

Kabak Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi.
Boya ve Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi

Canan Aydın Şamdan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık 2013

Preparation of Activated Carbon From Pumpkin Seed Shell By Chemical Activation.
Using For Removal of Dye and Heavy Methal

Canan Aydın Şamdan

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

December, 2013

Kabak ekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi.
Boya ve Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi

Canan Aydın Şamdan

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

Danışman: Doç Dr. İlknur DEMİRAL

“Bu Tez Eskişehir Osmangazi Üniversitesi tarafından 201315A103 nolu proje
çerçevesinde desteklenmiŐtir”

Aralık, 2013

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Canan Şamdan'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Kabak Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi. Boya ve Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Doç Dr. İlknur DEMİRAL

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Sevgi ŞENSÖZ

Üye : Doç. Dr. Sait YORGUN

Üye : Doç Dr. Özgül GERÇEL

Üye : Yrd. Doç. Dr. Belgin KARABACAKOĞLU

Üye : Doç. Dr. İlknur DEMİRAL

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada kabak çekirdeği kabuğundan çinko klorür ve fosforik asitle kimyasal aktivasyon sonucu iki farklı tipte aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Emdirme oranı (1:1, 2:1, 3:1) ve karbonizasyon sıcaklığı (400, 500, 600°C) gibi süreç değişkenlerinin üretilen aktif karbonların gözenek hacmi, BET yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve gözenek boyut dağılımı gibi yapısal özellikleri üzerindeki etkileri araştırıldı. Aktif karbonların yapısal özellikleri BET, elementel, FT-IR ve SEM analizleri ile belirlenmeye çalışılmıştır.

Fosforik asit ile aktive edilen aktif karbonlarda en yüksek yüzey alanına sahip (1421 m²/g) aktif karbon, 500 °C ve 2:1 emdirme oranında üretilmiştir. Çinko klorür aktivasyonu ile üretilen maksimum yüzey alanlı aktif karbon (1564 m²/g) 500 °C'de 3:1 emdirme oranında üretilmiştir. Elde edilen aktif karbonlar çözeltilerden metilen mavisi ve Pb⁺² giderimlerinde kullanılarak çeşitli koşullar altında (pH, sıcaklık, adsorban dozu, temas süresi, metilen mavisi ve Pb⁺² derişimleri) adsorpsiyon özellikleri incelenerek adsorpsiyon süreci için en uygun şartlar belirlenmiştir.

Çalışmada adsorpsiyon kinetiği, izoterm ve termodinamik (ΔH° , ΔS° , ΔG°) parametreleri incelenmiştir. Her iki aktif karbonda metilen mavisi ve kurşun (II) adsorpsiyon kinetiği sözde ikinci mertebe eşitliğine ve denge izotermi Langmuir eşitliğine uymaktadır.

Elde edilen sonuçlar, kabak çekirdeği kabuğundan değişik özelliklere sahip aktif karbonların üretilebileceğini ve bu aktif karbonların atık sulardan organik ve inorganik kökenli kirleticileri başarılı bir şekilde uzaklaştırmak için kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

Anahtar kelimeler: Aktif karbon, kimyasal aktivasyon, ZnCl₂, H₃PO₄, karakterizasyon, metilen mavisi, kurşun, adsorpsiyon

SUMMARY

In this study, it was carried out that two different types of activated carbon were produced and characterized from pumpkin seed shell with ZnCl_2 and H_3PO_4 . The effects of process variables such as carbonization temperature (500, 600, 700 °C) and impregnation ratio (1:1, 2:1, 3:1) on structural features like the pore volume, BET surface area, average pore size and pore size distribution of produced activated carbons were investigated. The textural properties of the Activated carbons were studied to determine by some analytical methods including BET, elemental, FT-IR and SEM analyses.

Activated carbon which has maximum surface area among activated carbons were activated with H_3PO_4 (1421 m^2/g) was produced at 500 °C and impregnation ratio of 2:1. Activated carbon was produced by ZnCl_2 activation which has maximum surface area (1564 m^2/g) was produced at 500 °C and impregnation ratio of 3:1. Optimum conditions for the adsorption process were determined by using of resulting activated carbons for removal of methylene blue and Pb^{+2} from aqueous solution, investigating adsorption properties under various conditions (pH, temperature, adsorbent dosage, contact time, methylene blue and Pb^{+2} concentrations).

In this study, adsorption kinetics, isotherms and thermodynamic (ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0) parameters were examined. Adsorption kinetics of methylene blue and Pb^{+2} were fitted with the pseudo second order equation and equilibrium isotherms were in agreement with Langmuir equation at both activated carbons.

Results showed that activated carbons having different properties can be produced from pumpkin seed shell and they can be used successfully for removing the organic and inorganic based pollutants from wastewaters.

Keywords: Activated carbon, chemical activation, characterization, methylene blue, lead (II), adsorption, ZnCl_2 , H_3PO_4

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve çalışmalarım esnasında, gerek derslerimde gerekse tez çalışmalarımda, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım saygıdeğer Doç. Dr. İlknur DEMİRAL'a,

Çalışmalarım esnasında desteğini esirgemeyen saygıdeğer Doç. Dr. Hakan DEMİRAL'a, FT-IR analizlerini gerçekleştiren Doç. Dr. Güneş Süheyla KÜRKÇÜOĞLU'na, Bölümümüzün değerli öğretim üyeleri ve çalışanları ile PEYMAN Kuruyemiş Gıda Aktariye Kimyevi Maddeler Tarım Ürünleri San. ve Tic. A.Ş.'ye,

Desteklerini esirgemeyen sevgili aileme,

Yüksek Lisans Tezimi 201315A103 sayılı Proje ile destekleyen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'ne en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KABAK ÇEKİRDEĞİ	4
3. AKTİF KARBON	6
3.1. Karbon.....	6
3.1.1. Grafit	7
3.1.2. Elmas.....	7
3.2. Aktif Karbon	8
3.2.1. Aktif karbonun tarihçesi.....	11
3.2.2. Aktif karbonun fiziksel özellikleri	14
3.2.2.1. Molekül ve kristal yapısı.....	14
3.2.2.2. Yüzey alanı	15
3.2.2.3. Gözenek yapısı.....	15
3.2.3. Aktif karbonun kimyasal özellikleri.....	19
3.2.4. Aktif karbon türleri	21
3.2.4.1. Toz aktif karbon.....	22
3.2.4.2. Granüler aktif karbon.....	22
3.2.4.3. Pellet aktif karbon	23

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.3. Aktif Karbonun Uygulama Alanları.....	23
3.3.1. Sıvı faz uygulamaları	25
3.3.2. Gaz faz uygulamaları	29
3.4. Aktif Karbon Üretimi.....	32
3.4.1. Aktif karbon üretim yöntemleri.....	34
3.4.1.1. Fiziksel aktivasyon	34
3.4.4.2. Kimyasal aktivasyon.....	37
4. ADSORPSİYON	41
4.1. Adsorpsiyon ve Türleri	41
4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	43
4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	44
4.1.3. Adsorpsiyon türlerinin karşılaştırılması	45
4.2. Gaz ve Çözümlerden Adsorpsiyon.....	47
4.2.1. Gaz adsorpsiyonu	48
4.2.2. Çözümlerden adsorpsiyon	52
4.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	54
4.3.1. Yüzey alanı	54
4.3.2. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri	54
4.3.3. pH.....	55
4.3.4. Sıcaklık.....	55
4.3.5. Adsorban miktarı.....	56
4.3.6. Temas süresi.....	56
4.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	56

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.5. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri	57
4.5.1. Langmuir denklemi	58
4.5.2. Freundlich denklemi	61
4.5.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi	63
4.6. Adsorpsiyon Kinetiği	63
4.6.1. Sözde I. mertebeden kinetik model (Lagergren eşitliği)	64
4.6.2. Sözde II. mertebeden kinetik model	65
4.7. Adsorpsiyon Termodinamiği	65
5. BİYOKÜTLEDEN AKTİF KARBON ELDESİ VE SULU ÇÖZELTİLERDEN KURŞUN VE METİLEN MAVİSİ GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	69
6. MATERYAL VE YÖNTEM.....	75
6.1. Kullanılan Ham Maddenin Özellikleri	75
6.1.1 Boyut küçültme ve elek analizi	75
6.1.2. Nem tayini	76
6.1.3. Kül miktarı tayini	76
6.1.4. Uçucu madde miktarı tayini	77
6.1.5. Sabit karbon tayini	77
6.1.6. Ham selüloz miktarı tayini	77
6.1.7. Ekstraktif miktarı tayini	78
6.1.8. Lignin miktarı	79
6.1.9. Hemiselüloz miktarı tayini	79

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

6.1.10. Ham maddenin elementel analizi	80
6.1.11. Ham maddenin FTIR analizi	80
6.1.12 Ham maddenin SEM görüntüleri	80
6.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	80
6.3. Kabak Çekirdeği Kabuğunun Kimyasal Aktivasyonu	81
6.4. Emdirilmiş Kabak Çekirdeği Kabuğunun Karbonizasyonu.....	81
6.5. Aktif Karbonların Karakterizasyonu.....	83
6.6. Aktif Karbonlar İle Sulu Çözeltiden Metilen Mavisi ve Pb ⁺² Adsorpsiyon Çalışmaları	83
6.6.1 Metilen mavisi çözeltisinin hazırlanması.....	84
6.6.2. Çözeltinin başlangıç pH'ının sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi	85
6.6.3. Karıştırma süresinin adsorpsiyona etkisi (adsorpsiyon kinetiği)	85
6.6.4. Sıcaklığın çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine etkisi	86
6.6.5. Adsorban dozunun çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	86
6.6.6. Pb ⁺² çözeltisinin hazırlanması.....	87
6.6.7. Çözeltinin başlangıç pH'ının çözeltiden Pb ⁺² adsorpsiyonuna etkisi.....	87
6.6.8. Karıştırma süresinin adsorpsiyona etkisi (Adsorpsiyon kinetiği)	88
6.6.9 Çözeltiden Pb ⁺² adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi	88
6.6.10. Adsorban dozunun çözeltiden Pb ⁺² adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	89
6.7. Termodinamik Hesaplamalar	89
7. AKTİF KARBON ÜRETİM VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARINDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	90
7.1. Ham Maddenin Fiziksel Özellikleri	90

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

7.2. Aktif Karbon Verimi	91
7.3. H ₃ PO ₄ Kullanılarak Üretilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu	92
7.3.1. Adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi.....	92
7.3.2. Fiziksel özellikleri.....	96
7.3.3. Gözenek boyut dağılımı	97
7.4. ZnCl ₂ Kullanılarak Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu	99
7.4.1. Adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi.....	99
7.4.2. Fiziksel özellikleri.....	102
7.4.3. Gözenek boyut dağılımı	104
7.5. Aktif Karbonların Elementel Analiz Sonuçları.....	106
7.6. FTIR Analiz Sonuçları	107
7.7. SEM (Scanning Electron Microscope) Görüntüleri	111
8. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARINDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	116
8.1. H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Üretilen Aktif Karbonun Çözeltilen Metilen Mavisi Adsorpsiyon Çalışmaları.....	116
8.1.1. Çözeltinin başlangıç pH'ının çözeltilen metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine etkisi	116
8.1.2 Adsorpsiyon kinetiği	118
8.1.2.1. Sözde I. mertebeden hız ifadesi	118
8.1.2.2. Sözde II. mertebeden hız ifadesi.....	119
8.1.3. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi.....	120
8.1.4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermi.....	121
8.1.4.1. Langmuir izotermi	121

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

8.1.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi	122
8.1.5. Adsorban miktarının çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	124
8.1.6. Termodinamik parametreler	125
8.2. H ₃ PO ₄ Aktivasyonu İle Üretilen Aktif Karbonun Çözeltiden Pb ⁺² Adsorpsiyon Çalışmaları	126
8.2.1. Çözeltinin başlangıç pH'ının çözeltiden Pb ⁺² adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	126
8.2.2 Adsorpsiyon kinetiği	128
8.2.2.1. Sözde I. mertebeden hız ifadesi	128
8.2.2.2. Sözde II. mertebeden hız ifadesi	129
8.2.3. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi	130
8.2.4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermi.....	131
8.2.4.1. Langmuir izotermi	131
8.2.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi	133
8.2.5. Adsorban miktarının çözeltiden Pb ⁺² adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	134
8.2.6. Termodinamik parametreler	135
8.3. ZnCl ₂ Aktivasyonu İle Üretilen Aktif Karbonun Çözeltiden Metilen Mavisi Adsorpsiyon Çalışmaları.....	136
8.3.1. Çözeltinin başlangıç pH'ının çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine etkisi	137
8.3.2 Adsorpsiyon kinetiği	138
8.3.2.1. Sözde I. mertebeden hız ifadesi	138
8.3.2.2. Sözde II. mertebeden hız ifadesi	139
8.3.3. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi	140
8.3.4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermi.....	141

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

8.3.4.1. Langmuir izotermi	141
8.3.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi	142
8.3.5. Adsorban miktarının çözeltilen metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine etkisi	144
8.3.6. Termodinamik parametreler	145
8.4. ZnCl ₂ Aktivasyonu İle Üretilen Aktif Karbonun Çözeltilen Pb ⁺² Adsorpsiyon Çalışmaları	146
8.4.1. Çözeltinin başlangıç pH'ının çözeltilen Pb ⁺² adsorpsiyonu üzerine etkisi	146
8.4.2 Adsorpsiyon kinetiği	148
8.4.2.1. Sözde I. mertebeden hız ifadesi	148
8.4.2.2. Sözde II. mertebeden hız ifadesi	149
8.4.3. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi	150
8.4.4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermi	151
8.4.4.1. Langmuir izotermi	151
8.4.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi	152
8.4.5. Adsorban miktarının çözeltilen Pb ⁺² adsorpsiyonu üzerine etkisi	153
8.4.6. Termodinamik parametreler	155
9. DENEYSEL SONUÇLARIN TARTIŞILMASI	156
9.1. Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu	156
9.2. Adsorpsiyon Çalışmaları	159
10. KAYNAKLAR DİZİNİ	165

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Türkiye'de yıllara göre kabak üretimi	4
2.2. Ülkelere göre kabak üretimi.....	5
2.3. Dünyada kabak üretimi	5
3.1. Amorf karbon yapısı	6
3.2. Grafitte atomların bağlanması	7
3.3. Elmasta atomların bağlanması	8
3.4. Türkiye’de yıllara göre aktif karbon ithalat ve ihracatı	10
3.5. Ülkelere göre aktif karbon ithalatı	10
3.6. Ülkelere göre aktif karbon ihracatı	10
3.7. Grfitin (a) ve aktif karbonun (b) üç boyutlu yapısı.....	14
3.8. Gözenekli katının şematik kesiti	16
3.9. Aktif karbonun gözenek yapısı	18
3.10. Karbon adsorbanın şematik gözenek yapısı.....	18
3.11. Aktif karbon yüzeydeki fonksiyonel gruplar	21
3.12. Toz aktif karbon (a), granüler aktif karbon (b), pellet aktif karbon (c)	22
3.13. Aktif karbonun sıvı faz uygulama oranları	25
3.14. Aktif karbonun gaz faz uygulama oranları	30
3.15. Fiziksel aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması	35
3.16. Kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması	39
4.1. Aktif karbon üzerine gaz ve kimyasal adsorpsiyonu	41
4.2. Aktivasyon enerjisi kimyasal adsorpsiyon ilişkisi	45
4.3. Çok tabakalı adsorpsiyon izotermi.....	46
4.4. Gaz adsorpsiyon izotermi	49
4.5. Çözültiden katı adsorpsiyonu için tipik izoterm	52
4.6. Çözültülerden katı adsorpsiyonu için izotermi sınıflandırılması	53
6.1. 1-0,85 mm parçacık boyutlu kabak çekirdeği kabuğu	75
6.2. H ₃ PO ₄ kullanılarak üretilen aktif karbon	82

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.3. ZnCl ₂ kullanılarak üretilen aktif karbon	82
7.1. Farklı sıcaklıklarda 1:1 emdirme oranında H ₃ PO ₄ ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi	93
7.2. Farklı sıcaklıklarda 2:1 emdirme oranında H ₃ PO ₄ ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi	93
7.3. Farklı sıcaklıklarda 3:1 emdirme oranında H ₃ PO ₄ ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi	94
7.4. UIPAC sınıflandırmasına göre histerisis şekilleri.....	95
7.5. 1:1 emdirme oranında H ₃ PO ₄ ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı	98
7.6. 2:1 emdirme oranında H ₃ PO ₄ ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı	98
7.7. 3:1 emdirme oranında H ₃ PO ₄ ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı	99
7.8. Farklı sıcaklıklarda 1:1 emdirme oranında ZnCl ₂ ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi	100
7.9. Farklı sıcaklıklarda 2:1 emdirme oranında ZnCl ₂ ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi	100
7.10. Farklı sıcaklıklarda 3:1 emdirme oranında ZnCl ₂ ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi	101
7.11. Farklı sıcaklıklarda 4:1 emdirme oranında ZnCl ₂ ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi	101
7.12. 1:1 emdirme oranında ZnCl ₂ ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı	104
7.13. 2:1 emdirme oranında ZnCl ₂ ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı	105

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.14. 3:1 emdirme oranında $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı	105
7.15. 4:1 emdirme oranında $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı	106
7.16. H_3PO_4 ile üretilen aktif karbonların ve ham maddenin FTIR görüntüleri	108
7.17. $ZnCl_2$ ile üretilen aktif karbonların ve ham maddenin FTIR görüntüleri	110
7.18. Kabak çekirdeği kabuğu SEM görüntüsü	111
7.19. H_3PO_4 ile aktive edilen aktif karbon SEM görüntüsü (H-2-400).....	112
7.20. H_3PO_4 ile aktive edilen aktif karbon SEM görüntüsü (H-2-500).....	112
7.21. H_3PO_4 ile aktive edilen aktif karbon SEM görüntüsü (H-2-600).....	113
7.22. $ZnCl_2$ ile üretilen aktif karbon SEM görüntüsü (Zn-3-400)	114
7.23. $ZnCl_2$ ile üretilen aktif karbon SEM görüntüsü (Zn-3-500)	114
7.24. $ZnCl_2$ ile üretilen aktif karbon SEM görüntüsü (Zn-3-600)	115
8.1. Çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine çözeltinin başlangıç pH'ının etkisi	117
8.2. Çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin sözde I. mertebeden kinetik modeli.....	118
8.3. Çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin sözde II. mertebeden kinetik modeli.....	119
8.4. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....	120
8.5. Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi 122	122
8.6. Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi... 123	123
8.7. Adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan metilen mavisi derişimleri ve % adsorpsiyon miktarı.....	124
8.8. Çözeltilerden Pb^{+2} adsorpsiyonu üzerine çözeltinin başlangıç pH'ının etkisi.....	127
8.9. Çözeltilerden Pb^{+2} adsorpsiyonuna ilişkin sözde I. mertebeden kinetik modeli ... 128	128
8.10. Çözeltilerden Pb^{+2} adsorpsiyonuna ilişkin sözde II. mertebeden kinetik modeli. 129	129

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
8.11. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....	131
8.12. Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi	132
8.13. Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi....	133
8.14. Adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan Pb^{+2} derişimleri ve % adsorpsiyon miktarı.....	135
8.15. Çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine çözeltinin başlangıç pH'ının etkisi.....	137
8.16. Çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin sözde I. mertebeden kinetik modeli.....	138
8.17. Çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin sözde II. mertebeden kinetik modeli.....	139
8.18. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....	140
8.19. Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi	142
8.20. Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi....	143
8.21. Adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan metilen mavisi derişimleri ve % adsorpsiyon miktarı.....	144
8.22. Çözeltiden Pb^{+2} adsorpsiyonu üzerine çözeltinin başlangıç pH'ının etkisi.....	147
8.23. Çözeltiden Pb^{+2} adsorpsiyonuna ilişkin sözde I. mertebeden kinetik modeli ...	148
8.24. Çözeltiden Pb^{+2} adsorpsiyonuna ilişkin sözde II. mertebeden kinetik modeli.	149
8.25. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....	150
8.26. Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi	151
8.27. Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi....	152
8.28. Adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan Pb^{+2} derişimleri ve % adsorpsiyon miktarı.....	154

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Aktif karbonun tarihçesi.....	11
3.2. Tipik bir aktif karbondaki gözenek boyutları	19
3.3. Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları	26
3.4. Aktif karbonun gaz faz uygulamaları.....	31
3.5. Gaz faz uygulamalarında karbon adsorbanların tipik özellikleri	32
3.6. Endüstride kullanılan aktif karbon hammaddeleri	34
3.7. Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler	38
4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	47
4.2. R_L dağılıma değerleri ve izotermi	61
7.1. Ham maddenin fiziksel özellikleri	90
7.2. Üretilen aktif karbon örneklerinin karbonizasyon verimi.....	91
7.3. H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri.....	96
7.4. $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri.....	102
7.5. H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ ile üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri.....	103
7.6. Ham maddenin ve elde edilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları	107
8.1. Metilen mavisi adospsiyonuna ait kinetik model sabitleri.....	120
8.2. Hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	124
8.3. Hesaplanan termodinamik parametreler	125
8.4. Pb^{+2} adospsiyonuna ait kinetik model sabitleri.....	130
8.5. Hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	134
8.6. Hesaplanan termodinamik parametreler	136
8.7. Metilen mavisi adospsiyonuna ait kinetik model sabitleri.....	140
8.8. Hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	144
8.9. Hesaplanan termodinamik parametreler	145
8.10. Pb^{+2} adospsiyonuna ait kinetik model sabitleri.....	150
8.11. Hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	153
8.12. Hesaplanan termodinamik parametreler	155

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünya üzerinde insanların ve diğer canlıların yaşamlarını sürdürdüğü hava, su ve topraktan oluşan çevremiz, günümüzde denizlerin, göllerin, akarsuların, yer altı ve yer üstü sularının, ormanların, tarım arazilerinin ve atmosferi oluşturan havanın kirlenmesiyle canlı hayatı üzerinde olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Toprak, hava ve suyun olumsuz olarak etkilenmesi yaşam döngüsü içerisindeki tüm canlıları ve ekosistemi telafisi mümkün olmayan sonuçlara doğru itmektedir.

Gelişen teknolojinin yaşamımıza getirdiği konfor yanında, bu gelişmenin doğaya ve çevreye verdiği kirliliğin boyutu her geçen gün hızla artmaktadır. Toplumların sanayileşmesi birçok olumlu etki barındırırken kontrol edilmemesi durumunda çevremiz ve geleceğimiz için büyük tehdit oluşturmaktadır. Katı, sıvı ve gaz haldeki kirletici atık maddelerin direk olarak çevreye verilmesi çevre kirliliği oluşmasına neden olmaktadır. Sanayi devrimi ile başlayan ve günden güne cins ve miktarları çeşitlenerek artan kirlilik günümüzde insanlığın çözmek zorunda olduğu en büyük problemlerden biridir. Dünya'nın ekolojik dengesindeki bozulmalar, hızlı nüfus artışı, tabii kaynakların bilinçsizce kullanımı sonucu oluşan kirlilik 18. yüzyılda temelleri atılan ve günümüzde mühendislik disiplinlerince çözümü aranan büyük bir sorun haline gelmiştir.

Atık su, evsel atıklar, tehlikeli ve tehlikesiz endüstriyel atıklar, tıbbi atıklar, tarımsal atıklar; su, toprak ve hava kirliliğine sebep olmaktadır. İnsan ve canlı hayatı için vazgeçilmez gereksinim olan suyun bu şekilde kirlenerek kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliğini kaybetmesi su kirliliği olarak adlandırılmaktadır. Hayvansal atıkların, tarım ilaçlarının, endüstriyel ve tıbbi atıkların, kimyasal, fizyolojik, biyolojik ve atmosferik kirliliklerin, yerleşim alanlarından kaynaklanan kirlenmelerin yer altı ve yer üstü sularına dolaylı ya da doğrudan bırakılmasıyla su kirliliği oluşmaktadır. Bu etkilerden evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlarla kirlenmiş sular atık su olarak adlandırılmaktadır. Atık sular fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler ile tamamen veya kısmen arıtılarak doğaya deşarj edilebildiği gibi, yeniden kullanımları ile

mevcut temiz suların korunumu sağlanmaktadır. Günümüzde göze çarpan arıtım teknolojilerinden birisi aktif karbonun kullanıldığı sistemlerdir.

Aktif karbonlar yüksek yüzey alanlı, gözenek hacimli ve yüksek yüzey reaktivitesine sahip gözenekli maddelerdir. Aktif karbonlar gaz ve sulu çözelti adsorpsiyonlarında, gaz ayırmada, çözücü geri kazanımlarında, içme sularından organik kirliliklerin uzaklaştırılmasında ve katalizör desteği olarak kullanılmaktadır (Hayashi, et al., 2000).

Aktif karbonlar çeşitli karbon içerikli hammaddelerden üretilmektedir (Lua and Yang, 2005). Ucuz, zengin elementel karbon içerikli, yüksek yoğunluklu, çok miktarda yerel olarak temin edilebilen, düşük kül miktarına sahip biokütlelerden ekonomik aktif karbonlar elde edilebilmektedir (Badie, et al. 2007). Aktif karbonların kalitesi ve karakteristik özellikleri hammaddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve aktivasyon metoduna bağlı olarak farklılık göstermektedir (Lua and Yang, 2005).

Kimyasal aktivasyonda ham madde çinko klorür, fosforik asit veya potasyum hidroksit ile doyurulur. Daha sonra doyurulan ham madde 500-800 °C'ye kadar ısıtılarak tek adımda karbonizasyon işlemi gerçekleştirilir (Kalaycı, 2008).

Fiziksel aktivasyon ise ısı bozunma ve karbonize yapının aktivasyonu olmak üzere iki basamaktan oluşur. Ham madde ilk olarak piroliz işlemine tabi tutulur. Daha sonra oksitleyici gazlar kullanılarak yüksek sıcaklığa ısıtılır (Seydioğlu, 2009).

Son yıllarda, kiraz çekirdeği (Marin, et al., 2012), palmye kabuğu (Lim, et al., 2010), atık çay (Gurten, et al., 2012), portakal kabuğu (Rosas, et al., 2010), hindistan cevizi kabuğu (Cazetta, et al., 2011) gibi tarımsal atıklardan düşük maliyetli aktif karbonlar elde edilmesine ilişkin çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada; kabak çekirdeği kabuğundan fosforik asit ve çinko klorür ile kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretmek, üretilen aktif karbonların

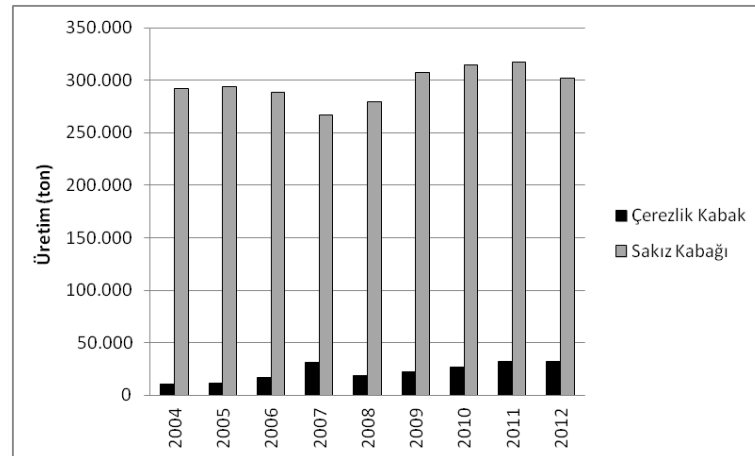
çözeltiden kurşun ve metilen mavisi adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda öncelikle emdirme oranı (1:1, 2:1, 3:1) ve karbonizasyon sıcaklığı (400, 500, 600 °C) gibi süreç değişkenlerinin üretilen aktif karbonun gözenek hacmi, BET yüzey alanı, ortalama gözenek yapısı ve gözenek boyut dağılımı gibi yapısal özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. H₃PO₄ ile aktive edilen örnekler içerisinde en yüksek yüzey alanı (1421 m²/g) 2:1 emdirme oranında 500 °C de, ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlar içerisinde en yüksek yüzey alanı (1564 m²/g) 3:1 emdirme oranında 500 °C'de üretilmiştir. Daha sonra elde edilen aktif karbonlar çözültiden metilen mavisi ve Pb⁺² giderimlerinde kullanılmıştır ve çeşitli koşullar altında (çözeltinin başlangıç pH'ı, sıcaklık, adsorban miktarı ve temas süresi) adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Çalışmada adsorpsiyon kinetiği ve izoterm parametreleri incelenmiştir.

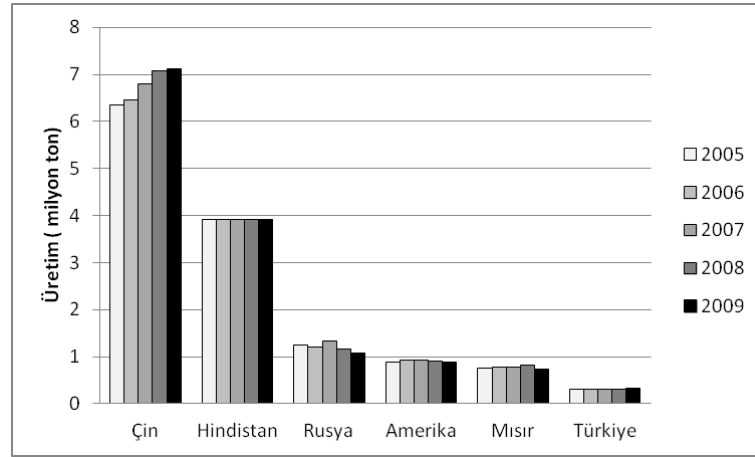
2. KABAK ÇEKİRDEĞİ

Cucurbitaceae familyasının alt türleri arasında yer alan kabak bitkisi yaygın olarak yetiştirilen, meyveleri ve tohumları tüketilen tarımsal bir üründür. Potasyum, fosfor, kalsiyum, magnezyum, sodyum, demir gibi madensel elementler içeren kabağın, balkabağı (*cucurbita moschata*), helvacıkabağı (*cucurbita maxima*) ve sakızkabağı (*Cucurbita pepo*) gibi türleri mevcuttur. Bu türlerden elde edilen tohumlar ülkemizde, Akdeniz ve Ortadoğu ülkelerinde kuruyemiş olarak yaygın biçimde tüketilmektedir. Kabak çekirdeği yağ, protein, mineral maddeler ve aminoasitler yönünden zengindir. Kabak çekirdeği kabaca %35 yağ, %38 protein ve % 25 karbonhidrattan oluşur. Zengin bir yağ kaynağı olması nedeniyle kabak çekirdeğinden elde edilen yağ, sadece gıda endüstrisinde değil, ilaç ve kozmetik endüstrisinde de kullanılmaktadır (Yanmaz ve Düzeltir, 2003).

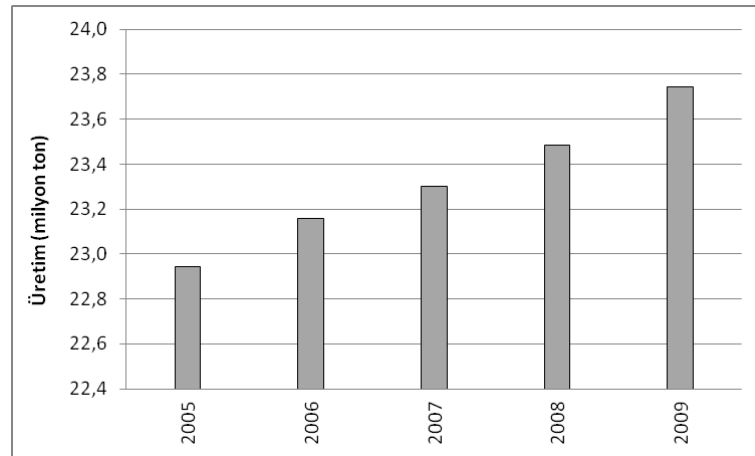
2012 yılında ülkemizde 32144 ton çerezlik kabak, 302375 ton sakız kabağı üretimi yapılmıştır. Yıllara göre kabak üretimi Şekil 2.1'de verilmiştir (http 1). Ülkemizde kabak üretimi üç merkezde, Nevşehir'de Kapadokya yöresinde, Ankara'da Polatlı ve çevresinde, Trakya'da Tekirdağ, Kırklareli gibi illerde yoğunlaşmıştır. Dünyada kabak üretiminin yıllara göre dağılımı ise Şekil 2.2 ve 2.3'de verilmiştir (http 1, http 2).



Şekil 2.1. Türkiye'de yıllara göre kabak üretimi



Şekil 2.2. Ükelere göre kabak üretimi



Şekil 2.3. Dünyada kabak üretimi

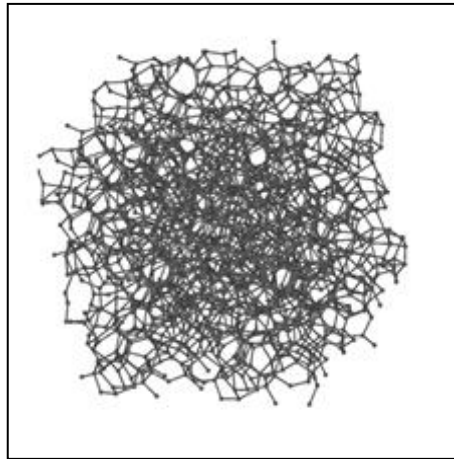
Kabak çekirdeği kuruyemiş olarak tüketiciye sunulmadan önce belirli aşamalardan geçmekte ve bu aşamalar sonucunda belirli oranda fire vermektedir. Hasadı yapılan kabaklar öncelikle kurumaya bırakılarak kabuklarından ayrılır. Elde edilen tohumlar tekrar kurutma işlemine tabi tutulduktan sonra çeşitli eleklerden geçirilerek yabancı maddelerden arındırılır. Ardından ağırlıklarına göre sınıflandırılarak, içleri boş olan fire kabak çekirdekleri ayrılır. Uygun ürünler tüketiciye sunulur. Üretim süreci incelendiğinde fire oranının % 12 - 15 aralığında olduğu görülmektedir (İzmir Ticaret Odası, 2006; [http 3](#), [http 4](#)).

3. AKTİF KARBON

3.1. Karbon

Karbon Dünya'daki en önemli elementlerden biridir. Karbon bileşikleri neredeyse tüm yaşam formlarının yapıtaşında bulunmaktadır. Karbon doğal halde bulunabildiği gibi, bazı elementlerle de bileşik halinde bulunabilir. Bu yapısal formlar çok geniş oranda fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir.

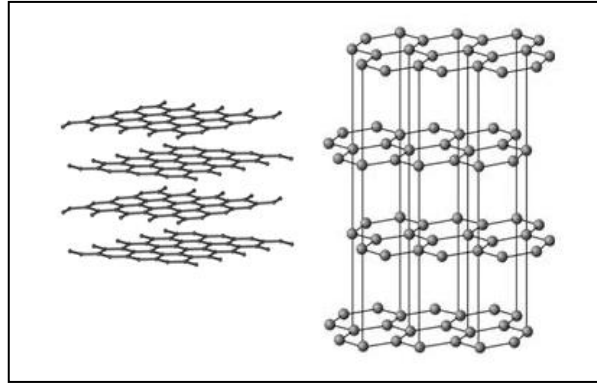
Maddeyi meydana getiren atomların üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik şekil kazanmak üzere tekrarlı bir tarzdaki yerleşim düzenine, kristal yapı denir. Aynı maddenin farklı kristal yapıları ise allotrop olarak isimlendirilir. Karbonun tabiatta rastlanabilen üç farklı allotropu vardır. Bunlar amorf karbon (kömür), grafit ve elmadır. Amorf karbon, belirli bir kristal yapıya sahip olmayan, serbest olarak dağılım gösteren atomlardan meydana gelmektedir. Amorf karbon yapısı Şekil 3.1'de verilmektedir. Bu yapıdaki karbon maden kömürünün, kok kömürünün, odun kömürünün bileşeni olarak bulunabilir. Ayrıca sulardaki erimiş karbondioksit; kireç taşı ve mermer gibi karbonat mineralleri; kömür, petrol ve doğal gazın yapı taşı olan hidrokarbonlar doğada bulunan en bol karbon bileşiklerindedir (http 5).



Şekil 3.1. Amorf karbon yapısı

3.1.1. Grafit

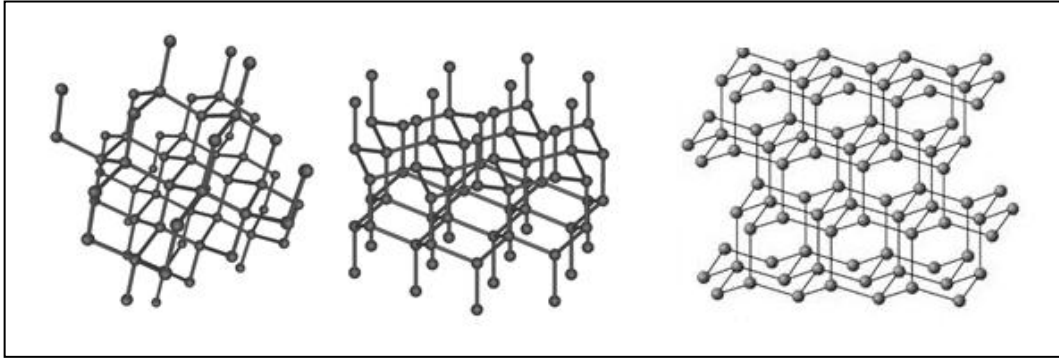
Grafit, karbon atomlarının altıgen (hegzagonal) kristal yapı meydana getirecek şekilde tabakalanmasıyla meydana gelmektedir. Grafitte atomların bağlantısı Şekil 3.2’de verilmektedir. Her karbon atomu diğer üç karbon atomuyla sp^2 hibritleşmesi gerçekleştirir. Karbon atomu eşit bağlı orbitaller içinde her biri düzlemde birbiriyle 120° ’lik açı yapan üç dış elektronu ile diğer komşu atomlarla σ bağı oluşturur. Karbonların üçüncü p orbitalindeki dördüncü elektronu ise π bağı oluşturur (Marsh and Rodriguez-Reinoso, 2006).



Şekil 3.2. Grafitte atomların bağlantısı

3.1.2. Elmas

Elmas, üç boyutlu izotropik yapısındaki dört atomdan her biri sp^3 hibritleşmesiyle diğer komşu karbon atomlarıyla σ bağı oluşturduğu için kübik yapıya sahiptir. Bu sebeple elmasın atomik kararlılığı çok yüksektir. Ayrıca yüksek sıcaklığa karşı dirençli, yüksek erime noktasına sahip, ısı iletkenliği en yüksek, en sert doğal saf maddedir. Tüm elektronları kararlı durumda olduğu için elmas elektriği iletmez. Elmasta atomların bağlantısı Şekil 3.3’te verilmektedir.



Şekil 3.3. Elmasta atomların bağlantısı

3.2. Aktif Karbon

Aktif karbonlar yüksek yüzey alanlı, gözenek hacimli ve yüksek yüzey reaktivitesine sahip gözenekli amorf karbon yapıları verilen genel addır. Aktif karbonun temel bileşeni % 80- 95 oranı ile karbondur. Aktif karbonlar hidrojen, azot, sülfür ve oksijen gibi elementleri içerirler. Bu hetero atomların miktarı ve cinsi ham maddeye, aktivasyon sürecine ve yöntemine bağlıdır. Tipik aktif karbonun elementel içeriği % 80-95 C, % 0,5 H, % 0,5 N, % 1 S, %6-7 O ve uçucu külden oluşmaktadır. (Bansal and Goyal, 2005).

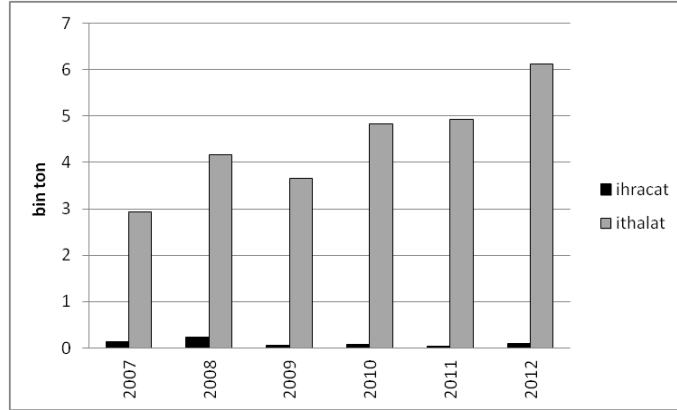
Yüksek yüzey alanına sahip olan aktif karbonlar, evsel ve endüstriyel atık sularından istenmeyen koku, renk, tat, diğer organik ve inorganik kirliliklerin uzaklaştırılmasında; çözücü geri kazanımında; yaşam alanları, restoranlar, gıda ve kimya endüstrilerinde havanın temizlenmesinde; çeşitli tıbbi tablet ve şurupların renk giderimlerinde; endüstriyel baca gazları ile araç eksoz gazlarının hava kirliliği kontrolünde; birçok kimyevi, tıbbi ilaç ve gıda ürünlerinin saflaştırılmasında ve çeşitli gaz faz uygulamalarında eşsiz ve çok yönlü adsorbent olarak kullanılırlar. Aktif karbonların hidrometalurjide, altın, gümüş ve diğer metallerin geri kazanımında, katalizör ve katalizör desteği işlemlerinde kullanımı giderek artmaktadır. Ayrıca toksinlerin uzaklaştırılması ve bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılan ilaçlarda aktif karbon uygulamaları görülmektedir.

Özet olarak gaz ve sıvı çözeltilerden zararlı bileşenleri saflaştırmak, renklerini, kokularını ve tatlarını gidermek, aşırı klordan arındırmak, kantitatif geri kazanım amacıyla ayırmak ve derişikleştirmek, süzmek, uzaklaştırmak ya da modifiye etmek için aktif karbonlardan oldukça fazla yararlanılmaktadır (Gündoğdu, 2010).

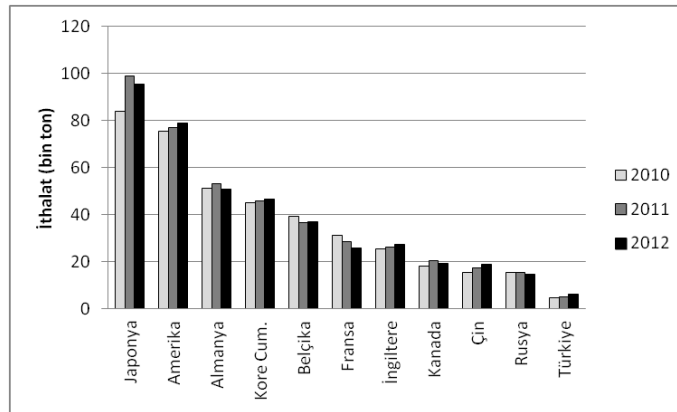
Aktif karbonlar çeşitli karbon içerikli maddelerin yanma, kısmi yanma ve/veya ısıl bozundurulması ile elde edilirler. Aktif karbonların belirgin bir kimyasal yapısı ve formülü yoktur. Aktif karbonların kalitesi ve karakteristik özellikleri hammaddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve aktivasyon metoduna bağlıdır. Aktif karbonlar çeşitli karbon içerikli hammaddelerden üretilmektedir (Lua and Yang, 2005). Ucuz, yüksek karbon içerikli, yüksek yoğunluklu, düşük kül miktarına sahip biokütlelerden ekonomik aktif karbonlar elde edilebilmektedir (Badie, et al. 2007).

Aktif karbon üretim sektörü 2007 - 2012 yılları arasında Dünya’da %101 büyüme göstermesine karşın, kullanım alanları açısından sadece % 13’lük büyüme göstermektedir. Dünya’da 150’nin üzerinde firma kömür, hindistan cevizi kabuğu ve odun ham maddelerini kullanarak aktif karbon üretimi yapmaktadır. Aktif karbon üretim sektörünün önde gelen firmaları Calgon Carbon Corp., MeadWestvaco Corp., NORIT Americas Inc., (Amerika), CECA Specialty Chemicals, PICA (Fransa), Kuraray Chemical Co. Ltd., Osaka Gas Chemicals Co. Ltd. (Japonya), Chemviron Carbon (Belçika), Clarimex SA de CV (Meksika), Haycarb Ltd. (Sri Lanka) olarak gösterilmektedir (Roskill, 2013).

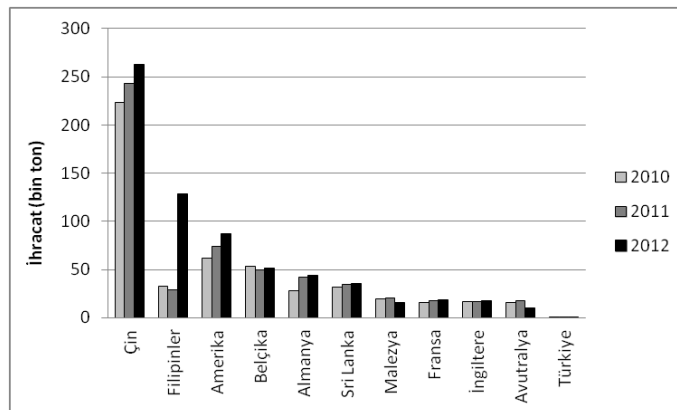
Şekil 3.4’de Türkiye’deki aktif karbon ithalat ve ihracat rakamları, Şekil 3.5 ve 3.6’da ise ülkelere göre ithalat ve ihracat rakamları grafik halinde sunulmuştur (http 6).



Şekil 3.4. Türkiye’de yıllara göre aktif karbon ithalat ve ihracatı



Şekil 3.5. Ülkelere göre aktif karbon ithalatı



Şekil 3.6. Ülkelere göre aktif karbon ihracatı

Grafiklerden de anlaşılabilceği üzere Dünya aktif karbon pazarındaki en büyük ihracat Çin tarafından gerçekleştirilmektedir. Ülkemizdeki ithalat ve ihracat rakamları düşük olsa da yıllara göre artış göstermektedir. Aktif karbon kullanımını yalnızca ithalat ve ihracat verilerine göre değerlendirmek doğru bir yaklaşım olmayacaktır. Çünkü aktif karbon nihai ürünlerin içerisinde de yer alabilmektedir.

3.2.1. Aktif karbonun tarihçesi

Aktif karbon kullanımının ilk kez ne zaman olduğu bilinmemekle birlikte oldukça eski tarihlere dayandığı düşünülmektedir. Aktif karbonun geçmişten günümüze kullanımını Çizelge 3.1’de kronolojik sıraya göre verilmiştir (Patrick, 1995; Bandosz, 2006).

Çizelge 3.1. Aktif karbonun tarihçesi

M.Ö. 3750	En eski kullanımın Sümerler ve Mısırlı’lar tarafından olduğu bilinmektedir. Bronz üretim sürecinde bakır, kalay ve çinkonun indirgenmesinde odun kömürünü kullanmışlardır. Ayrıca odun kömürü dumansız yakıt olarak kullanılmıştır.
M.Ö. 2650	Mısırlılar kemik kömürünü Perneb’sin mezarının duvar resimlerinde kullanmışlardır.
M.Ö. 1550	Odun kömürünün tıp alanındaki uygulamalarına ilk olarak Mısır papürüslerinde rastlanmıştır. Temel olarak çürüyen yara ve bağırsak bölgelerinden buharlaşan kötü kokularının adsorplanması için odun kömürü kullanılmıştır.
M.Ö. 460	Hipokrat ve Piliny kötü tadın, kokunun giderilmesi, epilepsi, chlorosis ve anthrax gibi birçok hastalığın önlenmesi amacıyla suyu kullanmadan önce odun kömürüyle filtre edilmesini önermiştir.
M.Ö. 450	Antik Portekiz gemilerinde yapılan son çalışmalarda içme sularının odun kömürü içeren varillerde saklandığı görülmüştür. Bu uygulama 18. Yüzyıla kadar devam etmiştir. Hindistan dökümanlarına göre aynı tarihlerde içme suyunu temizlemek için kum ve odun kömürü filtrelerinin kullanıldığı belirtilmiştir.
157	Claudius Galen, geniş ölçüde hastalıkların tedavisi için çoğu bitki ve hayvan kaynaklı karbonların kullanımını içeren 500 tıbbi uygulama yazmıştır.

1773	Scheele özel adsorblama özelliği olan karbon tozlarını incelemiştir. Farklı kaynaklardan elde edilmiş olan karbonlar ile adsorbe edilen çeşitli gazların hacimlerini ölçmüştür.
1785	Lowitz, odun kömürünün tıbbi durumlardan kaynaklanan kokuların ve çeşitli organik kimyasal buharlarının adsorbe edebilmesi özelliğini yeniden incelemiştir. Ayrıca çeşitli sulu çözeltilerin renk giderimi için odun kömürünün etkisini çalışmıştır. Odun kömürünün ticari uygulamalarını tartarik asidin üretim sürecinde uygulamıştır. Bu odun kömürünün adsorplama etkisinin sıvı fazda sistematik olarak ilk kullanımınıdır.
1793	Dr. D.M. Kehl kangrenden kaynaklanan kötü kokuları azaltmak için odun kömürünü kullanmıştır. Günümüzde bu işlem aktif karbon gaz faz adsorpsiyonu olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca odun kömürüyle suların filtre edilmesini önermiştir. Hayvan dokularından elde edilen karbonlar ile çözeltilerden renk giderimini sağlamıştır.
1794	Endüstriyel alanda aktif karbonun ilk kullanımı İngiltere’de şeker üretim sürecinde renginin giderilmesinde gerçekleştirilmiştir. Birçok şeker rafinerisi 1808 den önce odun kömürünü rengin giderilmesi için kullanıyor olmasına rağmen 1812 de ilk patent İngiltere’de alınmasına kadar bu olay sır olarak tutulmuştur.
1805	Gruillon, Fransa’da şeker rafinerisinde büyük ölçekte ham şurubun ağartılmasında topaklı ve yıkanmış odun kömürünü kullanmıştır.
1805-1808	Delessert, şeker pancarı şurubunun ağartılması için kullanmıştır. 1808’den itibaren Avrupa’da şeker rafinerileri ağartıcı olarak odun kömürünü kullanmaya başlamıştır.
1811	Figuier, kemikten elde edilen karbonun renk giderimi kapasitesinin odundan elde edilen karbondan daha fazla olduğunu ortaya koymuştur. Kemikten elde edilen karbonun ısıtılarak rejenere edilebileceği bulunmuş, bundan kısa süre sonra daha hızlı rejenere edilebilen granüle kemikten elde edilen karbon bulunmuştur.
1817	Joseph de Cavaillon kemikten üretilen karbonun rejenerasyon metodu için patent almıştır. Fakat bu metot başarılı olmamıştır.
1822	Bussy, karbonların renk giderim özelliklerinin ve nihai ürünün parçacık boyutunun hammaddeye ve ısıtma prosesine bağlı olduğunu ortaya koymuştur. Çok yüksek sıcaklıkta veya çok uzun süren karbonizasyonun adsorpsiyon özelliklerini ve gözenek etkisini azalttığını belirlemiştir. Kan ile kayra taşının ısıtılması ile üretilen karbonun ağartma etkisinin kemikten üretilen karbona oranla 20-50 kat daha güçlü olduğu bulunmuştur. Bu çalışma aktif karbonun termal ve kimyasal süreç kombinasyonu ile üretilmesinin ilk yazılı örneğidir.

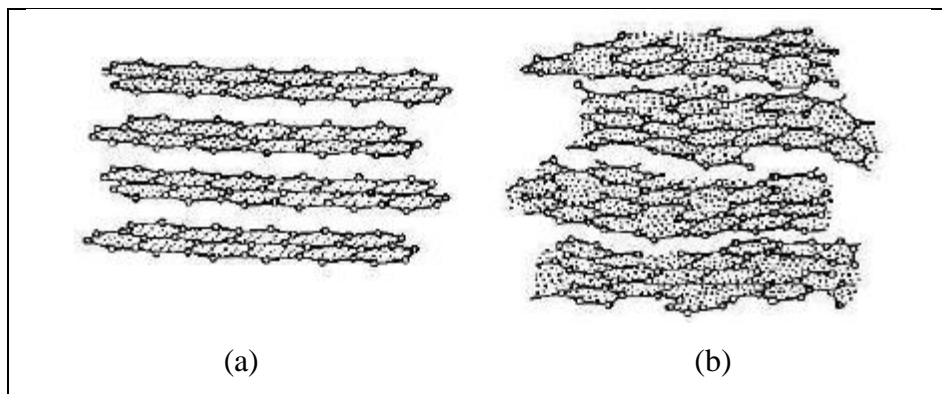
1841	Schatten, kemikten elde edilen karbonun rejenerasyonunda ısıtma yerine hidroklorik asit ile yıkanabileceğini göstermiştir. Bu etkili bir şekilde karbon üzerinden adsorbe edilen mineral tuzlarını uzaklaştırmıştır. Ayrıca Almanya’da karbonun kemikten elde edilmesi ve rejenerasyonu için sürekli sistem geliştirilmiştir.
1854	Stenhouse, Londra atık sularının gaz ve buharlarının uzaklaştırılmasında karbon filtre kullanımının başarılı uygulamalarını vantilatör sistemleri ile gerçekleştirmiştir.
1862	Lipscombe, içilebilir suların saflaştırılması için karbon üretmiştir.
1865	Hunter, Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen karbonların gaz adsorplama özelliklerini ortaya koymuştur.
1868	Winser ve Swindells, kağıt hamuru atığı ile fosfatı ısıtarak, günümüzde de bir çok endüstride ağartma işlemi için kullanılan yöntemi bulmuşlardır. Fakat bu işlemi ticari ölçekte geliştirememişlerdir.
1872	Kimyasal endüstrilerde civa buharını solumaktan korunmak için karbon filtreli gaz maskeleri kullanılmıştır.
1881	İlk kez Kayser tarafından gazların çar ile tutunmasını tanımlamak için ‘‘Adsorpsiyon’’ terimi kullanılmıştır.
1901	Von Ostrejko, ticari aktif karbonun temellerini kurmuştur. Süreç metal klorürlerin hammaddeye emdirilmesi ve yüksek sıcaklıkta karbondioksit veya su buharı atmosferinde karbonize edilmesidir.
1911	Wijnberg ve Sauer ilk kez aktif karbonu beyaz şeker endüstrisinde uygulamışlardır. Bu karbona ticari olarak eponit adı verilmiştir.
1914	Ham maddesi talaş olan ve $ZnCl_2$ ’nin de aktivasyon ajanı olarak kullanıldığı Carboraffin adının verildiği, ilk ticari aktif karbon Çek Cumhuriyeti’nde üretilmiştir.
1914-1918	1. Dünya Savaşı’nda zehirli gazların kullanımı nedeniyle, gaz maskelerinde kullanılması için adsorbent karbonların büyük ölçekte üretimi için metotların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Nikolai Zelinski ilk kez gaz maskeleri için aktif karbonları metal kap içine doldurmayı önermiştir. Ardından Chaney tarafından Amerika’da hindistan cevizinden zehirli gazların uzaklaştırılması ve düşük basınç kaybı sağlayan granüler aktif karbon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.
1918-...	Savaş ardından yeni hammaddelerden aktif karbon üretimi oldukça artmıştır. Hindistan cevizi ve badem kabuğunun $ZnCl_2$ ile aktivasyonu ile yüksek gaz ve buhar adsorpsiyon kapasiteli mekanik dirençli aktif karbonlar üretilmiştir. Günümüzde toplumsal gelişmeler ile tıp ve bilimdeki gelişmeler doğrultusunda birçok uygulamada farklı hammaddelerden elde edilmiş aktif karbonlar su kaynaklarının korunması, temiz gaz uygulamaları ve değerli kimyasalların geri kazanımında kullanılmaktadır.

3.2.2. Aktif karbonun fiziksel özellikleri

Aktif karbonlar molekül ve kristal yapısı, yüzey alanı, gözenek yapısı gibi fiziksel özellikleri ile karakterize edilirler. Aktif karbonların fiziksel özellikleri kullanılan aktivasyon yöntemi, kimyasal ajan türü ve sıcaklık gibi süreç değişkenlerine bağlıdır.

3.2.2.1. Molekül ve kristal yapısı

Aktif karbon, karbonizasyon sırasında oluşan mikrokristalin bir yapıya sahiptir. Bu yapı grafitin yapısına benzemektedir. Fakat aktif karbonun katmanlar arası uzaklığı grafitinkinden farklıdır. Grafitte katmanlar arası uzaklık 0,335 nm iken aktif karbonda 0,34 ile 0,35 nm arasında değişmektedir. Ayrıca mikrokristalin katmanlarının konumu bakımından aktif karbon grafitten daha düzensiz bir yapıya sahiptir. Bu yapıya Biscoe ve Warren turbostatik yapı adını vermişlerdir. Mikrokristalin yapıdaki bu düzensizliğe oksijen ve hidrojen gibi heteroatomların varlığı ve kafes yapısındaki boşluklar sebep olmaktadır. Grafit ve turbostatik yapıdaki aktif karbonun 3 boyutlu yapıları Şekil 3.7’de verilmiştir (Bansal and Goyal, 2005).



Şekil 3.7. Grafitin (a) ve aktif karbonun (b) üç boyutlu yapısı

3.2.2.2. Yüzey alanı

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanı BET (Branauer- Emmet- Teller) yöntemiyle belirlenerek m^2/g olarak ifade edilir. Bu yöntemde yüzey alanı N_2 veya He gazı kullanılarak ölçülür. BET yöntemi gazların katı yüzeyinde tek tabakalı fiziksel adsorpsiyonunu temel alarak katının yüzey özellikleri hakkında bilgi verir. Katı yüzeyine farklı bağıl basınçlarda gaz gönderilir ve gazın adsorplanarak dengeye gelmesi beklenir. Adsorplanan gazın miktarı belirlenerek katının aktif yüzey alanı, gözenek çapı, gözenek hacmi, gibi özellikleri hakkında bilgi edinilir.

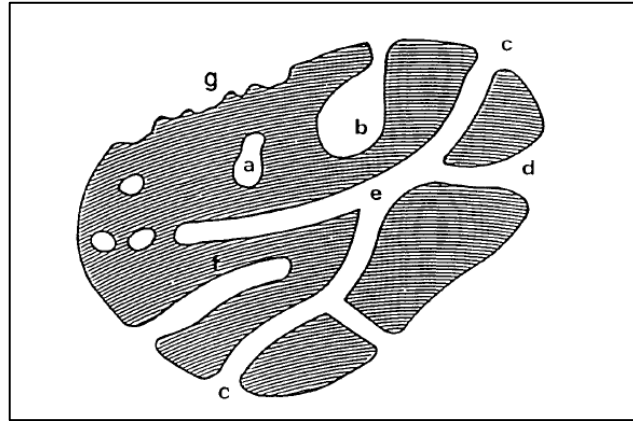
Yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür. Tipik ticari ürünler 500–2000 m^2/g aralığında yüzey alanına sahiptir. Bununla beraber 3500–5000 m^2/g yüzey alanlı ve sentetik orijinli aktif karbonlar ise yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle özel amaçlı kullanılmaktadır (Gündoğdu, 2010).

3.2.2.3. Gözenek yapısı

Gözenek yapısı aktif karbonun karakterizasyonunda incelenen fiziksel özelliklerinden biridir. Yapılarında selüloz ve lignin bulunan bitkisel yapılar, odun, meyve kabuğu, meyve çekirdekleri ve kömür gibi çeşitlilik gösteren ham maddeler üç boyutlu polimerik veya makro moleküler ağ yapıya sahiptirler. Aktif karbon oluşumu sırasında ham maddenin polimerik ağ yapısında bozulma meydana gelir. Ham maddenin 700 °C'den az sıcaklıklarda ısıtma işlemi sırasında yüzeyde temel değişiklikler meydana gelirken 700 °C'den yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında ise aromatik karbon yapıları meydana gelir. Serbest radikaller oluşturulur ve kafes yapısında önemli ölçüde gerilme enerjisi ortaya çıkar. Karbonizasyon sırasında öncelikle alifatik asitler, karboniller, alkollerle birlikte kül, H_2O ve CO_2 gibi küçük moleküller uzaklaşır. Küçük moleküllerin orjinal makromoleküler ağdan uzaklaşmasıyla kimyasal olarak yeni bir kafes yapı meydana gelir. Yeni karbon yapı C/H veya C/O açısından orijinal selülozik

yapıdan daha zengindir. Bu sırada mikro moleküller meydana gelir (Patrick, 1995). Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikro kanallar açarlar. Bu esnada çapraz bağlı ana yapı asla bozulmaz. Sıcaklık artışı ile selüloz yapısı karbon yapısına dönüştüğünden karbon olmayan atomların sistematik olarak uzaklaştırılmasıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitte benzer yapıya dönüşür. Ancak oluşan yapı grafitte olduğu gibi düzgün paralel tabakalara sahip değildir. Bundan dolayı aktif karbon yapısı amorf özelliğinden dolayı hala modellenememektedir.

Kanallar, boşluklar veya yarıklar içeren herhangi bir katı materyal “gözenekli” olarak kabul edilir. Bu nedenle bir katının gözenekliliği anlam karmaşasına neden olmamak için gözeneklerin dış ortamla konumuna göre sınıflandırılabilir Şekil 3.8’de gözenekli bir katının şematik kesiti verilmiştir.



Şekil 3.8. Gözenekli katının şematik kesiti

(a)’daki gibi katının iç bölgesinde yer alan, kendisine yakın başka bir gözenekle herhangi bir bağlantısı olmayan boşluklar “kapalı gözenek” olarak adlandırılır. Gözenekli katının yığın yoğunluk, mekanik direnç ve ısı iletkenlik gibi makroskopik özelliklerini etkilerler. Ancak herhangi bir akışkanın ya da gazın adsorpsiyonunda inaktiftirler. Diğer yandan (b), (c), (d), (e) ve (f) gibi katının dış yüzeyi ile sürekli

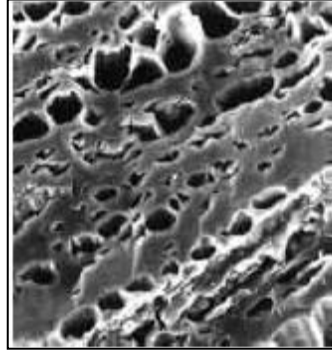
bağlantı halinde olan boşluklar da “açık gözenek” olarak tanımlanır. Bunlardan bazıları (b) ve (f) gibi sadece bir uçtan açık olabilirler. Böyle boşluklar kör gözenekler olarak adlandırılırlar. Bazıları da (e)’deki gibi iki uçtan da açık konumdadırlar. Bu tür gözenekler adsorbanın dış yüzeyinden katının içlerine doğru uzanan kanallar oluştururlar. Bu kanallar adsorpsiyonda gazın ya da sıvının katının iç gözeneklerine ulaşmasını sağlar.

Gözenekler ayrıca şekillerine göre de sınıflandırılabilirler. (c) ve (f)’deki gibi silindirik şekilli, (b)’deki gibi mürekkep şişe şekilli ve (d)’deki gibi tünel ya da yarık şekillidirler. Ayrıca (g)’de olduğu gibi gözenekliliğe yakın fakat ondan farklı olarak dış yüzeydeki düzensiz girinti çıkıntılar da gözenek şekillerine örnek gösterilebilir. Ancak derinlikleri genişliklerinden fazla olmayan yüzeydeki girinti çıkıntılar gözenek olarak tanımlanamazlar (IUPAC, 1994).

Gözenek şekilleri öncelikle silindirik (alümina veya magnezyum oksitte), prizma (bazı lifli zeolitlerde), boşluklar ve açıklıklar (diğer zeolitlerde), yarıklar (kil veya aktif karbonda) veya küreler şeklinde sınıflandırılabilirler. Diğer yandan küreler aralarında boşluklarla bağlıdırlar (jeller, silikajel vb.). Gerçek gözenekli katılar ideal yapıya göre daha karmaşık yapıya sahiptir. Bu oluşumun sebepleri;

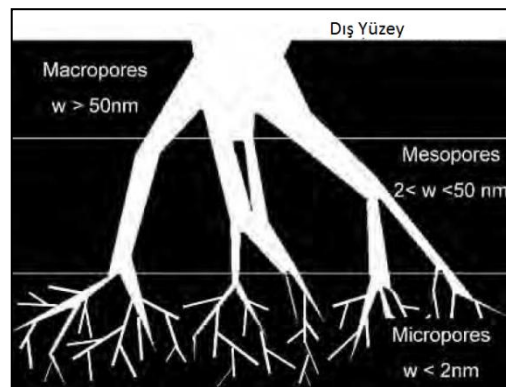
- 1) Aynı maddede farklı şekilli gözenek yapılarının bulunması
- 2) Farklı yerde, büyüklükte ve şekildeki gözeneklerin aralarındaki boşluklarla birbirlerine bağlı olmaları
- 3) Gözenek büyüklüklerindeki farklılıklar

Şekil 3.9’da aktif karbonun SEM görüntüsü verilmiş olup burada aktif karbonun gözenekli yapısı açıkça görülmektedir.



Şekil 3.9. Aktif karbonun gözenek yapısı

Çoğunlukla gözenekli katıların kullanımında gözenek boyut dağılımı temel etkidir. Bu nedenle gözenek boyut analizini yapmak için çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Gözeneklerin geometrik şekli belirlendiği veya bilindiği takdirde gözenek büyüklüğü kesin olarak belirlenebilir. Ancak gözenekli katılardaki birçok durumdan dolayı gözenek boyutu oldukça karmaşıktır. Bir gözenekte gözenekğin en küçük uzunluğu gözenek çapı olarak kabul edilir. Örneğin silindirik şekilli gözenekğin çapı, yarık şekilli gözenekğin genişliği gözenekğin büyüklük ölçüsü olarak alınır. Şekil 3.10'da karbon adsorbanın şematik gözenek yapısı verilmiştir (Bandosz, 2006).



Şekil 3.10. Karbon adsorbanın şematik gözenek yapısı

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü, gözenek genişliklerine göre 3'e ayırmaktadır.

- Mikro gözenekler ($D_p < 2 \text{ nm}$)
- Mezo gözenekler ($2 < D_p < 50 \text{ nm}$)
- Makro gözenekler ($D_p > 50 \text{ nm}$)

Ayrıca gözenek genişlikleri 0,5 nm'den küçük olanlar ultra mikro gözenek ve 1-2 nm arasında olanlar süper mikro gözenek olarak sınıflandırılmaktadır. Tipik bir aktif karbondaki gözenek boyutları Çizelge 3.2'de verilmiştir (Henning and Degel, 1990).

Çizelge 3.2. Tipik bir aktif karbondaki gözenek boyutları

	Mikro gözenek	Mezo gözenek	Makro gözenek
Çap (Å)	<20	20-50	>500
Gözenek hacmi (cm ³ /g)	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
Yüzey alanı (m ² /g)	100-1000	10-100	0,5-2

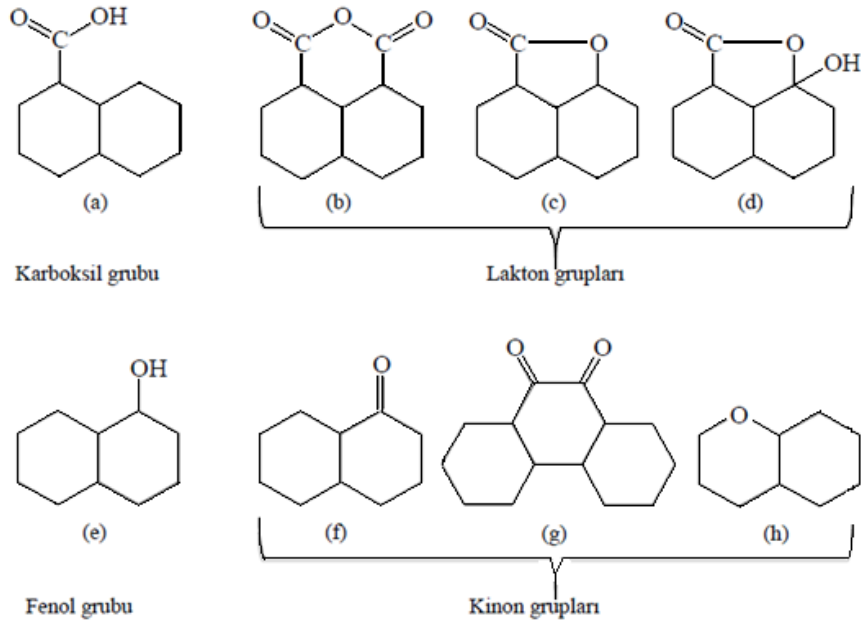
3.2.3. Aktif karbonun kimyasal özellikleri

Karbonun kristal yüzeyi kimyasal reaktivitesinde oldukça önemli bir etkidir. Asal düzlemdeki kimyasal reaktivite kenar kısımlardaki kimyasal reaktiviteden oldukça düşüktür. Kristal ve gözenek yüzeyleri dışında aktif karbon yüzeyi de kimyasal özellik taşımaktadır. Aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesini gözenek özellikleri ve yüzey alanı dışında yüzey reaktivitesi de oldukça etkilemektedir. Aktif karbonların neredeyse tümünde tek atom veya fonksiyonel grup halinde pek çok hetero atom bulunur. Bu hetero atomlar hammaddeden ve ideal olarak gerçekleştirilemeyen karbonizasyondan kaynaklanmakta veya aktivasyon ve sonraki süreçlerde yüzeye kimyasal bağlarla bağlanmaktadır (Bansal and Goyal, 2005).

Kullanılan başlangıç maddesine bağlı olarak, aktif karbonlar %1– 20 arasında mineral madde içerebilir. Aktif karbondaki mineral madde içeriğini silikatlar, alüminatlar, eser miktardaki kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun, bakır ve vanadyum gibi anorganik maddeler oluşturmaktadır. Gazlardan ve çözeltilerden elektrolitlerin ve non-elektrolitlerin adsorpsiyonunda, aktif karbon yapısındaki mineral madde içeriği rol oynamaktadır. Yapıda bulunabilecek demir, kalsiyum ve diğer alkali bileşikler, su buharı ile yapılan aktivasyon işlemi sırasında katalizör görevi görmektedir. Sodyum ve potasyumun hidroksitleri ve karbonatları, dar ve uzun şekilli mikro gözeneklerin oluşumunu arttırdıkları; aynı zamanda bu toprak alkali bileşiklerin, metalik partiküllerin kanallaşması özellikleri ile mezopor oluşumunu zenginleştirdiği bilinmektedir (Strelko, 1999).

X-ray çalışmaları bu hetero atomlar ve molekül türlerinin aromatik levhaların veya karbon atomlarının kenar ve köşelerde bağ kurduklarını göstermiştir. Bu yapılar karbon-oksijen, karbon-hidrojen, karbon-azot, karbon-sülfür, karbon-halojen yüzey bileşikleri, yüzey grubu ya da yüzey kompleksi olarak adlandırılırlar. Bu hetero atomlar karbon tabakaları arasında heterosiklik bağ yapılarıyla bağlıdırlar. Bu gruplar hem önemli reaksiyon merkezleri görevi yapmakta hem de aktif karbonun yüzey özelliklerini ve karakteristiğini etkilemektedirler (Bansal and Goyal, 2005).

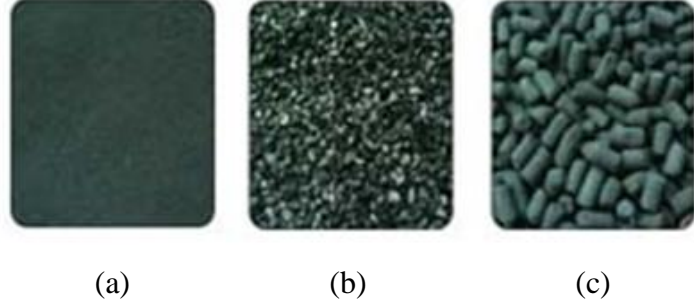
Karbon oksijen yüzey grupları, polarite veya asitlik gibi yüzey karakteristiğini ve karbonun elektriksel ve katalitik özelliklerini etkileyen en önemli unsurdur. Oksijen karbonların su, diğer polar gazlar ve buharların adsorpsiyon kapasitelerini büyük ölçüde etkilemektedir. Oksijen, karbon ile C_xO_y gibi çeşitli kompleksler yapmaktadır. Bu kompleksler yeterince yüksek sıcaklığa ısıtıldıklarında, CO ve CO₂ gazını verecek şekilde bozunmaktadır. Şekil 3.11’de aktif karbon yüzeydeki fonksiyonel gruplar verilmiştir (Gündoğdu, 2010). Aktif karbon yüzeyinde güçlü karboksilik gruplar, fenol grupları ve karbonil grupları bulunabilir. Oksijen içeren yüzey komplekslerini oluşturmanın oksitleyici gazların kullanımı, oksitleyici çözeltilerin kullanımı gibi çeşitli yöntemleri vardır. Kullanılan oksitleyici gazlar; su buharı, CO₂ ve azot oksitlerdir. Oksitleyici çözeltiler; asidik potasyum permanganat, nitrik asit, sülfirik asit, sodyum hipoklorit, amonyum persülfat gibi kimyasal maddelerdir (Özdemir, 2008).



Şekil 3.11. Aktif karbon yüzeydeki fonksiyonel gruplar

3.2.4. Aktif karbon türleri

Çeşitli ham maddelerden, farklı yöntemlerle ve spesifik uygulamalarla elde edilen aktif karbonlar granüler, toz ve pellet olmak üzere sınıflandırılırlar. Elde edilen aktif karbonun türü ham maddeye, kullanılan fiziksel veya kimyasal aktivasyon yöntemine, kullanılan kimyasala bağlı olarak değişir. Şekil 3.12’de aktif karbon türleri verilmiştir. Granüler aktif karbonlar granül haldeki hammaddelerden, toz aktif karbonlar ise daha çok granüler ürünlerin toz haline getirilmesiyle elde edilirler. Pelletler genellikle silindirik formda ham maddenin uygun hücrelere sıkıştırıldıktan sonra karbonize edilmesiyle elde edilirler.



Şekil 3.12. Toz aktif karbon (a), granüler aktif karbon (b), pellet aktif karbon (c)

3.2.4.1. Toz aktif karbon

Boyutları 0,18 mm den küçük, öğütülmüş toz haldeki aktif karbonlardır. Sıvı ve gaz faz uygulamalarında kullanılmaktadır. Sıvı faz uygulamalarında atık sulardan tat ve kokunun giderilmesinde, gaz faz uygulamalarda ise baca gazının arıtımında kullanılırlar. Toz aktif karbonun granüler aktif karbona nazaran kullanımı daha geniş olsa da granüler aktif karbonun geri kazanımı daha yüksektir. Toz aktif karbon su arıtım işlemlerinde kullanıldığında otomatik cihazlar ile suya eklenir. Uygun temas süresi geçtikten sonra filtrasyon veya durutma yöntemiyle sudan uzaklaştırılır. Tat ve kötü koku gideriminde kullanılacak toz aktif karbon miktarı, aktif karbonun cinsine, suyun kirlilik derecesine bağlıdır. Genellikle düşük miktarda kullanılırlar, bir yıllık kullanım süreleri vardır. Kullanılan aktif karbonun geri kazanımı ekonomik olmadığı için atılır.

3.2.4.2. Granüler aktif karbon

Boyutları 0,2–5 mm arasında değişen düzensiz şekilli granüllerden oluşan aktif karbon türüdür. Talaş, hindistan cevizi ve kömür gibi ham maddelerin küçük boyutlara parçalanmasıyla direk olarak elde edilirler. Granüler aktif karbonlar, 1. Dünya savaşından sonra kullanılmaya başlanılmıştır. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılırlar. Sıvı faz uygulamalarında kötü koku ve renk gideriminde, atık suların temizlenmesinde, gaz faz uygulamalarında ise gazların saflaştırılmasında kullanılırlar.

Granüler aktif karbonlar özel filtrelerde, tek kullanımlık kartuşlarda, konut ve sanayi tesislerinde mekanik havalandırma tesisatlarında kullanılırlar. Toz aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutu ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptirler.

3.2.4.3. Pellet aktif karbon

Toz aktif karbonların 0,8-5 mm çapında silindirik kaplarda basınç etkisiyle sıkıştırılması ile elde edilirler. Düşük basınç sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı gaz fazı uygulamalarında kullanılırlar (Küçükgül, 2004).

3.3. Aktif Karbonun Uygulama Alanları

Aktif karbonların kullanım alanları, genel olarak iki başlık altında sınıflandırılabilir. Bunlar, sıvı faz ve gaz faz uygulamalarıdır. Aktif karbon uygulamalarının % 79'u sıvı fazda, % 21'i gaz fazdadır (Kirscher, 2003; Kirscher, 2006). Sıvı faz uygulamalarında en çok karşılaşılan kullanım atık su arıtımıdır. Atık su arıtımında temel hedef, atık suyun deşarj edildiği ortamlarda halk sağlığına ve ekolojik dengeye olabilecek kötü etkilerin en az düzeye indirilmesidir. Atık su arıtımında gerçekleşen temel aşamalar şunlardır;

1. Askıdaki katı maddelerin uzaklaştırılması
2. Zararlı ağır metal ve zehirli bileşiklerin uzaklaştırılması
3. Biyolojik olarak parçalanabilen organik maddelerin uzaklaştırılması
4. Alıcı ortam durumuna bağlı olarak azot ve fosforun uzaklaştırılması
5. Patojenik organizmaların yok edilmesi

Atık su parametrelerinden hangisinin ne derecede arıtılacağı, kanunlar ve yönetmeliklerle belirlenmiştir. Alıcı ortamların kirlilik özümleme kapasitelerine bağlı olarak belirlenen deşarj standartları ülkeden ülkeye farklılıklar gösterebilmektedir. Bir akarsuya yapılacak deşarj ile bir deniz ortamına veya bir göl ortamına yapılacak deşarj kriterleri değişik olmaktadır. Arıtılmış sular, eğer sulama suyu olarak kullanılacaksa, sulama suyu standartlarına göre arıtım kademelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Endüstriyel atık sular için evsel atık sulara göre tamamen farklı standartlar kullanılmaktadır. Türk Çevre Kanunu'nun "Su Kirliliğinin Kontrolü" Yönetmeliğinde toplam nüfusa bağlı olarak farklı arıtma metotları için evsel atık su deşarj standartları belirtilmiştir. Aynı yönetmelikte endüstriler için ve deniz ortamına yapılacak atık su deşarjları için de standartlar yer almaktadır (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004).

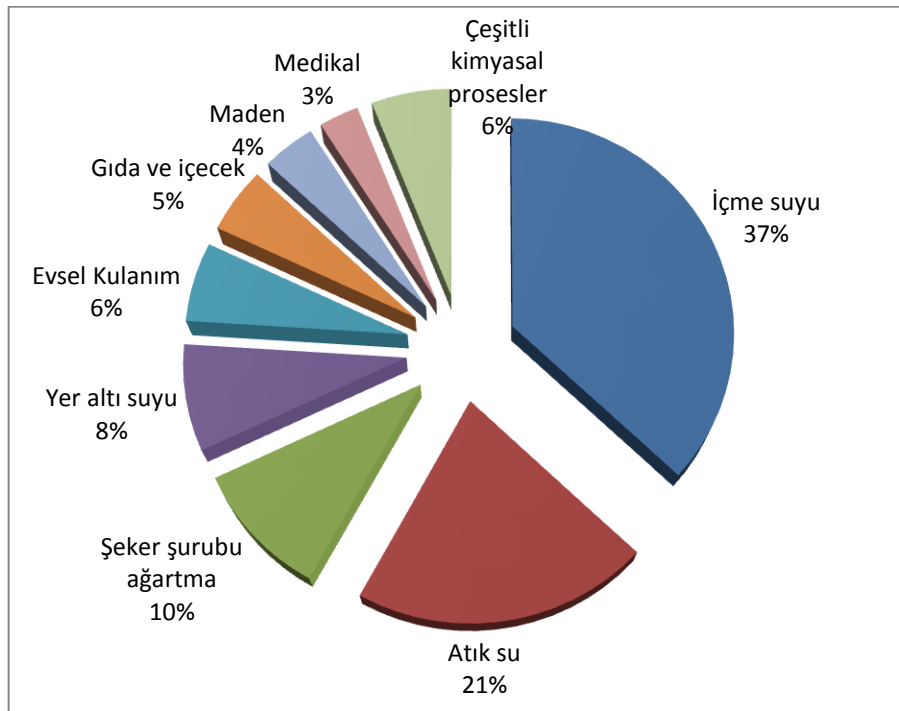
Atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtıma tabi tutulmaktadır. Bu işlemlerde biri, birkaçı veya hepsi birden uygulanabilmektedir. Atık sular, arıtma teknolojisi açısından;

- Ön arıtma,
- Birincil arıtma,
- İkincil arıtma,
- İleri arıtma aşamalarından geçirilmelidir.

Ön arıtma, birincil ve ikincil arıtma aşamalarından geçmiş, ancak yine de istenilen özelliklere sahip olmayan suların arıtımında tersiyer arıtma ünitelerine gerek duyulur. Bu aşamada karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, azot, fosfat giderilmesi, dezenfeksiyon işlemleri ve membran süreçleri kullanılır (Uzun, 2008).

3.3.1. Sıvı faz uygulamaları

Sıvı faz uygulamaları günümüzde en çok suların arındırılmasında, kimyasalların saflaştırılmasında, ilaç ve gıda endüstrilerinde ve tıbbi amaçlı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca sindirim sistemi içerisindeki hastalıkların tedavisinde, bakteriyel toksinlerin tıbbi olarak adsorpsiyonunda, böbrek yetmezliği veya zehirlenmelerde hasta kanının diyaliz edilmesinde sıvı faz uygulamaları kullanılmaktadır (Patrick, 1995). Şekil 3.13’de aktif karbonun sıvı faz uygulamaları oransal olarak verilmiştir (Kirschner, 2003, 2006).



Şekil 3.13. Aktif karbonun sıvı faz uygulama oranları

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar gaz faz uygulamalarında kullanılanlara göre farklılık göstermektedir. Bu türdeki aktif karbonlarda makro difüzyonunu sağlamaktadır. Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları Çizelge 3.3’te verilmiştir (Uzun, 2008).

Çizelge 3.3. Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları

Endüstri	Tanımı	Tipik kullanımı
İçilebilir su işlemleri	Tanecikli aktif karbon filtreleri kullanımı	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması, kötü koku ve tadın giderilmesi
Alkolsüz içecekler	İçilebilir su işlemleri, klor ile sterilizasyon	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve klorun giderilmesi
Altının geri kazanımı	Cevher özütleme (leaching) işlemleri	Sodyum siyanürde çözülmüş altının geri kazanımı
Petrokimya	Kullanılan buharın temizlenmesi	Yağ ve hidrokarbonların uzaklaştırılması
Yer altı suları	Yeraltı sularındaki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması	Kloroform, tetrakloroetilen ve trikloreten içeren adsorplanabilir organik halojenlerin ve toplam organik halojenlerin azaltılması
Endüstriyel atık sular	Çıkan suların çevre için uygun hale getirilmesi	Biyolojik oksijen içeriğinin, kimyasal oksijen içeriğinin ve toplam organik halojenlerin azaltılması
Yüzme havuzları	Organik içeriklerin uzaklaştırılması için ozon enjektisi	Halojenlerin azaltılması Yüzme havuzları Organik içeriklerin uzaklaştırılması için ozon enjektisi Kloramin seviyesinin kontrolü ve kalan ozonun uzaklaştırılması
Yarı iletkenler	Kloramin seviyesinin kontrolü ve kalan ozonun uzaklaştırılması Yarı iletkenler Yüksek saflıkta su	Toplam organik karbonun azaltılması
Alkoller	İçilebilir su işlemleri	Fenol ve trihalometanların uzaklaştırılması

Son yıllarda sentetik organikler su kaynaklarında bolca gözlenmektedir. Bu bileşikler klorlama esnasında oluşmaktadır. İçilebilir su kaynaklarındaki bozulmayla birlikte su arıtımında klorlama artmıştır. Halojen organikler gibi suyun tat ve kalitesini bozan zararlı yan ürünlerin oluşumu istenmeyen etkiler oluşturmaktadır. Örneğin klorlama sonrasında yer altı suyundaki klorun ve hümik asidin reaksiyona girmesiyle klorafenol ve halometan oluşmaktadır. Bu nedenle günümüzde içme suyu arıtımında klorlama yerine granüler aktif karbonların kullanıldığı sistemler tercih edilmektedir.

Pestisitler gibi yüzlerce sentetik kimyasal içme suyu kaynaklarında bulunmaktadır. Trihalometan, deterjan, pestisit, herbisit, eser miktardaki metaller, poli aromatik hidro karbonlar, kötü koku ve tat veren bileşikler gibi düşük çözünürlüklü bileşenlerin uzaklaştırılması için granüler aktif karbon işlemleri en uygun tekniklerden biridir. Fakat nitrat gibi inorganik tuzların ve yüksek çözünürlüklü kirliliklerin gideriminde çok etkili değildir.

Günümüzde içilebilir su kaynaklarının temizlenmesinde kum içeren filtre sistemleri yerine aktif karbon içeren sistemlerin kullanımı artmıştır. Ozonlama işlemlerinde kum ve aktif karbondan oluşan ikili filtreler kullanılmaktadır. İkinci filtrasyon olan aktif karbon filtrasyonundan sonra ozonlama uygulanmaktadır.

Granüler aktif karbonun su arıtımında kullanılmasının önemli nedenleri şunlardır;

- Adsorpsiyon kapasitesi ve seçicilik
- Isıl kararlılığının yüksek olması
- Taşıma ve kullanım esnasında aşınmaya karşı direnci yüksek oluşu

Endüstriyel ve evsel atık suların arıtımında granüler aktif karbonlar kullanılır. Atık arıtım tesislerinde birçok başarılı uygulamaları görülmektedir. Fakat aynı zamanda dezavantajları da bulunmaktadır. Genellikle problemler karbonun adsorpsiyon özelliğinden çok mekanik doğasından kaynaklanmaktadır ve bu problemler içilebilir sulardan daha çok atık su arıtımında görülmektedir.

Kirleticilerin boyutları dikkate alındığında, 0,6-0,8 nm büyüklüğündeki düşük çözünürlüklü organik moleküller mikro gözenekler tarafından, 1,5-3 nm çapındaki boya molekülleri, humik asitler ve su içerisindeki fiziksel kirliliklerin birçoğu aktif karbonlar tarafından giderilmeye uygundur (Patrick, 1995).

Aktif karbonun ikinci ana kullanımı ise şeker ve gıdalardan renk giderimidir. 1. Dünya Savaşı'ndan önce aktif karbonun gelişim sürecinde asıl amaç ham şekerden renk

giderimini gerçekleştirmektir. Günümüzde ise şeker ve tatlandırıcı ürünlerin üretiminde ham şeker ve tatlandırıcılar içindeki yüksek ve düşük molekül ağırlıklı renk moleküllerinin arındırılması için kullanılmaktadırlar. İstenmeyen renk oluşumu ham maddeden ve rafine işleminden kaynaklanır. Karbonlar hidroksimetilfurfural gibi maddelerin renk gideriminde, aynı zamanda yüksek moleküler ağırlıklı köpük ajanı (protein yapılı maddeler) olan maddelerin gideriminde kullanılırlar. Bir diğer benzer ve önemli uygulama alanı ise yenilenebilir yağlardaki kötü koku, renk ve tadın arındırılmasıdır (Patrick, 1995).

Altın ve gümüş gibi atık sudaki ağır metal kirliliklerin uzaklaştırılmasında aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbonların metal katyonları gibi inorganik maddeleri adsorplama özelliği aktif karbonun yüzeyindeki oksijen, azot, halojen ve sülfür gibi hetero atomlardaki iyon değiştirme özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bu hetero atomlar karbon-oksijen, karbon-azot, karbon-halojen ve karbon-sülfür fonksiyonel gruplarının içeriğindeki karbon yüzeyi ile bağ oluştururlar. Bütün bu yüzey grupları, sıvı fazdaki inorganiklerin adsorpsiyonunu etkilemektedir. Özellikle karbon-oksijen yüzey grupları en etkili ve önemlisidir. Karbon-oksijen yüzey grupları, karbonların yüzey oksidasyonu ile önemli ölçüde gelişebilir. Bu oksidasyon ajanları sulu çözeltilerde nitrik asit, amonyum persülfat, hidrojen peroksit ve sodyum hipoklorit, gaz fazda ise oksijen ve havadır. Karbon-oksijen yüzey gruplarındaki oksidatif arıtma, asidik ve nötral karakterdedir. Asidik yüzey grupları polardır ve karbonun iyon değişim özelliğini arttırmaktadır. Bu sebeple de katyonların adsorpsiyonunu arttırmaktadır. Okside aktif karbonlar atık sulardan ağır metal gideriminde, içme suyu arıtımında, altın ve gümüş gibi metallerin geri kazanımında ve inorganik tuzlu çözeltilerin arıtımında giderek önem kazanmaktadır (Bansal and Goyal, 2005).

Birçok metal bileşiklerinin adsorpsiyonu bileşik ile karbon arasında kimyasal bir bağ oluşumunu içerir. Dolayısıyla burada karbon kimyası çok önemlidir. Çözeltideki altın siyanürünün adsorpsiyonu bu tür uygulamalara iyi bir örnektir. Buharla aktive edilmiş karbonlar, özellikle altın siyanürü üzerine yüksek çekim gücüne sahiptir. Kimyasal yolla aktive edilmiş karbonlar her durumda daha gözenekli olabilmelerine rağmen altın siyanürüne buharla aktive edilmiş karbonların uyguladığı kadar çekim

uygulamazlar. Değişik tipteki buharla aktive edilmiş birçok karbon arasında küçük fakat anlamlı farklılıklar bulunur. Bu farklar, kimyasal yapıdaki farklılıklardan ve üretim metotlarındaki farklılıklardan dolayı gerçekleşir (Küçükgül, 2004).

İçme suları ve havada bulunan kirleticilerden biri olan kurşun giderimi aktif karbonun ağır metal uygulamalarından biridir. Yakıtlarda bozunma karşıtı ajan olarak kurşun formu kullanıldığından otomobil emisyonları havada kurşun kirliliğine sebep olmaktadır. Endüstrileşmiş ülkelerde, kentleşmenin yoğun olduğu şehirlerde problem alarm seviyesine gelmiştir. Kurşun işletmelerinden atılan atık sular ve özellikle kurşun pil üretim sistemlerinin geri dönüşüm endüstrileri sularındaki kurşun kirliliklerine sebep olurlar. Sulardaki kurşun miktarı tolerans limiti olan 50mg/l'den oldukça yüksektir. Sonuç olarak aktif karbon kullanılarak sulardan kurşunun uzaklaştırılması çalışılması gereken bir konudur (Bansal and Goyal, 2005).

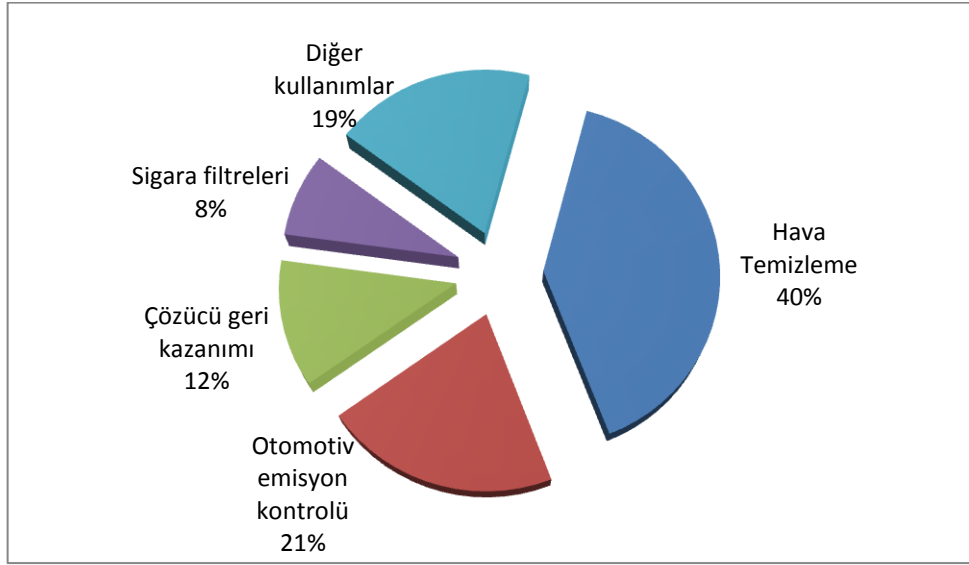
Günümüzde 100.000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700.000 ton boya üretimi yapılmaktadır. Sentetik boyalar ve pigmentler tekstil, boya, kağıt, baskı, plastik, gıda ve kozmetik endüstrilerinde geniş ölçüde kullanılmaktadır (Aroguz, et.al., 2008). Gerek üretim, gerekse kullanımı sırasında arta kalan boya miktarı göz önünde bulundurulduğunda renkli atık suların çevresel açıdan ne kadar önemli olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır.

Renkli atık suların doğrudan alıcı ortamlara deşarj edilmesinin kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik-karsinogeni aromatik aminlerin oluşması gibi birincil çevresel etkinin yanı sıra estetik açıdan çevreye zarar vermesi gibi ikincil bir etkisi de vardır (Karapınar Kapdan ve Kargı, 2000).

3.3.2. Gaz faz uygulamaları

Aktif karbonlar, özellikle eser miktardaki organiklerin gazlardan uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılırlar. Adsorbanlar çözücü geri kazanım süreçlerinde, sülfür içeren toksik bileşenlerin uzaklaştırılmasında, nükleer teknolojiye,

vakum teknolojisinde, medikal uygulamalarda, gaz depolamada, emisyon kontrolünde, kirlilik kontrolünde, filtre uygulamalarında kullanılmaktadır. Şekil 3.14’de aktif karbonun gaz faz uygulamaları oransal olarak verilmiştir (Kirschner, 2003, 2006).



Şekil 3.14. Aktif karbonun gaz faz uygulama oranları

Japonya, Almanya ve Amerika gibi bazı ülkelerde yakma fırınlarının baca çıkışlarında karbon filtreler yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbon filtrelerin tipik endüstriyel uygulamaları, atık yakma fırınlarında son temizleme ünitesi olarak kullanılmasıdır. Filtrelerin temel görevi atıkların yanması sırasında serbest kalan asidik gazları, furan ve dioksin gibi organik türleri, kurşun ve civa gibi kirlilikleri tutmaktır. Bazı gazlar ve buharlar insan sağlığını olumsuz etkilemektedir. Göz hastalıklarına (amonyak), toksik (hidrojensülfid) ve kanserojen (benzen) etkiye sebep olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı karbon filtreler vantilatörlere, klimalara ve aspiratörlere yerleştirilir.

Ayrıca gaz faz karbon filtreleri gıda ve ilaç üretim süreçlerinde kullanılmaktadır. Çizelge 3.4’de aktif karbonun gaz faz uygulamaları verilmiştir (Bansal and Goyal, 2005).

Çizelge 3.4. Aktif karbonun gaz faz uygulamaları

Endüstri	Tanımı	Tipik kullanımı
Çözücü geri kazanımı	İşlemin ekonomisini optimize etmek ve buhar emisyonlarının kontrolü için organik çözeltilerin geri kazanımı	Asetat fiberler (aseton), eczacılıkla ilgili uygulamalar (metilen klor), film kaplama ve boya (etil asetal), manyetik bant
Karbondioksit	Fermantasyon işlemlerinde karbondioksit saflaştırılması	Aminlerin, merkaptanların ve alkollerin adsorpsiyonu
Endüstriyel havalandırma	Organik buharların adsorpsiyonu	
Atık imha	Evsel, kimyasal ve klinik atıkların yüksek sıcaklıkta yakarak imhası	Baca gazlarından dioksinlerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması
Sigara	Ağızlıkta toz ve tanecikli filtreler	Tadı ve kokusunun kontrolü veya sigara dumanındaki zararlı elementlerin bazılarının ekstraksiyonu (özütlemesi)
Şartlandırma	Isıtma ve havalandırma	Havaalanları, ofisler
Kompozit fiberler	Köpük / lifli bileşenler içinde toz aktif karbonun empenyesi	Gaz maskeleri, suyun işlenmesi, ayakkabı içi koku gidericileri
Koku gidericisi	İstenmeyen kokuların giderilmesi	Filtre birimleri
Çözücü geri kazanımı	İşlemin ekonomisini optimize etmek ve buhar emisyonlarının kontrolü için organik çözeltilerin geri kazanımı	Asetat fiberler (aseton), eczacılıkla ilgili uygulamalar (metilen klor), film kaplama ve boya (etil asetal), manyetik bant

Tüm aktif karbonlar gaz faz uygulamalarında kullanılmak için uygun değildir. Aktif karbonlar, hammaddenin gözenek boyut dağılımı, parçacık boyutu ve spesifik yüzey alanı gibi fiziksel özelliklerine bağlı olmakla birlikte üretim metotları, mekanik direnç, reaktivite gibi özellikleri üzerinde de etkilidir. Çizelge 3.5'de gaz faz uygulamalarında karbon adsorbanların tipik özellikleri verilmiştir (Bandosz, 2006).

Çizelge 3.5. Gaz faz uygulamalarında karbon adsorbanların tipik özellikleri

Adsorban	Küçük gözenekli aktif karbon	Orta gözenekli aktif karbon	Büyük gözenekli aktif karbon
Tipik uygulamaları	Hava temizleme, koku kontrolü, düşük buhar basınçlı hidrokarbonların adsorpsiyonu	Çözücü geri kazanımı, orta buhar basınçlı hidrokarbonların adsorpsiyonu	Yüksek buhar basınçlı hidrokarbonların adsorpsiyon ve geri kazanımı
Gözenek hacmi (cm ³ /g)			
d<20nm,	0,5-0,7	0,4-0,6	0,3-0,5
d>20nm,	0,3-0,5	0,5-0,7	0,5-1,1
Spesifik yüzey alanı (m ² /g)			
	1000-1200	1200-1400	1000-1500

Aktif karbonun en önemli endüstriyel uygulamalarından biri de çözücü geri kazanımıdır. Kuru temizleme, boya üretimi, yapışkanlar, polimerler ve patlayıcılar ve tohumlardan yağ çıkarma gibi birçok endüstriyel işlemde uçucu organik bileşikler çözücü olarak kullanılırlar. Bu çözücülerin oldukça yüksek uçuculukları olduğu için atmosfere kolaylıkla dağılarak hastalık, yangın ve patlama gibi zararlara neden olabilirler.

Aseton, pentan, metilen klorit, metil etil keton, tetra hidro furan, beyaz ispiroto, benzen, toluen, ksilen ve ispiroto gibi çözücüler aktif karbonlar ile kolaylıkla geri kazanılabilir. Ketonlar ve klorlanmış hidro karbonlar gibi bazı çözücüler karbon yüzeyiyle etkileşim içerisinde olduğunda desorpsiyon zorlaşabilir (Patrick, 1995).

3.4. Aktif Karbon Üretimi

Yüksek karbon ve düşük mineral içerikli karbon içeren ham maddelerden aktif karbon üretilmektedir. Ticari aktif karbon üretiminde hindistan cevizi kabuğu veya kömür ağırlıklı olarak kullanılmaktadır. Ham madde yüksek ısı ile işleme tabi tutulur ve bu esnada ham maddenin yapısında kütle kaybı meydana gelir. Kütle kayıpları üründe

gözeneklerin oluşmasını sağlar. Aktif karbonun yüzeyinde oluşan gözeneklerin spesifik özellikleri, yüzeyin kimyasal özellikleri, aktif karbonun yoğunluğu, toz veya granüler yapıda olması, kullanılan ham maddenin yapısına, karbon ve mineral içeriğine, ayrıca aktif karbonun üretim sürecine bağlıdır.

Aktif karbonlar odun, hindistan cevizi kabuğu, meyve çekirdekleri, kömürler, linyit, petrol koku gibi ucuz, yüksek karbon, düşük mineral içerikli materyallerden üretilebilirler. Bol, yerel olarak ucuz elde edilebilir olan materyaller ham madde olarak kullanılabilir. Bunun yanında ham maddenin aşağıdaki özellikleri taşıması gerekmektedir.

1. Yüksek adsorpsiyon kapasiteli, yoğun ve dayanıklı aktif karbon ürünü vermelidir.
2. Düşük inorganik içerikli olmalıdır. Gözeneksiz yapılardaki mineraller gram başına adsorpsiyon kapasitesini düşürürler.
3. Elde edilebilir ve ucuz olmalıdır. Tüm diğer ürünlerde olduğu gibi ham maddenin fiyatı ürünün maliyetini etkiler. Ayrıca yüksek miktarlarda sabit fiyattan alınabilmelidir.
4. Lokal olarak ulaşılabilmelidir.
5. Uygun depolama şartlarına sahip olmalıdır. Eğer dönemsel olarak üretilecekse depolarda uzun süre saklanabilmeli, bozulmamalıdır.
6. Ürün verimi yüksek olmalıdır. Tüm aktivasyon işlemlerinde oldukça yüksek kütle kaybı meydana gelmektedir. Bu nedenle aktif karbon üretim verimi maliyeti etkilemektedir. Odun kökenli ham maddelerden elde edilen aktif karbonlarda ürün verimi %5-10 oranındadır. Verim oldukça düşüktür.

Düşük yoğunluklu talaş ve turba gibi ham maddelerden üretilen hafif toz yapıdaki aktif karbonlar sıvı faz işlemlerinde veya ağartmada kullanılırlar. Hindistan cevizi kabuğu, kömür, odun kömürü, kok kömürü gibi yüksek yoğunluklu ham maddelerden elde edilen yoğun granüle ve pellet aktif karbonlar gaz faz ve şeker şurubunun ağartılması için kullanılırlar (Bandosz, 2006).

Endüstride kullanılan aktif karbonların üretiminde tercih edilen ham materyaller ve bunların yüzde kullanımı Çizelge 3.6’da verilmiştir (Bansal and Goyal, 2005).

Çizelge 3.6. Endüstride kullanılan aktif karbon hammaddeleri

Ham madde	% kullanım
Odun	35
Kömür	25
Linyit	14
Hindistan cevizi kabuğu	10
Turba	10

Aktif karbon üretim süreci genel olarak aşağıdaki adımları içermektedir:

- Bünyedeki fazla suyun uzaklaştırılması (dehidratasyon, kurutma),
- Organik maddelerin elementel karbona dönüşümü, karbon olmayan taneciklerin uzaklaştırılması (karbonizasyon),
- Aktivasyon yöntemleri kullanılarak gözeneklerin genişletilmesi ve yüzey fonksiyonel gruplarının iyileştirilmesi (Güngör, 2010).

3.4.1. Aktif karbon üretim yöntemleri

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

3.4.1.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin ısıl bozunması (karbonizasyon) ve karbonize yapının aktivasyonu olmak üzere iki kademedir oluşur.

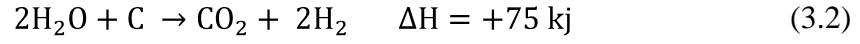
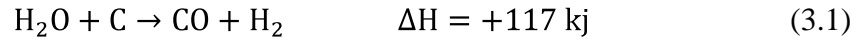
Karbonizasyon prosesi sırasında karbon içeren ham maddenin pirolitik ayrışmasıyla H, N, O ve S elementleri ayrılırlar. Düşük molekül ağırlıklı uçucular ilk olarak salıverilirler. Bunu takiben hafif aromatik bileşenler ve en sonunda da hidrojen gazı açığa çıkar. Sonuçta ürün karışık karbonlu bir kömürdür. Karbonizasyon işlemi inert atmosfer kullanılarak genellikle 400-800 °C’de gerçekleştirilir. Karbonizasyon ana ürünü char olarak adlandırılır, karbon içeriği yüksek katıdır. Karbonizasyon, fiziksel aktivasyonda aktivasyondan önce, kimyasal aktivasyonda ise aktivasyonla beraber gerçekleştirilir.

Karbonizasyon süreci sonrasında elde edilen ürünün gözenek yapısı adsorban olarak kullanılmaya yeterli değildir. Bu nedenle elde edilen ürünün yüzey özellikleri aktivasyon yöntemleri ile geliştirilir. Fiziksel aktivasyon karbonizasyondan elde edilen ürünün buhar, karbondioksit veya hava atmosferinde oksidasyonu ile gerçekleştirilir. Bu gazlar karbon atomlarıyla reaksiyona girerek katının dış yüzeyinden bazı maddelerin uzaklaşmasını sağlar ve gözenek hacmi ve yüzey alanının büyük oranda artması sağlanarak iyi gelişmiş mikro gözenekli materyal oluşur. Aktivasyon şartları ham maddenin karakteristik özelliklerine ve aktivasyon ajanına bağlıdır (Bandosz, 2006). Karbonizasyon ve aktivasyonda genellikle doğrudan ısıtmalı döner ve çok bölmeli fırınlar, bununla beraber akışkan yatak da kullanılmaktadır (Othmer, 1971). Fiziksel aktivasyonun akım şeması Şekil 3.15’de verilmiştir.



Şekil 3.15. Fiziksel aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması

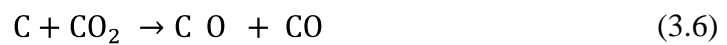
Karbonun 700-950°C arasında kızgın buhar, CO₂ veya ikisinin karışımının bulunduğu bir ortamda aktivasyonu gözenekli bir yapının gelişimine yardımcı olmaktadır. Bu esnada kendiliğinden aynı anda meydana gelen tepkimeler Denklem 3.1, 3.2, 3.3’de verilmiştir.



Oluşan bu tepkimeler endotermik karakterlidir. Bu nedenle karbon parçacıkları aktive edici gazlarla yoğun olarak temas ettirilmelidir. İşlem tepkime sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir. Aksi halde ısı enerjisi zor elde edilir. 800°C'nin altında tepkime hızı azalır ve aktivasyon süreci durur. Isı desteği, aktivasyon sırasında açığa çıkan gazların yanması ile sağlanır (Akikol, 2005). Bu tepkimeler Denklem 3.4 ve 3.5'de verilmiştir.



Aktivasyon gazlarının rejenerasyon etkisi dolayısıyla, aktivasyonun gerçekleştiği fırınların uygun noktalarından sistem içerisine hava veya oksijen girişi yapılır. Böylece tepkime sırasında açığa çıkan CO ve H₂'nin reaktör içerisinde kendi kendine yanması sağlanır. CO ve H₂'nin aktivasyon hızını düşürmede önemli etkileri vardır. Su buharı ve CO₂ kullanılarak yapılan aktivasyonda tepkime mekanizması, bu gazların önce karbon tarafından adsorpsiyonu, sonra da belirleyici adım olan yüzey oksidasyonu ile karakterize edilir (Othmer, 1971). CO₂ atmosferinde gerçekleşen tepkimeler Denklem 3.6 ve 3.7'de verilmiştir.



Bu tepkimelerde C(O), yüzeye adsorbe edilen oksijeni göstermektedir. CO ve H₂'nin yavaşlatılmış hareketi, C(CO) ve C(H) yüzey bileşiklerinin oluşmasına bağlanabilir. Özellikle C(H) yüzey kompleksi, C(O) yüzey kompleksinden daha kararludur. Bu şekilde oksijen adsorplayabilecek aktif kısımlar hidrojen tarafından engellenmiş olur (Othmer,1971).

Tek başına oksijen veya hava aktivasyon gazı için uygun değildir. Ancak su buharı veya inert gaz karışımında az miktarda oksijenin bulunması, oldukça geniş gözenekli aktif karbon elde edilmesini sağlar. Aktivasyon şartlarında oksijenin karbonla tepkimesi, CO₂'nin karbonla tepkimesine oranla 100 kez daha hızlıdır. Potasyum içeren hammaddeler, aktivasyon oluşturmaksızın kontrolsüz yanma ile çok hızlı olarak oksijenle tepkimeye girerler. Bu sebeple hammadde yapısında potasyum tuzlarının varlığı ile tepkime hızı daha da artar. Karbon yüzeyinde karbonil (CO)_x ve karboksil (COO)- gruplarının varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini belirlemekte ve katalizör görevi yapmaları sebebiyle de adsorpsiyon özelliklerini önemli oranda etkilemektedir (Akikol, 2005).

3.4.4.2. Kimyasal aktivasyon

Yüksek yüzey alanlı aktif karbon üretim yöntemlerinden bir diğeri de kimyasal aktivasyondur. Kimyasal aktivasyon, ham maddeye çeşitli kimyasallar emdirilerek hazırlanan örneğe veya karbonizasyonu yapılmış olan char'a uygulanabilir. Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.7'de verilmiştir (Ullmann, 1986).

Çizelge 3.7. Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler

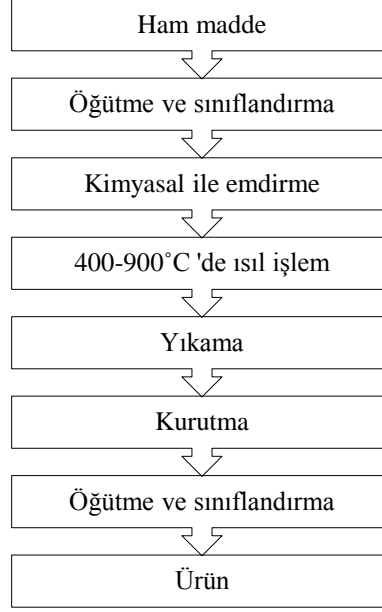
Borik asit	Siyanitler	Demir klorür	Mangan klorür
Kalsiyum hidroksit	Fosforik asit	Potasyum permanganat	Mangan dioksit
Kalsiyum klorür	Sülfirik asit	Potasyum karbonat	Nitrik asit
Kalsiyum fosfat	Kükürt dioksit	Potasyum hidroksit	Sodyum klorür
Dolomit	Çinko klorür	Potasyum tiyosiyanür	Sodyum fosfat
Kükürt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

Kimyasal aktivasyonla uçucuları minimum seviyeye indirmek ve katran oluşumunu etkilemek için ham madde bir kimyasal ile değişik oranlarda karıştırılarak doyurulur. Karışım 500-900 °C’de karbonize edilir. Kullanılan bu kimyasallar genellikle ham maddenin dehidrasyonuna neden olurlar. Böylece pirolitik bozunmaya etki ederek sıvı ürün oluşumunu engeller, katı ürün verimini arttırlar. Endüstride aktif karbon üretiminde kimyasal ajan olarak en çok $ZnCl_2$, H_3PO_4 ve potasyum hidroksit kullanılır. Her bir kimyasal ajan karbon yapılı ham maddede farklı etkiler yaratarak farklı gözeneklerin oluşmasını sağlar.

Fiziksel aktivasyona göre kimyasal aktivasyon tek adımda daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Ayrıca çok daha yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar elde edilmesinin yanı sıra katı ürün verimi daha yüksektir. Kullanılan ajanın geri kazanılabilirliğinin derecesi prosesin uygulanabilirliğini göstermektedir.

Karbonların gözenek boyut dağılımı kimyasal aktivasyon ajanı ile hammadde arasındaki emdirme oranına bağlıdır. Yüksek oran daha fazla mikro gözenek oluşumunu sağlar. İdeal emdirme oranı adsorpsiyon özellikleri açısından hammaddenin içeriğine bağlıdır. Ayrıca alkali ajanlar kimyasal aktivasyonda kullanılabilir. Petrol koku ve kömürden KOH ve NaOH kullanılarak yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar üretmek mümkündür (Patrick, 1995). Kimyasal aktivasyonda kullanılan aktivasyon maddesinin çevreye etkisi ve aktivasyon işlemi sonrasında yıkama sürecine gerek duyulması bazı

olumsuzluklara sebep olmaktadır. Şekil 3.16'da kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.16. Kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim akım şeması

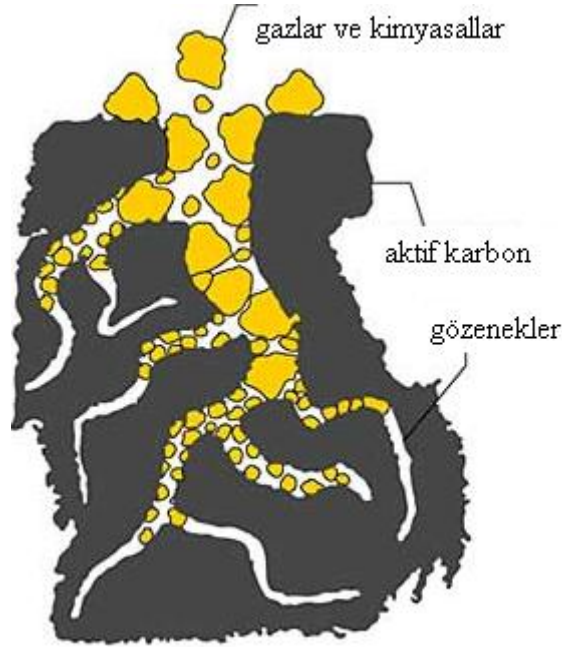
Kimyasal aktivasyonda en yaygın kullanılan kimyasal maddelerden biri de çinko klorürdür. Çinko klorür prosesi 1970'den beri kullanılan aktivasyon ajanlarından biridir. Ham madde olarak oksijen içeriği yüksek lignoselülozik materyaller tercih edilir. Düşük geri dönüşüm verimi, korozyon problemleri ve karbon içerisinde çinko klorürün kalması fosforik aside göre dezavantajlarıdır. Öncelikle ham madde sulu çözelti halinde kimyasal ile karıştırılır. Daha sonra buharlaştırılır. Buharlaştırma sırasında hidroliz reaksiyonlarından dolayı lignoselülozik yapı zayıflar. Bu da elastikliğin artmasına ve hammadde partiküllerinin şişmesine sebep olur. Yüksek miktarlardaki çinko klorür kullanılması emdirme ve buharlaştırma süresince problemler oluşturur. Buharlandırmadan sonra emdirilen örnek karbon 500-900°C arasında değişen sıcaklıklarda ısıtma işlemine tabi tutulur. Çinko klorür maddenin formasyonunu sıkıştırarak, mezo gözeneklerin oluşumunu engelleyerek mikro gözenekleri genişletir ve açar.

Bunun sonucunda fiziksel aktivasyona göre yüksek adsorpsiyon kapasiteli, daha gözenekli aktif karbonların üretimi mümkün olur (Bandosz, 2006). Kimyasal aktivasyon sürecinde fosforik asit geri kazanım kolaylığı nedeniyle yaygın olarak kullanılır. Fosforik asit sürecinde aktivasyon sıcaklığı 400-500 °C olup uçucu kayıpları düşüktür. Fosforik asit, çok kademeli özütleme ile yüksek derişimlerde geri kazanılabilir.

4. ADSORPSİYON

4.1. Adsorpsiyon ve Türleri

Günümüzde çevre kirliliği etkilerinin artması ve bu etkilerin doğrudan insan sağlığı üzerinde yarattığı olumsuz sonuçlar nedeni ile çevre kirliliğinin önlenmesi ve bu yönde yapılması gereken çalışmalara verilen önem artmıştır. Özellikle su kirliliği nedeniyle endüstriyel atık sular izin verilen doğal su ortamlarına boşaltılmadan önce arıtılmalıdır. Bu amaçla ileri atık su arıtma sistemlerine ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Aktif karbon adsorpsiyonu bu sistemler içinde oldukça etkili olan ve yaygın kullanılan bir yöntemdir. Dolayısıyla aktif karbon adsorpsiyonuna yönelik taleplerin artması bu işlem için etkili düzeneklerin dizaynının önemini artırmıştır. Şekil 4.1’de aktif karbon üzerine gaz ve kimyasal maddelerin adsorpsiyonu görülmektedir (Bektaş, 2000).



Şekil 4.1. Aktif karbon üzerine gaz ve kimyasal adsorpsiyonu

Bir yüzey veya arakesit üzerinde atom, iyon ya da moleküllerin birikimi veya derişimini arttırması olarak tanımlanan adsorpsiyon, herhangi iki değişik fazın arakesitinde meydana gelebilir: sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi. Çözünmüş maddenin katı yüzeyinde tutunması için, çözünmüş maddenin çözültiden alınması, çözünenin katı yüzeyinden uzaklaşması ve çözünmüş maddenin yüzeye bağlanması gerekir (Kılıç,2009).

Bağlanan maddeye adsorplanan, adsorplayan katıya adsorban denilmektedir. Adsorplanan ve adsorbandan oluşan heterojen karışıma ise adsorpsiyon sistemi denir (Aşkın, 1994).

İyi bir adsorplayıcının temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Ara yüzeydeki derişim artışı halinde pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde de negatif adsorpsiyon gerçekleşir Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir (Bansal and Goyal, 2005).

- Adsorpsiyon seçimsel bir olaydır. Aynı adsorban tarafından bazı maddeler az veya çok, bazıları ise hiç adsorplanmayabilir.
- Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir olaydır. Adsorbanın doygunluğa yaklaşması oranında hız azalır.
- Adsorpsiyon sadece adsorbanın yüzey alanına bağlı değildir. Adsorbanın kimyasal özelliklerine ve geçirmiş olduğu birtakım önışlemlere de bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorpsiyon güçleri daha fazladır.
- Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı, çözültideki madde derişimi ile bazen çeşitli matematiksel fonksiyonlar ile bağlantılıdır.
- Adsorpsiyon bazen iki yönlü bir olaydır ve kısmen tersinebilir; yani adsorpsiyon yoluyla tutunabilen madde, adsorban yüzeyinden desorbe olabilir (serbest kalarak tekrar çözültiye difüzlenebilir). (Dumanlı, 2011)

Çözünmüş partiküller ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak fiziksel ve kimyasal olmak iki çeşit adsorpsiyon vardır.

4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

20. yüzyılın ilk yıllarında fiziksel adsorpsiyonun temellerini açıklamak için bir çok çalışma yapılmıştır. Polanyi'yi izleyen bazı araştırmacılar adsorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplardan kaynaklanan güçlerin multimoleküler film kalınlığı üzerine etkisini araştırmışlardır. Diğerleri ise Langmuir'in çalışmalarından oldukça etkilenmişlerdir ve tek tabakalı adsorpsiyon ile ilgilenmişlerdir. Kelvin eşitliği uygulamalarına dayanan üçüncü yaklaşımda ise kapiler yoğuşmanın etkisi dikkat çekmiştir. Brunauer-Emmet-Teller (BET) 1938'de çok tabakalı adsorpsiyon teorisini ortaya atmıştır (Bottani and Tascon, 2008).

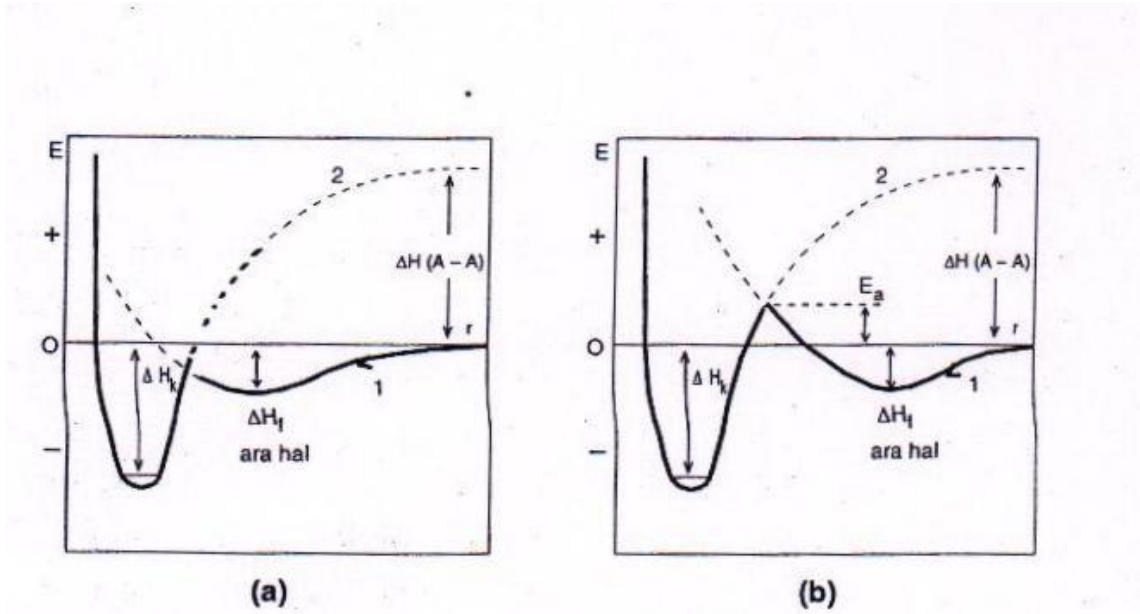
Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası (adsorban ve adsorplanan arasında) düşük çekim gücünden veya Van Der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilirler ve termik hareketler şeklinde dağıtılırlar. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül enerjisini giderek kaybedecek ve sonunda yüzeye bağlanacaktır. Bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji yoğunlaşma enerjisi ile aynı mertebededir. Adsorplanan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır. Yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorplanan adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek çok tabaklı bir yapı oluşturur.

Adsorpsiyon oldukça hızlı gerçekleşir. Yeterli derecede düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorplayıcı adsorplanan ikilisi arasında olabilir ve bu olay, ikilinin türüne bağlı değildir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir). Fiziksel adsorpsiyon ısısı, adsorplananın yoğunlaşma ısısı ile karşılaştırılabilecek kadar düşüktür. Adsorpsiyon ısısı 20 kJ/mol'den daha düşük değere sahiptir. Sıcaklık yükseltildiğinde, basınç düşürülürse, adsorplanmış gaz kolayca desorplanabilir (Weber, 1972; Özdemir, 2008).

4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon adsorplanan ile adsorbanın fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşur. Kimyasal adsorpsiyon sırasında taneciklerle katı yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda 200 kJ/mol civarında olan etkileşimler sonucundaki tutunmalar meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir. Genellikle adsorplanan madde yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez). Adsorplanan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır (Abak, 2008).

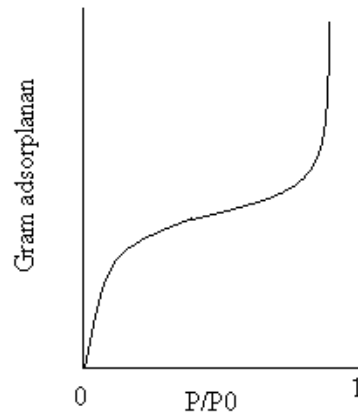
Bir molekülün potansiyel enerjisinin adsorplayıcı yüzeyine olan uzaklığı ile değişimi Şekil 4.2'de şematik olarak çizilmiştir. Molekül adsorplayıcı yüzeyine doğru çekilirken önce fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği bir ara hal oluşmaktadır. Bu ara halin oluşumu sırasında açığa çıkan ısı ΔH_f , fiziksel adsorpsiyonda oluşan ısıya (fiziksel adsorpsiyon ısı) eşit olmaktadır. Fiziksel olarak adsorplanmış moleküller yüzeye daha da yaklaştığında kimyasal adsorpsiyon olduğundan, potansiyel enerji büyük ölçüde düşmektedir. Şekil 4.2-a aktivasyon enerjisinin gerekmediği bir kimyasal adsorpsiyon, Şekil 4.2-b ise E_a kadar bir aktivasyon enerjisinin gerekli olduğu kimyasal adsorpsiyon için verilmiştir (Sarıkaya, 2005). Kimyasal adsorpsiyon ısıları ΔH_k şeklinde gösterilmiştir. Adsorpsiyon sırasında molekül parçalanarak katı yüzeyi ile kimyasal tepkimeye girmektedir. Şekil 4.2 a ve b'deki 1.yolu izleyerek gözlenen kimyasal adsorpsiyon, 2.yol izlenerek de gerçekleştirilebilir. 2.yolun izlenmesi için adsorplanan bir A_2 molekülünün yüzeye temas sağlamadan önce $A_2 \rightarrow 2A$ denkleminde göre ayrıştırılması gerekmektedir (Sarıkaya, 2005).



Şekil 4.2. Aktivasyon enerjisi kimyasal adsorpsiyon ilişkisi

4.1.3. Adsorpsiyon türlerinin karşılaştırılması

Adsorplanan gazın kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda adsorpsiyon olayı gerçekleşmez. Eğer gazın basıncı, adsorplanmış sıvının denge buhar basıncına yakın değere sahipse, çok tabakalı adsorpsiyon yaygındır. Şekil 4.3'de çok tabakalı bir adsorpsiyon izotermini gösterilmiştir. Burada P_0 , adsorplanan madde sıvısının sabit tutulan adsorpsiyon sıcaklığındaki doymun buhar basıncıdır. Gazın basıncı P , P_0 değerine eşit olduğunda adsorpsiyonda çok büyük artış görülür. P/P_0 değeri ise, bağıl denge basıncı olarak adlandırılır ve 0 ile 1 arasında değişir (Shoemaker, 1981).



Şekil 4.3. Çok tabakalı adsorpsiyon izotermi

Kimyasal adsorpsiyon ancak yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Sıcaklıktaki artış, adsorpsiyonu artırır. Yalnızca bir tabakalı yani mono moleküler olarak gerçekleşir. Bu sebeple Langmuir izotermi verilerin yorumlanması için en uygun izotermidir. Adsorpsiyon ısısı bu izotermde örtülmüş yüzey kesri olan θ 'dan bağımsızdır. Çoğu fiziksel adsorpsiyon tersinir olarak yürütülebildiği halde, kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir.

Kimyasal adsorpsiyon katının yüzeyinde oluşan bir tepkime olduğundan ve tepkime olasılığı maddenin doğasına bağlı olduğundan oldukça spesifikdir. Adsorban ve adsorplanan arasında kimyasal bağ oluşabilecek durumda ise gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir. Adsorplanan maddenin kısmi basıncının doyumluk basıncına oranının yeterince büyük olması sağlanmışsa, verilen bir gaz için tüm yüzeylerde fiziksel adsorpsiyon oluşabilir. Çizelge 4.1 'de kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun karşılaştırılması verilmiştir (Shoemaker, 1981).

Çizelge 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

PARAMETRE	KİMYASAL	FİZİKSEL
Bağ kuvvetleri	Moleküller içinde	Moleküller arasında
Kaplama	Tek tabaka	Çok tabaka
Adsorplayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal reaktifler, buharlar	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar
Tersinirlik	Tersinir veya tersinmez	Tersinir
Hız	Sıcaklığa bağlı olarak hızlı ve yavaş	Hızlı ve difüzyonla limitli
Sıcaklık etkisi	Kompleks	Sıcaklıkla azalır
Entalpi çıkışı	Ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde	Ekzotermik buharlaşma ısısı
Adsorpsiyon çalışmalarının kullanımı	Aktif yüzey alanı ve reaksiyon kinetiğinin tayini	Spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımının tayini

4.2. Gaz ve Çözültiden Adsorpsiyon

Aktif karbon üzerinde bir maddenin adsorpsiyonu, üç temel süreçte gerçekleşmektedir.

1. Maddenin aktif karbonun dış yüzeyine adsorplanması,
2. Maddenin aktif karbonun gözenekleri içerisine hareketi
3. Maddenin aktif karbonun iç duvarında adsorplanması

Adsorpsiyon gerçekleştiği faza göre ise gaz adsorpsiyonu ve çözeltiden adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır.

4.2.1. Gaz adsorpsiyonu

Gaz adsorpsiyonu gazların katı cisimlerde çözünmesi olarak tarif edilebilir. Adsorpsiyon, gazların katı cismin yüzeyindeki atomların serbest bağları arasında meydana gelen bir reaksiyon olarak kabul edilse de, bazı kabullere göre gazın sıvılaşması ve katı cismin çok ince gözeneklerinde kapiler etki neticesinde tutulmasından ileri geldiği anlaşılmaktadır. Bazı hallerde her iki olay bir arada meydana gelebilir. Dolayısıyla adsorplayıcı maddenin gözenek hacminin büyüklüğü ile adsorplama kapasitesi arasında doğrudan bir ilişki bulunmaktadır. Adsorpsiyon, özellikle mikro gözeneklerde gerçekleşmektedir (Orbak, 2009).

Gaz adsorpsiyonu gerçekleşirken katının yüzeyinde gaz molekülleri tutunduğu için katının ağırlığında bir artış meydana gelir. Bu esnada gaz molekülerli daha düzenli hale geçtiği için gaz basıncı da düşmeye başlar. Belirli bir süre sonra katının adsorplama kapasitesi dolduğunda ağırlık artışı durur ve basınç belirli bir p değerinde sabit kalır. Adsorplanan gaz miktarı, katının ve kabın hacimleri biliniyorsa gaz yasaları uygulanarak basınçtaki düşüşten hesaplanabilir ya da direk katının ağırlığındaki artış belirlenerek de ölçülebilir.

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

$$n = f(p, T, \text{gaz, katı}) \quad (4.1)$$

Belirli bir katı tarafında belirli bir gazın adsorpsiyonunda sıcaklık sabit tutulursa;

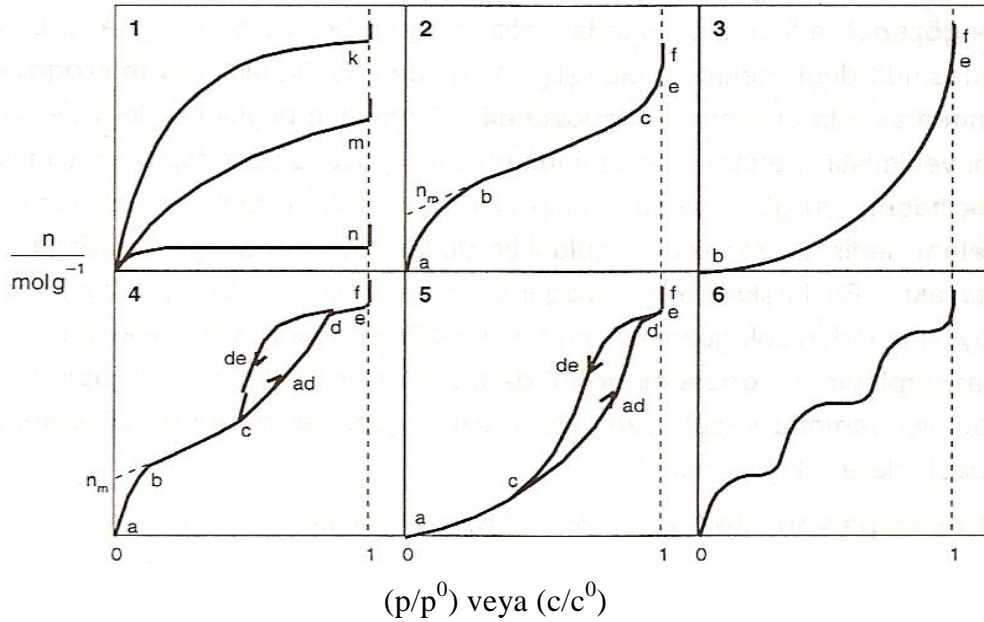
$$n = f(p)_{T, \text{gaz, katı}} \quad (4.2)$$

Eğer sıcaklık gazın kritik sıcaklığının altında ise Denklem 4.2 farklı bir şekilde ifade edilebilir.

$$n = f\left(\frac{p}{p^0}\right)_{T, \text{ gaz, katı}} \quad (4.3)$$

En son elde edilen denklem oldukça kullanışlı bir ifadedir ve p^0 doygunluk buhar basıncıdır. Denklem 4.2 ve 4.3, bilinen bir sıcaklıkta birim katı kütlesi tarafından adsorplanan miktar ile denge basıncı (veya bağıl basınç) arasındaki ilişkiyi, yani gaz adsorpsiyon izotermini ifade etmektedir.

Gaz adsorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre altı sınıfa ayrılır. Şekil 4.4'de bu sınıflandırmalara ait izoterm verilmektedir (Sarıkaya, 2005). Sınıflandırmanın ilk beş tipi ilk olarak S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming ve E. Teller tarafından önerilmiştir. Bu yüzden bazen BDDT sınıflandırması olarak da bahsedilir. Altıncı tip izoterm çok daha sonraları gözlemlenmiştir (Güngör, 2010).



Şekil 4.4. Gaz adsorpsiyon izotermi

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

1. tip izoterm mikro gözenekli katıların özelliğidir. Çünkü bu tip izoterm “mikro gözenek dolumu” olarak adlandırılan özel bir durumun neticesinde oluşur. Mikro gözeneklerde, adsorban-adsorplanan etkileşimi yüksektir. Eğer bir katı mikro gözenek içeriyorsa, gözenegın komşu olan duvarlarının potansiyel çekim alanları üst üste biner ve katının bir gaz molekülü ile arasındaki etkileşim enerjisi buna uygun olarak artar. Bu durum da, özellikle düşük bağıl basınç bölgesinde izotermde bir sapma (artan adsorpsiyon doğrultusunda) oluşmasına neden olur. Mikro gözenek genişliği daraldıkça adsorpsiyon enerjisi artar ve mikro gözenek dolumunun gerçekleştiği bağıl basınç düşer. İzoterm daha sonra yatay bir düzlüğe ulaşması katının çok katmanlı adsorpsiyon yapmadığını gösterir bu da çok küçük bir dış yüzey alanına sahip olduğunu işaret eder.

Mono moleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri mono moleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makro gözenekler mono moleküller olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle, mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi aralarındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermi k , n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi 2. tip eğriye benzemektedir. İzoterm ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzoterm b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından n_m tek tabaka kapasitesi grafikten

yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi 3. tip eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden n_m tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi 4. tip eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermi de n_m tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmaktadır.

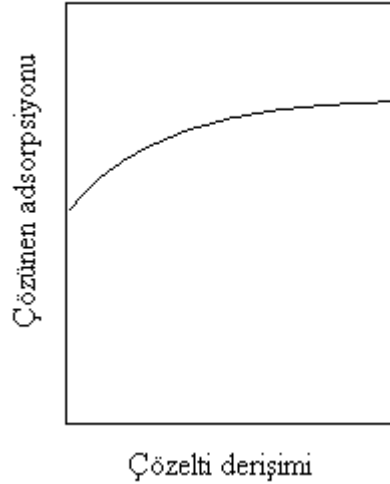
Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi 5. tip eğriye benzemektedir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplanma gücü düşük olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

Basamaklı olan 6. tip izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir. Basamakların yüksekliği, adsorplanmış her tabakanın tek tabaka kapasitesini gösterir (Sarıkaya, 2005).

4.2.2. Çözeltiden adsorpsiyon

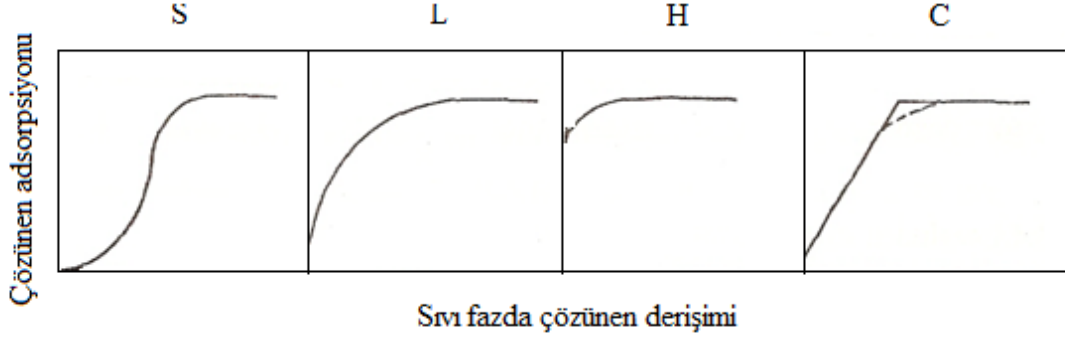
Bu konu ile ilgili ilk çalışmalar Freundlich tarafından yapılmıştır. İlk deneylerde genellikle sulu çözeltiler ve adsorban olarak da çeşitli tipte odun kömürü kullanılmıştır.

Özellikle çözeltilerden katı çözünenin adsorpsiyonunda gözlenen en uygun izoterm Şekil 4.5'deki gibidir (Çetin, 1995). Bu tür izoterm için Freundlich eşitliği düşük ve yüksek derişimlerde genelde iyi sonuç vermez. Bu eşitlik orta derişim aralığında kullanılır. Bu nedenle olayı açıklayacak başka eşitlikler üzerinde de çalışılmıştır. Bunların arasında Langmuir eşitliği önemlidir. Gazlar için iyi sonuç veren Langmuir eşitliği geliştirilerek çözeltiden adsorpsiyona uygulanmıştır (Çetin, 1995).



Şekil 4.5 Çözeltiden katı adsorpsiyonu için tipik izoterm

Giles tarafından çözeltilerden katıların adsorpsiyonunda gözlenen izotermeler Şekil 4.6'da gösterildiği gibi başlıca dört tipe ayrılmıştır (Çetin,1995).



Şekil 4.6. Çözeltilerden katı adsorpsiyonu için izotermelerin sınıflandırılması

S tipi izotermelere çözücünün kuvvetle adsorplandığı hallerde ve adsorbe tabakaları arasındaki çekim kuvvetlerinin büyük olduğu hallerde rastlanır.

L tipi izotermelere yüzeydeki merkezlere çözücünden kuvvetli bir rekabet olmadığı hallerde rastlanır. Bu izoterme sahip sistemlerde adsorplanan moleküller doğrusal veya düzlemsel yapıda olup S tipinin aksine ana eksenleri yüzeye paraleldir.

H tipi izotermelere adsorplanan ile adsorban arasında kuvvetli bir çekim olduğu hallerde rastlanır. Bu izoterme sahip sistemlerde, çözeltinin çok seyreltik olduğu hallerde bile kimyasal adsorpsiyon söz konusudur.

C tipi izotermeler, çözelti ile adsorban arasında adsorplananın sabit paylaşımını gösterir ve özellikle tekstil elyafında gözlenir.

Çözeltiden adsorpsiyonda düşük derişimler için izoterm, sıcaklığın artmasıyla azalarak kendini gösterir. Yüksek derişimlerde ise izoterm aynı limit değere yaklaşır. Bunun nedeni, sıcaklık arttıkça çözünmüş ile yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin zayıflamasıdır. Ayrıca sıcaklık arttıkça çözünmüş maddenin çözücüdeki çözünürlüğü de artmaktadır.

Bir madde yüksek yüzey gerilimli bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha kuvvetle adsorplanır. Öte yandan yaklaşık olarak aynı yüzey gerilimli çözücülerde, çözünenin çözünürlüğünün artmasıyla adsorpsiyon azalır (Çetin, 1995).

4.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

4.3.1. Yüzey alanı

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olay olup, adsorpsiyon miktarı yüzey alanıyla orantılı olarak değişir. Adsorpsiyon hızı ve kapasitesi, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için kullanılabilir bir parçası olarak tanımlanabilir (Weber, 1972).

4.3.2. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri

Adsorpsiyonun en önemli faktörlerinden biri adsorpsiyon dengesini kontrol eden çözünen maddenin çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarı ile bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır (Şahin, 2009). Bu Lundelius kuralıdır. Çözünürlük arttıkça, çözücü-çözünen bağ kuvvetlenir ve adsorpsiyon derecesi azalır. Lundelius kuralına uyan çok sayıda sisteme örnek gösterilebilmesine rağmen, istisnalarda çoktur. Dolayısıyla da bu kural yalnızca yarı nicel olarak düşünülebilir.

Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça, sudaki çözünürlüğü azalır. Çünkü bu karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha çok benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir. Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofobik özelliği artar. Hidrofobik maddeler, tercihli olarak adsorplanır (Gündüzoğlu, 2008).

Çözünürlük ile adsorpsiyon arasındaki ilişkide, çözünen ve çözen arasındaki bağların adsorpsiyondan önce kırılması zorunludur. Daha büyük çözünürlük, daha güçlü çözünen çözen bağları ve daha küçük adsorpsiyon miktarına neden olur.

İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkisi incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum, nötr türler için ise maksimuma ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Adsorbatın polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel bir kural geçerlidir; polar bir madde daha polar olan bir fazı tercih eder. Diğer bir ifade ile polar olan bir madde polar bir adsorbent tarafından, polar olmayan bir çözelti içerisinde olduğu hale göre daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler ve bu yüzden de çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar (Şeker, 2007).

4.3.3. pH

Adsorpsiyonun meydana geleceği çözeltilerin pH'ı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidronyum (H_3O^+) ve hidroksit (OH^-) iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltilerin pH'ından etkilenir. Ayrıca, asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi, adsorpsiyonu etkiler. Genellikle pH azaldıkça, organik elektrolitlerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu artmaktadır (İskeçeli, 2010).

4.3.4. Sıcaklık

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon reaksiyonları normal koşullarda ekzotermiktir. Böylece sıcaklık azalmasıyla adsorpsiyon miktarı artar. Sıcaklığın artmasıyla madde miktarının artması ayrıca, adsorplanan türün çözünürlüğüne, adsorbentin gözenek yapısındaki değişimlere, adsorplanan iyon ya da moleküllerin difüzyon hızlarının artmasına da bağlıdır (Bütün, 2006).

Adsorpsiyondaki entalpi değişimleri yoğunlaşma ve kristalizasyon reaksiyonları sırasında meydana gelmektedir. Böylelikle sıcaklıktaki çok küçük değişiklikler adsorpsiyon prosesinde önemli miktarda değişimlere neden olmamaktadır (Weber, 1972).

4.3.5. Adsorban miktarı

Çözeltinin birim hacmindeki adsorban miktarının artmasıyla, adsorplanan madde miktarı artmaktadır. Adsorplanan madde miktarı adsorbanın spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli ve ince taneli adsorbanların daha geniş bir yüzey alanına sahip olması adsorpsiyonu artırmaktadır. Ancak mikro yapılı katılarda gözeneklerin adsorplanan madde moleküllerini alamayacak kadar küçük olduğu durumlarda, adsorpsiyon etkinliği düşer. Özellikle sulu çözeltilerden adsorpsiyonda, kullanılan adsorbanın hidrofilik ve hidrofobik özelliği adsorpsiyonu negatif veya pozitif yönde etkiler (Kılıç, 2009).

4.3.6. Temas süresi

Temas süresi, adsorpsiyon koşullarının dengeye ulaşabilmesi için gerekli olan zaman dilimidir. Adsorpsiyon işlemi sırasında çalkalama süresi arttıkça adsorban ve adsorbanlanan moleküllerinin çarpışma süresi artar. Bundan dolayı adsorpsiyon artar ve bir süre sonra dengeye ulaşır. Çalkalama hızı arttıkça adsorban ve adsorplanan moleküllerinin çarpışma olasılığı da artmaktadır. Bu sebeple adsorpsiyon hızı artar (Bütün, 2006; Çeşmeli, 2011).

4.4. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir.

Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorbat konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon işlemi adsorban yüzeyinde birikmiş olan madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon sırasında adsorplanan madde miktarı, adsorplanan maddenin derişimine ve ortamın sıcaklığına bağlıdır. Sabit sıcaklıkta, adsorplanan madde miktarı, derişimin fonksiyonu olarak adlandırılır. Denge durumunda çözültide adsorplanmamış halde kalan çözünenin derişimine karşı birim adsorban kütlelerinde çözünenin adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir. Böylece adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir.

Adsorpsiyon işlemi dengeye geldikten sonra adsorpsiyon miktarında ve çözülti konsantrasyonunda bir değişiklik yaşanmaz. Adsorpsiyon izotermi adsorplanan madde konsantrasyonu ile değişim gösteren fonksiyonlardır. Denge izotermi modellerin oluşturulması ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında büyük önem taşımaktadır. Bir izoterm bir modele uyarken, şartlar değiştii zaman ise bu modele uymamaktadır. Bu sebeple uygulanabilir tek bir model bulunmamaktadır. Yaygın olarak kullanılan izoterm modelleri Langmuir ve Freundlich izotermidir. Bunun yanında Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi de çok tabakalı adsorpsiyonu açıklamakla birlikte Langmuir izotermi her bir tabakaya uygulanmış şeklidir (Avcı, 2008; Çeşmeli, 2011).

4.5. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri

Deney yoluyla bulunan adsorpsiyon izotermi ve diğer verileri değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon olayı için bu eşitliklerden biri veya birkaçı uygun olmaktadır. Langmuir, Freundlich ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemlerinin yanı sıra Polonyi denklemi, Dubinin-Radushkevich-Kagener (DRK) denklemi, Tempkin izotermi gibi bir çok denklem ile adsorpsiyon prosesi ifade edilmeye çalışılmıştır. En çok kullanılan adsorpsiyon denklemleri aşağıda özetlenmiştir (Hill, 1977).

4.5.1. Langmuir denklemi

1916 yılında Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltilerden adsorpsiyon için geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir. Gaz-katı adsorpsiyonunda her basınç aralığında kullanılmaktadır (Sarıkaya, 2005).

Türetmede şu varsayımlar geçerlidir:

- Adsorplananın bütün yüzeyi, adsorpsiyon için eşit aktiviteye sahiptir.
- Adsorplanmış moleküller arasında etkileşme yoktur.
- Bütün adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir.
- Yüzeyin her noktası aynı özelliindedir.
- Adsorplanan gaz tabakasının katı üzerindeki kalınlığı, en fazla mono moleküler bir tabaka olabilir.
- Adsorpsiyon ilk başladığında yüzeye çarpan her molekül yüzeyde tutunabilir. Fakat adsorpsiyon ilerledikçe ancak yüzeyin örtülmemiş kısmına çarpan moleküller adsorbe edilebilir.
- Desorpsiyon hızı yalnızca adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Adsorpsiyon hızı çıplak yüzey kesri ve bu yüzeye çarpan moleküllerin bulunduğu gazın basıncıyla doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise örtülü yüzey kesri ile doğru orantılıdır. Eğer adsorplanan gaz tarafından işgal edilen yüzey kesri θ ile gösterilirse ve adsorplanan bir başka madde yoksa, yüzeyin boş kalan kesri $(1-\theta)$ olacaktır. Adsorplanan gazın kısmi basıncı P ise adsorpsiyon hızı Denklem 4.4'deki gibidir. Burada k_a , adsorpsiyon hız sabitidir. Desorpsiyon hızı ise Denklem 4.5'de verilmiştir. Burada k_d desorpsiyon hız sabitidir.

$$r_{ads} = k_a P(1 - \theta) \quad (4.4)$$

$$r_{des} = k_d \theta \quad (4.5)$$

Denge durumunda adsorpsiyonla desorpsiyon hızları birbirine eşit olduğundan Denklem 4.6 ve 4.7'deki eşitlikler yazılabilir.

$$k_a P (1 - \theta) = k_d \theta \quad (4.6)$$

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = \frac{k_a}{k_d} P \quad (4.7)$$

Eğer adsorpsiyon hız sabitinin desorpsiyon hız sabitine oranı, adsorpsiyon denge sabiti ($K=k_a/k_d$) olarak alınır, adsorplanan tarafından işgal edilen yüzey kesri Denklem 4.8'deki gibi olacaktır.

$$\theta = \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P} \quad (4.8)$$

İşgal edilen yerlerin kesri, gerçekte adsorplanan gazın hacminin (V), tek tabaka oluşması için gerekli olan gaz hacmine (V_m) oranına eşittir.

$$\theta = \frac{V}{V_m} \quad (4.9)$$

Her iki hacim de standart şartlarda veya sabit bir referans sıcaklık ve basınçta ölçülür. Denklem 4.8 ve 4.9 adsorplanan miktar ve gaz basıncı arasındaki bağıntıyı verecek şekilde Denklem 4.10'deki gibi birleştirilebilir.

$$V = \frac{V_m K \cdot P}{1 + K \cdot P} \quad (4.10)$$

P'ye karşı V'nin grafiği I. tip izotermi verir. P'nin düşük değerlerinde K.P terimi 1 ile karşılaştırıldığında küçüktür. Adsorplanan miktar basınçla lineer olarak

değişir. Yüksek basınçlarda K.P terimi, l'in yanında büyüktür ve yüzey kaplaması yaklaşık olarak tanımlanmıştır. Bu durumda V, V_m değerine yaklaşır.

Denklem 4.10, deneysel veri analizinde kullanılan birkaç ifadeye dönüştürülebilir. Genellikle Denklem 4.11'deki biçimi tercih edilir (Hill, 1977).

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m \cdot K} + \frac{P}{V_m} \quad (4.11)$$

I. tip adsorpsiyon davranışı geçerliyse, P'ye karşı çizilen P/V grafiği, eğimi kesim noktası ise 1/V_m·K'yi veren bir doğru olur. Çözülden adsorpsiyon için P denge basıncı yerine C denge derişimi alınır. Langmuir denklemi çözülden adsorpsiyon için uygulandığında, Denklem 4.12 geçerlidir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4.12)$$

Burada b ve q_m değerleri Langmuir sabitleri olarak tanımlanırlar. Langmuir denkleminde yer alan C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değerleri grafiğe geçirilirse, grafiğin kayma miktarı 1/bq_m eğimi ise 1/q_m olur. Bulunan bu değerler de Langmuir izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun doğasını daha iyi anlayabilme konusunda bize yardımcı olurlar. Bu sabitleri kısaca aşağıdaki şekilde tanımlarız:

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

b: Adsorban yüzeyinde bulunan aktif yerlerin birbirlerine yakınlıkları ile alakalı, sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabittir. L/mg veya L/mol cinsinden ifade edilir. Sıcaklık düştükçe ve adsorpsiyon kuvveti arttıkça b sabiti de artar. Ayrıca adsorban ile gaz fazındaki moleküllerin birbirine göre dengelerinden ve basınçtan da etkilenir. Basınç arttırıldığında b sabiti de artacaktır (Gündüzoğlu, 2008).

Boyutsuz R_L (dağılma) sabiti adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için Denklem 4.13 uyarınca hesaplanır. Bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. R_L dağılma değerleri ve izotermi Çizelge 4.2’de verilmiştir (Çeşmeli, 2011).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4.13)$$

b : Langmuir sabiti, (L/mg)

C_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi, (mg/L)

Çizelge 4.2. R_L dağılma değerleri ve izotermi

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L < 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

4.5.2. Freundlich denklemi

Adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi ilişkisini göstermek üzere H. Freundlich tarafından 1907’de önerilen Freundlich izotermi geliştirilmiştir. Bu izoterm genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılmakla birlikte, gazların adsorpsiyonu için de kullanılmaktadır. Freundlich eşitliği bir çok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Bu model adsorbanın yüzeyinin eşit olmadığını ve adsorplanacak iyonlar/moleküller arttıkça prosesin daha da kompleksleştiğini savunur.

Bir başka deyişle adsorban yüzeyi tamamen kaplansa da adsorplama işleminin devam edeceğini söyler. Dolayısıyla maksimum tek kat adsorpsiyon olmaz. Bu model, Langmuir modelindeki enerji ile ilgili terim olan k ’nın, yüzey örtüsü q ’nun bir

fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yzney enerjileri için özel bir durumu ifade etmektedir (şahin, 2009).

Freundlich izotermi, adsorpsiyon ısısının yzney örtüsü ile logaritmik olarak azaldığını kabul etmekte ve Denklem 4.14 ile ifade edilmektedir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.14)$$

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

C_e : Adsorpsiyon sonrası zzeltide kalan boyar madde derişimi, (mg/L)

K_F : Sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan boyarmaddeye bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti, ((mg/g) (L/mg)^{1/n}). K_F 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir.

n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir (Erkut, 2008).

Bu denklemler orta derişim ve basınçlar için deney sonuçlarıyla uygunluk gösterir. Freundlich denkleminde n 'nin değerinin büyük olması adsorpsiyon izoterminin keskin bir köşe yaptığını ve adsorpsiyonun şiddetli olduğunu ifade eder. n 'nin en küçük değeri birdir (Bektaş, 2000).

Freundlich denkleminin doğrusallaştırılmış şekli Denklem 4.15 ile verilmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.15)$$

Log q_e 'ye karşı log C_e 'nin grafiğe geçirilmesiyle grafiğin eğiminden $1/n$, y ekseninin kesim noktasından ise log K_F bulunur. Log K_F ve n değerlerinin büyük olması, adsorbanın, adsorpsiyona eğilimi ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir (Erkut, 2008).

4.5.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi

Brunauer, Emmett ve Teller, adsorban üzerinde adsorplanan gaz moleküllerinin sıkışarak çok tabakalı bir adsorpsiyon oluşturduğu varsayımından hareketle bir izoterm türetmişlerdir. Denklem 4.16'da verilen BET izotermi olarak bilinen bu eşitlik Langmuir izotermine izlenen yolun bütün tabakalara uygulanmasıyla çıkarılır.

$$\frac{P/P_0}{n(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c - 1}{n_m c} \frac{P}{P_0} \quad (4.16)$$

Çok tabakalı bir adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon için türetilen Denklem 4.16 şeklinde yazılabilir. Bağlı denge basıncı P/P_0 yerine bağlı denge derişimi C/C_0 alınarak çözümlenir. Deney verileri bu denkleme göre grafiğe geçirildiğinde $0.05 < P/P_0 < 0.35$ aralığında bir doğru bulunmaktadır. Bu doğrunun eğim ve kayması sırayla $(c-1)/n_m c$ ve $1/n_m c$ niceliklerine eşitlenerek bulunan iki denklemin ortak çözümünden, n_m tek tabaka kapasitesi ve c sabiti bulunur (Sarıkaya, 2005).

4.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması için etkin adsorban – adsorplanan madde temas süresi yani alıkonma süresinden yararlanılır. Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözümlenirde bulunan adsorplanan maddenin adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır.

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanan, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur: Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) oluşturduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

2. Kütle transferi: Film tabakasına gelen adsorblananın buradaki hareketsiz fazdan geçerek adsorbentın gözeneklerine doğru ilerler.

3. Moleküller arası difüzyon: Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

4. Adsorpsiyon: En son olarak da adsorplanan maddenin gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söylenebilir (Seydioğlu, 2009).

4.6.1. Söзде I. mertebeden kinetik model (Lagergren eşitliği)

Birinci dereceden bir denklem olan yalancı birinci derece kinetik model denklemi kullanılarak adsorpsiyonun hız sabitlerini bulmak mümkündür. Birinci derece Lagergren eşitliği Denklem 4.17'de verilmiştir.

$$\log q_e - q_t = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (4.17)$$

q_e : Dengede birim adsorban başına adsorplanan miktar, (mg/g)

q_t : Herhangi bir t anında birim adsorban başına adsorplanan miktar, (mg/g)

k_1 : Yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti, (dk⁻¹)

4.6.2. Sözde II. mertebeden kinetik model

Yalancı ikinci derece kinetik model için temel varsayım, hız sınırlayıcı basamağın, adsorban ile çözünen arasında değerlik elektronu alış verişi veya ortak kullanımı sonucunda oluşan kuvvetleri içeren kimyasal adsorpsiyon olduğudur. Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği Denklem 4.18’de verilmiştir. Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur (Arslan, 2009).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.18)$$

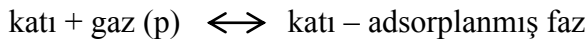
k_2 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti, (g/mg.dk)

q_t : Herhangi bir t anındaki birim adsorban başına adsorbe edilen madde miktarı, (mg/g)

q_e : Denge meydana geldiği zaman birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı, (mg/g)

4.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi



şeklinde yazılabilir. Sabit sıcaklık ve basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın μ_a kimyasal potansiyeli, gazın kimyasal potansiyeline eşit olacağından sırasıyla Denklem 4.19, 4.20 ve 4.21’deki eşitlikler yazılabilir (Sarıkiya, 2005).

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (4.19)$$

$$\ln \frac{P}{P^0} = \frac{\mu - \mu^0}{RT} = \frac{\Delta G^0}{RT} \quad (4.20)$$

$$\Delta G^0 = RT \ln \frac{P}{P^0} = -RT \ln K \quad (4.21)$$

Buna göre desorpsiyon denge sabiti ile adsorpsiyon denge basıncı arasında Denklem 4.22'deki ilişkisi vardır. Son iki bağıntı kullanılarak Gibbs-Helmholtz denklemi ile Denklem 4.23'deki Van't Hoff eşitliği bulunur. Buradaki ΔH^0 adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişine eşit olan ve izosterik adsorpsiyon ısı adı verilen adsorpsiyon entalpisini göstermektedir. $\ln K$ 'ya karşılık $1/T$ grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğiminden ΔH^0 bulunur. Buhar fazından adsorpsiyondaki net adsorpsiyon ısı, izosterik adsorpsiyon ısısından çıkartılarak bulunur (Sarıkaya, 2005).

$$K=1/(P/P^0) \quad (4.22)$$

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = - \frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (4.23)$$

Genelleme yapmak gerekirse, kendiliğinden meydana gelen kimyasal tepkimelerde ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerji azalır, yani standart serbest enerji ΔG^0 negatif olur. Tersinir işlemlerde veya denge halinde serbest enerjide bir değişiklik olmaz, yani ΔG^0 sıfırdır. ΔG^0 'nin pozitif olması serbest enerjinin artacağı anlamına geldiği için bu tepkimenin zıt yönde yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir (Güngör, 2010).

Adsorpsiyonda, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler birikim ile daha düzenli hale geçtiği için adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS^0 de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden olabilmesi için adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi ΔH^0 ve ΔG^0 değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir. Serbest enerjinin entalpi ve entropi cinsinden ifadesi Denklem 4.24'de verilmiştir (Arslan, 2009).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4.24)$$

- ΔG^0 : Serbest enerji değişimi, (kJ/mol)
 ΔH^0 : Entalpi değişimi, (kJ/mol)
 ΔS^0 : Entropi değişimi, (kJ/mol K)
T : Mutlak sıcaklık, (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan çözeltilerden adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle adsorpsiyon denge sabiti, K_c Denklem 4.25 kullanılarak hesaplanır.

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (4.25)$$

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti

K_c sabiti sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik gösterir. Belirli bir sıcaklıktaki adsorpsiyon verileri kullanılarak K_c değeri hesaplanır.

$$\ln K_c = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (4.26)$$

4.26 Denklemi uyarınca farklı sıcaklıklarda elde edilen $\ln K_c$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ΔH^0 'ı, kesişim noktası ise ΔS^0 'yi verir. Bu veriler kullanılarak Denklem 4.24 yardımıyla ΔG^0 hesaplanır (Yıldız, 2010).

ΔH^0 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendi kendine gerçekleşebildiğini göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

5. BİYOKÜTLEDEN AKTİF KARBON ELDESİ VE SULU ÇÖZELTİLERDEN KURŞUN VE METİLEN MAVİSİ GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Aktif karbonun karbon içerikli çok çeşitli materyallerden üretimi, karakterizasyonu ve sulu çözeltiden çeşitli kirleticileri uzaklaştırma potansiyellerinin incelendiği çok sayıda çalışmaya literatürde rastlanmaktadır. Bu bölümde H_3PO_4 veya $ZnCl_2$ aktivasyonu ile aktifleştirilmiş aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanımları üzerine yapılan çalışmalar verilmiştir.

Attita ve arkadaşları (2006), çalışmalarında şeftali çekirdeğinden H_3PO_4 kullanarak kimyasal aktivasyon metoduyla farklı H_3PO_4 konsantrasyonlarında (%30-70) 500 °C de aktif karbon üretmişlerdir. Elde edilen aktif karbonlarda emdirme oranının artmasıyla yüzey alanının arttığı ve en yüksek yüzey alanının 1400 m²/g, gözenek hacminin 0,83 ml/g olduğu belirlenmiştir. Genellikle üretilen karbonların mikro gözenek yapısına sahip olduğu görülmüştür. %50 asit kullanılarak üretilen aktif karbonlar da, %70 asit kullanılarak üretilen aktif karbonlara göre gözenek boyutunun attığı, toplam yüzey alanının azaldığı görülmüştür. Aynı çalışmada elde edilen aktif karbonlar metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarında değerlendirilmiştir. Emdirme oranının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin (198-412 mg/g) arttığı belirtilmiştir.

Başka bir çalışmada Sun ve arkadaşları (2011), mısır sapından kimyasal aktivasyon metoduyla aktif karbon üretiminde sıcaklığın yüzey alanı üzerine etkisini ve gaz adsorpsiyonuna uygunluğunu araştırmışlardır. Azot atmosferinde H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların, sıcaklığının artışıyla yüzey alanının ve gözenek hacminin arttığı ve en yüksek yüzey alanının 820 m²/g ve gözenek hacminin 0,8 cm³/g olarak 500 °C de elde edildiğini belirtmişlerdir. Sıcaklığın daha fazla artırılmasıyla H_3PO_4 'ün ham maddenin iskelet yapısını sıkıttığı ve bu sebeple yüzey alanında ve gözenek genişliğinde daralma olduğunu gözlemlemişlerdir. Elde edilen aktif karbonların CO₂, N₂, CH₄ gazları adsorpsiyonuna uygun olduğunu belirlenmiştir.

Idriss ve arkadaşları (2011), zeytin ağacı kabuğundan H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üreterek sıcaklığın gözenek yapısına etkisini araştırmışlardır. Tüm aktif karbonlarda 3,5:1 emdirme oranı kullanılmış ve sıcaklık 350 ile 550 °C arasında değiştirilerek sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Sıcaklık artışıyla aktif karbon veriminin %29,2'den %21,7 ye düştüğü, yüzey alanlarının ve gözenek hacimlerinin arttığı belirlenmiştir. En yüksek yüzey alanı 550 °C' de 904 m²/g, gözenek hacmi 0,328 cm³/g olarak hesaplanmıştır.

Li ve arkadaşları tarafından (2010), pamuk sapından H_3PO_4 kullanarak üretilen aktif karbonların Pb^{+2} adsorpsiyonuna uygunluğu araştırılmıştır. Bu çalışmada, aktif karbonların yüzey özelliklerine emdirme oranı (1:1, 1:2, 3:2, 2:1), ısıtma hızı (2, 5, 10, 15 °C/dk), aktivasyon sıcaklığı (350, 400, 500, 600 °C) ve aktivasyon süresinin (30, 60, 90, 120 dk) etkilerini araştırmışlardır. En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun (1570 m²/g) 3:2 emdirme oranında, 500 °C'de ve 60 dk aktivasyon süresinde elde edilebileceği belirlenmiştir. Aynı çalışmada optimum koşullarda elde edilen aktif karbonun Pb^{+2} adsorpsiyonu etkinliği araştırılmıştır. pH'ın 4,4'e kadar artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, pH artışının adsorpsiyon miktarını düşürdüğü belirlenmiştir.

Başka bir çalışmada ise Momcilovic ve arkadaşları (2011), H_3PO_4 kullanarak kimyasal aktivasyon ile kozalaklardan aktif karbon üretilmiş ve Pb^{+2} adsorpsiyonuna pH'ın etkisini araştırmıştır. pH'ın artmasıyla aktif karbonların Pb^{+2} adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı görülmüştür. Ancak pH değerinin 6'dan büyük olması durumunda Pb^{+2} iyonlarının $Pb(OH)_2$ olarak çöktüğü belirtilmiştir. Bu durumda pH'ın 7, 8, 9 ve 10 olduğu çözeltilerde Pb^{+2} iyonlarının çözeltiden uzaklaşmasının adsorpsiyon mekanizmasıyla olmadığı saptanmıştır.

Namasivayam ve arkadaşları tarafından (2006), hindistan cevizi kabuğundan $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretimi yapılmıştır. Aktif karbon üretimi 2:1 emdirme oranında, 700 °C'de gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonun yüzey alanının 167 m²/g'dan 910 m²/g'a yükseldiği, gözenek hacminin ise 0,121 cm³/g'den 0,363 cm³/g'e yükseldiği belirlenmiştir.

Dural ve arkadaşları tarafından (2011), *Posidonia oceanica* adı verilen bir çeşit deniz bitkisinin karasal bitkiler gibi mevsimsel olarak dökülen yapraklarının aktif karbon üretiminde ham madde olarak değerlendirilmesi araştırılmıştır. Aktif karbonların kütlece %15, 30 ve 45 $ZnCl_2$ çözeltileri kullanılarak 20 °C/dk ısıtma hızında, 500 °C'de, 10 ml/dk azot akış hızında üretildiği belirtilmiştir. Bu çalışmada emdirme oranının artmasıyla elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının ve toplam gözenek hacimlerinin arttığı görülmüştür. Tüm aktif karbonların mikro gözenek yapısının daha fazla olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada 20 °C/dk ısıtma hızında aktif karbonlar üretilerek metilen mavisi kapasiteleri araştırılmıştır. $ZnCl_2$ miktarının artmasıyla, aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı, en yüksek değer %45'lik $ZnCl_2$ çözeltisiyle elde edildiği belirtilmiştir.

Başka bir çalışmada Önal (2006), atık kayıtsızdan $ZnCl_2$ aktivasyonu ile aktif karbon elde etmiş ve bu aktif karbonlar metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Aktif karbonun 1:1 emdirme oranında azot atmosferinde 500 °C'de üretildiği belirtilmiştir. Yüzey alanının 1060 m²/g, gözenek hacminin ise 0,7 cm³/g olduğu ve mezo gözenek yapısının mikro gözenek yapısından fazla olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada, elde edilen aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık artışıyla arttığı saptanmıştır.

Acharya ve arkadaşları tarafından (2009), demirhindi ahşabından $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiş ve elde edilen aktif karbonların Pb^{+2} adsorpsiyon kapasiteleri araştırılmıştır. Azot atmosferinde 439 °C'de 1322 m²/g yüzey alanına sahip olan aktif karbonun Pb^{+2} adsorpsiyon mekanizmasını 30 dk da büyük kısmının tamamlandığı 50 dk da dengeye geldiği belirtilmiştir. Başlangıç adsorban dozajının yaklaşık 3 g/L' ye artmasıyla Pb^{+2} adsorpsiyon yüzdesinin arttığı, bu noktadan sonra adsorban dozajının daha fazla arttırılmasının adsorpsiyon yüzdesinde çok fazla etkisinin olmadığını belirtilmiştir. Ayrıca adsorban partikül boyutunun adsorpsiyona etkisi incelendiğinde adsorban boyutunun küçültülmesiyle adsorpsiyon miktarının arttığı belirlenmiştir. pH değerinin 6 ya kadar arttırılmasıyla adsorpsiyon mekanizmasının artış gösterdiği, 6'dan daha fazla arttırılmasının çok fazla etkisinin olmadığı belirtilmiştir.

Depci ve arkadaşları (2012), elma püresinden aktif karbon üretimini ve Pb^{+2} adsorpsiyonunda kullanılabilirliğini incelemiştir. 1:1 emdirme oranında, 500 °C’de üretilen aktif karbonun, 1067 m²/g yüzey alanına sahip olduğu ve daha çok mezo gözenek yapısının olduğu bulunmuştur. Sıcaklık artışıyla aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirtilmiştir. pH’ın düşük değerlerinde adsorban yüzeyinin pozitif yüklü olmasından dolayı Pb^{+2} adsorpsiyonunun oldukça düşük olduğu, pH değerinin artmasıyla yüzeydeki pozitif yük yoğunluğunun azalmasından dolayı Pb^{+2} adsorpsiyonunun arttığı pH 4-5 ‘de maksimum seviyeye ulaştığı belirtilmiştir.

Imamoglu ve Tekir (2008) fındık kabuklarını $ZnCl_2$ ile aktive ederek elde ettikleri aktif karbonlar ile kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, pH değerinin ve adsorban miktarının adsorpsiyon sürecine etkisini incelemiştir. Kurşun ve bakır giderimi için optimum başlangıç pH değerinin 6,7 olduğu belirlenmiştir. Optimum adsorban miktarı 0,3g/25mL olarak belirlenmiştir. Bakır ve kurşun için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 6,645 ve 13,05 mg/g olarak bulunmuştur.

Duman ve ark. (2009) çam kozalağından H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ kullanarak kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretmişler ve karakterize ettikten sonra adsorpsiyon performanslarını sulu çözeltilerden fenol, metilen mavisi ve Cr(VI)’nın uzaklaştırılmasında test etmişlerdir. Aktif karbonların yüzey özelliklerinin kimyasal ajan miktarının artmasıyla geliştiği belirtilmiştir. Ayrıca en yüksek BET yüzey alanları 1597 m²/g ve 1823 m²/g’la H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ ile elde edildiği rapor edilmiştir. $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden fenol, metilen mavisi ve Cr(VI) için adsorpsiyon kapasitelerini de sırasıyla 117,65, 370,37 ve 66,87 mg/g olarak bulduklarını bildirmişlerdir.

Aktivasyon ajanı olarak farklı oranlarda H_3PO_4 ’in kullanıldığı bir çalışmada, Benadjemia ve arkadaşları (2011) enginar yapraklarından 500 °C’de kimyasal aktivasyonla farklı aktif karbon elde etmişlerdir. Elde edilen aktif karbonların elementel

analizi, Bohem titrasyonu yapılmış, FTIR, SEM ve BET gerçekleştirilmiştir. En yüksek yüzey alanına 2:1 emdirme oranında 500 °C'de 2038 m²/g olarak elde edildiği belirtilmiştir. Karakterizasyondan sonra üretilen aktif karbonlar metilen mavisi gideriminde kullanılmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesinin 2:1 emdirme oranında pH 9'da 780 mg/g olarak elde edildiği belirtilmiştir.

Badie ve arkadaşları (2007), şeftali çekirdeği kabuğundan fosforik asit aktivasyonu ile ürettikleri aktif karbon çalışmalarında ısıl işlem sırasında atmosferinin yüzey özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla gaz olmadan, azot, karbondioksit, buhar veya hava ortamında karbonizasyonu gerçekleştirilen aktif karbonların yüzey özelliklerini karşılaştırmışlardır. Tüm karbonların 1050 ile 1400 m²/g arasında yüzey alanına sahip oldukları, 0,57 ila 0,69 ml/g toplam gözenek hacimlerinin olduğu belirtilmiştir. Ayrıca hava ve buhar atmosferinin küçük gözeneklerin genişlemesine sebep olduğunu belirtmişlerdir. Üretilen aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında en yüksek adsorpsiyon kapasitesine buhar atmosferinde üretilen aktif karbonda 435 mg/g olarak elde edildiği belirtilmiştir.

Ekpete ve arkadaşları (2011), kabak çekirdeği gövde atığından fosforik asit kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretimini araştırmıştır. Aktif karbonlar 300 °C'de fiziksel aktivasyonunun ardından fosforik asit emdirmesiyle üretilmiştir. Aktif karbonun yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde Boehm metodu kullanılmıştır. Aktivasyon ve karbonizasyon sıcaklığının karbonize edilen materyalin moleküler mimarisini çok etkileyerek yüzey alanını ve iç gözenek miktarını arttırdığı belirtilmiştir.

Verla ve arkadaşları (2012), atık kabak çekirdeği kabuğundan aktif karbon üretimini araştırmıştır. Aktif karbonları farklı sıcaklıklarda CO₂ gazı varlığında fiziksel aktivasyon metoduyla ve NaOH, Na₂CO₃, H₂SO₄, H₃PO₄ ve NaCl kullanılarak kimyasal aktivasyon metoduyla üretmişlerdir. Numunelerin pH'ı, iletkenlik, iyot numarası, gözenek hacmi, kül içeriği, nem miktarı ve fosfat adsorpsiyon mekanizmasını araştırılmışlardır. Kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen aktif karbonların gözenek hacimlerinin fiziksel aktivasyon yöntemi ile üretilenlere göre daha yüksek olduğu, bu nedenle kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonların büyük molekülleri

adsorplama kapasitesinin yüksek olacağı belirtilmiştir. Aktif karbonların iyot numarasının yüksek olmasının 1-1,5 nm arasında gözeneklerinin olduğunu, iyot numarasının düşük olmasının 1 nm'den dar gözeneklerinin olduğunu gösterir. Fiziksel aktivasyonu yapılan aktif karbonların iyot numarasının düşük olduğu (92-261 mg/g), kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonların iyot numarasının yüksek olduğu (240-268 mg/g) belirtilmiştir.

Okoye ve arkadaşları (2010), atık sudan Pb^{+2} giderimini atık kabak çekirdeği kabuğundan ürettikleri aktif karbon ile araştırmışlardır. Ham maddeye %60'lık fosforik asit emdirmesi yapılmış ve elde edilen numune adsorban olarak kullanılmıştır. Pb^{+2} adsorpsiyonu sırasında ilk 50 dk'da çok hızlı adsorpsiyon gerçekleştiği, bu noktadan sonra adsorpsiyonun yavaşlayarak sabitlendiği görülmüştür. Metal iyonlarının adsorbanın yüzeyini tek tabaka olarak kapladığı belirtilmiştir. Başlangıç metal konsantrasyonunun artmasıyla itici gücün artmasından dolayı birim adsorban başına adsorplanan metal iyon miktarının arttığı belirtilmiştir.

Hameed ve arkadaşları (2008), kabak çekirdeği üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorbanın SEM, FTIR analizleri yapılarak adsorpsiyon mekanizması incelenmiştir. Adsorbanın SEM görüntülerinin incelenmesiyle boya adsorpsiyonuna uygun heterojen gözenek yapının olduğu, adsorpsiyon sonucunda boyanın yüzeyi tek tabaka olarak kapladığı belirtilmiştir. FTIR görüntüleri incelendiğinde, adsorban yüzeyinin bir çok fonksiyonel kompleks içerdiği, boya adsorpsiyonu sonucu bu grupların bağlandığı belirtilmiştir. pH'ın adsorpsiyon mekanizmasına etkisini incelemek amacıyla pH 2-11 arasında çalışılmış.

6. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada çerezlik kabak çekirdeklerden fire olarak ayrılan kısım ham madde olarak seçilmiştir. Aktif karbon üretimi için yapılan deneysel çalışmalarda aktivasyonda kullanılan kimyasal madde, emdirme oranı ve aktivasyon sıcaklıklarının etkisi incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonlar çeşitli yöntemler ile karakterize edilmiştir. Optimum koşullarda üretilen aktif karbonlar kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

6.1. Kullanılan Ham Maddenin Özellikleri

Çerezlik çekirdeklerden çıkan fire kabak çekirdekleri (kabak çekirdeği kabukları) Peyman Kuruyemiş Gıda Aktariye Kimyevi Maddeler Tarım Ürünleri Sanayi ve TİC. A.Ş.'den temin edilmiştir.

6.1.1 Boyut küçültme ve elek analizi

Alınan kabuklar Retsch SK-100 marka değirmende öğütülerek ISO 3310-1 elek setinde parçacık boyutu 1,8-1; 1-0,85; 0,85-0,6; 0,6-0,425 ve 0,425-0,224 mm olacak şekilde elenerek kimyasal aktivasyon işleminde kullanılmak üzere kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir. 1-0,85 mm parçacık boyutlu kabak çekirdeği kabuğu Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1. 1-0,85 mm parçacık boyutlu kabak çekirdeği kabuğu

6.1.2. Nem tayini

Analiz için hazırlanan örnek sabit tartıma getirilmiş saat camına alınmıştır. Daha sonra $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa getirilmiş etüvde, 3 saat arayla tartım alınmıştır. Bu işleme ağırlık kaybı, kütle miktarına bağlı olarak seçilen denge hassasiyetinin iki katına eşit veya daha az olana kadar devam edilmiştir (ASTM D 4442 – 92). Nem miktarı Denklem 6.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Nem \%} = \frac{A - B}{A} \times 100 \quad (6.1)$$

Burada;

A : Kurutma işleminden önce örneğin kütlesi, (g)

B : Kurutma işleminden sonra örneğin kütlesi, (g)

6.1.3. Kül miktarı tayini

Delik büyüklüğü 0,425 mm olan elekten geçecek şekilde öğütülen örnekten yaklaşık 2 g tartılmış ve daha önce 600°C sıcaklığındaki fırında 0,1 mg hassasiyetle sabit tartıma getirilmiş olan kroze koyulmuştur. Kroze ile birlikte tartımı alınan örnek $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki etüve koyulmuştur. 1 saat sonra krozenin kapağı kapatılarak desikatöre alınmış ve tartılmıştır. İki işlem arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar işlem tekrarlanmıştır. Daha sonra içindeki karbon uzaklaşımına kadar kroze kapağı açık olacak şekilde fırında yakılmıştır. Fırın sıcaklığı $580-600^{\circ}\text{C}$ arasında olmalı ve örneğin alev almasını önlemek için ısıtma işlemi yavaş yapılmalıdır. Kroze, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğutulmuş, 30 dakika aralıklarla iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Kül miktarı kütlece yüzde olarak Denklem 6.2'ye göre hesaplanmıştır (ASTM D 1102 – 84).

$$\text{Kül \%} = \frac{A}{B} \times 100 \quad (6.2)$$

A : Kül kütlesi, (g)

B : Fırındaki kuru örneğin kütlesi, (g)

6.1.4. Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş her bir örnekten ayrı ayrı 0,1 mg duyarlıkta yaklaşık 1 g tartılmıştır. Kroze, kapağı ile örtülerek 950 ± 20 °C'deki fırına koyulmuştur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dakika bekletildikten sonra, fırından çıkarılmış ve desikatörde soğutulmuş tartılmıştır. Örnekteki uçucu madde miktarı Denklem 6.3'e göre hesaplanmıştır (ASTM E 897-82).

$$\text{Uçucu Madde Miktarı \%} = \frac{A - B}{A} \times 100 - C \quad (6.3)$$

Burada;

- A : Örneğin kütlesi, (g)
 B : Örneğin ısıtmadan sonraki kütlesi, (g)
 C : Örneğin nemi, (%)

6.1.5. Sabit karbon tayini

Uçucu madde, kül ve nem miktarları toplamı 100 kabul edilerek sabit karbon miktarı farktan bulunmuştur.

6.1.6. Ham selüloz miktarı tayini

Öğütülmüş örneklerden 0,001 g duyarlıkta 3 g tartılarak, 200 ml 0,255 N H₂SO₄ çözeltisi ile kaynatılmış ve daha sonra süzölmüştür. Süzgeç kağıdı, saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan örnek, kaynatma kabında 200 ml 0,313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzölmüştür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 0,255 N H₂SO₄ ile yıkanarak etanol ile susuzlaştırılmıştır. Süzgeç kağıdında kalan kısım, daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınarak 103 ± 2 °C sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0,001 g oluncaya kadar tutulmuştur. Etüvde kurutma

işleminde sonra, 550 °C’de kapsül, sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilmiştir. Ham selüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak Denklem 6.4’deki eşitlikten hesaplanmıştır (TS 324).

$$\text{Ham Selüloz Miktarı \%} = \frac{g_1 - g_2}{g_0} \times 100 \quad (6.4)$$

Eşitlikte;

g_0 : Örneğin kütlesi, (g)

g_1 : Kurutma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

g_2 : Yakma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

6.1.7. Ekstraktif miktarı tayini

Öğütülmüş örneklerden 1 g tartılarak Soxhelet ekstraksiyon düzeneğine yerleştirilmiştir. Alkol-benzen karışımı (1 hacim alkol-2 hacim benzen) ile 4 saat süre ile özütlenmiştir. Etil alkol ile yıkanarak benzen uzaklaştırılmış ve %95 etil alkol ile 4 saat tekrar özütlenmiştir. Örnek, 1 litrelik kaba aktarılarak yaklaşık 100 °C’deki su banyosunda, 1 saat süre ile birer litrelik distile su kullanılarak üç kez arka arkaya özütlenmiştir. Üçüncü özütlemeyen sonra örnek bir huniye alınarak süzölmüş ve 500 ml sıcak su ile yıkanmıştır. Örnek havada kurumaya bırakılmış ve ekstraktif miktarı, ağırlıkça yüzde olarak Denklem 6.5’e göre hesaplanmıştır (ASTM D 1105-56).

$$\text{Ekstraktif Madde Miktarı \%} = \frac{g_1 - g_2}{g_1} \times 100 \quad (6.5)$$

Burada;

g_1 : Kuru örnek miktarı, (g)

g_2 : Özütleme işleminden sonra kalan madde miktarı, (g)

6.1.8. Lignin miktarı

Nem miktarı belirlenmiş olan örnekten 1 g tartılarak Soxhelet ekstraksiyon düzeneğine yerleştirilmiştir. Önce %95'lik etil alkol ile 4 saat, daha sonra etil alkol-benzen karışımı (1 hacim alkol-2 hacim benzen) ile 6-8 saat özütlenmiştir. 50 ml etil alkol ile yıkanarak benzen uzaklaştırılmıştır. Örnek, 400 ml sıcak su bulunan kaba aktarılarak 3 saat süre ile yaklaşık 100 °C'deki su banyosu içinde bozundurulmuş, süzülmüş, önce 100 ml sıcak su daha sonra 50 ml etil alkol ile yıkanarak kurumaya bırakılmıştır.

Kuruyan örnek kapaklı bir kaba alınmış, 15 ml %72'lik H₂SO₄ çözeltisi ilave edilerek, 2 saat süre ile 18-20°C sıcaklıkta tutulmuştur. Daha sonra yaklaşık 560 ml distile su ilave edilerek asit derişimi %3'e düşürülmüş ve 4 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. 105 °C'de kurutulup tartılmış olan filtre kağıdından süzülerek, 500 ml sıcak su ile yıkanmış ve örnekteki asit giderilmiştir. 100-105 °C'deki etüvde 2 saat kurutularak tartılmıştır. Lignin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak Denklem 6.6'daki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM D 1106-56).

$$\text{Lignin Miktarı \%} = \frac{g_2}{g_1} \times 100 \quad (6.6)$$

Eşitlikte;

g_1 : Kuru örneğin kütlesi, (g)

g_2 : İşlemler sonucunda kalan madde miktarı, (g)

6.1.9. Hemiselüloz miktarı tayini

Selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif madde miktarı toplamı 100 kabul edilerek hemiselüloz miktarı farktan bulunmuştur.

6.1.10. Ham maddenin elementel analizi

Hammaddenin elementel analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında LECO, CHNS-932 tipi elementel analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.

6.1.11. Ham maddenin FTIR analizi

Ham maddenin FTIR analizi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde Perkin Elmer 100FTIR spectrometrede $400-4000\text{ cm}^{-1}$ 'de çekilmiştir.

6.1.12 Ham maddenin SEM görüntüleri

Ham maddenin SEM fotoğrafları Jeol, JSM-5600LV marka cihaz ile Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Elektron Mikroskobu Laboratuvarı'nda çekilmiştir.

6.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Ham maddenin kimyasal aktivasyon işlemi iki farklı ajan, Fosforik Asit (H_3PO_4) (Merck) ve Çinko Klorür (ZnCl_2) ile gerçekleştirilmiştir. pH ayarlamaları için ise HCl (RiedeldeHaen) ve NaOH (Merck) kullanılmıştır. Aktivasyon işlemleri için Carbolite marka tüp fırın, ham maddenin ve aktif karbonların yüzey karakterizasyonu için Quantchrome Autosorb 1C azot adsorpsiyon cihazı kullanılmıştır. Aktif karbonların elementel analizleri ODTÜ'de LECO CHNS-932 elementel analiz cihazında yaptırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında sulu çözeltideki metilen mavisi ve Pb^{+2} derişimini ölçmek amacıyla Thermo Electron AquaMate marka UV spektrofotometre kullanılmıştır. Ayrıca çözeltideki Pb^{+2} derişimlerini belirlemek için Merck Pb Spectroquant kurşun testi kullanılmıştır. Elde edilen aktif karbonların yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla Foruer transform infraret (FTIR) analizi

Perkin Elmer 100FTIR spectrometrede 400-4000 cm^{-1} 'de SEM fotoğrafları ise Jeol, JSM-5600LV marka cihaz ile çekilmiştir.

6.3. Kabak Çekirdeği Kabuğunun Kimyasal Aktivasyonu

Ham madde olarak kabak çekirdeği kabuğundan H_3PO_4 ve ZnCl_2 kimyasal ajanları kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Deneylede H_3PO_4 için kütlece kimyasal madde/kabak çekirdeği oranları (emdirme oranları) 1:1, 2:1, 3:1 olacak şekilde belirlenirken, ZnCl_2 için 1:1, 2:1, 3:1 ve 4:1 olarak belirlenmiştir. Kimyasal maddenin kabak çekirdeği kabuğuna emdirilmesi amacıyla, $0,85 < D_p < 1$ mm boyutundaki kabak çekirdeği kabuğu örneği uygun emdirme oranında kimyasal ajan içeren 200 ml sulu çözeltiye konularak 70 °C'de 6 saat süre ile ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Emdirme işlemi sonrasında yoğun kıvamlı çözelti süzülerek kimyasal maddenin fazlası örnekten ayrılmıştır. Süzüntü oda şartlarında bir gece bekletildikten sonra etüvde 24 saat kurutulmuştur. Karbonizasyon işlemi yapmak amacıyla kurutulmuş örnek cam kapta saklanmıştır.

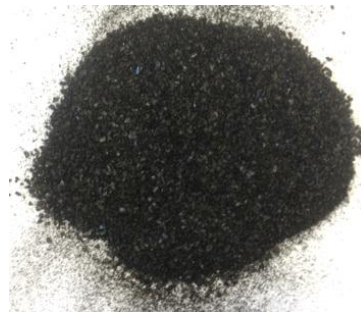
6.4. Emdirilmiş Kabak Çekirdeği Kabuğunun Karbonizasyonu

Tanecik büyüklüğü 0,85-1 mm arasında olan kabak çekirdeklerinin kimyasal aktivasyonu sonrasında elde edilen örnekler karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Karbonizasyon işlemi sırasında ısıtma hızı 10 °C/dk olarak belirlenmiş olup inert ortam sağlamak amacıyla tüm çalışmalarda akış hızı 100 ml/dk olan azot gazı kullanılmıştır. Ayrı ayrı ZnCl_2 ve H_3PO_4 emdirilmiş olan örneklerin 10 g'ı reaktöre yerleştirilerek 400, 500 ve 600 °C'de karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. İşlem sırasında, karbonizasyonun homojen bir şekilde olabilmesi için numune belirlenen sıcaklıkta (400, 500 veya 600 °C'de) 1 saat süreyle bekletilmiştir.

1 saat bekleme süresinin ardından reaktör azot gazı ortamında soğutulmuştur ve elde edilen ürün tartılmıştır. Tartma işleminin ardından H_3PO_4 emdirilmiş örneğin karbonizasyonu sonrası elde edilen ürün pH değeri 6-7 olana kadar distile su ile yıkanarak kurutulduktan sonra tartılmıştır. Aktivasyon ajanı olarak $ZnCl_2$ emdirilmiş olan örneğin karbonizasyonu sonucu elde edilen ürün önce 0,5 N HCl çözeltisi ile daha sonra pH değeri 6-7 olana kadar distile su ile yıkanarak kurutulduktan sonra tartılmıştır. Emdirme işlemi sonrasında kurutulmuş örnek kütlesi ve karbonizasyon sonrası yıkanarak kurutulmuş olan örnek kütlesi kullanılarak aktif karbon verimleri (% olarak) hesaplanıp Çizelge 7.2.'de verilmiştir. H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ kimyasal ajanları kullanılarak üretilen aktif karbonların resimleri sırasıyla Şekil 6.2-3'de verilmiştir. Değişik şartlarda elde edilen aktif karbon örneklerini ayırt etmek için kimyasal ajan, emdirme oranları ve karbonizasyon sıcaklıklarına göre kodlama yapılmıştır.



Şekil 6.2. H_3PO_4 kullanılarak üretilen aktif karbon



Şekil 6.3. $ZnCl_2$ kullanılarak üretilen aktif karbon

6.5. Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Elde edilen aktif karbonların $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyonu ile yüzey alanları, gözenek hacimleri, ortalama gözenek çapları ve gözenek boyut dağılımları belirlenmiştir. Aktif karbon örnekleri analiz edilmeden önce $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta vakum altında 3 saat süre ile tutularak analize hazır hale getirilmiştir. N_2 adsorpsiyon izotermi 10^{-5} -1 bağıl basınç (P/P°) aralığında elde edilmiştir. Örneklerin yüzey alanları (S_{BET}) BET (Brunauer, Emmett and Teller) eşitliği kullanılarak 0,01-0,2 bağıl basınç aralığında hesaplanmıştır (Demiral, 2010). Mikro gözenek hacimleri (V_{Mikro}) t-plot eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Toplam gözenek hacimleri bağıl basıncın yaklaşık olarak 1'e eşit olduğu noktadan hesaplanmıştır. Bu noktada tüm gözeneklerin olduğu kabul edilmektedir. Mezogözenek hacimleri ise toplam gözenek hacminden mikro gözenek hacminin çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Aktif karbonların gözenek boyut dağılımları DFT (Density Functional Theory) yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Ortalama gözenek çapları $D=4V_{\text{N}_2}/S$ eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Burada V_{N_2} toplam gözenek hacmi, S_{BET} yüzey alanıdır. Tüm hesaplamalar Autosorb 1C'nin yazılımı tarafından yapılmıştır.

Yüzey yapısındaki değişikliklerin belirlenmesi amacıyla farklı şartlarda üretilen aktif karbonların SEM fotoğrafları alınmıştır. Elde edilen aktif karbonların elementel analizleri yapılarak karbon içeriklerine bakılmıştır. Aktif karbonların yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FTIR görüntüleri alınmıştır.

6.6. Aktif Karbonlar İle Sulu Çözeltiden Metilen Mavisi ve Pb^{+2} Adsorpsiyon Çalışmaları

Kimyasal aktivasyon ajanı olarak H_3PO_4 emdirilerek üretilmiş olan aktif karbonlar içerisinde en yüksek yüzey alanına sahip olan H-2-500 örneği ve ZnCl_2 ile aktivasyonu yapılarak üretilen aktif karbonlardan en yüksek yüzey alanına sahip olan Zn-3-500 örneği yüksek miktarda üretilerek sulu çözeltiden metilen mavisi ve Pb^{+2} adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminin ardından sulu

çözeltide adsorplanmadan kalan metilen mavisi yada Pb^{+2} konsantrasyonu yardımı ile 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı mg/g cinsinden aşağıdaki formülle hesaplandı:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e \times V}{m} \quad (6.7)$$

Yüzde adsorpsiyon da aşağıdaki formülle hesaplandı:

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (6.8)$$

q_e = 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg/g)

C_0 = Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg /L)

C_e = Denge de çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg/L)

V = Çözelti hacmi (L)

m = Adsorban miktarı (g)

6.6.1 Metilen mavisi çözeltisinin hazırlanması

0,5 g metilen mavisi hassas terazide tartılarak bir behere konulmuştur. Üzerine distile su ilave edilip karıştırıldıktan sonra çözelti 1000 ml'lik balon jöjeye aktarılmıştır. Tüm boya beherden alınana dek bu işleme devam edilmiştir. Çözelti son olarak 1000ml'ye tamamlanmıştır. Bu işlem sonucunda 500 mg/L'lik stok çözelti elde edilmiş ve tüm deneylerde bu çözelti kullanılmıştır.

6.6.2. Çözeltinin başlangıç pH'ının sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi

50 ml'lik erlenlere 0,1'er gram aktif karbon hassas terazide tartılarak koyulmuştur. Her bir erlene stok çözeltilerden hazırlanan başlangıç derişimi 250 mg/L olan çözeltilerden 50'er ml boya çözeltisi eklenmiştir.

H₃PO₄ kullanılarak üretilen aktif karbonlar için çözeltilerin pH'ları pH-metre ile her bir deney için 3,06; 4,28 (orijinal); 5,98; 6,91; 8,03; 9,07 ve 10,05 olarak ayarlanmıştır. ZnCl₂ kullanılarak üretilen aktif karbonlar için çözeltilerin pH'ları pH-metre ile her bir deney için 3; 4,02; 4,82 (orijinal); 5,98; 8,1; 9,1 ve 10,04 olarak ayarlanmıştır.

6.6.3. Karıştırma süresinin adsorpsiyona etkisi (adsorpsiyon kinetiği)

50 ml'lik erlenlere 0,1'er g aktif karbon hassas terazide tartıldıktan sonra koyulmuş, daha sonra her birinin üzerine başlangıç metilen mavisi derişimi 250 mg/L olan, metilen mavisi çözeltisinden eklenmiştir. Başlangıç pH değeri olarak çözeltinin orijinal pH'ı kullanılmıştır.

H₃PO₄ kullanılarak üretilen aktif karbonlar için erlenlerden 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 16, 17, 19, 20 ve 24 saatte örnekler alınarak adsorbansları ve çözeltilerde kalan metilen mavisi derişimleri spektrofotometre ile tayin edilmiştir. ZnCl₂ kullanılarak üretilen aktif karbonlar için erlenlerden 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 15, 16, 17 ve 18 saatte örnekler alınarak adsorbansları ve çözeltilerde kalan metilen mavisi derişimleri spektrofotometre ile tayin edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar çeşitli modellere uygun şekilde grafiğe geçirilerek iki farklı kimyasal kullanılarak üretilen aktif karbonlar için adsorpsiyonların kinetik modelleri belirlenmeye çalışılmıştır.

6.6.4. Sıcaklığın çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine etkisi

50 ml'lik erlenlere 0,1'er g aktif karbon hassas terazide tartıldıktan sonra konulmuştur. Daha sonra her birinin üzerine başlangıç metilen mavisi derişimleri 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 ve 400 olacak şekilde 50'şer ml metilen mavisi çözeltilerinden eklenmiştir. Deneyde çözeltinin başlangıç pH değeri olarak orijinal pH kullanıldığı için bir ayarlama yapılmamıştır.

H₃PO₄ ile aktifleştirilmiş olan aktif karbonların adsorpsiyon deneylerinde örnekler 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda 16 saat süre ile karıştırmaya tabi tutulmuştur. ZnCl₂ ile aktifleştirilmiş olan aktif karbonların adsorpsiyon deneylerinde örnekler 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda 18 saat süre ile karıştırmaya tabi tutulmuştur.

Örneklerin absorbanları ve çözeltide kalan metilen mavisi derişimleri spektrofotometre ile tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar çeşitli modellere uygun şekilde grafiğe geçirilerek sıcaklığın etkisi ve adsorpsiyon modeli belirlenmeye çalışılmıştır.

6.6.5. Adsorban dozunun çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine etkisi

Çözeltiden metilen mavisi gideriminde adsorban dozunun etkisi başlangıç derişimi 250 mg/L olan 50ml'lik metilen mavisi çözeltilerinin 0,025-1g arasında değişen miktarlarda aktif karbon ile 25°C'de temas ettirilerek incelenmiştir. Çözeltinin başlangıç pH değeri olarak orijinal pH'ları kullanıldığı için bir ayarlama yapılmamıştır. Yukarıda belirtilen çalışma koşullarına ek olarak, H₃PO₄ ile kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilerek üretilmiş olan aktif karbonların adsorpsiyon deneyinde 16 saat, ZnCl₂ kullanılarak üretilen aktif karbondaki ise 18 saat beklenmiştir. Uygun süreler sonunda örneklerin absorbanları ve çözeltide kalan metilen mavisi derişimleri spektrofotometre ile tayin edilmiştir.

6.6.6. Pb^{+2} çözeltisinin hazırlanması

Tüm çözeltiden Pb^{+2} adsorpsiyon deneylerinde 100 mg/L derişimdeki stok çözelti kullanılmıştır. Stok çözeltiyi hazırlamak için 0,1598 g $Pb(NO_3)_2$ hassas terazide tartılarak bir behere konuşmuştur. Üzerine distile su ilave edilip karıştırıldıktan sonra çözelti 1000 ml'lik balon jøjeye aktarılmıştır. Tüm $Pb(NO_3)_2$ 'ün beherden alındığından emin oluncaya dek bu işleme devam edilmiştir. Çözelti son olarak 1000 ml'ye tamamlanmıştır. Bu işlem sonucunda 100 mg/L'lik stok çözelti elde edilmiş ve tüm deneylerde bu çözelti kullanılmıştır.

6.6.7. Çözeltinin başlangıç pH'ının çözeltiden Pb^{+2} adsorpsiyonuna etkisi

50 ml'lik erlenlere 0,1'er gram aktif karbon hassas terazide tartılarak koyulmuştur. Her bir erlene stok çözeltiden hazırlanan başlangıç derişimi 100 mg/L olan çözeltilerden 50'şer ml Pb^{+2} çözeltisi eklenmiştir.

H_3PO_4 kullanılarak üretilen aktif karbonlar için çözeltilerin başlangıç pH'ları pH-metre ile her bir deney için 1,45; 2,07; 3,07; 4,16; 5,09; 6,07; 6,87; 7,99 ve (orijinal) 3,5 olacak şekilde ayarlanmıştır.

$ZnCl_2$ kullanılarak üretilen aktif karbonlar için çözeltilerin başlangıç pH'ları pH-metre ile her bir deney için 2,1; 3,13; 3,96; 4,93; 5,91; 7,01ve (orijinal) 4,89 olarak ayarlanmıştır.

Her iki aktif karbon için de 24 saat beklenildikten sonra erlenlerden örnekler alınarak çözeltilerde kalan Pb^{+2} miktarları spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir.

6.6.8. Karıştırma süresinin adsorpsiyona etkisi (Adsorpsiyon kinetiği)

50 ml'lik erlenlere 0,1'er g aktif karbon hassas terazide tartıldıktan sonra koyulmuş, daha sonra her birinin üzerine başlangıç Pb^{+2} derişimi 100 mg/L olan, Pb^{+2} çözeltisinden eklenmiştir. Çözeltinin başlangıç pH değeri olarak orijinal pH'ı kullanılmıştır.

H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ kullanılarak üretilen aktif karbonlar için erlenlerden 5; 10; 15; 25; 30; 45; 60; 75; 90; 100 ve 120. dk'larda örnekler alınarak adsorbansları ve çözeltide kalan Pb^{+2} derişimleri spektrofotometre ile tayin edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar çeşitli modellere uygun şekilde grafiğe geçirilerek iki farklı kimyasal kullanılarak üretilen aktif karbonlar için adsorpsiyonların kinetik modelleri belirlenmeye çalışılmıştır.

6.6.9 Çözeltiden Pb^{+2} adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi

0,1'er g aktif karbon hassas terazide tartıldıktan sonra 50 ml'lik erlenlere konulmuştur. H_3PO_4 ile aktifleştirilmiş olan aktif karbonların adsorpsiyon deneylerinde her birinin üzerine başlangıç Pb^{+2} derişimleri 50; 100; 150; 200; 250; 300 ve 350 mg/L olacak şekilde 50'şer ml Pb^{+2} çözeltilerinden eklenmiştir. Deneyde çözeltinin orijinal pH değeri kullanıldığı için bir ayarlama yapılmamıştır. Örnekler, 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda 100 dk süre ile karıştırmaya tabi tutulmuştur.

$ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş olan aktif karbonların adsorpsiyon deneylerinde ise çözeltilerin başlangıç Pb^{+2} derişimleri 30; 50; 70; 100; 150 ve 200 mg/L olacak şekilde 50'şer ml Pb^{+2} çözeltilerinden aktif karbonların üzerine eklenmiştir. Örnekler, 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda 60 dk süre ile karıştırmaya tabi tutulmuştur.

Örneklerin absorpsanları ve çözeltide kalan Pb^{+2} derişimleri spektrofotometre ile tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar çeşitli modellere uygun şekilde grafiğe geçirilerek sıcaklığın etkisi ve adsorpsiyon modeli belirlenmeye çalışılmıştır.

6.6.10. Adsorban dozunun çözeltiden Pb^{+2} adosorpsiyonu üzerine etkisi

Çözeltiden Pb^{+2} gideriminde adsorban dozunun etkisini incelemek için başlangıç derişimi 100 mg/L olan stok Pb^{+2} çözeltisi kullanılmıştır. Her iki aktif karbon türü için de 0,025-1 g arasında değişen miktarlarda aktif karbonlar 25 °C'de temas ettirilerek incelenmiştir. Çözeltinin başlangıç pH değeri olarak orijinal pH'ları kullanıldığı için bir ayarlama yapılmamıştır. Yukarıda belirtilen çalışma koşullarına ek olarak, H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilerek üretilmiş olan aktif karbonların adosorpsiyon deneyinde 100 dakika; $ZnCl_2$ kullanılarak üretilen aktif karbonda ise 60 dakika beklenmiştir. Uygun süreler sonunda örneklerin absorpsanları ve çözeltide kalan Pb^{+2} derişimleri spektrofotometre ile tayin edilmiştir.

6.7. Termodinamik Hesaplamalar

Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların tepkime şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal tepkimelere eşlik eden ısı olayların ve tepkimeye giren maddelerin ısı özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi tepkimelerin istemliliği hakkında genel bir ölçüt ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur. Bu amaçla çözeltiden metilen mavisi ve Pb^{+2} adsorpsiyon çalışmaları için eşitlik 4.12'e göre Langmuir izoterm sabiti b değerinin doğal logaritması alınarak 1/T değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff Eşitliği) oluşan doğrunun eğiminden entalpi değişimi (ΔH^0) ve kesişim noktasından da entropi değişimi (ΔS^0) hesaplanmıştır. Bu değerler elde edildikten sonra da Eşitlik 24'e göre Gibbs serbest enerjisi çalışılan tüm sıcaklıklar için hesaplanmıştır.

7. AKTİF KARBON ÜRETİM VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARINDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde kabak çekirdeği kabuğundan H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların karakterizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar verilmiştir.

7.1. Ham Maddenin Fiziksel Özellikleri

Ham maddenin nem, uçucu madde miktarı, kül, sabit karbonu, selüloz, lignin ve ekstraktif madde miktarı ile elementel analiz sonuçları ile birlikte Çizelge 7.1.'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Ham maddenin fiziksel özellikleri

Özellikler	Kabak Çekirdeği Kabuğu
Nem (%)	7,60
Uçucu Madde (%)	70,97
Kül (%)	3,90
Sabit Karbon (%)	17,53
Karbon (%)	48,79
Hidrojen (%)	7,52
Azot (%)	3,97
*Oksijen (%)	39,72
Selüloz (%)	41,96
Lignin (%)	35,00
Ekstraktif Madde (%)	34,07
*Farktan	

7.2. Aktif Karbon Verimi

Kabak çekirdeği kabuğundan H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ kimyasal ajanları kullanılarak kimyasal aktivasyon metodu ile üretilen aktif karbon verimleri Çizelge 7.2.'de verilmiştir.

Çizelge 7.2. Aktif karbon verimi

	Emdirme Oranı	Numune Kodu	Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	Verim (%)
H_3PO_4	1:1	H-1-400	400	29,50
		H-1-500	500	29,00
		H-1-600	600	27,60
	2:1	H-2-400	400	21,90
		H-2-500	500	20,70
		H-2-600	600	17,60
	3:1	H-3-400	400	19,30
		H-3-500	500	17,54
		H-3-600	600	15,90
$ZnCl_2$	1:1	Zn-1-400	400	34,00
		Zn-1-500	500	30,90
		Zn-1-600	600	27,60
	2:1	Zn-2-400	400	23,70
		Zn-2-500	500	21,60
		Zn-2-600	600	20,90
	3:1	Zn-3-400	400	18,00
		Zn-3-500	500	17,70
		Zn-3-600	600	17,00
	4:1	Zn-4-400	400	15,55
		Zn-4-500	500	15,52
		Zn-4-600	600	14,90

Çizelge 7.2'den görüldüğü gibi karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla aktif karbon verimi azalmıştır. Örneğin 400°C'de 1:1 emdirme oranındaki H₃PO₄ aktivasyonunda aktif karbon verimi % 29,50 iken, aynı emdirme oranında sıcaklık 600°C'ye çıkarıldığında verim % 27,60'a düşmektedir. Ayrıca emdirme oranlarının artmasıyla da aktif karbon verimi azalmıştır. ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların verimleri H₃PO₄ aktivasyonu ile benzerlik göstermektedir.

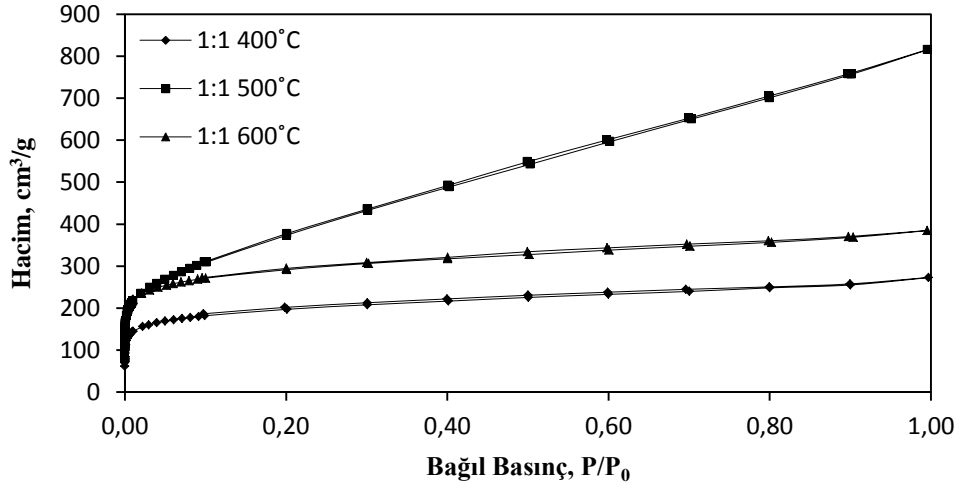
Karbonizasyonda sıcaklığın artışıyla kabak çekirdeği kabuğu içerisindeki uçucu bileşenler daha fazla miktarda uzaklaştırılmaktadır. Bu sebeple sıcaklık arttıkça aktif karbon verimi azalmaktadır.

7.3. H₃PO₄ Kullanılarak Üretilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu

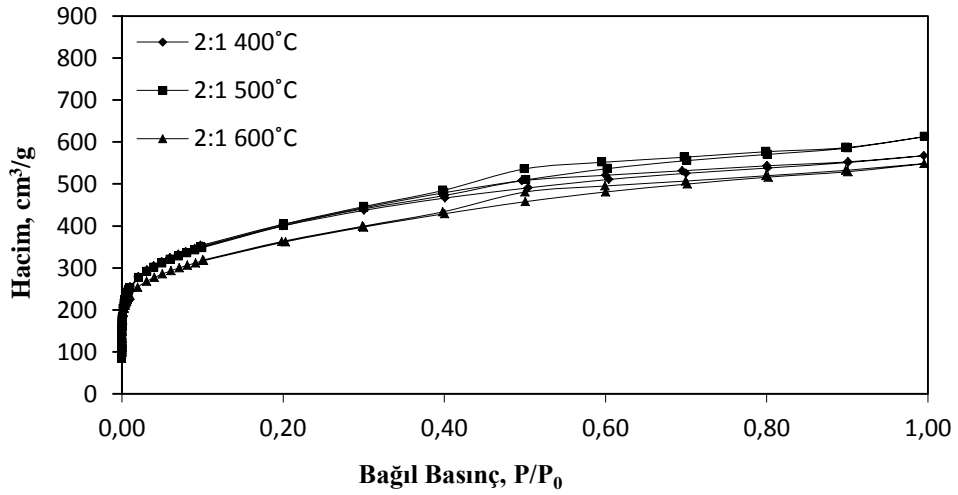
Bu çalışma kapsamında farklı sıcaklık ve emdirme oranlarında üretilen aktif karbonlar çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir.

7.3.1. Adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi

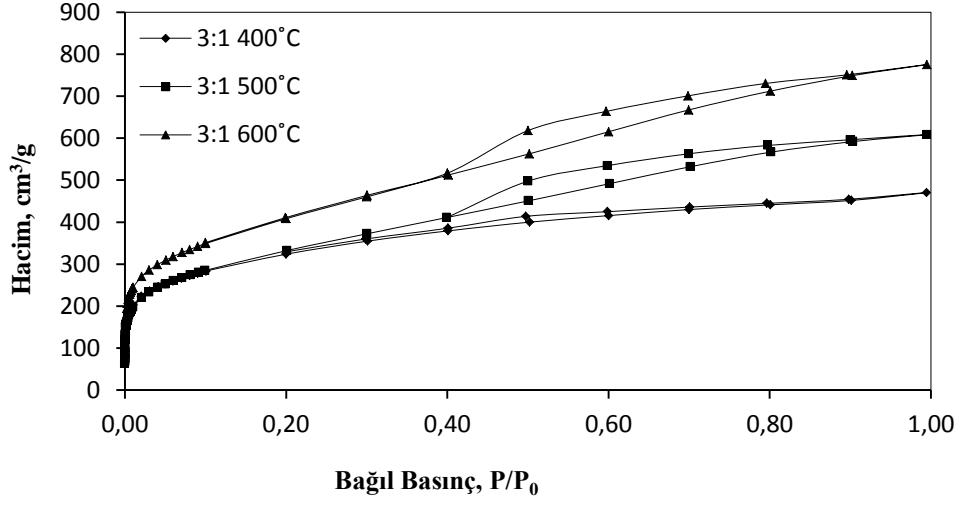
H₃PO₄ kullanılarak farklı emdirme oranları ve karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 7.1-7.3'de verilmiştir.



Şekil 7.1. Farklı sıcaklıklarda 1:1 emdirme oranında H₃PO₄ ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermeleri



Şekil 7.2. Farklı sıcaklıklarda 2:1 emdirme oranında H₃PO₄ ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermeleri



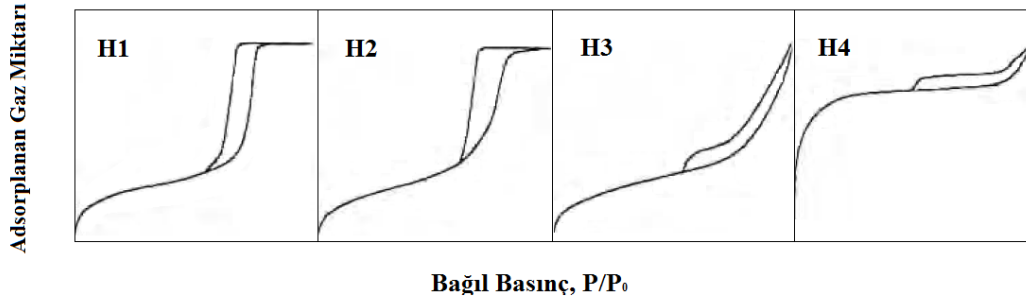
Şekil 7.3. Farklı sıcaklıklarda 3:1 emdirme oranında H₃PO₄ ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri vasıtasıyla bir adsorbanın yüzey alanı ve gözenekliliği anlaşılabilir. Belirli bağıl basınçlarda katı üzerine gönderilen gazın adsorplanması ve desorplanması sonucu adsorpsiyon-desorpsiyon verileri BET cihazı ile elde edilebilir.

Adsorpsiyon izotermeleri Şekil 4.4.'te görüldüğü gibi 6 türlü sınıflandırılmaktadır. H₃PO₄ kullanılarak elde edilen aktif karbonların azot adsorpsiyon izotermeleri incelendiğinde genel olarak izotermelerin 1. Tip olarak adlandırılan izoterm tipine uyduğu görülmektedir. Bu tür izotermelerde 0,1 bağıl basınca kadar adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olur. Eğer katı mezo gözenekler içermiyorsa bu durumda eğri yataya paralel bir yol izler. Ancak tüm izotermeler incelendiğinde, P/P⁰=0,1'den sonra izotermin yukarı doğru pozitif bir eğimle devam ettiği görülmektedir. Bu durum katının bir miktar mezogözenek içerdiğini gösterir.

Bazı izotermelerde adsorpsiyon ve desorpsiyon kolları belirli bir bağıl basınç bölgesinde birbirinden farklı yollar izleyebilirler. Kollar arasında oluşan bu farklılıklara histeresis adı verilmektedir. Histeresisler, termodinamik veya gözenek yapılarıyla ilişkilendirilebilirler. IUPAC histeresisleri Şekil 7.4 'de gösterilen H1, H2, H3 ve H4

olmak üzere dört farklı grupta sınıflandırmıştır. H1 tipi histeresislerde kollar paralel ve dikeydir. Silindirik geometrik şekilli, gözenek boyut dağılımının aynı ve büyük ölçüde değişmediği materyallerde H1 histeresisleri gözlenmektedir. Ayrıca H1 histeresisleri basit gözenek bağlantıları içeren katılarda bulunmaktadır. H2 tipi histeresisler üçgen şekle sahiptir ve desorpsiyon kolunda basamak içerir. Düzgün kanal formulu gözeneklerden oluşan maddelerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi H2 tipinde histeresisler gösterir. H3 ve H4 tipleri yarıklar şeklinde gözenekler ya da tabaka gibi taneciklere sahip adsorbanlar tarafından gösterilir. 1. tip izoterm H4 tipi histeresisler ile ilişkilidir ve adsorbanın mikro gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Bandosz, 2006).



Şekil 7.4. UIPAC sınıflandırmasına göre histeresis şekilleri

Şekil 7.1. incelendiğinde adsorpsiyon-desorpsiyon kollarının hemen hemen çakıştığı, Şekil 7.2. ve 7.3. incelendiğinde ise adsorpsiyon-desorpsiyon eğrilerinin histeresisler içerdiği görülmektedir. IUPAC sınıflandırmasına göre histeresisler H4 tipine uymaktadır. 1:1 emdirme oranına sahip aktif karbon dışında üretilen aktif karbonların yarıklar şeklinde gözeneklere sahip olduğu söylenebilir.

7.3.2. Fiziksel özellikleri

Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ve Autosorb 1C'nin yazılımından yararlanarak hesaplanan BET yüzey alanı (S_{BET}), mikro gözenek yüzey alanı (S_{mikro}), toplam hacim (V_T), mikro gözenek hacmi (V_{mikro}), mezo gözenek hacmi (V_{mezo}) ortalama gözenek çapı (D_p) değerleri Çizelge 7.3'te verilmiştir.

H_3PO_4 ile elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri üzerinde sıcaklık ve emdirme oranının etkisini incelemek amacıyla 400, 500, 600 °C aktivasyon sıcaklıkları ve 1:1, 2:1, 3:1 emdirme oranlarında çalışılmıştır.

Çizelge 7.3. H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri

Emdirme Oranı	S_{BET} (m^2/g)	S_{mikro} (m^2/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	V_{mezo} (cm^3/g)	V_{toplam} (cm^3/g)	D_p (Å)
H-1-400	726	590	0,2593	0,1642	0,4235	23,31
H-1-500	1252	984	0,3891	0,7658	1,1549	24,71
H-1-600	1079	874	0,3961	0,2008	0,5969	22,11
H-2-400	1407	1008	0,4752	0,4045	0,8797	24,83
H-2-500	1421	1047	0,4817	0,4263	0,908	25,81
H-2-600	1269	903	0,4401	0,3799	0,820	25,85
H-3-400	1141	979	0,3802	0,3494	0,7296	25,57
H-3-500	1406	1073	0,4728	0,6312	1,104	31,19
H-3-600	1159	798	0,3822	0,4958	0,878	30,31
Ham madde	7,96					

Çizelge 7.3. incelendiğinde, ham maddenin yüzey alanına göre tüm örneklerin yüzey alanının oldukça arttığı görülmektedir. Bu durum sıcaklığın ve kimyasal ajanın yüzey özelliklerini geliştirmede önemli olduğunu göstermektedir.

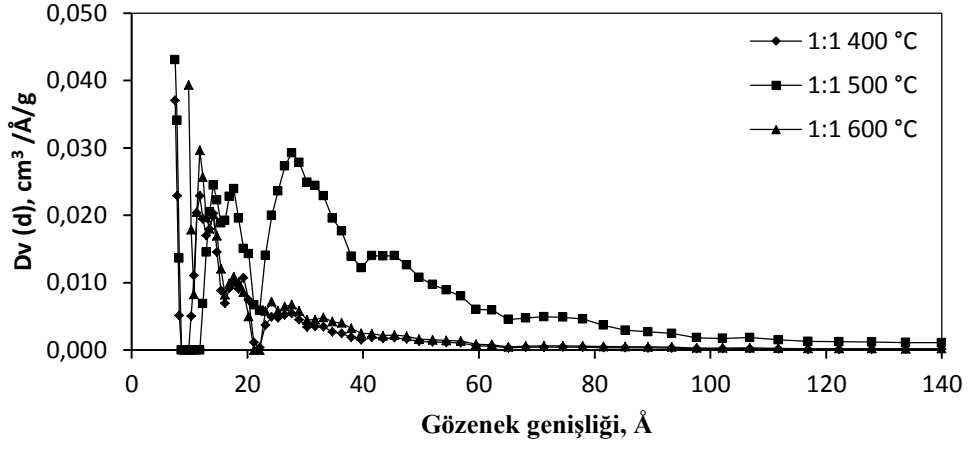
Aynı sıcaklıkta, fosforik asit miktarının aktif karbonun gözenek yapısına etkisi incelendiğinde, emdirme oranının artırılması ile iki farklı durum oluşmaktadır.

Emdirme oranı 1:1'den 2:1'ye yükseldiğinde yüzey alanın 1252 m²/g'dan 1421 m²/g'a, mikro gözenek hacmi ise 0,389 cm³/g'dan 0,482 cm³/g'a değişerek gözeneklilikte artış gözlenmektedir. Emdirme oranı 2'den 3'e yükseldiğinde ise yüzey alanı ve mikro gözenek hacminde bir miktar düşüş gözlenmiştir (1406 m²/g, 0,473 cm³/g). Daha düşük emdirme oranlarında gözeneklerin tam olarak açılmamasından dolayı ve yüksek emdirme oranlarında ise gözeneklerin parçalanarak yapının bozulmasından dolayı yüzey alanının ve mikro gözenek hacminin azaldığı söylenebilir. Ayrıca emdirme oranının 3:1'e artırılmasıyla mikro gözenek hacminin 0,482 cm³/g'dan 0,473 cm³/g'a düştüğü, mezo gözenek hacminin ise 0,426 cm³/g'dan 0,631 cm³/g'a arttığı görülmüştür. Var olan mikro gözenek yapısının genişleyerek mezo gözenek yapısına dönüşmesinden dolayı mezo gözenek hacminin arttığı söylenebilir.

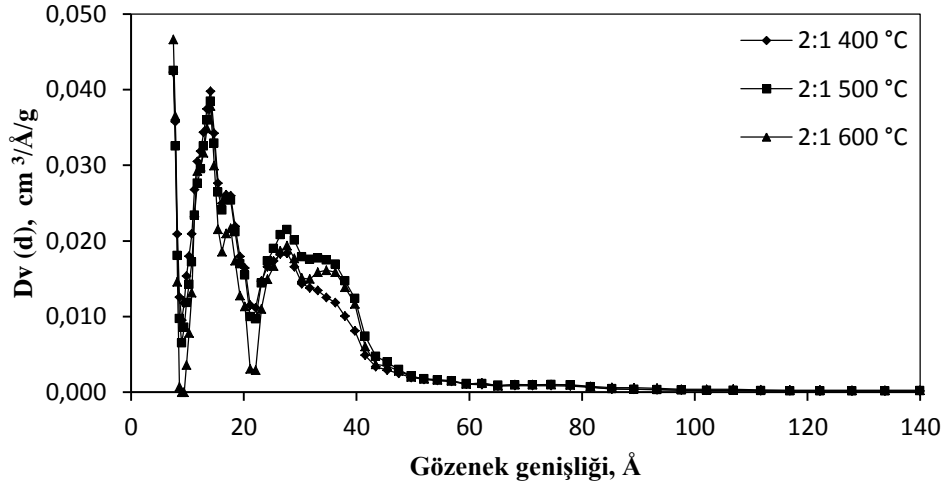
Aynı emdirme oranında, sıcaklığın yüzey özelliklerine etkisi incelendiğinde, düşük sıcaklıkta (400 °C) uçucu maddelerin katı yüzeyinden yeterince uzaklaşmaması nedeniyle gözenekliliğin fazla gelişmediği yüzey alanı ve toplam hacimlerinin düşük olmasından anlaşılmaktadır. Sıcaklık 500 °C'ye yükseldiğinde uçucuların tamamen uzaklaşması neticesinde mikro gözenek hacminin 0,475 cm³/g'dan 0,482 cm³/g'a arttığı gözlenmiştir. Aktivasyon sıcaklığı 600 °C'ye yükseltildiğinde ise mikro gözenek hacminin 0,440 cm³/g'a düştüğü görülmektedir.

7.3.3. Gözenek boyut dağılımı

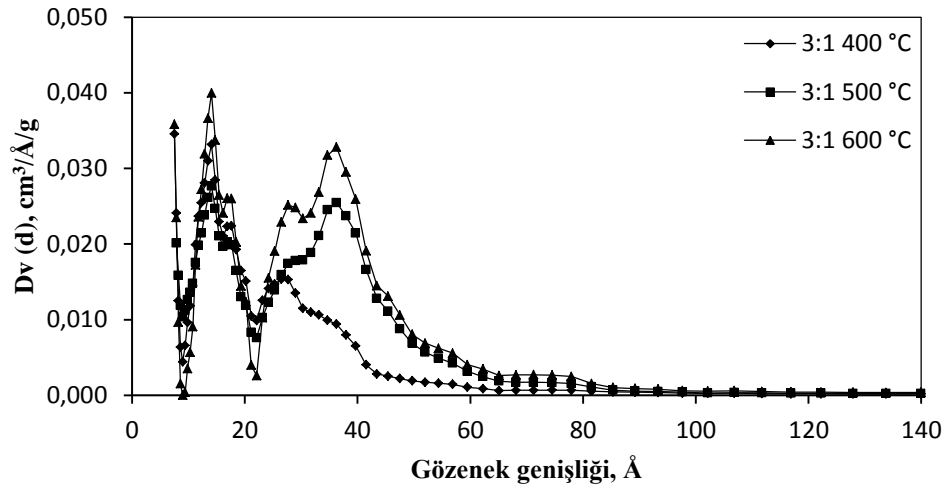
H₃PO₄ kullanılarak elde edilen aktif karbonların DFT yöntemi ile hesaplanan gözenek boyut dağılımları Şekil 7.5-7'te verilmiştir.



Şekil 7.5. 1:1 emdirme oranında H_3PO_4 ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı



Şekil 7.6. 2:1 emdirme oranında H_3PO_4 ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı



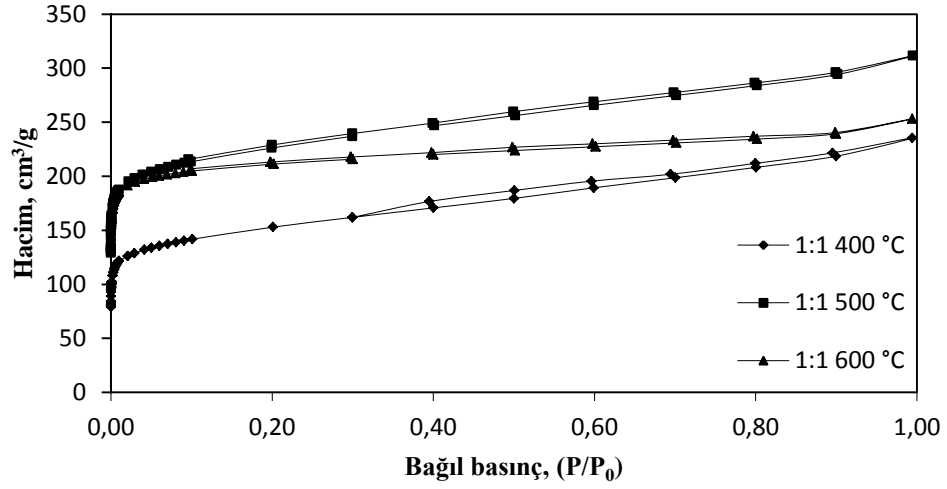
Şekil 7.7. 3:1 emdirme oranında H₃PO₄ ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı

Gözenekli malzemelerin yapısal farklılıkları genellikle gözenek boyut dağılımı ile karakterize edilmektedir. Gözenekli katılar IUPAC tarafından mikro gözenek ($D_p < 20 \text{ \AA}$), mezo gözenek ($20 \text{ \AA} < D_p < 500 \text{ \AA}$) ve makro gözenek ($D_p > 500 \text{ \AA}$) olmak üzere üç farklı şekilde sınıflandırılmıştır (Gregg and Sing., 1982). Farklı emdirme oranlarında, 400, 500 ve 600 °C'de üretilen aktif karbonların Şekil 7.5-7.7'de verilen gözenek boyut dağılımları incelendiğinde, tüm aktif karbonlarda 10-100 Å civarında piklerin oluştuğu görülmektedir. Üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları incelendiğinde daha çok mikro gözenek, bir miktar da mezo gözenek içerdiği söylenebilir.

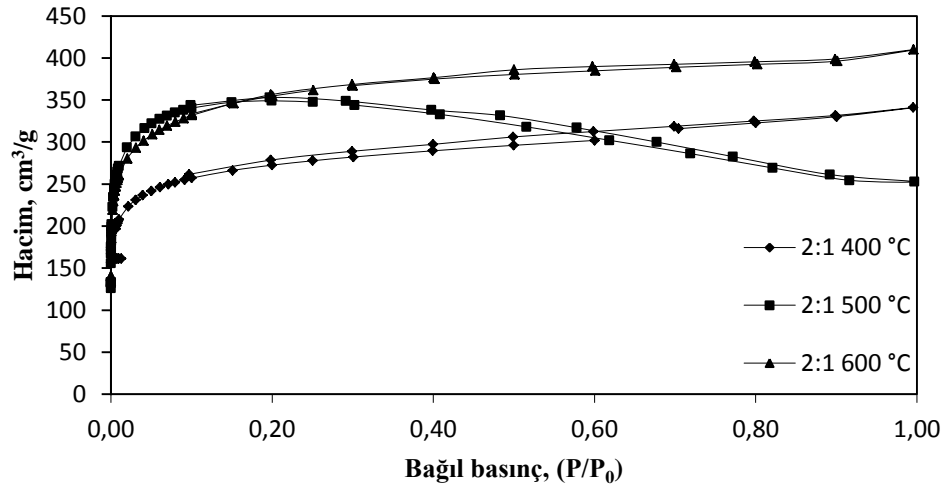
7.4. ZnCl₂ Kullanılarak Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu

7.4.1. Adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi

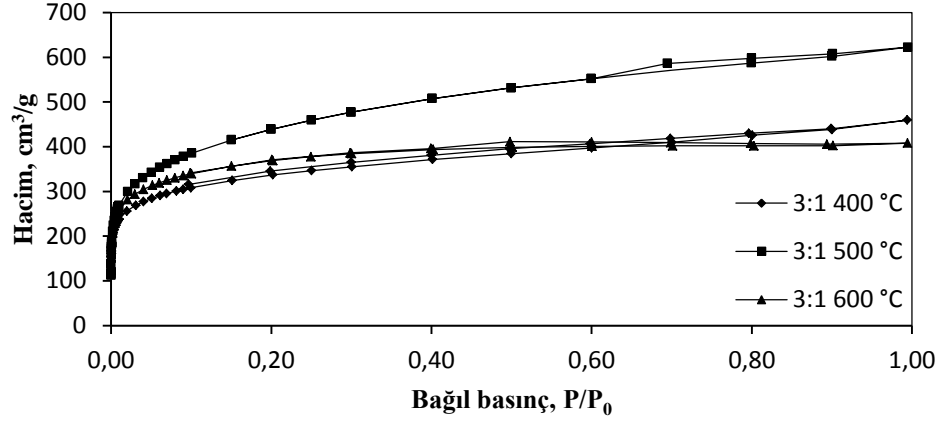
ZnCl₂ kullanılarak farklı emdirme oranları ve karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 7.8-7.11'de verilmiştir.



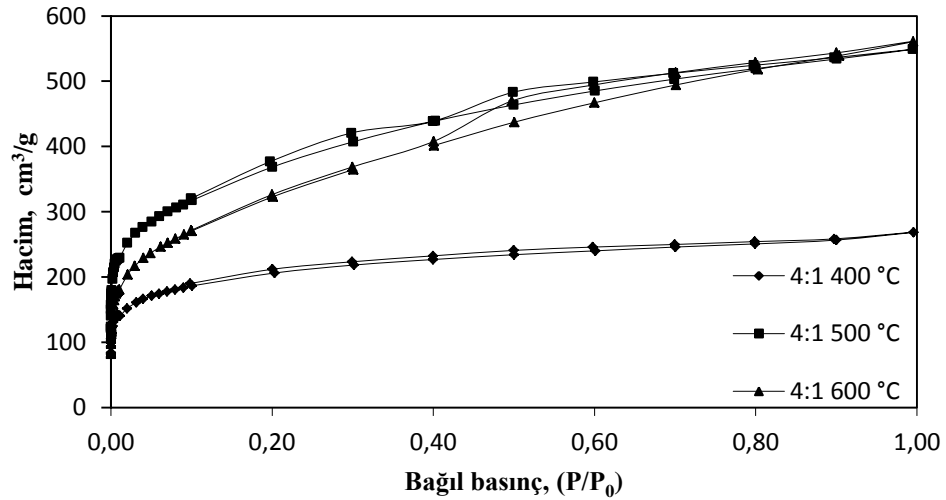
Şekil 7.8. Farklı sıcaklıklarda 1:1 emdirme oranında ZnCl₂ ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermeleri



Şekil 7.9. Farklı sıcaklıklarda 2:1 emdirme oranında ZnCl₂ ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermeleri



Şekil 7.10. Farklı sıcaklıklarda 3:1 emdirme oranında ZnCl₂ ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi



Şekil 7.11. Farklı sıcaklıklarda 4:1 emdirme oranında ZnCl₂ ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi

ZnCl₂ kullanılarak elde edilen aktif karbonların azot adsorpsiyon izotermi incelendiğinde genel olarak izotermilerin Tip I. olarak adlandırılan izoterm tipine uyduğu görülmektedir. Tüm emdirme oranlarında ve sıcaklıklarda izoterm kollarının çakıştığı söylenebilir.

7.4.2. Fiziksel özellikleri

ZnCl₂'ün aktif karbonun yüzey özelliklerine etkisini incelemek amacıyla farklı sıcaklıklarda (400, 500 ve 600 °C) ve farklı emdirme oranlarında (1:1, 2:1, 3:1, ve 4:1) çalışılmıştır. Elde edilen örneklerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve Autosorb 1C'nin yazılımından yararlanarak hesaplanan BET yüzey alanı (S_{BET}), mikro gözenek yüzey alanı (S_{mikro}), toplam hacim (V_T), mikro gözenek hacmi (V_{mikro}), mezo gözenek hacmi (V_{mezo}) ortalama gözenek çapı (D_p) değerleri Çizelge 7.4'te verilmiştir.

Çizelge 7.4. ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri

Emdirme Oranı	S_{BET} (m ² /g)	S_{mikro} (m ² /g)	V_{mikro} (cm ³ /g)	V_{mezo} (cm ³ /g)	V_{toplam} (cm ³ /g)	D_p (Å)
Zn-1-400	559,8	349	0,144	0,221	0,365	26,08
Zn-1-500	841	604	0,2463	0,2367	0,483	22,97
Zn-1-600	810,3	705	0,280	0,112	0,392	19,38
Zn-2-400	1028	781	0,312	0,216	0,528	20,58
Zn-2-500	1374	-	-	-	0,533	-
Zn-2-600	1329	1187	0,499	0,1366	0,6356	19,14
Zn-3-400	1148	869	0,408	0,2514	0,6594	23,85
Zn-3-500	1564	878	0,526	0,439	0,965	24,69
Zn-3-600	1369	1259	0,547	0,086	0,633	18,31
Zn-4-400	746,9	288	0,263	0,153	0,416	22,31
Zn-4-500	1289	787	0,504	0,347	0,851	26,42
Zn-4-600	1106	469	0,358	0,478	0,836	31,45
Hammadde	7,96					

Çizelge 7.4'ten görüldüğü gibi, aynı sıcaklıkta (500 °C) emdirme oranının 1:1'den 3:1'e artmasıyla, örneklerin yüzey alanı 841 m²/g'dan 1564 m²/g'a arttığı, toplam gözenek hacminin ise 0,483 cm³/g'dan 0,965 cm³/g'dan yükseldiği görülmüştür. ZnCl₂ emdirme oranında ki artma selülozik kabak çekirdeği kabuğunun yapısını bozarak karbon iskeletinin kömürleşmesine ve yapıyı aromatik yapıya dönüştürerek gözeneklerin oluşmasına neden olmaktadır. Emdirme oranının artması yeni gözeneklerin oluşmasını dolayısıyla mikro gözenek hacminin artmasını sağlayarak toplam yüzey alanını arttırmıştır. Emdirme oranının 4'e çıkartılması ile aktif karbonun yüzey alanının, mikro gözenek hacminin ve toplam gözenek hacminin azaldığı

görülmüştür. Bunun nedeni aktif karbonun gözenek duvarlarının yapısının bozulması olabilir.

Aynı emdirme oranında (3:1) 400 °C’de yüzey alanı 1148 m²/g, mikro gözenek hacmi ise 0,408 cm³/g olarak elde edilirken sıcaklığın 500 °C’ye artırılmasıyla yüzey alanı 1564 m²/g’a, mikro gözenek hacmi ise 0,526 cm³/g’a yükselmiştir. Düşük sıcaklıklarda karbonizasyon ajanının gözeneklere daha iyi nüfuz edememesinden ve aktivasyonun tam olarak gerçekleşmemesinden dolayı BET yüzey alanının daha düşük çıktığı düşünülmektedir. Sıcaklığın 500 °C’den 600 °C’ye artırılmasıyla BET yüzey alanının azaldığı görülmüştür. Çizelge 7.5’te farklı ham maddelerden fosforik asit ve çinko klorür kullanılarak elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri verilmiştir.

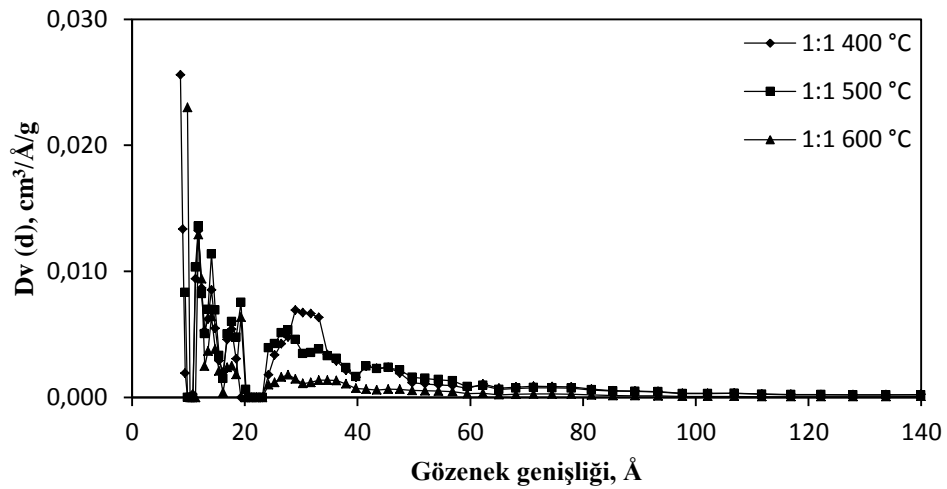
Çizelge 7.5. H₃PO₄ ve ZnCl₂ ile üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri

Ham Madde	Kim. Mad.	Kim. Mad. Der.	Kar. Sıc. (°C)	Kar. Sür. (h)	Kar. Atm.	S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{mezo} (cm ³ /g)	V _{Top} (cm ³ /g)	Kaynak
Pamuk sapı	ZnCl ₂	50%	900	-	CO ₂	2053	-			Bolgaz, 2008
Kahve atığı	H ₃ PO ₄	1:2	450	1	N ₂	1110	-			Ma, 2013
Greyfurt kabuğu	H ₃ PO ₄	2:3	450	1	N ₂	1380	-			Ma, 2013
Zeytin ağacı	H ₃ PO ₄	1:3,5	550	1	N ₂	904	0,328	0,870	1,198	Idriss, 2011
Üzüm çekirdeği	H ₃ PO ₄	3:1	500	2	N ₂	1139	0,49	0,240	0,730	Bahri,2012
Mısır	H ₃ PO ₄	1:1	500	2	N ₂	1273	0,101	0,799	0,900	Njoku, 2011
Tane sorgum	H ₃ PO ₄	1:1	600	0,2	N ₂	528	0,51	0,490	1,000	Diao, 2002
Atık kayısı	ZnCl ₂	1:1	500	1	N ₂	1060	0,15	0,640	0,790	Önal, 2006
Pamuk sapı	H ₃ PO ₄	3:2	500	1	N ₂	1570	0,601	0,303	0,904	Li, 2010
Kozalak	H ₃ PO ₄	1:3	500	1	N ₂	1094,1	0,395	0,701	1,096	Momcilovic
Posidonia oceanica	ZnCl ₂	1:4,5	500	2	N ₂	1483,3	0,494	0,456	1,022	Dural, 2011
Polygonum orientale	H ₃ PO ₄	1:2,4	400	1	N ₂	1398	0,269		1,538	Wang, 2010
Kabak çekirdeği kabuğu	H ₃ PO ₄	2:1	500	1	N ₂	1421	0,481	0,426	0,908	Bu çalışma
Kabak çekirdeği kabuğu	ZnCl ₂	3:1	500	1	N ₂	1564	0,526	0,439	0,965	Bu çalışma

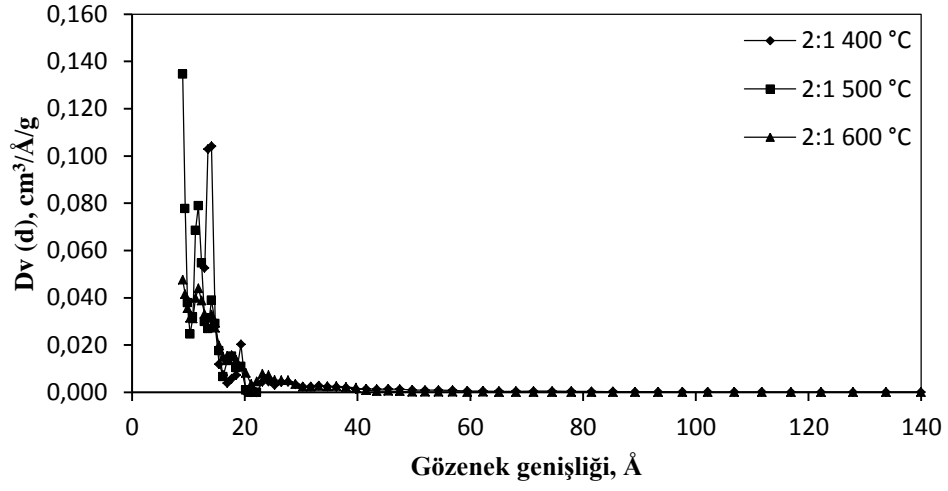
Çizelge 7.5 incelendiğinde farklı ham amddelerden kimyasal aktivasyon sonucu üretilen aktif karbonlarda optimum sıcaklığın 400-600 °C'de olduğu söylenebilir. Bu çalışma kapsamında kabak çekirdeği kabuğundan üretilen aktif karbonların BET yüzey alanının pamuk sapı dışındaki ham maddelerden üretilen aktif karbonların yüzey alanlarından azda olsa yükek olduğu görülmektedir.

7.4.3. Gözenek boyut dağılımı

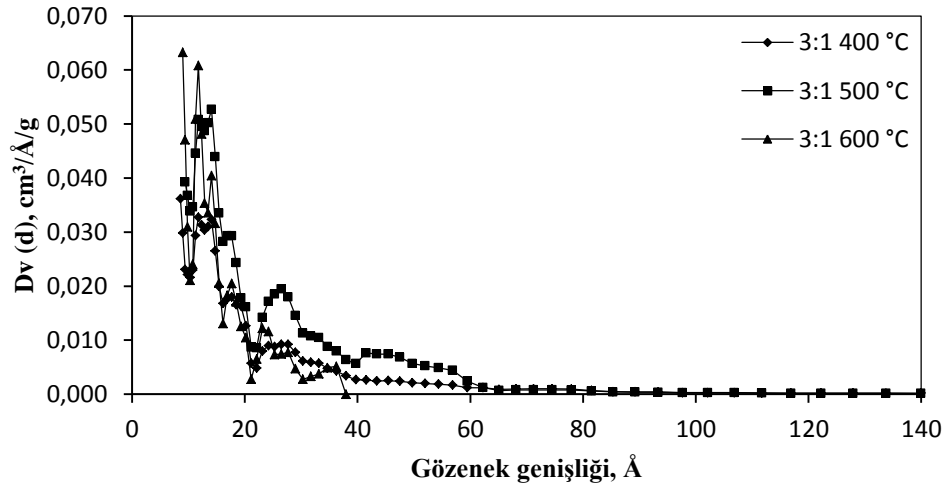
ZnCl₂ kullanılarak elde edilen aktif karbonların DFT yöntemi ile hesaplanan gözenek boyut dağılımları Şekil 7.12-15'te verilmiştir



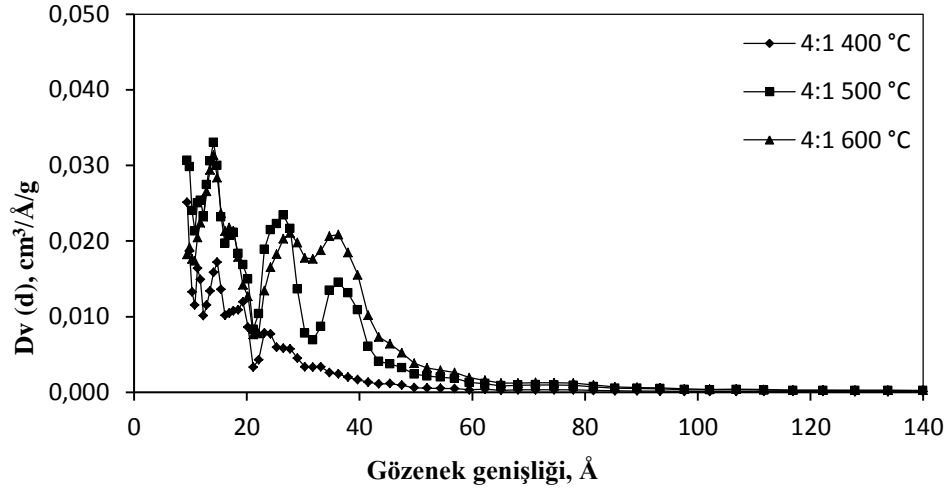
Şekil 7.12. 1:1 emdirme oranında ZnCl₂ ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı



Şekil 7.13. 2:1 emdirme oranında ZnCl₂ ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı



Şekil 7.14. 3:1 emdirme oranında ZnCl₂ ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı



Şekil 7.15. 4:1 emdirme oranında $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı

$ZnCl_2$ aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları incelendiğinde, tüm karbonların 10-80 Å arasında pikler verdiği görülmektedir. IUPAC sınıflandırmasına göre mikro ve mezo gözeneklere sahip oldukları söylenebilir. Emdirme oranı 1:1, 3:1 ve 4:1 olan aktif karbonların mikro ve mezo gözenekler içerdiği, emdirme oranı 2:1 olan aktif karbonların ise tüm sıcaklıklarda daha çok mikro gözeneklerden ve çok az mezo gözeneklerden oluştuğu görülmektedir. Aynı emdirme oranında sıcaklığın etkisi incelendiğinde, tüm sıcaklıklarda benzer piklerin olduğu görülmektedir.

7.5. Aktif Karbonların Elementel Analiz Sonuçları

Ham kabak çekirdeği kabuğunun ve farklı sıcaklıklarda ve kimyasallar ile elde edilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları Çizelge 7.6 'da verilmektedir.

Çizelge 7.6. Ham maddenin ve elde edilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları

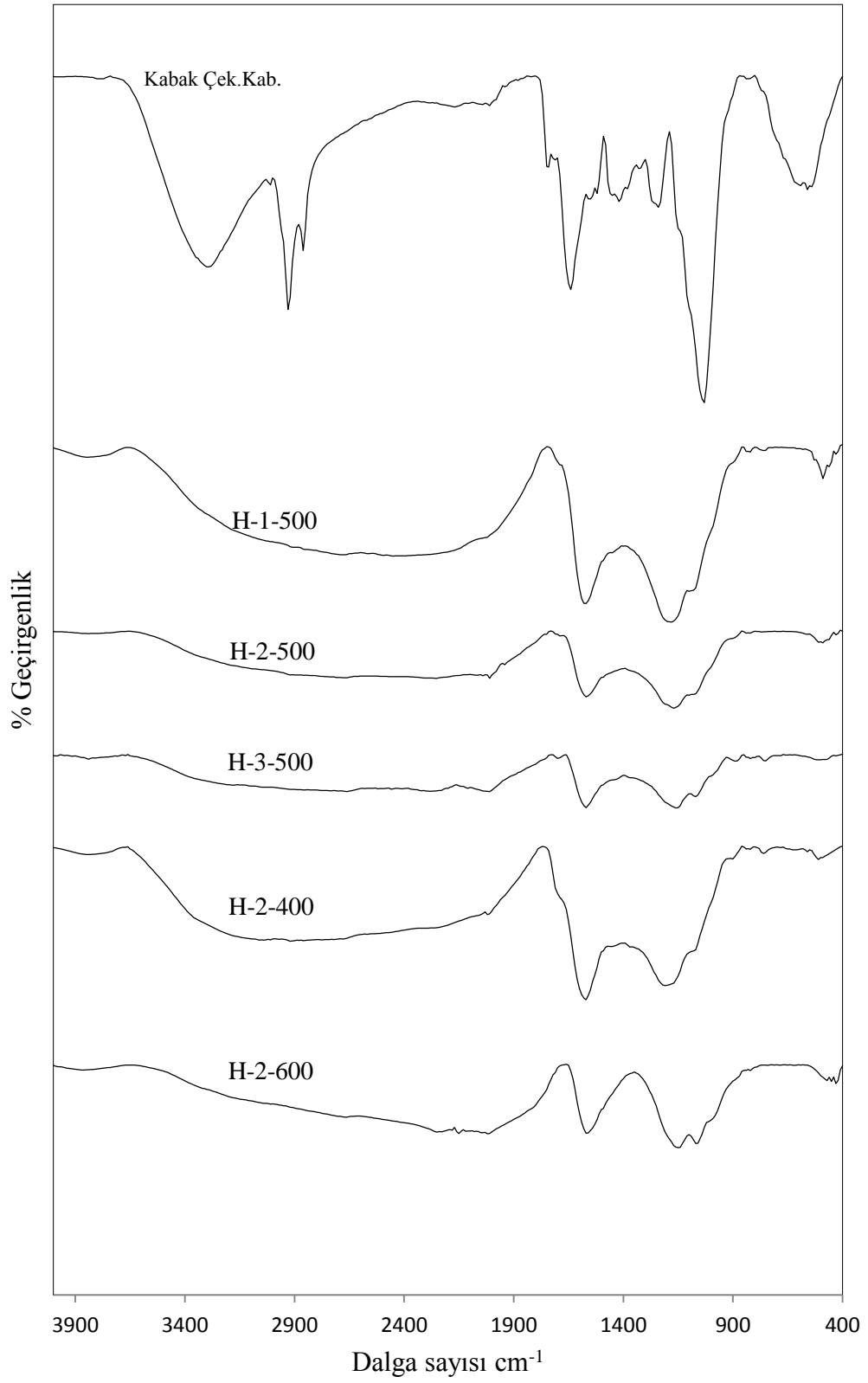
Numune bilgileri	% C	% H	% N	% O	% S
Kabak Çekirdeği Kabuğu	48,79	7,52	3,97	38,79	0,93
H-1-500	60,64	2,76	2,51	34,09	-
H-2-400	60,86	3,07	2,78	33,29	-
H-2-500	66,10	2,62	2,05	29,23	-
H-2-600	64,38	3,15	2,26	30,21	-
H-3-500	72,38	3,26	1,52	22,84	-
Zn-1-500	54,97	2,84	3,38	38,81	-
Zn-2-500	68,69	3,76	2,75	24,8	-
Zn-3-400	68,86	3,87	2,85	24,42	-
Zn-3-500	75,71	3,07	2,70	18,52	-
Zn-3-600	76,45	2,82	2,71	18,02	-
Zn-4-500	71,61	2,61	2,64	23,14	-

Elde edilen aktif karbonların C miktarları incelendiğinde bütün aktif karbonlarda ham örneğine kıyasla bir artış gözlenmektedir. Aynı sıcaklıkta fosforik asit emdirme oranlarının karbon miktarı üzerine etkisi incelendiğinde emdirme oranının artmasıyla C miktarının % 60,64'ten % 72,38'e yükseldiği görülmüştür. Emdirme oranları sabit tutularak sıcaklığın etkisi incelendiğinde, en yüksek karbon miktarına % 66,10 ile H-2-500 örneğinde ulaşılmıştır.

Aynı sıcaklıkta $ZnCl_2$ emdirme oranlarının karbon miktarı üzerine etkisi incelendiğinde emdirme oranının artmasıyla C miktarının % 54,97'den % 75,71'e yükseldiği görülmüştür. Emdirme oranları sabit tutularak sıcaklığın etkisi incelendiğinde, sıcaklık artışı ile karbon içeriğinin arttığı ve en yüksek değere 76,45 ile Zn-3-600 de ulaşıldığı gözlenmiştir.

7.6. FTIR Analiz Sonuçları

Şekil 7.16 'da ham maddenin, 500 °C'de ve farklı emdirme oranlarında ve 2:1 emdirme oranında farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların FTIR görüntüsü verilmiştir.

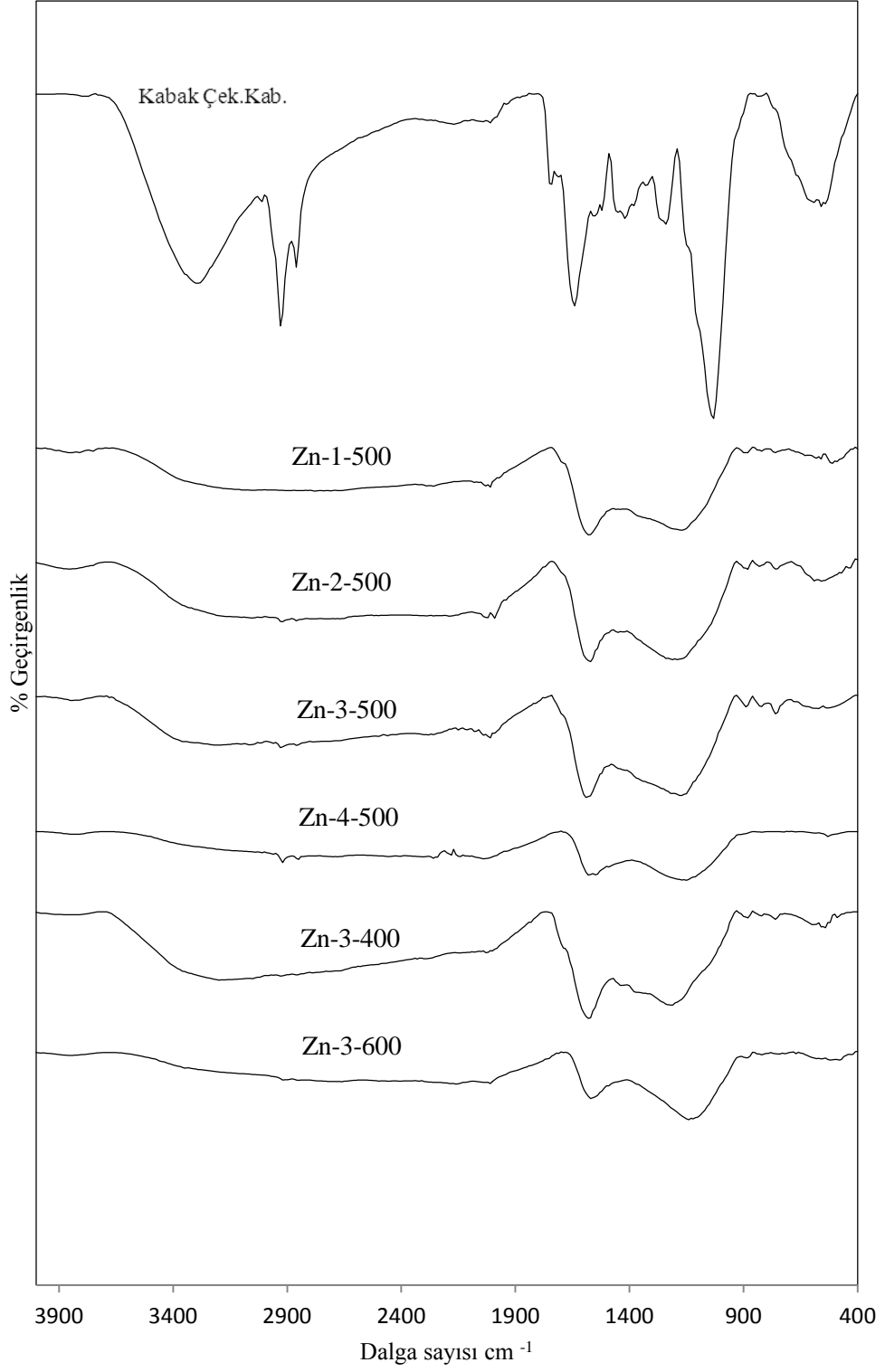


Şekil 7.16. H₃PO₄ ile üretilen aktif karbonların ve ham maddenin FTIR görüntüleri

Ham maddenin FTIR görüntüsü incelendiğinde 3300-3400 cm^{-1} 'de görülen geniş ve yaygın -OH gerilim bandı alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını; 2930-2860 cm^{-1} 'de görülen C-H gerilim bandları alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 1740-1550 arasında görülen keskin pik aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Kabak çekirdeği kabuğu bileşimindeki lignin aromatik yapıları oluşturur ve spektrumda 1040 cm^{-1} civarında bulunan oldukça şiddetli C-O titreşim piki ligninin varlığını desteklemektedir. Ayrıca 790-450 cm^{-1} aralığında görülen düzlem dışı C-H bükülme bandı ham madde yapısındaki aromatik yapıların varlığını göstermektedir.

Farklı emdirme oranlarında H_3PO_4 kullanılarak farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların FTIR spektrumları, ham maddenin FTIR spektrumu ile karşılaştırıldığında katı ürünlerin fonksiyonel gruplarının oldukça az olduğu görülmektedir. 3300-3400 cm^{-1} 'de görülen geniş ve yaygın -OH gerilim bandına katı ürünlerde rastlanmamıştır. Bunun nedeni H_3PO_4 'ün dehidrasyona ve asetik asit, metanol gibi uçucu kimyasal maddelerin serbest kalmasına neden olmasıdır. Ayrıca H_3PO_4 ham maddenin yapısında bulunan bir çok alifatik ve aromatik türlerin kırılmasına ve serbest kalmasına neden olmuştur. Karbonizasyon ile ham maddede bulunan oksijen uzaklaşır ve bunun sonucunda ham maddede bulunan aromatik yapılar kırılarak çapraz bağlı daha sağlam karbon ağırlıklı yapıya dönüşür. Tüm aktif karbon spektrumlarının birbirine benzer titreşim bantlarına sahip olduğu görülmektedir. Fosforik asit aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbonların spektrumlarında 1640-1010 cm^{-1} arasında pikler ortaya çıkmıştır. 1630-1500 cm^{-1} arasında bulunan C=C gerilim bandı aktif karbon yapısında bulunan aromatik yapılardan kaynaklanmaktadır. 1100 cm^{-1} 'deki eğimiyle 1200 cm^{-1} 'lerdeki kuvvetli pik fosforik asit bileşiklerinden kaynaklanıyor olabilir. Buna göre, 1070 cm^{-1} 'deki titreşim bandı P=O titreşiminden, C-O-P bağlarında bulunan C-O bağ titreşiminden ve P=OOH'dan kaynaklanmaktadır. Eğim P-O-P bağ titreşiminden kaynaklanabilir.

Farklı sıcaklıklarda ve farklı emdirme oranlarında ZnCl_2 kullanılarak üretilen aktif karbonların ve hem maddenin FTIR görüntüleri Şekil 7.17 'de verilmiştir.

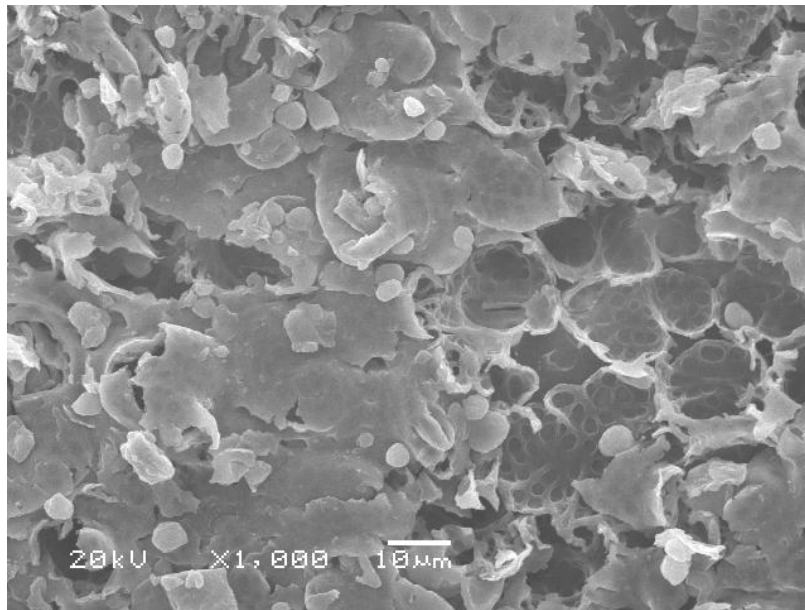


Şekil 7.17. ZnCl₂ ile üretilen aktif karbonların ve ham maddenin FTIR görüntüleri

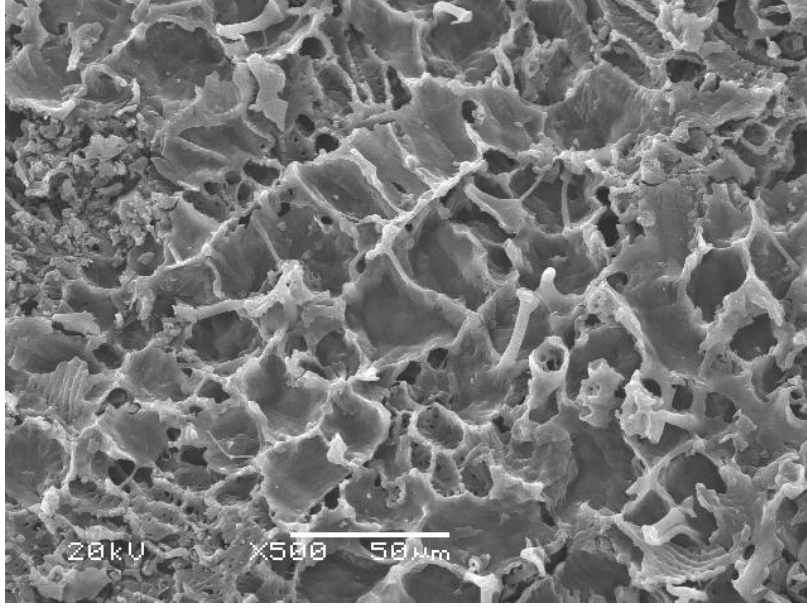
H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların görüntülerinde olduğu gibi $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların spektrumları ham maddenin spektrumunda oldukça farklıdır. Ham maddede bulunan yüzey fonksiyonel gruba ait olan birçok pikin katı ürünlerin görüntülerinde yok olduğu görülmektedir. Şekil 7.17'deki spektrumlar incelendiğinde 1620 cm^{-1} ve 1560 cm^{-1} 'lerdeki gerilmeler laktonik ve karboksilik gruplardan kaynaklanan C=O gerilmeleridir. 1200 cm^{-1} ve 900 cm^{-1} 'lerdeki titreşimler ise C-H bağlarından kaynaklanmaktadır.

7.7. SEM (Scanning Electron Microscope) Görüntüleri

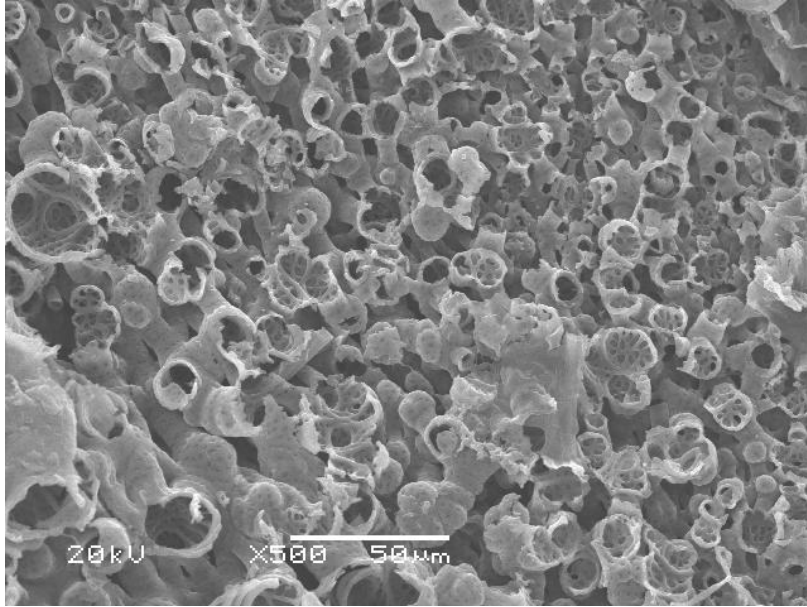
SEM fotoğrafları, yüzeyin fiziksel morfolojisi hakkında önemli bilgiler vermektedir. Ham materyale uygulanan kimyasal aktivasyon işlemi öncesi ve sonrası yüzeyde meydana gelen değişimler, oluşan mikro ve mezo gözenekler SEM fotoğraflarında görülebilmektedir. Kabak çekirdeği kabuğu ve farklı kimyasallardan, kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretilen aktif karbonlardan en yüksek yüzey alanlarına sahip aktif karbonların SEM görüntüleri Şekil 7.18-24' de verilmektedir.



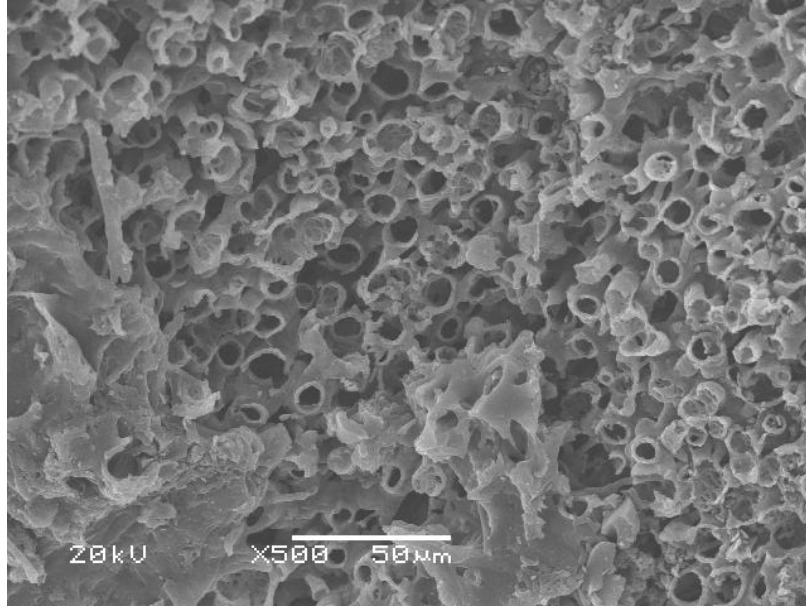
Şekil 7.18. Kabak çekirdeği kabuğu SEM görüntüsü



Şekil 7.19. H₃PO₄ ile aktive edilen aktif karbon SEM görüntüsü (H-2-400)



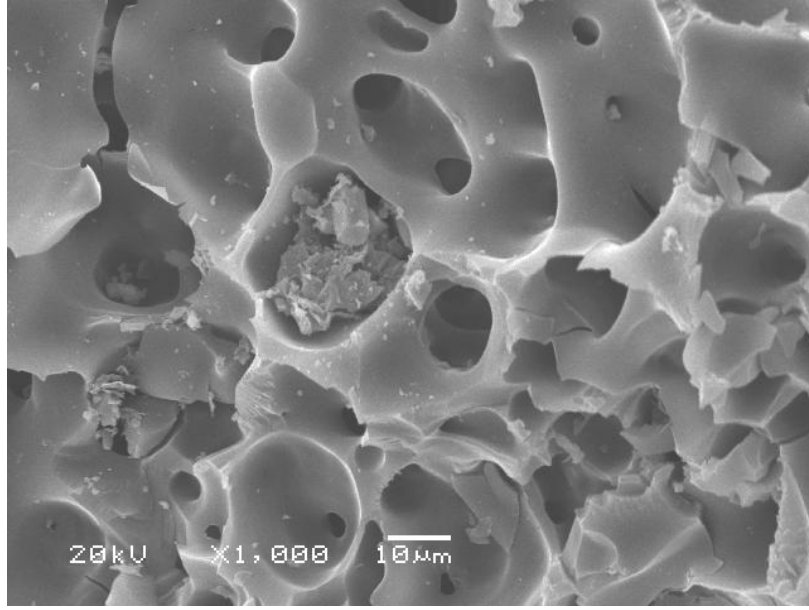
Şekil 7.20. H₃PO₄ ile aktive edilen aktif karbon SEM görüntüsü (H-2-500)



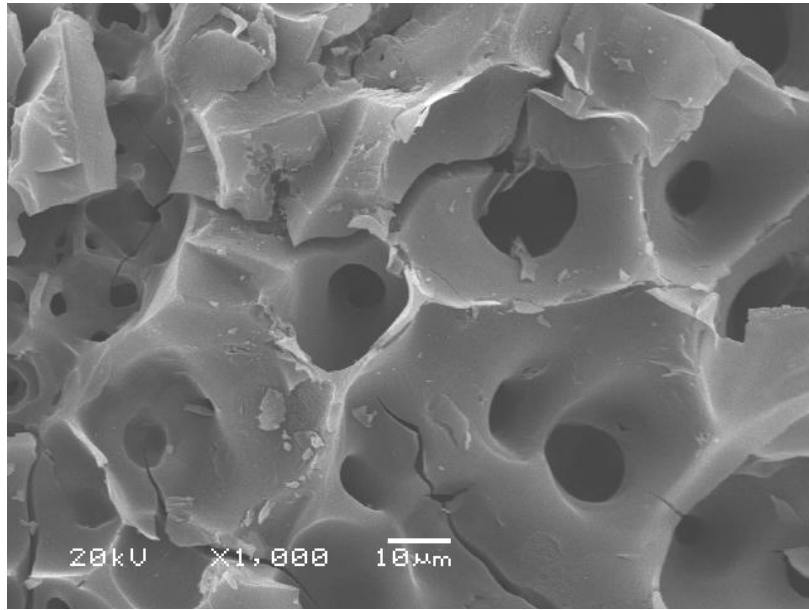
Şekil 7.21. H₃PO₄ ile aktive edilen aktif karbon SEM görüntüsü (H-2-600)

Kabak çekirdeği kabuğunun SEM görüntüleri incelendiğinde oldukça düz gözeneksiz ve parçalı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Yüzey alanının oldukça düşük değerlerde (7,96 m²/g) olması bu yapıyı desteklemektedir. Kimyasal aktivasyon sonucu üretilen aktif karbonların SEM fotoğrafları incelendiğinde ise ham maddeden farklı yapıda oldukları görülmektedir. Aktive edilmiş karbonların dış yüzeylerinin girintili ve çıkıntılı bir yapıya sahip olduğu ve birçok oyukların oluştuğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan karbonizasyon işlemi, hammaddenin lifli yapısının bozulmasına neden olmaktadır. Bu bozunma sırasında lifli yapıda bulunan uçucu maddelerin uzaklaşmasıyla gözenekler açılmaktadır. Bunun dışında karbonizasyondan sonra yapılan yıkama işlemi ile kimyasalların uzaklaştırılması sağlanmakta ve bu girintili çıkıntılı yüzeylerin oluşmasına katkıda bulunmaktadır.

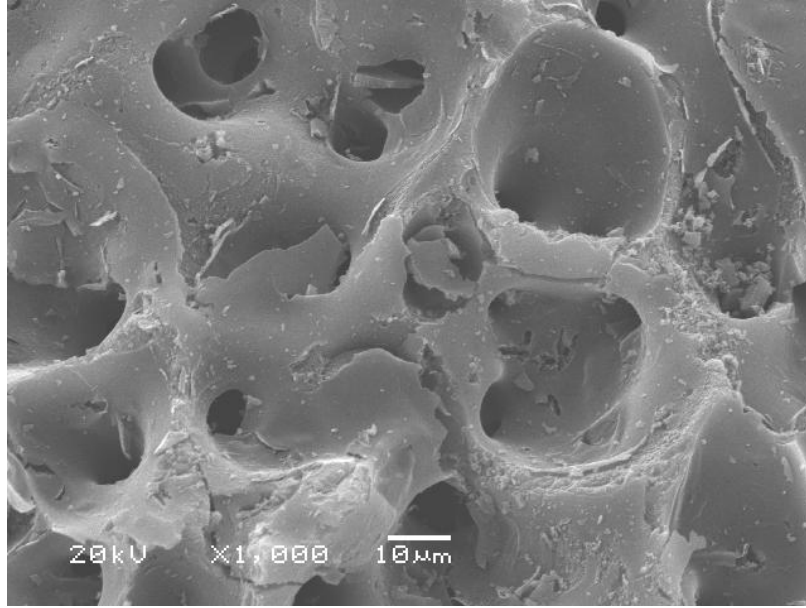
H₃PO₄ kimyasal aktivasyonu sonucu üretilen aktif karbonun yapısının oldukça fazla gözeneye sahip olduğu görülmektedir. H₃PO₄'ün ham maddenin yapısı bozarak gözenekliliği arttırdığı açıkça görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların gözenekliliğinin sıcaklık artışıyla arttığı söylenebilir. BET analizleri de bu durumu desteklemektedir.



Şekil 7.22. ZnCl₂ ile üretilen aktif karbon SEM görüntüsü (Zn-3-400)



Şekil 7.23. ZnCl₂ ile üretilen aktif karbon SEM görüntüsü (Zn-3-500)



Şekil 7.24. ZnCl₂ ile üretilen aktif karbon SEM görüntüsü (Zn-3-600)

ZnCl₂ kullanılarak üretilen aktif karbonun SEM fotoğrafları incelendiğinde H₃PO₄ ile üretilen aktif karbondan daha farklı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. ZnCl₂ ile üretilen aktif karbonların daha fazla oyuk içerdiği gözlenmektedir. ZnCl₂ ve H₃PO₄ aktivasyon yöntemleri ile elde edilen aktif karbonların SEM fotoğraflarında oluşan boşlukların, karbonizasyon sırasında ZnCl₂ ve H₃PO₄'ün buharlaşmasından sonra oluştuğu düşünülmektedir.

8. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARINDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde sulu çözeltiden metilen mavisi ve kurşun giderimine ait adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar verilmiştir.

8.1. H₃PO₄ Aktivasyonu İle Üretilen Aktif Karbonun Çözeltiden Metilen Mavisi Adsorpsiyon Çalışmaları

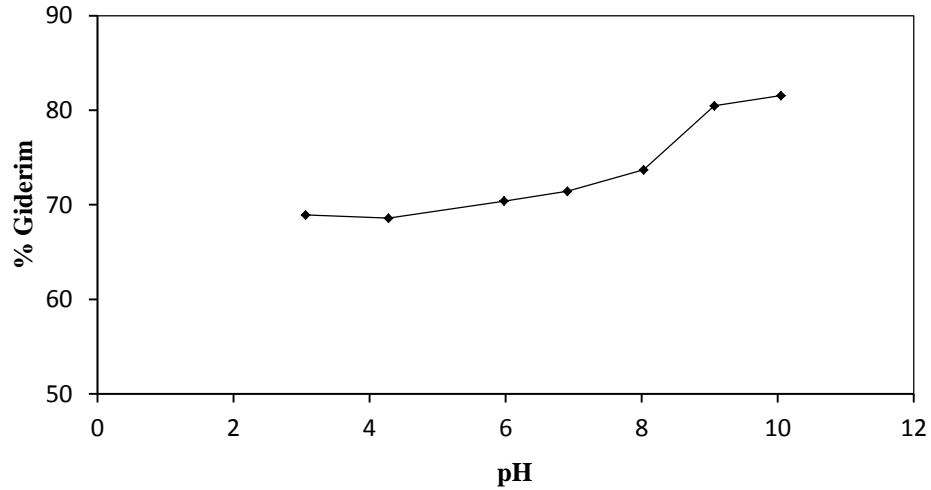
H₃PO₄ aktivasyonu ile üretilen örnekler içerisinde H-2-500 kodlu aktif karbon en yüksek yüzey alanına sahip olduğu için çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasını incelemek için çözeltinin başlangıç pH'ı, karıştırma süresi, sıcaklığın etkisi ve adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi çalışılmıştır.

8.1.1. Çözeltinin başlangıç pH'ının çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine etkisi

Bitkisel materyallerden elde edilen aktif karbonlar, fonksiyonel grup olarak genelde, karboksilik asit, fenolik asit, laktonik asit grupları ihtiva ederler. Bu gruplar aktif karbonun uç kısımlarında bulunur ve fonksiyonel grupların aktif karbonun yapısındaki miktarı, aktif karbonun asidikliğinin veya bazikliğinin göstergesidir. Aktif karbonların adsorpsiyonuna pH'nın etkisi, aktif karbonun yüzeyindeki asidik veya bazik bileşenlerin iyonizasyon derecesini yöneten parametrelerden biridir (Türkyılmaz, 2011).

Kabak çekirdeği kabuğundan H₃PO₄ kullanılarak üretilen aktif karbon üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu, 250 mg/L başlangıç konsantrasyonu ile 3-10 aralığında çözeltinin başlangıç pH'larında incelenmiştir. Metilen mavisi çözeltisinin pH

ayarlamasında 0,05 M HCl ve 0,05 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. pH'ın metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi Şekil 8.1'de verilmiştir.



Şekil 8.1. Çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine çözeltinin başlangıç pH'ının etkisi

Şekil 8.1 incelendiğinde metilen mavisi çözeltisinin başlangıç pH'ının 3-10 arasında artmasıyla adsorpsiyonun arttığı görülmektedir. Çözelti pH'sı adsorpsiyon prosesinde önemli bir etkiye sahiptir. Çözelti pH'sındaki değişim adsorbat moleküllerinin yapısal olarak değişimine neden olmaktadır. Elektrostatik etkileşimler ve dispersiyon kuvvetleri adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimi sağlayan temel iki kuvvettir. Elektrostatik etkileşimler adsorban yüzeyindeki aktif merkezler ile adsorplanacak madde arasındaki birleşmeyi sağlamaktadır (Özdemir, 2008).

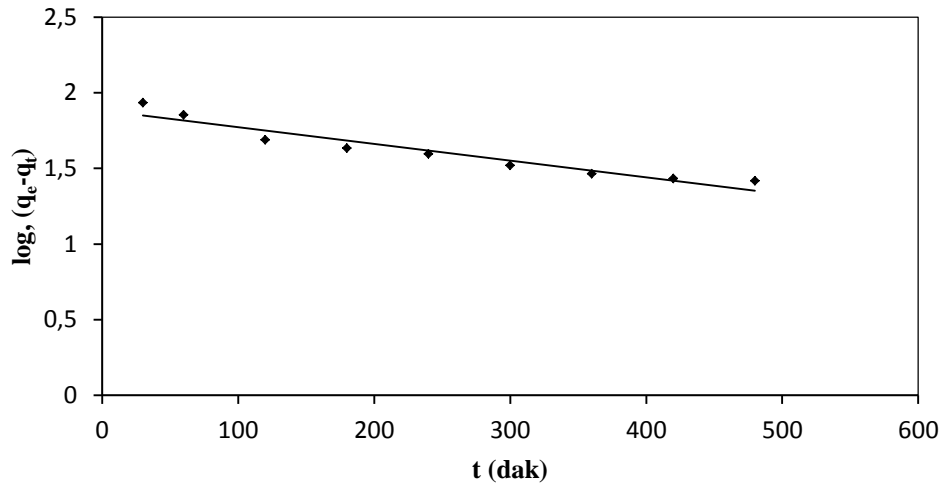
Çözeltinin pH'sının artması çözeltideki hidroksil iyonlarının sayısı arttıracak ve aktif karbon yüzeyi daha negatif hale gelecektir. Bunun sonucunda katyonik metilen mavisinin aktif karbonun yüzeyi arasındaki elektrostatik çekimi daha fazla meydana geleceğinden metilen mavisi gideriminin artacağı söylenebilir (Türkyılmaz,2011). Ancak bu artışın fazla olmamasından dolayı diğer parametreler orijinal pH'da (4,28) çalışılmıştır.

8.1.2 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini belirlemek amacıyla sözde I. Mertebeden ve sözde II. mertebeden kinetik modelleri uygulanmıştır.

8.1.2.1. Sözde I. mertebeden hız ifadesi

H_3PO_4 'ün aktif karbona adsorpsiyonunda, birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitleri Eşitlik 4.17 gereğince $\log(q_e - q_t)$ 'ye karşı zaman değerlerinin grafiğinden (Şekil 8.2) elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır. Elde edilen k_1 değerleri Çizelge 8.1'de verilmiştir. Aynı çizelgede elde edilen doğrunun korelasyon katsayısı ile birlikte, deneysel olarak bulunan ve grafiklerin çizilmesinde veri olarak kullanılan $q_{e,d}$ değerleri ile çizilen doğrunun kaymasından hesaplanan $q_{e,h}$ değeri de sunulmuştur.

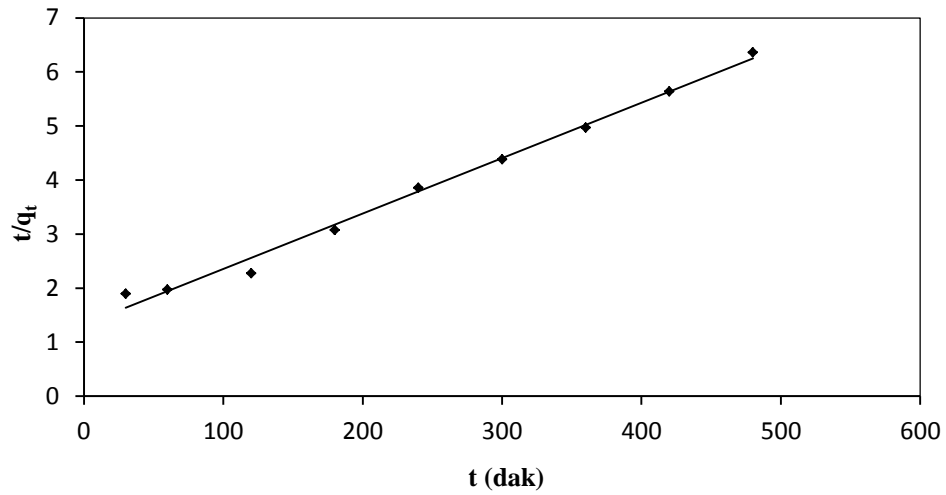


Şekil 8.2. Çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin sözde I. mertebeden kinetik modeli

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

8.1.2.2. Sözde II. mertebeden hız ifadesi

İkinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitini tayin etmek için, 4.18 eşitliğinden yararlanılarak, t/q_t 'ye karşı zaman değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 8.3). Elde edilen doğrunun denklemi, eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan hız sabiti k_2 ve $q_{e,h}$ değerleri Çizelge 8.1'de sunulmuştur.



Şekil 8.3. Çözümlenmiş metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin sözde II. mertebeden kinetik modeli.

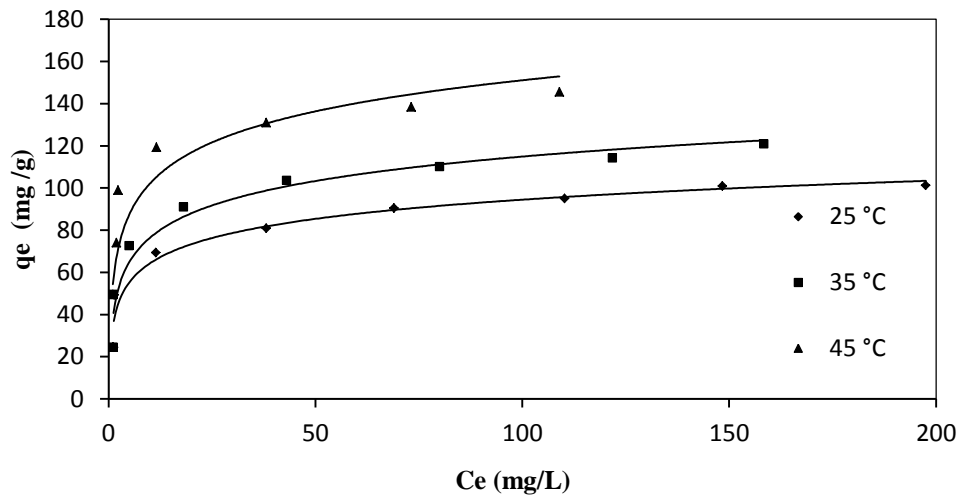
Çizelge 8.1'den görüldüğü gibi, sözde II. mertebeden kinetik model için çok yüksek korelasyon katsayısı elde edilmiştir. Aynı zamanda deneysel verilerden elde edilen $q_{e,d}$ değerleri ile teorik olarak bulunan $q_{e,h}$ değerleri birbirlerine sözde II. mertebeden kinetik modelde daha yakındır. Bu sonuçlara göre, kabak çekirdeği kabuğundan H_3PO_4 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon ile çözümlenmiş metilen mavisi adsorpsiyonunun ikinci mertebeden bir adsorpsiyon süreci olduğu söylenebilir.

Çizelge 8.1. Çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri

Sözde I. Mertebe Kinetik Modeli			
$q_{e,h}$ (mg/g)	$q_{e,d}$ (mg/g)	k_1 (dk ⁻¹)	R^2
76,47	101,55	0,0025	0,9218
Sözde II. Mertebe Kinetik Modeli			
$q_{e,h}$ (mg/g)	$q_{e,d}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.dk)	R^2
97,08	101,55	$8,00 \cdot 10^{-5}$	0,9917

8.1.3. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi

Sıcaklığın birim adsorban başına adsorplanan kirletici miktarı üzerine etkisi seçilen 3 farklı sıcaklık değeri (25, 35 ve 45 °C) için incelenmiştir. Başlangıç metilen mavisi derişiminin 50-400 mg/L arasında değiştirilmesi ile elde edilen sonuçlar Şekil 8.4'te verilmiştir.



Şekil 8.4. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Şekilden anlaşılacağı üzere sıcaklığın artmasıyla (25 °C'den 45 °C'ye) üretilen aktif karbon örnekleri yüzeyinde metilen mavisinin adsorplanmış miktarının önemli bir şekilde arttığı bulunmuştur. Başlangıç metilen mavisi derişiminin artmasıyla itici gücün (ΔC) artması sebebiyle adsorpsiyon miktarı da artmıştır. Sıcaklıkla doğru orantılı olarak, dengede birim adsorban miktarı başına adsorplanan metilen mavisi miktarının artış gösterdiği belirlenmiştir.

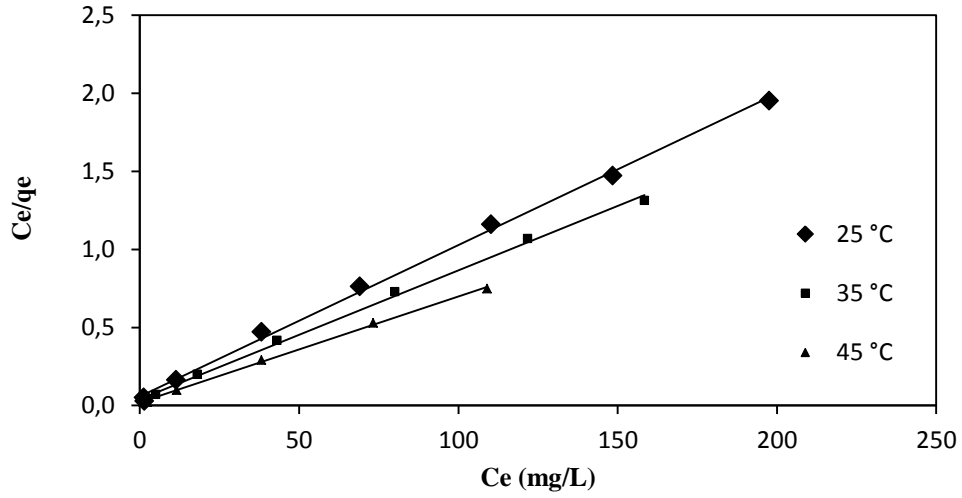
8.1.4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermi

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

8.1.4.1. Langmuir izotermi

Langmuir adsorpsiyon modeline göre, adsorplanan moleküller adsorban yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluştururlar. Üç farklı sıcaklık değerinde, Eşitlik 4.12'den $1/C_e$ değerlerine karşı $1/q_e$ değerleri grafiğe geçirilirse eğrinin eğim ve kayması bize Langmuir sabitlerini verir. Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 8.5'deki gibi elde edilmiştir. Çizilen doğruların eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan q_m ve b adsorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 8.2'de sunulmuştur.

Adsorpsiyon kapasitesi (q_m), sıcaklıkla artmış ve en yüksek değer 45°C'de 147,05 mg/g olarak elde edilmiştir. Metilen mavisinin aktif karbona ilgisinin bir ölçütü olan b sabiti, yüksek korelasyon katsayıları, adsorpsiyon işleminin Langmuir modeline uygunluğunun yüksek olduğunu işaret etmektedir. Ayrıca adsorpsiyon kuvvetleri de sıcaklık artışıyla artmıştır.



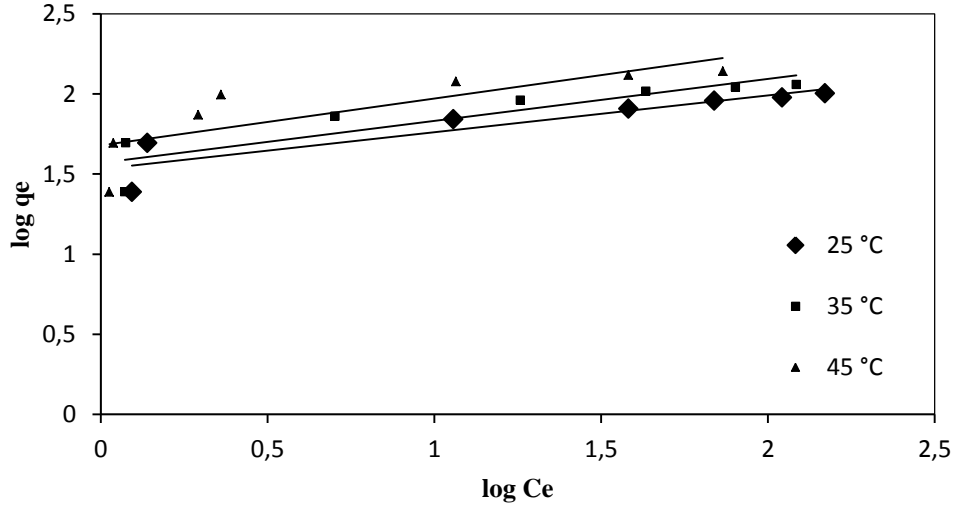
Şekil 8.5. Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi

Ayrıca Çizelge 8.2’de verilen adsorpsiyon sabiti, b değerleri kullanılarak Eşitlik 4.13’e göre boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 8.2’de verilmiştir. R_L değeri ile Langmuir izoterminin önemli özellikleri açıklanabilir. Bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Çeşmeli, 2011). Sonuçlar incelendiğinde tüm sıcaklıklarda R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında kaldığı görülmektedir. Çizelge 4.2’e göre bu durum adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir.

8.1.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Eşitlik 4.15 ile ifade edilen Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli heterojen yüzey enerjileri için özel bir durum ifade eder. Freundlich modeli de Langmuir modeli gibi tek tabakalı adsorpsiyonu tanımlamasına karşın Freundlich modeli daha gerçekçidir. Üç farklı sıcaklık değerinde Eşitlik 4.15’den $\log C_e$ ’ye karşı $\log q_e$ değerleri grafiğe geçirilerek eğrinin eğim ve kaymasından adsorpsiyon kapasitesini gösteren K_F ve adsorpsiyon şiddetini gösteren n değerleri bulunmuştur. 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarında elde edilen Freundlich izotermi Şekil 8.6’da verilmiştir. Çizilen

doğruların ordinatı kesme noktasından hesaplanan K_F ve eğiminden hesaplanan n adsorpsiyon sabitleri ile korelasyon katsayıları Çizelge 8.2’de sunulmuştur.



Şekil 8.6. Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri.

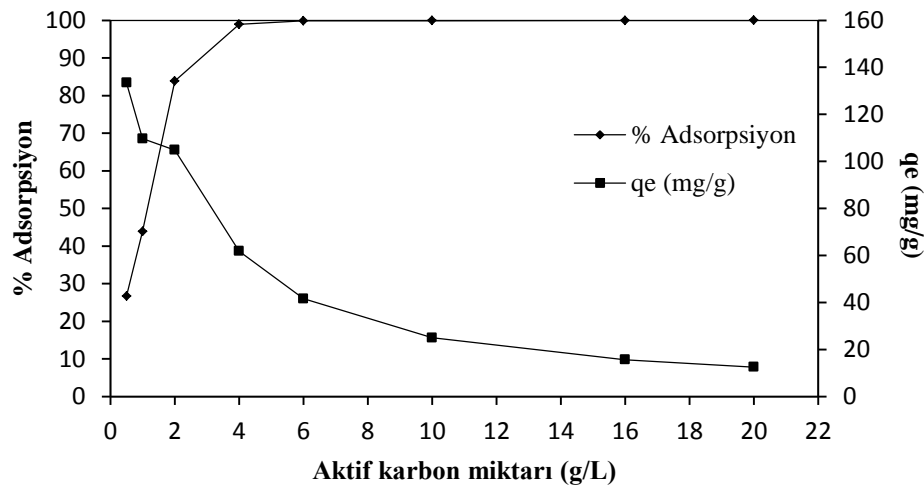
Adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü ifade eden K_F değerleri incelendiğinde en yüksek K_F değerinin 45 °C’de elde edildiği görülmüştür. Adsorpsiyon şiddetinin göstergesi olan n değerleri ise tüm sıcaklık değerleri için 1’den büyük olup, geniş bir derişim aralığında iyi bir adsorpsiyonu ifade etmektedir. Çizelge 8.2’den, aktif karbona çözültiden metilen mavisi adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon modeline Langmuir modelinden daha az uyum sağlamış olduğu ve Freundlich modeli için daha düşük korelasyon katsayıları elde edildiği görülmektedir. Freundlich adsorpsiyon izoterm modelinin uygunluğu aktif karbon yüzeyinin heterojen yüzey enerjilerine sahip olduğunun bir göstergesidir (Erkut,2008).

Çizelge 8.2. Hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Langmuir sabitleri				
Sıcaklık (°C)	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	R_L
25	103,09	0,16	0,9978	0,04
35	120,48	0,20	0,9978	0,03
45	147,05	0,33	0,9983	0,02
Freundlich adsorpsiyon sabitleri				
Sıcaklık (°C)	K_F (mg/g)	n	R^2	
25	33,98	4,35	0,8265	
35	37,21	3,83	0,8019	
45	47,84	3,43	0,6467	

8.1.5. Adsorban miktarının çözültiden metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine etkisi

Çözültiden metilen mavisi gideriminde adsorban miktarının etkisi başlangıç derişimi 250 mg/L olan 50 ml'lik metilen mavisi çözültülerinin 0,025-1 g arasında değişen miktarlarda aktif karbon ile 25 °C' de temas ettirilerek incelenmiştir. Şekil 8.7'de aktif karbona çözültiden metilen mavisi adsorpsiyonunda farklı adsorban derişimlerine karşı dengede birim adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarı ve dengede % adsorpsiyon miktarı gösterilmektedir.



Şekil 8.7. Adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan metilen mavisi derişimleri ve % adsorpsiyon miktarı.

Şekil 8.7'den görüldüğü gibi adsorban derişiminin 4 g/L değerine kadar artmasıyla birlikte % adsorpsiyon değerlerinin arttığı gözlenmektedir. Aktif karbon miktarının artması sonucu adsorpsiyon yüzey alanının ve aktif bölgelerinin artmasının % adsorpsiyonu arttırdığı söylenebilir (Mustafa oğlu, 2011). Adsorban derişimi daha fazla arttırıldığında % adsorpsiyon miktarının sabit kaldığı görülmüştür. Ancak adsorpsiyon yoğunluğu olarak da ifade edilen birim adsorban tarafından dengede adsorplanan metilen mavisi miktarlarının adsorban derişiminin artışına bağı olarak azaldığı görülmektedir.

8.1.6. Termodinamik parametreler

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen ve Çizelge 8.2'de verilen b değerlerinin, süreç entalpisini ve entropisini hesaplamak için doğal logaritmaları alınarak ve Eşitlik 4.26'ya göre $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunu eğiminden ΔH^0 (entalpi değişimi) ve kesişim noktasından da ΔS^0 (entropi değişimi) hesaplanmıştır.

ΔH^0 ve ΔS^0 'nin hesaplanmasının ardından Eşitlik 4.24 kullanılarak standart Gibbs serbest enerji değişimi değerleri de hesaplanmıştır ve tüm sonuçlar Çizelge 8.3'de verilmektedir.

Çizelge 8.3. Hesaplanan termodinamik parametreler

ΔG^0 (kJ/mol)			ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol.K)
298 K	308 K	318K		
-27,048	-28,908	-30,768	28,38	0,186

Çizelge 8.3'deki sonuçlara göre 25, 35 ve 45 °C için elde edilen Gibbs serbest enerjisi değerlerinin tümünün negatif olduğu görülmektedir. ΔG^0 'nin negatif olması ve sıcaklığın artmasıyla ΔG^0 'nin mutlak değerlerinin artması sürecin kendiliğinden

meydana geldiğini ve yüksek sıcaklıklarda uygulanabilirliğinin artacağını göstermektedir. Hesaplanan ΔH^0 değerinin pozitif olması da adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon etkinliğinin artacağını göstermektedir.

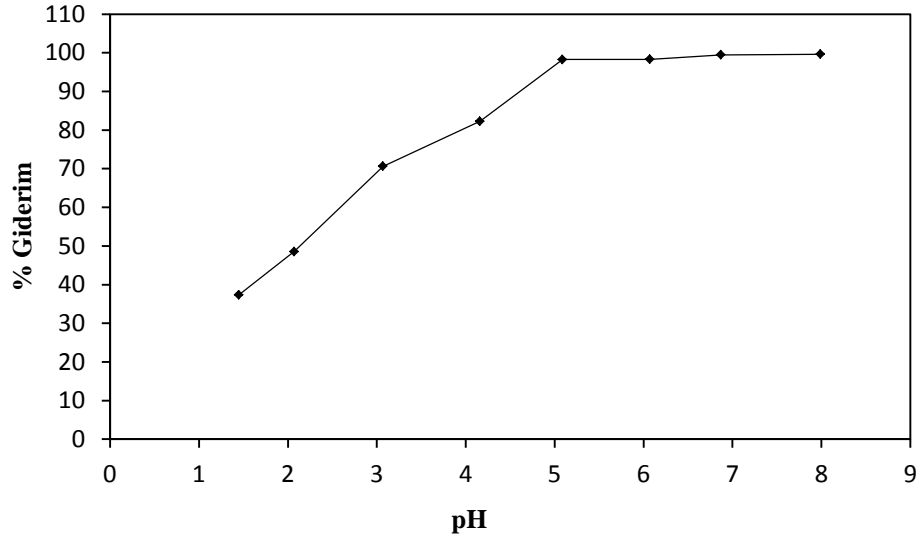
ΔS^0 değerlerinin pozitif olması adsorpsiyon süresince çözelti-adsorban arayüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Literatürde pozitif entropi değişiminin adsorbanın kirleticiyi adsorplama eğiliminin bir sonucu olduğu ve adsorpsiyon işlemi süresinde adsorbanla adsorplananın ara yüzeyinde bazı değişikliklerle adsorplanan ve adsorban arasındaki iltisak kaynaklandığı belirtilmiştir. Benzer sonuçlarla asit yeşili 25 boyasının palmye kabuğu külü üzerine adsorpsiyonunda karşılaşılmıştır (Thinakaran, N., 2008; Hameed, B.H., 2007).

8.2. H₃PO₄ Aktivasyonu İle Üretilen Aktif Karbonun Çözeltiden Pb⁺² Adsorpsiyon Çalışmaları

H₃PO₄ aktivasyonu ile üretilen örnekler içerisinde H-2-500 kodlu aktif karbon en yüksek yüzey alanına sahip olduğu için çözeltiden Pb⁺² adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasını incelemek için çözeltinin başlangıç pH'ı, karıştırma süresi, başlangıç kurşun derişimi ve sıcaklığın etkisi ile adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi parametreleri çalışılmıştır.

8.2.1. Çözeltinin başlangıç pH'ının çözeltiden Pb⁺² adsorpsiyonu üzerine etkisi

Aktif karbon adsorpsiyon çalışmalarında çeşitli pH değerlerinde çalışılarak çözeltinin başlangıç pH'ının çözeltiden Pb⁺² adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla Pb⁺² çözeltilerinin (100 mg/L) başlangıç pH değerleri 1-8 aralığında ayarlanmıştır. Pb⁺² çözeltisinin pH ayarlamasında 0,05 M HCl ve 0,05 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. pH'ın çözeltiden Pb⁺² adsorpsiyonuna etkisi Şekil 8.8.'de verilmiştir.



Şekil 8.8. Çözeltiden Pb^{+2} adsorpsiyonu üzerine çözeltinin başlangıç pH'ının etkisi

Şekil 8.8 incelendiğinde, başlangıçta düşük olan adsorpsiyon miktarının Pb^{+2} çözeltisinin başlangıç pH'ının artırılması ile arttığı görülmüştür. pH miktarı 3'den düşük olduğunda aktif karbon yüzeyinin pozitif bölgeleri artar. Buda aktif noktalar ile metal katyonu arasında itmeye sebep olur ve bundan dolayı düşük adsorpsiyon gerçekleşir. pH'ın 3-5 arasında artmasıyla yüzeyde bağlı bulunan H^+ iyonları aktif bölgelerden serbest kalır ve buda boş kalan bölgelerin daha fazla metal iyonunu adsorplamasına imkan sağlar. pH 4,16 olduğunda % giderimin %37'den %82'ye doğru arttığı görülmüştür. 5'den daha yüksek pH larda ise çökme başladığından % giderim %98 olarak belirlenmiştir. Patnukao ve arkadaşlarının (2008) okalıptüs kabuğundan fosforik asit aktivasyonu ile elde ettikleri aktif karbon ile yaptıkları çözeltiden Pb^{+2} adsorpsiyonu çalışmasında benzer sonuçlarla karşılaşmıştır.

pH değerinin 5 in üzerine çıkmasıyla çözültide bulunan Pb^{+2} katyonlarının adsorpsiyon miktarında % 16'lık ani bir artışın olduğu pH miktarının bu noktadan sonra artırılmasıyla adsorpsiyon miktarının fazla değişmediği neredeyse sabit kaldığı gözlenmiştir. pH değeri 5'den büyük olduğunda çözültide bulunan Pb^{+2} iyonları $Pb(OH)^+$ ve $Pb(OH)_2$ olarak çökelirler. Bu nedenle pH değerinin 5'den büyük olduğu durumda Pb^{+2} iyonlarının çözültiden uzaklaşmasının adsorpsiyon mekanizmasıyla

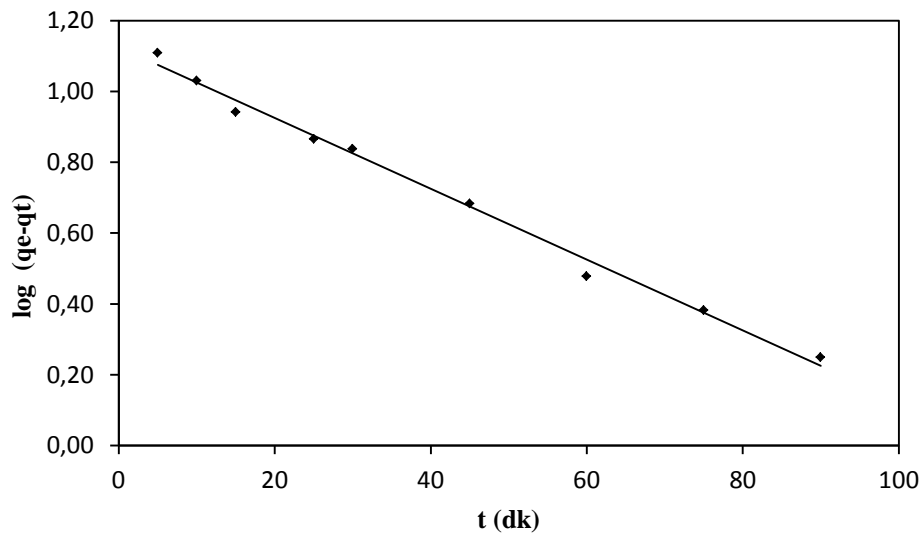
gerçekleştiği söylenemez. Momcilovic ve arkadaşları tarafından (2011) kozalakattan fosforik asit kullanarak kimyasal aktivasyon metodu ile ürettikleri aktif karbon üzerine çözültiden Pb^{+2} adsorpsiyonu çalışmasında benzer sonuçlarla karşılaşılmıştır. Çözeltinin orijinal pH'ında ise (3,5) % 80,94 giderim elde edilmiştir. Bu nedenle diğer parametreler orijinal pH'da çalışılmıştır.

8.2.2 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini belirlemek amacıyla sözde I. Mertebeden ve sözde II. mertebeden kinetik modelleri uygulanmıştır.

8.2.2.1. Sözde I. mertebeden hız ifadesi

Çözeltiden Pb^{+2} 'nin aktif karbona adsorpsiyonunda, birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitleri Eşitlik 4.17 gereğince hesaplanmıştır (Şekil 8.9). Elde edilen k_1 değerleri Çizelge 8.4'de verilmiştir. Aynı çizelgede elde edilen doğrunun korelasyon katsayısı ile birlikte, deneysel olarak bulunan ve grafiklerin çizilmesinde veri olarak kullanılan $q_{e,d}$ değerleri ile Şekil 8.9'da çizilen doğrunun kaymasından hesaplanan $q_{e,h}$ değeri de sunulmuştur.

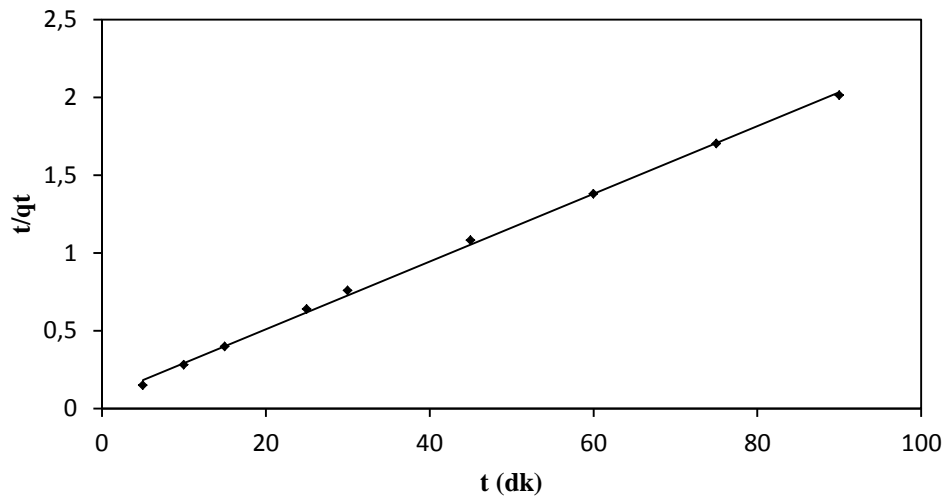


Şekil 8.9. Çözeltiden Pb^{+2} adsorpsiyonuna ilişkin sözde I. mertebeden kinetik modeli

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

8.2.2.2. Sözde II. mertebeden hız ifadesi

İkinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti, 4.18 eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Şekil 8.10'da elde edilen doğrunun denkleminde hesaplanan hız sabiti k_2 ve $q_{e,h}$ değerleri Çizelge 8.4'de sunulmuştur.



Şekil 8.10. Çözeltilerden Pb^{+2} adsorpsiyonuna ilişkin sözde II. mertebeden kinetik modeli.

Çizelge 8.4'den görüldüğü gibi, sözde II. mertebeden kinetik model için I. mertebeden daha yüksek korelasyon katsayısı elde edilmiştir. Aynı zamanda deneysel verilerden elde edilen $q_{e,d}$ değerleri ile teorik olarak bulunan $q_{e,h}$ değerleri birbirlerine sözde II. mertebeden kinetik modelde oldukça yakındır. Bu sonuçlara göre, kabak

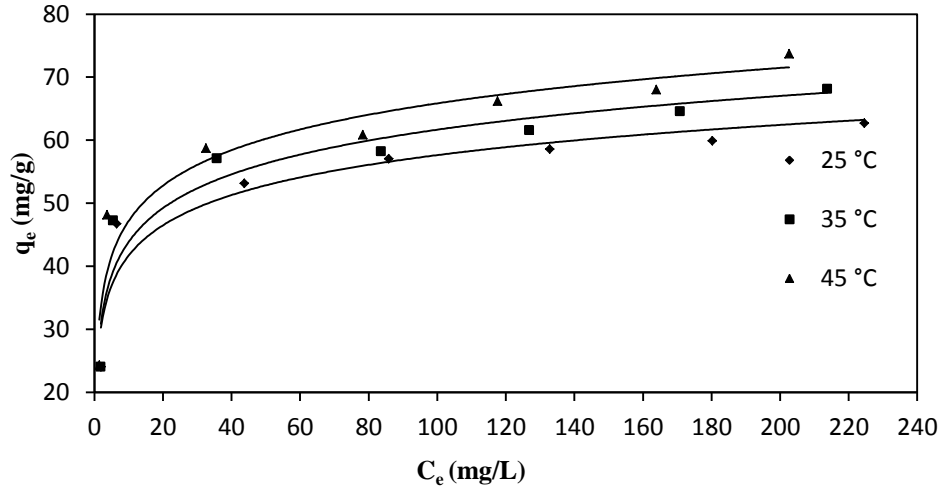
çekirdeği kabuğunun H_3PO_4 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon ile çözeltilen Pb^{+2} adsorpsiyonunun ikinci mertebeden bir adsorpsiyon süreci olduğu söylenebilir. Benzer sonuçlar ile Okoye ve arkadaşlarının (2010) kabak çekirdeği kabuğundan fosforik asit aktivasyonu ile ürettikleri aktif karbon ile yaptıkları çözeltilen Pb^{+2} adsorpsiyon çalışmasında karşılaşmıştır.

Çizelge 8.4. Çözeltilen Pb^{+2} adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri

Sözde I. Mertebe Kinetik Modeli			
$q_{e,h}$ (mg/g)	$q_{e,d}$ (mg/g)	k_1 (dk ⁻¹)	R^2
13,32	46,46	0,023	0,9925
Sözde II. Mertebe Kinetik Modeli			
$q_{e,h}$ (mg/g)	$q_{e,d}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.dk)	R^2
45,87	46,46	0,00637	0,9989

8.2.3. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi

Sıcaklığın birim adsorban başına adsorplanan Pb^{+2} miktarı üzerine etkisi seçilen 3 farklı sıcaklık değeri (25,35 ve 45 °C) için incelenmiştir. Çözeltinin başlangıç Pb^{+2} derişiminin 50-350 mg/L arasında değiştirilmesi ile elde edilen sonuçlar Şekil 8.11'de verilmiştir.



Şekil 8.11. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Çözeltinin başlangıç Pb^{+2} derişiminin artmasıyla itici güc (ΔC) artmıştır. Bu nedenle adsorpsiyon miktarı artmıştır. Sıcaklıkla doğru orantılı olarak dengede birim adsorban miktarı başına adsorplanan kurşun miktarının artış gösterdiği belirlenmiştir.

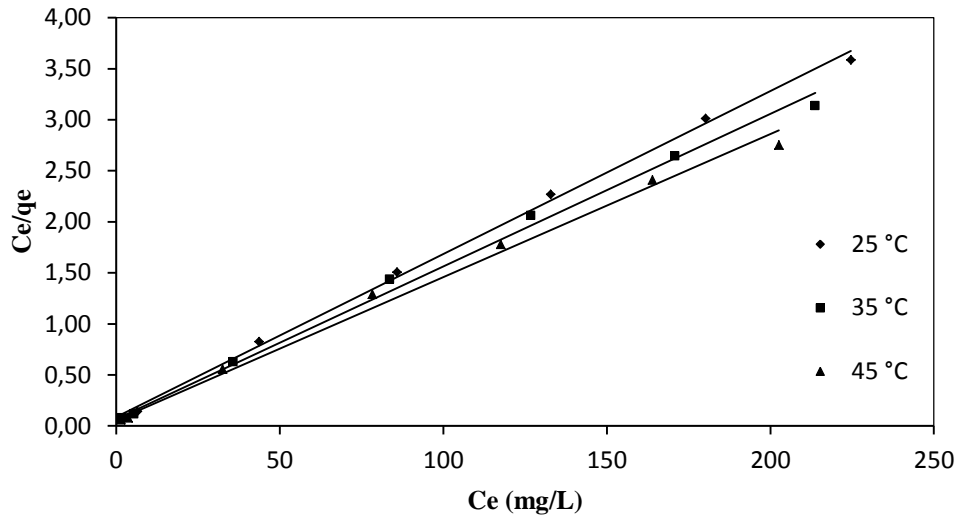
8.2.4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermi

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

8.2.4.1. Langmuir izotermi

Langmuir adsorpsiyon modeline göre, adsorplanan moleküller adsorban yüzeyinde doymun tek bir tabaka oluştururlar. Üç farklı sıcaklık değerinde, Eşitlik 4.12'den Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 8.12'deki gibi elde edilmiştir. Çizilen doğruların eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan q_m ve b adsorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 8.5'de sunulmuştur.

Adsorpsiyon kapasitesi (q_m), sıcaklıkla artmış ve en yüksek değer $45\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $70,42\text{ mg/g}$ olarak elde edilmiştir. Pb^{+2} 'nin aktif karbona ilgisinin bir ölçütü olan b sabiti için, yüksek korelasyon katsayıları, adsorpsiyon işleminin Langmuir modeline uygunluğunun yüksek olduğunu işaret etmektedir. Benzer sonuçlarla Wang ve arkadaşlarının (2010) yaptıkları fosforik asit aktivasyonu ile ürettikleri aktif karbon ile çözüldüden Pb^{+2} adsorpsiyonu çalışmalarında karşılaşmıştır.

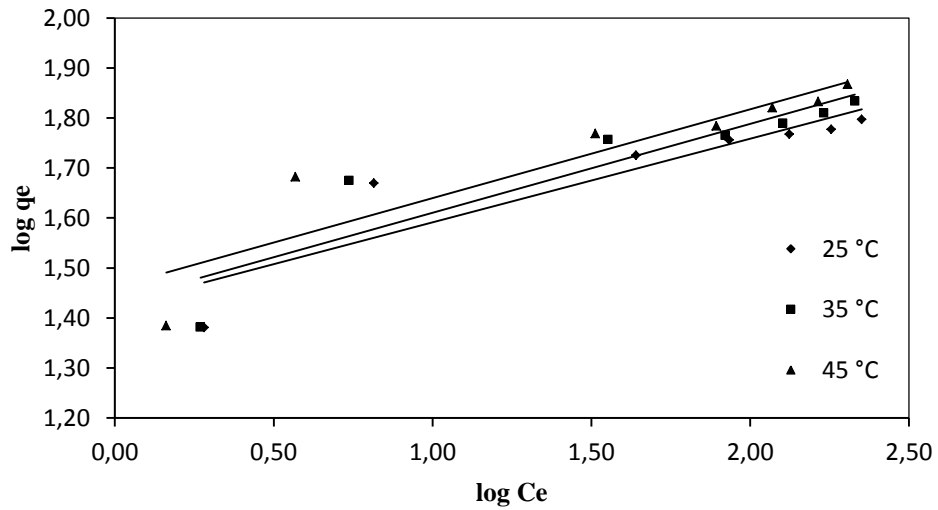


Şekil 8.12. Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermeleri

Ayrıca Çizelge 8.5'de verilen adsorpsiyon sabiti, b değerleri kullanılarak Eşitlik 4.13'e göre boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplanmıştır. R_L değeri ile Langmuir izoterminin önemli özellikleri açıklanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için R_L sabiti hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 8.5'de verilmiştir. Bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Çeşmeli, 2011). Sonuçlar incelendiğinde tüm sıcaklıklarda R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında kaldığı görülmektedir. Çizelge 4.2'e göre bu durum adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir.

8.2.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Eşitlik 4.15 ile ifade edilen Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli heterojen yüzey enerjileri için özel bir durum ifade eder. Freundlich modeli de Langmuir modeli gibi tek tabakalı adsorpsiyonu tanımlamasına karşın Freundlich modeli daha gerçekçidir. Üç farklı sıcaklık değerinde Eşitlik 4.15’den adsorpsiyon kapasitesini gösteren K_F ve adsorpsiyon şiddetini gösteren n değerleri bulunmuştur. 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarında elde edilen Freundlich izotermi Şekil 8.13’te verilmiştir. Çizilen doğruların ordinatı kesme noktasından hesaplanan K_F ve eğiminden hesaplanan n adsorpsiyon sabitleri ile korelasyon katsayıları Çizelge 8.5’te sunulmuştur.



Şekil 8.13. Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi.

Adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü ifade eden K_F değerleri incelendiğinde en yüksek K_F değerinin 45°C’de 29,00 olarak elde edildiği görülmüştür. Adsorpsiyon şiddetinin göstergesi olan n değerleri ise tüm sıcaklık değerleri için 1’den büyük olup, geniş bir derişim aralığında iyi bir adsorpsiyonu ifade etmektedir. Çizelge 8.5’den, aktif karbona çözüldüden Pb^{+2} adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon modeline Langmuir modelinden daha az uyum sağlamış olduğu ve Freundlich modeli için daha düşük korelasyon katsayıları elde edildiği görülmektedir.

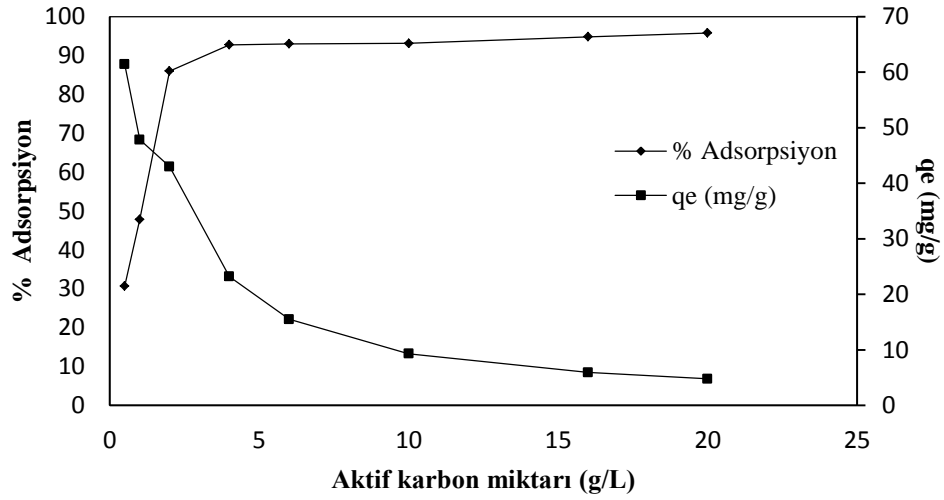
Freundlich adsorpsiyon izoterm modelinin uygunluğu aktif karbon yüzeyinin heterojen yüzey enerjilerine sahip olduğunun bir göstergesidir (Erkut,2008).

Çizelge 8.5. Hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Langmuir sabitleri				
Sıcaklık (°C)	q _m (mg/g)	b (L/mg)	R ²	R _L
25	62,50	0,18	0,9981	0,038
35	66,22	0,22	0,9953	0,032
45	70,42	0,25	0,9929	0,028
Freundlich adsorpsiyon sabitleri				
Sıcaklık (°C)	K _F (mg/g)	n	R ²	
25	26,53	5,98	0,8261	
35	27,07	5,62	0,8263	
45	29,00	5,63	0,8321	

8.2.5. Adsorban miktarının çözülden Pb⁺² adsorpsiyonu üzerine etkisi

Çözülden Pb⁺² gideriminde adsorban miktarının etkisi başlangıç derişimi 100 mg/L olan 50 ml'lik Pb⁺² çözeltilerinin 0,025-1 g arasında değişen miktarlarda aktif karbon ile 25 °C' de temas ettirilerek incelenmiştir. Şekil 8.14'te aktif karbona çözülden Pb⁺² adsorpsiyonunda farklı adsorban miktarına karşı dengede birim adsorban başına adsorplanan Pb⁺² miktarı ve dengede % adsorpsiyon miktarı gösterilmektedir.



Şekil 8.14. Adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan Pb^{+2} derişimleri ve % adsorpsiyon miktarı.

Şekil 8.14'den görüldüğü gibi adsorban derişiminin 4 g/L değerine kadar artmasıyla birlikte adsorpsiyon yüzey alanının artması sonucu % adsorpsiyon değerlerinin arttığı gözlenmektedir. Adsorban derişimi daha fazla arttırıldığında % adsorpsiyon miktarının sabit kaldığı görülmüştür. Birim adsorban başına dengede adsorplanan Pb^{+2} miktarlarının adsorban miktarının artışına bağlı olarak azaldığı görülmektedir.

8.2.6. Termodinamik parametreler

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen ve Çizelge 8.5'de verilen b değerlerinden yararlanılarak süreç entalpisi (ΔH°) ve entropisi (ΔS°) hesaplanmıştır. ΔH° ve ΔS° 'nin hesaplanmasının ardından Eşitlik 4.24 kullanılarak standart Gibbs serbest enerji değişimi değerleri de hesaplanmıştır ve tüm sonuçlar Çizelge 8.6'da verilmektedir.

Çizelge 8.6. Hesaplanan termodinamik parametreler

ΔG^0 (kJ/mol)			ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol.K)
298 K	308 K	318K		
-26,00	-27,30	-28,60	12,74	0,130

Çizelge 8.6'daki sonuçlara göre 25, 35 ve 45 °C için elde edilen Gibbs serbest enerjisi değerlerinin tümünün negatif olduğu görülmektedir. ΔG^0 'nin negatif olması ve sıcaklığın artmasıyla ΔG^0 'nin mutlak değerlerinin artması sürecin kendiliğinden meydana geldiğini ve yüksek sıcaklıklarda uygulanabilirliğinin artacağını göstermektedir. Hesaplanan ΔH^0 değerinin pozitif olması da adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon etkinliğinin artacağını göstermektedir.

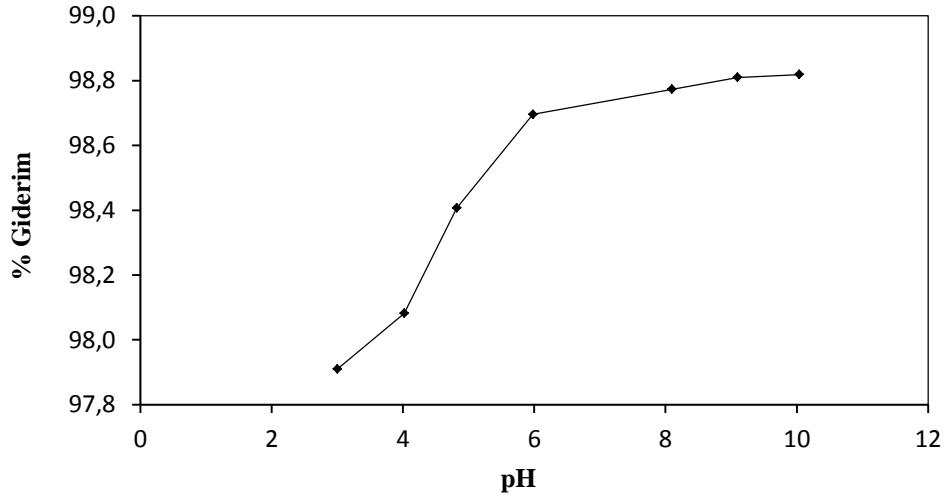
ΔS^0 değerlerinin pozitif olması adsorpsiyon süresince çözelti-adsorban arayüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Literatürde pozitif entropi değişiminin adsorbanın kirleticiyi adsorplama eğiliminin bir sonucu olduğu ve adsorpsiyon işlemi süresinde adsorbanla adsorplananın ara yüzeyinde bazı değişikliklerle adsorplanan ve adsorban arasındaki ilgiden kaynaklandığı belirtilmiştir.

8.3. ZnCl₂ Aktivasyonu İle Üretilen Aktif Karbonun Çözeltiden Metilen Mavisi Adsorpsiyon Çalışmaları

ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilen örnekler içerisinde Zn-3-500 kodlu aktif karbon en yüksek yüzey alanına sahip olduğu için çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasını incelemek için çözeltinin başlangıç pH'ı, karıştırma süresi, çözeltinin başlangıç metilen mavisi derişimi ve sıcaklık, adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi parametreleri çalışılmıştır.

8.3.1. Çözeltinin başlangıç pH'ının çözülden metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine etkisi

Aktif karbon adsorpsiyon çalışmalarında 3-10 aralığında pH değerlerinde çalışılarak çözeltinin başlangıç pH'ının çözülden metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Metilen mavisi çözeltisinin pH ayarlamasında 0,05 M HCl ve 0,05 M NaOH çözümleri kullanılmıştır. pH'ın çözülden metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi Şekil 8.15.'de verilmiştir.



Şekil 8.15. Çözülden metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine çözeltinin başlangıç pH'ının etkisi

Şekil 8.15 incelendiğinde metilen mavisi çözeltisinin başlangıç pH'ının 3-6 arasında değişmesi adsorpsiyonu arttırdığı ancak bu artışın oldukça az olduğu, pH'ın 6'dan 10'a artırılmasının adsorpsiyonu çok fazla etkilemediği görülmüştür. Düşük pH'larda yüzeyin pozitif yüklenmiş olması ve/veya adsorpsiyon sürecinde H^+ iyonları ile boya katyon moleküllerinin rekabet içinde olması boya adsorpsiyonunun artışını yavaşlatmıştır. pH artırıldığında yüzeyin negatif yüklenmesi ve metilen mavisi ile aktif karbon yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim kuvveti sonucunda adsorpsiyon miktarı az da olsa artmıştır (Hamed, 2007).

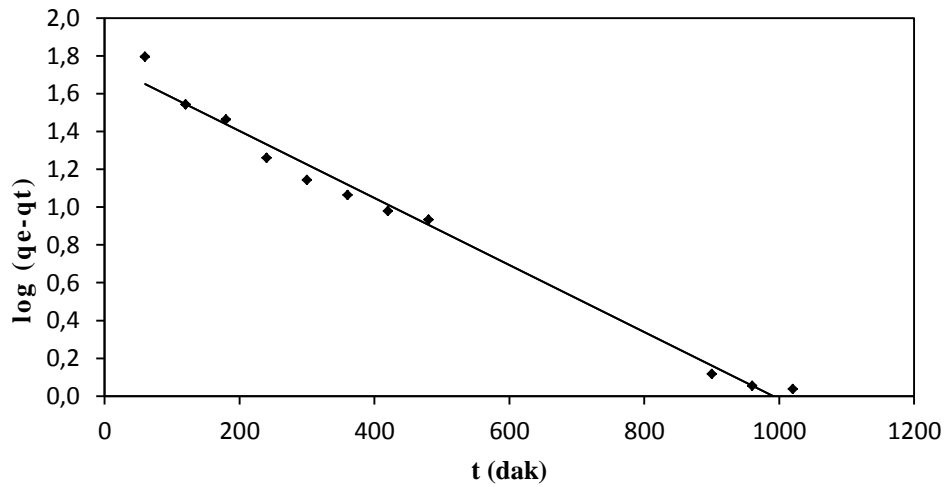
Orijinal pH olan 4,82’de q_e 123,01 iken pH’ın arttırılmasıyla birim adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarı çok az artarak pH 10’da 123,52 olmuştur. Bu nedenle diğer parametreler orijinal pH’da (4,82) çalışılmıştır.

8.3.2 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini belirlemek amacıyla sözde I. Mertebeden ve sözde II. mertebeden kinetik modelleri uygulanmıştır.

8.3.2.1. Sözde I. mertebeden hız ifadesi

$ZnCl_2$ ’ün aktif karbona adsorpsiyonunda, birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitleri Eşitlik 4.17 gereğince hesaplanmıştır. Elde edilen k_1 değeri Çizelge 8.7’de verilmiştir. Aynı çizelgede Eşitlik 4.17’den elde edilen doğrunun korelasyon katsayısı ile birlikte, deneysel olarak bulunan ve grafiklerin çizilmesinde veri olarak kullanılan $q_{e,d}$ değerleri ile çizilen doğrunun kaymasından hesaplanan $q_{e,h}$ değeri de sunulmuştur.

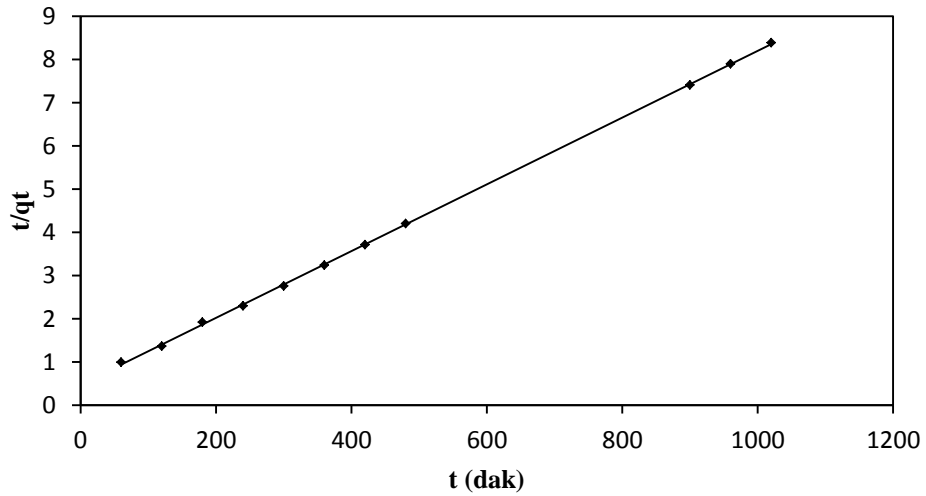


Şekil 8.16. Çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin sözde I. mertebeden kinetik modeli

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

8.3.2.2. Sözde II. mertebeden hız ifadesi

İkinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti ve $q_{e,h}$ değerleri 4.18 eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Değerler Çizelge 8.7'de sunulmuştur.



Şekil 8.17. Çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna ilişkin sözde II. mertebeden kinetik modeli.

Çizelge 8.7'den görüldüğü gibi, sözde II. mertebeden kinetik model için I. mertebeden daha yüksek korelasyon katsayısı elde edilmiştir. Aynı zamanda deneysel verilerden elde edilen q_e değerleri ile teorik olarak bulunan q_e değerleri birbirlerine sözde II. mertebeden kinetik modelde oldukça yakındır. Bu sonuçlara göre, kabak çekirdeği kabuğunun $ZnCl_2$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon ile çözeltiden

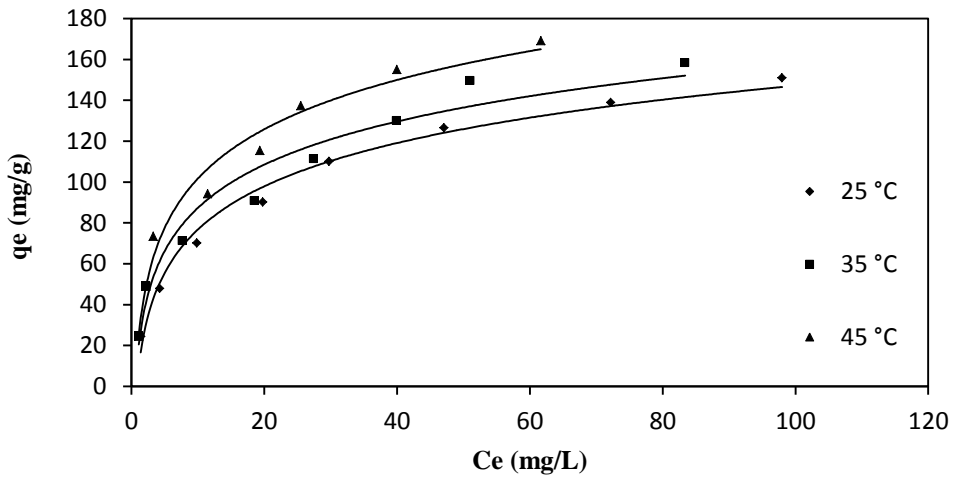
metilen mavisi adsorpsiyonunun ikinci mertebeden bir adsorpsiyon süreci olduğu söylenebilir

Çizelge 8.7. Çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri

Sözde I. Mertebe Kinetik Modeli			
$q_{e,h}$ (mg/g)	$q_{e,d}$ (mg/g)	k_1 (dk ⁻¹)	R^2
57,05	122,68	0,0041	0,9874
Sözde II. Mertebe Kinetik Modeli			
$q_{e,h}$ (mg/g)	$q_{e,d}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.dk)	R^2
129,87	122,68	0,000124	0,9998

8.3.3. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi

Sıcaklığın birim adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarı üzerine etkisi seçilen 3 farklı sıcaklık değeri (25,35 ve 45 °C) için incelenmiştir. Başlangıç metilen mavisi derişiminin 50-400 mg/L arasında değiştirilmesi ile elde edilen sonuçlar Şekil 8.18’de verilmiştir.



Şekil 8.18. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Başlangıç metilen mavisi derişiminin artmasıyla itici güc (ΔC) artmıştır. Bu nedenle birim adsorphan başına adsorplanan metilen mavisi miktarı da artmıştır. Sıcaklıkla doğru orantılı olarak dengede adsorplanan metilen mavisi miktarı artış göstererek en yüksek değere 45 °C’de ulaştığı görülmüştür. Benzer sonuçlara Dural ve arkadaşlarının (2011) *Posidonia oceanica* (L.) adlı deniz bitkisinin $ZnCl_2$ kullanılarak kimyasal aktivasyonu ile üretilen aktif karbon üzerine çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu çalışmalarında rastlanmıştır.

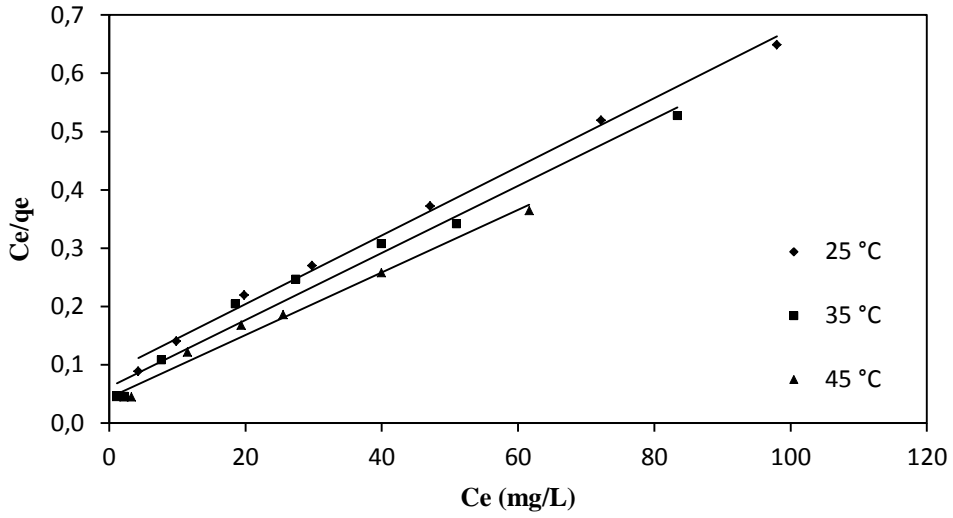
8.3.4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermi

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

8.3.4.1. Langmuir izotermi

Üç farklı sıcaklık değerinde, Eşitlik 4.12’den Langmuir adsorpsiyon izotermi (Şekil 8.19) çizilmiştir. Çizilen doğrulardan hesaplanan q_m ile b adsorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 8.8’de sunulmuştur.

Adsorpsiyon kapasitesi (q_m), sıcaklıkla artmış ve en yüksek değer 45°C’de 181,81 mg/g olarak elde edilmiştir. Metilen mavisinin aktif karbona ilgisinin bir ölçütü olan b sabiti için, yüksek korelasyon katsayıları, adsorpsiyon işleminin Langmuir modeline uygunluğunun yüksek olduğunu işaret etmektedir.

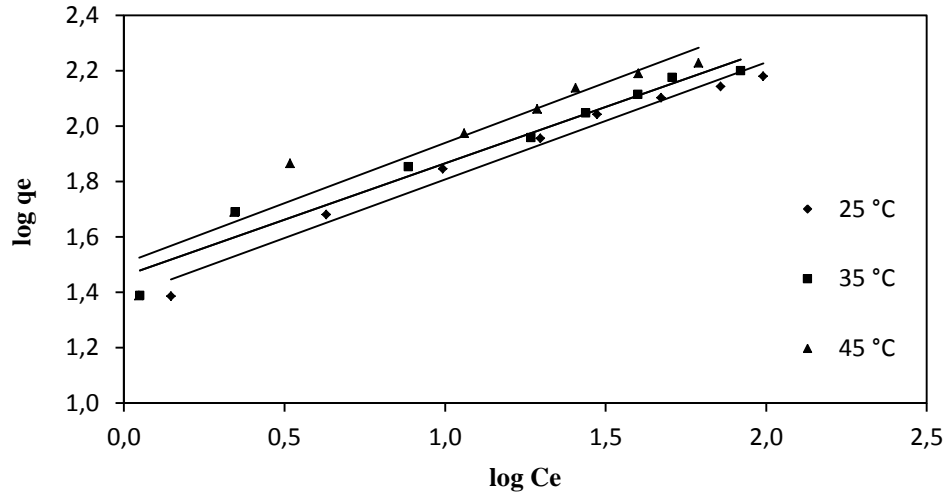


Şekil 8.19. Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi

Ayrıca Çizelge 8.8’de verilen adsorpsiyon sabiti, b değerleri kullanılarak Eşitlik 4.13’e göre boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplanmıştır. R_L değeri ile Langmuir izoterminin önemli özellikleri açıklanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için R_L sabiti hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 8.8’de verilmiştir. Bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Çeşmeli, 2011). Sonuçlar incelendiğinde tüm sıcaklıklarda R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında kaldığı görülmektedir. Çizelge 4.2’e göre bu durum adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir.

8.3.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Üç farklı sıcaklık değerinde Eşitlik 4.15’den adsorpsiyon kapasitesini gösteren K_F ve adsorpsiyon şiddetini gösteren n değerleri bulunmuştur. 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarında elde edilen Freundlich izotermi Şekil 8.20’de verilmiştir. Çizilen doğrulardan hesaplanan K_F ve n adsorpsiyon sabitleri ile korelasyon katsayıları Çizelge 8.8’de sunulmuştur.



Şekil 8.20. Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi.

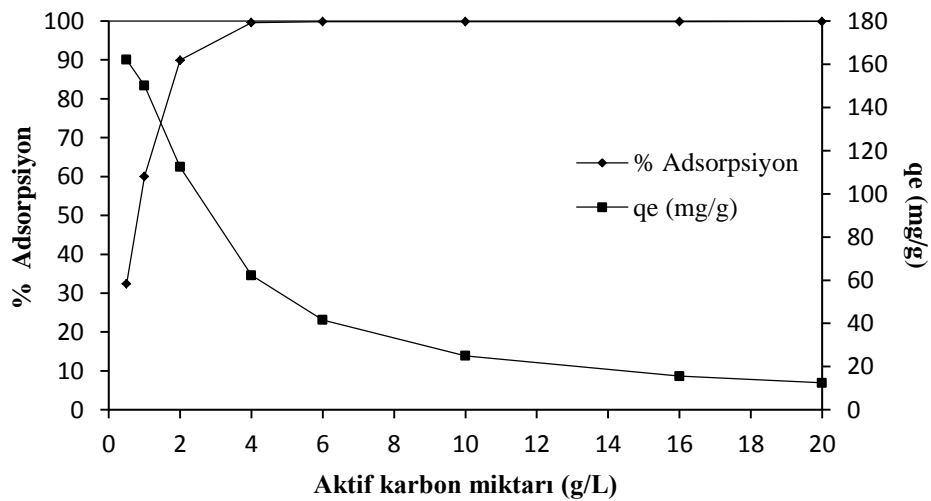
Adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü ifade eden K_F değerleri incelendiğinde en yüksek K_F değerinin 35°C 'de 28,75 olarak elde edildiği görülmüştür. Adsorpsiyon şiddetinin göstergesi olan n değerleri ise tüm sıcaklık değerleri için 1'den büyük olup, geniş bir derişim aralığında iyi bir adsorpsiyonu ifade etmektedir. Çizelge 8.8'den, ZnCl_2 kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbona metilen mavisi adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon modeline Langmuir modelinden daha az uyum sağlamış olduğu ve Freundlich modeli için daha düşük korelasyon katsayıları elde edildiği görülmektedir. Freundlich adsorpsiyon izoterm modelinin uygunluğu aktif karbon yüzeyinin heterojen yüzey enerjilerine sahip olduğunun bir göstergesidir (Erkut,2008). Rozada ve arkadaşları (2005), aktif çamurdan kimyasal aktivasyon yöntemini kullanarak ZnCl_2 ile ürettikleri aktif karbonlar ile çözültiden metilen mavisi adsorpsiyonunu çalışmışlar ve benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Başar'ın (2006) atık seftaliden ZnCl_2 kimyasal aktivasyonu ile ürettikleri aktif karbonlar ile metilen mavisi adsorpsiyon çalışmasında benzer sonuçlar ile karşılaşmıştır. Aygün ve arkadaşlarının (2003) badem kabuğu ve hurma çekirdekleri ile ZnCl_2 aktivasyonu sonucu ürettikleri aktif karbonlar ile metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarında benzer sonuçlarla karşılaşmıştır.

Çizelge 8.8. Hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Langmuir sabitleri				
Sıcaklık (°C)	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	R_L
25	169,49	0,086	0,9951	0,086
35	172,41	0,093	0,9788	0,065
45	181,81	0,123	0,987	0,050
Freundlich adsorpsiyon sabitleri				
Sıcaklık (°C)	K_F (mg/g)	n	R^2	
25	24,25	2,36	0,9786	
35	28,75	2,45	0,9634	
45	24,21	2,37	0,9267	

8.3.5. Adsorban miktarının çözeltilen metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine etkisi

Çözeltilen metilen mavisi gideriminde adsorban miktarının etkisi başlangıç derişimi 250 mg/L olan 50 ml'lik metilen mavisi çözeltilerinin 0,025-1 g arasında değişen miktarlarda aktif karbon ile 25°C' de temas ettirilerek incelenmiştir. Şekil 8.21'de aktif karbona çözeltilen metilen mavisi adsorpsiyonunda farklı adsorban derişimlerine karşı dengede birim adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarı ve dengede % adsorpsiyon miktarı gösterilmektedir.



Şekil 8.21. Adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan metilen mavisi derişimleri ve % adsorpsiyon miktarı.

Şekil 8.21'den görüldüğü gibi adsorban derişiminin 4 g/L değerine kadar artmasıyla birlikte adsorpsiyon yüzey alanının artması sonucu % adsorpsiyon değerlerinin arttığı gözlenmektedir. Adsorban derişimi daha fazla arttırıldığında % adsorpsiyon miktarının sabit kaldığı görülmüştür. Birim adsorban başına dengede çözeltilen adsorplanan metilen mavisi miktarlarının adsorban derişiminin artışına bağlı olarak azaldığı görülmektedir.

8.3.6. Termodinamik parametreler

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen ve Çizelge 8.8'de verilen b değerlerinden süreç entalpisi (ΔH^0) ve entropisi (ΔS^0) hesaplanmıştır. ΔH^0 ve ΔS^0 'nin hesaplanmasının ardından Eşitlik 4.24 kullanılarak standart Gibbs serbest enerji değişimi değerleri de hesaplanmıştır ve tüm sonuçlar Çizelge 8.9'da verilmektedir

Çizelge 8.9. Hesaplanan termodinamik parametreler

ΔG^0 (kJ/mol)			ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol.K)
298 K	308 K	318K		
-25,412	-26,702	-27,992	13,03	0,129

Çizelge 8.9'daki sonuçlara göre 25, 35 ve 45 °C için elde edilen Gibbs serbest enerjisi değerlerinin tümünün negatif olduğu görülmektedir. ΔG^0 'nin negatif olması ve sıcaklığın artmasıyla ΔG^0 'nin mutlak değerlerinin artması sürecin kendiliğinden meydana geldiğini ve yüksek sıcaklıklarda uygulanabilirliğinin artacağını göstermektedir. Hesaplanan entalpi değişiminin (ΔH^0) pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik doğada olduğunu gösterir.

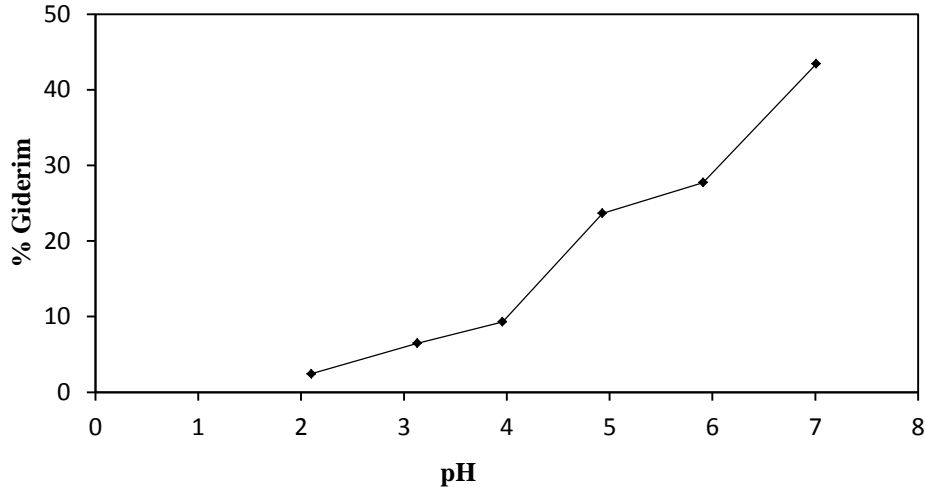
ΔS° değerlerinin pozitif olması adsorpsiyon süresince çözeltili-adsorban arayüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Ayrıca aktif karbonun metilen mavisine ilgisinin bir göstergesidir (Önal, Y., 2006).

8.4. ZnCl₂ Aktivasyonu İle Üretilen Aktif Karbonun Çözeltilen Pb⁺² Adsorpsiyon Çalışmaları

ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilen örnekler içerisinde H-3-500 kodlu aktif karbon en yüksek yüzey alanına sahip olduğu için çözeltilen Pb⁺² adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasını incelemek için çözeltilenin başlangıç pH'ı, karıştırma süresi, başlangıç kurşun derişimi ve sıcaklığın etkisi ile adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi parametreleri çalışılmıştır.

8.4.1. Çözeltilenin başlangıç pH'ının çözeltilen Pb⁺² adsorpsiyonu üzerine etkisi

Aktif karbon adsorpsiyon çalışmalarında çeşitli pH değerlerinde çalışılmıştır. Çözeltilenin başlangıç pH'ının çözeltilen Pb⁺² adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla Pb⁺² çözeltilerinin (100 mg/L) başlangıç pH değerleri 2-7 aralığında ayarlanmıştır. Pb⁺² çözeltilisinin pH ayarlamasında 0,05 M HCl ve 0,05 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltilenin başlangıç pH'ının çözeltilen Pb⁺² adsorpsiyonuna etkisi Şekil 8.22'de verilmiştir.



Şekil 8.22. Çözeltiden Pb^{+2} adsorpsiyonu üzerine çözeltinin başlangıç pH'ının etkisi

Şekil 8.22 incelendiğinde, düşük pH'larda Pb^{+2} adsorpsiyon miktarının oldukça düşük olduğu görülmektedir. pH 5 değerine kadar ağır metallerin çözeltiden uzaklaştırılmasında pH'nın etkili olduğu görülmektedir. pH değeri 2 iken aktif karbon yüzeyi pozitif yüklü olur. Bu nedenle aynı yüklü adsorban yüzeyi ve katyon arasındaki elektrostatik itmeden dolayı düşük adsorpsiyon miktarı görülür. Ayrıca yüksek asidik ortamda çözeltide bulunan aşırı H^+ iyonları ile katyonlar arasında oluşan yarıştan dolayı ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması oldukça düşük olur. pH'nın artmasıyla aktif karbon yüzeyindeki pozitif yüklerin ard arda uzaklaşması sonucu yüzeydeki negatif yük yoğunluğu artar ve ayrıca yüzeyde düşük H^+ iyonu konsantrasyonu meydana gelir. Sonuç olarak, aktif karbonun negatif yüklü aktif bölgeleri ile pozitif yüklü katyonlar arasında elektrostatik çekim artar. pH'nın 5'e artmasıyla %23'lük bir giderim gerçekleşir. Benzer sonuçlarla Depçi ve arkadaşlarının (2012) $ZnCl_2$ aktivasyonu ile elma püresinden elde ettikleri aktif karbon üzerine çözeltiden Pb^{+2} adsorpsiyonu çalışmalarında karşılaşılmıştır.

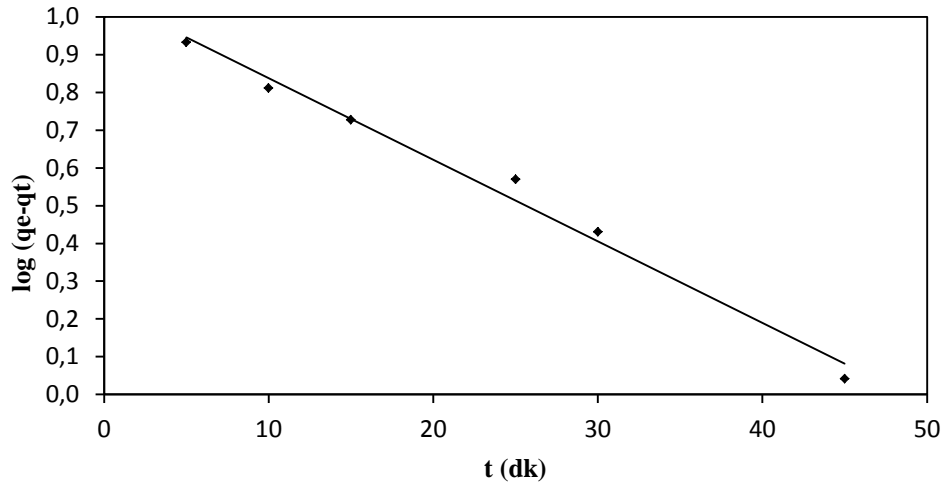
pH değerinin 5'den büyük olması durumunda $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlarda Pb^{+2} iyonlarının $Pb(OH)_2$ olarak çökmesi gerçekleştiği için diğer parametreler orijinal pH'da (4,89) çalışılmıştır.

8.4.2 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini belirlemek amacıyla sözde I. Mertebeden ve sözde II. mertebeden kinetik modelleri uygulanmıştır.

8.4.2.1. Sözde I. mertebeden hız ifadesi

Çözeltiden Pb^{+2} 'nin aktif karbona adsorpsiyonunda, birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitleri Eşitlik 4.17 gereğince hesaplanmıştır (Şekil 8.23). Elde edilen k_1 değerleri, edilen doğrunun korelasyon katsayısı, deneysel olarak bulunan $q_{e,d}$ ve doğrunun kaymasından hesaplanan $q_{e,h}$ değeri Çizelge 8.10'da verilmiştir.

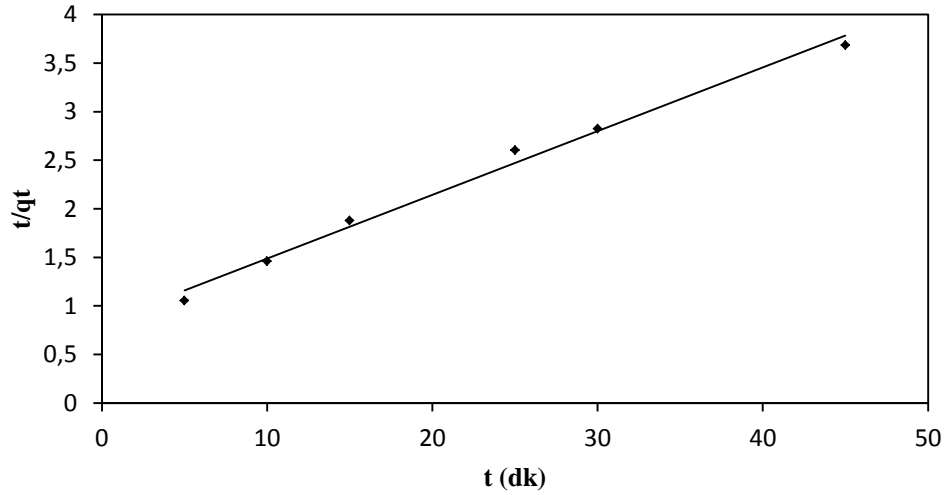


Şekil 8.23. Çözeltiden Pb^{+2} adsorpsiyonuna ilişkin sözde I. mertebeden kinetik modeli

İdeal şartlarda, deneysel olarak bulunan $q_{e,d}$ değerinin $q_{e,h}$ değerine eşit olması gerekir. Çizelgede sözü edilen değerler arasında oldukça fazla fark bulunduğu görülmektedir. Korelasyon katsayısı değerinin düşük çıkması ve $q_{e,d} - q_{e,h}$ değerleri arasında oluşan fark nedeniyle adsorpsiyon sürecinin sözde I. mertebeden hız ifadesine uyduğunu söyleyemeyiz. Adsorpsiyonun başlangıcında sınır tabakasının adsorpsiyonu kontrol etmesinden dolayı Pb^{+2} 'nin $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu sonu elde edilen aktif karbon üzerine çözeltiden adsorpsiyonu 1. Mertebeden kinetik modele uymamaktadır (Li, 2010).

8.4.2.2. Sözde II. mertebeden hız ifadesi

4.18 eşitliğinden yararlanılarak çizilen doğrudan (Şekil 8.24) hesaplanan ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti ve $q_{e,h}$ değerleri Çizelge 8.10'da sunulmuştur.



Şekil 8.24. Çözültiden Pb^{+2} adsorpsiyonuna ilişkin sözde II. mertebeden kinetik modeli.

Çizelge 8.10'dan görüldüğü gibi, sözde II. mertebeden kinetik model için I. mertebeden daha yüksek korelasyon katsayısı elde edilmiştir. Aynı zamanda deneysel verilerden elde edilen $q_{e,d}$ değerleri ile teorik olarak bulunan $q_{e,h}$ değerleri birbirlerine sözde II. mertebeden kinetik modelde daha yakındır.

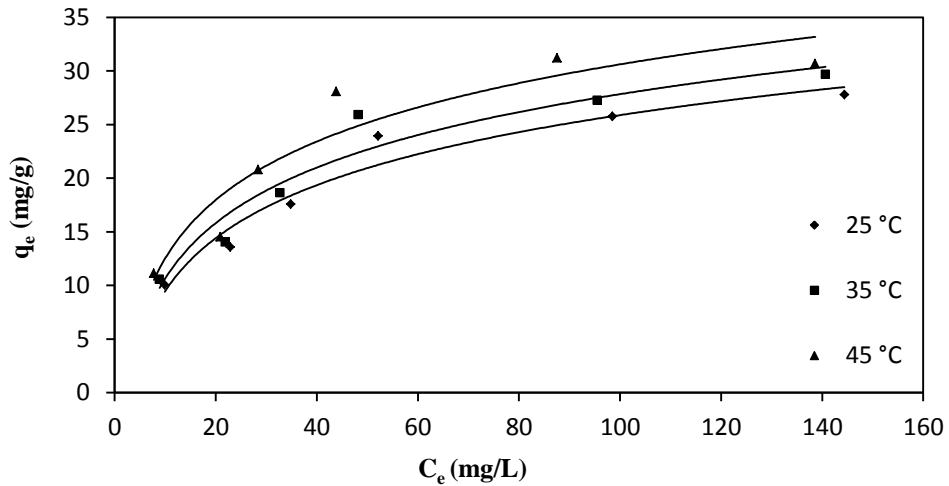
Bu sonuçlara göre, kabak çekirdeği kabuğundan $ZnCl_2$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon ile çözültiden Pb^{+2} adsorpsiyonunun ikinci mertebeden hız ifadesiyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Genel olarak adsorpsiyon, kovalent bağ, elektrostatik hareket, hidrojen bağı veya çözünen ve çözünmeyen madde arasında polar olmayan etkileşim gibi bir takım güçler tarafından yönetilir (Mustafaoğlu, 2011).

Çizelge 8.10. Çözeltiden Pb^{+2} adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri

Sözde I. Mertebe Kinetik Modeli			
$q_{e,h}$ (mg/g)	$q_{e,d}$ (mg/g)	k_1 (dk ⁻¹)	R^2
11,29	26,61	0,049	0,9879
Sözde II. Mertebe Kinetik Modeli			
$q_{e,h}$ (mg/g)	$q_{e,d}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.dk)	R^2
15,24	26,61	0,00518	0,9907

8.4.3. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi

Sıcaklığın birim adsorban başına adsorplanan Pb^{+2} miktarı üzerine etkisi seçilen 3 farklı sıcaklık değeri (25,35 ve 45 °C) için incelenmiştir. Çözeltilerin başlangıç Pb^{+2} derişiminin 30-200 mg/L arasında değiştirilmesi ile elde edilen sonuçlar Şekil 8.25’de verilmiştir.



Şekil 8.25. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Çözeltinin başlangıç Pb^{+2} derişiminin artmasıyla itici güç (ΔC) artmıştır. Bu nedenle adsorpsiyon miktarı da artmıştır. Sıcaklık artışıyla dengede birim adsorban miktarı başına adsorplanan kurşun miktarı artmıştır.

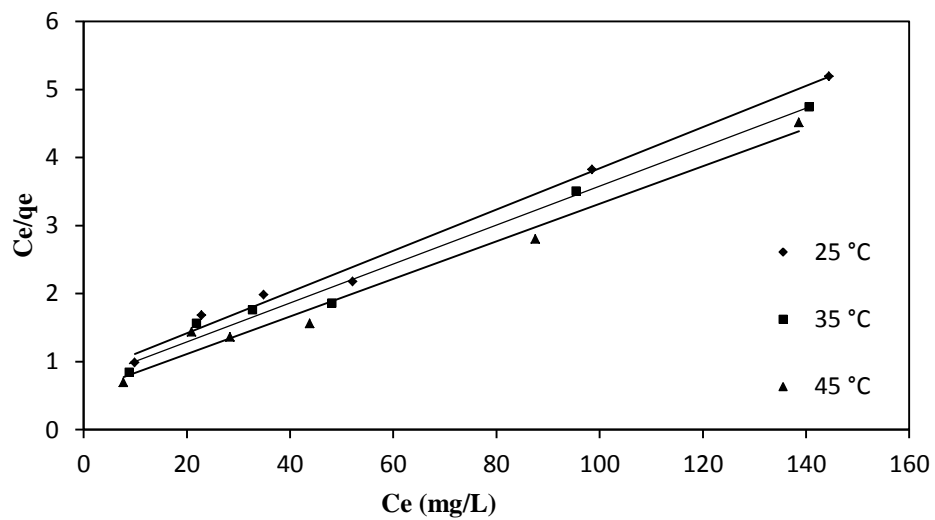
8.4.4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermi

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

8.4.4.1. Langmuir izotermi

Üç farklı sıcaklık değerinde, Eşitlik 4.12'den yararlanılarak çizilen Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 8.26'daki gibi elde edilmiştir. Çizilen hesaplanan q_m ve b adsorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları ise Çizelge 8.11'de sunulmuştur.

Adsorpsiyon kapasitesi (q_m), sıcaklıkla artmış ve en yüksek değer 45°C 'de $36,23$ mg/g olarak elde edilmiştir. Pb^{+2} 'nin aktif karbona ilgisinin bir ölçütü olan b sabiti için, yüksek korelasyon katsayıları, adsorpsiyon işleminin Langmuir modeline uygunluğunun yüksek olduğunu işaret etmektedir.

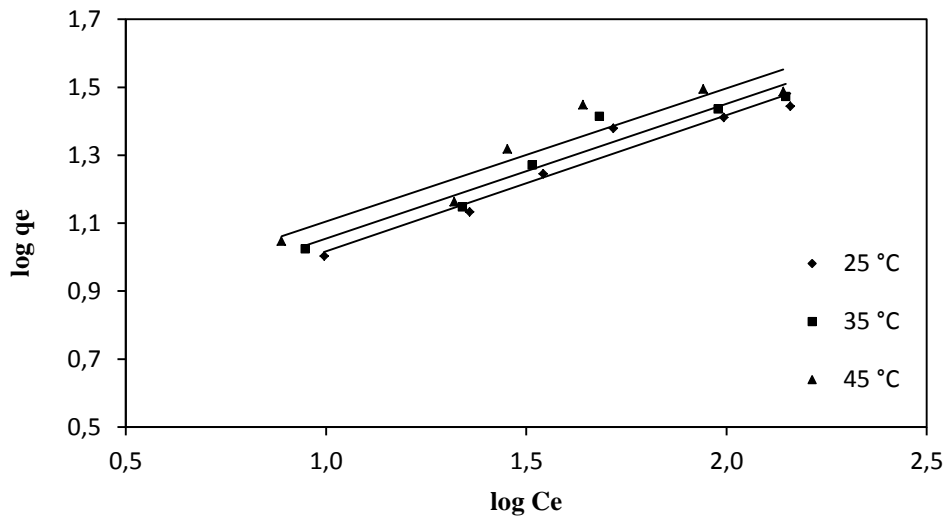


Şekil 8.26. Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi

Ayrıca Çizelge 8.11’de verilen adsorpsiyon sabiti, b değerleri kullanılarak Eşitlik 4.13’e göre boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplanmıştır ve sonuçları Çizelge 8.11’de verilmiştir. Bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Çeşmeli, 2011). Sonuçlar incelendiğinde tüm sıcaklıklarda R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında kaldığı görülmektedir. Çizelge 4.2’e göre bu durum adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir.

8.4.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

25, 35 ve 45 °C’de Eşitlik 4.15’den yararlanılarak elde edilen doğrulardan (Şekil 8.27) adsorpsiyon kapasitesini gösteren K_F ve adsorpsiyon şiddetini gösteren n değerleri hesaplanmış ve korelasyon katsayıları ile birlikte Çizelge 8.11’de sunulmuştur.



Şekil 8.27. Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi.

Adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü ifade eden K_F değerleri incelendiğinde en yüksek K_F değerinin 45°C’de 5,16 olarak elde edildiği görülmüştür. Adsorpsiyon şiddetinin göstergesi olan n değerleri ise tüm sıcaklık değerleri için 1’den büyük olup,

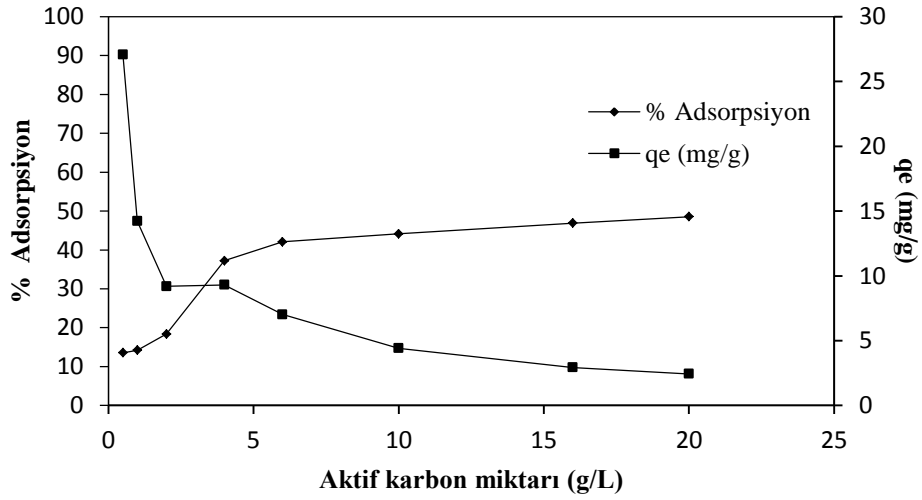
geniş bir derişim aralığında iyi bir adsorpsiyonu ifade etmektedir. Çizelge 8.11'den, aktif karbona çözeltilen Pb^{+2} adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon modeline Langmuir modelinden daha az uyum sağlamış olduğu ve Freundlich modeli için daha düşük korelasyon katsayıları elde edildiği görülmektedir. Freundlich adsorpsiyon izoterm modelinin uygunluğu aktif karbon yüzeyinin heterojen yüzey enerjilerine sahip olduğunun bir göstergesidir (Erkut,2008).

Çizelge 8.11. Hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Langmuir sabitleri				
Sıcaklık (°C)	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	R_L
25	33,00	0,037	0,9912	0,264
35	34,96	0,039	0,9873	0,255
45	36,23	0,049	0,9804	0,217
Freundlich adsorpsiyon sabitleri				
Sıcaklık (°C)	K_F (mg/g)	n	R^2	
25	4,13	2,49	0,9475	
35	4,54	2,51	0,93	
45	5,16	2,55	0,8895	

8.4.5. Adsorban miktarının çözeltilen Pb^{+2} adsorpsiyonu üzerine etkisi

Çözeltilen Pb^{+2} gideriminde adsorban miktarının etkisi başlangıç derişimi 100 mg/L olan 50 ml'lik Pb^{+2} çözeltilerinin 0,025-1 g arasında değişen miktarlarda aktif karbon ile 25°C' de temas ettirilerek incelenmiştir. Şekil 8.28'de aktif karbona çözeltilen Pb^{+2} adsorpsiyonunda farklı adsorban miktarına karşı dengede birim adsorban başına adsorplanan Pb^{+2} miktarı ve dengede % adsorpsiyon miktarı gösterilmektedir.



Şekil 8.28. Adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan Pb^{+2} derişimleri ve % adsorpsiyon miktarı.

Şekil 8.28'den görüldüğü gibi 6 g/L değerine kadar artan adsorban miktarı ile toplam yüzey alanının ve adsorpsiyon merkezlerinin çoğalmasıyla çözültiden adsorplanan % metal iyonu miktarında artış gözlenmektedir. Ancak bu noktadan sonraki artış doğrusal olmayan bir artıştır. Aktif karbon miktarında artma olmasına rağmen adsorplanan metal iyonları miktarında artma olmadığı yüzde adsorpsiyon miktarının neredeyse sabit kaldığı görülmüştür. Dolayısıyla gram adsorban başına adsorplanan Pb^{+2} miktarı aktif karbon miktarının artmasıyla azalma göstermiştir. Bu durumu Denklem 6.7 ve 6.8'in birleştirilmesiyle elde edilen ve eşitlik 7.1'de gösterilen yeni eşitlik yardımıyla matematiksel olarak açıklamak mümkündür:

$$q_e = \frac{\% \text{ Ads.} \times C_0 \times V}{100 \times m} \quad (7.1)$$

Eşitlikten görüldüğü gibi, C_0 ve V sabit kalmak koşuluyla, q_e ile m arasında ters bir ilişki vardır. Yani adsorban miktarının artmasıyla 1 g adsorban üzerinde tutulan adsorbat miktarında azalma olmaktadır. Benzer sonuçlar ile Gündoğdu'nun fabrika çay atıklarından $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu ile ürettiği aktif karbon üzerine Pb^{+2} adsorpsiyonu çalışmalarında karşılaşılmıştır (Gündoğdu, 2010).

8.4.6. Termodinamik parametreler

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen ve Çizelge 8.12’de verilen b değerlerinden yararlanılarak süreç entalpisi ΔH° ve entropisi ΔS° hesaplanmıştır. ΔH° ve ΔS° ‘nin hesaplanmasının ardından Eşitlik 4.24 kullanılarak standart Gibbs serbest enerji değişimi değerleri de hesaplanmıştır ve tüm sonuçlar Çizelge 8.12’de verilmektedir.

Çizelge 8.12. Hesaplanan termodinamik parametreler

ΔG° (kJ/mol)			ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)
298 K	308 K	318K		
-21,8	-22,9	-24,0	10,98	0,110

Çizelge 8.12’deki sonuçlara göre 25, 35 ve 45°C için elde edilen Gibbs serbest enerjisi değerlerinin tümünün negatif olduğu görülmektedir. ΔG° ’nin negatif olması ve sıcaklığın artmasıyla ΔG° ’nin mutlak değerlerinin artması sürecin kendiliğinden meydana geldiğini ve yüksek sıcaklıklarda uygulanabilirliğinin artacağını göstermektedir. Hesaplanan ΔH° değerinin pozitif olması da adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve sıcaklık artışıyla adsorpsiyonun artması bunu destekler. Elde edilen bu termodinamik parametreler fizikokimyasal adsorpsiyon mekanizmasının olduğunu göstermektedir (Li, 2010).

ΔS° değerlerinin pozitif olması adsorpsiyon süresince çözelti-adsorban arayüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Literatürde pozitif entropi değişiminin adsorbanın kirleticiyi adsorplama eğiliminin bir sonucu olduğu ve adsorpsiyon işlemi süresinde adsorbanla adsorplananın ara yüzeyinde bazı değişikliklerle adsorplanan ve adsorban arasındaki iletkenlikten kaynaklandığı belirtilmiştir. Acharya ve arkadaşlarının (2009) demir hidroksit ahsabından $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon ile ürettikleri aktif karbon ile sulu çözülden Pb^{+2} adsorpsiyon çalışmalarında benzer sonuçlarla karşılaşmıştır.

9. DENEYSEL SONUÇLARIN TARTIŞILMASI

Kabak çekirdeği kabuğundan fosforik asit (H_3PO_4) ve $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyon ile çeşitli koşullarda üretilen aktif karbonların karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, çözültiden kurşun ve metilen mavisi giderimi için adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

9.1. Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu

Üretilen aktif karbonlar, BET yüzey alanı, gözenek boyutu ve dağılımı, elementel analiz, SEM analizi ve yüzey fonksiyonel grup analizi (FT-IR) gibi çeşitli analitik işlemlerle karakterize edilmiştir.

Kabak çekirdeği kabuğunun farklı sıcaklık ve emdirme oranlarında, azot akımı altında gerçekleştirilen karbonizasyonu sonucu elde edilen aktif karbon örneklerinin verimi incelendiğinde, karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla aktif karbon verimi azalmıştır. 1:1 emdirme oranındaki H_3PO_4 aktivasyonunda $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de verim % 29,50 iken, aynı emdirme oranında sıcaklık $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkarıldığında % 27,60'a düşmektedir. $ZnCl_2$ aktivasyonunda da en yüksek aktif karbon verimi 1:1 emdirme oranında $400\text{ }^\circ\text{C}$ de % 34 ve aynı emdirme oranında $600\text{ }^\circ\text{C}$ de % 27,60 olarak belirlenmiştir. Karbonizasyonda sıcaklığın artışıyla kabak çekirdeği kabuğu içerisindeki uçucu bileşenler daha fazla miktarda uzaklaştırılmaktadır. Bu sebeple sıcaklık arttıkça aktif karbon veriminin azalması beklenen bir sonuçtur. Ayrıca emdirme oranlarının artmasıyla da aktif karbon verimi azalmıştır. H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ aktivasyonu ile diğer emdirme oranlarında ve sıcaklıklarda aktif karbon verimlerinde de düşüş gözlenmektedir.

$ZnCl_2$ ve H_3PO_4 aktivasyonu sonucu üretilen tüm aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde, tüm izotermilerin I. Tip olarak adlandırılan

izoterm tipine uyduğu görölmektedir. Bu tür izotermeler genellikle mikro gözenekli yapıya sahip olan katılar tarafından gösterilmektedir. Ayrıca H_3PO_4 ile aktive edilen aktif karbonların izotermelerinin, $P/P^0=0,1$ 'den sonra yukarı doğru pozitif bir eğimle devam ettiği görölmektedir. Bu durum katıların bir miktar mezogözenek içerdiğini gösterir. Aynı zamanda 2:1 ve 3:1 emdirme oranlarında (Şekil 7.2-3.) H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon kollarının belirli bir bağırl basınç bölgesinde birbirinden farklı yollar izlediği görölmektedir. Kollar arasında oluşan histeresis adı verilen bu farkların, Şekil 7.4 'de gösterilen IUPAC histeresislerinden yarıklar şeklinde gözenekli adsorbanlar tarafından gösterilen H4 tipine uyduğu görölmektedir. $ZnCl_2$ ile aktive edilerek üretilen aktif karbonalarda ise adsorpsiyon-desorpsiyon kollarının çakıştığı görölmektedir.

Fosforik asitin aktif karbonun yüzey özelliklerine etkisini incelemek amacıyla farklı sıcaklıklarda (400, 500 ve 600 °C) ve farklı emdirme oranlarında (1:1, 2:1 ve 3:1) çalışılmıştır. Fosforik asit ile aktive edilen örneklerin gözenek yapısı incelendiğinde (Çizelge 7.3.), aynı sıcaklıkta emdirme oranının artırılması ile iki farklı durum oluşmaktadır. 500 °C'de emdirme oranı 1:1'den 2:1'e yükseldiğinde yüzey alanı ve mikro gözenek hacminin sırasıyla $1252 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $1421 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a ve $0,389 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan $0,481 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a arttığı, emdirme oranı 2'den 3'e yükseldiğinde ise yüzey alanının $1406 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a ve mikro gözenek hacminin ise $0,472 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a bir miktar düşüş olduğu gözlenmiştir. Ayrıca emdirme oranının 3:1'e artırılmasıyla mikro gözenek hacminin $0,472 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a düştüğu, mezo gözenek hacminin ise $0,631 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a arttığı görölmüştür.

Aynı emdirme oranında (2:1), sıcaklığın yüzey özelliklerine etkisi incelendiğinde, düşük sıcaklıkta (400 °C) uçucu maddelerin katı yüzeyinden yeterince uzaklaşmaması nedeniyle gözenekliliğin fazla gelişmediği yüzey alanı ve toplam hacimlerinin düşük olmasından anlaşılmaktadır. Sıcaklık 500 °C'ye yükseldiğinde uçucuların tamamen uzaklaşması neticesinde mikro gözenek hacminin $0,475 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan $0,481 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a arttığı gözlenmiştir. Aktivasyon sıcaklığı 600 °C'ye yükseltildiğinde ise mikro gözenek hacminin $0,440 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a düştüğu görölmektedir.

ZnCl₂'ün aktif karbonun yüzey özelliklerine etkisini incelemek amacıyla farklı sıcaklıklarda (400, 500 ve 600 °C) ve farklı emdirme oranlarında (1:1, 2:1, 3:1, ve 4:1) çalışılmıştır. Çizelge 7.4'ten görüldüğü gibi, aynı sıcaklıkta (500 °C) emdirme oranının 1:1'den 3:1'e artmasıyla, örneklerin yüzey alanının 841 m²/g'dan 1564 m²/g'a ve toplam gözenek hacminin 0,483 cm³/g'dan 0,965 cm³/g'a arttığı görülmüştür. Emdirme oranının artması yeni gözeneklerin oluşmasını dolayısıyla mikro gözenek hacminin artmasını sağlayarak toplam yüzey alanını arttırmıştır. Emdirme oranının 4:1'e çıkartılması ile aktif karbonun yüzey alanının 1289 m²/g'a ve toplam gözenek hacminin ise 0,851 cm³/g'a azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni aktif karbonun gözenek duvarlarının yapısının bozulması olabilir.

Aynı emdirme oranında (3:1) 400 °C'den 500 C°'ye çıkarılmasıyla yüzey alanının 1148 m²/g'dan 1564 m²/g'a ve mikro gözenek hacminin 0,408 cm³/g'dan 0,526 cm³/g'a arttığı görülmüştür. Düşük sıcaklıklarda karbonizasyon ajanının gözeneklere daha iyi nüfuz edememesinden ve aktivasyonun tam olarak gerçekleşmemesinden dolayı BET yüzey alanının daha düşük çıktığı düşünülmektedir. Sıcaklığın 500 °C'den 600 °C'ye arttırılmasıyla BET yüzey alanının 1369 m²/g'a azaldığı görülmüştür.

H₃PO₄ ve ZnCl₂ kullanılarak elde edilen aktif karbonların DFT yöntemi ile hesaplanan gözenek boyut dağılımları incelendiğinde (Şekil 7.5-7.7; 7.12-15) tüm aktif karbonlarda 10-100 Å civarında piklerin olduğu görülmektedir. Gözenekli katılar IUPAC tarafından mikro gözenek (Dp < 20Å), mezo gözenek (20 Å < Dp < 500 Å) ve makro gözenek (Dp > 500 Å) olmak üzere üç farklı şekilde sınıflandırılmıştır (Gregg and Sing., 1982). Üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları incelendiğinde daha çok mikro gözenek, bir miktar da mezo gözenek içerdiği söylenebilir.

Elementel analiz sonuçları incelendiğinde, üretilen aktif karbonların C miktarlarının ham maddenin içeriğine göre arttığı belirlenmiştir. En yüksek karbon miktarına H-3-500 örneğinde % 72,38, Zn-3-600 örneğinde ise % 76,45 ile ulaşılmıştır.

H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ kullanılarak üretilen aktif karbonların FT-IR spektrumları, ham maddenin FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında katı ürünlerin fonksiyonel gruplarının oldukça az olduğu ham maddede bulunan birçok fonksiyonel grubun katı ürünlerde yok olduğu görülmüştür.

Kabak çekirdeği kabuğunun SEM fotoğrafı incelendiğinde yüzeyin genel olarak gözenekli olmayan bir yapıda olduğunu görülmektedir. Yüzey alanının oldukça düşük değerlerde ($7,96 \text{ m}^2/\text{g}$) olması bu yapıyı desteklemektedir. Farklı koşullarda üretilen aktif karbonların SEM fotoğrafları incelendiğinde ise yapıda oluşan farklılaşma görülmektedir. Aktive edilmiş karbonların dış yüzeylerinin girintili ve çıkıntılı bir yapıya sahip olduğu ve birçok oyukların oluştuğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan karbonizasyon işlemi, hammaddenin lifli yapısının bozulmasına neden olmaktadır. Bu bozunma sırasında lifli yapıda bulunan uçucu maddelerin uzaklaşmasıyla gözenekler açılmaktadır. Bunun dışında karbonizasyondan sonra yapılan yıkama işlemi ile kimyasalların uzaklaştırılması sağlanmakta ve bu girintili çıkıntılı yüzeylerin oluşmasına katkıda bulunmaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışma kapsamında H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ ile üretilen aktif karbonlar oldukça yüksek yüzey alanına ve mikrogözeneklere sahiptir bu açıdan ticari aktif karbonlarla rekabet edebilecek düzeydedir. Bu sonuçlara bakılarak kabak çekirdeği kabuğunun aktif karbon üretimi için uygun bir hammadde olduğu söylenebilir.

9.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

İki farklı kimyasal ajan ile üretilen en yüksek yüzey alanına sahip H-2-500, Zn-3-500 kodlu aktif karbonlar ile adsorpsiyon yöntemi kullanılarak sulu çözeltilerden metilen mavisi ve Pb^{+2} giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon kinetiği, çözeltilerin başlangıç pH'ının, aktif karbon miktarının ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir.

İlk olarak H_3PO_4 kullanılarak üretilen (H-2-500) aktif karbon ile çözültiden metilen mavisi adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Çeşitli pH değerlerinde çalışılarak adsorpsiyon için en uygun pH değeri belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre pH'ın artmasıyla metilen mavisi adsorpsiyonunun az da olsa attığı görülmektedir. Orijinal pH olan 4,28'de ise % 68,58 giderim elde edilmiştir. pH'ın daha fazla artırılmasının adsorpsiyonu çok fazla etkilememesinden dolayı diğer parametreler çözültinin orijinal pH'ında çalışılmıştır. $ZnCl_2$ kullanılarak üretilen aktif karbon üzerine (Zn-3-500) çözültiden metilen mavisi adsorpsiyonuna çözültinin başlangıç pH'ının etkisi incelendiğinde, pH 3'den 10,04' atırıldığında % adsorpsiyon miktarının %97,91'den 98,82'ye arttığı görülmüştür. pH'ın artmasıyla katı adsorban yüzeyi daha negatif hale gelir. Bunun sonucunda katyonik metilen mavisi ile katı yüzeyi arasındaki elektrostatik kuvvet arttığı için pH'ın artmasıyla metilen mavisi adsorpsiyonunun az da olsa artması beklenen bir sonuçtur. pH'ın etkisinin fazla olmadığı göz önüne alınarak %98,41 adsorpsiyon yüzdesi ile diğer parametreler orijinal pH olan 4,82'de çalışılmıştır.

pH değeri belirlendikten sonra çözültiden metilen mavisi adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için her iki aktif karbon ile kinetik deneyleri gerçekleştirilmiştir. Farklı zaman aralıklarında alınan örneklerden belirlenen giderim değerleri sözde I. mertebe ve sözde II. mertebe kinetik modellerine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, H_3PO_4 aktivasyonu sonucu üretilen aktif karbon üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun 16 saatte dengeye geldiği, birim adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarının 101,55 mg/g'a, % adsorpsiyon miktarının ise %71,01'e ulaştığı görülmüştür. $ZnCl_2$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon üzerine çözültiden metilen mavisi adsorpsiyonu ise 18 saatte dengeye gelerek, birim adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarı 122,68 mg/g değerine ulaşmıştır. Dengeye çözültiden oldukça yüksek (%98,14) metilen mavisi giderimi gerçekleştirilmiştir.

Kinetik modeller incelendiğinde her iki adsorbanın çözültiden metilen mavisi adsorpsiyon sürecinin sözde II. mertebeden kinetik eşitliğine göre gerçekleştiği görülmüştür.

Her iki adsorbanda sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği çalışmalarda elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, her iki örnekte de adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Langmuir izoterm modeline göre H-2-500 örneğinde adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık artışıyla artarak 45°C’de 147,05 mg/g, Zn-3-500 örneğinde ise yine sıcaklık artışı ile artarak maksimum değer 45°C’de 181,81 mg/g olarak elde edilmiştir. Ayrıca her iki adsorban üzerine çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplanarak 0 ile 1 arasında değerler aldığı görülmüştür. Değerlerin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder.

Çözeltiden metilen mavisi gideriminde adsorban dozunun etkisini incelemek amacıyla çeşitli miktarlarda aktif karbon ile metilen mavisi çözeltisi temas ettirilmiştir. H-2-500 örneğinde adsorban derişiminin artmasıyla dengede adsorplanan metilen mavisi miktrı artarak, 4 g/L adsorban derişimi için %98,93 ile oldukça yüksek giderim elde edilmiştir. Aktif karbon miktarının artmasıyla adsorpsiyon yüzey alanının ve aktif bölgelerinin artması sonucu adsorplanan metilen mavisi miktarının artması beklenen bir sonuçtur. Adsorban derişiminin daha fazla arttırılmasının % adsorpsiyon miktarını çok fazla etkilemediği 20 g/L adsorban derişimi için %99,97 adsorpsiyon yüzdesi elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle H-2-500 örneği için optimum aktif karbon miktarı 4 g/L olarak belirlenmiştir.

Zn-3-500 örneğinde ise adsorban derişiminin artmasıyla dengede adsorplanan metilen mavisi miktarı artarak, 4 g/L adsorban derişimi için %99,60 ile %100’e yakın boya giderimi sağlanmıştır. Adsorban derişimi 20 g/L’ye arttırıldığında metilen mavisi giderimi % 99,91 olmuştur. Sonuçlardan görüldüğü gibi adsorban değişiminin arttırılması adsorpsiyon yüzdesini oldukça az etkilemiştir. Bu nedenle Zn-3-500 örneğine çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon sürecinde optimum adsorban derişimi 4 g/L olarak belirlenmiştir.

Her iki adsorban üzerine çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyon sürecinin termodinamik parametreleri olan entalpi (ΔH°), entropi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerji (ΔG°) değişimi değerleri belirlenmiştir. H-2-500 ve Zn-3-500 örneklerinde hesaplanan ΔH° değerinin her ikisinde pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu, ΔS° değerlerinin pozitif olması ise adsorpsiyon süresince çözelti-adsorban ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. ΔG° değerlerinin negatif olması her iki adsorban üzerine çözeltilerden metilen mavisi sürecinin kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla ΔG° 'nin mutlak değerlerinin arttığı görülmüştür. Bu durum her iki sürecin de yüksek sıcaklıklarda uygulanabilirliğinin artacağını göstermektedir.

İkinci adsorpsiyon çalışması olarak, H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ den elde edilen aktif karbonlar ile kurşun giderimi çalışılmıştır.

H-2-500 örneğinde çözeltilerden Pb^{+2} adsorpsiyon sürecine pH'nin etkisi incelendiğinde, çözeltinin başlangıç pH değeri 4,16'da adsorpsiyon miktarı %82'ye ulaşmıştır. pH değerinin artmasıyla aktif karbon yüzeyinde bağlı bulunan H^+ iyonlarının uzaklaşmasından dolayı boş kalan bölgeler daha fazla Pb^{+2} adsorplamaktadır. Bu nedenle pH'nin artmasıyla Pb^{+2} adsorpsiyonunun artması beklenen bir sonuçtur. Ayrıca daha yüksek pH'larda çökmenin başladığı görülmüştür. Orijinal pH'da (3,5) ise %80,94 giderim elde edilmiştir. Bu nedenle diğer parametreler orijinal pH'da çalışılmıştır.

Zn-3-500 örneğinde çözeltilerden Pb^{+2} adsorpsiyon sürecine pH'nin etkisi incelendiğinde ise pH 5 değeri için % 23,66 giderim elde edilmiştir. Daha yüksek pH'larda çökme gerçekleştiği için diğer parametreler % 21,16 giderim ile orijinal pH'da (4,89) çalışılmıştır.

Çözeltinin başlangıç pH değeri belirlendikten sonra çözeltilerden Pb^{+2} adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi amacıyla her iki aktif karbon ile kinetik deneyleri gerçekleştirilerek sözde I. mertebe ve sözde II. mertebe kinetik modellerine uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde H-2-500 örneğine çözeltilerden Pb^{+2}

adsorpsiyonunun 100 dk'da dengeye geldiği, % 92,93 giderim ile birim adsorban başına adsorplanan Pb^{+2} miktarının 46,46 mg/g'a ulaştığı görülmüştür. Zn-3-500 örneğinde ise çözültiden Pb^{+2} adsorpsiyon sürecinin 60 dk'da dengeye geldiği, birim adsorban başına adsorplanan Pb^{+2} miktarının 13,30'a, % adsorpsiyonun ise 26,61'e ulaştığı görülmüştür. Kinetik modeller incelendiğinde her iki adsorbanın çözültiden Pb^{+2} adsorpsiyon sürecinin sözde II. mertebeden kinetik eşitliğine göre gerçekleştiği görülmüştür.

Her iki adsorbanda sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisinin incelendiği çalışmalarda elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, her iki örnekte de adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Langmuir izoterm modeline göre H-2-500 örneğinde adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık artışıyla artarak 45°C'de 70,42 mg/g, Zn-3-500 örneğinde ise yine sıcaklık artışı ile artarak maksimum değer 45°C'de 36,23 mg/g olarak elde edilmiştir. Ayrıca her iki adsorban üzerine çözültiden Pb^{+2} adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplanarak 0 ile 1 arasında değerler aldığı görülmüştür. Değerlerin 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyona elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder.

Çözültiden Pb^{+2} gideriminde adsorban dozunun etkisini incelemek amacıyla çeşitli miktarlarda aktif karbon ile Pb^{+2} çözültisi temas ettirilmiştir. H-2-500 örneğinde adsorban derişiminin artmasıyla dengede adsorplanan Pb^{+2} miktarı artarak, 4 g/L adsorban derişimi için %92,78 giderim elde edilmiştir. Adsorban derişiminin daha fazla artırılmasının % adsorpsiyon miktarını çok fazla etkilemediği 20 mg/L adsorban derişimi için %95,81 adsorpsiyon yüzdesi elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle H-2-500 örneği için optimum aktif karbon miktarı 4 g/L olarak belirlenmiştir.

Zn-3-500 örneğinde ise adsorban derişiminin artmasıyla dengede adsorplanan Pb^{+2} miktarı artarak 6 g/L adsorban derişimi için %42,09 giderim elde edilmiştir. Adsorban derişimi 20 mg/L'ye ulaştığında ise adsorpsiyon miktarının %48,57 olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon miktarındaki az artıştan dolayı Zn-3-500 örneğine çözültiden Pb^{+2} adsorpsiyon sürecinin optimum adsorban derişimi 6 g/L olarak belirlenmiştir.

Her iki adsorban üzerine kurşun adsorpsiyon sürecinin termodinamik parametreleri olan entalpi (ΔH°), entropi (ΔS°) ve Gibbs serbest enerji (ΔG°) değişimi değerleri belirlenmiştir. H-2-500 ve Zn-3-500 örneklerinde ΔH° değerinin pozitif çıkması çözülden Pb^{+2} adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir. Her iki örnekte de ΔS° değerlerinin pozitif olması ise adsorpsiyon süresince çözelti-adsorban ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. ΔG° değerlerinin negatif olması her iki adsorban üzerine çözülden metilen mavisi sürecinin kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir.

Yapılan çalışmalara ek olarak ham maddenin fiziksel aktivasyonu yapılarak üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri incelenerek kimyasal aktivasyon sonucu üretilen aktif karbonlar ile karşılaştırma yapılabilir. Bu sayede kimyasal aktivasyonun yüzey özelliklerine etkisi belirlenmiş olur.

Ülkemizde çok çeşitli endüstriyel sektör mevcuttur ve üretimleri sırasında tonlarca atık ortaya çıkmaktadır. Bu atıkların bir kısmının çevreye zararlı etkilerinden dolayı bertarafı gerekmektedir. Bu amaçla atıkların işlenip tekrar ekonomiye kazandırılması çevre ve insan sağlığını koruma açısından son derece önem arz etmektedir. Kendisinin atık olma sorununun ortadan kalmasının yanında bu atıkların işlenip bir de onlara başka atıkları temizleme potansiyeli kazandırmak olayın önemini bir kat daha artırmaktadır. Bu çalışma bu iki amaca yönelik çalışmalara ön ayak olması açısından önem arz etmektedir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda kabak çekirdeği kabuğu ile çok yüksek kalitede ve farklı özelliklerde aktif karbonların üretilebileceği görülmüştür.

Yapılan bu çalışma, H-2-500 ve Zn-3-500 aktif karbon örneklerinin çözülden metilen mavisi ve Pb^{+2} 'nin adsorpsiyon süreçleri için iyi birer alternatif adsorban oldukları sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Ülkemizde çeşitli amaçlara yönelik kullanılan aktif karbonların ithal edildiği göz önüne alındığında bu çalışma yüksek adsorplama özelliklere sahip kabak çekirdeği kabuğundan aktif karbon üretiminin önemini arttırmaktadır.

10. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abak, H., 2008, Sulu çözeltilerden metilen mavisinden fındık kabuğu yüzeyine adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 81 s.
- Acharya, J., Sahub, J.N., . Mohanty, C.R., Meikap, B.C, 2009, Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation, Chemical Engineering Journal 149, 249–262.
- Akikol, İ., 2005, Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile sudan ağır metal giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Y.T.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü, 53 s.
- Aksu, F., 1993, Ağaçlı kömürlerden aktif karbon eldesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 89 s.
- Aroguz, A. Z., Gulen, J., Evers, R. H., 2008, Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrolyzed petrified sediment, Bioresource Technology, 99, 1503-1508.
- Arslan, H., 2009, Yerfıstığı kabuğunun lindan ve metabolitlerinin sulu çözeltilerden giderilmesinde kullanımının araştırılması, Doktora Tezi, Mersin Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 158 s.
- Aşkın, B.A., 1994, Mezogözenekli katılarda boyarmadde adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, O.G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Attia, A. A., Girgis, B. S., Fathy, N. A., 2006, Removal of methylene blue by carbons derived from peach Stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies, Dyes and Pigments, 1-8.
- Avcı, A.Ö., 2008, Kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden krom (VI) giderimi, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 80 s.
- Aygün, A., Karakaş, S., Duman, I., 2003, Production of granular activated carbon from fruit Stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, Microporous and Mesoporous Materials, 66, 189-195.
- Badie S.G., Amina A.A., Nady A.F., 2007, Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H₃PO₄ under flowing gases, Colloids and Surfaces, 299, 79–87.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bahri, M.A, Calvo, L., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J., 2012, Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water, *Chemical Engineering Journal* 203, 348–356.
- Bandosz, T. J., 2006, *Activated carbon surfaces in environmental remediation*, Elsevier Ltd., 571 p.
- Bansal, R. C., Goyal, M., 2005, *Activated carbon adsorption*, Taylor & Francis Group, 497 p.
- Başar, C.A., 2006, Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot, *Journal of Hazardous Materials*, B135, 232-241.
- Baştuğ, F., 2008, Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon adsorpsiyonu ile ağır metal giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 92 s.
- Bektaş, T.E., 2000, Boyar madde ve bazı anyonların gideriminde sepiolit ve diğer adsorbanların etkinliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, O.G.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, 114 s.
- Benadjemia, M., Millière, L., Reinert, L., Bendorouche, N., Duclaux, L., 2011, Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves, *Fuel Processing Technology* 92, 1203–1212.
- Bütün, M., 2006, Sulardaki kurşun iyonunun dolgulu kolonda atkestenesi ile adsorpsiyonu, Gazi Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 129 s.
- Bolgaz, M.T., 2008, Pamuk sapından iyi nitelikli aktif karbon üretim şartlarının belirlenmesi, Harran Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 79 s.
- Bottani, E.J., Tascon, J. M. D. 2008, *Adsorption by carbons*, 472p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cazetta, A.L., Vargas, M.M., Nogami, E.M., Kunita, M.H., Guilherme, M.R., Martins, A.C., Silva, T.S., Moraes, J.C.G., Almeida, V.C., 2011, NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption, Chem. Eng. J., 174, 117-125.
- Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004, Su kirliliği kontrolü yönetmeliği, Resmi Gazete, 25687.
- Çeşmeli, Ç., 2011, Sentetik kaynaklı aktif karbon ile pestisit giderimi, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 70 s.
- Çetin, F., 1995, Çözüldüden adsorpsiyon yöntemiyle bazı silikatların yüzey alanlarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, O.G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 94 s.
- Demiral, H., Demiral, İ., Karabacakoğlu, B., Tümsek, F., 2011 Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation, Chem. Eng. J., 206–213.
- Depci, T., Kul, A.R., Önal, Y., 2012, Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single- and multi-solute systems, Chemical Engineering Journal 200–202, 224–236.
- Diao, Y., Walawender, W.P., Fan, L.T., 2002, Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum, Bioresource Technology, 81, 45-52
- Duman, G., Önal, Y., Okutucu, Ç., Önenç, S., Yanık, J., 2009, Production of activated carbon from pine cone and evaluation of its physical, chemical, and adsorption properties, Energy & Fuels, 23, 2197–2204.
- Dumanlı, A., 2011, Alunit cevheri üzerinde bazı ağır metal iyonlarının adsorpsiyon davranışlarının incelenmesi ve modellenmesi, 70 s.
- Dural, M.U, Cavas, L., Papageorgiou, S.K., Katsaros, F.K., 2011, Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from Posidonia oceanica (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies, Chemical Engineering Journal, 168, 77-85.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Erkut, E., 2008, Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 123 s.
- Ekpete, O.A., Horsfall, M.J., 2011, Preparation and Characterization of Activated Carbon derived from Fluted Pumpkin Stem Waste (*Telfairia occidentalis* Hook F), *Research Journal of Chemical Sciences*, 2231-606X.
- Gregg, S. J. and Sing, K. S. W., 1982, Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, 303 p.
- Gurten, I., Ozmak, M., Yagmur, E., Aktaş, Z., 2012, Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using K_2CO_3 , *Biomass and Bioenerg*, 37, 73-81.
- Gündoğdu, A., 2010, Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, 197 s.
- Gündüzoğlu, G., 2008, Şeker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, O.G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 133 s.
- Güngör, C., 2010, Üzüm Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Bakır Gideriminde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, O.G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 88 s.
- Hameed, B. H., Ahmad, A. A., 2009, Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 870–875.
- Hameed, B.H., Ahmad, A.A., Aziz, N., 2007, Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash, *Chem. Eng. J.* 133, 195–203.
- Hameed, B.H., El Khaiary, M.I., 2008, Removal of basic dye from aqueous medium using a novel agricultural waste material: Pumpkin seed hull, *Journal of Hazardous Materials* 155, 601–609.
- Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K., Watkinson, A.P., 2000, Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon*, 38, 1873-1878.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Henning, K. D., Degel, J., 1990, Activated carbon for solvent recovery, CarboTech Co.
- Hill, C.G., 1977, An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design, John Wiley and Sons. Inc., USA, 594 p.
- IUPAC (International Union Of Pure And Applied Chemistry), 1994, Recommendations for the characterization of porous solids, Technical report, Pure & Appl.Chem., 66, 8, 1739-1758.
- Idriss, A.O., Stitou, M., Cuerda-Correa, E.M., Fernandez-Gonzalez, C., Macias-Garcia, A., Alexandre-Franco, M.F., Gomez-Serrano, V., 2011, Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. I. Chemical activation with H₃PO₄, Fuel Processing Technology, 92, 261–265.
- Imamoğlu, M., Tekir, O., 2008, Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks, Desalination, 228, 108–113.
- İskeçeli, M., 2010, Kestane kabuklarından sentetik aktif karbon hazırlaması ve metilen mavisi giderilmesinde kullanılması, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 73 s.
- İzmir Ticaret Odası, 2006, Fire ve zayıat oranları, 112 s.
- Kalaycı G., 2008, Pilivinil / aktif karbon kompozit maddesinin sentezi, karakterizasyonu ve iletken film yapımı, K.S.İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 112 s.
- Karapınar Kapdan, I., Kargı, F., 2000, Atık sulardan tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi, Türk. J. Engin. Environ. Sci., 24, 161-169.
- Kılıç, M., 2009, Euphorbia rigida'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 86 s.
- Kirscher, M., 2003, Activated Carbon, Chemical Market Reporter, 264-22, 27.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kirscher, M., 2006, Ethylene, Chemical Market Reporter, 270(4), 34.
- Küçükgül, E.Y., 2004, Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6, 3, 41-56.
- Li, K., Zheng, Z., Li, Y., 2010, Characterization and lead adsorption properties of activated carbons prepared from cotton stalk by one-step H₃PO₄ activation, Journal of Hazardous Materials, 181, 440-447.
- Lim, W.C., Srinivasakannan, C., Balasubramanian, N., 2010, Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon, J. Anal. Appl. Pyrol., 88, 181-186.
- Lua, A.C., Yang, T., 2005, Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions, J. Colloid. Interf. Sci., 290, 505-513.
- Marín, M.O., González, C.F., García, A.M., Serrano, V.G., 2012, Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonisation with H₂SO₄, J. Anal. Appl. Pyrol., 94, 131-137.
- Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F., 2006, Activated carbon, Elsevier Science & Technology Books, 535 p.
- Ma, X., Ouyang, F., 2013, Adsorption properties of biomass-based activated carbon prepared with spent coffee grounds and pomelo skin by phosphoric acid activation, Applied Surface Science, xxx
- Momcilovic, M., Purenovic, M., Bojic, A., Zarubica, A., Randelovic, M., 2011, Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon, Desalination, 276, 53-59.
- Mustafaoğlu, D., 2011, Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Yöntemiyle Fenol Giderimi, A.Ü. F.B.E., 90 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Namasivayam, C., Sangeetha, D., 2006, Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon, *Journal of Hazardous Materials*, B135, 449–452.
- Njoku, V.O., Hameed, B.H., 2011, Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H₃PO₄ for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 173, 391–399.
- Ofomaja, A. E., 2007, Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre, *Chemical Engineering Journal*, 126, 35-43.
- Okoye, A.I., Ejikeme, P.M., Onukwuli, O.D., 2010, Lead removal from wastewater using fluted pumpkin seed shell activated carbon: Adsorption modeling and kinetics, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 1735-1472.
- Onal, Y., 2006, Kinetics of Adsorption of Dyes from Aqueous Solution Using Activated Carbon Prepared from Waste Apricot, *Journal of Hazardous Materials*, 10.1016/j.jhazmat.2006.05.036.
- Orbak, İ., 2009, Aktif karbon ile çevre kirlenici bazı unsurların giderilmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 227 s.
- Othmer, K., 1971, *Encyclopedia of Chemical Technology*, M. Dekker Inc., 2.
- Özdemir, B., 2009, Aktif karbon üretim sürecinin termogravimetrik analiz ile incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Enerji Enstitüsü, 85 s.
- Özdemir, Ç.S., 2008, Çeşitli polimerik temelli atıklardan yüksek yüzey alanlı aktif karbon eldesi, karakterizasyonu ve uygulama alanları, İnönü Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 174 s.
- Özyurtkan, M.H., 2006, Melez kavağın karbonizasyonu, İ.T.Ü. Enerji Enstitüsü, 76 s.
- Patnukao, P, Kongsuwan, A., Pavasant, P., 2008, Batch studies of adsorption of copper and lead on activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn. Bark, *Journal of Environmental Sciences* 201028–1034.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Patrick, J.W., 1995, Porosity in carbons: characterization and applications, Edward Arnold, 331 p.
- Rosas, J.M., Bedia, J., Mirasol, J.R., Cordero, T., 2010, On the preparation and characterization of chars and activated carbons from orange skin, Fuel Process. Technol., 91, 1345-1354.
- Roskill, 2013, Aktivated carbon global industry markets and Outlook, Market Report, 9th eddition.
- Rozada, F., Otero, M., Garcı, A.I., Moran, A., 2007, Application in fixed-bed systems of adsorbents obtained from sewage sludge and discarded tyres Dyes and Pigments 72, 47-56.
- Sarıkaya, Y., 2005, Fizikokimya, Gazi Kitapevi, 1151 s.
- Seydioğlu, G., 2009, Bitkisel atıkların granül aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 114 s.
- Shoemaker, D.P., 1981, Experiments in physical chemistry, Carl W. Garland, Jeffrey I. Steinfeld, Mc- Graw Hill, 787 p.
- Strelko, V., 1999, Selective removal of heavy metals using novel active carbons, Loughborough University, 237 p.
- Sun, Y., Yang, G., Zhang, J., Wang, Y., Yao1, M., 2011, Activated Carbon Preparation from Lignin by H₃PO₄ Activation and Its Application to Gas Separation, Chemical Engineering Techninology, 10.1002.
- Şahin, G., 2009, Doğal organik maddelerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 69 s.
- Şeker, A. F., 2002, Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyarmaddelerin aktif karbon ile gideriminin incelenmesi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 80 s.
- Terem, H.N., 1971, Kimya mühendisliği, İ.Ü. Yayınları, 3.Baskı, 287-289 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Thinakaran, N., Paneerselvam, P., Baskaralingam, P., Elango, D., Sivanesan, S., 2008, Equilibrium And Kinetic Studies On The Removal Of Acid Red 114 From Aqueous Solutions Using Activated Carbons Prepared From Seed Shells, Journal of Hazardous Materials, 158, 142–150.
- Türkyılmaz, A., 2011, Bazı Bitkisel Atıklardan Aktif Karbon Eldesi Ve Yüzey Özellikleri, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 186 s.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1986, Gerhartz, W., A5, VCH
- Uzun, I., 2008, Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi, Yüksek Lisans Tezi, O.G.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, 99 s.
- Vural, N., 2007, Paulownia ağacı odunundan $zncl_2$ aktivasyonu ile aktifleştirilmiş karbon üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, O.G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 96 s.
- Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Li, Y., Li, C., Zhang, C., 2010, Adsorption of Pb(II) on activated carbon prepared from Polygonum orientale Linn.: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies, Bioresource Technology 101, 5808–5814
- Weber, J.Jr., 1972, Physicochemical processes for water quality control, Wiley-Interscience, 640 p.
- Verla, A.W., Horsfall, M., Verla, E.N, Spiff, A.I., Ekpete, O.A., 2012, Preparation and characterization of activated carbon from fluted pumpkin (telfairia occidentalis hook.f) seed shell, Asian Journal Of Natural & Applied Sciences, 2186-8476.
- Yanmaz, R., Düzeltir, B. 2003, Çekirdek kabağı yetiştiriciliği, Ekin Dergisi Yayınları, 26, 22-24.
- Yıldız, H., 2010, Sülfürik asitle muamele edilmiş fındık zuru ile kadmiyum (II) ve kobalt (II) iyonlarının adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 58 s.

(http 1) <http://tuikapp.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul>

(http 2) <http://usda.mannlib.cornell.edu/MannUsda/viewDocumentInfo.do?documentID=1212>

(http 3) <http://www.ttso.org.tr/index.php?link=sabit&no=98> (Trabzon Ticaret Odası)

(http 4) www.kayserito.org.tr/eski/media/fire.doc (Kayseri Ticaret Odası, Fire Oranları, 268 s.)

(http 5) [http:// www.petable.com](http://www.petable.com)

(http 6) http://data.un.org/Data.aspx?q=activated+carbon&d=ComTrade&f=_11Code%3a39%3bcmdCode%3a380210

(http 7) <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-136/2003-136c.htm>