T.C

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Styrax officinalis L. MAKİ BİTKİSİ TOHUMLARINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE Cr (VI) İYONU SORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Hatice KAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Konya, 2010

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Styrax officinalis L. MAKİ BİTKİSİ TOHUMLARINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE Cr(VI) İYONU SORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Hatice KAR

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
2010, 128 Sayfa

Jüri:

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ

Doç. Dr. Celalettin ÖZDEMİR

Bu çalışmada, ara kademe doyrulma aşamasında KOH ile muamele edilmiş *Styrax officinalis* L. yağlı tohum pirolitik charından (C750), yeni bir aktif karbon (K4AC780) üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra K4AC780'in sulu çözeltilerden Cr (VI) iyonları giderim kapasitesi incelenmiştir. Öncelikli olarak pH, başlangıç konsantrasyonu, temas süresi, adsorbent dozu, karıştırma hızı ve sıcaklık gibi önemli adsorpsiyon parametreleri için optimum şartları belirlemek amacıyla, kesikli sistemde adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Cr (VI) iyonlarının K4AC780 üzerine olan adsorpsiyonunun, büyük oranda pH, adsorbent dozu ve Cr (VI) başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon denge verilerini analiz etmek için Freundlich, Lanmgmuir, Dubinin-Redushkevich (D-R) ve Tempkin izoterm modelleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon için en iyi korelasyonu Langmuir izotermi sağlamıştır. Adsorpsiyon kinetiğini en etklili bir biçimde açıklayan kinetik modelini belirlemek için yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modelleri ile partikül içi difüzyon kinetik modeli, adsorpsiyon denge verilerine uygulanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin, yüksek korelasyon katsayısı değeri bakımından en iyi yalancı ikinci derece kinetik modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bilinen eşitliklerden hesaplanan termodinamik parametre değerleri, adsorpsiyonun elverişli, kendiliğinden olabilme ve endotermik tabiatlı olduğunu göstermiştir. Benzer şartlarda sulu çözeltilerden Cr (VI) iyonları giderim kapasitesi bakımından aktif karbon (K4AC780)'un, ticari aktif karbonlara (SAC5830 ve MACP) eşdeğer olduğu ve ayrıca literatürde yer alan çeşitli adsorbentler gibi yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: ağır metal, aktif karbon, sorpsiyon, Cr (VI), ticari aktif karbon, KOH aktivasyonu, adsorpsiyon kinetiği, ara kademe impregnasyonu

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

THE PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM THE SEEDS OF *Styrax officinalis* L. WHICH IS A MAQUİS PLANT AND INVESTIGATION OF CR(VI) ION SORPTION

Hatice KAR

Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
2010, pages: 128

Jury:

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ

Doç. Dr. Celalettin ÖZDEMİR

In this study, the preparation and characterization of a new activated carbon (K4AC780) from the pyrolytic char (C750) of Styrax *officinalis* L. oilseed by potassium hydroxide treatment at mid-impregnation stage had been carried out. Then, its removal capacity of toxic chromium hexavalent ions from aqueous solutions had been investigated. As privileged, the a series adsorption studies had been performed in a batch system to establish optimum operating conditions for the important adsorption parameters such as pH, initial Cr (VI) concentration, contact time, agitation speed, adsorbent dose and temperature. As a result of these studies, it had been established that the adsorption of Cr (VI) ions onto K4AC780 was highly depend on some parameters such as pH, initial Cr (VI) concentration and adsorbent dose rather than the others. The four adsorption isotherm models consist of Freundlich, Lanmgmuir, Dubinin-Redushkevich (D-R) ve Tempkin had been used to analyze the adsorption equilibrium data. Langmuir isotherm had provided the best correlation for the adsorption of Cr (VI) ions onto activated carbon (K4AC780). The pseudo-first-order, pseudo-second-order and intraparticle diffusion kinetic models had been applied to the adsorption equilibrium data to determine the kinetic model most effectively explaining for adsorption kinetic. It had been determined that adsorption kinetic was coordinated with the pseudo-second-order kinetic model in point of the high value of correlation constant. The values of thermodynamic parameters (ΔH, ΔS and ΔG) calculated from the known equations indicated that the adsorption was feasible, spontaneous and endothermic in nature. Activated carbon (K4AC780) had been found equal to commercial activated carbons (SAC5830 and MACP) and also superior than the various other adsorbents reported in literature with respect to the removal capacity of Cr(VI) ions from aqueous solutions at the similar conditions.

Keywords: heavy metal, activated carbon, sorption, Cr (VI), commercial activated carbon, KOH activation, adsorption kinetic, mid-impregnation

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Erol PEHLİVAN yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek Lisans eğitim danışmanlığımı yürüten ve ayrıca yüksek lisans eğitiminin her aşamasında, her türlü fikir ve tavsiyeleriyle bana destek olan değerli hocam Prof. Dr. Erol PEHLİVAN'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Özellikle çalışmamın deneysel aşamasında gördüğüm yardım ve desteklerinden dolayı, Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği öğretim elemenlarından başta Arş. Grv. Dr. Türkan ALTUN ve Arş. Grv. Serpil EDEBALİ olmak üzere Kimya Mühendisliği öğretim üyelerine ve bu çalışmayı BAP 09201054 nolu Proje kapsamında finansal olarak destekleyen, Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

Ayrıca Yüksek Lisans eğitimim süresince, göstermiş oldukları sabır ve anlayıştan dolayı eşim Yakup KAR'a ve kızım Sıla KAR'a teşekkür ederim.

Hatice KAR
Konya, 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ iii
İÇİNDEKİLER iv
ŞEKİLLER DİZİNİ vii
TABLOLAR DİZİNİ ix
KISALTMALAR x
1. GİRİŞ 1
1.1. Kromun Özellikleri, Etkileri ve Atık Sulardan Giderimi 2
1.2. Adsorpsiyon 5
1.2.1. Adsorpsiyon çeşitleri 5
1.2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon 6
1.2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon 6
1.2.1.3. İyonik adsorpsiyon 7
1.2.2. Adsorpsiyon izotermleri 7
1.2.2.1. Langmuir izotermi 8
1.2.2.2 Freundlich izotermi 9
1.2.2.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi 11
1.2.2.4. Tempkin izotermi 12
1.2.3. Adsorpsiyon kinetiği 13
1.2.3.1. Yalancı birinci mertebeden kinetik model 14
1.2.3.2. Yalancı ikinci mertebeden kinetik model 15
1.2.3.3. Partikül içi difüzyon modeli 16
1.2.4. Adsorpsiyon termodinamiği 16
1.3. Aktif Karbon Tarihçesi, Özellikleri, Üretimi ve Uygulamaları 18
1.3.1. Aktif karbonun tarihçesi 18
1.3.2. Aktif karbonun tanımı 18
1.3.3. Aktif karbonun fiziksel formları 19
1.3.3.1. Toz halindeki aktif karbonlar (PAC) 20
1.3.3.2. Granüler halindeki aktif karbonlar (GAC) 21
1.3.3.3. Pellet halindeki aktif karbonlar (PAC) 21
1.3.4. Aktif karbon gözenekleri ve yapısal görünümleri 22
1.3.4.1. Mikro gözeneğin özellikleri ve yapısal görünümü 23
1.3.4.2. Mezo gözeneğin özellikleri ve yapısal görünümü 23

1.3.4.3. Makro gözeneğin özellikleri ve yapısal görünümü 24
1.3.4.4. Aktif karbon yapısındaki gözeneklerin özellikleri 24
1.3.5. Aktif karbonun kimyasal özellikleri 25
1.3.6. Ticari aktif karbonların avantaj ve dezavantajları 26
1.3.7. Aktif karbonların kullanım alanları 27
1.3.8. Aktif karbon üretimi 28
1.3.9. Tarımsal kökenli yan ürünlerden aktif karbon üretim aşamaları 31
1.3.9.1. Hammadde seçimi 34
1.3.9.2. Hammaddeyi boyutlandırma ve kurutma 35
1.3.9.3. Kül giderimi 36
1.3.9.4. Aktivasyon işlemi 37
1.3.10. Tarımsal atık ve yan ürün kökenli aktif karbonlar ve özellikleri 44
1.3.11. Atık kökenli aktif karbonlar ile ticari aktif karbonların karşılaştırılması 46
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 48
2.1. Literatür Özetleri 48
2.1.1. KOH aktivasyonu ile ilgili çalışmalar 48
2.1.2. KOH aktivasyonu aktif karbonu ile Cr (VI) adsorpsiyon çalışmaları 53
2.1.3. Biyokütle kökenli diğer aktif karbon ile Cr (VI) adsorpsiyon çalışmaları 53
2.2. Çalışmanın Amacı ve Önemi 57
3. MATERYAL VE METOT 61
3.1. Materyal 61
3.1.1. Başlangıç materyali (char) 61
3.1.2. Başlangıç materyali olarak uygun char numunesinin belirlenmesi 61
3.1.3. Başlangıç materyali olarak seçilen C750 char numunesinin kaba analizi 62
3.1.4. C750 char numunesinin elementel analizi 62
3.1.5. C750 char numunesinin ısıl değeri analizi 62
3.1.6. C750 char numunesinin yığın yoğunluğu analizi 63
3.1.7. Boyut küçültme ve elek analizi 63
3.1.8. C750 ve K4AC780 numunelerinin FTIR (Fourier Transform Infrared) analizi 64
3.1.9. C750 ve K4AC780 numunelerinin SEM (Scanning Electron Microscope) analizi 64
3.1.10. Kullanılan aletler 64
3.1.11. Kimyasal maddeler 64

3.1.12. Kullanılan adsorbanlar 65
3.2. Deneylerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması 65
3.2.1. Cr (VI) stok çözeltisinin hazırlanması 65
3.2.2. 1,5-Difenil karbazit çözeltisinin hazırlanması 65
3.3. Aktivasyon İşlemi İle İlgili Deneysel Çalışmalar 65
3.3.1. C750 numunesinin aktivasyonu için uygun kimyasalın belirlenmesi 65
3.3.1.1. C750 numunesinin $ZnCI_2$ ile aktivasyonu 66
3.3.1.2. C750 numunesinin KOH ile aktivasyonu 69
3.4. Adsorpsiyon Çalışmalarında Uygulanan Deneysel Metot 74
3.5. K4AC780 Adsorbanı ile Cr (VI) Adsorpsiyon Çalışmaları 76
3.5.1. Cr (VI) sorpsiyonuna K4AC780 miktarının etkisi 76
3.5.2. Cr (VI)'nın K4AC780 ile sorpsiyonuna temas süresinin etkisi 77
3.5.3. Cr (VI) sorpsiyonuna Cr (VI) başlangıç konsantrasyonunun etkisi 77
3.5.4. Cr (VI) sorpsiyonuna pH'nın etkisi 77
3.5.5. Cr (VI) sorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi 78
3.5.6. Cr (VI) sorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 78
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 79
4.1. C750 ve K4AC780'nin Fiziksel ve Kimyasal Analizleri 79
4.2. C750, K4AC780 ve Cr (VI)-K4AC780'nin Yüzey Kimyası 80
4.3. C750 ve K4AC780'nin Yüzey Morfolojisi 84
4.4. Cr (VI)'nın K4AC780 İle Sorpsiyon Çalışmaları 86
4.4.1. Cr (VI) sorpsiyonuna K4AC780 miktarının etkisinin incelenmesi 86
4.4.2. Cr (VI)'nın K4AC780 ile sorpsiyonuna temas süresi etkisinin ve adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi 87
4.4.3. Cr (VI)'nın K4AC780 ile sorpsiyonuna Cr (VI) konsantrasyonu etkisinin incelenmesi 92
4.4.4. Cr (VI)'nın K4AC780 ile sorpsiyonuna pH'ın etkisinin incelenmesi 98
4.4.5. Cr (VI)'nın K4AC780 ile sorpsiyonuna karıştırma hızının etkisinin incelenmesi 101
4.4.6. Cr (VI)'nın K4AC780 ile sorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelenmesi ve termodinamik parametrelerin hesaplanması 104
4.5. K4AC780, Merck (MACP) ve Eurocarb (SAC5830) Aktif Karbonların Cr (VI) Sorpsiyon Kapasitesi Bakımından Kıyaslanması 107
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 110
6. KAYNAKLAR 115
ÖZGEÇMİŞ 128

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Aktif karbonun SEM görüntüsü ve grafit kristallerinin yapısı	19
Şekil 1.2.	Değişik fiziksel ve kimyasal özellikteki ticari aktif karbon formları	20
Şekil 1.3.	Toz halindeki ticari aktif karbonun görünümü	20
Şekil 1.4.	Granül halindeki ticari aktif karbonun görünümü	21
Şekil 1.5.	Pellet halindeki ticari aktif karbonun görünümü	21
Şekil 1.6.	Aktif karbonda bulunan farklı gözenek türlerinin yapısal görünümü	22
Şekil 1.7.	Aktif karbonunun mikro gözenekli yapısal görünümü	23
Şekil 1.8.	Aktif karbonunun mezo gözenekli yapısal görünümü	23
Şekil 1.9.	Aktif karbonunun makro gözenekli yapısal görünümü	24
Şekil 1.10.	Aktif karbonunun yüzeyinde yer alan fonksiyonel gruplar	26
Şekil 1.11.	Aktif karbonun çeşitli endüstriyel kullanım alanları	28
Şekil 1.12.	Aktif karbon üretimde kullanılan tarımsal kökenli çeşitli yan ürünler	29
Şekil 1.13.	Lignoselülozik materyallerden aktif karbon üretimi işlem basamakları	32
Şekil 1.14.	Liğnoselülozik materyallerden fiziksel veya Kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretiminde uygulanan işlem basamakları	33
Şekil 1.15.	Zeytin yağı atık keki (a) ve fosforik asit aktivasyonu ile üretilen aktif karbonun (b) yüzey morfolojisi	33
Şekil 1.16.	Hindistan cevizi kabuğu charı (CS700) ve KOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbonun (CS850A) yüzey morfolojisi	34
Şekil 1.17.	Aktif karbon üretiminde kullanılan karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinin gereçekleştirilebildiği sabit yataklı retort düzeneği	37
Şekil 1.18.	Karbonizasyon işleminin gerçekleştirildiği tipik pyrolysis sistemi	42
Şekil 1.19.	Farklı aşamalarda KOH emdirme işleminin etkisi	43
Şekil 3.1.	$ZnCI_2$ ile değişik impregnasyon oranlarında aktive edilmiş C750 char numunelerinin Cr (VI) sorpsiyonu	68
Şekil 3.2.	KOH ile değişik impregnasyon oranlarında aktive edilmiş C750 char numunelerinin Cr (VI) sorpsiyonu	71
Şekil 3.3.	C750, Zn4AC500 ve K4AC780 numunelerinin Cr (VI) giderim kapasitesi	73
Şekil 3.4.	Cr (VI) kalibrasyon grafiği	75
Şekil 4.1.	C750, K4AC780 ve Cr (VI)-K4AC780'nin FT-IR spektrumları	82

Şekil 4.2.	C750 ve K4AC780 numune yüzeylerinin SEM mikrografileri	84
Şekil 4.3.	K4AC780 ile Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine adsorbent miktarının etkisi	86
Şekil 4.4.	K4AC780 ile Cr (VI) sorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi	88
Şekil 4.5.	K4AC780 ile Cr (VI) adsorpsiyonu kinetik model grafikleri	90
Şekil 4.6.	Sorpsiyon kapasitesine Cr (VI) başlangıç konsantrasyonu etkisi	93
Şekil 4.7.	Cr (VI) sorpsiyonu için K4AC780 aktif karbonuna ait adsorpsiyon izotermleri	96
Şekil 4.8.	Cr (VI)'nın K4AC780 ile adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	99
Şekil 4.9.	K4AC780 ile Cr (VI) sorpsiyonu üzerine karıştırma hızının etkisi	102
Şekil 4.10.	K4AC780 ile Cr (VI) sorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi	104
Şekil 4.11.	1/T'ye karşı log K_d grafiği	106
Şekil 4.12.	K4AC780 ile MACP ve SAC5830 aktif karbonların Cr (VI) sorpsiyon kapasiteleri	108

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1.	Aktif karbonun yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek genişliği değerleri	25
Tablo 1.2.	Aktif karbon üretimi için kullanılan ham materyallerin kimyasal bileşimi	34
Tablo 1.3.	Farklı materyallerden elde edilen aktif karbonların özellikleri	35
Tablo 1.4.	Farklı parçacık boyutlu numunelerden elde edilen aktif karbonun bazı özellikleri	36
Tablo 1.5.	Çeşitli kimyasal maddeler varlığında kimyasal aktivasyonla üretilen aktif karbonların özellikleri	40
Tablo 1.6.	Çeşitli potasyum tuzları ile kimyasal aktivasyonuyla üretilen aktif karbonun özellikleri	40
Tablo 1.7.	Çeşitli tarımsal atıklardan elde edilen aktif karbonların özellikleri	45
Tablo 1.8.	Tarımsal kökenli ve diğer atıklardan elde edilen aktif karbonların ve ticari amaçlı olarak kullanılan aktif karbonların özelliklerinin kıyaslanması	46
Tablo 3.1.	Değişik sıcaklıklarda elde edilen Char numunelerin ön değerlendirme analiz sonuçları	61
Tablo 3.2.	C750 elek analiz sonuçları	63
Tablo 4.1.	C750 ve K4AC780'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri	79
Tablo 4.2.	K4AC780 ile Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine uygulanan kinetik moddelere ait parametre ve korelasyon katayı değerleri	91
Tablo 4.3.	K4AC780 ile Cr (VI) adsorpsiyon izoterm sabitleri ve korelasyon katsayı değerleri	96
Tablo 4.4.	K4AC780 üzerine Cr (VI) adssorpsiyonu için denge sabitleri ve termodinamik parametre değerleri	107
Tablo 4.5.	Çeşitli ticari ve düşük maliyetli adsorbentlerin maksimum adsorbent kapasite (q_m) değerleri	109

KISALTMALAR

$\boldsymbol{C}$: Çözeltideki adsorbat denge konsantrasyonu (mmol/L veya mg/L)

$\boldsymbol{q}$: Dengede adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan adsorbat miktarı (mmol/g veya mg/g)

$\boldsymbol{q_m}$: Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mmol/g veya mg/g)

$\boldsymbol{K_L}$: Adsorbatın adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (L/g)

$\boldsymbol{b}$: Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mmol veya L/mg)

$\boldsymbol{C_o}$: Adsorbatın çözeltideki başlangıç konsantrasyonu (mmol/L veya mg/L)

K_R : Ayırma faktörü

$\boldsymbol{n}$: Adsorpsiyon yoğunluğu (şiddetini) gösteren adsorpsiyon derecesidir.

$\boldsymbol{K_F}$: Sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (L/g)

$\boldsymbol{Q_m}$: Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)

$\boldsymbol{\beta}$: D-R izotermi adsorpsiyon enerjisi sabiti ($mol^2.kJ^{-2}$)

$\boldsymbol{\varepsilon}$: Polanyi potansiyeli

$\boldsymbol{T}$: Mutlak sıcaklık (K)

$\boldsymbol{R}$: Evrensel gaz sabiti (0,008314 kJ/mol.K)

$\boldsymbol{E}$: Adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)

$\boldsymbol{B_T}$: Tempkin izoterm enerji sabiti

$\boldsymbol{b_T}$: Tempkin izotermi adsorpsiyon enerjisi (J/mol)

$\boldsymbol{A_T}$: Tempkin izoterm sabiti (L/g)

$\boldsymbol{qt}$: Herhangi bir t anında birim kütle başına adsorplanan sorbent miktarı (mmol/g)

$\boldsymbol{t}$: Zaman (dak)

$\boldsymbol{k_1}$: Yalancı birinci mertebe adsorpsiyon denge hız sabiti (dak^{-1})

$\boldsymbol{k_2}$: Yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon denge hız sabiti (g/mmol.dak)

$\boldsymbol{h}$: Sorpsiyon başlanğıç hızı (mmol/g.dak)

$\boldsymbol{k_{dif}}$: Partikül içi difüzyon hız sabiti ($mmol/g.dak^{0,5}$)

$\boldsymbol{C'}$: Sınır tabaka kalnlığı sabiti

$\boldsymbol{K_d}$: Denge sabiti

$\boldsymbol{C_{Ac}}$: Adsorbent tarafından tutulan metalin denğe konsantrasyonu (mmol/L)

$\Delta\boldsymbol{G}$: Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

$\Delta \boldsymbol{H}$: Entalpi değişimi (kJ/mol)

$\Delta \boldsymbol{S}$: Entropi değişimi (kJ/mol.K)

AC : Aktif karbon

ACs : Aktif karbonlar

$\mathbf{R_{KOH}}$: KOH impregnasyon oranı (g KOH/g char yada biyokütle materyali)

C450 : 450 ^{o}C piroliz sıcaklığında elde edilmiş char numunesi

C600 : 600 ^{o}C piroliz sıcaklığında elde edilmiş char numunesi

C750 : 750 ^{o}C piroliz sıcaklığında elde edilmiş char numunesi

$\boldsymbol{\rho_y}$: Yığın yoğunluğu (g/mL)

V : Metal iyon çözelti hacmi (L)

$\mathbf{C_i}$: Başlangıç metal iyon konsantrasyonu (mmol/L)

SAC5830 : EUROCARB firması tarafından üretilen ticari granüler aktif karbon

MACP : Merck firmasına ait aktif karbon (bu kodlama tarafımızdan yapılmıştır)

K4AC780 : KOH aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon

Zn4AC500 : $ZnCI_2$ aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon

$\boldsymbol{q_{cal}}$: Dengede adsorbentin birim kütlesi başına hesaplanan adsorbat miktarı (mmol/g veya mg/g)

$\boldsymbol{q_{exp}}$: Dengede adsorbentin birim kütlesi başına deneysel adsorbat miktarı (mmol/g veya mg/g)

$\mathbf{R^2}$**:** Korelasyon katsayısı

1. GİRİŞ

Günümüzde teknoloji ve sanayileşme alanlarında yaşanan ilerleme ve dünya nüfusundaki hızlı artış, su kaynakları tüketiminin ve buna bağlı olarak da kentsel ve endüstriyel atık miktarının sürekli olarak artmasına sebep olmaktadır.

Endüstriyel tesislerin üretim faaliyetleri sonucunda oluşan atık sular ile kentsel atık sular, önemli miktarlarda boya, pigment, metal ve tuz içermektedirler. Bu tür atık sular, inorganik (özellikle de ağır metaller) ve organik yapıdaki çok sayıdaki zararlı madde (boya ve pigmentler) içeriği nedeniyle, çevre ve insan sağlığı açısından büyük bir tehdit unsuru olarak görülmektedir.

Çok sayıdaki endüstriyel tesisin (ağır metal, tekstil, gıda, kozmetik, boya, pil, demir-çelik vb.) faaliyetleri sonucunda oluşan endüstriyel atık sular ile kentsel atık suların alıcı ortamlara verilmesi;

(a) Yer altı ve yer üstü su kaynaklarının aşırı bir şekilde kirlenmesine,

(b) Toksik özellikteki maddelerin, canlı organizmalar tarafından adsorbe edilmesi, birikim yapması ve besin zinciri yoluyla diğer canlılara geçmesi gibi istenmeyen durumların meydana gelmesine neden olmakta ve sonuçta da biyo-çeşitliliğin azalmasına ve ekolojik dengenin bozulmasına yol açmaktadır. Günümüzde, özelliklede nüfus ve endüstriyel üretim tesislerin yoğun olduğu bölgelerde hava kirlenmesi, su kirlenmesi ve toprak kirlenmesinden ibaret olan ve genellikle çevre kirlenmesi olarak adlandırılan (Çokadar ve ark. 2003) önemli bir sorunla karşı karşıya bulunmaktayız.

Çevre kirlenmesine neden olan ve çeşitli endüstriyel üretimler sonucu oluşan atık sular, inorganik kirleticiler grubunda yer alan Nikel (Ni), demir (Fe), bakır (Cu), krom (Cr), çinko (Zn), kadmiyum (Cd), arsenik (As), civa (Hg), kurşun (Pb) ve alüminyum (Al) gibi ağır metalleri içermektedirler (Ekici 2007). Ağır metaller (Cu, Cd, Cr, Pb, Hg, Ni, Zn gibi) ortamlarda düşük miktarlarda bulunsalar bile canlılar üzerinde olumsuz tesirlere sahip olup ve belli bir değerin üzerinde toksik etki gösterirler (Sigword ve Smith 1972, Çokadar ve ark. 2001).

Kirlilik kaynaklarından oluşan atık sular, ağır metal içerikleri uygun arıtma işlemleriyle çeşitli atık su standartlarına göre izin verilen değerlerin altına düşürüldükten sonra alıcı ortamlara deşarj edilmelidir. Arıtma işlemin yapılması

hem insan ve çevre sağlığı açısından hem de gelecek nesillere temiz yaşam alanlarının miras bırakılması bakımından son derece önemlidir.

Kirletilmiş sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında genel olarak kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon veya indirgeme, filitrasyon, membran teknoloji uygulaması, evaporasyon, iyon değiştirici reçine, elektrokimyasal geri kazanım ve ters osmoz metotları kullanılmaktadır. Ancak bu metotlar, yüksek enerji gereksinimi, yüksek tesis maliyeti, metal uzaklaştırışının tam olarak gerçekleşmemesi ve büyük miktarlarda toksik atık çamur oluşumu gibi dezavantajlara sahiptirler (Ertugay ve Baykan 2008, Baran ve ark. 2006). Bu metotların aksine, günümüzde su ve atık sulardan ağır metal ve organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında, en kapsamlı ve yaygın olarak kullanılan teknik adsorpsiyon metodudur (Khezami ve Capart 2005, Natale ve ark. 2007). Adsorpsiyon prosesi, atık su iyileştirme işleminde kullanılan diğer tekniklere göre düşük maliyet, tasarım basitliği, çalışma kolaylığı özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir.

Gaz, katı, sıvı, buhar ve çözeltide bulunan çözünmüş taneciklerin katı yüzeyine tutulması olayı olan adsorpsiyonun verimi; adsorbentin yüzey alanına, gözenek hacmine, gözenek dağılımına, adsorbent ile adsorbatın kimyasal özelliklerine, konsantrasyonuna, pH, sıcaklık ve adsorpsiyon süresine bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

1.1. Kromun Özellikleri, Etkileri ve Atık Sulardan Giderimi

Krom, Fransız kimyacı Louis Vauquelin tarafından 1797 de keşfedildi. Krom yeryüzünün 21.nci en bol elementi (yaklaşık 122 ppm) ve 6.ncı en bol geçiş metalidir. Krom Ana cevheri demir (II) kromit ($FeCr_2O_4$), başlıca dünya rezervinin % 96'lık kısmı Güney Afrika'da olmak üzere Rusya ve Filipinler'de bulunmaktadır. Daha az yaygın kaynaklar ise, kurşun kromat ($PbCrO_4$) ve kromit (Cr_2O_3) içermektedirler.

Krom 6+, 3+ ve 2+ oksidasyon basamaklarında oluşur. Ancak Cr (II) karasızdır ve onun hidrolizi hakında çok az bilgi mevcuttur. Cr (III)'ün hidrolizi karmaşık olup $CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_2^{+}$ ve $Cr(OH)_4^{-}$ tek çekirdekli, $Cr(OH)_3^{o}$ nötral ve $Cr_2(OH)_2$ ve $Cr_3(OH)_4^{5+}$ gibi çok çekirdekli türler oluşturur (Mohan ve ark. 2005 ve

2006). Cr (VI) hidroliziyle yalnızca nötral ve anyonik türler oluşur. Anyonikler arasında da baskın olan türler kromat (CrO_4^{2-}), bikromat ($HCrO_4^-$) ve dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$) anyonlarıdır (Mohan ve ark. 2005 ve 2006). pH = 6,5'dan daha yüksek pH ortamında Cr (VI)'nın CrO_4^{2-} formu baskın olurken, düşük pH ve yüksek krom konsantrasyonu şartlarında $Cr_2O_7^{2-}$ formu baskın olarak bulunur (Mohan ve ark. 2005). Sert asit olarak sınıflandırılan Cr (III), oksijen ve donör (verici) ligandlar ile nisbeten güçlü kompleksler oluşturur. Cr (VI) bileşikleri sulu ortamlardaki yüksek çözünürlüğü ve hareketliliği nedeniyle Cr (III)'den daha toksiktir (Mohan ve Jr 2006). Diğer taraftan Cr (III), ortam şartlarında çözünmez ve bu nedenle de hareketsizdir. Topraklarda bulunan en fazla çözünebilen, hareketli ve toksik Cr (VI) formları; kromat (CrO_4^{2-}) ve dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$)'dır. Cr (VI) aneorobik şartlar altında hızlıca Cr (III)'e indirgenir.

Krom hem faydalı hem de zararlı özelliklere sahiptir. Su sistemlerinde kromun Cr (VI) ve Cr (III) olmak üzere iki kararlı formu mevcuttur. Cr (III) memeli metabolizmasında bulunan önemli eser elementlerden biridir. İnsuline ilaveten kan şeker seviyesini düşürür ve şeker hastalığının belirli durumlarını kontrol etmek için kullanılır. Ayrıca kanda kötü kolesterol seviyesini düşürücü etkisine sahiptir.

Cr (VI) formu; kanserojenik, mutajenik ve toksik yapıya sahip olmakla birlikte ve ayrıca Cr (III) formundan yaklaşık olarak 500 kat daha toksiktir (Kowalski 1994).

Cr (VI) ile her türlü temastan kaçınılmalıdır. Cr (VI)'ya akut yoluyla maruz kalma durumunda; mide bulantısı, ishal, karaciğer ve böbrek hasarı, deri iltihabı, iç kanama ve solunum problemleri gibi rahatsızlıklar oluşur (Mohan ve ark. 2006). Solunum yoluyla maruz kalınması; akut zehirlenmesi, burun septum ülseri ve astım gibi istenmeyen rahatsızlıklar oluşabilir (Mohan ve ark. 2005 ve 2006, Kimbrough ve ark. 1999). Agız yoluyla maruz kalma durumu, karaciğer ve bübrek fonksiyonlarını etkileyebilir. Deriyle temasta, ciddi yanıklar ile sıyrıklar yada yaraların iyileşme sürecinin engellenmesi gibi durumlar oluşabilir. Gözle temasta kalıcı hasarlar oluşabilir (Mohan ve Jr 2006).

Kromun toksik ve kanserojenik tabiatı nedeniyle, Cr (III) ve Cr (VI) için atık sulardaki izin verilen seviye değerleri sırasıyla 5 mg/L ve 0,05 mg/L (Acar ve Malkoc 2004) olarak belirtilmiştir.

Krom bileşikleri, en tehlikeli inorganik su kirleticileri arsında yer almaktadır. Krom tarafından oluşturulan su kirliliği, hem doğal kaynaklardan hem de insan yapımı aktivitelerden kaynaklanmaktadır. Krom; kayalarda, hayvanlarda, bitkilerde, topraklarda ve ayrıca volkanik tozlarda ve gazlarda bulunur.

Krom bileşiklerinin elektrolizle kaplama, metale son şeklini verme, manyetik şerit, pigment, deri tabaklama, ahşap koruma, organik ve inorganik kimyasal üretimi, pirinç kaplama, elektrik ve elektronik cihaz, kataliz, petrol rafinasyonu, kâğıt hamuru hazırlama, tekstil, çelik ve gübre gibi daha birçok endüstriyel üretim alanında yaygın olarak kullanılması (Kimbrough ve ark. 1999) sonucunda, 5 ve 220 mg/L arasında konsantrasyonlarda krom içerikli atıkların gelişi güzel çevreye deşarj edilmesi suyun, havanın ve toprağı kirlenmesine yol açmaktadır (Altundoğan 2005, Ouki ve Neufeld 1997, Okuda ve ark. 1975, Ghosh 2009).

Bu endüstriyel üretimler sonucunda çeşitli alıcı ortamlara deşarj edilen krom kirliliğinin yılda; 142000 ton/yıl (su), 30000 ton/yıl (hava) ve 896000 ton/yıl (toprak) şeklinde gerçekleştiği (Nriagu ve Pacyna 1988, Mohan ve Jr 2006) ifade edilmektedir.

Cr (VI)'nın su sistemlerinden uzaklaştırılmasında en yaygın olarak kullanılan metotlar; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membran prosesleri, elektrodiyaliz ve adsorpsiyondur (Tiravanti ve ark. 1997, Dahbi ve ark. 1999). Cr (VI) atık sularda genel olarak kromat (CrO_4^{2-}) ve dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$) oksi anyonları şeklinde bulunur ve kimyasal çöktürme metotlarıyla kolaylıkla çöktürülemez. İyon değişimi, ters osmoz ve elektrodiyaliz Cr (VI)'nın giderilmesinde verimli fakat maliyet oldukça yüksektir (George 1985). Bunlara ilave olarak, birlikte çöktürme, membran teknikleri ve aminlerle gerçekleştirilen solvent ekstraksiyonu gibi krom giderme teknikleri ise, çözeltilerden düşük konsantrasyonlardaki metallerin giderimine yatkınlık göstermektedir (Valix ve ark. 2006). Diğer taraftan, endüstriyel atık sulardan çeşitli ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılan prosesler arasında aktif karbon adsorpsiyonu, kromun uzaklaştırılmasında hem etkili uzaklaştırma verimliliği (Ghosh 2009) hem de kirlilik yükü değişimine hızlı adaptasyon yönüyle ilgi çekici seçenek olarak gözükmektedir (Srivastava ve ark. 1997, Stumm ve Morgan 1996, Benjamin 2002). Bu nedenlerden dolayı aktif karbon adsorpsiyonu, krom içerikli atık suların iyileştirilmesinde yaygın

bir biçimde kullanılmaktadır (Tiravanti ve ark. 1997, Bishnoi ve ark. 2004, Fadali ve ark. 2004, Sarin ve Pant 2006).

1.2. Adsorpsiyon

Katı ya da sıvı yüzeylerine değmekte olan gazlar ya da çözünen maddelerin bu yüzeylere tutunmalarına adsorpsiyon denir. Bu maddeleri yüzeyinde tutan faza adsorplayıcı (adsorbent) ve ayrıca adsorpsiyona uğrayan maddeye ise adsorplanan (adsorbat) denir. Çeşitli maddelerin bir fazın yüzeyinde değilde özümlenerek o fazın yapısı içine girmesine ise absorpsiyon denir. Her iki olay birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa bu kez sorpsiyon terimi kullanılır. Adsorpsiyonun tersi olan olaya desorpsiyon denir (Arslan 2004).

Adsorbent ile adsorbat arasında gerçekleşen adsorpsiyon işlemi genel olarak adsorbent ile adsorbat molekülleri arasında meydana gelen kimyasal bağlanma, elektrostatik ve fiziksel etkileşimler ile yüzey gerilimi nedeniyle oluşan çözücü itici gücünün bir sonucu olarak gerçekleşir.

Adsorbent ile adsorbat arasındaki adsorpsiyon işlemi öncelikli olarak aşağıda maddeler halinde verilmiş olan olayların gerçekleşmesini gerektirir.

- Öncelikli olarak adsorbat taneciklerinin adsorbent yüzeyindeki sıvı film içerisinden geçmesi (film difüzyonu)
- Film difüzyonu sonucunda adsorbent yüzeyine ulaşan adsorbat taneciklerinin, adsorbent göneklerinin iç kısımlarına doğru hareket etmesi (partikül difüzyonu)
- Son olarak adsorbent gözenek iç yüzeylerine ulaşan adsorbat taneciklerinin, iç yüzey ile kimyasal, elektrostaitik ve fiziksel etkileşimlere maruz kalması sonucunda, adsorbent ile adsorbat arasında adsorpsiyon şartları sağlanmış olur.

1.2.1. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon işlemi; aynı cins fazlar (sıvı-sıvı) arasında meydan gelebildiği gibi farklı türden fazlar (gaz-sıvı, gaz-katı ve sıvı-katı) arasında da gerçekleşebilmektedir.

Adsorbat taneciklerinin adsorbent yüzeyine olan adsorpsiyonu, taneciklerin yüzeye olan yüksek orandaki ilgisinden kaynaklanmaktadır. Bu ilginin şekli ve şiddeti; tanecikler ile yüzey arasında etkili olan fiziksel, kimyasal ve iyonik etkileşim kuvvetlerine bağlı olarak farklılık arz etmektedir.

Adsorbat tanecikleri ile yüzey arasındaki etkileşim kuvvetlerinin cinsine bağlı olarak temelde fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç çeşit adsorpsiyon meydana gelebilmektedir.

1.2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Bu adsorpsiyon türünde, adsorbat tanecikleri ile yüzey arasındaki etkileşimi sağlayan kuvvetler van der waals kuvvetleri türünden olup, meydana gelen adsorpsiyon hızı oldukça düşük, adsorpsiyon dengesi iki yönlü olup çabuk dengeye gelmektedir. Aynı zamanda yüzeyde birikmiş olan tanecikler, birden fazla molekül kalınlığında gevşek yapılı bir tabaka oluşturur. Adsorpsiyon esnasında açığa çıkan ısı 29,4–73,5 kJ/mol'dür. Adsorpsiyon sonucunda aktivitesi kaybolan adsorbant rejenerasyonu oldukça kolay bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir.

1.2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon süreci boyunca adsorbat tanecikleri, adsorbent yüzeyinde bulunan ve adsorpsiyon aktif merkezleri olarak adlandırılan çok sayıdaki çeşitli fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girerek (kovalent bağ oluşumunun gerçekleşmesi) tüm yüzey üzerinde tek molekül kalınlığında hareketsiz bir tabaka oluştururlar. Kimyasal adsorpsiyon olayı belli bir aktivasyon enerjisi (147–735 kJ/mol) gerektirdiği için adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre oldukça düşüktür. Bu nedenle sıcaklık yükselmesiyle, kimyasal adsorpsiyonun hızında önemli oranda artış meyadana gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyon da, tanecikler ile yüzey arasında kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için adsorpsiyon tersinmez olup ve ayrıca da rejenerasyonu; oldukça güç ve yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıma gibi işlemler gerektirdiği içinde oldukça maliyetlidir.

1.2.1.3. İyonik adsorpsiyon

Çözelti ortamındaki iyonik karakterli adsorbat taneciklerin, yüzey üzerindeki yüklü bölgelere elektrostatik kuvvetler aracılığıyla çekilmesi neticesinde, iyonik karakterli adsorpsiyon işlemi gerçekleşir.

Yüzeye tutunmuş iyonlara, yük bakımından eşdeğer olan başka iyonların, aynı anda yüzeyi terk etmesi durumunda, iyon değişimi olayı gerçekleşmiş olur. Bu adsorpsiyon türünde, elektriksel olarak zıt yüklü adsorbent yüzeyi ile adsorbat taneciğinin birbirlerini çekmesi olayı söz konusu olduğu için küçük çaplı ve elektriksel yükü daha fazla olan adsorbat tanecikleri, daha iyi adsorbe olurlar (Şahan 2007).

Pek çok farklı özelliklerine rağmen çoğu durumda, kimyasal, fiziksel ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayrım yapılamaz, kimi kez birlikte veya ard arda oluşurlar (Arslan 2004).

1.2.2. Adsorpsiyon izotermleri

Adsorbat tanecikleri ile adsorbent yüzeyi arasında meydana gelen adsorpsiyon denge olayının aydınlatılmasında, çeşitli adsorpsiyon izotermlerinden faydalanılır.

Adsorbent ile dengede bulunan adsorplanan adsorbat miktarını, adsorplanan adsorbat derişimine ya da basıncına bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir. İzoterm genel olarak, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiği (Arslan 2004, Altun 2009) olarak tanımlanmaktadır. Adsorbat tanecikleri ile adsorbent yüzeyi arasında meydana gelen adsorpsiyon mekanizmasının tabiatı, en iyi şekilde izotermlerden anlaşılabilir. Bir adsorbentin yüzey alanının ve gözenekliliğinin aydınlatılması bakımından adsorpsiyon izotemleri büyük önem taşımaktadırlar.

Adsorbat tanecikleri ile yüzey arasında gerçekleşen adsorpsiyon olayı, yüzeyde biriken adsorbat konsantrasyonu ile çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar sürer. Burada söz konusu olan denge, dinamik dengedir. Çünkü adsorbat taneciklerinin, adsorbent yüzeyine

adsorplanma hızı ile desorplanma hızı birbirine eşit olur. Dengede, hem adsorbentin yüzeyindeki hem de çözeltideki adsorbat konsantrasyonunda değişme olmaz.

Denge izotermleri, modellerin oluşturulmasında ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında önemli rol oynamaktadır (Şahan 2007).

Günümüzde adsorpsiyon mekanizmalarının aydınlatılamsında çok sayıda adsorpsiyon izoterm modeli kullanılmasına ragmen, benzer çalışmadalarda olduğu gibi bu çalışmada da, en fazla kullanılan Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Tempkin izoterm modelleri adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılasında kullanılacaktır.

1.2.2.1. Langmuir izoterm modeli

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için önerilen ilk kuramsal bağıntı olarak tanımlanan Langmuir izoterm denklemi, 1915 yılında Langmuir tarafından önerilmiştir. Langmuir izoterm modeli, her konsantrsayon aralığı için kullanılabilir.

Bu izotermde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrsayonu ile birlikte lineer olarak artmakta ve maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmaktadır. Ayrıca yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarıda sabit kalmaktadır. Langmuir izoterminde, adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı, adsorbat konsantrsayonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır (Şahan 2007).

Bu izotermde; adsorpsiyonun yüzeydeki tek bir madde tabakası ile sınırlı olduğu, adsorplanan adsorbat taneciklerinin adsorbent yüzeyinde hareket etmediği ve adsorpsiyon entalpisinin bütün moleküller için aynı olduğu kabul edilmektedir (Şeker 2007).

Langmuir izoterm modeline ait eşitlikler ise;

$$q = \frac{q_{\mathrm{m}} \times b \times C}{1 + b \times C} \tag{1.1}$$

$$q = \frac{K_L \times C}{1 + b \times C} \tag{1.2}$$

Langmuir eşitliğinin lineer formu ise;

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{b}{K_L}\right) \times C \tag{1.3}$$

şeklinde ifade edilmiştir.

C : Çözeltideki adsorbat denge konsantrasyonu (mmol/L veya mg/L)

q : Dengede adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan adsorbat miktarı (mmol/g veya mg/g)

q_m : Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi (mmol/g veya mg/g)

K_L : Adsorbatın adsorplanma kapasitesine bağlı olan sabit (L/g)

b: Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mmol veya L/mg)

C'ye karşı C/q değerlerinin grafize edilmesiyle elde edilen doğrunun; eğimi b/K_L'yi verirken, y eksenini kestiği nokta ise; $1/K_L$ sabitinin değerini verir.

Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit olan b'nin değeri ne kadar büyük olursa, adsorpsiyon da o derecede küçük konsantrasyonlarda tamamlanır.

Aynı zamanda adsorbent ile adsorbat arasında meydana gelen adsorpsiyonun elverişli olup olmadığını tahmin etmek için izoterm biçimi etkisi kullanılabilir. Bunun için hesaplanan K_R boyutsuz ayırma faktörü değeri kullanılır.

$$K_R = \frac{1}{1 + b \times C_0} \tag{1.4}$$

C_o : Adsorbatın çözeltideki başlangıç konsantrasyonu (mmol/L veya mg/L)

İzoterm elverişli değil ($K_R > 1$), izoterm lineer ($K_R = 1$), izoterm elverişli ($0 < K_R < 1$) ve izoterm tersinmez ($K_R = 0$) olarak kabul edilir (Özer ve Özer 2004, Malkoc ve Nuhoglu 2007).

1.2.2.2. Freundlich izoterm modeli

Sınırlı bir konsantrsayon aralığında adsorplanmış miktar ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi göstermek üzere H. Freundlich tarafından 1907'de önerilmiş olan

Freundlich izoterm modeli, genellikle sıvı çözeltilerden adsorpsiyon için kullanılmakla birlikte gazların adsorpsiyonu içinde kullanılmaktadır

Bu modele göre, adsorplayıcı maddenin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir. Diğer bir deyişle farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşur.

Genel olarak van der waals adsorpsiyonunda denel sonuçların çoğunluğu, orta konsantrasyon aralığında, Freundlich izoterm modeli denklemi ile ifade edilebilir (Arslan 2004, Altun 2009). Freundlich izoterminde; adsorpsiyon ısısının, yüzey örtüsü ile logaritmik olarak azaldığı kabul edilmektedir.

Freundlich izotermi aşağıda verilen denklemle ifade edilebilir.

$$q = K_F \times C^{\frac{1}{n}} \tag{1.5}$$

Lineer Freundlich denklemi ise;

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \times \log C \tag{1.6}$$

C : Çözeltideki adsorbat denge konsantrasyonu (mmol/L veya mg/L)

q : Dengede adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan adsorbat miktarı (mmol/g veya mg/g)

n : Adsorpsiyon yoğunluğu (şiddetini) gösteren adsorpsiyon derecesidir.

K_F : Sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (L/g)

log C değerlerine karşı log q'nun grafige ğeçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden 1/n, y eksenini kestiği noktadan ise; K_F sabitlerinin değerleri hesaplanır.

Her iki parametre de adsorpsiyon izotermini önemli derecede etkiler. K_F ve n değerleri ne kadar büyük olursa, adsorpsiyon kapasitesi de o derecede büyük olur (Bansal ve ark. 2009).

1.2.2.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli

Dubinin-Radushkevich tarafından önerilen D-R izotermi; sabit bir bağlama potansiyeli veya enerjinin homojen dağıldığını esas almaktadır.

Bu özelliği nedeniyle de, Langmuir ve Freundlich izotermlerinden daha genel bir ifade olma özelliğini taşımaktadır.

Radushkevich ve Dubinin karakteristik sorpsiyon eğrisinin, adsorbanın gözenekli yapısıyla ilişkili olduğunu ifade etmişlerdir. Bu izoterm; gaz fazı adsorpsiyonu için ortaya konan mikro gözenek hacim doldurma teorisine dayanılarak üretilmiştir. Mikro gözeneklerdeki adsorpsiyon işlemi; mezo ve makro gözeneklerdekine göre çok daha güçlüdür. Adsorplanan moleküller mikro gözeneklerde, gözenek duvarları tarafından daha yakından çevrelenir. Adsorpsiyon kuvvetlerinin kuvvet-mesafe karakteristikleri dolaysıyla küçük gözeneklerde adsorplanan madde, katı madde gözenek duvarlarıyla daha fazla etkileşime girer. Gözenek duvarlarına adsorplananın yakın olması, daha büyük gözenekli yapılara göre diger dözenek duvarlarıyla çok daha zayıf etkileşim olmasına yol açar (Ünlü 2004).

Aynı tip gözenekli yapılarda gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerini açıklama özelliğiyle Langmuir izotermine benzerlik gösteren D-R izotermi aşağıda verilen denklemle ifade edilmektedir.

$$q = Q_m \times e^{-\beta \times \varepsilon^2} \tag{1.7}$$

Lineer D-R denklemi ise;

$$\ln q = \ln Q_m - \beta \times \varepsilon^2 \tag{1.8}$$

$$\varepsilon = R \times T \times \ln\left(1 + \frac{1}{C}\right) \tag{1.9}$$

q : Dengede adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan adsorbat miktarı (mmol/g)

Q_m : Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)

β : D-R izotermi adsorpsiyon enerjisi sabiti ($mol^2.kJ^{-2}$)

ε : Polanyi potansiyeli

T : Mutlak sıcaklık (K)

R : Evrensel gaz sabiti (0,008314 kJ/mol.K)

C : Çözeltideki adsorbat denge konsantrasyonu (mmol/L)

ε^2 değerlerine karşı lnq değerlerinin grafikleştirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden β ve y eksenini kesim noktasından ise; Q_m parametre değerleri hesaplanır. Hesaplanan β parametre değerinin aşağıda verilen denklemde kullanılması sonucunda, ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) değeri hesaplanabilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 \times \beta}} \tag{1.10}$$

E : Adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)

D-R izoterminden hesaplanan ortalama adorpsiyon enerjisi (E) değeri; meydana gelen sorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal olup olmadığı hakkında fikir verir (Sari ve Tuzen 2008, Jain ve ark. 2009). Hesaplanan E değerinin; iyon değişim mekanizmaları için önerilen tipik bağlanma enerjisi aralığında (8–16 kJ/mol) yer almasında adsorpsiyon prosesi üzerinde kimyasal sorpsiyonun, 8 kJ/mol'den düşük olması durumunda ise fiziksel sorpsiyonun önemli rol oynadığı (El Nemr 2009, Bansal ve ark. 2009, Srividya ve Mohanty 2009) belirtilmektedir.

1.2.2.4. Tempkin izoterm modeli

Tempkin izoterm modeli; adsorbent yüzey tabakası üzerindeki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısının; adsorbat-adsorbat etkileşimlerinin etkilediği alanla lineer olarak azalacak olduğunu açıklayan, adsorbat-adsorbat etkileşim izotermlerinin dolaylı etkilerini göz önünde bulundurur. Bu yüzden, adsorbatlar için adsorbentlerin potensiyellik (uygunluk veya kullanılabilirlik) yönü; adsorpsiyon ısısındaki düşüşün loğaritmikten daha ziyade lineer olduğunu varsayan Tempkin izoterm modelinin kullanılmasıyla değerlendirilebilir (Aharoni ve Ungarish 1977, Wang ve Qin 2005, El Nemr 2009).

Tempkin izoterm modeli genel olarak aşağıda verildiği şekliyle uygulanır (Pearce ve ark. 2003, Akkaya ve Ozer 2005).

$$q = \frac{R \times T}{b_T} \times \ln\left(A_T \times C\right) \tag{1.11}$$

Denklem (1.11)'in yeniden düzenlenmesi sonucunda, Tempkin izotermi eşitliği denklem (1.12)'deki gibi daha basit ve kullanışlı bir forma getirilebilir.

$$q = B_T \times \ln A_T + B_T \times \ln C \tag{1.12}$$

$$B_T = \frac{R \times T}{b_T} \tag{1.13}$$

q : Dengede adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan adsorbat miktarı (mmol/g)
T : Mutlak sıcaklık (K)
R : Evrensel gaz sabiti (0,008314 kJ/mol.K)
C : Çözeltideki adsorbat denge konsantrasyonu (mmol/L)
B_T : Tempkin izoterm enerji sabiti
b_T : Tempkin izotermi adsorpsiyon enerjisi (J/mol)
A_T : Tempkin izoterm sabiti (L/g)

1.2.3. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon mekanizması, adsorbentin fiziksel ve/veya kimyasal özelliklerine ve aynı zamanda kütle transfer prosesine bağlıdır (Uğurlu ve ark. 2007, Mohanty ve ark. 2006b). Meydana gelen adsorpsiyonun mekanizmasını aydınlatmak için adsorpsiyon kinetiği incelenir. Adsorpsiyon kinetiği çalışması, reaksiyon basamakları ve reaksiyon mekanizmaları hakkında önemli bilgiler verir. Adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi sahibi olmak, uygulanan adsorpsiyon prosesinin hızı ve verimi açısından çok önemlidir (Aydın ve Baysal 2006). Kimyasal reaksiyon, kütle transferi veya difüzyon kontrol gibi adsorpsiyon prosesi kontrol mekanizmasını

(Vural 2007, Acharya ve ark. 2009) incelemek amacıyla çok sayıda kinetik model kullanılmaktadır. Ancak sulu ortamlardan çeşitli adsorbanlarla ağır metal ve organik kirleticilerin giderim proseslerinde yaygın olarak kullanılan kinetik modelleri ise;

i) Yalancı birinci mertebeden kinetik model (Lagergren kinetik model)

ii) Yalancı ikinci mertebeden kinetik model

iii) Partikül içi difüzyon model

1.2.3.1. Yalancı birinci mertebeden kinetik model (Lagergren kinetik model)

Çok sayıda adsorpsiyon kinetiğinin tanımlanmasında başarılı bir şekilde uygulanabilmesine (Mohanty ve ark. 2006b) rağmen, pek çok durumda toplam adsorpsiyon süresi için geçerli olmayıp genellikle prosesin ilk 20–30 dakikası için uygulanabimektedir. Lagergren (1898) tarafından önerilmiş olan birinci mertebeden kinetik modelinin ifadesi eşitlik (1.14)'de görülmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q - q_t) \tag{1.14}$$

(1.14) eşitliği t = 0'dan t = t'ye ve $q_t = 0$ ve $q_t = q_t$'ye sınır şartları için integre edilirse; (1.15)'te verilen eşitlik elde edilir.

$$\log(q - qt) = \log q - \frac{k_1}{2,303} \times t \tag{1.15}$$

Burada;

q : Dengede birim kütle başına adsorplanan sorbent miktarı (mmol/g)

qt : Herhangi bir t anında birim kütle başına adsorplanan sorbent miktarı (mmol/g)

t : Zaman (dak)

k_1 : Yalancı birinci mertebe adsorpsiyon denge hız sabiti (dak^{-1})

1.2.3.2. Yalancı ikinci mertebeden kinetik model

Adsorpsiyon kinetiğinin tanımlanmasında yaygın olarak kullanılan bir diğer kinetik model ise; Ho ve McKay (1999a ve 1999b) tarafından yapılan çalışmalarda detaylı biçimde tanımlanan yalancı ikinci mertebe kinetik modelidir. Bu model kimyasal sorpsiyonun bir göstergesidir (Mohanty ve ark. 2006b). Bu model eşitlik (1.16)'da ifade edilmişir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \times (q - q_t)^2 \qquad (1.16)$$

Burada;

q : Dengede birim kütle başına adsorplanansorbent miktarı (mmol/g)

qt : Herhangi bir t anında birim kütle başına adsorplanan sorbent miktarı (mmol/g)

t : Zaman (dak)

k_2 : Yalancı ikinci mertebe adsorpsiyon denge hız sabiti (g/mmol.dak)

(1.16) eşitliği t = 0'dan t = t'ye ve q_t = 0 ve q_t = q_t'ye sınır şartları için integre edilirse; (1.17)'de verilen eşitlik elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q^2} + \frac{1}{q} \times t \qquad (1.17)$$

Bu eşitliğin yeniden düzenlenmesi sonucunda (1.18)'de gösterilen eşitlik elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q} \times t \quad \text{ve} \quad h = k_2 \times q^2 \qquad (1.18)$$

Burada;

h : Sorpsiyon başlangıç hızı (mmol/g.dak)

1.2.3.3. Partikül içi difüzyon modeli

Weber ve Morris (1963) tarafından önerilen teoriye dayanan ve El Nemr (2009) tarafınan yapılan çalşmada detaylı olarak ifade edilmiş partikül içi difüzyon modeli, eştlik (1.19)'da verilmiştir.

$$q_t = k_{dif} \times t^{0,5} + C' \tag{1.19}$$

Burada;

k_{dif} : Partikül içi difüzyon hız sabiti (mmol/g.dak^{0,5})

C' : Doğrunun kesim noktası olup, sınır tabaka kalnlığı hakkında bilgi sağlar. Çünkü yüzey küte transfer direnci attıkça, C´ değeri de artar (El Nemr 2009, Khezami ve Capart 2005).

Bu model, sıvı adsorpsiyon sistemlerinde hız basamağı belirleyici özelliğinden dolayı büyük ilgi görmektedir (Karthikeyan ve ark. 2005, Acharya ve ark. 2009). Sulu çözeltideki metal iyonların büyük bir kısmı, sıvı kütlesinden katı faza partikül içi difüzyon yoluyla taşınır. Bu durum birçok adsrpsiyon prosesinde hız belirleme basamağı olarak adlandırılır (Khezami ve Capart 2005).

1.2.4. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorbat ile adsorbant arasında meydana gelen adsorpsiyon olayının doğasının tanımlanmasında ve değerlendirilmesinde; entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi (ΔS) ve serbest enerji değişimi (ΔG) gibi termodinamik parametreler önemli rol oynamaktadır.

Sıcaklık artışıyla adsorpsiyon kapasitesinde meydana gelen artış, adsorpsiyon prosesinin endotermik ($\Delta H>0$) aksi durum da (azalma meydana gelmesi) ise ekzotermik ($\Delta H<0$) tabiatta olduğunu gösterir.

Gibbs serbest eberji değişimi (ΔG); bir adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden meydana gelebilirlik yönünün belirlenmesinde başvurulan önemli bir parametredir.

Bu parametrenin negatif değerli olması; adsorpsiyonun kendiliğinden meydana gelebilir olduğunu gösterir. Aynı zamanda negatif değerinin mutlak değerce büyümesi, söz konusu adsorpsiyonun o şartalarda kendiliğinden meyadan gelebilirlik yönünün daha da kuvvetlendiğini ortaya koyar.

Entropi değişimi (ΔS); adsorbentlerin çekicilik yönünün ve aynı zamanda adsorbent-adsorbat ara yüzeyindeki düzensizliğin boyutunun değerlendirilmesi açısından oldukça kullanışlı bir parametredir. Ayrıca bu parametrenin pozitif değerler alması; değerlerin büyüklügü ile orantılı olarak adsorbentin çekiciliğinin ve adsorbat-adsorbent ara yüzeyindeki düzensizliğin boyutunun arttığını ortaya koyar.

Adsorpsiyonun tabiatının değerlendirilmesinde çok önemli rol oynayan termodinamik parametrelerin değerleri, aşağıda verilen eşitlikler yardımıyla hesaplanır (Meena ve ark. 2008).

$$K_d = \frac{C_{Ac}}{C} \tag{1.20}$$

Burada;

K_d : Denge sabiti

C_{Ac} : Adsorbent tarafından tutulan metalin denge konsantrasyonu (mmol/L)

C : Çözeltideki metalin denge konsantrasyonu (mmol/L)

$$\Delta G = -R \times T \times \ln K_d \tag{1.21}$$

Burada;

ΔG : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

R : İdeal gaz sabiti (0,008314 kJ/mol.K)

T : Mutlak sıcaklık (K)

$$\Delta G = -R \times T \times \ln K_d = \Delta H - T \times \Delta S \tag{1.22}$$

$$\log K_d = \frac{\Delta S}{2,303 \times R} - \frac{\Delta H}{2,303 \times R \times T} \tag{1.23}$$

Burada;

ΔH : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS : Entropi değişimi (kJ/mol.K)

ΔH ve ΔS parametrelerinin değerleri sırasıyla, $1/T$ değerlerine karşı $log\ K_d$ değerlerinin grafige dökülmesiyle elde edilen Vant Hoff grafiğindeki doğrunun eğim ve kesim noktasından hesaplanır.

1.3. Aktif Karbon Tarihçeşi, Özellikleri, Üretimi ve Uygulamaları

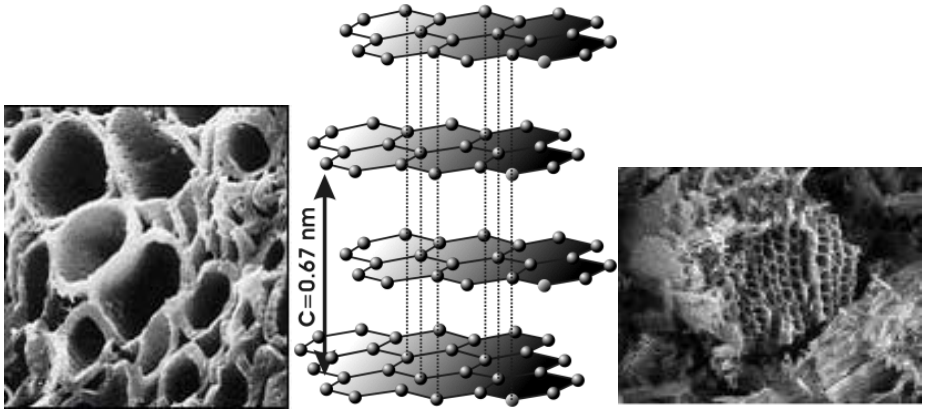
1.3.1. Aktif karbonun tarihçesi

Çok sayıda kullanım alanı olan aktif karbon, çok eskiden beri birçok alanda *adsorbent* olarak yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. İlk defa 1500'lü yıllarda karbonize edilmiş odunlardan üretilen aktif karbonlar ilaç sanayinde arıtıcı olarak, daha sonraki yıllarda Hindistan'da yine odunun karbonizasyonundan üretilen aktif karbonlar içme suyunun arıtılmasında, ilk olarak endüstriyel bazda üretilen aktif karbonlar ise, 1900–1901 yıllarında şekerin rafinasyonunda, Birinci dünya savaşı sırasında gaz maskelerinde kullanılmıştır (Döngel 1997).

1.3.2. Aktif karbonun tanımı

Aktif karbon; genellikle hiçbir yapısal formül ya da kimyasal analiz yolu ile karakterize edilemeyen, son derece karmaşık olan şebeke şeklindeki iç gözenekleri sayesinde oldukça geniş yüzey alanına sahip olan, çok gözenekli karbon içerikli materyallere verilen terminolojik bir isimdir. Yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip mikro-kristalin yapıya sahiptir.

Genel olarak aktif karbonların gözeneklerinin hacmi 0,2 cm^3/g'dan ve yüzey alanı ise 400 m^2/g'dan daha büyüktür (Mc Dougall, G.J., Handcock, R.D. 1980; Yalçın ve Aral 1993). Aşağıda SEM görüntüleri verilen aktif karbonların BET (Branauer-Emmett-Teller) yöntemiyle ölçüm yapıldığında gözeneklerin boyutu, 3 Angström (A°)'dan bir kaç bin A°'a kadar olabilmektedir (Döngel 1997).



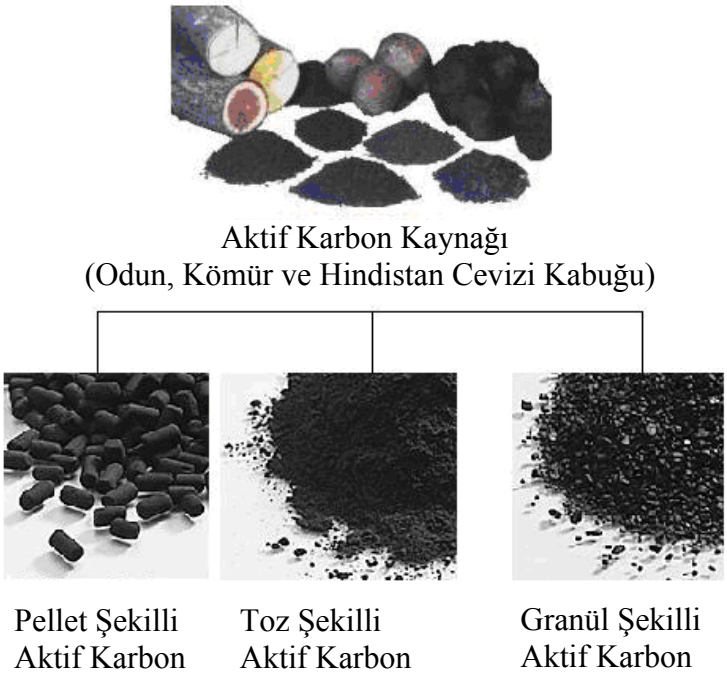
Şekil 1.1. Aktif karbonun SEM görüntüsü ve grafit kristallerinin yapısı

1.3.3. Aktif karbonun fiziksel formları

Aktif karbon, yalnızca atık suların arıtımda adsorbent olarak değil aynı zamanda birçok endüstriyel alanda değişik amaçlar için de kullanılmaktadır. Değişik fiziksel ve kimyasal özellikteki aktif karbonlar, Hindistan cevizi kabuğu, odun charı, lignin, petrol koku, kemik charı, turba, talaş, karbon siyahı, şeftali çekirdeği, balık ve gübre atıkları, atık kauçuk lastiği, çeşitli meyve çekirdekleri ve yağ fabrikasyon atıklarından üretilebilmektedir. Aktif karbon üretiminde en yaygın biçimde kullanılan materyaller sırasıyla odun (130000 ton/yıl), kömür (100000 ton/yıl), linyit (50000 ton/yıl), Hindistan cevizi kabuğu (35000 ton/yıl) ve turba (35000 ton/yıl)'dır (Pollard ve ark. 1992, Mohan ve Jr 2006).

Aşağıda Şekil 1.2'de görüldüğü gibi bu kaynaklardan değişik formlarda ve yüzey alanı, mikro gözenekli yapı ve yüksek yüzey reaktivitesi gibi faktörler nedeniyle farklı adsorptif özelliklere sahip aktif karbonlar üretilebilmektedir.

Farklı uygulamalardaki ihtiyaçlara cevap verebilecek şekilde toz, granül ve pellet formlarında üretilen ve piyasada ticari olarak satılan aktif karbonların boyutları ve kullanım alanları şu şekilde özetlenebilir.



Şekil 1.2. Değişik fiziksel ve kimyasal özellikteki ticari aktif karbon formları

1.3.3.1. Toz halindeki aktif karbonlar (PAC)

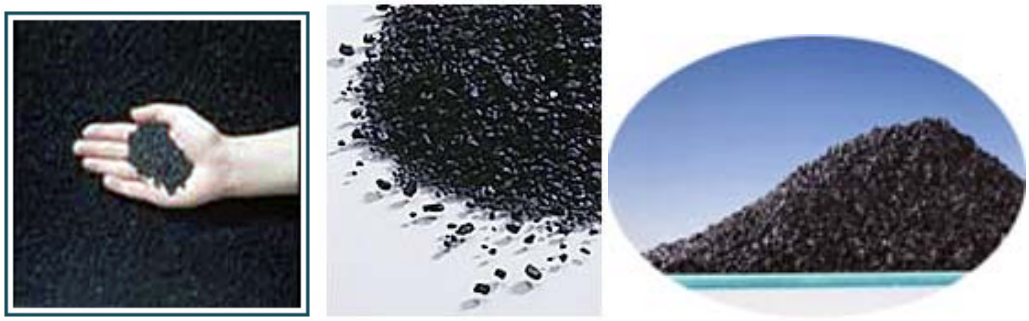
Şekil 1.3'de görüldüğü gibi çoğunlukla 0,18 mm (80 mesh) boyutlarda olan öğütülmüş aktif karbon türüdür. Gaz ve sıvı faz uygulamalarında kullanılmakta olup, günümüzde en fazla atıksu arıtımında (Kılıçer 2006) ve baca gazı arıtımında kullanım alanı bulmaktadır (ACC 2010).



Şekil 1.3. Toz halindeki ticari aktif karbonun görünümü

1.3.3.2. Granül halindeki aktif karbonlar (GAC)

0,2–5 mm boyut aralığına sahip bir ticari aktif karbon formu olan granüler aktif karbon, Şekil 1.4'de görüldüğü gibi düzensiz şekillerdeki partiküllerden ibarettir. Gaz ve sıvı faz uygulamalarında kullanılmaktadır. Günümüzde bu tür aktif karbonlar koku giderme, renk giderme proseslerinde ve gaz maskelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (ACC 2010).



Şekil 1.4. Granül halindeki ticari aktif karbonun görünümü

Ayrıca bu tür aktif karbonlar, biyolojik olarak işlem görmüş atık suları ve organik kaynaklı endüstriyel atıklar içeren atık suların temizlenmesinde de başarılı bir şekilde kullanılmaktadırlar.

1.3.3.3. Pellet halindeki aktif karbonlar (PAC)

Basınçla sıkıştırılmış, 0,8–5 mm çapında ve Şekil 1.5'te görüldüğü gibi silindirik şekilli olan aktif karbon türüdür. Çözücü geri kazanımı, koku giderme, gaz saflaştırma ve baca gazı temizleme proseslerinde kullanılmaktadır (ACC 2010).



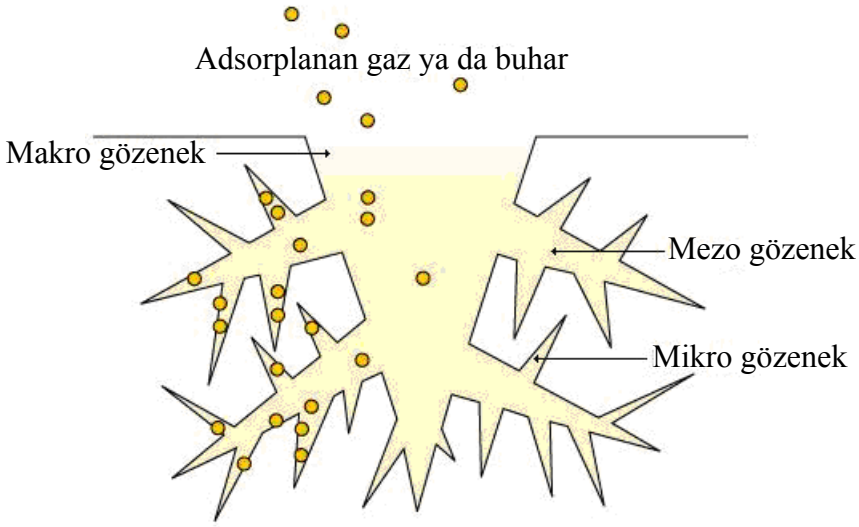
Şekil 1.5. Pellet halindeki ticari aktif karbonun görünümü

Bu tür aktif karbonlar düşük basınç sağlaması, yüksek derecede mekanik dayanıklılık ve düşük toz içerikli olması gibi üstün özelliklerinden dolayı, çoğunlukla gaz fazı uygulamalarında kullanılmaktadırlar.

1.3.4. Aktif karbon gözenekleri ve yapısal görünümleri

Aktif karbonun uygulamada tercihi noktasında dikkate alınan en önemli unsulardan biri de aktif karbonun gözenek yapısıdır. Şekil 1.6'da görüldüğü gibi gözeneklerin (silindirik ya da yarık şekilli) büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun büyüklükte olmalıdır.

Çünkü karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti; molekül büyüklüğü gözeneklerinkine yakın olan moleküller arasında daha kuvvetlidir (Kılıçer 2006). Ticari aktifleştirilmiş karbonlar, gaz faz uygulamalarında kullanılanlar ve sıvı faz uygulamalarında kullanılanlar olarak ikiye ayrılır. Gaz faz uygulamalarında mikro-gözenekli karbonlar tercih edilirken, sıvı faz uygulamalarında gözeneklerin çapı daha büyük olmalıdır.

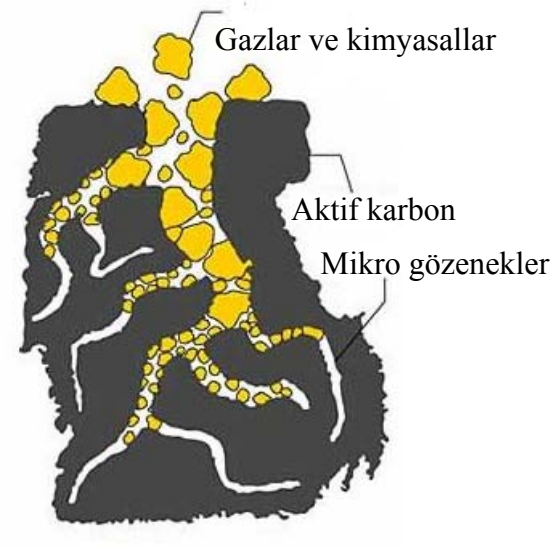


Şekil 1.6. Aktif karbonda bulunan farklı gözenek türlerinin yapısal görünümü

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan karbonların daha büyük gözeneklere sahip olmasının nedeni, çözünmüş maddelerin çoğunun büyük moleküller olması ve aynı boyuttaki moleküllerin sıvı fazda gaz fazındakinden daha yavaş difüzlenmesidir.

1.3.4.1. Mikro gözeneğin özellikleri ve yapısal görünümü

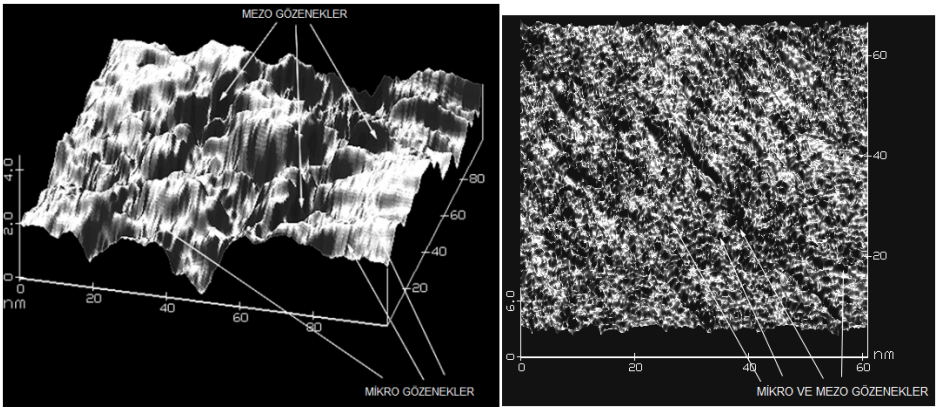
Şekil 1.7'de görüldüğü gibi boyutları 2 nm'den küçük olan gözeneklerdir (Yılmaz 2005). Bu tip gözenekler adsorpsiyonun derecesi üzerine çok önemli etkiye sahiptirler. Karbona adsorplama kapasitesi kazandırma da en fazla katkıda bulunan gözenektir.



Şekil 1.7. Aktif karbonunun mikro gözenekli yapısal görünümü

Aktif karbonların daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına katkıda bulunurlar. Gaz faz uygulamalarında daha çok mikro gözenekli karbonlar tercih edilir.

1.3.4.2. Mezo gözeneğin özellikleri ve yapısal görünümü

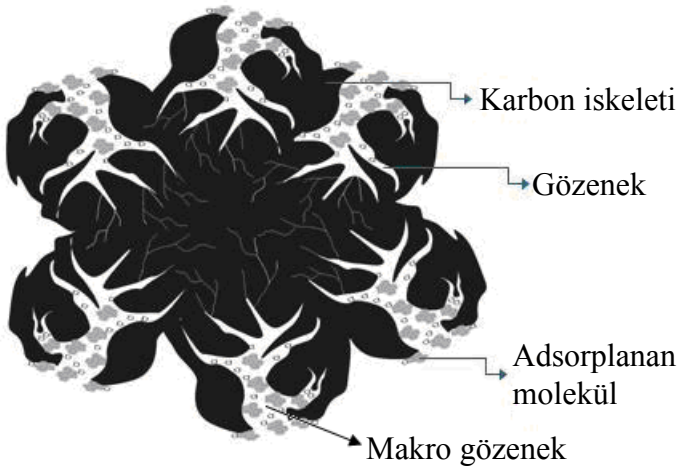


Şekil 1.8. Aktif karbonunun mezo gözenekli yapısal görünümü

2–50 nm boyut aralığına sahip gözeneklerdir (Yılmaz 2005). Bu tip gözenekler (Şekil 1.8) de karbonun adsorpsiyon kapasitesine katkıda bulunurlar. Renkli moleküller gibi daha geniş moleküllerin adsorplanması için önemli gözenek tipi olup, karbon yapısında büyük oranda bulunur. Bu tür gözenekli karbonlar sıvı fazdan adsorpsiyonda kullanılırlar.

1.3.4.3. Makro gözeneğin özellikleri ve yapısal görünümü

Boyutları 50 nm'den büyük olan gözeneklerdir (Yılmaz 2005). Bu tip gözeneklerin adsorpsiyon için önemsiz oldukları düşünülse de, aslında bunlar besleyicililik veya iletim görevini üstlenirler.



Şekil 1.9. Aktif karbonunun makro gözenekli yapısal görünümü

Bu tür gözenekler Şekil 1.9'da görüldüğü gibi adsorplanacak olan molekülün, aktif karbonun içine kolaylıkla girmesini sağlayan iletim koridoru gibi görev yaparlar.

1.3.4.4. Aktif karbon yapısındaki gözeneklerin özellikleri

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m^2/g) olarak ifade

edilir. Adsorplanacak olan maddeler yüzeye tutunacağından, yüzey alanının büyüklüğü önem arz etmektedir.

Yüzey alanı ne kadar büyük olursa, o nispette de adsorpsiyon merkezlerinin sayısı büyük olur. Aktif karbonun yüzey alanı, gözenek hacmi ve genişliği ile ilgili sayısal veriler (Kirk-Othmer 1971), Tablo 1.1'de görülmektedir.

Tablo 1.1. Aktif karbonun yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek genişliği değerleri

Özellik	**Değer**
Yüzey alanı	400 – 1600 m^2/g (BET N_2)
Gözenek hacmi	>30 $cm^3/100g$
Gözenek genişliği	0,3 – 1000 nm

1.3.5. Aktif karbonun kimyasal özellikleri

Aktif karbonlar elde edildikleri başlangıç maddesine bağlı olarak % 1–20 arasında mineral madde içerebilirler. Bu içerik;

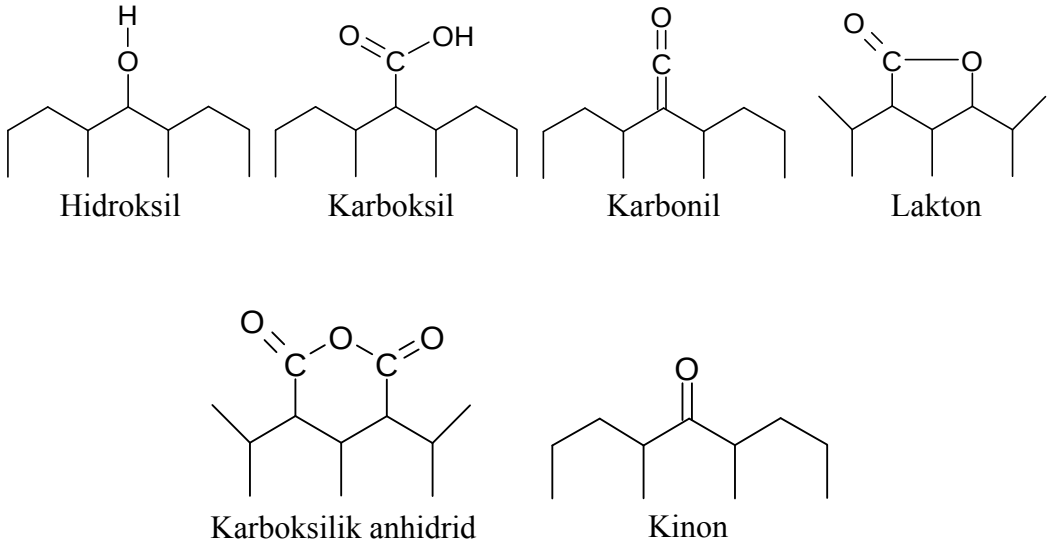
(a). Silikatlar ve alüminatlar

(b). Eser miktarlarda bulunan kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun, bakır ve vanadyum gibi inorganik maddelerden oluşmaktadır.

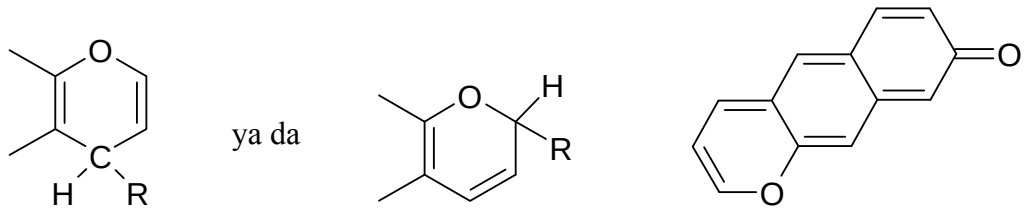
Bu mineral madde içeriği, gazlardan ve çözeltilerden elektrolit ve elektrolit olmayan maddeleri adsorpsiyonun da önemli rol oynamaktadır. Alkali bileşikler su buharı ile yapılan aktivasyon işlemi sırasında katalizör görevi yaparlar (Murat 2007). Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi aynı zamanda karbonun yüzey kimyasına da bağlıdır.

Yüzeydeki çeşitli fonksiyonel grupların varlığı, aktif karbon tarafından tutulan farklı molekül türleri için olan seçiciliğe önemli oranda katkıda bulunur. Oksijen içerikli bu fonksiyonel gruplar asidik (Şekil 1.10a) ve bazik (Şekil 1.10b) karakterli gruplar olarak iki sınıfa ayrılırlar. Bu fonksiyonel gruplar hem önemli reaksiyon merkezleri görevi görürler ve ayrıca özellikle de organik bileşiklerin adsorpsiyonun da, adsorbat-adsorbent arasında kimyasal bağlanmanın oluşumunda önemli rol oynarlar (Mohd Din ve ark. 2009, Yang 2003).

Adsorbat tanecikleri ile adsorben arasında meydana gelen adsorpsiyon prosesi süresince aktif merkezler olarak görev yapan fonksiyonel gruplardan bazıları Şekil 1.10'da görülmektedir.



(a). Asidik karakterli fonksiyonel gruplar



(b). Bazik karakterli fonksiyonel gruplar

Şekil 1.10. Aktif karbonunun yüzeyinde yer alan fonksiyonel gruplar

1.3.6. Ticari aktif karbonların avantaj ve dezavantajları

Aktif karbonların diğer adsorbentlere (zeolit, kitosan, pomza taşı, reçine, kil, uçucu kül, biyokütle atıkları vb.) göre avantaj ve dezavantajları maddeler halinde aşağıda verilmiştir (Crini 2005).

Avantajları:

a) En etkili adsorbent
b) Çok yüksek yüzey alanı
c) Gözenekli yapı
d) Yüksek kapasite ve adsorpsiyonu hızı
e) Çok geniş aralıkta kirlilik adsorplama için oldukça yüksek kapasite
f) Yüksek kalitede arıtılmış ürün oluşumuna olanak sağlaması

Dezavantajları:

a) Pahalı olması
b) Kalite ne kadar artarsa, maliyetin de o oranda artması
c) Performansın, kullanılan karbonun türüne bağlı olması
d) Seçicilik yönünün olmaması
e) Re-aktivasyonunun karbon kaybıyla sonuçlanması
f) Yüksek re-aktivasyon maliyeti

1.3.7. Aktif karbonların kullanım alanları

Aktif karbonlar; yüksek yüzey özelliklerinden dolayı, adsorpsiyon proseslerinde Şekil 1.11'de görüldüğü üzere değişik amaçlar için sıklıkla kullanılmaktadırlar. Endüstriyel alanlarda *renk giderici*, *gaz* ve *buhar tutucu* ve *katalizör dayanağı (taşıyıcısı)* olarak sıklıkla kullanılırlar. Aktif karbonların yaygın olarak kullanıldığı alanları (Sanıgök 1987) maddeler halinde aşağıda gösterildiği gibi sıralayabiliriz.

a) Endüstriyel atık suların ve içme sularının arıtımında
b) Baca gazlarının arıtımında ve gaz karışımlarının saflaştırılmasında
c) Birçok endüstriyel uygulamada istenmeyen koku, tat ve renk giderme de
d) Endüstriyel proseslerdeki buharlaşmış çözücülerin geri kazanılmasında
e) Metalürji de altın-siyanür çözeltisinden altının geri kazanımında
f) Tıpta kullanılan ve diğer alanlarda kullanılan kimyasalların saflaştırılmasında
g) Gaz maskelerinde ve havanın temizlenmesinde



Şekil 1.11. Aktif karbonun çeşitli endüstriyel kullanım alanları

1.3.8. Aktif karbon üretimi

Günümüzde tarımsal kaynaklı yan ürünlerin (Şekil 1.12), aktif karbon kaynağı olarak değerlendirilmesi üzerine yapılan çalışmalardan elde edilen olumlu sonuçlar, bu tür materyallerin aktif karbon kaynağı olarak kullanılabilirliklerinin mümkün olabileceği yönündeki eğilimi artırmıştır. Önemli rezerv miktarına sahip bu materyallerin, hem düşük ekonomik değere sahip hem de depolanmaları sırasında önemli çevresel problemlerin oluşumuna yol açmaları, bu kaynakların endüstriyel olarak değerlendirilmesi zorunluluğunu ortaya koymaktadır. Tarımsal atıklar ve yan ürünler; yüksek karbon içeriği (% 41,8–53), düşük kül içeriği (% 0,2–13,4) ve önemli ölçüde sert olmaları gibi özellikleri göz önünde bulundurulduğunda, aktif karbon üretimi için zengin bir kaynak olarak görünmektedir. Bu tür kaynaklardan bu amaçla değerlendirilmesi iki açıdan önem taşımaktadır. Bunlardan ilki, bu gibi atıkların atık su vb. gibi daha birçok endüstriyel arıtma proseslerinde faydalı bir amaç için kullanılıyor olması, ikincisi ise bu gibi atıkların değerlendirilmesi neticesinde, hem ülke ekonomisine hem de bu tür kaynakların bulunduğu yörelerin sosyo-ekonomik bakımdan kalkınmasına büyük oranda katkı sağlayacak olmasıdır. Literatürde, çeşitli tarımsal kaynaklı ham materyallerden, belirli proses şatları

altında, BET yüzey alanları 250–2410 m^2/g ve gözenek hacimleri 0,022–91,4 cm^3/g (Ioannidou ve Zabaniotou 2007) arasında değişen aktif karbonların üretildiği ifade edilmektedir.



Şekil 1.12. Aktif karbon üretimde kullanılan tarımsal kökenli çeşitli yan ürünler

Aktif karbon üretiminde yaygın kullanım alanı bulan tarımsal kökenli yan ürünleri, düşük kül (% 13,7–0,2) ve yüksek karbon (% 53–41,23) içeriğine sahip düşük maliyetli ligno-selülozik materyaller olarak kısaca tanımlayabiliriz. Bu önemli tarımsal kökenli yan ürünlere örnek olarak;

- Şeker kamışı ve yağlı tohumların (pamuk, kanola, mısır, zeytin) fabrikasyonundan elde edilen küspeler
- Kahve çekirdeği
- Çeşitli meyve (şeftali, kaysı, üzüm, kiraz, vişne, hurma v.b.) çekirdekleri
- Hindistan cevizi kabuğu ve lifi
- Pamuk çiğidi ve hasat atığı
- Mısır koçanı, bitki sapları, meşe palamudu
- Çeşitli kuruyemiş (fındık, fıstık, ceviz, badem, v.b.) kabukları
- Çeşitli tahıl ve hububat hasat ve fabrikasyon atıkları (kabuk, saman, yaprak, sap, v.b.)
- Odun ve fabrikasyon atıkları (bıçkı tozu ve talaşı) verilebilir.

Piroliz veya gazlaştırma gibi termokimyasal prosesler, enerji içeriği nedeniyle biyokütleye yaygın olarak uygulanmaktadır. Bu proseslerden piroliz, biyokütle ve diğer kabon içerikli materyallerden katı (char), sıvı (oil, pyrolytic oil, tar vb.) ve gaz ürün elde etme potansiyeline sahip olan bir enerji geri kazanım prosesidir. Bu proseste uygulanan ısıl işlem nedeniyle, biyokütle materyalinden su ve uçucu maddelerin uzaklaşmasıyla geriye kalan katı ürün (char), ana biyokütle materyalinden farklı özellikler gösterir. Bu dikkate değer farklılıklar başlıca gözeneklilik, yüzey alanı, gözenek yapıları (mikroporöz, mezoporöz ve makroporöz) ve bileşim, elementel analiz ve kül içeriği gibi fizikokimyasal özelliklerde görülür (Haykiri-Acma ve ark. 2006). Özelliklerdeki bu değişimler yüksek reaktiviteye neden olur ki, bu da char'ın adsorbant olarak alternatif kullanımını mümkün kılmaktadır. Atık su işlemesine ilaveten hava kirliliği kontrolü için bir sorbent olarak faydalı olan aktif karbonların üretimindeki uygulamalarıyla char, son zamanlarda ilgi çeken bir yan ürün olmaya başladı. Aktif karbonlar (ACs), hem yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip, yüksek oranda mikroporöz yapıdaki karbonlar olup hem de hava ve su akımlarından organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında ticari olarak en yaygın kullanılan adsorbanlardır. ACs aynı zamanda katalizörler ve katalizör destekleyicileri olarak da kullanılmaktadır. Pazarı oldukça geniştir.

Piroliz ürünleri üzerinde önemli derecede etkiye sahip proses parametreleri; tanecik boyutu, sıcaklık ve ısıtma hızıdır. Yakıtlar olarak potansiyel kullanım alanlarına sahip pirolitik char, oil ve gaz üretimini maksimize etmek için proses şartları optimize edilebilir. Yüksek oranda karbon ve düşük oranlarda inorganikleri içeren herhangi ucuz bir materyal, aktif karbon (AC) üretimi için ham materyal olarak kullanılabilir (Tsai ve ark. 1997).

Tarımsal yan ürünler, satış fiyatları düşük olduğundan ACs'ların üretimi için ümit verici ham materyaller olarak gözükmektedir. Tarımsal yan ürünler, yüksek adsorpsiyon kapasitesine, dikkate değer ölçüde mekaniksel dirence ve düşük kül içeriğine sahip AC üretimi için kullanılabilir (Savova ve ark. 2001).

Literatürde, çeşitli tarımsal ürün ve atıklardan (buğday, mısır samanı, zeytin çekirdeği, küspe, huş ağacı odunu, miskantus, ayçiçeği çekirdek kabuğu, çam kozalağı, kolza tohumu, pamuk atıkları, zeytin atıkları, çam pürü, ökaliptüs makulata-sıtma ağacı, şeker pancarı küspesi, ceviz kabuğu, şeftali çekirdeği, üzüm

çekirdeği, saman, yulaf tane kabuğu-yulaf kepeği, mısır bitkisi hasat atıkları, kaysı çekirdeği, pamuk bitkisi sapı, kiraz çekirdeği, yer fıstığı kabuğu, kuruyemiş kabukları, pirinç kabuğu, mısır koçanı, mısır kabuğu, fındık kabuğu, pekan cevizi kabuğu, pirinç başak kabuğu, pirinç samanı, vb.) düşük maliyetli adsorban üretimine yönelik çok sayıda çalışmaya rastlamak mümkündür.

1.3.9. Tarımsal kökenli yan ürünlerden aktif karbon üretim aşamaları

Aktif karbon üretimi için kullanılan başlangıç materyali ve uygulanan aktivasyon metodu yüzeye ait fonksiyonel grupları belirler. Karbon yüzey kimyası günümüzde yaygın olarak çalışılan konulardan biridir. Karbon yüzey kimyası, uygulanan aktivasyon şartlarına ve sıcaklıklara bağlı farklılık arz eder. Tarımsal atıklar gibi karbon içerikli ham materyallerin karbonizasyonu ve aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin, başlangıç hammaddesine ve aktivasyon metoduna bağlı olarak farklılık göstereceği ifade edilmektedir (Genç 2005). Uygulanan aktivasyon işlemi, gözenek yapısını da iyileştirir. 2000 m^2/g'a kadar değişen geniş yüzey alanları ile sonuçlanan mezo-gözenekler, mikro-gözenekler ve ultra mikro-gözenekler oluşturulur (Radovic ve ark. 2000, Mohan ve Singh 2005).

Tarımsal kökenli materyallerin aktif karbon kaynağı olarak değerlendirilmeleri iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Bunlardan ilki, ham materyallerin herhangi bir işleme maruz bırakılmadan doğrudan adsorban olarak kullanımı, ikincisi ise ham materyalin karbonizasyon/aktivasyon işlemine tabi tutulduktan sonra adsorban olarak kullanımıdır. Bu ikinci kullanım şeklinde tarımsal materyallerden AC üretimi ve hazırlanmasında iki temel proses uygulanmaktadır. Bunlardan birincisi karbon içerikli ham materyalin oksijensiz ortamda, 800 ºC'ın altındaki sıcaklık değerlerinde ve uygun şartlarda (alıkonma zamanı, partikül boyutu, ısıtma hızı ve alıkonma zamanı vb. gibi) karbonizasyon işlemine tabi tutulması ve ikincisi ise, elde edilen yüksek karbon içerikli karbonizasyon katı ürünü olan char (charcoal)'ın, ya fiziksel ya da kimyasal yöntemlerle aktivasyon işlemine tabii tutulmasıdır (Şekil 1.13–14). Özet olarak;

Aktif karbonların spesifik özelliği (gözenek boyutunun dağılımı, gözenek yapısı ve mekaniksel direnci); yalnızca kullanılan ham materyalin yapısına bağlı olmayıp, aynı zamanda kullanılan aktifleştirme metoduna bağlı olarak da farklılık arz etmektedir.

Karbon içeren hammaddeler den aktif karbon üretimi;

- Ham malzemenin havasız ortamda *pirolizi* (karbonizasyonu)
- Karbonize edilmiş materyalin (char'ın) *aktivasyonu* olmak üzere iki adım da gerçekleşir.

Bu işlemler sonucunda kullanılan ham materyalden; hammaddenin yapısına, aktifleştirmede kullanılan kimyasalın özelliğine ve aktivasyon prosesinin uygulama şartlarına bağlı olarak farklı özellikte olan aktif karbonlar elde edilir.



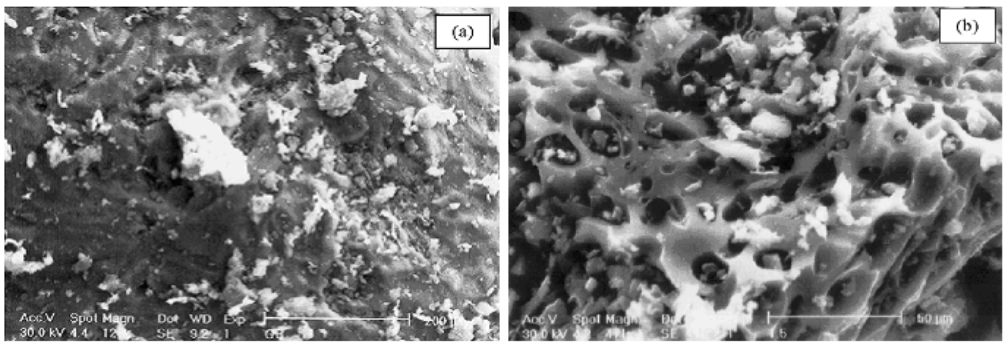
Şekil 1.13. Lignoselülozik materyallerden aktif karbon üretimi işlem basamakları

Örneğin, palmiye kabuğunun kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbona dönüştürüldüğü bir çalışmada; kullanılan ham materyalin, elde edilen charın ve aktif karbonun BET yüzey alanı değerleri sırasıyla 1,6 m^2/g, 176 m^2/g ve 1208 m^2/g (Guo ve Lua 2002) olarak belirlenmiştir.

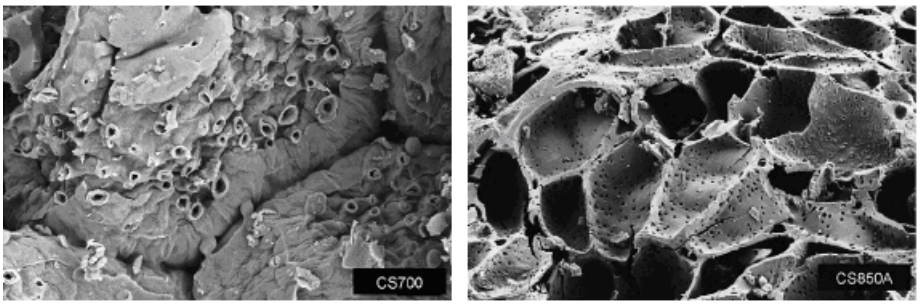


Şekil 1.14. Lignoselülozik materyallerden fiziksel veya Kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretiminde uygulanan işlem basamakları (Vural 2007)

Adsorplama kapasitesi açısından önemli olan bu özellikler (BET yüzey alan değeri, gözenek türü ve dağılımı, vs.); yapılan fiziksel ve kimyasal işemler sonucunda, karbon içerikli materyalin yüzey morfolojisinde (Şekil 1.15 ve 16) görülen değişikliklerden (gözenek oluşumu ve gelişimi) kaynaklanmaktadır.



Şekil 1.15. Zeytin yağı atık keki (**a**) ve fosforik asit aktivasyonu ile üretilen aktif karbonun (**b**) yüzey morfolojisi (Baccar ve ark. 2009)



Şekil 1.16. Hindistan cevizi kabuğu charı (**CS700**) ve KOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbonun (**CS850A**) yüzey morfolojisi (Mohd Din ve ark. 2009)

1.3.9.1. Hammadde seçimi

Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddenin kimyasal bileşimi, üretilen karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde güçlü etkiye sahiptir. Bu nedenle yüksek *adsorpsiyon kapasiteli* ve *mekaniksel dirençli* aktif karbon üretimi için kullanılacak olan ham materyalin yüksek karbon, yüksek uçucu madde ve düşük kül içerikli (Lua ve ark. 2006) olması arzu edilir. Aşağıda sonuçları verilen ilgili çalışmada da, yüksek adsorpsiyon kapasitesinin düşük kül içeriğinden dolayı olabileceği yorumu yapılmıştır.

Hem ham materyalin yapı bileşimi hem de uygulanan üretim prosesinin şekli, üretilen aktif karbonun özellikleri üzerinde güçlü etkiye sahiptirler. Örneğin Soleimani ve Kaghazchi (2007) tarafından, değişik türdeki tarımsal atıklardan aynı şartlarda elde edilen aktif karbonların ve kullanılan ham materyallerin özellikleri Tablo 1.2–3'de sunulmuştur.

Tablo.1.2. Aktif karbon üretimi için kullanılan ham materyallerin kimyasal bileşimi

Ham materyal	C (%, w/w)	H (%, w/w)	Kül (%, w/w)	Selüloz (%, w/w)	Lignin (%, w/w)
Badem kabuğu	50,30	6,05	1,54	39,25	27,00
Kaysı çekirdeği	50,50	6,03	0,20	39,75	34,50
Fındık kabuğu	51,40	5,95	1,20	40,50	27,20
Ceviz kabuğu	49,00	5,75	1,70	34,50	33,30

Bu materyallerden (500 ºC final piroliz sıcaklığı, % 50 doyurulma oranı (H_3PO_4/Hammadde) ve 1,5 saat aktivasyon şartlarında) elde edilen aktif karbonların özellikleri ise Tablo 1.3'de verilmiştir.

Tablo 1.3. Farklı materyallerden elde edilen aktif karbonların özellikleri

Ham materyal	Karbon verimi (%)	Geri kazanım (%)	İyot sayısı (mg I_2/g)	Yüzey alanı (m^2/g)
Badem kabuğu	24,9	71,2	412,0	169,1
Kaysı çekirdeği	30,0	76,2	450,0	251,1
Fındık kabuğu	21,4	76,1	440,0	229,5
Ceviz kabuğu	29,4	69,4	420,0	186,3

Tablo 1.13'deki değerleri incelediğimizde adsorpsiyon özellikleri (iyod sayısı, yüzey alanı) en iyi olan aktif karbonun kaysı çekirdeğinden elde edilen aktif karbon olduğunu görmekteyiz. Bu durumun kül oranının düşük olmasından kaynaklanabileceği ifade edilmiştir. Buna göre kül içeriği ne kadar yüksek olursa aktif karbonun yüzey alanı da o kadar küçük oluyor.

1.3.9.2. Hammaddeyi boyutlandırma ve kurutma

Aktif karbon üretiminde hammaddenin kullanım öncesinde *kurutma* işlemine tabii tutulması gerekir. Bu iki açıdan önem arz etmektedir. Bunlar;

(a) Proses enerji maliyetini azaltmak

(b) Materyalin bozunmasını önlemektir.

Ham materyalin *partikül boyutu*'nun, karbonizasyon aşaması süresince oluşan karbonun fiziksel özellikleri üzerinde doğrudan etkili olduğu bilinir.

Meydana gelen kütle sınırlamasından dolayı piroliz reaksiyonlarını engelleyen gaz ürünler, küçük partikül durumunda daha etkin bir biçimde uzaklaşır. Sonuç olarak da piroliz hızı daha çok artar ve bu da daha büyük gözenek hacmi oluşumuna neden olur. Örneğin, uygulanan ısıl işlem sonucunda oluşan ürünün fiziksel özellikleri üzerine, parçacık boyutunun etkisinin incelendiği bir çalışmanın sonuçları (Tablo 1.4); ham materyalin parçacık boyutu küçüldükçe, yüzey alanının

arttığını ve buna paralel olarak da char veriminin azaldığını ortaya koymuştur (Şentorun-Shalaby ve ark. 2006).

Tablo 1.4. Farklı parçacık boyutlu numunelerden elde edilen aktif karbonun bazı özellikleri

Partikül boyutu (mm)	Katı verimi (%, w/w)	BET yüzey alanı (m^2/g)	İyot sayısı (mg/g)	Mikro gözenek hacmi (cm^3/g)
0,85-1,7	4,7	1157	986	0,39
1,7-3,35	9,5	1035	850	0,36
3,35-4	10,5	790	782	0,30

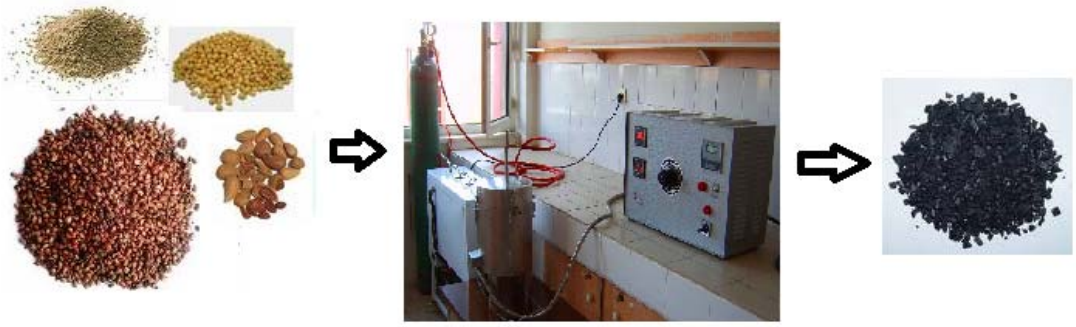
1.3.9.3. Kül giderimi

Mekanik dayanıklılığı ve adsorpsiyon kapasitesini azalttığı için aktifleştirilmiş karbonların yüksek miktarda kül içermesi istenmez (Moreno-Castilla ve ark. 2001). Aktif karbonun kül içeriği; üretimden önce ham materyalin asit çözeltisi (% 5 HCI) ve/veya su ile yıkanmasıyla, ya da aktivasyondan sonra elde edilen ürünün yine aynı şekilde yıkama işlemine tabi tutulmasıyla ya da bu iki aşamada da yıkama yapılarak büyük ölçüde giderilebilir.

Genel olarak yıkama işleminin, yapılacak olan aktivasyon metoduna göre uygulanması tavsiye edilmektedir. Eğer kimyasal aktivasyon metodu uygulanacaksa, kimyasal aktivasyon sonunda yıkama zorunluluğu olduğu için aktivasyon öncesi yıkama yapılması, hem maliyeti artırmakta hem de zaten karmaşık olan prosesi biraz daha karmaşık hale getirmektedir. Aynı zamanda sonuçları yayınlanmış bazı araştırmalarda, kimyasal aktivasyon öncesi yapılan ön yıkamanın aktif karbonun kül giderimi üzerine önemli bir etkisinin olmadığı (Encinar ve ark. 1998, Ahmadpour ve Do 1995) rapor edilmiştir. Eğer fiziksel aktivasyon yapılacaksa, fiziksel aktivasyon sonrası yıkama yapılmadığı ve ısıl işlem sonrasında da maddenin kül içeriğinin değişmeyeceği (Lua ve ark. 2006) göz önünde bulundurulursa, aktivasyondan öncesinde veya sonrasında kül giderimi yapmanın faydalı olabileceği ifade edilmektedir.

1.3.9.4. Aktivasyon işlemi

Aktivasyon işleminin amacı, nispeten düşük yüzey alanına sahip olan başlangıç materyalin içinde gözenekli bir yapının oluşmasını, karbonizasyon işlemi (Şekil 1.17) sırasında oluşturulan gözeneklerin çapının büyümesini ve yeni gözeneklerin oluşturulmasını sağlamaktır. Aktif karbon üretiminde kullanılan aktivasyon metotları; termal veya fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olmak üzere ikiye ayrılır (Soleimani ve Kaghazchi 2007, Mohan ve Jr 2006).



Şekil 1.17. Aktif karbon üretiminde kullanılan karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinin gereçekleştirilebildiği sabit yataklı retort düzeneği

Son zamanlarda termal aktivasyon maliyetin düşürmek için, temeli iki aşamalı ısıl işleme (karbonizasyon ve aktivasyon) dayanan yeni bir proses (buhar pirolizi) geliştirilmiştir. Yapılan çalışmalar, 800 ºC da hava ve buharlı bir karışım kullanarak tek ısıtma adımında karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinin eş zamanlı olarak yapılabileceğini ortaya koymuştur. Tek ısıtma ile yapılan çalışmalar neticesinde, elde edilen nihai ürünün veriminin iki aşamalıdan elde edilen verim değerinden daha yüksek olduğu ve aynı zamanda elde edilen ürünün yüzey alanının 10^{-10} m'den daha küçük çapta gözeneklerden ibaret olduğu görülmüştür.

Bu tek adımlı proseste enerji ve zaman tasarrufu yapılması, kullanılan buharın taşıyıcı gaz olarak işlev görmesi (ortamda oluşan gaz ürünlerin etkili ve hızlı bir biçimde ortamdan uzaklaştırılması) ve seçici gaz oluşum ortamı oluşturması (aşırı gaz oluşumunun önlenmesi) gibi özellikleri; bu prosesin önemini açıkça ortaya koymaktadır.

Aktif karbonun üretiminde kullanılan aktivasyon tekniğinin türü, karbonun özellikleri üzerinde önemli etkiye sahiptir. Bu işlem ile karbon yüzeylerinden hidrokarbon giderimi gerçekleşir. Karbon yüzey alanı önemli ölçüde artar ve bunun sonucunda da aktivasyon öncesi karbona göre, daha yüksek adsorpsiyon kapasiteli ürün elde edilmiş olur. Aktif karbon üretiminde çeşitli teknikler olmasına rağmen, genelde yaygın olarak uygulanan aktivasyon teknikleri; *kimyasal* ve *fiziksel aktivasyon* teknikleridir.

(1) Kimyasal aktivasyon işlemi: Kimyasal aktivasyon; çinko klorür gibi metal klorürleri ya da fosforik asit gibi inorganik katkı maddelerinin (kurutucu ve oksitleyici vasıtalar) karbonizasyon işleminden önce hammaddeye veya karbonizasyon işleminden sonra elde edilen katı ürünle muamele edilmesini gerektirir.

Kimyasal vasıta olarak amonyum tuzları, demir (II) ve demir (III) bileşikleri, boratlar, kalsiyum oksit, nikel tuzları, hidroklorik asit, nitrik asit ve sülfürik asit de kullanılmasına rağmen, günümüzde $ZnCI_2$, KOH, H_3PO_4 yaygın olarak kullanılmakta olup, çok azda olsa K_2CO_3 (Mohanty ve ark. 2006a, Tsai ve ark. 2001) da kullanılmaktadır. Örneğin, $ZnCI_2$ ile gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon işlemi neticesinde, çok iyi derecede gelişmiş mezo- ve mikro gözenek yapısına sahip karbonlar üretilebilmektedir. Yine KOH ile gerçekleştirilen aktivasyon işlemi, aktif karbonun yüzey alanını ve gözenek hacmini başarılı bir şekilde artırmaktadır.

Kimyasalların en belirgin özelliği dehidratasyon vasıtası olarak rol oynamalarıdır. Kullanılan bu kimyasallar, genellikle hammaddenin dehidratasyonuna neden olurlar böylece pirolitik bozunmaya etki ederek sıvı ürün oluşumunu engeller, char verimini artırırlar. Aktivasyonda kullanılan kimyasalın türü ve miktarı, elde edilen aktifleşmiş karbonun kalitesini ve verimini artırmak açısından önemlidir. Bu maddeler, pirolitik bozunmaya etki ederek tar oluşumuna engel olurlar. Bu nedenle de daha yüksek verimli aktif karbon elde edilir (Bansal ve ark. 1988). Aktivasyonda kullanılan kimyasalın türü ve miktarı, elde edilen karbonun adsorpsiyon kapasitesi ve verimi üzerinde etkilidir (Marin ve ark. 2009). Kimyasal aktivasyon prosesinde kullanılan bütün kimyasalların en belirgin özelliği dehidrasyon vasıtası olarak rol oynamalarıdır. Bu maddeler pirolitik bozunmayı etkileyerek tar oluşumun engel

olurlar ve bu nedenle de daha yüksek verim de aktif karbon oluşumuna neden olurlar (Bansal ve ark. 1988).

Kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyona olan avantaj ve dezavantajları şunlardır:

(a) Fiziksel aktivasyon; karbonizasyon ve aktivasyon olmak üzere iki aşamadan meydana gelirken, kimyasal aktivasyon işlemi bu iki basamağın eş zamanlı olarak gerçekleştirildiği tek aşamadan meydana gelmektedir.
(b) Fiziksel aktivasyonun gerçekleştirildiği sıcaklık aralığı (800–1000 ºC), kimyasal aktivasyonun gerçekleştirildiği sıcaklık aralığından (200–750 ºC) daha yüksektir.
(c) Kullanılan kimyasalların çevresel etkileri ile ilgili olarak duyulan endişeye rağmen, kimyasal aktivasyon işlemi daha düşük sıcaklık değerlerinde gerçekleştirildiği için daha iyi gözenek yapısının oluşumuna yol açmaktadır.
(d) Bu proseste kullanılan çinko tuzları ve fosforik asit gibi kimyasalların bir kısmı kolaylıkla geri kazanılabilmektedir.
(e) Kimyasal aktivasyondan elde edilen verim değeri, fiziksel aktivasyondan elde edilen verim değerinden daha yüksektir.
(f) Çok yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar elde edilebilmektedir.
(g) Mineral madde içerinde önemli oranda azalma olmaktadır.
(h) Şayet gerekirse mikro gözeneklilik çok iyi derecede geliştirilebilir, kontrol edilebilir ve belirli değer aralığına getirilebilir.
(ı) Prosesin korrozif etkiye neden olması
(i) Kimyasal madde kalıntısını uzaklaştırmak için ilave yıkama işleminin olması
(j) Kullanılan kimyasal maddenin maliyeti

Kimyasal aktivasyon işlemi, çeşitli tarımsal kökenli materyallerin (mısır sapı, zeytin çekirdeği, pirinç kabuğu, pirinç samanı, manyok kabuğu, pekan cevizi kabuğu, Makadamia meyve kabuğu, fındık kabuğu, fıstık kabuğu, kaysı çekirdeği, badem kabuğu vb. gibi) çok sayıda tarımsal atık ve yan ürününden alternatif aktif karbon üretimi işlemlerinde yaygın bir biçimde kullanılmaktadır.

Kimyasal aktivasyon tekniği, fiziksel aktivasyona kıyasla çeşitli avantajlara sahip (Lillo-Rodenas ve ark. 2003) olduğu için özellikle son birkaç yılda çok sayıda çalışmaya konu olan aktif karbon üretimi için çok iyi bilinen bir metottur.

Aktivasyonda kullanılan kimyasal maddenin türünün, aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde önemli etkiye sahip olduğu ilgili bazı araştırma sonuçları aşağıda verilmektedir. Tablo 1.5 ve 1.6'da verilen çalışmaların toplu sonuçlarına (Karthikeyan ve ark. 2008, Tsai ve ark. 2001) bakıldığında, aktif karbon özelliklerinin kullanılan kimyasala göre farklılık sergilediği görülmektedir.

Tablo 1.5. Çeşitli kimyasal maddeler varlığında kimyasal aktivasyonla üretilen aktif karbonların özellikleri

Kimyasal	HCI	H_2SO_4	$ZnCI_2$	Na_2SO_4	Na_2CO_3	$CaCO_3$	$CaCI_2$
Yüzey alanı (m^2/g)	1195	709	950	456	629	408	1064
İyot sayısı (mg I_2/g)	1143	668	899	412	589	368	998
Verim (%)	42	39	44	32	55	37	52

Tablo 1.6. Çeşitli potasyum tuzları ile kimyasal aktivasyonuyla üretilen aktif karbonun özellikleri

Kimyasal	NI	KCI	K_3PO_4	KNO_3	K_2CO_3	KOH
BET Yüzey alanı (m^2/g)	437	490	732	903	1266	1683
Verim (%)	22,9	27,6	23,1	20,4	18,7	14,7

NI: Doyurulma işlemsiz üretilen

Bu farklılıklara neden olarak;

(a) Kimyasal yapı farklılığından dolayı reaktivitelerinin farklı oluşu,

(b) Karbonlu yapı üzerinde etkili farklı reaksiyon mekanizmalarına sahip olmaları örneğin bir Lewis asidi olan $ZnCI_2$ aromatik kondenzasyon (yoğunlaşma) reaksiyonlarını artırıcı yönünde etki yaparken, bir kuvvetli baz olan KOH oksidasyon reaksiyonlarını katalizleyici yönde etki yapmaktadır.

Kimyasal aktivasyon süreci kapsamında uygulanan işlem basamakları ise;

(a) Kuru Karıştırma: Hammaddeye göre belirli miktarlarda tartılmış olan kimyasal madde, ısıl işlem öncesi hammaddeye eklenir ve karıştırılarak homojenize edilir. Bu işlem birkaç dakikada gerçekleştirilir. Fakat bu işlemde eklenen kimyasal, hammaddenin içine nüfuz etmediği için sadece yüzeyde kalır.

(b) Kimyasal ile emdirme (doyrulma): Bu basamakta aktivasyon kimyasalının değişik konsantrasyonlarda sulu çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan çözeltinin içine hammadde ilave edilerek belli şartlar altında karıştırılır. Kimyasallar hammadde, hammaddenin lignoselülozik yapısından dolayı iç kısımlara kadar nüfuz ederler. Karbona dönüşümün başladığı ilk basamaktır.

Kuru karıştırmada, kimyasal hammaddenin yüzeyinde kararak topaklanmaya neden olduğu için homojen bir karışma sağlanmaz. Bu işlem yukarıda anlatıldığı gibi uygulandığı gibi (pre-impregnation), ısıl işlem sonrasında elde edilen char'a (mid-impregnation) ve fiziksel aktivasyon sonrasında da uygulanabilir (post-impregnation).

Aktivasyon kimyasalı ile lignoselülozik madde arasındaki reaksiyonlar bu aşamada başlar. Bu reaksiyonlar, lignoselülozik hammaddelerin bileşenlerinin (selüloz, hemiselüloz ve lignin) parçalanmasına yol açar. Aktivasyon kimyasalı, emdirme işlemi sonrasında, hammaddenin yapısında ve şeklinde gözle görülebilir değişimlerin oluşumuna neden olur. Örneğin hammaddenin fosforik asit ile muamele edilmesi neticesinde, selüloz lifleri ayrılır ve hemiselüloz ile ligninin kısmi depolimerizasyonu meydana gelir. Bu etkiler sonucunda madde daha elastik hale geldiği için mekanik dayanıklılık özelliği azalır. Selülozun depolimerizasyonu neticesinde, hammadde yüzeyin de katran oluşumu meydana gelir ve akabinde dehidrasyon ve yoğunlaşma meydana gelir. Neticede hammadde daha aromatik ve reaktif yapıya bürünür.

(c) Yoğurma: Emdirme işleminde hammadde, aktivasyon kimyasalının içeren çözelti içinde belirli bir sıcaklıkta belirli bir süre bekletilirken, yoğurma işleminde ise hammaddeye az miktarda su ve aktivasyon kimyasalı ilave edilerek yoğrulur. Yoğurma işlemi aktivasyon kimyasalının, hammaddeye iyice yedirilmesini sağlar. Bu işlemde belirli bir süre ve sıcaklık durumu söz konusu değildir. Yoğurma işlemi

bittikten sonra hammadde fırında, bir sıcaklık değerinde belirli bir süre bekletilerek (110 ^{o}C'ta bir gece gibi) kurutulur.

(d) Karbonizasyon (ısıl işlem): Kuru karıştırma, emdirme ve yoğurma işlemlerinden herhangi birisinin uygulanmasıyla, aktivasyon kimyasalı ile muamele görmüş hammadde bir karbonizasyon sisteminde (Şekil 1.18) ısıl işleme tabi tutulur (Vural 2007).

Aktif karbon üretiminde karbonizasyon; uygun boyuta getirilmiş karbon içerikli ham materyalin, oksijensiz ortamda 800 ºC'ın altındaki uygun sıcaklık değerlerinde ve uygun proses şartlarında yaklaşık 1 saat alıkonma zamanına tabi tutulması neticesinde, gelişmemiş gözenek yapısına sahip % 20–30 verimle katı ürün oluşumuna olanak sağlayan (Vural 2007) termo-kimyasal dönüşüm prosesi olarak tanımlanabilir.



Şekil 1.18. Karbonizasyon işleminin gerçekleştirildiği tipik pyrolysis sistemi

Karbonizasyon şartları, özellikle karbon matriksinden uçucuların uzaklaşmasıyla, chardaki gelişmemiş gözenek yapısının gelişiminde önemli rol oynar. Chardaki bu gözenek gelişimi aktif karbonun karakteristikleri üzerinde direk etkiye sahiptir Bu yüzden aktivasyon öncesi proliz parametrelerinin (sıcaklık, alıkonma zamanı, süpürücü gaz akış hızı ve ısıtma hızı gibi) optimizasyonu önemlidir (Lua ve ark. 2006).

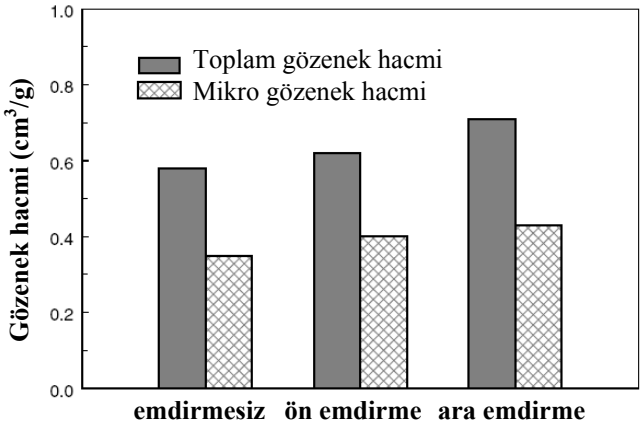
(e) Yıkama işlemi: Kimyasal aktivasyon işlemi sonrasında elde edilen aktif karbon uygun bir yıkama vasıtası ile yıkama işlemine tabii tutulur. Yıkama işlemi iki nedenden dolayı önem arz etmektedir. Birincisi; eğer üretilen aktif karbon yıkama

işlemine tabi tutulmamış ise, bünyesinde bulunan aktivasyon kimyasalı atığı ve üretim aşamasında oluşan diğer kirlilikler nedeniyle, uygulama sırasında temas ettiği akışkanı kirletebilir.

Yıkama işlemi ile yukarıda bahsedilen kirlilikler nedeniyle tıkalı olan gözenekler açılır ve adsorbentin yüzey alanı, dolaylı olarak da adsorpsiyon kapasitesi artırılmış olur. Asit ile yıkama işlemi karbonda bulunan tüm alkali ve toprak alkali metallerin uzaklaşmasını sağlar. Su ile yıkama ise, asitle yıkama işleminden sonra kalan asidin ve suda çözünen bazı bileşenlerin giderilmesini sağlar (Ahmadpour ve Do 1995).

(*2) KOH ile kimyasal aktivasyon:* Çeşitli karbon içerikli materyallerden aktif karbon üretimde, güçlü bir baz olması, oksidasyon reaksiyonlarını katalizleyici özelliğinden ve KOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların adsorptif kapasitesi açısından üstün fiziksel ve kimyasal özellik sahip olması gibi nedenlerden dolayı KOH yaygın bir biçimde kullanılmaktadır.

KOH ile farklı aşamalarda (*ön-*, *ara-* ve *son kademe emdirme*) aktivasyon işlemi gerçekleştirilebilmekte ve elde edilen aktif karbonların adsorptif özellikleri de Şekil 1.19'da (Guo ve Lua 2002) görüldüğü gibi kullanılan aşamaya göre farklılık göstermektedir.



Şekil 1.19. Farklı aşamalarda KOH emdirme işleminin etkisi

3) Fiziksel (termal) aktivasyon işlemi: Fiziksel veya termal aktivasyon iki basamaklı bir prosestir. Bu prosesin ilk basamağı, uçucu madde içeriğini uzaklaştırmak ve

yüksek karbon içerikli char eldesi için karbon içerikli ham materyalin 400–850 ºC da karbonizasyon işlemine tabi tutulması ve bunu müteakiben yüzey alanı ve gözenekliliği artırmak için charın karbondioksit, buhar ya da gaz yakıt gibi ılımlı bir oksitleyici gazın kullanımıyla 600–900 ºC da gerçekleştirilen kısmi gazlaştırma gerektirir.

Karbondioksit gazının temiz, taşınmasının kolay olması ve 800 ºC civarındaki sıcaklıklar da yavaş reaksiyon hızı nedeniyle aktivasyon prosesinin kontrolünü kolaylaştırması gibi özellikleri nedeniyle, günümüzde fiziksel aktivasyon işleminde genellikle oksitleyici vasıta olarak karbondioksit gazı kullanılmaktadır. Isının uygulanmasıyla, tarımsal kökenli materyallerin fiziksel/kimyasal yapısında bir takım değişikliklerin (metal adsorplama bölgelerinin sayısının artırılması ve azaltılması vb. gibi) meydana gelmesi mümkün olabilmektedir. Fiziksel aktivasyonla üretilen aktif karbonların, filtreler ya da adsorbentler olarak kullanılmak için tatmin edici karakteristiklere sahip olmadıkları ifade edilmektedir (Ioannidou ve Zabaniotou 2007).

İşlem sonunda karbonize edilmiş maddenin gözeneklerinde ve yüzeylerinde absorplanmış hidrokarbonların bütününü ve hatta karbonun da bir kısmı giderilerek uygun bir aktifleştirme derecesine varılacak şekilde (genellikle % 30–70'lik bir kütle kaybına kadar) (Sanıgök 1987) ayarlanır ve kontrol edilir ve böylece kömürdeki yüzeylerin artması sağlanmış olur.

1.3.10. Tarımsal atık ve yan ürün kökenli aktif karbonlar ve özellikleri

Ham madde olarak çeşitli tarımsal atıklardan, fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleriyle aktif karbon üretiminde uygulanan proses şartları Tablo 1.7'de görülmektedir (Dias ve ark. 2007).

Tablo 1.7. Çeşitli tarımsal atıklardan elde edilen aktif karbonların özellikleri

Atık türü	Aktivasyon		Aktif karbon özellikleri	Kaynaklar
	Kim.	Fiz.		
Şam fıstık kabuğu		CO_2	❖ 778 m^2/g yüzey alanı ❖ 0,47 cm^3/g gözenek hacmi ❖ çoğunlukla mikro gözenekli olmak üzere mezo gözeneklerin de bulunduğu gözenekli yapı ❖ sıvı ve gaz adsorpsiyonu uygulamalarına uygunluk ❖ orta düzey kalitede aktif karbon	Lua ve ark. 2004
Mısır koçanı	KOH	CO_2	❖ 1628 m^2/g yüzey alanı ❖ 0,84 cm^3/g gözenek hacmi ❖ Düşük maliyet ve yüksek adsorplama kapasitesi ❖ Ticari aktif karbonlara kıyasla yüksek gözeneklilik ❖ Ticari aktif karbonlara potansiyel alternatif özelikli	Tsai ve ark. 2001
	K_2CO_3	CO_2	❖ 1541 m^2/g yüzey alanı ❖ 0,74 cm^3/g gözenek hacmi ❖ Düşük maliyet ve yüksek adsorplama kapasitesi ❖ Ticari aktif karbonlara kıyasla yüksek gözeneklilik ❖ Ticari aktif karbonlara potansiyel alternatif özelikli	
Mısır koçanı		CO_2	❖ 836 m^2/g yüzey alanı (924 m^2/g ticari aktif karbon) ❖ 0,43 cm^3/g gözenek hacmi (0,47 cm^3/g ❖ Ticari aktif karbona oldukça yakın adsorplama kapasitesi ❖ Çoğunlukla mikro gözenekli yapı	Aworn ve ark. 2008
		Buhar	❖ 675 m^2/g yüzey alanı (924 m^2/g ticari aktif karbon) ❖ 0,36 cm^3/g gözenek hacmi (0,47 cm^3/g ❖ Ticari aktif karbona kıyasla orta derecede adsorplama kapasitesi ❖ Çoğunlukla mikro gözenekli yapı	
Erik çekirdeği	NaOH		❖ 1478 m^2/g yüzey alanı ❖ 0,815 cm^3/g gözenek hacmi ❖ Çoğunlukla mikro gözenekli yapı ❖ Ekonomik, çevre dostu ve yüksek kapasiteli aktif karbon	Tseng 2007
Sterculia alata kabuğu	$ZnCI_2$		❖ 712 m^2/g yüzey alanı ❖ 0,512 cm^3/g gözenek hacmi	Mohanty ve ark.2006a
Macadamia kabuğu	$ZnCI_2$		❖ 1718 m^2/g yüzey alanı ❖ 0,72 cm^3/g gözenek hacmi	Ahmadpour ve Do 1997
	KOH		❖ 1169 m^2/g yüzey alanı ❖ 0,53 cm^3/g gözenek hacmi	
Hindistan ceviz kabuğu	KOH	CO_2	❖ 1026 m^2/g yüzey alanı ❖ 0,58 cm^3/g gözenek hacmi ❖ çoğunlukla mikro gözenekli olmak üzere mezo gözeneklerin de bulunduğu gözenekli yapı ❖ Kömür bazlı ticari aktif karbonlara göre iyi düzey kalitede aktif karbon	Mohd Din ve ark. 2009

Badem kabuğu Kaysı çekirdeği Fındık kabuğu Ceviz kabuğu	$ZnCI_2$		❖ Sırasıyla 736, 783, 793 ve 774 m^2/g yüzey alanı ❖ çoğunlukla mikro gözenekli ❖ Atık su arıtımı için kullanılabilirlik özelliği taşıyan oldukça ekonomik aktif karbonlar	Aygün ve ark. 2003
Kiraz çekirdeği		CO_2	❖ 731 m^2/g yüzey alanı ❖ 0,41 cm^3/g gözenek hacmi ❖ Baskın olarak mikro ve mezo gözenekli aktif karbon	Jaramillo ve ark. 2009
	H_3PO_4 $ZnCI_2$ KOH		❖ Sırasıyla 1688, 1971 ve 279 m^2/g yüzey alanı ❖ İlk ikisi için çok iyi derecede adsorplama kapasiteli aktif karbon	Marin ve ark. 2009
Zeytin atık keki	H_3PO_4		❖ 1020 m^2/g yüzey alanı ❖ İyi derecede adsorpsiyon kapasiteli aktif karbon	Baccar ve ark. 2009

1.3.11. Atık kökenli aktif karbonlar ile ticari aktif karbonların karşılaştırılması

Tarımsal kökenli ve diğer atıklardan elde edilen aktif karbonların ve ticari amaçlı olarak kullanılan aktif karbonların özellikleri kıyaslanmalı olarak Tablo 1.8'de verilmektedir.

Tablo 1.8. Tarımsal kökenli ve diğer atıklardan elde edilen aktif karbonların ve ticari amaçlı olarak kullanılan aktif karbonların özelliklerinin kıyaslanması

Ham materyal	Bet yüzey alanı S_{BET} (m^2/g)	Gözenek hacmi V_o (cm^3/g)	Verim (%)
Kaysı çekirdeği	1190	0,50	18,2
Kiraz çekirdeği	875	0,28	11,2
Üzüm çekirdeği	497	0,12	26,12
Kuru yemiş kabukları	743	0,21	17,9
Yerfıstığı kabuğu	80,8–97,1	0,022–0,043	30
Badem kabuğu	998–1315,4	0,40	6,34–17,8
Mısır koçanı	400–1410	0,19–0,70	27,8–30,4
Zeytin çekirdeği	1334–1550	-	59–76
Zeytin atık keki	514–1271	0,217–0,557	-
Pirinç samanı	2410	1,4	-
Atık lastikler	1119	0,57	7,9
F200 (Calgon)	835	0,49	-
GRC–20 (Calgon)	1038	0,47	-

Not: Ioannidou ve Zabaniotou 2007 ile Genç 2005'den adapte edilmiştir.

Tarımsal kaynaklı yan ürünlerin aktif karbon kaynağı olarak değerlendirilmesi yönünde yapılan çalışmalar; yüksek karbon ve uçucu içeriği ve düşük kül yüzdesine sahip olan tarımsal kökenli bu kaynakların, değerlendirilebilen bir kaynak olarak göz önünde bulundurulması gerektiğini açıkça ortaya koymaktadır.

Aynı zamanda Tablo 1.7 ve 1.8'deki sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, tarımsal kaynaklı yan ürünlerden kimyasal ve/veya fiziksel aktivasyon sonucunda üretilen aktif karbonların; hem endüstriyel ve kentsel atık suların arıtılmasında hem de endüstrinin çeşitli alanlarında değişik amaçlar için kullanılan ticari adsorbanlar için alternatif olarak değerlendirilmesinin mümkün olabileceği açıkça görülmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Literatür Özetleri

2.1.1. KOH aktivasyonu ile ilgili çalışmalar

Guo ve Lua (2002) tarafından, KOH ile çeşitli aşamalarda doyrulma işlemine tabi tutulmuş palmiye kabuğundan hazırlanan adsorbanın yapısal ve kimyasal karakterizasyonu konulu bir çalışma yapılmıştır. Neticede doyrulmasız yönteme kıyasla, R_{KOH} = 4 oranında yapılan ön ve ara kademe doyrulma işlemiyle, daha yüksek verim (% 18,1–16,3) ve SO_2 adsorpsiyon kapasitesi (62,7–60,1 mg/g) ve daha geniş BET yüzey alanına (1208–1148 m^2/g) sahip aktif karbon üretilmiştir. Aynı zamanda aktif karbonun, çok iyi gelişmiş gözenekli ve baskın olarak da mikro gözenekli yapıya sahip olması nedeniyle, gaz fazı adsorpsiyonu uygulamaları için uygun oluğu ifade edilmiştir.

Kiraz çekirdeği (CS), KOH ile ekonomik açıdan belirli akivasyon şartlarında üretilen aktif karbonun, standart aktif karbonlarla mukayese edilebilir ölçüde fiziko-kimyasal özelliklere sahip olduğu ifade edilmiştir (Marin ve ark. 2009, Marin ve ark. 2006b).

Şeker kamışı posasından KOH ile yüksek yüzey alanlı aktif karbon üretimi ve karakterizayonu konulu çalışma Tseng ve Tseng (2006) tarafından yapılmıştır. Elde edilen aktif karbonların yüzey morfolojisinin balpeteği görünününde olduğu ve numunelerin ağırlıklı olarak mikrogözenekli yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Üretilen yüksek yüzey alanlı aktif karbonların kirlilik kontrolü ve diğer uygulamalar için ümit verici adsorbenler olduğu ifade edilmiştir.

Ahmadpour ve Do (1997) tarafından yapılan çalışmada, Macadamia fındıkkabuğu ile yapmış oldukları çalışmalarında kimyasal aktivasyon prosesi üzerine en etkili parametreler olarak kimyasal türü ve doyurulma oranının olduğu belirlenmiştir.

Palmiye ağacının yağı alınmış çekirdek posasından, KOH ve CO_2 kullanımıyla gerçekleştirilen fiziko-kimyasal aktivasyon metoduyla aktif karbon

üretimi için Hameed ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada, % 16,50 verimle aktif karbon elde edilmiştir.

Esparto çiminden KOH ile doyurulma yöntemiyle aktif karbon üretmek amacıyla Teran ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada, oluşan ürünün S_{BET} = 1960 m^2/g yüzey alanı, mikro gözenek hacmi (V_{mik}) = 0,496 cm^3/g ve toplam gözenek hacmi (V_{top}) = 1,01 cm^3/g olarak belirtilmiştir.

El-Hendawy (2005) tarafından mısır koçanından aktif karbon üretimi için yapılmış olan çalışmada; elde edilen aktif karbonun yüzey alanı SBET = 74 m^2/g olarak ölçülmüştür.

Kuru palmiye ağacından aktif karbon üretimi amaçlı çalışmada, Numunenin S_{BET} = 947 m2/g yüzey alanı ve 0,852 cm^3/g gözenek hacim değerlerine sahip olduğu ifade edilmiştir (Jibril ve ark. 2008).

Guo ve Lua (2003) tarafından palmiye kabuğundan KOH ile aktif karbon üretimi amacıyla yapılan çalışmada, elde edilen ürünün BET yüzey alanı 1214 m^2/g olarak ve aynı zamanda NO_2 ve NH_3 adsorplama kapasitesi ise sırasıyla 166 mg NO_2/g ve 73 mg NH_3/g olarak belirlenmiştir.

Wu ve ark. (2006) tarfından yapılan çam odunu ile yapılan çalışmada, elde edilen ürünün S_{BET} = 2179 m2/g BET yüzey alanı ve 1,24 cm^3/g gözenek hacmine sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda gözenek gelişimi üzerine, KOH aktivasyonunun buhar aktivasyonundan daha etkili olduğu belirtilmiştir.

Stavropoulos ve Zabaniotou (2005) tarafından gerçekleştirilen kurutulmuş zeytin çekirdeği atığı çalışmasında, adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey alanı değerleri bakımından ticari aktif karbonlara göre daha üstün özelliklere sahip oldukları ifade edilmiştir.

Hameed ve ark. (2009) tarafından palmiye meyve posasından aktif karbon üretimi üzerine yapılan çalışmada, elde edilen aktif karbonun özellikleri ise; % 17,96 aktif karbon verimi, 1141 m^2/g BET yüzey alanı; 0,6 cm^3/g toplam gözenek hacmi ve 168,89 mg/g 2,4,6-triklorofenol adsorplama kapasitesi olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda aktif karbon numunesinin homojen mezogözenek dağılımlı bir yapıya sahip olduğu ifade edilmiştir.

Sütcü ve Demiral (2009) tarafından yapılan yenidünya meyve çekirdeği çalışmasında, elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı 2906 m^2/g, mikro gözenek

yüzey alanı 2312 m^2/g (% 79,56), toplam gözenek hacmi 1,377 cm^3/g ve mikro gözenek hacmi 0,692 cm^3/g (% 50,25) değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda KOH aktivasyonundan elde edilen aktif karbonların NaOH aktivasyonundan elde edilen aktif karbonlara göre daha büyük BET yüzey alanı, mikro gözenek ve toplam gözenek hacmi değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Çünkü KOH biyokütle için NaOH'dan daha güçlü dehidratör ve oksitleyici özelliğe sahiptir (Fierro ve ark. 2007).

Mısır koçanından KOH aktivasyonuyla aktif karbon üretimi üzerine Tseng ve Tseng (2005) tarafından yapılan çalışmada, elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı 2402 m^2/g, gözenek hacmi 1,29 cm^3/g, aktif karbon verimi % 18,1 ve yoğunluğu 112 kg/m^3 olarak belirlenmiştir. Ayrıca metilen mavisi ve fenol adsorpsiyon kapasitesi ise sırasıyla 1,27 ve 3,27 mol/kg olarak belirlenmiştir.

Wu ve ark. (2005a) tarafından yapılan çalışmada, çam odunu ve fıstık kabuğu materyalleri KOH aktivasyonu ile Wu ve ark. (2006) ve Tseng ve Tseng (2005) tarafından yapılan çalışmalarda uygulanmış olan karbonizasyon ve aktivasyon metoduna göre aktif karbon numunelerine dönüştürülmüştür. Elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları sırasıyla 1064 ve 1096 m^2/g, gözenek hacim değerleri 0,61 ve 0,61 cm^3/g ve aktif karbon verimleri % 14,9 ve % 22,7 olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, metilen mavisi ve fenol giderim kapasiteleri ise sırasıyla 1,61 ve 1,63 mol/kg (metilen mavisi) ve 2,74 ve 3,03 mol/kg (fenol) olarak ölçülmüştür. Bunlara ek olarak, buhar aktivasyonu ile KOH aktivasyonundan elde edilen aktif karbonlar birbirleriyle kıyaslandığında KOH ile üretilen aktif karbonların buhar ile üretilenden daha fazla mikro gözenekli yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.

Guo ve ark. (2002) tarafından yapılan çalışmada; pirinç kabuğu numuneleri KOH ve NaOH ile aktive edilerek aktif karbona dönüştürülmüştür. Elde edilen aktif karbonların özellikleri sırasıyla KOH (650–800 ^oC aktivasyon sıcaklığı, 2000–3500 m^2/g BET yüzey alanı, gözenek hacmi 1,0–1,8 cm^3/g ve ayrıca R_{KOH} = 4 için 2710 m^2/g BET yüzey alanı, gözenek hacmi 1,7 cm^3/g, mikro gözenek hacmi 0,42 cm^3/g ve Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi 34,7 mg/g) NaOH (700–750 ^oC aktivasyon sıcaklığı, 2000–3000 m^2/g BET yüzey alanı, gözenek hacmi 0,9–1,9 cm^3/g) olarak

tespit edilmiştir. Aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda potasyumun karbon ile olan etkileşiminin sodyumdan daha güçlü olduğu ifade edilmiştir.

Tan ve ark. (2008a) tarafından Hindistan cevizi kabuğunda yapılan çalışmasında , elde edilen aktif karbonun % 15,50 verim ve 434,78 mg/g metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

Stavropoulos (2005) tarfından kullanılmış araç lastiğinden aktif karbon üretimi üzerine yapılan çalışmada, elde edilen aktif karbonun % 37 aktif karbon verimi, BET yüzey alanı 663 m^2/g, toplam gözenek hacmi 0,3248 cm^3/g, mikro gözenek hacmi 0,180 cm^3/g, metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi 237 mg/g özelliklerine sahip olmuştur. Ayrıca gaz fazı uygulamalarından daha ziyade sıvı fazı uygulamaları için uygunluk taşıdığı belirlenmiştir.

Tan ve ark. (2008b) tarafından, Hindistan cevizi kabuğundan aktif karbon üretimi üzerine yaptıkları çalışmada, elde edilen aktif karbonun % 20,16 karbon verimi ve 191,73 mg/g 2,4,6-triklorofenol giderim hapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca SEM görüntüsünden geniş ve gelişmiş gözenek yapısına sahip olduğu ve ayrıca FT-IR spektrumundan da yüzeyde çeşitli fonksiyonel grupların (alkoller, eterler, karboksilik asitler ve esterler) varlığı tespit edilmiştir.

Wu ve ark. (2005b) tarafından, çam odunundan Wu ve ark. (2005a) tarafından yapılan çalışmada kullanılan metodun 780 ^oC aktivasyon sıcaklığı, 1 saat aktivasyon zamanı, R_{KOH} = 4 doyurulma şartları altında uygulanması sonucunda oluşan aktif karbonun 2179 m^2/g BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi 1,24 cm^3/g ve % 17,8 aktif karbon verimine sahip olduğu tespit edilmiştir. Yüksek yüzey alanı bu aktif karbonun yüksek adsorplama kabiliyetinden dolayı sıvı faz adsorpsiyon uygulamaları için potansiyel adsorban olduğu ileri sürülmüştür.

Kurutulmuş ve öğütülmüş fıstık kabuğu üzerine Wu ve ark. (2005a ve b) çalışmalarında uygulanan aktif karbon üretim metodu 780 ^oC aktivasyon sıcaklığı, su: KOH: char = 3: 3: 1 doyurulma oranı ve 1 saat aktivasyon zamanı şartlarında uygulanmıştır. Elde edilen aktif karbonun 1687 m^2/g BET yüzey alanı, gözenek hacmi 1,08 cm^3/g ve % 19,8 aktif karbon verimi değerlerine ve ayrıca % 92 oranında mikro gözenekli yapıya sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır (Wu ve ark. 2005c).

Robau-Sanchez ve ark. (2005) tarafından, 500 ^oC sıcaklıkta gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi sonucunda elde edilen charın % 75 oranında sabit karbon

içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen aktif karbonun özellikleri 2376 m^2/g BET yüzey alanı, mikro gözenek hacmi 1.13 cm^3/g, mezo gözenek hacmi 0,052 cm^3/g ve toplam gözenek hacmi 1,18 cm^3/g olarak belirtilmiştir.

Hu ve ark. (2007) tarafından, Kurutulmuş ve parçalanmış fıstık kabuğu numunesinden Tseng ve Tseng (2006) tarfından yapılan çalışmada yer alan aktif karbon üretim metoduna göre 780 ^oC aktivasyon sıcaklığı, su: KOH: char = 2: 1: 1 doyurulma oranı, 60 dak KOH aktivasyon zamanı, 60 CO_2 gazifikasyon zamanı şartlarında aktif karbon üretilmiştir. Üretilen aktif karbonun 2145 m^2/g BET yüzey alanı, 1742 m^2/g mikro gözenek alanı, gözenek hacmi 1,37 cm^3/g ve mezo gözenek hacmi 0,52 cm^3/g özelliklerine sahip olduğu belirtilmiştir.

Tseng ve ark. (2008) tarafından, Tseng and Tseng (2005) tarafından yapılan çalışmadaki aktif karbon üretim metodu kullanılarak aktif karbon üretilmiştir. RKOH = 4 oranında KOH ile aktivasyondan elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı 435 m^2/g olarak belirlenmiştir.

Zabaniotou ve ark. (2008) tarafından, zeytin çekirdeklerinden aktif karbon üretiminde Stavropoulos ve Zabaniotou (2005) tarafından yapılan çalışmada tanımlanan metot kullanılmıştır. Endüstriyel ölçekte fiziksel aktivasyonla elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı 1000–1200 m^2/g arasında olurken KOH aktinasyonu ile laboratuarda üretilen aktif karbonun BET değeri 3049 m^2/g olarak belirlenmiştir.

Basta ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada, kurutulmuş ve öğütülmüş pirinç kabuğu KOH ile bir ve iki aşamalı olmak üzere iki farklı şekilde aktif karbona dönüştürülmüştür. Bir aşamalı aktivasyon ürünü % 17,5 karbon verimi, % 66,71 kül ve 420 m^2/g BET yüzey alanı özelliklerine sahip olurken iki aşamalı aktivasyon ürünü % 13,5 karbon verimi, % 28,58 kül ve 1554 m^2/g BET yüzey alanı özelliklerine sahip olmuştur. Maksimum metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri (Q_o) sırasıyla 72,25 mg/g ve 395,25 mg/g olarak belirlenmiştir.

Mısır sapı numunesi Nasser ve Hendawy (2009) tarafından, üretilen aktif karbonun % 16,6 aktif karbon verimi, 1523 m^2/g BET yüzey alanı, 0,756 mL/g gözenek hacmi, 0,624 mL/g mikro gözenek hacmi (% 82,5) ve 0,132 mL/g mezo gözenek hacmi (% 17,5) özelliklerine sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda maksimum Pb^{2+} giderim kapasitesi 301 mg/g olarak tespit edilmiştir.

2.1.2. KOH aktivasyonu aktif karbonu ile Cr (VI) adsorpsiyon çalışmaları

Khezami ve Capart (2005), odundan KOH ile gerçeleştirdikleri aktivasyon sonucunda ürettikleri aktif karbon (CKW) ile H_3PO_4 aktivasyonu sonucunda üretilmiş ticari aktif karbonu (Acticarbone CXV), sulu çözeltilerden Cr(VI) giderim kapasitesi yönünden karşılaştırmışlardır. Yapılan çalışmalar neticesinde, Cr (VI) adsorpsiyonu için KOH kökenli aktif karbonun ticari olandan daha yüksek giderim kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

Pirinç kabuğundan KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun, sulu çözelti ortamından Cr (VI) giderim kapasitesi üzerine; pH, temas süresi, sıcaklık ve adsorbat konsantrasyonu etkisi Guo ve ark. (2002) tarafından yapılan çalışmada araştırılmıştır. Yapılan araştırmalar neticesinde, üretilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden Cr (VI)'nın başarılı bir şekilde uzaklaştırılmasında uygulanması önerilen adsorpsiyon şartları 5–60 mg/L çözelti konsantrasyon aralığı, adsorbent dozu 0,8 g/L, pH<5 ve 2 saat minimum denge zamanı olarak belirlenmiştir. Ayrıca başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu = 39,51 mg/L, adsorbent dozu = 0,8 g/L ve pH = 5,0 şartlarında gerçekleştirilen adsorpsiyon kapasitesinin 34,7 mg Cr (VI)/g K4756 olduğu belirtilmiştir.

Kobya (2004a), fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden Cr (VI) giderimi üzerine pH, başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu ve sıcaklık etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyonun kinetiğinin yalancı birinci mertebe hız kinetiğine ve izoterminin ise en iyi Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda başlangıç pH = 1 ve konsantrsayonu = 1000 mg/L şartlarında adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterminden 170 mg/g olarak hesaplanmıştır. Termodinamik parametre değerleri adsorpsiyonun doğasının endotermik olduğunu göstermiştir.

2.1.3. Biyoküte kökenli diğer aktif karbon ile Cr (VI) adsorpsiyon çalışmaları

Samadi ve ark. (2009), şeker pancarı küspesinden $ZnCI_2$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden Cr (VI)'nın uzaklaştırılmasına adsorbent dozu, temas süresi, pH ve başlangıç Cr (VI) konsantrasyon etkisi araştırılmıştır. Araştırmalar sonucunda, Cr (VI) giderim kapasitesinin yüksek oranda pH, adsorbent

dozu ve temas süresine bağlı olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon izoterm ve kinetiğinin en iyi Freundlich izotermi ve yalancı ikinci mertebe hız kinetiğine uyduğu belirlenmiştir. Optimum olarak belirlenen şartlarda (pH = 2 ve 180 dak temas süresi) adsorpsiyon kapasitesi % 92,7 olarak belirlenmiştir.

Zeytin küspesinden karbonizasyon ile elde edilen charın buhar aktivasyonuna tabi tutulması sonucunda oluşan aktif karbon ile sulu çözeltilerden Cr (VI) giderim çalışması Demiral ve ark. (2008) tarafından yapılmıştır. Çalışmada Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine pH, temas süresi ve sıcaklık parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyon verimi pH = 2'de elde edilmiştir. Adsorpsiyon izoterm ve kinetiğinin en iyi Langmuir izotermi ve yalancı ikinci mertebe hız kinetiği ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Acharya ve ark. (2009), Tamarind odunundan $ZnCI_2$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden Cr (VI) giderim kapasitesini araştırmışlardır. Adsorpsiyon izoterminin Freundlich ve Langmuir izotermleri ile uyumlu olduğu ve aynı zamanda kinetik verilerinin yalancı ikinci mertebe hız kinetiğine uyduğu belirtilmiştir. Ayrıca maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 28,019 mg/g olarak gerçekleştiği ve genel Cr (VI) giderim hızının gözenek difüzyon, film difüzyon ve parçacık içi difüzyon ile kontrol edildiği belirtilmiştir. Termodinamik parametre değerlerinin değerlendirilmesi sonucunda adsorpsiyonun elverişli, istemli ve endotermik tabiatlı olduğu belirlenmiştir.

Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbon ile Cr (VI) giderim çalışması Mor ve ark. (2007) tarafından gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon üzerine adsorbent dozu, temas süresi, pH, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyon parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, adsorpsiyonun önemli ölçüde pH ve sıcaklığa bağlı olduğunu göstermiştir. Maksimum adsorpsiyon pH = 2 ve 40 ^{o}C şartlarında gerçekleşmiş olup adsorpsiyonun hem Freundlich hem de Langmuir izotermi ile uyum içinde olduğu belirtilmiştir.

Barkat ve ark. (2009), ticari granüler aktif karbon (Merck) ile sulu ortamlardan Cr (VI) giderim çalışması yapmışlardır. Optimum adsorpsiyon parametre değerler sırasıyla pH = 3,62; C = 77,35 mg/L; R = 10 (katı/sıvı oranı) ve sıcaklık 45 ^{o}C olarak tespit edilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci

mertebe hız kinetiği ile uyumlu ve tabiatının ise endotermik olduğu ve istemli olduğu belirlenmiştir.

Dubey ve Gopal (2007) tarafından, $AgNO_3$ ile gerçekeştirilen kimyasal aktivasyon sonucunda elde edilen aktif karbon ile Cr (VI) giderimi çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar, adsorpsiyonun izoterminin Freundlich izotermi ile uyum içinde olduğu ve pH = 3 ve t = 5 saat şartlarında Cr (VI) giderimi % 97 olarak gerçekleşmiştir.

Karthikeyan ve ark. (2005) tarafından, kauçuk odun talaşından fosforik asit aktivasyonu ile üretilen aktif karbonunun Cr (VI) giderimi çalışılmıştır. Adsorpsiyon üzerine temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklık parametre etkisi araştırılmıştır. Cr (VI) uzaklaştırılması pH = 2'de maksimum olmuştur. Adsorpsiyon kinetiğinin ve izoterminin yalancı ikinci mertebe hız kinetiğine ve Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiş olup ayrıca adsorpsiyon mekanizmasının baskın olarak düfüzyona bağlı olduğu görülmüştür.

HNO_3 ve H_2SO_4 ile aktive edilmiş aktif karbonların Cr (VI) adsorpsiyonu Ghosh (2009) tarafından yapılmıştır. Çalışmada adsorpsiyon üzerine parametrelerin etkisinin incelenmesi sonucunda optimum karıştırma hızı, sıcaklık ve pH değerleri sırasıyla 220 rpm, 38 ^oC ve 2 olmuştur. Ayrıca, Langmuir izotermi çalışmalarında maksimum adsorpsiyon kapasite değerleri sırasıyla 10,929 ve 7,485 mg/g olarak belirlenmiştir.

Natale ve ark. (2007), granüler aktif karbon ile Cr (VI) giderim çalışmasını yapmışlardır. Neticede adsorpsiyonun çok güçlü bir biçimde çözeltinin pH'sına bağlı olduğu ve pH =7'de maksimum sorpsiyon kapasitesi 7 mg/g olarak belirlenmiştir.

Fıstık kabuğunun $ZnCI_2$ ile aktive edilmesiyle oluşan aktif karbonun sulu çözeltilerden Cr (VI) giderim kapasitesi ve ayrıca adsorpsiyon üzerine önemli parametrelerin (pH, başlangıç konsantrasyonu, adsorbent dozu ve temas süresi) etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin Lagergren yalancı birinci derece kinetiğe uyduğu ve maksimum Cr (VI) gideriminin pH = 1, adsorbent dozu = 2 g/L ve başlangıç konsantrasyonu = 10 mg/L şartlarında % 99 olarak gerçekleştiği ifade edilmiştir (Mohanty ve ark. 2005).

Kobya ve ark. (2005), sülfirik asit aktivasyonundan üretilen aktif karbonun sulu çözeltilerden Cr (VI) giderimi üzerine pH'nın etkisini araştırmışlardır. Yapılan

çalışmalar neticesinde, en yüksek adsorpsiyonun pH = 1–2 arasında gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca bu çalışmada, C = 2,10 mg/L, q = 33,30 mg/g ve pH_f = 2,01 şartlarında % 96,99 giderim elde edildiği belirtilmiştir.

Chand ve ark. (2009) tarafından, buğday ve arpa samanı numunelerinin karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbonların Cr (VI) giderim kapasiteleri araştırılmıştır. Çalışma sonunda, pH = 2 ve t = 1 saat şartlarında her iki adsorbent için en yüksek adsorpsiyon kapasite değerleri sırasıyla 1,67 ve 1,68 mol Cr (VI)/kg olarak hesaplanmıştır. Ayrıca her iki aktif karbonunda yüksek oranda mikro gözenekli yapıya sahip oldukları belirlenmiştir.

El Nemr (2009), nar kabuğunda H_2SO_4 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun Cr (VI) adsorpsiyonunu çalışmıştır. Çalışmada adorpsiyon kapasitesi üzerine, en önemli adsorpsiyon parametreleri pH, metal konsantrasyonu ve sorbent kütlesi etkisi araştırılmış ve neticesinde, maksimum krom gideriminin pH = 1,0'de gerçekleştiği ve Langmuir izoterminden 35,2 mg/g olarak hesaplandığı belirtilmiştir.

Hamadi ve ark. (2001) tarafından, talaşın karbonizasyonundan elde edilen aktif karbon ile ticari aktif karbon (F400)'un Cr (VI) giderim çalışmaları yapılmıştır. Her iki karbon için maksimum adsorpsiyonun pH = 2'de gerçekleştiği ve ayrıca adsorpsiyon tabiatının endotermik ve izotermin ise Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Babel ve Kurniawan (2004) tarafından, nitrik asit ve sülfirik asit ile okside edilmiş Hindistan cevizi karbonizasyon kömürü ile ticari aktif karbonun kesikli sistemde Cr (VI) giderim kapasiteleri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde, nitrik asit ile okside edilen numunelerin sülfirik asit ile okside edilenlerden daha yüksek Cr (VI) giderim kapasitesine sahip oldukları tespit edilmiştir. Cr (VI) giderim kapasiteleri sırasıyla HNO_3 için 10,88 ve 15,47 mg/g olarak elde edilirken H_2SO_4 için ise 4,05 ve 8,94 mg/g olarak belirlenmiştir.

2.2. Çalşmanın Amacı ve Önemi

Aktif karbonların yüksek yüzey alanı, mikro gözenekli yapı ve çeşitli fonksiyonel gruplar açısından zengin yüzey kimyası, oldukça yüksek mekaniksel direnç (Uğurlu ve ark. 2007) gibi özelliklere sahip olması, endüstriyel atık sulardan ağır metal gideriminde aktif karbonlara potansiyel adsorbent olma (Kobya ve ark. 2005) özelliği kazandırmaktadır. Aktif karbonlar, hiç şüphesiz bütün dünya da atık su arıtım uygulamalarında yaygın bir biçimde kullanılmakta olan en popüler adsorbenttir (El-Sikaily ve ark. 2007). Fakat aktif karbonlar pahalı materyaller olarak kalmaktadırlar. Çünkü aktif karbonun kalitesi ne kadar yüksek olursa, maliyeti de o oranda yüksek olmaktadır (Babel ve Kurmiawan 2003). Bu yüzden, düşük maliyetli aktif karbon ve diğer adsorbent materyallerin araştırılması, atık su arıtımı için büyük bir öneme sahiptir (El-Sikaily ve ark. 2006, Abdelwahab ve ark. 2006).

Ticari olarak mevcut olan aktif karbonların pahalı olması nedeniyle, yüksek karbon ve düşük inorganik içeriğine sahip herhangi bir ucuz materyal (Acharya ve ark. 2009), aktif karbon üretimi için ham materyal olarak kullanılabilir. Bu amaçla günümüzde, bol miktarlarda bulunabilir olması, ucuz maliyetli olması ve yenilenebilir olması gibi üstün özelliklere sahip ve tarımsal atık kapsamında yer alan biyokütle ve çeşitli katı maddelerden aktif karbonlar üretilebilmekte ve üretilen aktif karbonlar, adsorbent olarak evsel ve endüstriyel atık su arıtımda başarılı bir şekilde uygulanabilmektedirler. Bu tür atıklardan elde edilen aktif karbon üzerine yapılan çok sayıda çalışmanın literatür de yer aldığını görmekteyiz. Örneğin, yer fıstığı kabuğu aktif karbonu (Periasamy ve ark. 1991), Hindistan cevizi kabuğu (Dwivedi ve ark. 2008), odun aktif karbonu (Singh ve ark. 2008), Hindistan cevizi ağacı talaş karbonu (Selvi ve ark. 2001), pirinç kabuğu karbonu (Sahu ve ark. 2009) ve fındık kabuğu karbonu (Kobya 2004b).

Aktif karbonların çoğunluğu, karbonizasyon ve aktivasyondan oluşan iki aşamalı bir proses ile üretilir. Üretim prosesinin ilk basamağı olan karbonizasyon işlemi, ham materyalin inert atmosfer ortamında belirli şartlar altında ısıl işleme tabi tutulmasıyla gerçekleştirilir. Bu işlem, numunenin karbon içeriğinin artmasına ve gözenekliliğin başlangıç aşamasının (gelişmemiş ve düzensiz gözenek yapısı) gerçekleşmesine yardımcı olur. Üretimin son basamağında ise, karbonizasyon

sonrasında gelişmemiş ve düzensiz gözenek yapısına, yüksek karbon içeriğine, kolaylıkla ve düşük üretim maliyetli olarak üretilebilen char (Mohan ve ark. 2007) numunesi, gelişmemiş gözenekli yapının gelişmesi ve yeni gözeneklerin oluşması için belirli şartlar altında aktivasyon işlemine tabi tutulur.

Temel olarak aktif karbon üretiminde uygulanan aktivasyon prosesi, fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayrılmaktadır. Fiziksel aktivasyona kıyasla kimyasal aktivasyon; prosesin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi ve toplam verimliliğin yüksek olması gibi iki önemli avantaja sahiptir (Acharya ve ark. 2009).

Aktif karbon üretiminde uygulanan kimyasal aktivasyon işlemi, dehidratasyon vasıtası olarak görev yapan bir alkali veya toprak alkali metal içerikli bileşiğin (KOH, $ZnCI_2$, K_2CO_3, NaOH, Na_2CO_3, $AlCI_3$, $ZnCI_2$, $MgCI_2$) ya da bir asitin (H_2SO_4 ve H_3PO_4) eşliğinde gerçekleştirilir. Fakat aktif karbon üretimiyle ilgili çalışmaların büyük bir çoğunluğunda kimyasal vasıta olarak, en etkili alkali tuz olan KOH ve en yaygın olarak kullanılan $ZnCI_2$ (Ahmadpour ve Do 1997) tercih edilmektedir. Fakat günümüzde, $ZnCI_2$ kimyasalının çevresel problem oluşturması ve ayrıca $ZnCI_2$ ile üretilen aktif karbonların ürünleri kirletme olasılığı taşıması nedeniyle ilaç ve gıda endüstrisi için uygunluk taşımaması gibi olumsuz yönlerinden dolayı aktif karbon üretiminde daha az sıklıkla kullanılmaktadır (Chandra ve ark. 2009).

KOH aktivasyonuyla üretilen aktif karbonların önemli ölçüde mikro gözenekli yapıya sahip olmaları (Issa ve Teresa 2000, Guo ve Lua 1999), bu materyallerin yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduklarını ortaya koymaktadır.

Biyokütle materyallerine uygulanan karbonizasyon işlemi sonucunda elde edilen char numunesinin, KOH ile ara kademe doyurulma işlemiyle aktifleştirmede KOH'in etkisi iki şekilde meydana gelir. İlkinde dehidratasyonla metalik potasyum oluşumu gerçekleşir. Metalik potasyumun da karbon matriksi ile etkileşmesi, gözenek gelişimi ve yeni gözeneklerin oluşumuyla sonuçlanır. İkincisi de potasyum karbonata dönüşüm şeklinde gerçekleşir. Meydana gelen potasyum karbonat tabakası, kütle kaybına neden olan aşırı gazlaştırmadan numuneyi koruduğu için yüksek verim ve çok iyi derecede gelişmiş iç gözeneklilik elde edilir (Guo ve Lua 2002).

Günümüzde fosil kökenli birincil enerji kaynaklarının yakın gelecekte tükenecek olması endişesi, ülke yöneticilerini sürekli ve yenilenebilir enerji kaynakları bulma arayışına sevk etmiştir. Bu kaynaklar arasında yer alan ve dünyada enerji tüketiminin önemli bir dilimini karşılayan (~% 15) tarımsal atık ve biyokütle kökenli sanayi atıkları, hem yüksek potansiyelli ve yenilenebilir olması bakımından hem de çeşitli çevre dostu termo-kimyasal dönüşüm teknolojilerine (sıvılaştırma, gazlaştırma ve piroliz) olan uygunluğu açısından ilgi çekmektedir. Özellikle, gaz, sıvı ve katı yakıt gibi endüstriyel açıdan değerli ürünlerin elde edildiği biyokütle pirolizi, son zamanlarda en fazla ilgiyi çeken dönüşüm prosesi olma özelliğini taşımaktadır.

Biyokütle pirolizinin öneminin her geçen gün daha da artmasıyla, ortalama % 30–40 verimle ve düşük maliyetle kolaylıkla üretilebilen katı ürün charın geniş miktarlarda elde edilebileceği (Mohan ve ark. 2007) ümit edilmektedir. Genel olarak, yüksek karbon ve düşük kül içeriğine ve yüksek mekanik direnç özelliğine sahip charın geniş miktarlarda üretilmesi durumunda, bu kaynağın aktif karbon üretiminde ham materyal olarak değerlendirilmesi de kaçınılmaz olacaktır.

Bu bilgiler ışığında, çalışma kapsamından yapılması hedeflenenler aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Değişik sıcaklıklarda elde edilmiş olan char numuneleri (C450, C600 ve C750); üzerinde bazı ön değerlendirme çalışmaları (BET yüzey alanı, % verim ve % sorption) yaparak, başlangıç materyali olarak hangi charın kullanılması gerektiğini kararlaştırmak.
- Başlangıç materyali olarak belirlenen char numunesi üzerinde; $ZnCl_2$ ve KOH kimyasal maddeleri eşliğinde gerçekleştirilen bir dizi kimyasal aktivasyon çalışmaları neticesinde, her bir kimyasal için kullanılması gereken optimum doyurulma oranını (R) belirlemek.
- Optimum R şartlarında elde edilen aktif karbon numuneleri ile ayrı olarak aynı şartlarda Cr (VI) sorpsiyon çalışmaları yapılacaktır. Yapılan çalışmalar neticesinde her bir adsorbent için hesaplanan yüzde sorpsiyon (% sorpsiyon) ve birim kütle başına Cr (VI) giderim kapasite (q) değerlerinin birbirleriyle kıyaslanması sonucunda, aktif karbon üretiminde hangi kimyasalın kullanılmasının daha uygun olacağına karar verilecektir.

- Çalışma için uygun olduğu belirlenen kimyasal eşliğinde uygulanan kimyasal aktivasyon sonucunda elde edilecek olan aktif karbon ve char numunesinin yüzey kimyası ve morfolojisi, FT-IR ve SEM analizleriyle aydınlatılacaktır. Ayrıca her iki numune üzerinde bir dizi analiz metotlarının uygulanmasıyla, numunelerin önemli fizikokimyasal özellikleri belirlenecektir.
- Üretilen aktif karbonun, atık sulardan Cr (VI)'nın gideriminde sorbent olarak kullanılabilirlik yönü incelenecektir. Bunun için öncelikle aktif karbon numunesi ile Cr (VI) giderimi üzerinde etkili olduğu belirtilen önemli proses parametreleri (adsorbent dozu, temas süresi, adsorbat başlangıç konsantrasyonu, pH, karıştırma hızı ve sıcaklık) için bir dizi sorpsiyon çalışmaları yapılacak ve neticede her bir parametre için optimum değer belirlenecektir.
- Aktif karbon ile Cr (VI) adsorpsiyon dengesi ve kinetiğinin aydınlatılması için ilgili parametrelerin değerleri hesaplanacaktır.
- Aktif karbon numunesini, Cr (VI) giderim kapasitesi yönünden diğer ticari aktif karbonlarla kıyaslamak amacıyla, aynı optimum adsorpsiyon şartlarında her bir adsorbent ile adsorpsiyon çalışması yapılacak ve elde edilen sonuçlarının değerlendirilmesi neticesinde de üretilen aktif karbonun ticari aktif karbon olarak kullanılmasında alternatif olup olmayacağı belirlenecektir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Başlangıç maddesi (char)

Bu çalışmada; sabit yataklı reaktör ve yüksek sıcaklık fırınına sahip laboratuar ölçekli piroliz sisteminde, Kar ve Şen (2008) tarafından farklı sıcaklık ve optimum piroliz şartlarında *Styrax officinalis* L. yağlı tohumun pirolizinden elde edilen char numuneleri başlangıç maddeleri olarak değerlendirilmiştir.

3.1.2. Başlangıç maddesi olarak uygun char numunesinin belirlenmesi

Değişik sıcaklıklarda elde edilmiş olan char numuneleri (C450, C600 ve C750); havanda iyice öğütüldükten sonra, başlangıç materyalinin belirlenmesi için bazı ön değerlendirme çalışmalarına tabi tutulmuşlardır. Elde edilen analiz sonuçları Tablo 3.1' de verilmiştir.

Tablo 3.1. Değişik sıcaklıklarda elde edilen Char numunelerin ön değerlendirme analiz sonuçları

Char numunesi	% Verim (daf)	S_{BET} (m^2/g)	Sorpsiyon (%, Cr (VI))
C450	28,63	27,68	35,88
C600	27,69	108,39	39,21
C750	26,80	188,61	44,24

daf: kuru ve külsüz

Tablo 3.1'deki sonuçlara baktığımızda beklenildiği üzere piroliz sıcaklık değerinin; ara ürün charın hem verimi hem de sorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu görülmektedir. Ham maddeden piroliz boyunca az miktarda uzaklaşan neme kıyasla daha fazla miktarda uçucunun uzaklaşması; meydana gelen ürünün veriminin azalmasına, ayrıca toplam gözenek haciminde (paralel olarak yüzey alanı artışı) meydana gelen artış nedeniyle de adsorpsiyon

kapasitesinin artmasına yol açar. Elde edilen sonuçlar, verim değerlerinin birbirine çok yakın olduğunu (% 26,80–28,63) ancak S_{BET} (27,68–188,61 m^2/g) ve sorpsiyon (% 35,88–44,24) değerleri arasında önemli derecede farkın olduğu ortaya koymaktadır.

Neticede, char numuneleri arasından başlangıç materyali olarak; verim değerlerinin hemen hemen birbirine oldukça yakın olması, en yüksek S_{BET} (188,61 m^2/g) ve sorpsiyon (% 44,24) değerlerine sahip olması nedeniyle C750 numunesinde karar kılınmıştır.

3.1.3. Başlangıç maddessi olarak seçilen C750 char numunesinin kaba analizi

Numunenin kaba analizleri; % nem (ASTM D 2016-74), % kül (ASTM D 1102-84), % uçucu madde (ASTM D1715-85) ve % sabit karbon (farktan) parantez içinde verilen metotlara göre yapılmıştır. Bu metotlara ait analiz prosedürlerinin uygulanışı; Vural (2007) tarafından yapılan tez çalışmasında detaylı bir şekilde verilmiştir. Elde edilen sonuçlar ve tartışma bölümünde Tablo 4.1'de verilmiştir.

3.1.4. C750 char numunesinin elementel analizi

C750 numunesinin elementel analizi, TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz laboratuarında LECO CHNS 932 cihazında yapılmıştır. Elde edilen elementel analiz sonuçları sonuçlar ve tartışma bölümünde Tablo 4.1'de verilmiştir.

3.1.5. C750 char numunesinin ısıl değeri analizi

C750 numunesinin üst ısıl değeri (HHV, MJ/kg) veya üst kalorifik değeri (HCV, MJ/kg), elementel analiz sonuçlarının denklem (3.1)'de verilen Dulong formülünde kullanılmasıyla 32,65 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

$$\text{HHV veya HCV(MJ/kg)} = \left[338,2 \times \%C + 1442,8 \times \left(\%H - \frac{\%O}{8} \right) \right] \times 0,001 \qquad (3.1)$$

3.1.6. C750 char numunesinin yığın yoğunluğu analizi

Numunenin yığın yoğunluğu değeri, Soleimani ve Kaghazchi (2007) tarafından yapılan çalışmada detaylı olarak açıklanan analiz yöntemine göre yapılmıştır. Analiz işleminin yapılışı ise; yeteri miktarda numune etüvde 80 ^{o}C sıcaklıkta 24 kurutulur. Kurutulmuş ve desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulmuş olan numune, 10 mL'lik silindirik cam ölçü kabının işaret çizgisine kadar doldurulur ve tartılır. Yığın yoğunluğu değeri denklem (3.2)'den hesaplanır.

$$\rho_y(g/mL) = \frac{m_1 - m_2}{V} \tag{3.2}$$

ρ_y : Yığın yoğunluğu (g/mL)

m_1 : Kurutulmuş numune ile doldurulmuş silindirin kütlesi (g)

m_2 : Boş silindirin kütlesi (g)

V : Silindirin hacmi (mL)

C750 numunesinin yığın yoğunluğu değeri 0,420 g/mL olarak hesaplanmıştır.

3.1.7. Boyut küçültme ve elek analizi

C750 char numunesi, Retsch SK-1 tipi değirmende öğütülerek Retsch Vibra AS 200 Basic ASTM elek setinde elenmiş ve elde edilen değişik boyutlardaki numuneler kapaklı şişelerde muhafaza edilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen elek analiz sonuçları Tablo 3.2'de verilmiştir. Aktivasyon işleminde 0,125–0,5 tanecik boyutundaki C750 numunesi kullanılmıştır.

Tablo 3.2. C750 elek analiz sonuçları

Boyut (mm)	% (w/w)
+1,00	6,22
0,5-1,00	24,34
0,125-0,5	42,34
0,063-0,125	9,95
0,045-0,063	14,18
-0,045	2,97

3.1.8. C750 ve K4AC780 numunelerinin FTIR (Fourier Transform Infrared) analizi

Yüzeye ait fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla numunelerin FTIR spektrumları, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi (İBTAM) bünyesinde yer alan Perkin Elmer Spectrum One FTIR Spektrofotometre cihazında alınmıştır.

3.1.9. C750 ve K4AC780 numunelerinin SEM (Scanning Electron Microscope) analizi

Numunenin yüzeyinde ve gözenek yapısında meydana gelen değişimleri görüntülemek amacıyla numunelerin SEM görüntüleri, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi (İBTAM) bünyesinde yer alan LEO EVO 40 SEM cihazında alınmıştır.

3.1.10. Kullanılan aletler

S.Ü. Müh. Mim. Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü'ne ait Retsch RM 100 model öğütücü, GFL 3033 model shaker, IKAMAG-RO15 model magnetik karıştırıcı, pH metre (Orion 900S2), UV-visible Spektrometre (Schmadzu UV-160A), analitik terazi, elekler, etüv (Nüve) ve kül fırını (Nüve) kullanılmıştır.

3.1.11. Kimyasal maddeler

Potassium Hydroxide (KOH; Merck, KGaA Darmstadt, Germany); 1,5-Diphenylcarbazid ($C_{13}H_{14}N_4O$; Merck, KGaA Darmstadt, Germany), Zinc Chloride ($ZnCI_2$; J.T. Baker, Holland), Hydrochloric Acid (HCI; Merck, KGaA Darmstadt, Germany), Nitric Acid (Merck, KGaA Darmstadt, Germany), Potassium Dichromate ($K_2Cr_2O_7$; Merck, KGaA Darmstadt, Germany), Sulfiric Acid (H_2SO_4; Merck, KGaA Darmstadt, Germany), Sodium hydroxide (NaOH; Merck, KGaA Darmstadt, Germany), Aceton (CH_3COCH_3, Merck, KGaA Darmstadt, Germany).

3.1.12. Kullanılan adsorbanlar

Bu çalışmada; *Styrax officinalis* L. yağlı tohumun pirolizinden elde edilen charın (C750), KOH ile kimyasal aktivasyonundan elde edilen K4AC780 temel adsorban olarak ve ayrıca Merck ve Eurocarb (SAC5830**)** firmalarından temin edilen ticari aktif karbonlar ise; kapasite mukayese adsorbanı olarak kullanılmıştır.

3.2. Deneylerde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

3.2.1. Cr (VI) stok çözeltisinin hazırlanması

Konsantrasyonu 1000 ppm (1 g/L) potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) stok çözeltisi; 2,828 g $K_2Cr_2O_7$ (Merck)'ın 1 L'lik bolon jojede bir miktar distile su ilavesiyle iyice çözüldükten sonra hacmin 1000 mL'ye saf su ile tamamlanmasıyla hazırlanır. Farklı konsantrasyon değerlerindeki Cr (VI) çözeltileri ise bu stok çözeltiden gerekli oranlarda seyreltilerek hazırlanan değişik konsantrasyonlardaki Cr (VI) çözeltilerinin pH ayarlamalarında 0,1 M NaOH ve 0,1 M HNO_3 çözeltileri kullanılmıştır. Ortamın iyonik dengesi ise, her bir deney için ortamdaki konsantrasyonu 0,1 M olacak şekilde KNO_3 ilave edilerek sağlanmıştır. Bütün çözeltilerin hazırlanmasında iki kez distile edilmiş saf su kullanılmıştır.

3.2.2. 1,5-Difenil karbazit çözeltisinin hazırlanması

0,25 g 1,5-difenil karbazit (Merck)'in 50 mL asetonda çözülmesiyle hazırlanır. Hazırlanan çözeltinin sıkı kapaklı renkli şişede muhafaza edilmesi gerekmektedir.

3.3. Aktivasyon işlemi ile ilgili deneysel çalışmalar

3.3.1. C750 numunesinin aktivasyonu için uygun kimyasalın belirlenmesi

Biyokütle atığından iyi yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip aktif karbonlar üretmek için en etkili süreç kimyasal aktivasyon işlemidir (Mohanty ve ark. 2006a).

Aktivasyon işleminde kullanılan kimyasalın türü ve miktarı, elde edilen aktif karbonun kalitesi ve verimini üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. C750 numunesinin aktivasyonu için uygun kimyasalın belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmalarda, aşağıda verilen iki nedenden (Ahmadpour ve Do 1997) dolayı KOH ve $ZnCI_2$ kullanılması öngörülmüştür.

Bunlar;

- Aktif karbon üretiminde kullanılan KOH'in en etkili alkali tuz olması ve $ZnCI_2$'ün ise en yaygın olarak kullanılan kimyasal olması,
- KOH'in güçlü bir baz ve $ZnCI_2$'ün de bir Lewis asiti olması bu maddelerin farklı kimyasal özelliklere sahip olduğunu gösterir.

3.3.1.1. C750 numunesinin $ZnCI_2$ ile aktivasyonu

750 °C, 25 °C/dak şartlarında ede edilen statik piroliz işlemi sonucuna elde edilen bio-char (C750) numunesinin değişik doyurulma şatlarında (R = %100-400) $ZnCI_2$ ile aktivasyon işlemi yapılırken, Mohanty ve ark. (2006a) tarafından uygulanan metodun küçük değişikliklere uğratılmış hali uygulanmış olup, bu küçük değişiklikleri içeren metodun uygulanışında sırasıyla gerçekleştirilen işlem basamakları aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

1) 50 mL dibi düz balona yaklaşık olarak 1 gram 0,125-0,5 mm tanecik boyutundaki C750 numunesi tartılarak konuldu. Bunun üzerine sırasıyla; ara doyurulma oranı için gerekli $ZnCI_2$ (J.T. Baker, Holland) ve 14 gram deiyonize su (Su:C750 = 1:14; w/w) ilave edildikten sonra balon manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda geri soğutucu altında 50 °C'da 2 saat süreyle ısıtıldı.

2) Bu işlem sonunda balon içeriği petri kabına döküldü ve fırında 100 °C'ta 24 saat bekletilerek kurutuldu.

3) Kurutulmuş numune tartıldı.

4) Tartılmış olan kuru numune; Şekil 3.1'de görülen piroliz sisteminde 10 °C/dak ısıtma hızı, 500 °C sıcaklık, 100 cm^3/dak N_2 gazı akış hızı şartlarında karbonizasyon işlemine tabii tutuldu. Gerekli olan sıcaklık değerine erişildikten sonra işleme aynı şartlarda 120 dakika süreyle devam edilir. Bu işlem sonunda reaktör oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı.

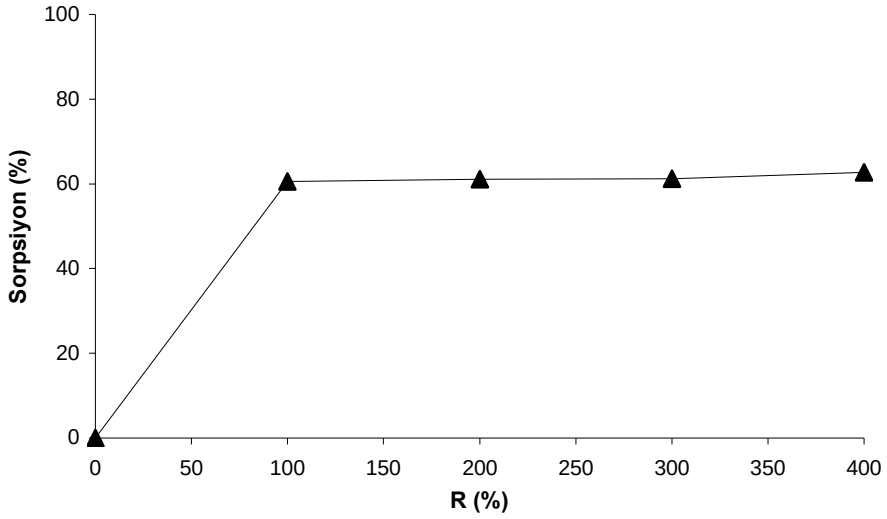
5) Oda sıcaklığında soğumuş olan aktive numune tartıldıktan sonra yıkama işlemine tabi tutuldu.

6) Yıkama işlemi: Elde edilen numune, içerisinde 100 mL 1 N HCI çözeltisi bulunan 250 mL'lik cam bir behere konuldu, 30 dakika 90 °C sıcaklığında manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcıda 350 rpm de karıştırıldı ve bu süre sonunda karışım süzüldü ve üzerinden 5–6 defa soğuk su geçirildi. Daha sonra asitte yıkanmış olan numune, 1 litrelik distile su ile dolu olan cam bir beher konuldu ve kaynayıncaya kadar aynı karıştırma hızında ısıtıldı. Tekrar süzülerek üzerinden 5–6 defa soğuk su geçirildi. Bu işlem ta ki yıkama suyunun pH'sı 6–7 oluncaya kadar tekrarlandı. Böylece karbon molekülleri arasındaki boşluklara girmiş bulunan $ZnCI_2$ molekülleri ile klor iyonları ve diğer katransı maddeler çıkarılmış olur. Ancak burada kullanılan saf suyun deiyonize halde olması son derece önemlidir.

7) Süzgeç kağıdı muhtevası etüvde 120 °C'ta bir gece bekletilerek kurutuldu.

8) Kurutulmuş numune tartıldıktan sonra çalışmanın ileriki aşamalarında yapılacak olan adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere kapaklı ve etiketlenmiş şişeye konuldu.

C750 numunesinin $ZnCI_2$ ile aktivasyonu çalışması için optimum kimyasal doyurulma oranının (Ro) belirlenmesi amacıyla, değişik kimyasal doyrulma oranlarında (R = % 100, % 200, % 300 ve % 400) bir dizi aktivasyon çalışması yapılmış ve ayrıca elde edilen aktifleştirilmiş numuneleri % Cr (VI) giderim kapasitesi yönünden birbiriyle mukayese etmek için, başlangıç konsantrasyonu (C_i) = 10 mg/L ve final pH (pH_f) = 2,01 olan Cr (VI) çözeltisiyle; adsorbent dozu = 2 g/L, sıcaklık (T) = 20 ^oC, karıştırma hızı (υ) = 200 rpm ve temas süresi (t) = 60 dak şartlarında sorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen verilerin gerekli eşitliklerde kullanılmasıyla ortaya çıkan sorpsiyon (%) sonuçları Şekil 3.1'de grafik halinde sunulmuştur.



Şekil 3.1. $ZnCl_2$ ile değişik doyurulma oranlarında aktive edilmiş C750 char numunelerinin Cr (VI) sorpsiyonu

Farklı R oranlarında aktive edilmiş numunelerin % sorpsiyon değerlerinin yer aldığı Şekil 3.1'e bakıldığında, % sorpsiyon değerlerinin sırasıyla R = % 100 de % 60,56 olduğu ve daha sonraki R oranlarında ise; paralel olarak çok az artışın gerçekleştiği ve maksimum değere (% 62,68) R = 400 oranında ulaşıldığı görülmektedir.

R değerinin artışıyla karbon yapıda rekabet halinde olan iki gözenek oluşum mekanizması söz konusu olur. Birincisi hammaddeye kimyasalın ilave edilmesiyle başlayan mikro gözenek oluşumu, ikincisi ise açılmış gözenekler içerisinde kimyasal etki nedeniyle meydana gelen gözenek genişlemesidir (Rodriguez-Reinoso ve Molina-Sabio 1992). Gözenek genişlemesi normal olarak yapıda çok sayıda açılmış gözenek olduğunda gelişir. Bu nedenle gözenek genişlemesi, kimyasal madde oranı dikkate değer oranda yüksek olduğu zaman gelişir (Ahmadpour ve Do 1997).

C750 numunesi ham maddenin (*Styrax officinalis* L. yağlı tohumu) 750^{o}C karbonizasyon sıcaklığında elde edildiği süreçte ham maddenin yapısından, gözenek gelişimi için çok önemli olan uçucu madde uzaklaşmasının (Mohanty ve ark. 2006a) büyük oranda gerçekleşmiş olması, SEM fotoğrafından da görüldüğü gibi genişlemiş gözenekli bir yapının oluşumuna neden olmuştur. Dolaysıyla aktivasyon aşamasında uçucu madde uzaklaşması, karbonizasyon aşamasına göre çok daha az olacağından

gözenek genişlemesi de o nispette az olacaktır. Bunun sonucu olarak da sorpsiyon kapasitesinde önemli olmayan miktarda bir artış meydana gelmiş olacaktır.

Sonuç olarak, yukarıdaki bahsedilen metotla C750 char numunesinin çinko klorür ile aktivasyon işleminde kullanılması gereken en uygun kimyasal doyrulma oranının R = % 400 olması gerektiği kanaatine varılmıştır. Bazı araştırmacılar tarafından kiraz çekirdeği (Marin ve ark. 2006a) ve paulownia wood (Yorgun ve ark. 2009) gibi biyokütle materyallerinden aktif karbon üretimi amaçlı çinko klorür ile gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon çalışmalarında optimum R değeri %400 olarak belirlenmiştir.

3.3.1.2. C750 numunesinin KOH ile aktivasyonu

Metot 1:

750 °C, 25 °C/dak şartlarında ede edilen statik piroliz işlemi sonucuna elde edilen bio-char (C750) numunesinin değişik doyurulma şatlarında KOH ile aktivasyon işlemi yapılırken, Tseng ve Tseng (2006) tarafından uygulanan metodun küçük değişikliklere uğratılmış hali uygulandı. Bu küçük değişiklikleri içeren metotların (Metot 1 ve 2) işlem basamakları aşağıda verildiği gibidir.

1) 50 mL dibi düz balona yaklaşık olarak 1 g 0,125–0,5 mm tanecik boyutundaki C750 numunesi tartılarak konuldu. Bunun üzerine sırasıyla; ara doyurulma oranı için gerekli KOH (Merck, KGaA Darmstadt, Germany) ve 14 gram deiyonize su (Su:C750 = 1:14; w/w) ilave edildikten sonra balon manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda geri soğutucu altında 80 °C'da 2 saat süreyle ısıtıldı.

2) Daha sonra süzgeç kağıdında süzüldü ve kalıntı 120 °C'ta bir gece bekletilerek kurutuldu.

3) Kurutulmuş numune tartıldı.

4) Tartılmış olan kuru numune; 10 °C/dak ısıtma hızı, 780 °C sıcaklık, 200 cm^3/dak N_2 gazı akış hızı şartlarında karbonizasyon işlemine tabii tutuldu. Gerekli olan sıcaklık değerine erişildikten sonra işleme aynı şartlarda 1 saat süreyle devam edildi. Bu işlem sonunda reaktör oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı.

5) Oda sıcaklığında soğumuş olan numune tartıldıktan sonra yıkama işlemine tabi tutuldu.

6) Yıkama işlemi: Numune, aktivasyonda kullanılan potasyum hidroksite stokiyometrik olarak eşdeğer oranda HCI ihtiva eden 150 mL asit çözeltisi ile 1 saat karıştırıldı ve süzüldü. Daha sonra süzgeç kâğıdında kalan bakiye; 250 cm^3 80 °C sıcaklındaki suya ilave edilerek bu sıcaklıkta 30 dakika manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda karıştırıldı. Tekrar süzüldü, sıcak su ile birkaç defa yıkandı ve süzüntünün pH'ı 6–7 oluncaya kadar soğuk deiyonize su ile yıkama işlemine devam edildi.

7) Son olarak süzgeç kâğıdı muhtevası 120 °C'ta bir gece bekletilerek kurutuldu.

8) Kurutulmuş numune tartıldıktan sonra çalışmanın ilerki aşamalarında yapılacak olan adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere kapaklı ve etiketlenmiş şişeye konuldu.

<u>Metot 2</u>:

1) 50 mL dibi düz balona yaklaşık olarak 1 g 0,125–0,5 mm tanecik boyutundaki C750 numunesi tartılarak konuldu. Bunun üzerine sırasıyla; ara doyurulma oranı için gerekli KOH (Merck, KGaA Darmstadt, Germany) ve 14 gram deiyonize su (Su:C750 = 1:14; w/w) ilave edildikten sonra balon manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda geri soğutucu altında 80 °C'da 2 saat süreyle ısıtıldı.

2) Balon içeriği petri kabına döküldü ve fırında 130 °C'ta 24 saat bekletilerek kurutuldu.

3) Kurutulmuş numune tartıldı.

4) Tartılmış olan kuru numune; 10 °C/dak ısıtma hızı, 780 °C sıcaklık, 200 cm^3/dak N_2 gazı akış hızı şartlarında 60 dakika karbonizasyon işlemine tabii tutuldu. Daha sonra N_2 gazı vanası kapatıldı ve CO_2 valfi açılarak 200 cm^3/dak CO_2 gazı akış hızı şartlarında 30 dakika daha karbonizasyon işlemine devam edildi. Bu işlem sonunda reaktör oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı.

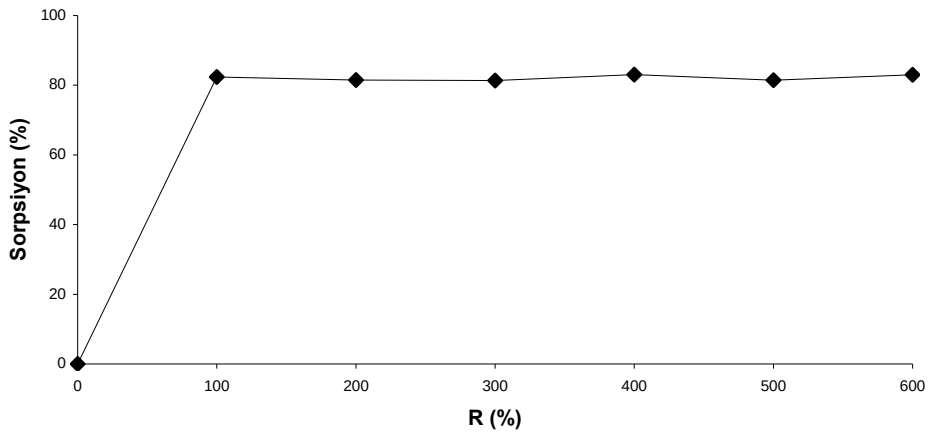
5) Oda sıcaklığında soğumuş olan numune tartıldıktan sonra yıkama işlemine tabi tutuldu.

6) Yıkama işlemi: Numune, aktivasyonda kullanılan potasyum hidroksite stokiyometrik olarak eşdeğer oranda HCI ihtiva eden 150 mL asit çözeltisi ile 1 saat karıştırıldı ve süzüldü. Daha sonra süzgeç kâğıdında kalan bakiye; 250 cm^3 80 °C sıcaklındaki suya ilave edilerek bu sıcaklıkta 30 dakika manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda karıştırıldı. Tekrar süzüldü, sıcak su ile birkaç defa yıkandı ve süzüntünün pH'ı 6–7 oluncaya kadar soğuk deiyonize su ile yıkama işlemine devam edildi.

7) Son olarak süzgeç kâğıdı muhtevası 120 °C'ta bir gece bekletilerek kurutuldu.

8) Kurutulmuş numune tartıldıktan sonra çalışmanın ileriki aşamalarında yapılacak olan adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere kapaklı ve etiketlenmiş şişeye konuldu.

C750 numunesinin KOH ile aktivasyonu çalışması için optimum kimyasal doyurulma oranının (Ro) belirlenmesi amacıyla, değişik kimyasal doyrulma oranlarında (R = % 100, % 200, % 300, % 400, % 500 ve % 600) metot 1'e göre bir dizi aktivasyon çalışması yapılmıştır. Ayrıca elde edilen aktifleştirilmiş numuneleri % Cr (VI) giderim kapasitesi yönünden birbiriyle mukayese etmek için, başlangıç konsantrasyonu (C_i) = 0,003 M ve final pH (pH_f) = 2,0 olan Cr (VI) çözeltisiyle; adsorbent dozu = 2 g/L, sıcaklık (T) = 20 ^oC, karıştırma hızı (υ) = 200 rpm ve temas süresi (t) = 60 dak şartlarında sorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen verilerin gerekli eşitliklerde kullanılmasıyla ortaya çıkan sorpsiyon (%) sonuçları Şekil 3.2'de grafik halinde verilmiştir.



Şekil 3.2. KOH ile değişik doyrulma oranlarında aktive edilmiş C750 char numunelerinin Cr (VI) sorpsiyonu

KOH aktivasyonu için optimum kimyasal doyrulma oranının belirlenmesine ilişkin deney sonuçlarının yer aldığı Şekil 3.2'de verilen grafiğe bakıldığında; R = % 100 de % 82,34 ve 1,304 mg Cr (VI)/g olarak gerçekleşen parametre değerlerinin, R değerinin artmasıyla çok az miktarda artarak R = % 400 de maksimuma (% 83,03) ulaştığı ve daha sonraki noktalarda ise azalma eğilimi gösterdiği görülmektedir.

Aktif karbonun en önemli özelliği adsorplama kapasitesi olup, bu özellik spesifik yüzey alanı ile yakından ilişkilidir. Genel olarak aktif karbonun yüzey alanı ne kadar yüksek olursa adsorplama kapasitesi de o kadar büyük olur (Guo ve Lua 2002, Önal ve ark. 2007).

Ön karbonizasyon işlemine tabi tutulmuş karbon içerikli materyallerin, KOH ile aktivasyonu sonucunda oldukça büyük yüzey alanı ve mikro gözenek hacmine sahip aktif karbonlar elde edilebilir (Marin ve ark. 2006b). Güçlü bir baz olan KOH oksidasyon reaksiyonlarını katalizler. Bu reaksiyonlar doyrulma işlemleriyle gözenekleri KOH doldurulmuş ve 780 ^{o}C'tan daha yüksek sıcaklıklarda ergimiş KOH altındaki charda meydana gelir. Meydana gelen bu reaksiyonlar yapıdan önemli miktarda oksijen, hidrojen ve karbon içerikli uçucu maddelerin uzaklaşmasına yol açar. Bu uçucuların yapıdan uzaklaşması sonucunda da yapıda yeni gözenek oluşumu ve mevcut gözeneklerin gelişimi gerçekleşir.

Buna ilave olarak, yüksek kimyasal madde oranlarında önemli miktarda H_2O ve CO_2 gibi gaz ürünler oluşur. Bu gaz ürünler yüzey karbonunun ilave gazifikasyonuna yol açar ve bu durum biraz gözenek oluşumu ya da genişlemesi ile son bulur. Bu durumlardan dolayı yapının BET yüzey alanında ve mikro gözenek hacminde artış meydana gelir ve böylece numunenin sorpsiyon kapasitesi de artırılmış olur.

Bu kısımda kimyasal madde oranının R = % 400 olduğu noktaya kadar sorpsiyon kapasitesinde, yukarıda ifade edilen nedenlerden dolayı artış meydana gelmiştir. Ayrıca KOH/char oranın artmasıyla kül oranının artması (Tseng and Tseng 2006) ve külün aktivasyon aşamasında karbon eriyiği ile birleşerek gözenek kapanmasına neden olabilir. Bu durumda sorpsiyon kapasitesinde düşüşe yol açar.

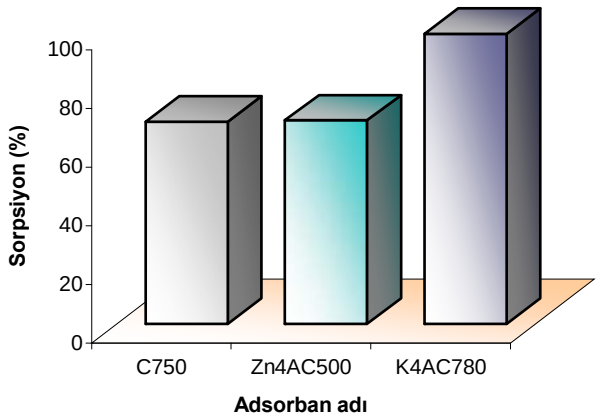
C750 numunesinin KOH ile aktivasyonu için optimum kimyasal oran (R) değeri % 400 olarak belirlenmiştir. Guo ve Lua (2002) tarafından palmiye

kabuğundan KOH ile aktivasyonu ile aktif karbon üretimi amaçlı çalışma da optimum R değeri % 400 olarak belirlenmiştir.

Doyrulma işleminden sonra fazla çözücünü uzaklaştırılmasında uygulanan direkt süzme ile buharlaştırılarak uzaklaştırma işlemlerinin, aktifleştirilmiş karbonun adsorpsiyon kapasitesi üzerine olan etkisini incelemek amacıyla ikinci metot ile de aktif karbon üretilmiş ve her iki metotla elde edilen aktif karbonların aynı şartlarda Cr (VI) giderim kapasitesi belirleme çalışması yapılmıştır. Yapılan çalışma neticesinde, Metot 1 ile elde edilen aktif karbonun % 83,03 ve Metot 2 ile elde edilen aktif karbonun ise % 93,91 sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

Sorpsiyon kapasitesinde meydana gelen yaklaşık % 11'lik artış; buharlaştırılarak kurutma işlemi süresince, homojen bir mikro gözenekli yapının oluşumu üzerinde çok etkili olan, aktifleştirici kimyasalın karbonik tanecik kütlesi içerisine homojen olarak dağılması süreci için gerekli temas süresinin sağlanmasından kaynaklanabilir. Ancak ticari amaçlı üretimlerde Metot 1 ile R = % 100 oranında üretim yapılması maliyet açısından önem arz etmektedir. Çünkü R = % 100 ile R = % 400 oranlarında üretilen aktif karbonların % sorpsiyon kapasiteleri arasında ihmal edilebilecek düzeyde bir fark (% 0,69) meydana gelmiştir.

Sorpsiyon çalışmalarında kullanılacak olan aktifleştirilmiş aktif karbon numunesinin belirlenmesi amacıyla, aynı şartlarında C750, Zn4AC500 ve K4AC780 numuneleriyle Cr (VI) giderim çalışması yapılmıştır. Elde edilen verilerin gerekli eşitliklerde kullanılmasıyla ortaya çıkan sorpsiyon (%) sonuçları Şekil 3.3'de grafik halinde gösterilmiştir.



Şekil 3.3. C750, Zn4AC500 ve K4AC780 numunelerinin Cr (VI) giderim kapasitesi

Numunelerin % sorpsiyon kapasitelerinin yer aldığı grafikten; C750 char numunesinin % 68,92'lik kapasiteye sahip olduğu ve ayrıca bu numunenin KOH ile Metot 2'ye göre kimyasal aktivasyonu neticesinde sorpsiyon kapasitesinde önemli oranda bir artışın meydana geldiği ve % 98,95'lik sorpsiyon kapasitesine ulaşıldığı görülmektedir. Ancak $ZnCI_2$ ile gerçekleştirilen aktivasyon sonucunda % sorpsiyon kapasitesinde çok az artışın meydana geldiği ve % 69,40'lık sorpsiyon kapasitesine erişildiği görülmektedir.

Bu sonuçlardan anlaşılmaktadır ki; KOH'in bu şartlarda bir aktivasyon kimyasalı gibi çalıştığı, karbonun charlaşmasına katkıda bulunarak yüzey alanında önemli oranda artışın gerçekleşmesine yol açtığı ve bunun neticesinde de sorpsiyon kapasitesinde önemli miktarda artış (~% 30) meydana gelmiştir. Ancak, $ZnCI_2$'nin bir dehidrasyon vasıtası olarak görev yapmaktan daha ziyade çok az miktarda hidrokraking aktivite göstermesi nedeniyle % sorpsiyon kapasitesinde önemsenmeyecek miktarda bir artış görülmüştür.

Bu sonuçlar, Cr (VI)'nın gideriminde kullanılması gereken en uygun adsorbanın, Metot 2'ye göre C750 char numunesinin KOH ile kimyasal aktivasyonu sonucunda aktifleştirilmiş karbon olan K4AC780'nin olduğunu ortaya koymaktadır.

Yukarıda C750 numunesine uygulanan analiz yöntemlerinin K4AC780 adsorban numunesine uygulanması neticesinde belirlenen fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

3.4. Adsorpsiyon Çalışmalarında Uygulanan Deneysel Metot

Numunelerin Cr (VI) giderim kapasitesinin belirlenmesi çalışmalarında uygulanan deneysel metodun işlem basamakları aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

1) Numuneden 0,05 g tartılarak (adsorbent dozu = 2 g/L) 100 mL'lik kapaklı şişeye konur ve içerisine manyetik balık konur.

2) $1x10^{-3}$ M Cr (VI) stok çözeltisinden 25 mL alınır ve pH = 2'ye 0,1 M NaOH ve 0,1 M HNO_3 kullanılarak ayarlanır ve pH'ı ayarlanmış olan bu çözelti numune

şişesine pipetlenir ve ağzı kapatılarak manyetik karışıcıda 250 rpm karıştırma hızında oda şartlarında 60 dakika karıştırılır.

3) Bu işlem sonunda şişe içeriği vakum altında süzülür ve kalıntı bir miktar saf suyla yıkandıktan sonra süzüntünün toplam hacmi saf su ile 50 mL'ye tamamlanır.

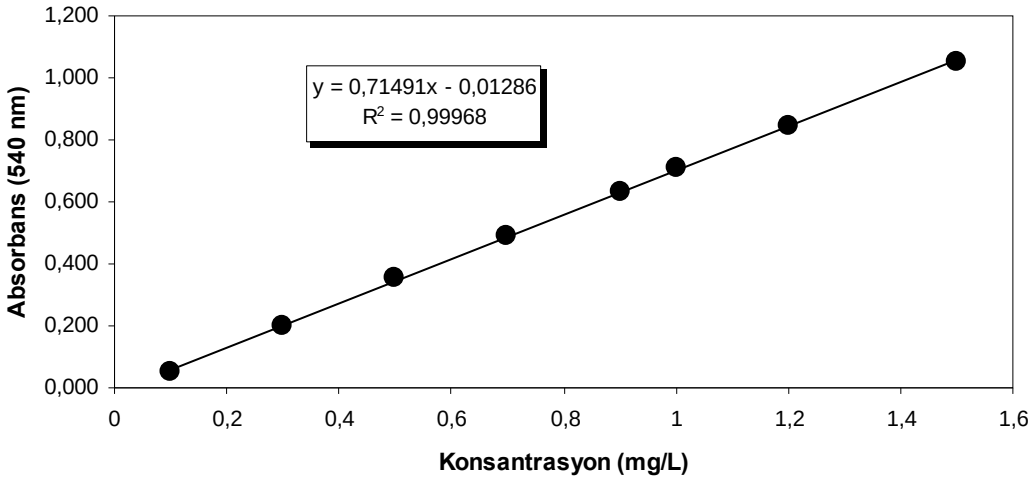
4) 10 mL'lik bir balon jojeye; $1x10^{-3}$ M Cr (VI) stok çözeltisinden 1 mL; 1/1 (v/v) oranında seyreltilmiş H_2SO_4 çözeltisinden 0,1 mL ve derişik H_3PO_4 stok çözeltisinden de 0,05 mL ilave edildikten sonra karışım saf su ile 10 mL'ye tamamlanır.

5) Bir adet 10 mL'lik deney tüpüne aktarılır ve tüp ilk olarak etiketlenir.

6) 10 mL'lik bir balon jojeye; süzülmüş ve 50 mL'ye seyreltilmiş numune çözeltisinden 1 mL; 1/1 (v/v) oranında seyreltilmiş H_2SO_4 çözeltisinden 0,1 mL ve derişik H_3PO_4 stok çözeltisinden de 0,05 mL ilave edildikten sonra karışım saf su ile 10 mL'ye tamamlanır.

7) Bir adet 10 mL'lik deney tüpüne aktarılır ve tüp numune olarak etiketlenir.

8) Son olarak ilk ve numune tüplerindeki karışımlara 0,1 mL 1,5-difenil karbazid çözeltisinden ilave edilir ve tüpler iyice çalkalanır ve 5 dakika sonra saf suya karşı sıfırlanış olan bir spektrofotometre de 540 nm'de absorbansı köre karşı okunur ve Şekil 3.4'de görülen konsantrasyon-absorbans kalibrasyon grafiğine göre de numunenin konsantrasyonu tespit edilmiş olur. Tüm deneyler üç tekrarlı olarak yapılmış ve ortalaması alınmıştır.



Şekil 3.4. Cr (VI) kalibrasyon grafiği

Çalışmalardan elde edilen verilerin denklem (3.3) ve (3.4) deki eşitliklerde kullanılmasıyla dengede gram adsorbent başına Cr (VI) giderim (*q*, mg veya mmol/g ads. ve % sorpsiyon değerleri hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(Ci - C) \times V}{m} \tag{3.3}$$

$$\text{Sorpsiyon (\%)} = \frac{(Ci - C)}{Ci} \times 100 \tag{3.4}$$

Burada;

q : Denge metal iyon giderim kapasitesi (mmol/g veya mg/g)

V : Metal iyon çözelti hacmi (L)

C_i : Başlangıç metal iyon konsantrasyonu (mmol/L)

C : Denge yada final metal iyon konsantrasyonu (mmol/L)

3.5. K4AC780 Adsorbanı ile Cr (VI) Adsorpsiyon Çalışmaları

Öncelikle ağır metallerin adsorpsiyonla giderimi üzerinde önemli derecede etkisi olan sorbent miktarı, temas süresi, başlangıç metal konsantrasyonu, pH, karıştırma hızı ve sıcaklık parametrelerinin; K4AC780 ile Cr (VI) giderimi için optimum değerlerin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır.

3.5.1. Cr (VI) sorpsiyonuna K4AC780 miktarının etkisi

Sorbent dozunun etkisi belirlenmesi için pH = 2 ve konsantrasyonu 1.10^{-3} M Cr (VI) çözeltisinden 25'şer mL alınarak 0,0038 (0,15 g/L); 0,0050 (0,2 g/L); 0,0063 (0,25 g/L); 0,0125 (0,5 g/L); 0,0188 (0,75 g/L); 0,0250 (1 g/L); 0,0375 (1,5 g/L); 0,0500 (2 g/L) ve 0,0563 (2,25 g/L) gram tartılan K4AC780 numuneleri üzerine ilave edilip gerekli sorpsiyon süresi (60 dak.) sonunda çözeltilerdeki Cr (VI) içerikleri belirlendi.

3.5.2. Cr (VI)'nın K4AC780 ile sorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Her biri 0,05 (2 g/L) gram K4AC780 ihtiva eden cam şişelere 25'şer mL, 1.10^{-3} M Cr (VI) çözeltisi ilave edildi ve deneysel metotta yer alan işlemlerin gerçekleştirilmesi neticesinde 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 ve 240 dakika süreler sonunda çözeltilerin Cr (VI) içerikleri tayin edilerek temas süresinin etkisi incelendi.

3.5.3. Cr (VI) sorpsiyonuna Cr (VI) başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Cr (VI) başlangıç konsantrasyonunun etkisini araştırmak için, 1000 ppm'lik stok Cr (VI) çözeltisinden; 10 ppm, 25 ppm, 35 ppm, 45 ppm, 50 ppm, 55 ppm, 60 ppm ve 65 ppm gibi farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerin her birinden içinde 0,05 gram K4AC780 ihtiva eden şişelere 25'şer mL ilave edildi. Magnetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 60 dakika boyunca karıştırıldı. Bu süre sonunda dengeye gelen Cr (VI)-K4AC780 karışımı süzüldü ve süzüntülerin Cr (VI) içeriği ölçülerek elde edilen verilerden faydalanılarak her bir nokta için q ve % sorpsiyon değerleri hesaplanarak grafiklendirildi. Metallerin adsorpsiyon miktarları Freundlich, Langmuir, Scatchard, Tempkin ve D-R izotermlerinden faydalanılarak hesaplandı. Ayrıca adsorpsiyon izoterm sabitlerinin değerleri, ilgili grafiklerin doğru denklemleri ve eğimlerinden faydalanılarak hesaplandı.

3.5.4. Cr (VI) sorpsiyonuna pH'nın etkisi

Her birinde 0,05 gram K4AC780 bulunan şişelere konulacak olan çözeltilerin pH değerleri 0,1 M HNO_3 ve 0,1 M NaOH çözeltilerini kullanarak pH metreyle 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 ve 7,0 civarında ayarlandı. Başlangıç konsantrasyonu 55 ppm ve istenilen pH'ya ayarlanmış Cr (VI) çözeltilerinden ilgili şişelere 25'şer mL ilave edildi ve şişeler bir magnetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 60 dakika süreyle karıştırıldı. Dengeye ulaşıldıktan sonra süzme işlemi yapıldı. Süzülen K4AC780 birkaç defa 2–3 mL saf su ile yıkandı ve süzüntüler birleştirilerek gerekli hacim

değerine seyreltildi. Seyreltilmiş olan süzüntülerin Cr (VI) içerikleri tayin edildi. Her bir pH değeri için % sorpsiyon değerleri hesaplanarak grafik haline getirildi.

3.5.5. Cr (VI) sorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi

K4AC780 sorbenti ile Cr (VI) giderimi üzerine karıştırma hızının etkisini araştırmak amacıyla pH'sı 2 olan 55 ppm'lik Cr (VI) stok çözeltisinden içinde 0,05 g K4AC780 bulunan şişelerin her birine 25'şer mL ilave edildi. Şişeler 50 rpm, 100 rpm, 150 rpm, 200 rpm ve 250 rpm farklı karıştırma hızı değerlerinde 60 dakika süreyle karıştırıldı. Süzme işlemi sonucunda gerekli işlemler sonucunda elde edilen çözeltinin Cr (VI) içerikleri tayin edilerek her karıştırma hızı için % sorpsiyon değerleri hesaplanarak grafik haline getirildi.

3.5.6. Cr (VI) sorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın Cr (VI) sorpsiyonu üzerine olan etkisini araştırmak için her birinin içinde 0,05 gram K4AC780 bulunan şişelere 25'şer mL pH'sı 2 olan 55 ppm Cr (VI) çözeltisi ilave edildi. 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklıklarda 200 rpm karıştırma hızında 60 dakika süreyle inkübatörde karıştırıldı. Bu süre sonunda şişe içerikleri vakum altında mavi bant süzgeç kâğıdında süzüldü. Süzgeç kâğıdı içeriği 2–3 mL saf su ile yıkandı ve süzüntünün hacmi 50 mL ye tamamlandı. Gerekli işlemlerin uygulanması sonucunda çözeltilerin Cr (VI) içeriği tespit edildi. Gerekli hesaplamaların yapılması sonucunda elde edilen sonuçlar, sıcaklık değerlerine karşı % sorpsiyon değerlerinin grafiği hazırlandı.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. C750 ve K4AC780'nin fiziksel ve kimyasal analizleri

Çalışmamızda kullanılan C750 ve K4AC780'nin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ait sonuçlar sırasıyla Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. C750 ve K4AC780'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri

C750	
Özellik	**Değer**
Nem (%)	1,34
Kül (%)	4,66
Uçucu madde (%)	23,85
Sabit karbon (%)	70,15
Yığın yoğunluğu (g/mL)	0,420
Yüzey alanı (m^2/g)	188,61
Elementel ve ısıl içerik	**Değer**
C (%)	92,06
H (%)	1,72
N (%)	0,75
S (%)	0,099
O* (%)	5,371
HHV (MJ/kg)	32,65

K4AC780	
Özellik	**Değer**
Nem (%)	2,48
Kül (%)	9,39
Uçucu madde (%)	24,20
Sabit karbon (%)	63,93
Yığın yoğunluğu (g/mL)	0,493
Yüzey alanı (m^2/g)	1566,7
Elementel ve ısıl içerik	**Değer**
C (%)	82,16
H (%)	0,76
N (%)	0,33
S (%)	0,148
O* (%)	16,602
HHV (MJ/kg)	25,89

Tablo 4.1'de yer alan kaba analiz sonuçlarına baktığımızda; aktivasyon öncesi char numunesinin, aktif karbon üretimi için uygunluk özellikleri olarak görülen yüksek uçucu madde, yüksek sabit karbon ve düşük kül içeriği (Lua ve ark. 2004) değerlerine sahip olduğunu görmekteyiz.

Normal olarak aktivasyon süresince yapıdan yüksek aktivasyon sıcaklığı nedeniyle ilave uçucu ve organik bileşiklerin uzaklaşması nedeniyle sabit karbon içeriğinin artması gerekirdi (Lua ve ark. 2004). Ancak saf karbonun indirgeyici doğası nedeniyle karbon yüzeyine saldıran potasyum iyonları CO_2 (g) ile charın gazifikasyonunu hızlandırmak için katalizör olarak faaliyet göstermekte olup, yüzeyde yoğun olarak sabit karbon ile karbon dioksit arasında $C+CO_2 \rightarrow 2CO$ reaksiyonunun oluşumuna yol açmıştır (Guo ve Lua 2002). Sonuç olarak da malzemenin sabit karbon içeriğinin azalması durumu gerçekleşmiştir.

Ayrıca aktivasyon aşamasında % 1,72 olan hidrojen içeriği, organik moleküler zincirlerin kırılması nedeniyle (Mohd Din ve ark. 2009) % 0,76'ya

gerilerken, oksitleyici atmosferin karbon yüzeyinde çok sayıda oksijenli fonksiyonel grupların oluşmasına (Ahmadpour ve Do 1997) yol açması sonucunda oksijen içeriği % 5,371'den % 16,602'ye artmıştır.

Isıl değerin hesaplanmasında kullanılan eşitlikte katsayısı çok büyük olan % C ve % H değerlerinin azalmasının bir sonucu olarak HHV değeri 32,65 MJ/kg'dan 25,89 MJ/kg'a düşmüştür.

Aktif karbonun en önemli özelliği, spesifik yüzey alanı ile yakından ilişkili olan adsorplama kapasitesidir. Genel olarak aktif karbonun yüzey alanı ne kadar yüksek olursa, adsorplama kapasitesi de o derecede büyük olur (Kenneth ve ark. 1992). KOH aktivasyonuyla elde edilen aktif karbonlar, adsorbat moleküllerinin barınabilmesi için nispeten yüksek toplam gözenek hacimli ve ağırlıklı olarak mikro gözenekli (Ahmadpour ve Do 1997, Guo ve Lua 2002, Issa ve Teresa 2000) yapılardır.

C750 char numunesindeki bazı gelişmemiş ve ara eriyik ile dolmuş gözeneklerin, aktivasyon sonrasında açılması, gelişmesi ve çoğunluğu mikro yapıdaki yeni gözeneklerin oluşması BET yüzey alanındaki artışla sonuçlanır. Daha geniş gözenekli yapı yüzey alanındaki artışa daha az katkıda bulunur (Lua ve ark. 2004).

BET yüzey alanı değerinin (188,61 m^2/g); yukarıda ilgili literatür açıklamalarında yer alan nedenlerden dolayı aktivasyon sonucunda artarak 1566,7 m^2/g değerine ulaşmıştır. Ayrıca K4AC780 sorbentinin BET yüzey alanının; literatürde yer alan değişik materyallerden KOH aktivasyonu ile elde edilmiş aktifleştirilmiş karbon örneklerininkinden (Guo ve Lua 2002, Mohd Din ve ark. 2009, Marin ve ark. 2006b, Khezami ve Capart 2005, Bagheri ve Abedi 2009, Tay ve ark. 2009, Chandra ve ark. 2009) daha büyük oluğunu görmekteyiz.

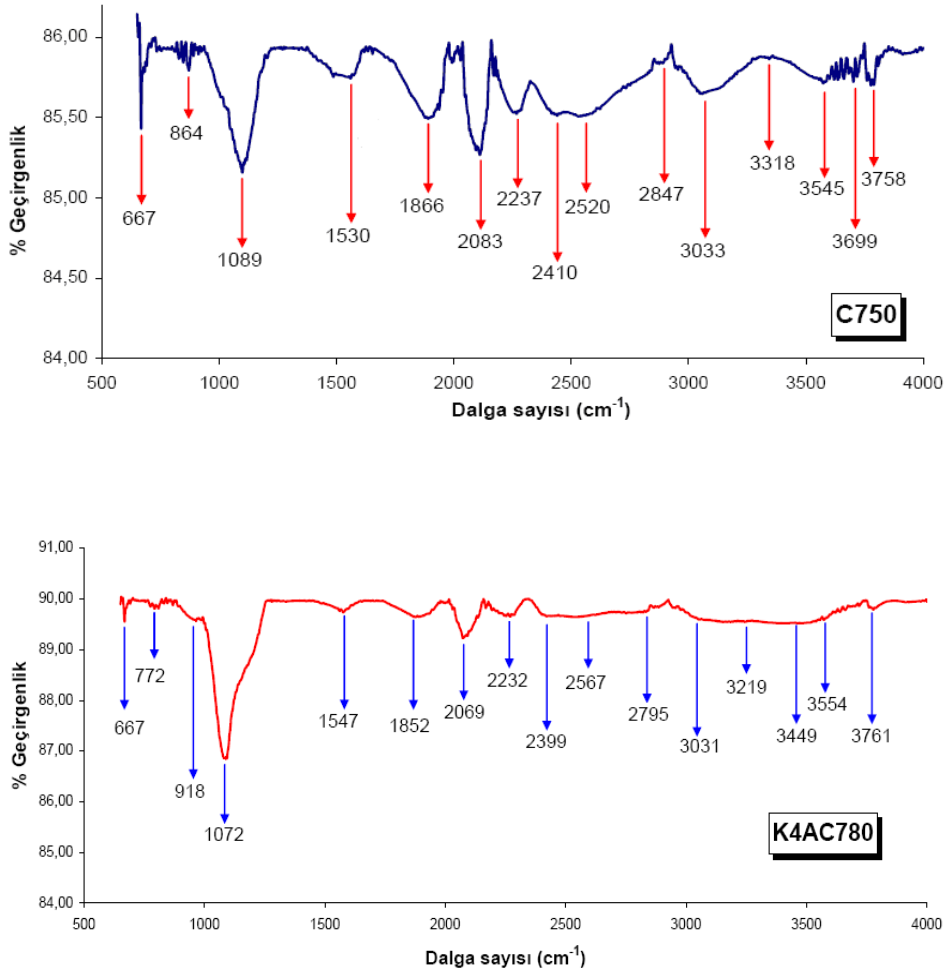
4.2. C750, K4AC780 ve Cr (VI)-K4AC780'nin Yüzey Kimyası

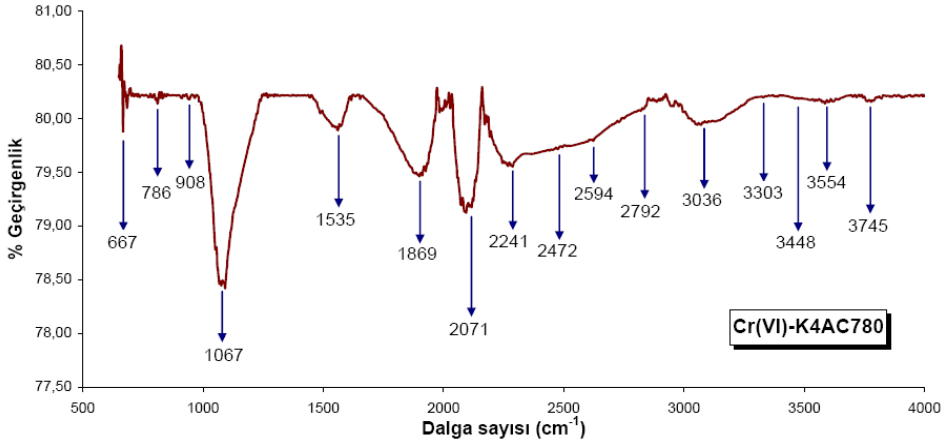
Aktif karbonun eşsiz adsorplama özellikleri; yüksek yüzey alanı, mikro-gözeneklilik ve yüzey fonksiyonel grupların geniş aralığından kaynaklanmaktadır (Nasser ve El-Hendawy 2005). Bir başka ifadeyle bir adsorbanın adsorplama

kapasitesi; sadece onun yapısal özellikleriyle değil aynı zamanda yüzey kimyasıyla da ilgilidir.

Aktif karbonların hazırlanması sırasında uygulanan aktivasyon işlemi sadece gözeneklilik ve yüzey alanı üzerinde etkiye sahip olmayıp aynı zamanda karbon yüzeylerinde kimyasal değişimlerin meydana gelmesinde de etkin rol oynar (Diaz-Teran ve ark. 2001).

C750 char ve kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonun (K4AC780) adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzey kimyasının aydınlatılması amacıyla FT-IR spektrumları alınmış ve Şekil 4.1'de verilmiştir.





Şekil 4.1. C750, K4AC780 ve Cr (VI)-K4AC780'nin FT-IR spektrumları

C750 ile K4AC780 ve Cr (VI)-K4AC780'nin Şekil 4.1'deki FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında, fonksiyonel gruplarda önemli değişmelerin olduğu görülmektedir. 3200–3700 cm^{-1} arasındaki bantlar O−H gerilmesine ait olup, yüzeyde fenolik ve hidroksil grupların varlığına işaret etmektedir. Bu aralıkta yer alan O-H gerilme bandı her üç numunede de görülmesine rağmen şiddetleri farklıdır. Bu farklılığın, aktivasyon prosesi süresince oluştuğu öne sürülen ve (4.1)'de verilen

$$C_nH_xO_y + KOH \rightarrow \left[C_nH_{x-1}O_y - K\right] + H_2O \uparrow \qquad (4.1)$$

reaksiyona; fenolik yapılardaki −OH gerilmeleri, eğik düzlem dışı −CH ve alkolik yapılardaki −COH ve −CHOH gruplar ve/veya fonksiyonellerin iştiraki (Guo ve Lua 2003) nedeniyle oluştuğunu söyleyebiliriz.

Her üç numunede de 2500–3300 cm^{-1} arasında görülen −COOH gerilme titreşim bandları, yüzeyde karboksilik asitlerin varlığına işaret eder. Adsorpsiyon sonrasında piklerin şiddetinin, yüzeydeki karboksil gruplarının Cr (VI) ile etkileşmesi (Park ve ark. 2005, Gupta ve Rastogi 2009) sonucunda arttığı düşünülmektedir.

2800–2950 cm^{-1} arasında görülen asimetrik ve simetrik C-H titreşimlerinin, alifatik yapıların varlığına işaret ettiği ifade edilmiştir (Uzun 2008). C750 numunesi için bu aralıkta yer alan 2847 cm^{-1} bandın şiddeti, kimyasal aktivasyonda uygulanan doyurulma şartlarının (özelliklede doyurulma konsantrasyonu ve temas süresi)

adsorbentin yüzey kimyası üzerinde bazı etkilere sahip olması (Guo ve Lua 2003) ve ayrıca yüksek sıcaklık ve aktivasyon kimyasalının etkisiyle meydana gelen bir takım fiziksel ve kimyasal değişimler sonucunda diğerlerine K4AC780 (2795 cm^{-1}) ve Cr (VI)-K4AC780 (2792 cm^{-1}) göre biraz daha kuvvetli olmuştur.

2200–2500 cm^{-1} arasında görülen C=O gerilme bandı, yapıda ketonların varlığını belirtir. Bu gerilme bandı C750 için 2237 cm^{-1}'de, aktivasyon öncesi ve sonrası için sırasıyla 2232 ve 2241 cm^{-1} noktalarında görülmüştür. Bu bandlar kıyaslandığında; C750 de görülen bandların şiddetinin; K4AC780'e göre biraz yüksek fakat Cr (VI)-K4AC780'e göre ise oldukça düşük olduğu görülmektedir. Aktivasyon öncesine göre sonrasında görülen bu önemli şiddet farklılığı; adsorpsiyon süresince bu tür fonksiyonel grup (C=O) ihtiva eden bileşiklerin Cr (VI) iyonları ile olan kimyasal etkileşimi ve adsorpsiyon şartlarına (özellikle de temas süresi, ortamın pH ve sıcaklık) bağlı olarak meydana gelmiş olabilir.

Bu grubun numunelerde görülmesinin; KOH ile aktive edilmiş karbonların kimyasal sorpsiyonunun da önemli rol oynayan alkali yüzey fonksiyonel grupların: piron ya da siklik keton ($C_5H_4O_2$), piran (C_5H_6O) ve kromen (C_5H_5RO) olduğu yönündeki literatür bilgisiyle (Bansal ve ark. 1988, Jankovska ve ark. 1988) de uyum içinde olduğunu görmekteyiz.

2050-2200 cm^{-1} arasında görülen bandlar ketenlerin (C=C=O) varlığına işaret eder. Bu gruba ait bandların numuneler için sırasıyla 2083, 2069 ve 2071 cm^{-1}'de olduğu görülmektedir. Bandlar şiddet bakımından kıyaslandığında aralarında kayda değer önemli bir farkın olmadığı görülmektedir.

C750, K4AC780 ve Cr(VI)-K4AC780 için 1740-1880 cm^{-1} arasında sırasıyla 1866 cm^{-1}, 1852 cm^{-1} ve 1869 cm^{-1}'de görülen pikler anhidritlerin varlığını göstermektedir. Ayrıca her üç numune için de 980-1300 cm^{-1} arasında bu grubun varlığına delil olan piklerin görülmesi de ayıca bu gurubun varlığını kanıtlamaktadır.

Numunelerde 1500–1650 cm^{-1} arasında 1530 cm^{-1}, 1547 cm^{-1} ve 1535 cm^{-1} de C=C titreşim bandının görülmesi aromatik yapıların (Uzun 2008) varlığındandır.

1220-1000 cm^{-1} arasında sırasıyla 1089 cm^{-1}, 1072 cm^{-1}, 1067 cm^{-1}'de görülen C−H gerilme pikleri fenolik yapıların varlığındandır. Bu piklerin şiddetleri; C750'den Cr (VI)-K4AC780'e yapılardaki −OH gerilmeleri, eğik düzlem dışı −CH

gruplarının denklem (4.1)'e iştirakiyle ve Cr (VI) iyonlarıyla olan kimyasal etkileşimi nedeniyle azalmıştır.

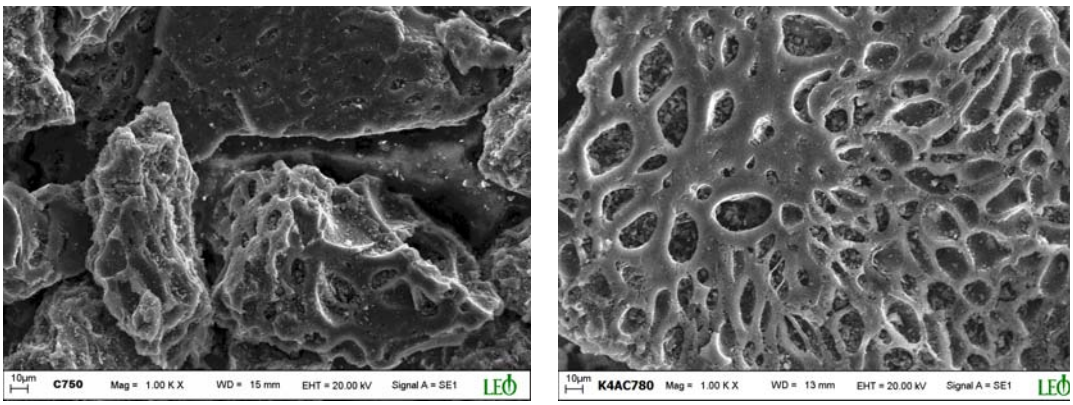
Eterlerdeki C−O gerilme titreşimi 900-1300 cm^{-1} (Guo ve Lua 2000) de görülür. C750 numunesi için bu aralıkta C−O gerilme titreşimine rastlanmazken, adsorpsiyon öncesi (K4AC780) ve sonrası (Cr (VI)-K4AC780) için 918 cm^{-1} ve 908 cm^{-1}'de rastlanmıştır. Bu durum aktivasyon süresince meydana gelen bazı fiziksel ve kimyasal etkileşimlerin, yüzeyde eterik yapılı grupların oluşumuna neden olduğunu gösterir.

Benzen türevlerinin varlığı, 600–900 cm^{-1} arasında görülen düzlem dışı C−H bükülme bandının (Guo ve Lua 2000) varlığından anlaşılmaktadır. Bu grup bandları C750 için 667 cm^{-1} ve 864 cm^{-1}, K4AC780 için 667 cm^{-1} ve 772 cm^{-1} ve Cr (VI)-K4AC780 için ise 667 cm^{-1} ve 786 cm^{-1} de görülmüştür.

Numunelerin FT-IR sonuçlarından, C750 char numunesinin KOH ile kimyasal aktivasyonu sonucunda elde edilen aktifleştirilmiş karbon K4AC780'nin yüzeyinin; adsorbent yüzey kimyası bakımından önemli olan çeşitli fonksiyonel grupların yer aldığı bileşiklerce zengin olduğu görülmüştür.

4.3. C750 ve K4AC780'nin Yüzey Morfolojisi

Sorbentin adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesinde çok önemli olan gözenek yapısının (Baccar ve ark. 2009); aktivasyon sonrasında nasıl bir değişime maruz kaldığının aydınlatılması amacıyla, hem aktivasyon öncesi (C750) hem de aktivasyon sonrası (K4AC780) yüzeyler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiştir. Elde edilen SEM mikrografileri Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. C750 ve K4AC780 numune yüzeylerinin SEM mikrografileri

C750 SEM mikrografisini incelediğimizde, yüzeyde kırık ve çatlaklar ile düzensiz-gelişmiş bazı gözeneklerin rastgele bulunduğunu, aynı zamanda orta derece piroliz sıcaklığında (250–500 ^{o}C) oluşmuş bazı gelişmiş gözeneklerin 500 ^{o}C'dan yüksek piroliz sıcaklığının (500–800 ^{o}C) etkisiyle bazı uçucu fraksiyonlarının bozunması ve yumuşaması sonucunda oluşan ara eriyik (Lua ve ark. 2004) tarafından örtüldüğü görülmektedir. Bu char numunesinin KOH ile kimyasal aktivasyonu sonucunda elde edilen K4AC780'nin mikrografisinden; büyük oranda düzenli ve gelişmiş gözenek yapılı karbon dış yüzeyinde; aktivasyon süresince hem karbon atomları ile KOH arasında denklem (4.2) de verilen reaksiyonun gerçekleşmesi hem

$$6KOH + 2C \rightarrow 2K + 3H_2 + 2K_2CO_3 \qquad (4.2)$$

de uçucu maddelerin uzaklaşması ve yüzeyde meydana gelen karbon gazifikasyonu nedeniyle çok sayıda mikro-gözeneğin geliştiği (Ganan ve ark. 2004, Demiral ve Demiral 2008), ayrıca KOH ve CO_2'nin etkisiyle mevcut bazı mikro gözeneklerin de gelişerek mezo-gözenek şeklini aldığı (Chandra ve ark. 2009, Tan ve ark. 2008) görülmektedir.

Yüksek KOH oranlarında aktivasyon süresince, yüzeydeki mevcut mikro-gözeneklerin genişlemesi ve çok sayıda yeni mikro-gözeneklerin gelişimi eş zamanlı olarak gerçekleşir ki bu durum daha yüksek BET yüzey alanı (Lua ve ark. 2004) ve gözenek hacmine yol açar. Özet olarak yapıda çok miktarda mikro-gözeneğin oluşumu, BET yüzey alanı ve mikro-gözenek hacim değerlerinin artışıyla sonuçlanır (Chandra ve ark. 2009) ve bu değişiklikler adsorbente yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlar.

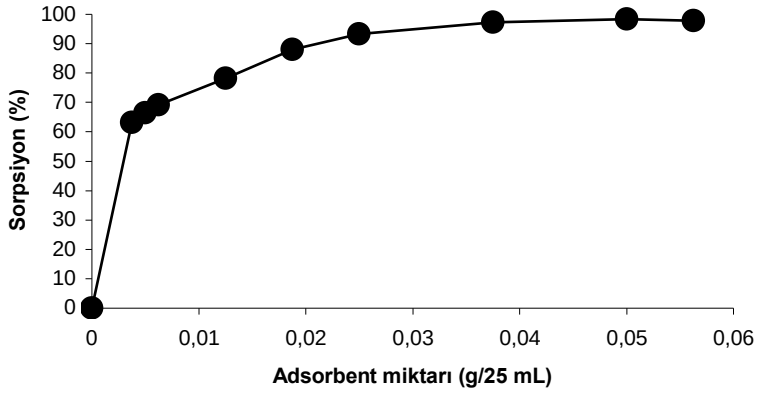
K4AC780'nin BET değerinin; KOH ile kimyasal aktivasyon sonucunda 189 m^2/g'dan 1567 m^2/g'a yukarıda yapılan literatür açıklamalarıyla uyumlu olarak arttığı düşünülürse üretilen K4AC780'nin; ağırlıklı olarak mikro-gözenekli bir yapıya sahip olduğunu ve bu tür gözenek yapısı ile de ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için oldukça fazla miktarda adsorpsiyon merkezine (yüksek adsorpsiyon kapasiteli) sahip olduğunu ifade edebiliriz.

4.4. Cr (VI)'nın K4AC780 İle Sorpsiyon Çalışmaları

Cr (VI) metal iyonunun K4AC780 ile sorpsiyonu üzerine etkili olan adsorpsiyon parametrelerinin optimum şartlarının belirlenmesi için değişik şartlarda bir dizi sorpsiyon çalışması yapılmış ve her bir parametre için yapılan çalışmaların sonuçları ilgili literatür çalışmalarıyla kıyaslamalı olarak farklı başlıklar altında verilmiştir.

4.4.1. Cr (VI) sorpsiyonuna K4AC780 miktarının etkisinin incelenmesi

Adsorpsiyon prosesinin ekonomikliği açısından çok önemli olan adsorban miktarının Cr (VI) sorpsiyonu üzerine olan etkisini belirlemek amacıyla farklı miktarlardaki (0,15–2,25 g/L) adsorbent numunelerinin her biri 25 mL'lik Cr (VI) çözeltileri ile belirli adsorpsiyon şartlarında (pH_i = 2, C_i = 55 ppm, T = 20±3 ^oC, υ = 250 rpm ve t = 60 dak.) ayrı ayrı muamele edilmiştir. K4AC780 için uzaklaştırma derecesi (%) üzerine adsorbent miktarının etkileri Şekil 4.3'te görülmektedir.



Şekil 4.3. K4AC780 ile Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine adsorbent miktarının etkisi

Adsorbent miktarının artmasıyla Cr (VI) uzaklaştırma yüzdesinin başlangıçta keskin bir şekilde artarak 0,025 g noktasında % 93 değerine ulaştığı ve bu noktadan sonra ise çok az miktarlarda artışın gerçekleşmesiyle 0,05 g (2 g/L) noktasında maksimuma (% 98) ulaştığı ve daha sonra ise pek değişmediği Şekil 4.3'ten görülmektedir.

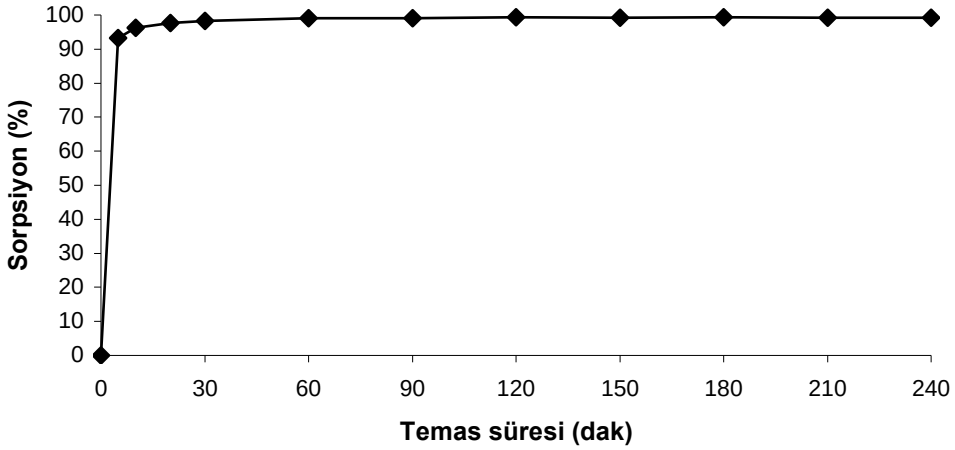
Başlangıç da % sorpsiyon hızındaki ani artış; miktarın artmasıyla daha fazla yüzey alanı ve dolaylı olarak da adsorpsiyon için daha fazla metal bağlanma merkezlerinin varlığı (Mor ve ark. 2007) nedeniyle gerçekleşmiştir. Yüksek dozlarda doygunluk seviyesine erişilmesi (% sorpsiyon hızının sabitlenmesi) durumu ise; adsorpsiyonun çözünenin akışkan fazdan adsorbent yüzeyine doğru kütle transferini gerektiren fizikokimyasal bir süreç olduğu için sıvı kitlesinden (fazından) katı yüzeyine Cr (VI) iyonlarının kütle transferine karşı oluşan direnç (Mohanty ve ark. 2006b) ile izah edilebilir.

Bu sonuçların; Mohanty ve ark. (2005) tarafından, tarımsal atığın $ZnCI_2$ ile aktivasyonundan üretilen aktif karbonla Cr (VI)'nın giderimin de optimal adsorbent dozu 2 g/L olarak belirlenmiştir. Ayrıca deniz yosunun Cr (VI) giderim kapasitesinin araştırıldığı çalışmada (Deng ve ark. 2009); en uygun adsorbent dozu 2 g/L olarak belirlenmiş ve adsorbent doz miktarı etkisinin incelenmesinden elde edilen sonuçların çalışmamızın sonuçlarıyla benzer olduğu görülmüştür. Yine daha birçok araştırmacı tarafından yapılan çalışmalarda (Gupta ve ark. 2010, Low ve ark. 2001, Gupta ve Rastogi 2009, Sirividya ve Mohanty 2009, Wang ve ark. 2009a, Acharya ve ark. 2009) da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Neticede sonuçların literatürde benzer çalışmaların sonuçlarıyla uyum içinde olduğu ve Cr (VI)'nın K4AC780 ile sorpsiyonunda en uygun adsorbent miktarının 0,050 g (2 g/L) olması gerektiği kararlaştırılmıştır.

4.4.2. Cr (VI)'nın K4AC780 ile sorpsiyonuna temas süresi etkisinin ve adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi

K4AC780 ile Cr (VI)'nın sorpsiyonuna temas süresinin etkisini incelemek amacıyla 0,05 g (2 g/L)'lık adsorbent numuneleri, 25 mL'lik Cr (VI) çözeltileri ile belirli adsorpsiyon şartlarında (pH_i = 2, C_i = 55 ppm, T = 20±3 ^oC ve υ = 250 rpm) farklı sürelerde (5-240 dak.) muamele edilmiştir. K4AC780 için birim kütle başına adsorplanan Cr (VI) uzaklaştırma derecesi (%) üzerine temas süresinin etkileri Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. K4AC780 ile Cr (VI) sorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisi

K4AC780'nın Cr (VI) sorpsiyon kapasitesinde zamanın artışına bağlı olarak önemli bir artışın gerçekleşmediği Şekil 4.4'ten görülmektedir. İlk 5 dakikalık zaman diliminde, ilk aşamalarda Cr (VI) iyonlarının aktif karbona bağlanma hızının çok yüksek olması (Mohanty ve ark. 2005) nedeniyle sorpsiyonunun büyük oranda tamamlandığı (% 93) ve daha sonra çok az miktarlarda artış eğilimiyle 60 dakika sonunda dengeye gelindiği (% 99) ve daha sonraki süreçlerde ise sorpsiyon kapasitesinin değişmediği görülmüştür.

Arslan ve Pehlivan (2007)'ın yaptığı çalışmada, humik asitlerle Cr (VI) iyonlarının sorpsiyonunda 60 dakika gibi bir süre sonunda dengeye ulaşıldığı belirtilmiştir. Jr ve ark. (2006)'nın biyokütle atığı ile Cr (VI)'nın sorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmada, 50 ppm'lik Cr (VI) çözeltisi ile ilk 30 dakikalık süre sonunda maksimum sorpsiyon değerine (% 99) ulaşıldığını ve 25 dakikadan daha az bir süre içinde yaklaşık olarak adsorpsiyonun tamamlandığını ifade etmişlerdir.

Acharya ve ark. (2009)'nın Hint hurması odununun $ZnCI_2$ ile kimyasal aktivasyon sonucunda üretilen aktif karbonun Cr (VI) giderimini inceledikleri çalışmada; adsorpsiyonun başlangıçtan 20 dakikaya kadar çok hızlı olduğu ve 20 dakikalık temas süresi sonunda % 39 dan % 95 arttığı görülmüştür. Zamanın daha ileri derecede artmasıyla da adsorpsiyon kinetiğin kademeli olarak azaldığı ve son olarak adsorpsiyon 40 dakika içinde dengeye ulaştığı belirtilmiştir. Ayrıca başlangıçta hızlı adsorpsiyonun gerçekleşmesinin nedeninin; adsorbente

adsorplanmış olan adsorbat ile çözeltideki adsorbat arasındaki konsantrasyon gradyen artışı (çok sayıdaki boş aktif merkezin bulunması nedeniyle) olduğu ve daha sonraki aşamalarda kademeli olarak gerçekleşen artışın ise; sıvı fazdan adsorbent yüzeyine olan adsorbat moleküllerinin kütle transfer sınırlamasının olabileceği ifade edilmiştir.

Shi ve ark. (2009)'nın, sulu çözeltilerden Cr (VI)'nın anyonik reçinelerle (D301, D314 ve 354) giderimi konulu yaptıkları çalışmada, yaklaşık 30 dakikalık zaman diliminde adsorpsiyonun büyük oranda tamamlandığı ve daha sonraki zaman dilimlerinde meydana gelen küçük artışlarla 60 dakika sonunda dengeye erişilmiştir.

Çeşitli tarımsal atıkların (Garg ve ark. 2007) ve Merck firmasından temin edilen ticari granüler aktif karbonun (Barkat ve ark. 2009); Cr (VI) sorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalar da optimal temas süresi 60 dak. olarak belirlenmiştir.

Ayını zamanda birçok araştırmacı tarafından değişik çeşitli materyallerden (pirinç kabuğu, sığır gübresi, yeşil deniz yosunu, nar kabuğu, pirinç samanı, zeytin küspesi) elde edilen aktif karbonlar ile Cr (VI) giderim çalışmalarında erişilen denge süresinin (Guo ve ark. 2002, Das ve ark. 2000, Gupta ve Rastogi 2009, El Nemr 2009, Hsu ve ark. 2009, Demiral ve ark. 2008), bu çalışmadan elde edilen en uygun süre değerinden (60 dak.) daha büyük olduğu görülmüştür.

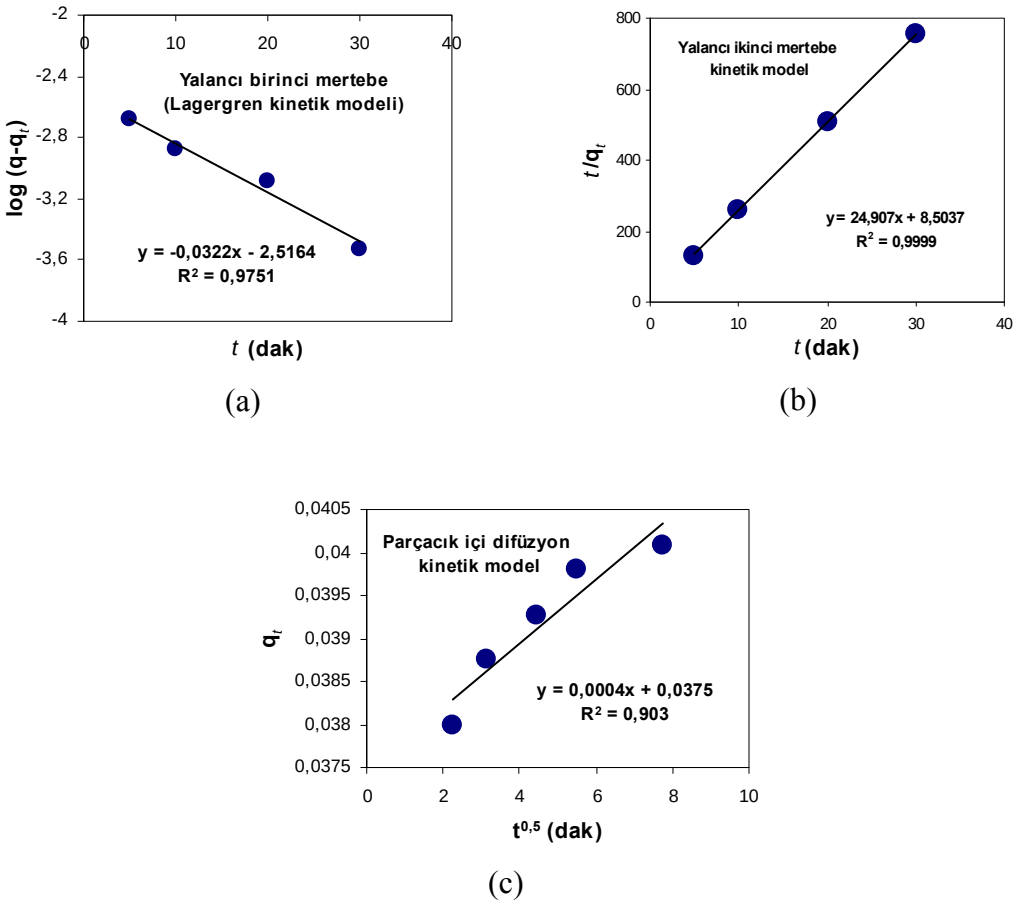
Biosorpsiyon işlemlerinde zamanın kısa olması, yöntemin ekonomik uygulanabilirlik yönünü ortaya koyan en önemli göstergedir (Doğan 2005). Bu nedenle K4AC780 ile Cr (VI) sorpsiyon işleminin ekonomik olarak uygulanabilir olduğunu söyleyebiliriz.

Çalışmanın bu bölümünden ve diğer araştırmacılar tarafından elde edilen sonuçların uyum içinde olması, Cr (VI) iyonlarının K4AC780 ile sorpsiyonunda uygulanması gereken temas süresinin 60 dakika olması gerektiğini göstermektedir. Ancak sorpsiyonun ilk 30 dakikalık bölümünde yüzde Cr (VI) sorpsiyonun % 98 olduğu dikkate alınırsa, ticari amaçlı uygulamalarda prosesin ekonomikliği açısından 30 dakikalık bir zaman diliminin yeterli olacağı da açıkça görülmektedir.

Cr (VI)'nın K4AC780 ile adsorpsiyonu kinetiğinin incelenmesi:

K4AC780 ile Cr (VI) adsorpsiyon mekanizmasını incelemek amacıyla yukarıda ifade edilen kinetik modelleri uygulanmıştır.

Yalancı birinci mertebe hız kinetik modeli incelemesinde t'ye karşı log(q-q_t) değerleri grafige geçirilmiş ve elde edilen grafik Şekil 4.5a'da verilmiştir. Gafikteki doğrunun eğiminden ve kesim noktasından faydalanarak sırasıyla k_1 ve q_{cal} paramtre değerlerihesaplanmıştır. Aynı zamanda, Yalancı ikinci mertebe hız kinetik modeli uyglamasında t'ye karşı t/q_t değerleri grafige geçirilmesiyle oluşan grafikteki (Şekil 4.5b) doğrunun eğiminden ve kesim noktasından faydalanarak k_2, h ve q_{cal} paramtre değerleri hesaplanış ve yine partiküliçi difüzyon moleli uygulamasında $t^{0,5}$ değerlerine karşı qt grafiğe geçirilerek elde edilen doğunun (Şekil 4.5c) eğiminden ve kesim noktasından k_{dif} ve C değerleri hesplanmış ve toplu sonuçlar ve korelasyon katsayı değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.5. K4AC780 ile Cr (VI) adsorpsiyonu kinetik model grafikleri

Tablo 4.2'deki değerlere baktığımızda, Cr (VI)'nın K4AC780 ile adsorpsiyon mekanizmasının, korelasyon katsayı değerleri bakımından (R^2 = 0,903–0,999) her üç kinetik modeli ile de uyum içinde olduğu görülmektedir.

Tablo 4.2. K4AC780 ile Cr (VI) adsorpsiyonu üzerine uygulanan kinetik moddelere ait parametre ve korelasyon katayı değerleri

Kinetik model türü	**q_{exp} (mmol/g)**	**q_{cal} (mmol/g)**	**k_1 (dak^{-1})**	**R^2**
Yalancı birinci mertebe kinetik model (Lagergren)	0,04010	0,00305	0,07416	0,9751
Kinetik model türü	**q_{exp} (mmol/g)**	**q_{cal} (mmol/g)**	**k_2 (g/mmol.dak)**	**h (mmol/g.dak)**	**R^2**
Yalancı ikinci mertebe kinetik model	0,04010	0,04015	72,949	0,1176	0,9999
Kinetik model türü	**q_{exp} (mmol/g)**	**q_{cal} (mmol/g)**	**k_{dif} ($mmol/g.dak^{0,5}$)**	**C (mmol/g)**	**R^2**
Parçacık içi difüzyon kinetik model	0,04010	0,04060	0,0004	0,0375	0,9030

exp: deneysel; **cal**: hesaplanan

Yalancı ikinici mertebe kinetik modeli ve prtikül içi difüzyon modeli için birim kütle başına q_{cal} değerleri sırasıyla 0,04015 ve 0,04060 mmol/g olarak hesaplanmıştır. Her iki model için hesaplanan q_{cal} değerlerinin deneysel olarak belirlenen q_{exp} = 0,04010 mmol/g değerine hemen hemen eşit olduğu belirlenmiştir. Ancak hem de koelasyon katsayı değerinin lineerliğin ölçüsü olan 1'e çok yakın olması hem de q_{cal} ile q_{exp} arasında ihmal edilebilecek düzeyde farkın (% 0,125) olması nedeniyle adsorpsiyon mekanizmasının en iyi yalancı ikinci mertebe kinetik modeli ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Bu sonuç bize; K4AC780 aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile Cr (VI) iyonları arasında oluşan güçlü etkileşimin (Uğurlu ve ark. 2007) sonucu olarak kimyasal adsorpsiyon mekanizmasının eğemen olduğunu (Acharya ve ark. 2009, Mohanty ve ark. 2006b) göstermektedir. Aynı zamanda, krom iyonlaının homojen yüzey üzerine adsorpsiyonunun tek tabakalı adsorpsiyon şeklinde gerçeklştiğini ve adsorplayıcı kuvvetlerin kimyasal etkileşimdekine benzer olduğunu (Li ve ark. 2009) varsayan

Langmuir izotermine olan uyumluluk da ayrıca yalancı ikinci mertebe kinetik modele olan uyğunluk sonucunu destklemektedir. Çünkü yalancı ikinci derece kinetik modeli metal biosorpsiyon prosesinin; çözeltide bulunan metal iyonlarının sayısına ve biosorbent yüzeyindeki serbest aktif merkezlerin varlığına bağlı olduğunu varsayar (Ho ve McKay 2000).

Srividya ve Mohanty (2009) tarafından catla catla türü balık iskeleti ile 50 mg/L başlangç konsantrasyonlu Cr (VI) sorpsiyonu çalışmadasında, adsorpsiyon mekanizmasının korelasyon katsayıları bakımında her üç kinetik modeli ile uyumu olduğu ancak tıpkı bizim çalışmamızda olduğu gibi en iyi yalancı ikinci mertebe kinetik modeli ile uyumlu olduğu ifade edilmiştir.

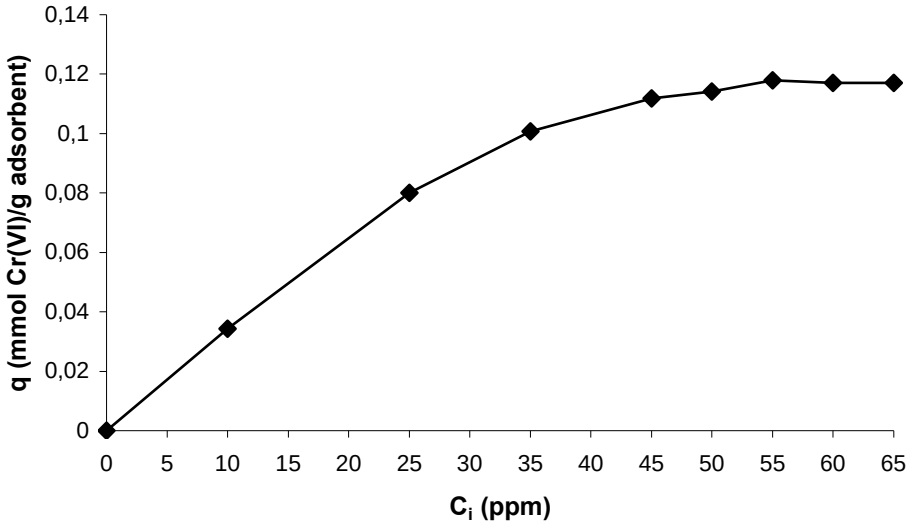
Hevea Brasilinesis talaşından elde edilen atif karbonla 50 ppm başlangıç konsantrasyolu Cr (VI) giderim çalışmasında; adsorpsiyon mekanizmasının yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir (Karthikeyan ve ark. 2005).

Sülfiik asit aktivasyonu ile üretilmiş ticari aktif karbon (Acticarbone CXV) ve odundan KOH aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonun (CKW) Cr (VI) giderim kapaitesi üzerine Khezami ve Capart (2005) tarafından yapılan çalışmada; her iki akif karbon için de adsorpsiyon mekanizasının en iyi yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu blirlenmiştir. Fakat genel reaksiyon hızının, büyük oranda Cr (VI)'nın partikül içi difüzyonuyla kontrol edildiği ve KOH'le aktive edilmiş karbonun giderim kapasitesinin daha büyük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yine çeşitli adsorbalarla Cr (VI) giderimi üzerine gerçekleştirilen birçok çalışmada da adsorpsiyon mekanizmaının, tıpkı bizim çalışmamızda olduğu gibi yalancı ikinci mertebe kinetik modeli ile uyumlu olduğu ifade edilmiştir (Li ve ark. 2009, Khambhaty ve ark. 2009, Demiral ve ark. 2008, Ertugay ve Bayhan 2008, El Nemr 2009, Sharma ve Forster 1996, Ucun v ark. 2008, Acharya ve ark. 2009).

4.4.3. Cr (VI)'nın K4AC780 ile sorpsiyonuna Cr (VI) konsantrasyonu etkisinin incelenmesi

Cr (VI) başlangıç konsantrasyonun sorpsiyon kapasitesi üzerine olan etkisinin araştırılması amacıyla; 0,05 g (2 g/L)'lık adsorbent numuneleri ile 25 mL'lik farklı konsantrasyonlardaki (10–65 ppm) Cr (VI) çözeltileri belirli adsorpsiyon şartlarında (pH_i = 2, t = 60 dak, T = 20±3 ^oC ve υ = 250 rpm) temas ettirilmiştir. Cr (VI)

uzaklaştırma derecesi (%) üzerine başlangıç konsantrasyon etkileri Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.6. Sorpsiyon kapasitesine Cr (VI) başlangıç konsantrasyonu etkisi

Adsorpsiyon hızının metal iyonu başlangıç konsantrsayonunun fonksiyonu olması nedeniyle sistemin sorbent/sorbat dengesini belirleyen metal iyonu ve adsorbent konsantrasyon değerleri, verimli bir biosorpsiyon işlemi için dikkate alınması gereken önemli bir faktördür (Sudha ve Abraham 2001, Jr ve ark. 2006).

Adsorbat başlangıç konsantrasyonu, katı ve sıvı faz arasında metal iyonlarının toplam kütle transfer direncini yenmek için önemli bir itici güç sağlar (Dönmez ve Aksu 2002).

Şekil 4.6'dan denge adsorpsiyon kapasitesinin (*q*, mmol/g), başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu artışıyla (10–65 ppm) 0,034 mmol/g'dan 0,113 mmol/g'a arttığı görülmektedir. Bu artışa neden olarak, aktif karbon yüzeyinde mevcut bağlanma adsorpsiyon aktif merkezleri için bir biriyle rekabet içinde olan metal iyonlarının sayısındaki artış (Wang ve ark. 2009b) gösterilebilir. Birim kütle başına maksimum adsorplama kapasitesine (0,118 mmol/g), 55 ppm başlangıç konsantrasyon değerinde ulaşılmıştır.

Guo ve ark. (2002)'nın, pirinç kabuğunun KOH ile aktivasyonundan elde edilen aktif karbon ile Cr (VI)'nın uzaklaştırılması amaçlı yaptıkları çalışmada; 5-61 mg/L konsantrasyon aralığında uygulanan konsantrasyon artışıyla yüzde Cr (VI)

giderim değerlerinde bizim çalışmamızın sonuçlarına paralellik arz eden sürekli bir azalma eğiliminin meydana gelmiş olduğu görülmektedir.

Garg ve ark. (2007) farklı biyokütle atıkları (şeker kamışı küspesi, mısır sapı ve Jatropha keki) ile aynı adsorpsiyon şartlarında (C_i = 50 mg/L, pH = 2, t = 60 dak. ve υ = 250 rpm) Cr (VI)'nın giderimi çalışmalarında, her bir biyokütle için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 2,13 mg/L; 1,61 mg/L ve 2,30 mg/L belirlenmiştir. Bu değerlerin; aynı şartlarda yapılan çalışmamıza ait değerden (0,113 mmol Cr (VI)/g = 5,88 mg Cr (VI)/g) çok küçük olduğu görülmüştür. Çalışmamızın ileriki aşamalarında uygulanacak optimal Cr (VI) başlangıç konsantrasyon değeri 55 mg/L olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon işleminin daha az maliyetle ve etkili bir şekilde uygulanabilmesi, her şeyden önce adsorbat ile adsorbent arasında gerçekleşen ve fizikokimyasal süreç olan adsorpsiyonun doğasının belirlenmesine bağlıdır. Bir başka ifadeyle, meydana gelen adsorpsiyonun fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğunun belirlenmesidir. Çünkü atomlar ve moleküller (adsorbat) adsorbent yüzeyine fiziksel (van der waals kuvvetlerinin etkinliği) ve kimyasal (kovalent bağların etkinliği) olarak tutunabilirler.

Adsorpsiyonun doğasının belirlenmesinde; sabit bir sıcaklıkta denge basıncı veya denge derişimine karşı, adsorbent tarafından adsorplanan adsorbat miktarının grafiği olan adsorpsiyon izoterminden faydalanılır. Çünkü bir adsorpsiyon izotermi; adsorbatlar ile adsorbentlerin nasıl etkileştiğinin tanımlanmasında ve kullanılacak adsorbentin optimizasyonunda da hayati derecede önem taşımaktadır (Aygün ve ark. 2003, El Nemr 2009).

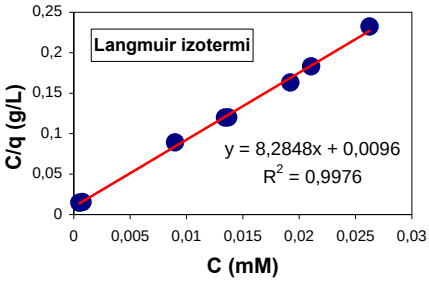
Adsorpsiyon doğasının belirlenmesinde yüzlerce izoterm modeli geliştirilmesine rağmen su ile ilgili çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan Freundlich, Langmuir ve Tempkin adsorpsiyon izotermleridir (Şeker 2007).

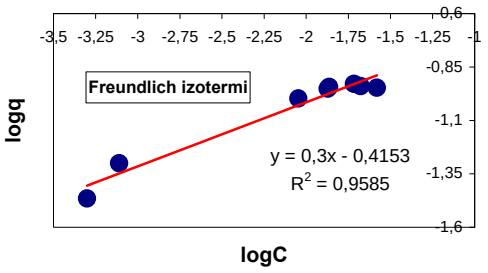
Cr (VI) ile K4AC780 kodlu aktif karbon arasında gerçekleşen adsorpsiyonun tabiatının incelenmesi amacıyla, Şekil 4.6'da farklı konsantrasyonlarda gerçekleştirilmiş sorpsiyon çalışması verilerinin, giriş bölümünde adsorpsiyon izotermleri (Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Tempkin) kısmında ifade edilmiş olan eşitliklerde (1.1–1.13) değerlendirilmesi sonucunda

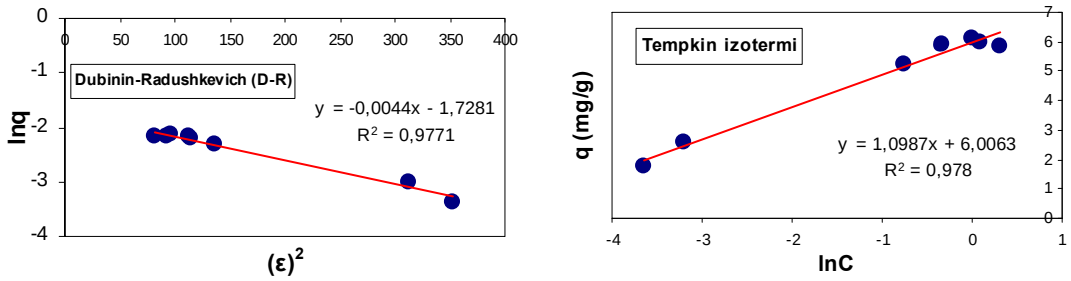
oluşturulan ilgili izoterm grafikleri Şekil 4.7'de ve hesaplanan izoterm sabitlerinin ile korelasyon katsayısı değerleri ise Tablo 4.3'de verilmiştir.

log *C* değerlerine karşılık log *q* değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen ve Şekil 4.7'de görülen Freundlich izoterm grafiğindeki doğrunun eğiminden sorpsiyon şiddeti yada yüzey heterojenliğinin bir göstergesi olan 1/*n* (Lach ve ark. 2007) değeri 0,300 olarak ve kesim noktasından adsorbent kapasitesinin göstergesi olan K_f değeri 0,3843 mmol/g (19,9821 mg/L) olarak hesaplanmıştır. Yüksek K_f değeri, $1/n < 1$ yada n >1 değeri ve yüksek regrasyon sabiti ($R^2 = 0,9585$) değerleri; deney verilerinin Freundlich izotermine uygunluğunu ortaya koymaktadır.

Langmuir izoterm grafiğindeki doğrunun eğiminden ve kesim noktasından (Şekil 4.7) Langmuir sabitleri K_L (sorbent için maksimum adsorpsiyon kapasitesi) ve adsorpsiyon ısısı ile ilişkili enerji sabit olan *b*'nin değerleri sırasıyla 0,1207 mmol/g (6,276 mg/g) ve 863 L/mmol olarak hesaplanmıştır. Korelasyon katsayı değeri $R^2 = 0,9976$ olarak gerçekleşmiştir. Ayrıca Langmuir tipi adsorpsiyon prosesleri, R_L boyutsuz ayırma faktörüne göre sınıflandırılabilmektedir. $R_L = 0,0005$ değerinin $0 < R_L < 1$ şartına uyması sorpsiyon prosesinin elverişliliğini (Khezami ve Capart 2005, Demiral ve ark. 2008, Barkat ve ark. 2009) veya Cr (VI) için K4AC780'nin etkin bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Aynı zamanda adsorpsiyon enerjisinin göstergesi olan Langmuir *b* sabiti değerinin oldukça büyük çıkması; düşük adsorbat konsantrasyonlarında adsorpsiyon da görülen hızlı artışla kendini gösteren daha yüksek adsorpsiyon enerjisinin (Mor ve ark. 2007) göstergesidir.







Şekil 4.7. Cr (VI) sorpsiyonu için K4AC780 aktif karbonuna ait adsorpsiyon izotermleri

Şekil 4.7'de görülen ε^2'ye karşı ln*q* değerlerinin grafikleştirilmesiyle oluşturulmuş Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm doğrusunun kesim noktasından adsorpsiyon enerjisi sabiti β'nın değeri 0,0044 $mol^2.kJ^{-2}$ olarak ve ayrıca sorbentin adsorpsiyon kapasitesi Q_m ise 0,1776 mmol/g (9,234 mg/g) olarak kesim noktasından hesaplanmıştır. Buna ilave olarak adsorpsiyon enerji sabiti (β) değerinin ilgili eşitlikte kullanılmasıyla da adsorpsiyon enerjisi (E) değeri 10,66 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Korelasyon katsayısı değeri R^2 = 0,9771 olarak gerçekleşmiştir.

Tablo 4.3. K4AC780 ile Cr (VI) adsorpsiyon izoterm sabitleri ve korelasyon katsayı değerleri

Freunlich izotermi			
K_f (mmol/g)	*n*		R^2
0,3843	3,3333		0,9585
Langmuir izotermi			
K_L (mmol/g)	*b* (L/mmol)	R_L	R^2
0,1207	863	0,0005	0,9976
Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi			
Q_m (mmol/g)	β ($mol^2.kJ^{-2}$)	E (kJ/mol)	R^2
0,1776	0,0044	10,66	0,9771
Tempkin İzotermi			
B_T	A_T (L/g)	b_T (kJ/mol)	R^2
1,0987	236,686	2,249	0,9780

Adsorpsiyon enerjisinin (E = 10,66 kJ/mol); iyon-değişim mekanizmaları için tipik bağlanma enerjisi (8-16 kJ/mol) aralığında (El Nemr 2009; Oguz 2005) olması;

Cr (VI)'nın K4AC780 ile giderim prosesinde kimyasal sorpsiyonun önemli bir rol üstlendiğini göstermektedir.

lnC'ye karşı *q* değerlerinin grafikleştirilmesiyle oluşan tempkin izoterm doğrusunun (Şekil 4.7) eğiminden Tempkin izoterm enerji sabiti (B_T) 1,0987 ve kesim noktasından ise Tempkin izoterm sabiti (A_T) 236,686 L/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Tempkin izoterm enerji sabitinin değerinin ilgili eşitlikte kullanılmasıyla da Tempkin izotermi adsorpsiyon enerjisi sabiti (b_T) 2,249 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.3'teki adsorpsiyon izotermlerine ait parametre ve korelasyon katsayı değerleri göz önüne alındığında, Cr (VI)'nın K4AC780 ile adsorpsiyonu verilerinin, korelasyon katsayıları bakımından ($R^2 > 0,96$) bütün adsorpsiyon izotermleri ile uyum içinde olmuştur. Ancak partikül yüzeyinin homojen ve adsorpsiyon potansiyelinin sabit olduğu ilkesine dayanan Langmuir izotermi ile daha çok uyumlu olduğu ($R^2 = 0,9976$) ve sorpsiyon mekanizmasının tek tabakalı sorpsiyona yaklaştığı görülmüştür. Ayrıca Freundlich izoterminden hesaplanan $R^2 = 0,96$ değeri, fiziksel adsorpsiyonun da gerçekleştiğini (Altun 2009) göstermekte olup bu durumun; Langmuir adsorpsiyon izotermine uygun olarak bazı aktif merkezlere tutunmuş olan türlerin kendileri arasında meydana gelen moleküler etkileşimlerinden ve adsorban yüzeyinin örtülmemiş kısmına moleküllerin sınırsız olarak tutunmasından ileri geldiği ifade edilmiştir.

D-R izoterminden hesaplanan adsorpsiyon enerjisi (E = 10,66 kJ/mol) değeri; gerçekleşen adsorpsiyon prosesinin iyon değişimi ve kompleks oluşumu üzerinden yürüdüğünü göstermektedir.

Bütün bu sonuçlar; Cr (VI)'nın K4AC780 ile adsorpsiyonu prosesinin daha çok iyon değişimi, kompleksleşme ve elektrostatik etkileşime ve aynı zamanda fiziksel adsorpsiyon (Freundlich izotermi verilerine dayanarak) üzerinden yürüdüğünü ortaya koymaktadır. Bu sonucun aynı zamanda, "Düşük metal katyon konsantrasyonlu çözeltilerde metalin adsorbanlar tarafından adsorpsiyonunun hem fiziksel ve hem de kimyasal olarak gerçekleştiği" yönündeki literatür bilgisiyle (Arslan 2004, Pehlivan ve ark. 1994) de desteklendiğini görmekteyiz.

Pehlivan ve Altun (2008) tarafından ceviz, fındık ve badem kabuğu ile Cr (VI) adsorpsiyonu çalışılmış ve gerçekleşen adsorpsiyon prosesinde iyon değişimi,

kompleks oluşumu ve elektrostatik etkileşim hadiselerinin hakim olduğu ifade edilmiştir.

Zeytin küspesinin aktivasyonundan elde edilen aktif karbon ile Cr (VI)'nın adsorpsiyonu Demiral ve ark. (2008) tarafından çalışılmıştır. Yapılan çalışmada adsorpsiyonun doğasını tanımlamak için çalışma verileri Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), Tempkin ve Frumkin izoterm eşitliklerine uygulanmış ve korelasyon katsayıları bakımından en iyi Langmuir izotermine uyum gösterdiği belirtilmiştir.

Karthikeyan ve ark. (2005) tarafından, odun talaşının fosforik asit ile aktivasyonundan elde edilen aktif karbon ile Cr (VI) adsorpsiyonu çalışılmış VE adsorpsiyonun tanımlanması için veriler Langmuir, Freundlich ve Tempkin izoterm eşitliklerinde değerlendirilmiştir. Deney sonuçlarının en iyi Langmuir izotermi ile uyumluluk gösterdiği tespit edilmiştir.

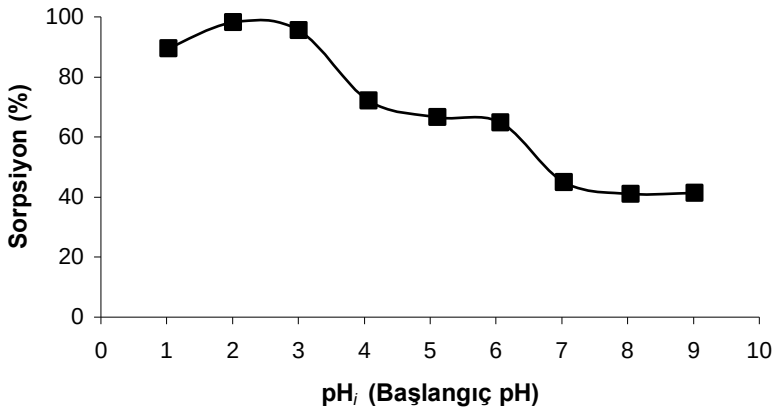
Cr (VI)'nın çeşitli aktif karbonlarla adsorpsiyonu birçok araştırmacı tarafından çalışılmış ve çalışmaların birçoğundan elde edilen sonuçların, bizim çalışmanın sonuçlarıyla benzer olduğu görülmüştür.

Çalışmanın ileriki aşamalarında, optimum Cr (VI) başlangıç konsantrasyon değeri olarak 55 mg/L değeri kullanılacaktır.

4.4.4. Cr (VI)'nın K4AC780 ile sorpsiyonuna pH'ın etkisinin incelenmesi

Sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması işleminde etkisi araştırılması gereken en önemli parametrelerden biri çözeltinin pH'sıdır. Çünkü sistemin pH değeri; krom çözeltilerinin farklı iyonik türleri ve adsorbentin yüzey özellikleri üzerine olan etkisinden dolayı adsorpsiyon kapasitesini kontrol eder (Garg ve ark. 2007, Karthikeyan ve ark. 2005, Demiral ve ark. 2008).

Cr (VI) çözeltisinin pH'sının K4AC780'nin sorpsiyon kapasitesi üzerine olan etkisinin belirlenmesi deneyleri; 0,05 g (2 g/L)'lık adsorbent numunelerinin 25 mL'lik farklı pH'lardaki (2-9) Cr (VI) çözeltileri ile belirli adsorpsiyon şartlarında (C_i = 55 mg/L, t = 60 dak, T = 20±3 ^{o}C ve υ = 250 rpm) temas ettirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Birim kütle başına adsorplanan Cr (VI) miktarı (q = mmol/g) ve Cr (VI) uzaklaştırma derecesi (%) üzerine pH etkileri Şekil 4.8'de verilen grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Cr (VI)'nın K4AC780 ile adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

pH ile K4AC780 üzerine Cr (VI)'nın adsorpsiyon kapasitesindeki değişim sonuçlarının yer aldığı grafikten (Şekil 4.8) görüldüğü gibi, pH = 2,01'de % 98,276 olarak gerçekleşen yüzde sorpsiyon değerinin; sonraki pH değerlerinde meydana gelen artışla sürekli olarak azaldığı ve pH = 9,02'de % 41,318'e düştüğü görülmüştür.

Adsorpsiyon işlemi esnasında ortamın pH değeri; adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan iyon türlerini etkilediği için meydana gelen denge olayının yönünün belirlenmesinde etkin rol oynamaktadır.

Metal adsorpsiyonun pH'a olan bağlılığı büyük ölçüde, çözelti ortamındaki metal iyonun (adsorbat) kimyasıyla ve ayrıca aktif karbonun yüzeyindeki çok sayıdaki fonksiyonel grupların iyonik durumuyla da ilişkilidir (Mohanty ve ark. 2006b). Ortamın pH'sı ile ilişkili olarak metal iyonlarının çökmesi ve hidrolize olması, çözünen türlerin derişiminin farklılaşmasına ve neticede de adsorpsiyon derecesinin değişmesine neden olacaktır (Corapcioglu ve Huang 1987).

pH = 1-6 arasındaki sulu çözeltilerde Cr (VI)'nın $Cr_2O_7^{-2}$, $HCrO_4^-$ (en fazla miktarda), $Cr_3O_{10}^{-2}$ ve $Cr_4O_{13}^{-2}$ gibi farklı türdeki iyonları bir arada bulunur. Çözeltinin pH'sının artmasından sonra baskın olan türler CrO_4^{-2} (kromat) ve $Cr_2O_7^{-2}$ (dikromat) iyonlarıdır (Garg ve ark. 2007).

Cr (VI)'nın K4AC780 ile adsorpsiyon kapasitesinin pH = 3 altındaki değerlerde (maksimum pH =2 de) yüksek olması; düşük pH aktif karbon üzerinde H^+ iyon konsantrasyonunu artırdığı için çözelti ortamındaki negatif yüklü türlerin (kromat/dikromat) K4AC780 kodlu aktif karbon yüzeyindeki pozitif yüklü fonksiyonel gruplara elektrostatik etkileşim yoluyla bağlanma (Mohanty ve ark. 2006b, Karthikeyan ve ark. 2005) şiddetinde meydana gelen artıştan kaynaklanmaktadır. Ancak pH'nın artmasıyla (Ph > 3) asidik aralıkta baskın tür olan $HCrO_4^-$ iyonunun aktif karbon üzerindeki hidrojen iyonlarına karşı olan kuvvetli iğlisi (Karthikeyan ve ark. 2005) nedeniyle adsorbentin net pozitif yüzey potansiyelinde görülen düşüş adsorbent ile adsorbat arasındaki elektrostatik kuvvetlerin zayıflamasına ve sonunda da adsorpsiyon kapasitesinde azalmaya (Mor ve ark. 2007) yol açmıştır. pH > 6'den sonra ise adsorbent yüzeyine adsorplanabilmek için baskın olan OH^- ile CrO_4^{-2} iyonları arasındaki rekabetten (Garg ve ark. 2007) dolayı daha az adsorpsiyon gerçekleşmiştir.

Sorpsiyon prosesi boyunca ortamın pH'sında (en fazla pH_i = 3–4) önemli oranda meydana gelen değişim (pH_f = 4,25–6,33); adsorbent yüzeyindeki asidik-bazik karakterli fonksiyonel grupların varlığından kaynaklanmaktadır. Çünkü bu asidik pH aralığında Cr (VI)'nın Cr(III) indirgenmesiyle gerçekleşen proton tüketimi pratik olarak önemsenmeyecek düzeyde (Blazquez ve ark. 2009) olup, proton tüketiminin büyük çoğunluğu sorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplar tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu grupların varlığı, aynı zamanda FT-IR sonuçlarıyla da desteklenmektedir.

Birçok araştırmacı tarafından Cr (VI)'nın değişik adsorbentlerle giderimi üzerine yapılan çalışmalarda, bizim çalışmamızda olduğu gibi optimum pH = 2 olarak belirlenmiştir.

Garg ve ark. (2007) tarafından çeşitli tarımsal atıklarla (şeker pancarı küspesi, Jatropha yağ keki ve mısır sapı) sulu çözeltilerden Cr (VI) giderimi üzerine yapılan çalışmada, pH = 2-10 arasında sorpsiyon üzerine pH'nın etkisinin, yüksek yüzde sorpsiyon değerleri (sırasıyla % 92, % 97 ve % 62) ile pH = 2 olduğu ifade edilmiştir. Bu noktadan sonraki pH değerlerinde bizim çalışmadakine benzer değişiklikler meydana gelmiştir.

Hevea Brasilinesis talaşında üretilen aktif karbonun Cr (VI) sorpsiyonu Karthikeyan ve ark. (2005) tarafından çalışılmıştır. Yapılan çalışmada, pH = 1-10 arasında pH'nın sorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş ve yapılan çalışmalar sonucunda maksimum sorpsiyon kapasitesinin ($40 < q < 45$ mg/g) pH = 2'de gerçekleştiği ve daha sonraki pH değerlerinde meydana gelen değişimlerin yine bizimkine benzer olduğu görülmüştür.

Aktive edilmiş mangal kömürünün (charcoal) ile yapılan Cr(VI) sorpsiyon çalışmasında, en yüksek Cr (VI) yüzde sorpsiyon değerine (% 99) pH = 2'de ulaşıldığı ve yine daha sonraki noktalarda pH artışıyla benzer değişikliklerin meydana geldiği ifade edilmiştir (Mor ve ark. 2007).

Zeytin küspesinden üretilen aktif karbon ile Cr (VI) giderim çalışmasında (Demiral ve ark. 2008), pH = 2–10 arasında en yüksek adsorpsiyon verim değerine (48,5 mg/g, % 97) pH = 2'de ulaşılmış ve bu değerden sonraki pH noktalarında yukarıdaki çalışmaların sonuçlarına benzer değişimler meydana gelmiştir.

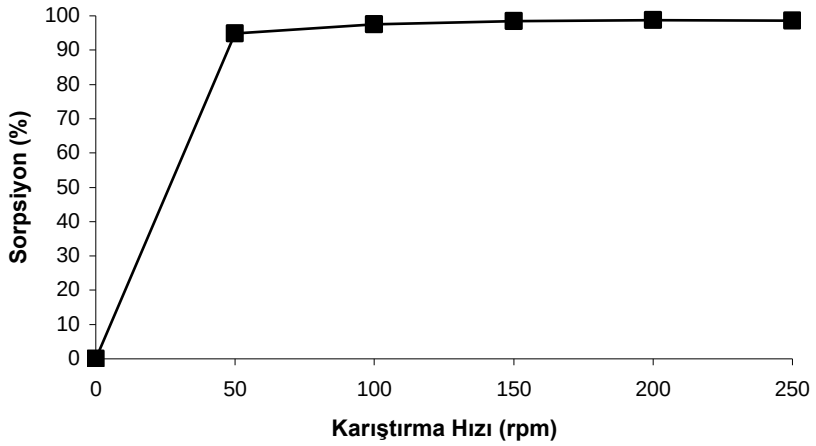
Jr ve ark. (2006), Manyok (Cassava) biyokütle atığı ile Cr (VI) giderim çalışması yapmışlardır. Yapılan çalışmada, pH = 2–8 arsında pH'nın sorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş ve maksimum yüzde sorpsiyon değerine (% 99,6) pH = 2 noktasında ulaşılmış ve bu aralıktaki pH–% Sorpsiyon değişim eğrisinin, bizim çalışmada elde edilen eğriye çok benzediği ve aynı zamanda pH = 2'den 3 arttığında % sorpsiyon azalmasında görülen % 2,6'lık değişim, bizim çalışmamız da aynı aralık için % 3,9 olarak gerçekleşmiştir.

Çalışmamızın ileriki aşamalarında yapılacak olan adsorpsiyon çalışmalarında optimum pH = 2 değeri kullanılacaktır.

4.4.5. Cr (VI)'nın K4AC780 ile sorpsiyonuna karıştırma hızının etkisinin incelenmesi

Karıştırıcının hızı, çözeltiden adsorbent yüzeyine metal iyonlarının kütle transferinde önemli rol oynamaktadır (Levankumar ve ark. 2009, Srividya ve Mohanty 2009). Cr(VI)'nın K4AC780 ile sorpsiyonuna karıştırma hızının etkisinin belirlenmesi amacıyla; 0,05 g (2 g/L)'lık adsorbent numunelerinin her biri 25 mL'lik Cr (VI) çözeltileri ile belirli adsorpsiyon şartlarında (C_i = 55 mg/L, t = 60 dak, T =

20±3 ^{o}C ve pH = 2) temas ettirilmiştir. Cr (VI) uzaklaştırma derecesi (%) değerlerinin kullanılmasıyla oluşturulan grafik Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9. K4AC780 ile Cr (VI) sorpsiyonu üzerine karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızının sorpsiyon üzerine olan etkisinin yer aldığı Şekil 4.9'daki grafikten de görüldüğü gibi, karıştırma hızı değeri 50 rpm de % 94,90 olarak gerçekleşen Cr (VI) uzaklaştırma verimliliği değerlerinin, karıştırma hızın artmasıyla artarak 200 rpm de maksimuma (% 98,69) ulaştığı görülmüştür. Bu artışın meydana geliş sebebi; karıştırma olayı ile K4AC780 partiküllerinin yüzeyinde oluşan film sınır tabakası azalacağı (Low ve ark. 2001) için çözeltideki Cr (VI) iyonları ile K4AC780'nin aktif bağlanma merkezleri özellikle de yüzey fonksiyonel grupları (Bankar ve ark. 2009) arasında düzenli temas olayı gerçekleşir. Bu düzenli temas, çözeltideki Cr (VI) iyonlarının K4AC780 yüzeyine olan etkili transferinin artmasına neden olur (Sudha ve Abraham 2001) şeklinde izah edilebilir. Ancak 250 rpm karıştırma hızında Cr (VI) uzaklaştırma verimliliği değerlerinde (% 98,57), 200 rpm'e göre çok az da olsa bir düşüşün (sırasıyla % 0,12 ve % 0,34) meydana geldiği görülmüştür. Bu durum; belirli optimum karıştırma hızından (200 rpm) sonraki yüksek karıştırma hızlarında K4AC780 ile Cr (VI) iyonları arasında, kırılabilen zayıf van der waals etkileşimlerinin meydana gelmesi (Jr ve ark. 2006) ve aynı zamanda yüksek karıştırma hızlarında (υ > 200 rpm) görülen desorpsiyon etkisi nedeniyle

Cr (VI) ile K4AC780 arasında meydana gelen adsorpsiyonun tersinir hale bürünmesi (Levankumar ve ark. 2009), K4AC780 üzerine adsorplanmış olan Cr (VI) iyonlarının çok kısa sürede desorplanmasına ve neticede net adsorpsiyon hızında düşüşün meydana gelmesi şeklinde ifade edilebilir.

Karıştırma hızının Cr (VI) sorpsiyonu üzerine yapılan birçok çalışmada da bizimki ile aynı ya da çok benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Levankumar ve ark. (2009)'nın Ocimum Americanum L. çekirdek kabuklarıyla Cr (VI) giderimi üzerine yaptıkları çalışmada, 80 rpm'de % 63 olarak gerçekleşen Cr (VI) uzaklaştırma verimliliğinin; karıştırma hızındaki artışla 121 rpm'de % 70'e ulaştığı fakat daha sonraki karıştırma hızlarında (150 ve 180 rpm) ise sırasıyla % 53 ve % 44'e gerilediği belirtilmiştir. Sonuç olarak optimum karıştırma hızı olarak 121 rpm değeri kabul edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak da optimum karıştırma hızı değerinin 121 rpm olduğu ifade edilmiştir.

Ghosh (2009)'un asit ile modifiye edilmiş aktif karbon atıklarının Cr (VI) ile giderimi üzerine yapılan çalışmada; 100, 200 ve 300 rpm karıştırma hızlarında yapılan deneyler sonucunda optimum karıştırma hızı 220 rpm olarak belirlenmiştir.

Aktifleştirilmiş şeker kamışı küspesinin Cr (VI) giderimi üzerine yapılan çalışmada, optimum karıştırma hızı 200 rpm olarak belirlenmiştir (Garg ve ark. 2009).

Jr ve ark. (2006) tarafından Cassava biyokütle atığı ile Cr (VI) giderimi üzerine yaptıkları çalışmada, 0–200 rpm aralığında yaptıkları bir dizi çalışma sonucunda, karıştırma hızındaki artışın adsorpsiyonu pozitif yönde etkilediği ve 150 rpm'de odsorpsiyonun maksimuma ulaştığı ve 200 rpm'deki sorpsiyondan çok az yüksek olduğuna dayanarak da optimum karıştırma hızı olarak 150 rpm değeri kabul edilmiştir.

Cr(VI)'nın kullanılmış tahıl ile giderimi üzerine Low ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada, karıştırma hızı 100 rpm'den 150 rpm'e çıkarıldığında, Cr (VI) sorpsiyon değerleri sırasıyla % 69,3 ve % 74,5 olarak gerçekleşmiştir.

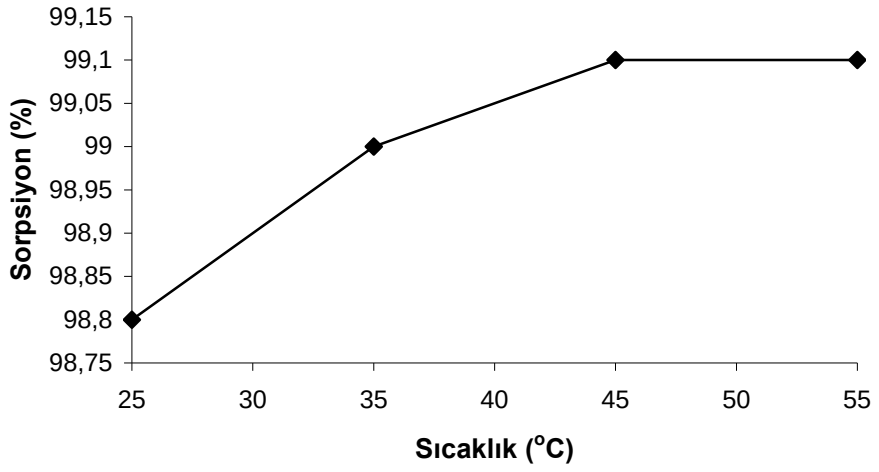
Bizim çalışmamızda optimum karıştırma hızı 200 rpm olarak belirlenmiştir. Ancak Cr (VI)'nın K4AC780 ile ticari amaçlı adsorpsiyon proseslerinde, 150 rpm ile 200 rpm değerlerinde elde edilen sorpsiyon kapasiteleri arasında önemsenmeyecek

oranda çok az bir farkın (% 0,184) olmasından dolayı 150 rpm'in optimum şart olarak kullanılmasının daha uygun olacağını düşünmekteyiz.

4.4.6. Cr (VI)'nın K4AC780 ile sorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin incelenmesi ve termodinamik parametrelerin hesaplanması

Sıcaklık adsorpsiyon üzerinde iki temel etkiye sahiptir. Sıcaklıkta meydana gelen artış, dış sınır tabakaya karşı ve gözeneklerin içine moleküllerin difüzyon hızını artırır. Bu durum, çözelti viskozitesinin azalması sonucu olabilir. Buna ilaveten sıcaklıkta meydana gelen değişim, belirli adsorbat için adsorbentin denge kapasitesini değiştirecektir (Khezami ve Capart 2005).

Sorpsiyon kapasitesi üzerine sıcaklığın etkisini ve meydana gelen adsorpsiyon reaksiyonun tabiatını belirlemek amacıyla 25, 35, 45 ve 55 ^{o}C sıcaklık şartlarında deneyler yapılmıştır. Deneyler; 0,05 g (2 g/L)'lık K4AC780 sorbent numunelerinin her biri 25 mL'lik Cr (VI) çözeltileri ile C_i = 55 mg/L, pH = 2 ve υ = 200 rpm şartlarında 60 dakika muamele edilmek suretiyle gerçekleştirilmiştir. Birim kütle başına adsorplanan Cr (VI) miktarı (q = mmol/g) ve Cr (VI) uzaklaştırma derecesi (%) değerlerinin kullanılmasıyla oluşturulan grafik Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10. K4AC780 ile Cr (VI) sorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi

Şekilden görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla, sorpsiyon verimliliği değerlerinde çok azda olsa bir artış meydana gelmiştir. Sıcaklığın 298,15 K'den

318,15 K'e artmasıyla sorpsiyon verimliliği değerlerinin; % 98,8 değerine ulaştığı ve daha sonraki sıcaklık değerinde ise sabit kaldığı görülmüştür.

Sıcaklığın artmasıyla sorpsiyon verimliliğinin artması, adsorpsiyon reaksiyonun dogasının endotermik olduğunu gösterir (Karthikeyan ve ark. 2005, Barkat ve ark. 2009, Gupta ve Rastogi 2010, Aksu ve ark. 2002, Prakashan ve ark. 1999, Demirbas ve ark. 2008). Aynı zamanda scaklıkla K4AC780 ile Cr (VI)'nın sorpsiyonunda görülen artışın nedeni olarak; sorpsiyon için K4AC780 yüzeyinde mevcut olan aktif merkezlerin sayısındaki artış (Gupta ve Rastogi 2010; Das ve ark. 2000) veya K4AC780 partikülleri etrafını sarmış olan sınır tabakada Cr (VI) iyonlarının kütle transfer direncinin azalması (Meena ve ark. 2005) sonucunda ve de difüzyon prosesinin endotermik tabiatlı olması nedeniyle Cr (VI) iyonlarının K4AC780 gözeneklerine olan partikül içi difüzyon hızının artması (Manju ve ark. 1999) gibi durumlar gösterilebilir.

Gupta ve Rastogi ve ark. (2010) tarafından, asitle modifiye edilmiş yosunun Cr (VI) giderim kapasitesi üzerine yapılan çalışmada; 298 K den 318 K kadar olan sıcaklık artışının, adsorpsiyon kapasitesi üzerinde pozitif etki oluşturduğunu ve meydana gelen adsorpsiyon prosesinin tabiatının da bu artışa dayanarak endotermik olduğunu ifade etmişlerdir.

Pirinç kabuğundan üretilen aktif karbon ile Cr (VI) giderim çalışmasında, adsorpsiyon prosesi üzerine sıcaklığın büyük bir etkiye sahip olduğu, 20 ^{o}C'tan 60 ^{o}C'a kadar olan sıcaklık artışında adsorpsiyon kapasitesinde artışın meydana geldiği ve kimyasal sorpsiyon olayının gerçekleştiği ifade edilmiştir (Guo ve ark. 2002).

Sudha ve Abrahaman (2001) tarafından Rhizopus Nigricans'ın Cr (VI) giderimi üzerine yapılan çalışmada; 35 ^{o}C, 40 ^{o}C, 45 ^{o}C ve 50 ^{o}C sıcaklık şartlarında yapılan deneyler sonucunda, en fazla Cr (VI) bağlanmasının 45 ^{o}C'ta gerçekleştiği ve optimum adsorpsiyon şartlarında (pH = 2, t = 8 saat, C_i = 100 mg/L, T = 45 ^{o}C ve υ = 120 rpm) gerçekleştirilen giderim kapasitesinin % 99,2 olduğu ifade edilmiştir.

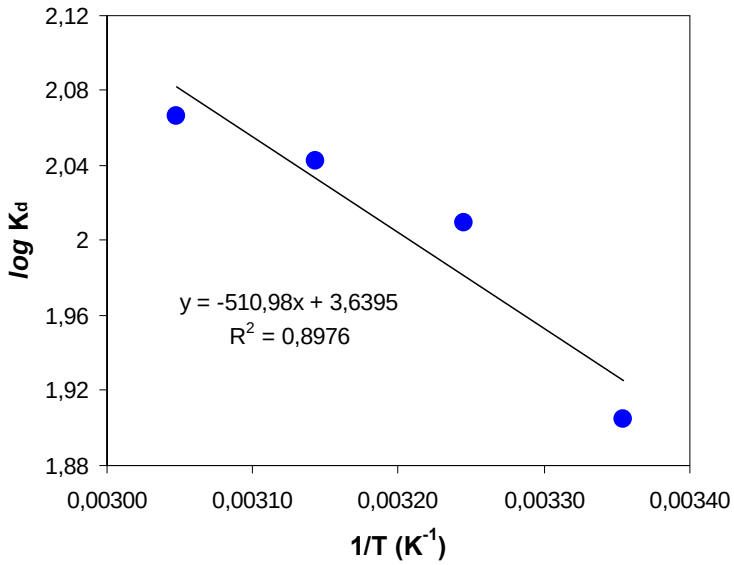
Das ve ark. (2000) tarafından, sığır gübresinden elde edilen aktif karbonun Cr (VI) giderimi üzerine yapılan çalışmada; sıcaklığın 30 ^{o}C 'dan 70 ^{o}C'a artmasıyla endotermik tabiatlı sorpsiyon veriminin arttığı ve sentetik sulardaki Cr (VI)'nın 30 ^{o}C, pH < 3,5 ve Ci = 5 ppm şartlarında yaklaşılk olarak % 90'nın uzaklaştırılabildiği belirtilmiştir.

Cr (VI)'nın K4AC780 ile sorpsiyonuna ait termodinamik parametrelerin hesaplanması:

ΔH ve ΔS parametrelerinin değerleri sırasıyla, Şekil 4.11'de görülen ve 1/T değerlerine karşı log K_d değerlerinin grafige dökülmesiyle elde edilen Vant Hoff grafiğindeki doğrunun eğim ve kesim noktasından hesaplanır.

Giriş bölümündeki denklemlerden (1.20–1.23) yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen sözkonusu parametre sonuçları Tablo 4.4'te verilmiştir.

Sözkonusu tabloda yer alan sonuçlara bakıldığında; ΔH ve ΔS değerleri sırasıyla 9,783 kJ/mol ve 0,070 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Pozitif ΔH değeri K4AC780 ile Cr (VI) arasında meydana gelen adsorpsiyon prosesinin endotermik tabiatlı olduğunu gösterir. Ayrıca pozitif ΔS değeri ise; K4AC780 adsorbentinin Cr(VI)'a karşı çekicilik yönünün ve aynı zamanda Cr (VI)'nın adsorpsiyonu boyunca katı-sıvı arayüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir.



Şekil 4.11. 1/T'ye karşı log K_d grafiği

Yine taboldan görüldüğü üzere, bütün sıcaklık şartları için hesaplanan ΔG değerleri neğatif olmuştur. Sıcaklık artışıyla paralel olarak, ΔG değerleride mutlak değerce artmıştır. Bu negatif ΔG değerleri prosesin; elverililiğini ve aynı zamanda kendiliğinden meydana gelebilirlik tabiatında olduğunu ortaya koymaktadır. Sıcaklık

arttıkça artan ΔG değerleri, daha fazla itici gücün oluştuğunu ve bu durumunda yüksek adsorpsiyon kapasitesiyle (Wang ve ark. 2009b, Lu ve ark. 2009, Khambhaty ve ark. 2009) sonuçlandığını göstermektedir.

Tablo 4.4. K4AC780 üzerine Cr (VI) adssorpsiyonu için denge sabitleri ve termodinamik parametre değerleri

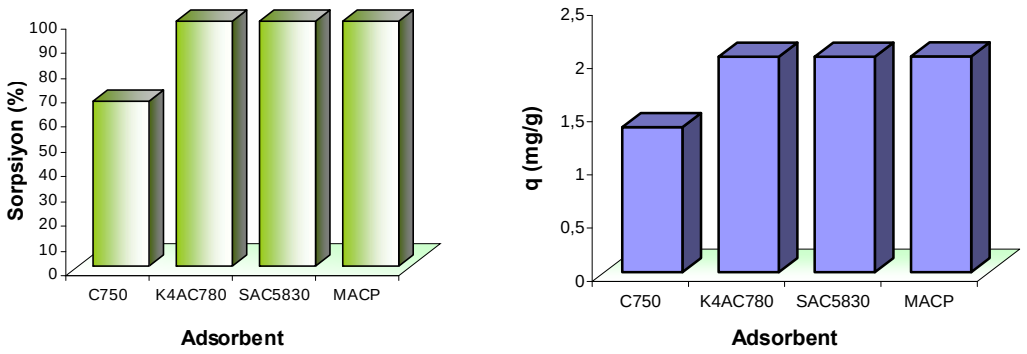
Metal iyonu	Sıcaklık (^oC)	K_d	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)	ΔH (kJ/mol)
Cr(VI)	25	80,327	—10,998	0,070	9,783
	35	102,146	—11,695		
	45	110,289	—12,392		
	55	116,472	—13,089		

Çalışmamızın bu bölümünde elde edilen sonuçların; Altun (2009), Wang ve ark. (2009b), Lu ve ark. (2009), Khambhaty ve ark. (2009), Gupta ve Rastogi (2009), Demiral ve Demiral (2008), Ertugay ve Baykan (2008), Ucun ve ark. (2008) tarafından çeşitli adsorbentlerle C r(VI) giderimi üzerine yapılan çalışmaların termodinamik hesaplamalarıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Sorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi çalışmaları neticesinde, optimum sıcaklık değeri 45 ^oC olarak belirlenmiştir.

4.5. K4AC780, Merck (MACP) ve Eurocarb (SAC5830) Aktif Karbonların Cr (VI) Sorpsiyon Kapasitesi Bakımından Kıyaslanması

K4AC780 ile Merck firmasından temin edilen ve tarafımızdan "MACP" simgesiyle kodlanan toz halindeki ticari aktif karbon (MACP, S_{BET} = 921 m^2/g) ve Eurocarb (SAC5830, S_{BET} = 1000 m^2/g) ticari akif karbon numunlerini, Cr (VI) giderim kapasitesi yönünden birbiriyle kıyaslamak için optimum şartlarda (C_i = 55 ppm, pH_i = 2, T = 45 ^oC, adsorbent doz miktarı = 2 g/L, t = 60 dak ve υ = 200 rpm) adsorpiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.12'de verilmştir.



Şekil 4.12. K4AC780 ile MACP ve SAC5830 aktif karbonların Cr (VI) sorpsiyon kapasiteleri

Üretilen aktif karbon (K4AC780)'nin, ticari aktif karbonlar SAC5830 ve MACP ile ham maddenin C750'nin Şekil 4.12'de verilen Cr (VI) giderim kapasite sonuçlarına batığımızda, K4AC780'nin % sorpsiyon (% 99) kapasitesinin; C750 (% 66,7) 'ye göre % 48,43 oranında daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca K4AC780; SAC5830 (% 99) ve MACP (% 99,1) ticari aktif karbonlar ile kıyaslandığında ise eşit % sorpsiyon kapasite değerine sahip olduğu görülmektedir. Ancak, SEM mikrografisinden de görüldüğü üzere K4AC780'nin bazı mikro-gözeneklerinde hala aktivasyon kimyasalı ile tar eriyiğinin etkileşimi sonucunda oluşan kalıntıların mevcut olduğu ve yıkama ile tam olarak giderilemediği için % sorpsiyon kapasitesi ticari aktif karbonlara eşdeğer olmuştur. Eğer iyi yıkama yapılmış olsaydı gözenekler tamamen açılacak ve sonuçta da sorpsiyon kapasitesi artacaktı.

Yüksek sorpsiyon kapasitesine neden olarak: (a) Yüzey morfolojisinin aydınlatılmasında kullanılan SEM mikrografisinden görüldüğü gibi çok sayıda mikrogezeneğin ve düzenli gözeneklilik yapısının oluşması ve buna bağlı olarak yüksek BET yüzey alanı (S_{BET} = 1567 m^2/g) değerine sahip olması, (b) Yüzey kimyası aydınaltılmasında kullanılan FT-IR spektrumundan açıkça görüldüğü gibi aktif adsorpsiyon merkezi olarak faliyet gösteren çok sayıda yüzey fonksiyonel grubun bulunmasını gösterebiliriz.

Çeşitli biyokütle kaynaklarından elde edilen aktif karbonların sorpsiyon kapasitelerine ilişkin literatür sonuçları Tablo 4.5'de verilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasite değerlerine (Tablo 4.5) bakıldığında, K4AC780 için maksimum

adsorpsiyon kapasitesinin, genel olarak literatürde Cr (VI) adsorpsiyon aralığı olarak belirtilen 0,7–22 mg/g (Mohan ve ark. 2005, Natale ve ark. 2007) tipik değer aralığında yer alması ve ayrıca kaysı çekirdeği (Kobya ve ark. 2005); yer fıstığı kabuğu (Dubey ve Gopal 2007), odun talaşı (Gupta ve Babu 2009), Tamarind odunu (Acharya ve ark. 2009), zeytin küspesi (Demiral ve ark. 2008) ve pirinç kabuğu (Guo ve ark. 2002) gibi çeşitli biyokütle kaynaklarından kimyasal aktivasyonla elde edilen ve alternatif adsorbent olarak önerilen çoğu aktif karbonun % sorpsiyon kapasite değerlerinden yüksek olması; K4AC780 kodlu aktif karbonun evsel ve endüstriyel atık sulardan Cr (VI) gideriminde adsorbent olarak kullanılabilirliğini ortaya koymaktadır.

Tablo 4.5. Çeşitli ticari ve düşük maliyetli adsorbentlerin maksimum adsorbent kapasite (q_m) değerleri.

Adsorbent	q_m (mg/g)	pH	Kaynak
Aktif odun kömürü	12,87	2,0	Mor ve ark. (2007)
Şeker kamışı küspesi	13,40	2,0	Sharma ve Forster (1994)
Aktif alümin (Al_2O_3)	7,44	2,0	Mor ve ark. (2007)
Kömür	6,78	2,0	Dakiky ve ark. (2002)
Al_2O_3 İle aktive edilmiş uçucu kül	1,80	2,0	Banarjee e ark. (2004)
Kauçuk ağacı talaşı aktif karbonu	44,05	2,0	Karthikeyan ve ark. (2005)
Biyogaz atık çamuru	5,87	2,0	Namasivayam ve Yamuna (1995)
F400	48,54	2,0	Hamadi ve ark. (2001)
Hindistan cevizi kabuğu karbonu	20,00	2,0	Alaerts ve ark. (1989)
Fındık kabuğu karbonu	17,70	2,0	Cimino ve ark. (2000)
Sülfirik asit ile modifiye edil. aktif karbon	7,49	2,0	Ghosh (2009)
Nitrik asit ile modifiye edil. aktif karbon	10,93	2,0	Ghosh (2009)
Aktif Karbon (ATFAC)	10,00	2,0	Mohan ve ark. (2005)
K4AC780	6,28	2,0	Sunulan çalışmada

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Styrax officinalis L. yağlı tohumundan değişik sıcaklıklarda gerçekleştirilen piroliz çalışması ürünü olan charın, kimyasal aktivasyonla aktif karbona dönüştürülmesi ve elde edilen aktif karbonun Cr (VI) içerikli suların arıtımda ticari aktif karbonlara alternatif adsorbent olarak kullanılabilirlik yönünün araştırılmasını amaçlayan çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

- Yapılan ön değerlendirmeler neticesinde, % 26,80 char verimi, S_{BET} = 188,61 m^2/g yüzey alanı ve % 44,24 Cr (VI) giderim kapasitesine sahip C750 char numunesinin aktif karbon üretimi için uygun başlangıç materyali olduğu belirlenmiştir.
- Yapılan fizikokimyasal analizler neticesinde, aktif karbon üretiminde kullanılacak başlangıç materyalinde tercih sebebi olan yüksek sabit karbon (% 70,15) ve düşük kül (% 4,66) içeriği değerlerine sahip olduğu görülmüştür.
- Yüzey morfolojisi tanımlamasında, SEM mikrografisinden yüzeyin düzensiz ve gelişmemiş gözenek yapısına sahip olduğu ve ayrıca yüzey kimyasını aydınlatma kullanılan FT-IR spektrumundan da yüzeyde adsorpsiyondan sorumlu aktif merkez görevi üstlenen çok sayıda çeşitli fonksiyonel grubun varlığı görülmüştür.
- KOH ve kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesi üzerine önemli oranda etkisi olan doyurulma oranı (R), her iki kimyasal (KOH ve $ZnCI_2$) için optimum R = % 400 olarak belirlenmiştir.
- Her iki kimyasal için optimum R şartlarında ve uygun aktivasyon yöntemlerinin uygulanmasıyla elde edilen aktif karbonlar ile aynı şartlarda ayrı olarak Cr (VI) giderim çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçların kıyaslanması neticesinde KOH, aktivasyon için kullanılması gereken kimyasal olarak belirlenmiştir.
- C750 başlangıç materyali; R_{KOH} = % 400 doyurulma oranında Metot 2'ye göre kimyasal aktivasyon işlemine maruz bırakılmıştır. Gerekli işlemlerin yapılması sonucunda elde edilen aktif karbon K4AC780 olarak kodlanmıştır.

- Fizikokimyasal analizler neticesinde, K4AC780'nin % 63,93 sabit karbon ve % 9,39 kül içeriği ile 0,493 g/mL yığın yoğunluğuna ve 1566,7 m^2/g BET yüzey alanı değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir.
- SEM mikrografisi ile FT-IR spektrumu değerlendirmeleri sonucunda, yüzeyde düzenli bir gözenek yapısının ve büyük oranda da mikro gözenekliliğin baskın olduğu görülmekle birlikte aktif merkez görevi yapan çok sayıda çeşitli fonksiyonel grubun olduğu da belirlenmiştir.
- K4AC780'nin Cr (VI) sorpsiyonu üzerine adsorbent dozu, temas süresi, Cr (VI) başlangıç konsantrasyonu, pH, karıştırma hızı ve sıcaklık parametrelerinin etkisi incelenmiş ve sonuçta bütün parametrelerin sorpsiyon üzerinde etkili olduğu ve ayrıca en fazla etkili olan parametrelerin ise çözelti pH'sı, adsorbent miktarı ve Cr (VI) başlangıç konsantrasyonu olduğu belirlenmiştir.
- Cr (VI)'nın K4AC780 ile sorpsiyonu için optimum adsorpsiyon şartları; 2 g/L adsorbent dozu, 55 mg/L Cr (VI) başlangıç konsantrasyonu, 200 rpm karıştırma hızı, 45 ^oC sıcaklık ve pH = 2 olarak belirlenmiş ve bu şartlarda % 99 Cr (VI) giderim kapasitesi elde edilmiştir.
- K4AC780 ile Cr (VI) arasında meydana gelen adsorpsiyonun mekanizmasını belirlemek amacıyla deneysel veriler yalancı birinci ve ikinci mertebe hız kinetiği ile parçacık içi difüzyon modellerine uygulanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda, sorpsiyon mekanizmasının korelasyon katsayısı değerleri (R^2 = 0,903–0,999) bakımından her üç modele de uyduğu görülmüştür. Ancak hem korelasyon katsayısının (R^2 = 0,9999) çok yüksek olması hem de deneysel ve hesaplanan birim küle başına Cr (VI) giderim kapasite değerlerinin (q_{exp} = 0,04010 ve q_{cal} = 0,04015 mg/g) birbirine çok yakın olması durumlarından dolayı adsorpsiyon mekanizması en iyi yalancı ikinci mertebe hız kinetiği modeli ile uyum içinde olmuştur.
- Sorpsiyon mekanizmasının yalancı ikinci derece hız kinetiği modeli ile uyumlu olması, K4AC780 aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile Cr (VI) iyonları arasında oluşan güçlü etkileşimin sonucu olarak kimyasal sorpsiyon mekanizmasının gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca sorpsiyon prosesinin; başlangıç aşamalarında yüzeye olan kütle transferi ile daha sonraki aşamalarda ise parçacık içi difüzyon ile kontrol edildiği belirlenmiştir.

- Adsorpsiyon izotermi, farklı başlangıç konsantrasyon deneysel verilerinin Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Tempkin izotermlerine uygulanmasıyla belirlenmiştir. İzotermlere ait parametre ve korelasyon katsayı değerleri göz önüne alındığında, adsorpsiyon izoterminin korelasyon katsayıları bakımından ($R^2 > 0,96$) bütün adsorpsiyon izotermleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Ancak partikül yüzeyinin homojen ve adsorpsiyon potansiyelinin sabit olduğu ilkesine dayanan Langmuir izotermi ile daha çok uyumlu ($R^2 = 0,9976$) olması; krom iyonlarının homojen yüzey üzerine adsorpsiyonunun tek tabakalı adsorpsiyon şeklinde gerçekleştiğini ortaya koymuştur.
- D-R izoterminden hesaplanan adsorpsiyon enerjisi (E = 10,66 kJ/mol) değeri; gerçekleşen adsorpsiyon prosesinin iyon değişimi ve kompleks oluşumu üzerinden yürüdüğünü (kimyasal sorpsiyon) göstermiştir.
- Langmuir izoterminden K4AC780 ile birim kütle başına maksimum Cr (VI) giderim kapasitesi q_m = 6,28 mg/g olarak hesaplanmıştır.
- Cr (VI) iyonlarının K4AC780 tarafından giderim prosesinin tabiatının belirlenmesi amacıyla farklı sıcaklık deneysel verilerinden faydalanarak optimum sıcaklık için termodinamik parametre değerleri ΔH = 9,783 kJ/mol, ΔS = 0,070 kJ/mol.K ve ΔG = –12,392 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
- Pozitif entalpi değişimi (ΔH) değerinden ve ayrıca sıcaklık artışıyla % sorpsiyon değerlerinde görülen artıştan, Cr (VI)'nın K4AC780 üzerine olan sorpsiyonunun endotermik tabiatlı olduğu görülmüştür.
- ΔS = 0,070 kJ/mol.K pozitif entropi değişimi değeri sorpsiyon prosesinin tersinmez olduğunu ve ayrıca ΔG = –12,392 kJ/mol negatif Gibbs enerji değişimi ise; sorpsiyonun kendiliğinden olma tabiatlı yani istemli olduğu tespit edilmiştir.
- Ticari aktif karbonlarla yapılan kıyaslama çalışması sonucunda, C750 (% 66,7) 'ye göre % 48,43 oranında daha fazla olan K4AC780'nin % sorpsiyon (% 99) kapasitesinin; SAC5830 (% 99) ve MACP (% 99,1) ticari aktif karbonlar ile aynı olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak;

- ✓ K4AC780 için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin, genel olarak literatürde Cr (VI) adsorpsiyon aralığı olarak belirtilen 0,7–22 mg/g tipik değer aralığında yer alması,
- ✓ Çeşitli tarımsal atık ve yan ürünlerden kimyasal aktivasyonla elde edilen ve Cr (VI) içeren atık suların ekonomik olarak arıtımında ticari aktif karbonlara alternatif olabileceği öne sürülen çoğu aktif karbondan daha büyük yüzde sorpsiyon (% 99) değerine sahip olması,
- ✓ Son hesaplamalara göre ticari granüler aktif karbon birim fiyatının 1000 €/ton (Natale ve ark. 2007) olması,
- ✓ *Styrax officinalis L.* yağlı tohumunun çeşitli endüstriyel alanlarda değerlendirilmesi sonucunda oluşacak atığın aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi, hem çevre kirliliğini önleyecek hem de ülke ekonomisine ve üretimin yapıldığı yörenin sosyo-ekonomik bakımdan kalkınmasına önemli oranda katkı sağlayacak olması gibi durumlar;
- ✓ Bu materyalin KOH eşliğinde kimyasal aktivasyonla başarılı bir şekilde aktif karbon üretiminde kullanılabilirlik yönüne sahip olduğu ve ayrıca üretilen aktif karbonun da Cr (VI) içerikli evsel ve endüstriyel atık suların ekonomik olarak arıtımda etkili adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermektedir.
- ✓ Ayrıca bu çalışmanın sonuçlarının, KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların Cr (VI) içerikli sulardaki etkinliği üzerine yapılan çalışmaların sınırlı sayıda olması yönüyle de literatüre önemli oranda katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler göz önünde bulundurularak ilerde laboratuar veya üretim amaçlı pilot ölçekli çalışmalara yön verecek öneriler aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- ➢ Bu çalışmada char numunesi üzerine, KOH ile ara kademe doyurulma yöntemi uygulanmıştır. Doyurulma şeklinin üretilecek olan aktif karbonun kalitesi üzerine etkisinin olduğu göz önüne alındığında, çalışmanın char ile değil de ön

doyurulma işlemine maruz bırakılmış yağlı tohum kabuğu üzerinden tekrarlanması ve sonuçların kıyaslanması çalışmaya ayrı bir zenginlik katacaktır.

- Ayrıca her iki aşama için pilot ölçekli sistemlerde üretim çalışmaları gerçekleştirilerek hem üretilen ürün üzerine sistem boyutunun etkisi analiz edilebilir hem de birim maliyet belirleme çalışmaları yapılabilir.
- Her iki aşama üzerinden elde edilen aktif karbonların, ticari aktif karbonlarla kıyaslamalı olarak organik ve inorganik kirleticileri içeren kentsel ve endüstriyel atık suların atımı üzerine etkinliğinin belirlenmesi çalışmaları yapılabilir.
- Bu çalışmaların yapılması hem bu materyalin bu alanda değerlendirilmesine ticari bir boyut kazandıracak hem de yapılan çalışmaların sonuçları literatüre zenginlik katacaktır.

6. KAYNAKLAR

Abdelwahab, O., El Nemr, A., El-Sikaily, A., Khaled, A. 2006. Biosorption of Direct Yellow 12 from Aqueous Solution by Marine Green Algae Ulva Lactuca. Chemical Ecology 22: 253–266.

ACC, 2010. About Chemviron Carbon (ACC), What is Activated Carbon, erişim adresi ve tarihi: http://www.erica.nl/Chemviron/Frame.htm, 12 Ocak 1999.

Acharya, J., Sahu, J.N., Sahoo, B.K., Mohanty, C.R., Meikap, B.C. 2009. Removal of Chromium (VI) from Wastewater by Activated Carbon Developed from Tamarind Wood Activated with Zinc Chloride. Chemical Engineering Journal 150: 25–39.

Acar, F.N., Malkoc, E. 2004. Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solutions by Fagus Orientalis L. Bioresource Technology 94: 13–15.

Aharoni, C., Ungarish, M. 1977. Kinetics of Activated Chemisorption. Part 2. Theoretical Models. Journal of Chemical Society and Faraday Tarnsation 73: 456–464.

Ahmadpour, A., Do, D.D. 1997. The Preparation of Activated Carbon from Macadamia Nutshell by Chemical Activation. Carbon 35(12): 1723–1732.

Ahmadroup, A., Do, D.D. 1995. the Preparation of Activated Carbons from Coal by Chemical and Physical Activation. Carbon 34(4): 471–479.

Aksu, Z., Acikel, U., Kabasakal, S., Tezer, S. 2002. Equilibrium Modelling of Individual and Simultaneous Biosorption of Chromium (VI) and Nickel (II) onto Dried Activated Sludge. Water Research 36: 3063–3073.

Akkaya, G., Ozer, A. 2005. Adsorption of Acid Red 274 (AR 274) on Dicranella Varia: Determination of Equilibrium and Kinetic Model Parameters. Process Biochemistry 40(11): 3559–3568.

Alaerts, G.J., Jitjaturant, V., Kelderman, P. 1989. Use of Coconut Shell Based Activated Carbon for Chromium (VI) Removal. Water Science Technology 21: 1701–1704.

Altun, T. 2009. Düşük Maliyetli Tabii Adsorbanlar Kullanılarak Bazı Ağır Metallerin Sulu Çözeltilerden Biyosorpsiyonu. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya-Türkiye.

Altundoğan, H.S. 2005. Cr(VI) Removal from Aqueous Solution by Iron (III) Hydroxide-Loaded Sugar Beet Pulp. Process Biochemistry 40: 1443–1452.

Arslan, G., Pehlivan, E. 2007. Batch Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solution by Turkish Brown Coals. Bioresource Technology 98: 2836–2845.

Arol, A.T., Yalçın, M. 1993. Altın Metalürjisi İçin Yerli Kaynaklardan Aktif Karbon Üretimi. Türkiye 13. Madencilik Kongresi, İstanbul, s. 413-426.

Arslan, G. 2004. Bazı Polimerik Sorbentlerin Toksik Metaller İle Sorpsiyon, İyon Değiştirme ve Şelatlaşma Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya-Türkiye.

Aworn, A., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W. 2008. Preparation and Characterisatics of Agricultural Waste Activated Carbon by Physical Activation Having Micro-and Mesopores. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 82: 279–285.

Aygün, A., Yenisoy-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.

Aydın, H., Baysal, G. 2006. Adsorption of Acid Dyes in Aqueous Solutions by Shells of Bittim (Pistacia khinjuk Stocks). Desalination 196: 248–259.

Babel, S., Kurniawan, T.A. 2004. Cr(VI) Removal from Synthetic Wastewater Using Coconut Shell Charcoal and Commercial Activated Carbon modified with Oxidizing Agents and/or Chitosan. Chemosphere 54: 951–967.

Babel, S., Kurniawan, T.A. 2003. Low-Cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: a Review. Journal of Hazardous Materials B 97: 219–243.

Bagheri, N., Abedi, J. 2009. Preparation of High Surface Area Activated Carbon from Corn by Chemical Activation Using Potassium Hydroxide. Chemical Engineering Research and Design 87: 1059–1064.

Bankar, A.V., Kumar, A.R., Zinjarde, S.S. 2009. Removal of Chromium (VI) Ions from Aqueous Solution by Adsorption onto Two Marine Isolates of Yarrowia Lipolytica. Journal of Hazardous Materials 170: 487–494.

Banarjee, S.S., Joshi, M.V., Jayaram, R.V. 2004. Removal of Cr (VI) and Hg (II) from Aqueous Solutions Using Fly Ash and Impregnated Fly Ash. Separation Science and Technology 39: 1611–1629.

Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F. 1988. Active Carbon. Marcel Dekker, New York, USA.

Bansal, M., Singh, D., Garg, V.K. 2009. a Comparative Study fort he Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Agriculture Wastes' Carbons. Journal of Hazardous Materials 171: 83–92.

Baccar, R., Bouzid, J., Feki, M., Montiel, A. 2009. Preparation of Activated Carbon from Tunisian Olive-Waste Cakes and Its Application for Adsorption of Heavy Metal Ions. Journal of Hazardous Materials 162: 1522–1529.

Baran, A., Bıçak, F., Hamarat-Baysal, Ş., Önal, S. 2006. Comparative Studies on the Adsorption of Cr(VI) Ions on to Various Sorbents. Bioresource Technology 98: 661–665.

Barkat, M., Nibou, D., Chegrouche, S., Mellah, A. 2009. Kinetics and Thermodynamics Studies of Chromium(VI) Ions Adsorption onto Activated Carbon from Aqueous Solutions. Chemical Engineering and Processing 48(1): 38–47.

Basta, A.H., Fierro, V., El-Saied, H., Celzard, A. 2009. 2-Steps KOH Activation of Rice Straw: an Efficient Method for Preparing High-Performance Activated Carbons. Bioresource Technology 100: 3941–3947.

Benjamin, M.M. 2002. Water Chemistry, McGraw-Hill, New York.

Bishnoi, N.R., Bajaj, M., Sharma, N. 2004. Adsorption of Cr(VI) from Aqueous and Electroplating Wastewater. Environmental Technology 25(8): 899–905.

Blazquez, G., Hernainz, F., Calero, M., Martin-Lara, M.A., Tenorio, G. 2009. the Effect of pH on the Biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with Olive Stone. Chemical Engineering Journal 148: 473–479.

Chandra, T.C., Mirna, M.M., Sunarso, J., Sudaryanto, Y., Ismadji, S. 2009. Activated Carbon from Durian Shell: Preparation and Characterization. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 40: 457–462.

Chand, R., Watari, T., Inoue, K., Torikai, T., Yada, M. 2009. Evaluation of Wheat Straw and Barley Straw Carbon for Cr(VI) Adsorption. Separation and Purification Technology 65: 331–336.

Cimino, G., Passerini, A., Toscano, G. 2000. Removal of Toxic Cations and Cr(VI) from Aqueous Solution by Hazelnut Shell. Water Research 34: 2955–2962.

Crini, G. 2005. Recent Developments in Polysaccharide-Based Materials Used as Adsorbents in Wastewater Treatment. Progress in Polymer Science 30(1): 38–70.

Corapcioglu, M.O., Huang, C.P. 1987. the Adsorption of Heavy Metals onto Hydrous Activated Carbon. Water Research 21(9): 1031–1044.

Çokadar, H., İleri, R., Ateş, A., İzgi, B. 2001. Sulu Ortamdan Çinko (II) İyonunun Granül Aktif Karbon (GAK) İle Giderilmesi ve Kinetiği. Çevre Bilim & Teknoloji 2: 15–22.

Çokadar, H., İleri, R., Ateş, A., İzgi, B. 2003. Nikel (II) İyonunun Sulu Ortamdan Granül Aktif Karbon (GAK) İle Giderilmesi. Çev Kor 12(46): 38–42.

Dahbi, S., Azzi, M., de la Guardia, M. 1999. Removal of Hexavalent Chromium from Wastewaters by Bone Charcoal. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 363: 404–407.

Das, D.D., Mahapatra, R., Pradhan, J., Das, S.N., Thakur, R.S. 2000. Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution Using Activated Cow Dung Carbon. Journal of Colloid and Interface Science 232: 235–240.

Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mereb, M. 2002. Selective Adsorption of Chromium (VI) in Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents. Advances in Environmental Research 6: 533–540.

Demiral, H., Demiral, İ. 2008. Surface Properties of Activated Carbon Prepared from Wastes. Surface and Interface Analysis 40: 612–615.

Demiral, H., Demiral, İ., Tümsek, F., Karabacakoğlu, B. 2008. Adsorption of Chromium (VI) from Aqueous Solution by Activated Carbon Derived from Olive Bagasse and Applicability of Different Adsorption Models. Chemical Engineering Journal 144: 188–196.

Demirbas, E., Kobya, M., Konukman, A.E.S. 2008. Error Analysis of Equilibrium Studies for the Almond Shell Activated Carbon Adsorption of Cr (VI) from Aqueous Solutions. Journal of Hazardous Materials 154: 787–794.

Deng, L., Zhang, Y., Qin, J., Wang, X., Zhu, X. 2009. Biosorption of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Nonliving Gren Algae Cladophora Albida. Minerals Engineering 22: 372–377.

Diaz-Teran, J., Nevskaia, D.M., Lopez-Peinado, A.J., Jerez, A. 2001. Porosity and Adsorption Properties of an Activated Charcoal. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 187(188): 167–175.

Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J., Sanchez-Polo, M. 2007. Waste Materials for Activated Carbon Preparation and Its Use in Aqueous-Phase Treatment: a review. Journal of Environmental Management 85: 833–846.

Doğan, N. 2005. Ağır Metal Gideriminde Tarımsal Atık Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya-Türkiye.

Dönmez, G., Aksu, Z. 2002. Removal of Chromium (VI) from Salina Wastewaters by Dunaliella Species. Process Biochemistry 38: 751–762.

Döngel, B. 1997. Zonguldak Kömürlerinden Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Mühendislik Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak-Türkiye.

Dubey, S.P., Gopal, K. 2007. Adsorption of Chromium (VI) on Low Cost Adsorbents Derived from Agricultural Waste Material: a Comparative Study. Journal of Hazardous Materials 145: 465– 470.

Dwivedi, C.P., Sahu, J.N., Mohanty, C.R., Raj Mohan, B., Meikap, B.C. 2008. Column Performance of Granular Activated Carbon Packed Bed for Pb (II) Removal. Journal of Hazardous Materials 156(1-3): 596– 603.

Ekici, H.S. 2007. Kaysı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonla Sulardan Fosfat ve Bakır (II) giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

El Nemr, A. 2009. Potential of Pomegranate Husk Carbon for Cr(VI) Removal from Wastewater: Kinetic and Isotherm Studies. Journal of Hazardous Materials 161: 132–141.

El-Hendawy, A.N.A. 2005. Surface and Adsorptive Properties of Carbons Prepared from Biomass. Applied Surface Science 252: 287–295.

El-Sikaily, A., El Nemr, A., Khaled, A., Abdelwahab, O. 2007. Removal of Toxic Chromium from Wastewater Using Gren Alga Ulva Lactuca and Its Activated Carbon. Journal of Hazardous Materials 148: 216–228.

El-Sikaily, A., Khaled, A., El Nemr, A., Abdelwahab, O. 2006. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Marine Green Alga Ulva Lactuca. Chemical Ecology 22: 149–157.

Encinar, J.M., Beltran, F.J., Ramiro, A., Gonzalez, J.F. 1998. Pyrolysis/Gasification of Agricultual Residues by Carbon Dioxide in the Presence of Different Additives: Influence of Variables. Fuel Processing Technology 55: 219-233.

Ertugay, N., Bayhan, Y.K. 2008. Biosorption of Cr (VI) from Aqueous Solutions by Biomass of Agaricus Bisporus. Journal of Hazardous Materials 154: 432–439.

Fadali, O.A., Magdy, Y.H., Daifullah, A.A.M., Ebrahiem, E.E., Nassar, M.M. 2004. Removal of Chromium from Tannery Effluents by Adsorption. Journal of Environmental Science and Health Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering 39(2): 465–472.

Fierro, V., Torne-Fernandez, V., Celzard, A. 2007. Methodical Study of the Chemical Activation of Kraft Lignin with KOH and NaOH. Microporous and Mesoporous Materials 101(3): 419–431.

Ganan, J., Gonzalez-Garcia, C.M., Gonzalez, J.F., Sabio, E., Marcias-Garcia, A., Diaz-Diez, M.A. 2004. Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coal Pitches. Applied Surface Science 238 (1-4): 347–354.

Garg, U.K., Kaur, M.P., Garg, V.K., Sud, D. 2007. Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Agricultural Waste Biomass. Journal of Hazardous Materials 140: 60–68.

Garg, U.K., Kaur, M.P., Sud, D., Garg, V.K. 2009. Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Adsorption on Treated Sugarcane Bagasse Using Response Surface Methodological Approach. Desalination 249: 475–479.

George, C.C. 1985. Electroplating Wastewater Pollution Control Technology. Noyes Publications, Park Ridge, pp.30–39.

Genç, N. 2005. Applicability of Agricultural By-Product as Adsorbent in Wastewater Treatment. Journal of Engineering and Natural Sciences 2: 101–115.

Ghosh, P.K. 2009. Hexavalent Chromium [Cr(VI)] Removal by Acid Modified Waste Activated Carbons. Journal ohf Hazardous Materials 171: 116–122.

Guo, J., Lua, A.C. 1999. Textural and Chemical Characteristics of Activated Carbon Prepared from Oil-Palm Stone with H_2SO_4 and KOH Impregnation. Microporous and Mesoporous Materials 32: 111–117.

Guo, J., Lua, A.C. 2000. Effect of Heating Temperature on The Properties of Chars and Activated Carbons from Oil Palm Stones. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 60: 417–425.

Guo, J., Lua, A.C. 2002. Textural and Chemical Characterizations of Adsorbent Prepared from Palm Shell by Potassium Hydroxide Impregnation at Different Stages. Journal of Colloid and Interface Science 254: 227–233.

Guo, J., Lua, A.C. 2003. Surface Functional Groups on Oil-Palm-Shell Adsorbents Prepared by H_3PO_4 and KOH Activation and Their Effects on Adsorptive Capacity. Trans IChemE, Part A 81: 585–590.

Guo, Y., Qi, J., Yang, S., Yu, K., Wang, Z., Xu, H. 2002. Adsorption of Cr(VI) on Micro- and Mesoporous Rice Husk-Based Active Carbon. Materials Chemistry and Physics 78: 132–137.

Gupta, V.K., Rastogi, A., Nayak, A. 2010. Adsorption Studies on the Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution Using a Low Cost Fertilizer Industry Waste Material. Journal of Colloid and Interface Science 342: 135–141.

Gupta, V.K., Rastogi, A. 2009. Biosorption of Hexavalent Chromium by Raw and Acid-Treated Gren Alga Oedogonium Hatei from Aqueous Solutions. Journal of Hazardous Materials 163: 396–402.

Gupta, S., Babu, B.V. 2009. Removal of Toxic Metal Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Sawdust as Adsorbent: Equilibrium, Kinetics and Regeneration Studies. Chemical Engineering Journal 150: 352–365.

Hameed, B.H., Tan, I.A.W., Ahmad, A.L. 2008. Optimization of Basic Dye Removal by Oil Palm Fibre-Based Activated Carbon Using Response Surface Methodology. Journal of Hazardous Materials 158: 324–332.

Hameed, B.H., Tan, I.A.W, Ahmad, A.L. 2009. Preparation of Oil Palm Empty Fruit Bunch-Based Activated Carbon for Removal of 2,4,6-trichlorophenol: Optimization Using Response Surface Methodology. Journal of Hazardous Materials 164: 1316–1324.

Hamadi, N.K., Chen, X.D., Farid, M.M., Lu, M.G.Q. 2001. Adsorption Kinetics for the Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solution by Adsorbents Derived from Used Tyres and Sawdust. Chemical Engineering Journal 84: 95–105.

Haykiri-Acma, H., Yaman, S., Küçükbayrak, S. 2006. Gasification of Biomass Chars in Steam-Nitrogen Mixture. Energy Conversion & Management 47: 1004–1013.

Ho, Y.S., McKay, G. 1999a. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. Process Biochemistry 34: 451–465.

Ho, Y.S., McKay, G. 1999b. A Kinetic Study of Dye Sorption by Biosorbent Waste Product Pith. Resources, Conservation and Recycling 25: 171–193.

Ho, Y.S., McKay, G. 2000. the Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions onto Sphagnum Moss Peat. Water Research 34: 736–742.

Hsu, N.H., Wang, S.L., Liao, Y.H., Huang, T.S., Tzou, Y.M., Huang, Y.M. 2009. Removal of Hexavalent Chromium from Acidic Aqueous Solutions Using Rice Straw-Derived Carbon. Journal of Hazardous Materials 171: 1066–1070.

Hu, C.C., Wang, C.C., Wu, F.C., Tseng, R.L. 2007. Characterization of Pistachio Shell-Derived Carbons Activated by a Combination of KOH and CO_2 for Electric Double-Layer Capacitors. Electrochimica Acta 52: 2498–2505.

Ioannidou, O., Zabaniotou, A. 2007. Agricultural Residues as Precursors for Activated Carbon Production-a review. Renewable & Sustainable Energy Reviews 11: 1966–2005.

Issa, I., Teresa, J. 2000. Comparison of The Surface Feature of Two Wood-based Activated Carbons. Industrial and Engineering Chemistry Research 29: 301–306.

Jain, M., Garg, V.K., Kadirvelu, K. 2009. Chromium (VI) Removal from Aqueous System Using Helianthus Annuus (Sunflower) Stem Waste. Journal of Hazardous Materials 162: 365–372.

Jankowska, H., Swiatkowski, A., Stoeckli, F. 1988. Active Carbon. Simon and Dekker, New York, USA.

Jaramillo, J., Gomez-Serrano, V., Alvarez, P.M. 2009. Enhanced Adsorption of Metal Ions onto Functionalized Garnular Activated Carbon Prepared from Cherry Stones. Journal of Hazardous Materials 161: 670–676.

Jibril, B., Houache, O., Al-Haamari, R., Al-Rashidi, B. 2008. Effects of H_3PO_4 and KOH in Carbonization of Lignocellulosic Material. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 83: 151–156.

Jr., M.H., Ogban, F., Akporhonor, E.E. 2006. Sorption of Chromium (VI) from Aqueous Solution by Cassava (Manihot sculenta CRANZ.) Waste Biomass. Chemistry & Biodiversity 3: 161-173.

Kar, Y., Şen, N. 2008. *Styrax officinalis* L. Bitkisinden Bio-oil Eldesi ve Karakterizasyonu. Mersin Sempozyumu 19-22 Kasım 2008, Bildiriler Kitabı Cilt No: 1, sayfa: 297-306.

Karthikeyan, T., Rajgopal, S., Miranda, L.R. 2005. Chromium (VI) Adsorption from Aqueous Solution by Hevea Brasilinesis Sawdust Activated Carbon. Journal of Hazardous Materials B 124: 192-199.

Karthikeyan, S., Sivakumar, P., Palanisamy, P.N. 2008. Novel Activated Carbons from Agricultural Wastes and their Caharacterization. CODEN ECJHAO E-Journal of Chemistry 5: 409-426.

Kenneth, N.E., Gounaris, V., Hou, W.S. 1992. Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control. Lewis, Chelsea, MI.

Kılıçer, T. 2006. Malatya 1.Organize Sanayi Bölgesi Atık Suyunun Aktif Karbon, Zeolit ve Ozon Kullanılarak Arıtımının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya-Türkiye.

Khambhaty, Y., Mody, K., Basha, S., Jha, B. 2009. Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies on Biosorption of Hexavalent Chromium by Dead Fungal Biomass of Marine Aspergillus Niger. Chemical Engineering Journal 145: 489–495.

Khezami, L., Capart, R. 2005. Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Activated Carbons: Kinetic and Equilibrium Studies. Journal of Hazardous Materials B 123: 223–231.

Kimbrough, D.E., Cohen, Y., Winer, A.M., Creelman, L., Mabuni, C.A. 1999. Critical Assessment of Chromium in the Environment. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 29(1): 1–46.

Kirk-Othmer. 1971. Encyclopedia of Chemical Technology. M. Deccer Inc., New York, 2: 880–920.

Kobya, M. 2004a. Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Adsorption onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies. Bioresource Technology 91: 317–321.

Kobya, 2004b. Adsorption, Kinetic and Equilibrium Studies of Cr(VI) by Hazelnut Shell Activated Carbon. Adsorption Science & Technology 22: 51–64.

Kobya, M., Demirbas, E., Senturk, E., Ince, M. 2005. Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Apricot Stone. Bioresource Technology 96: 1518–1521.

Kowalski, Z. 1994. Treatment of Chromic Tannery Wastes. Journal of Hazardous Material 37: 137–144.

Lach, J., Okoniewska, E., Neczaj, E., Kacprzak, M. 2007. Removal of Cr(III) Cations and Cr(VI) Anions on Activated Carbons Oxidized by CO_2. Desalination 206: 259–269.

Lagergren, S. 1898. About the Theory So-Called Adsorption of Soluble Substances. Kung Sven Veten Hand 24: 1–39.

Levankumar, L., Muthukumaran, V., Gobinath, M.B. 2009. Batch Adsorption and Kinetics of Chromium (VI) Removal from Aqueous Solutions by Ocimum Americanum L. Seed Pods. Journal of Hazardous Materials 161: 709–713.

Li, J., Lin, Q., Zhang, X., Yan, Y. 2009. Kinetic Parameters and Mechanisms of the Batch Biosorpton of Cr(VI) and Cr (III) onto Leersia Hexandra Swartz Biomass. Journal of Colloid and Interface Science 333: 71–77.

Lillo-Rodenas, M.A., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A. 2003. Understanding Chemical Reactions Between Carbons and NaOH and KOH, an Insight into the Chemical Activation Mechanism. Carbon 41: 267-275.

Low, K.S., Lee, C.K., Low, C.H. 2001. Sorption of Chromium (VI) by Spent Grain Under Batch Conditions. Journal of Applied Polymer Science 82: 2128-2134.

Lua, A.C., Yang, T., Guo, J. 2004. Effects of Pyrolysis Conditions on The Properties of Activated Carbons Prepared from Pistachio-nut Shells. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 72: 279–287.

Lua, A.C., Lau, F.Y., Guo, J. 2006. Influence of Pyrolysis Conditions on Pore Development of Oil-Palm-Shell Activated Carbons. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 76: 96–102.

Lu, D., Cao, Q., Cao, X., Luo, F. 2009. Removal of Pb(II) Using the Modified Lawny Grass: Mechanism, Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies. Journal of Hazardous Materials 166: 239–247.

Manju, G.N., Giri, M.C., Anirudhan, T.S. 1999.Hydrotalcite as Adsorbent for the Removal of Chromium (VI) from Aqueous Media: Equilibrium Studies. Indian Journal of Chemical Technology 6: 134–141.

Malkoc, E., Nuhoglu, Y. 2007. Potential of Tea Factory Waste for Chromium (VI) Removal from Aqueous Solutions: Thermodynamic and Kinetic Studies. Separation and Purification Technology 54: 291–298.

Marin, M.O, Fernandez, J.A., Lazaro, M.J., Gonzalez, C.F., Garcia, A.M., Serrano, V.G., Stoeckli, F., Centeno, T.A. 2009. Cherry Stones as Precursor of Activated Carbons for Supercapacitors. Materials Chemistry and Physics 114: 323–327.

Marin, O.M., Fernandez, G.C., Marcias, G.A., Gomez, S.V. 2006a. Preparation of Activated Carbon from Cherry Stones by Chemical Activation with $ZnCI_2$. Applied Surface Science 252: 5967–5971.

Marin, O.M., Fernandez, G.C., Marcias, G.A., Gomez, S.V. 2006b. Preparation of Activated Carbons from Cherry Stones by Activation with Potassium Hydroxide. Applied Surface Science 252: 5980–5983.

Mc Dougall, G.J., Handcock, R.D. 1980. Activated Carbons and Gold-A Literature Survey. Minerals Sicience and Engineering 2 (12): 85-99.

Meena, A.K., Mishra, G.K., Rai, P.K., Rajagopal, C., Nagar, P.N. 2005. Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Carbon Aerogel as an Adsorbent. Journal of Hazardous Materials 122: 161–170.

Meena, A.K., Kadirvelu, K., Mishraa, G.K., Rajagopal, C., Nagar, P.N. 2008. Adsorption of Pb(II) and Cd(II) Metal Ions from Aqueous Solutions by Mustard Husk. Journal of Hazadous Materials 150: 619–625.

Mohan, D., Jr., C.U.P., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gomez-Serrano, V., Gong, H. 2007. Sorption of Arsenic, Cadmium, and Lead by Chars Produced from Fast Pyrolysis of Wood and Bark During Bio-oil Production. Journal of Colloid and Interface Science 310: 57–73.

Mohan, D., Jr., C.U.P. 2006. Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium from Water. Journal of Hazardous Materials B 137: 762–811.

Mohan, K.P., Singh, K.P., Sing, V.K. 2005. Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution Using Low-Cost Activated Carbons Derived from Ağricultural Waste Materials and Activated Carbon Fabric Cloth. Industrial & Engineering Chemistry Reserach 44: 1027–1042.

Mohan, D., Singh, K.P. 2005. Granular Activated Carbon, in: J. Lehr, J. Keeley, J. Lehr (Eds.), Water Encyclopedia: Domestic, Municipal, and Industrial Water Supply and Waste Disposal, Wiley/Interscience, New York.

Mohan, D., Singh, K.P., Singh, V.K. 2006. Trivalent Chromium Removal from Wastewater Using Low Cost Activated Carbon Derived From Agricultural Waste Material and Activated Carbon Fabric Cloth. Journal of Hazardous Materials 135: 280–295.

Mohanty, K., Das, D., Biswas, M.N. 2006a. Preparation and Characterization of Activated Carbons from Sterculia Alata Nutshell by Chemical Activation with Zinc Chloride to Remove Phenol from Wastewater. Adsorption 12: 119–132.

Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B.C., Biswas, M.N. 2006b. Biosorption of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Eichhornia crassipes. Chemical Engineering Journal 117: 71–77.

Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B.C., Biswas, M.N. 2005. Removal of Chromium (VI) from Dilute Aqueous Solutions by Activated Carbon Developed from Terminalia Arjuna Nuts Activated with Zinc Chloride. Chemical Engineering Science 60: 3049–3059.

Mohd Din, A.T., Hameed, B.H., Ahmad, A.L. 2009. Batch Adsorption of Phenol onto Physiochemical-activated Coconut Shell. Journal of Hazardous Materials 161: 1522–1529.

Mor, S., Ravindra, K., Bishnoi, N.R. 2007. Adsorption of Chromium from Aqueous Solution by Activated Alumina and Activated Charcoal. Bioresource Technology 98: 954–957.

Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F., Lopez-Ramon, M.V., Alvarez-Merino, M.A. 2001. Chemical and physical Activation of Olive-Mill Waste Water to Produce Activated Carbons. Carbon 39: 1415–1420.

Murat, S. 2007. Aktif Karbon İle Sulu Çözeltilerden Nikel Gideriminde Kolon Çalışmaları. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul-Türkiye.

Nasser, A., El-Hendawy, A. 2005. Surface and Adsorptive Properties of Carbons Prepared from Biomass. Applied Surface Science 252: 287–295.

Nasser, A., El-Hendawy, A. 2009. an Insight Into the KOH Activation Mechanism Through the Production of Microporous Activated Carbon for the Removal of Pb^{+2} cations. Applied Surface Science 255: 3723–3730.

Natale, F.D., Lancia, A., Molino, A., Musmarra, D. 2007. Removal of Chromium Ions from Aqueous Solutions by Adsorption on Activated Carbon and Char. Journal of Hazardous Materials 145: 381–390.

Namasivayam, C., Yamuna, R.T. 1995. Adsorption of Chromium (VI) by a Low Cost Adsorbent: Biogas Residual Slurry. Chemosphere 30: 561–578.

Nriagu, J.O., Pacyna, J.M. 1988. Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air, Water and Soils by Trace Metals. Nature 333: 134–139.

Oguz, E. 2005. Adsorption Characteristics and the kinetics of the Cr(VI) on the Thuja Oriantalis. Colloids and Surfaces A 252: 121–128.

Okuda, T., Sugano, I., Tsuji, T. 1975. Removal of Heavy Metals from Wastewater by Ferrite Co-Precipitation. Filtration and Separation 12: 475–476.

Ouki, S.K., Neufeld, R.D. 1997. Use of Activated Carbon for the Recovery of Chromium from Industrial Wastewaters. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 70: 3–8.

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

Özer, A., Özer, D. 2004. the Adsorption of Copper (II) Ions on to Dehydrated Wheatbran (DWB): Determination of the Equilibrium and Thermodynamic Parameters. Process Biochemistry 39(12): 2183–2191.

Park, D., Yun, Y.S., Park, J.M. 2005. Studies on Hexavalent Chromium Biosorption by Chemically-treated Biomass of Ecklonia sp. Chemosphere 60: 1356–1364.

Pearce, C.I., Lioyd, J.R., Guthrie, J.T. 2003. the Removal of Color from Textile Wastewater Using Whole Bacterial Cells: a Review. Dyes Pigments 58: 179–196.

Pehlivan, E., Ersöz, M., Yıldız, S., Duncan, H.J. 1994. Sorption of Heavy Matal Ions on New Metal-Ligand Complexes Chemically Derived from Lycopodium Clavatum. Separation Science and Technology 29(13): 1757–1768.

Pehlivan, E., Altun, T. 2008. Biosorption of Chromium(VI) Ion from Aqueous Solutions Using Walnut, Hazelnut and Almond Shell. Journal of Hazardous Materials 155: 378–384.

Periasamy, K., Srinivasan, K., Muruganan, P.R. 1991. Studies on Chromium (VI) Removal by Activated Ground Nut Husk Carbon. Indian Journal of Environmental Health 33: 433–439.

Pollard, S.J.T., Fowler, G.D., Sollars, C.J., Perry, R. 1992. Low Cost Adsorbents for Waste and Wastewater Treatment: a Review. Science of the Total Environment 116: 31–52.

Prakashan, R.S., Merrie, J.S., Sheela, R., Saswathi, N., Ramakrishna, S.V. 1999. Biosorption of Chromium (VI) BY Free and Immobilized Rhizopus Arrhizus. Environmental Pollution 104: 421–427.

Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J. 2000. Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions, in: L.R. Radovic (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon, vol. 27, Marcel Dekker, Inc., New York.

Robau-Sanchez, A., Aguilar-Elguezabal, A., Aguilar-Pliego, J. 2005. Chemical Activation of Quercus Agrifolia Char Using KOH: Evidence of Cyanide Presence. Microporous and Mesoporous Materials 85: 331–339.

Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. 1992. Textural and Chemical Characterization of Microporous Carbons. Carbon 30: 1111–1118.

Sahu, J.N., Agarwal, S., Meikap, B.C., Biswas, M.N. 2009. Performance of a Modified Multi-Stage Bubble Column Reactor for Lead (II) and Biological Oxygen Demand Removal from Wastewater Using Activated Rice Husk. Journal of Hazadous Materials 161(1): 317–324.

Samadi, M.T., Rahman, A.R., Zarrabi, M., Shahabi, E., Sameei, F. 2009. Adsorption of Chromium (VI) from Aqueous Solution by Sugar Beet Bagasse-Based Activated Charcoal. Environmental Technology 30(10): 1023–1029.

Sanıgök, Ü. 1987. Anorganik Endüstriyel Kimya. 1. Baskı, pp. 621., İstanbul Üniversitesi Rektörlüğü, Basımevi ve Film Merkezi Müdürlüğü, İstanbul.

Sarin, V., Pant, K.K. 2006. Removal of Chromium from Industrial Waste by Using Eucalyptus Bark. Bioresource Technology 97(1): 15–20.

Sari, A., Tuzen, M. 2008. Biosorption of Total Chromium from Aqueous Solutionby Red Algae (Ceramium virgatum): Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. Journal of Hazardous Materials 160: 349–355.

Savova, D., Apak, E., Ekinci, E., Yardim, F., Petrova, N., Budinova, T., Razvigorova, M., Minkova, V. 2001. Biomass Conversion to Carbon Adsorbents and Gas. Biomass & Bioenergy 21: 133–142.

Selvi, K., Pattabhi, S., Kadirvelu, K. 2001. Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Carbon. Bioresource Technology 80: 87–89.

Sharma, D.C., Forster, C.F. 1996. Removal of Hexavalent Chroium from Aqueous Solutions by Granular Activated Carbon. Water SA 22: 153–160.

Sharma, D.C., Forster, C.F. 1994. a Preliminary Examination into the Adsorption of Hexavalent Chromium Using Low-Cost Adsorbents. Bioresource Technology 47: 257–264.

Shi, T., Wang, Z., Liu, Y., Jia, S., Changming, D. 2009. Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions by D301, D314 ve D354 Anion-Exchange Resins. Journal of Hazardous Materials 161: 900–906.

Singh, C.K., Sahu, J.N., Mahalik, K.K., Mohanty, C.R., Raj Mohan, B., Meikap, B.C. 2008. Studies on the Removal of Pb(II) from Wastewater by Activated Carbon Developed from Tamarind Wood Activated with Sulphuric Acid. Journal of Hazardous Materials 153: 221–228.

Sigword, E.A., Smith, S.B. 1972. Adsorption of Inorganic Compounds by Activated Carbon. Journal AWWA, 386–391.

Soleimani, M., Kaghazchi, T. 2007. Agricultural Waste Conversion to Activated Carbon by Chemical Activation with Phosphoric Acid. Chemical Engineering & Technology 30(5): 649–654.

Srividya, K., Mohanty, K. 2009. Biosorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions by Caltla Catla Scales: Equilibrium and Kinetics Studies. Chemical Engineering Journal 155: 666–673.

Srivastava, S.K., Gupta, V.K., Mohan, D. 1997. Design Parameters for Fixed Bed Reactors of Activated Carbon Developed from Fertilizer Waste for the Removal of Some Heavy Metal Ions. Waste Management 17(8): 517–522.

Stavropoulos, G.G., Zabaniotou, A.A. 2005. Production and Characterization of Activated Carbons from Olive-Seed Waste Residue. Microporous and Mesoporous Materials 82: 79–85.

Stavropoulos, G.G. 2005. Precursor Materials Suitability for Super Activated Carbons Production. Fuel Processing Technology 86: 1165–1173.

Stumm, W., Morgan, J.J. 1996. Aquatic Chemistry, 3rd ed., Wiley & Sons.

Sudha, B.R, Abraham, T.E. 2001. Biosorption of Cr(VI) from Aqueous Solution by Rhizopus Nigricans. Bioresource Technology 79: 73–81.

Sütcü, H., Demiral, H. 2009. Production of Granular Activated Carbons from Loquat Stones by Chemical Activation. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 84: 47–52.

Şahan, A. 2007. Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana-Türkiye.

Şentorun-Shalaby, Ç., Uçak-Astarlıoğlu, M.G., Artok, L., Sarıcı, Ç. 2006. Preparation and Characterization of Activated Carbons by One-Step Steam Pyrolysis/Activation from Apricot Stones. Microporous and Mesoporous Materials 88: 126-134.

Şeker, A.F. 2007. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyarmaddelerin Aktif Karbon İle Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze-Türkiye.

Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H. 2008a. Optimization of Preparation Conditions for Activated Carbons from Coconut Husk Using Response Surface Methodology. Chemical Engineering Journal 137: 462–470.

Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H. 2008b. Preparation of Activated Carbon from Coconut Husk: Optimization Study on Removal of 2,4,6-triklorofenol Using Response Surface Methodology. Journal of Hazardous Materials 153: 709–717.

Tay, T., Ucar, S., Karagöz, S. 2009. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Waste Biomass. Journal of Hazardous Materials 165: 481–485.

Teran, J.D., Nevskaia, D.M., Peinado, A.J.L., Jerez, A. 2001. Porosity and Adsorption Properties of an Activated Charcoal. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 187–188: 167–175.

Tiravanti, G., Petrluzzelli, D., Passino, R. 1997. Pretreatment of Tannery Wastewaters by an Ion Exchange Process for Cr(III) Removal and Recovery. Water Science & Technology 36: 197–207.

Tsai, W.T., Chang, C.Y., Wang, S.Y., Chang, C.F., Chien, S.F., Sun, H.F. 2001. Preparation of Activated Carbons from Corn Cob Catalyzed by Potassium Salts and Subsequent Gasification with CO_2. Bioresource Technology 78: 203–208.

Tsai, W.T., Chang, C.Y., Lee, S.L. 1997. Preparation and Characterization of Activated Carbons from Corn Cob. Carbon 35: 1198–1200.

Tseng, R.L., Tseng, S.K. 2006. Characterization and Use of High Surface Area Activated Carbons Prepared from Cane Pith for Liquid-Phase Adsorption. Journal of Hazardous Materials B 136: 671–680.

Tseng, R.L., Tseng, S.K. 2005. Pore Structure and Adsorption Performance of the KOH-Activated Carbons Prepared from Corncob. Journal of Colloid and Interface Science 287: 428–437.

Tseng, R.L., Tseng, S.K., Wu, F.C., Hu, C.C., Wang, C.C. 2008. Effects of Micropore Development on the Physicochemical properties of KOH-Activated Carbons. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers 39: 37–47.

Tseng, R.L. 2007. Physical and Chemical Properties and Adsorption Type of Activated Carbon Prepared from Plum Kernels by NaOH Activation. Journal of Hazardous Materials 147: 1020–1027.

Ucun, H., Bayhan, Y.K., Kaya, Y. 2008. Kinetic and Thermodynamic Studies of the Biosorption of Cr (VI) by Pinus Sylvestris Linn. Journal of Hazardous Materials 153: 52–59.

Uğurlu, M., Gürses, A., Doğar, Ç. 2007. Adsorption Studies on the Treatment of Textile Dyeing Effluent by Activated Carbon Prepared from Olive Stone by $ZnCI_2$ Activation. Coloration Technology 123: 106–114.

Uzun, I. 2008. Kavak Ağacı Atıklarından Aktif Karbon Üretimi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans, Eskişehir-Türkiye.

Ünlü, N. 2004. Bazı Toksik Metallerin Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopollenin Üzerine Adsorpsiyonu Ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya-Türkiye.

Valix, M., Cheung, W.H., Zhang, K. 2006. Role of Heteroatoms in Activated Carbon for Removal of Hexavalent Chromium from Wastewaters. Journal of Hazardous Materials B 135: 395–405.

Vural, N. 2007. Paulownia Ağacı Odunundan $ZnCI_2$ Aktivasyonu ile Aktifleştirilmiş Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir-Türkiye.

Wang, X.S., Tang, Y.P., Tao, S.R. 2009a. Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Study on Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Low-Cost Adsorbent Alligator Weed. Chemical Engineering Journal 148: 217–225.

Wang, X.S., Li, Z.Z., Tao, S.R. 2009b. Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solution Using Walnut Hull. Journal of Environmental Management 90: 721–729.

Wang, X.S., Qin, Y. 2005. Equilibrium Sorption Isotherms for of Cu^{+2} on Rice Bran. Process Biochemistry 40: 677–680.

Weber, W.J., Morris, J.C. 1963. Preliminary Appraisal of Advanced Waste Treatment Processes. Proceedings International Conference Advances in Water Pollution Research 2: 231–241.

Wu, F.C., Tseng, R.L., Hu, C.C., Wang, C.C. 2006. the Capacitive Characteristics of Activated Carbons-Comparisons of the Activation Methods on the Pore Structure and Effects of the Pore Structure and Electrolyte on the Capacitive Performance. Journal of Power Sources 159: 1532–1542.

Wu, F.C., Tseng, R.L. 2006. Preparation of Highly Porous Carbon from Fir Wood by KOH Etching and CO_2 Gasification for Adsorption of Dyes and Phenols from Water. Journal of Colloid and Interface Science 294: 21–30.

Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S. 2005a. Comparisons of Porous and Adsorption Properties of Carbons Activated by Steam and KOH. Journal of Colloid and Interface Science 283: 49–56.

Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S. 2005b. Preparation of Highly Microporous Carbons from Fir Wood by KOH Activation for Adsorption of Dyes and Phenols from Water. Separation and Purification Technology 47: 10–19.

Wu, F.C., Tseng, R.L., Hu, C.C. 2005c. Comparisons of Pore Properties and Adsorption Performance of KOH-Activated and Steam-Activated Carbons. Microporous and Mesoporous Materials 80: 95–106.

Yılmaz, O. 2005. Deri Sanayii Katı Atıklarından Aktif Karbon Üretilebilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir-Türkiye.

Yorgun, S., Vural, N., Demiral, H. 2009. Preparation of High-Surface Area Activated Carbons from Paulownia Wood by $ZnCI_2$ Activation. Microporous and Mesoporous Materials 122: 189–194.

Yang, R.T. 2003. Adsorbents: Fundamentals and Applications.Wiley-Interscience, a John Wiley & Sons, Inc., Publication, pp. 411.

Zabaniotou, A., Stavopoulos, G., Skoulou, V. 2008. Activated Carbon from Olive Kernels in a Two-Stage Process: Industrial Improvement. Bioresource Technology 99: 320–326.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Erzurum'da doğan Hatice KAR, ilköğretimini Palandöken İlkokulunda, orta ve lise öğrenimini Erzurum Nene Hatun Kız Lisesinde tamamladı. 1995 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliğini kazanarak 1999 yılında mezun oldu. 1999–2000 yılında Konya Şifa Kimya Fabrikasında 6 ay süre ile Laboratuarda Kalite Kontrol Sorumlusu olarak çalıştı. 2000–2010 yılları arasında Renal İlaç Kimya Sağlık Ürünleri San. ve Paz. Ltd. Şti.'nde Mesul Müdür olarak görev yaptı. Evli ve bir kız çocuğu annesidir.