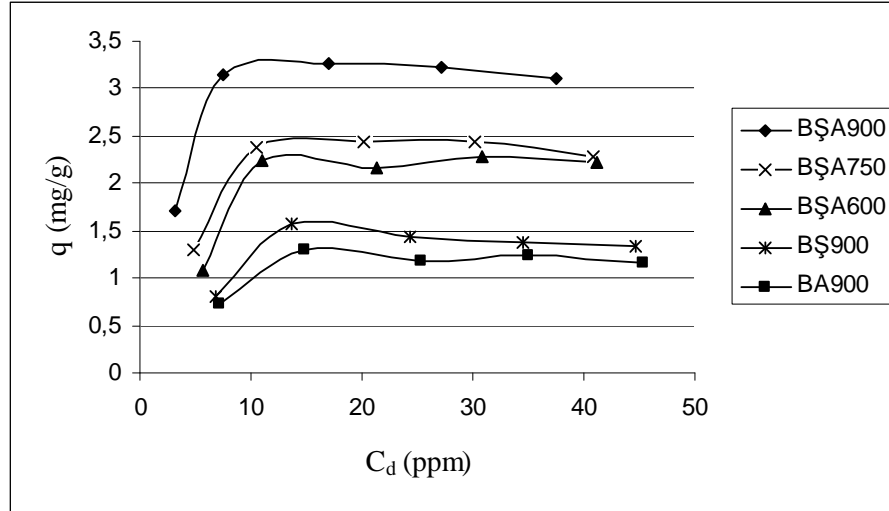
Örnek	Son Derişim (ppm)	Giderim Yüzdesi (%)
Ham Bentonit	20	0
B 600	20	0
B 750	20	0
B 900	20	0
BA 600	19	5
BA 750	18	10
BA 900	15	25
BŞ 600	16	20
BŞ 750	15	25
BŞ 900	12	40
BŞA 600	10	50
BŞA 750	9	55
BŞA 900	8	60

Çizelge 5.3 ve 5.4'e göre BŞA 900 örneği en iyi fenol giderimini sağlayan örnek olarak görülmektedir. Yüksek derişimlerde (100 ppm) fenol gideriminde etkin sonuçlar alınamamıştır. Ancak, düşük derişimlerde (20 ppm) % 60'a kadar giderim sağlanmıştır. Görece etkili örneklerle 10 – 50 ppm başlangıç fenol derişimi aralığında yapılan adsorpsiyon işlemine ait sonuçlar Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5. Görece etkili örneklerin düşük derişimlerdeki fenol adsorpsiyonu sonuçları

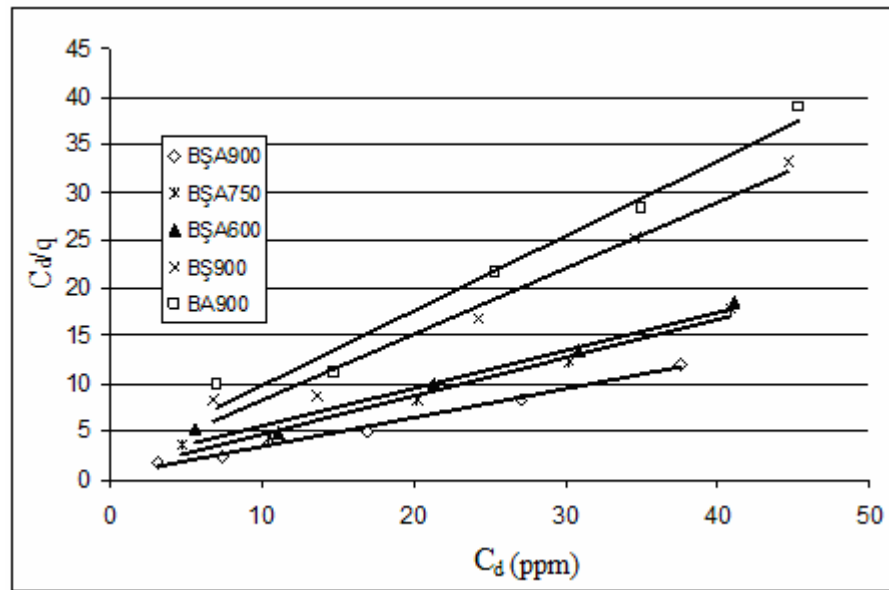
Başlangıç derişimi, ppm	$C_0 = 10$	$C_0 = 20$	$C_0 = 30$	$C_0 = 40$	$C_0 = 50$	
BŞA 900	$C_d$ , ppm	3,18	7,43	16,93	27,09	37,56
	q, mg/g	1,71	3,14	3,27	3,23	3,11
	% giderim	68,20	62,85	43,57	32,28	24,88
BŞA 750	$C_d$ , ppm	4,78	10,51	20,23	30,21	40,88
	q, mg/g	1,31	2,37	2,44	2,45	2,28
	% giderim	52,20	47,45	32,57	24,48	18,24
BŞA 600	$C_d$ , ppm	5,66	11,05	21,36	30,87	41,14
	q, mg/g	1,09	2,24	2,16	2,28	2,22
	% giderim	43,40	44,75	28,80	22,83	17,72
BŞ 900	$C_d$ , ppm	6,77	13,71	24,26	34,52	44,62
	q, mg/g	0,81	1,57	1,44	1,37	1,35
	% giderim	32,30	31,45	19,13	13,70	10,76
BA 900	$C_d$ , ppm	7,12	14,77	25,32	35,06	45,34
	q, mg/g	0,72	1,31	1,17	1,24	1,17
	% giderim	28,80	26,15	15,60	12,35	9,32

Çizelge 5.5'ten elde edilen sonuçlara ilişkin örneklerin fenol adsorpsiyon izotermi Şekil 5.11'de verilmektedir.



Şekil 5.11. Fenol adsorpsiyonu için örneklerin adsorplama kapasiteleri

Adsorpsiyon sonuçları Langmuir izoterm eşitliğine uygulandığında Şekil 5.12 elde edilmektedir.



Şekil 5.12. Fenol adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eşitliği doğruları

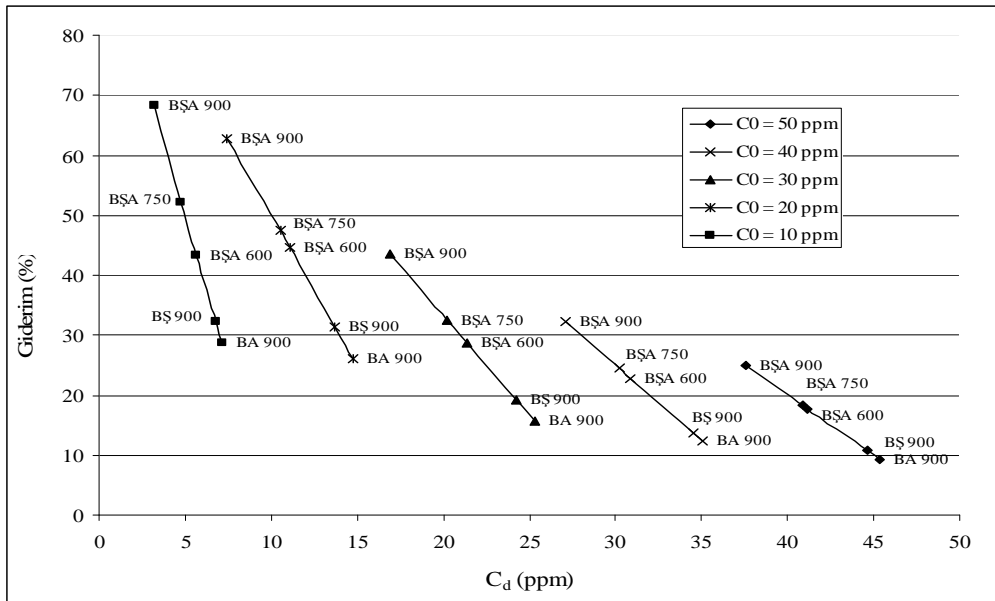


Eşitlik 2.1 yardımıyla  $Q_0$  ve  $b$  değerleri hesaplanmış ve Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Fenol adsorpsiyonu Langmuir izoterm eşitliği sabitleri ve regresyon katsayıları

Örnek	BŞA 900	BŞA 750	BŞA 600	BŞ 900	BA 900
$Q_0$ (mg/g)	3,30	2,49	2,53	1,44	1,28
$b$ (L/g)	0,77	0,53	0,23	0,52	0,38
$R^2$	0,9920	0,9822	0,9739	0,9730	0,9768

Şekil 5.12'de fenol adsorpsiyonu için Langmuir izoterm eğrileri görülmektedir. Çizelge 5.6'daki regresyon katsayılarına göre fenol adsorpsiyonu için Langmuir izoterm denkleminin yakın sonuç verdiği ortaya çıkmaktadır.



Şekil 5.13. Fenol adsorpsiyonunda kullanılan örneklerin giderim yüzdeleri

Şekil 5.13 incelendiğinde her bir başlangıç fenol derişimi için en iyi giderimin BŞA 900 örneğinde, en az giderimin BA 900 örneğinde olduğu görülmektedir.

## BÖLÜM 6

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kil-karbon kompozitler, bentonit kili ve karbon kaynağı olarak şeker kullanılarak farklı ısı işlem sıcaklıklarında (600, 750 ve 900°C) sentezlenmiştir. Elde edilen katıların 77 K'de azot adsorpsiyonları gerçekleştirilmiş, ayrıca metilen mavisi ve fenolün sulu çözeltiden adsorpsiyonunda kullanılabilirlikleri incelenmiştir.

Şekil 5.1-4 incelendiğinde azot adsorpsiyon izotermelerinin Tip II'ye, histeresis halkalarının H3'e benzediği görülmektedir. Genellikle bu tip izotermeler tabakalı yapıdaki maddeler ile bulunur ve bu maddeler rijid olmayan yarık biçimli gözeneklere sahiptir. Gecikmiş kılcal yoğuşma nedeniyle, yüksek bağıl basınç değerlerine ulaşıncaya kadar katı yüzeyi üzerinde çok tabakalı adsorpsiyon oluşur. Yoğuşma meydana geldiğinde, adsorplananın hali değişir ve yoğuşuk kritik bir bağıl basınç değerinde kararsız hale gelinceye kadar desorpsiyon eğrisi farklı bir yolda ilerler (Rouquerol, 1999). Literatürde benzer çalışmalarda aynı tip izotermeler ve histeresis halkaları görülmüştür (Böhme et al., 2005; Bakandritsos et al., 2004).

Çizelge 5.1'deki sonuçlara göre, bentonit-asit (BA) örneklerinin ortalama gözenek genişliğinin bentonite (B) göre arttığı görülmektedir. Aynı durumla bentonit-şeker (BŞ) ve bentonit-şeker-asit (BŞA) örneklerini karşılaştırıldığında da karşılaşılır. Bu da asidin ortalama gözenek genişliğini artırma yönünde etki ettiğini göstermektedir.

Şekil 5.9'da bentonit-asit (BA) ve bentonit-şeker (BŞ) örneklerinin BET yüzey alanlarının bentonit-şeker-asit (BŞA) örneklerinden çok daha düşük olduğu görülmektedir. Bu da, şeker ve asidin bentonit üzerindeki sinerjik bir etkisi olduğu sonucunu ortaya çıkarır. Literatürde de bu sinerjik etkiden bahsedilmiştir (Bakandritsos et al., 2005).

Şekil 5.10'da bentonit-şeker-asit (BŞA) örnekleri incelendiğinde, bentonit-asit (BA) ve bentonit-şeker (BŞ) örneklerine göre mezogözenek hacminde önemli bir artış görülmektedir. Bu da şeker ve asidin sinerjik etkisinin bir başka sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Bentonit (B) ve bentonit-asit (BA) örneklerinin 750 °C'ye kadar olan ısı işlemlerinde mezogözenek hacimlerinin arttığı görülmektedir. Ancak asit işlemi mezogözenek hacminin azalmasına neden olmaktadır. Şekerli örnekler ise (BŞ ve BŞA) en çok mezogözenek hacmini 600 °C'deki ısı işlem sonunda vermektedirler.

Bentonit-şeker (BŞ) örnekleri incelendiğinde bentonit (B) örneklerine göre mezogözenek hacim kaybı görülmektedir.

Çizelge 5.2'den en iyi metilen mavisini gideriminin ham bentonitle sağlandığı görülmektedir. Bu durum, büyük bir molekül olan metilen mavisinin su alarak şişen bentonit tabakaları arasına yerleşmesinden kaynaklanmaktadır. Ancak, piroliz işlemi sonucu örneklerin iç yapıları değişmektedir. Bentonit tabakaları arasının kapanmaya başlaması metilen mavisinin adsorplanma kapasitesini düşürmektedir.

Çizelge 5.6'da örneklerin  $Q_0$  değerleri görülmektedir. Buradan BŞA 900 örneğinin fenol için en iyi tek tabaka adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Şekil 5.13'e göre çözeltinin başlangıç derişimi düştükçe her bir örneğin giderim yüzdesi artmaktadır ve BŞA 900 örneğinin etkinliği düşük derişimlerde daha da artmaktadır. Ayrıca, BŞ 900 ve BA 900 örneklerinin görece düşük giderim sağladıkları görülmektedir. Her bir başlangıç fenol derişimi için en iyi giderimin BŞA 900 örneğinde, en az giderimin BA 900 örneğinde olduğu görülmektedir.

Kil şablonlu karbon kompozitlerin sentezlenmesi araştırmalarına son zamanlarda literatürde sıkça rastlanmaktadır (Barata-Rodrigues et al., 2003; Böhme et al., 2005; Santos et al., 2010). Karbon kaynağı olarak şekerin kullanılmasıyla da karşılaşılmaktadır (Böhme et al., 2005; Bakandritsos et al., 2004, 2005). Araştırma, bentonit-şeker kompozitlerinin fenol adsorpsiyonu için iyi birer alternatif adsorban oldukları sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Kompozitlere asit işleminin uygulanması da gözeneklerin artmasında olumlu etki yapmaktadır. Bu çalışma, şeker / bentonit oranı ya da piroliz işlemi sırasında ısıtma hızı gibi parametrelerin değiştirilmesiyle daha da irdelenebilir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akbulut, A., 1996, Bentonit, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Yayınları, 78 s.
- Aksu, Z., Yener, J., 2001, A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents, *Waste Management*, 21:695-702.
- Alberty, R.A. and Daniels, F., 1980, *Physical Chemistry*, Fifth Edition, John Wiley and Sons, New York, 692p.
- Bakandritsos, A., Steriotis, T., Petridis, D., 2004, High surface area montmorillonite - carbon composites and derived carbons, *Chemistry of Materials*, 16, 1551 - 1559.
- Bakandritsos, A., Kouvelos, E., Steriotis, T., Petridis, D., 2005, Aqueous and gaseous adsorption from montmorillonite - carbon composites and from derived carbons, *Langmuir*, 21, 2349 – 2355.
- Barata-Rodrigues, P.M., Mays, T.J., Moggridge, G.D., 2003, Structured carbon adsorbents from clay, zeolite and mesoporous aluminosilicate templates, *Carbon*, 41, 2231 – 2346.
- Bayat, B., 2002, Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II), *Journal of Hazardous Materials*, 95(3): 251-273.
- Başbüyük, M. and Forster, C. F, 2003, An examination of adsorption characteristics of a basic dye (maxilon red bl-n) and live activated sludge system, *Process Biochem.*, 38:1311-1316.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Beyhan, M., 2003, Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması, Doktora tezi, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 141 s. (yayımlanmamış).
- Böhme, K., Einicke, W.D., Klepel, O., 2005, Templated synthesis of mesoporous carbon from sucrose - the way from the silica pore filling to the carbon material, Carbon, 43, 1918 – 1925.
- Chen, L.F., Liang, H.W., Lu, Y., Cui, C.H., Yu, S.H., 2011, Synthesis of an attapulgite clay at carbon nanocomposite adsorbent by a hydrothermal carbonization process and their application in the removal of toxic metal ions from water, Langmuir, 27(14), 8998-9004.
- Condon, J.B., 2006, Surface area and porosity determinations by physisorption – measurements and theory, Elsevier, 274p.
- Cooney, O. D., 1999, Adsorption design for wastewater treatment, Lewis Publishers, CRC Press, New York, 190 p.
- Çataltaş, A. İ., 1983, Kimyasal proses endüstrileri, İnkılap ve Aka Kitabevleri, İstanbul, 567 s.
- Demirel, H., Karapınar, N., Akça, K., 1995, Bentonit ve diğer killerin adsorbant olarak kullanımı, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu.
- Drag, E.B., Kulazynski, M., Czepirski, L., 2005, Mineral-carbon and zeolit-carbon composite adsorbents for natural gas storage, Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 14 Supplement 4, 243 – 245.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., 1982, Adsorption, Surface Area And Porosity, Second Editon, Academic Press, London, 303 p.

Grim, R.E., 1968, Clay mineralogy, Mc-Graw Hill Company, New York, 596p.

Jaorniec, M. and Choma, J.,1986, Characterization of heterogeneity of activated carbons by utilizing the benzene adsorption data, Materials Chemistry and Physics, 15, 521-536.

Küçükgül, E.Y., 2004, Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6, 3, 41-56.

Li, J.T., Li, B.L., Wang, H.C., Bian, X.B., Wang, X.M., 2011, A wormhole-structured mesoporous carbon with superior adsorption for dyes, Carbon, 49, 1912 – 1918.

Lima, I.M. and Marshall, W.E., 2005, Adsorption of selected environmentally important metals by poultry manure-based granular activated carbons, Journal of Chemical technology and Biotechnology, 80, 1054-1061.

Lin, S. H., Juang, R. S., 2009, Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review, Journal of Environmental Management, 90, 1336–1349.

Morgan, I., Fink, C.E., 1997, Activated carbon production, Chem. Ind. Eng, 2, 219.

Qiao, S., Hu, Q., Haghseresht, F., Hu, X., Lu, G.Q., 2009, An investigation on the adsorption of acid dyes on bentonite based composite adsorbent, Separation and Purification Technology, 67, 218 - 225.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Palkova, H., Madejova, J., Zimowska, M., Bielanska, E., Olejniczak, Z., Litynska-Dobrzynska, L., Serwicka, E.M., 2009, Laponite-derived porous clay heterostructures: I. synthesis and physicochemical characterization, *Microporous and Mesoporous Materials*, 127, 228 – 236.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J. and Sing, K., 1999, *Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Application*, Academic Pres, London, 467p.
- Santos, C., Andrade, M., Vieira, A.L., Martins, A., Pires, J., Freire, C., Carvalho, A.P., 2010, Templated synthesis of carbon materials mediated by porous clay heterostructures, *Carbon*, 48, 4049 – 4056.
- Sarıkaya, Y., 2005, *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 6. baskı, 1151 s.
- Shukla, P.R., Wang, S., Ang, H.M., Tade, M.O., 2009, Synthesis, characterisation, and adsorption evaluation of carbon-natural-zeolite composites, *Advanced Powder Technology*, 20, 245 - 250.
- Stoeckli, H. and Kraehenbuehl F., 1984, The External surface of microporous carbon derived from adsorption and immersion studies, *Carbon*, 22, 297-299.
- Şahin, Y., 2006, *Kompozit Malzemelere Giriş*, Seçkin Yayıncılık San. ve Tic. A.Ş., Ankara, 424s.
- Vinu, A., Srinivasu, P., Takahashi, M., Mori, T., Balasubramanian, V.V., Ariga, K., 2007, Controlling the textural parameters of mesoporous carbon materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 100, 20 - 26.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

Yıldız, N., 2004, Süperkritik akışkan ortamında adsorbantların rejenerasyonu, A.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri, 20020745011, 95 s.

Yu, J.S., Yoon, S.B., Chai, G.S., 2001, Ordered uniform porous carbon by carbonization of sugars, Carbon, 39, 1421 – 1446.

http: 1 - Knaebel, K.S.,<http://www.adsorption.com/publications/AdsorbentSel1B.pdf>, Erişim tarihi: Haziran 2011.