



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İĞDE ÇEKİRDEĞİ VE KAYIN AĞACINDAN ÜRETİLEN AKTİF KARBONUN AĞIR METAL VE BOYARMADDE GİDERİMİNDE KULLANILMASI

Orhan BAYTAR

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos 2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

DOKTORA TEZİ

İĞDE ÇEKİRDEĞİ VE KAYIN AĞACINDAN ÜRETİLEN AKTİF KARBONUN AĞIR METAL VE BOYARMADDE GİDERİMİNDE KULLANILMASI

Orhan BAYTAR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. A. Abdullah CEYHAN

2015, 288 Sayfa

Jüri
Yrd.Doç. Dr. A. Abdullah CEYHAN
Prof. Dr. Ömer ŞAHİN
Prof. Dr. Handan KAMIŞ
Prof. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU
Doç. Dr. Halil DEMİR

Doktora tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalar iki basamakta gerçekleştirilmiştir. Birinci basamakta öğtülmüş iğde çekirdeği ve kayın ağacı talaşından $ZnCI_2$, H_3PO_4, H_2SO_4, Na_2CO_3 ve KOH aktifleştiricileri kullanılarak azot gazı varlığında kimyasal aktivasyon yöntemi ve CO_2 ile su buharı gaz karışımı varlığında fiziksel aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretim şartları belirlenmiştir. Kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon hazırlanmasında; aktifleştirici/hammadde oranı, aktifleştirici emdirilme süresi, aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresi parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Fiziksel aktivasyon yöntemiyle aktif karbon hazırlanırken aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresi parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonların iyon sayıları belirlenerek yüksek iyot sayısına sahip aktif karbonların kararkterizasyonu; yüzey alanı (BET), FT-IR ve SEM cihazlarıyla gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen yüksek iyot sayısına sahip aktif aktif karbonların BET yüzey alanı belirlenmiş ve yüksek yüzey alanına sahip olanlar, kimyasal emdirilmiş ama aktifleştirilmemiş numune ve hammaddenin yüzey morfolojisi SEM analizi ile gerçekleştirilmiştir. Yüksek yüzey alanına sahip olan aktif karbon, kimyasal emdirilmiş ama aktifleştirilmemiş numunelerin, hammadde ve adsorpsiyondan sonraki aktif karbonların kimyasal yapısı FT-IR cihazı yardım ile belirlenmiştir. İğde çekirdeğinden $ZnCI_2$ ve H_3PO_4 aktifleştiricileri ile elde edilen aktif karbonların kodlanlanması sırasıyla İÇAC ve İFAC iken kayın ağacından $ZnCI_2$ ve H_3PO_4 aktifleştiricisi ile elde edilen aktif karbonlar sırasıyla KÇAC ve KFAC olarak kodlanmaştır. Çalışmanın ikinci basamağında ise yüksek yüzey alanlarına sahip İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar seçilerek metilen mavisi ve malahit yeşili boyarmaddeleri ve kurşun(II) ve krom(VI) ağır metallerinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Boyarmadde ve ağır metal adsorpsiyonunda zaman, çözelti başlangıç derişimi, çözelti başlangıç pH'ı, aktif karbon miktarı ve çözelti ortamı sıcaklığı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir, Freundlich, Temkin, D-R izotermlerine uygulanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve partikül içi difüzyon modelleri incelenmiştir. Adsorpsiyon termodinamik parametreleri belirlenmiştir. İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak ağır metal ve boyarmadde adsorpsiyonun deney tasarımı gerçekleştirilmiştir. Deney tasarımı Design Expert bilgisayar programının Yüzey Yanıt Yöntemi bünyesinde yer alan Box-Behnken tasarım modeli kullanılarak yapılmıştır. Deney tasarımında; çözelti başlangıç derişimi, çözelti ortamı sıcaklığı ve zaman parametrelerinin ikili değerlerinin adsorpsiyon kapasitesine olan etkileri incelenmiştir. Yüzey Yanıt Yöntemi Box-Behnken tasarım modeli ile her bir ağır metal ve boyarmadde için ANOVA tablosu oluşturularak seçilen parametrelerin adsorpsiyon kapasitesine tekli ve ikili etkileri belirlenmiştir. Deney

tasarım metodu ile seçilen parametrelerin boyarmadde ve ağır metal adsorsiyon kapasitesine olan etkileri 3 boyutlu grafikleri çizilerek incelenmiştir. Box-Behnken tasarım modeliyle hem ağır metal hem de boyarmadde için regresyon işlemi yapılmış ve regresyon eşitlikleri türetilmiştir. Regresyon eşitliği ile tahmin edilen adsorpsiyon kapasitesi sonuçları ile deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi sonuçların birbirine çok yakın olduğu tespit edilmiştir. Box-Behnken tasarım modeliyle seçilen parametrelerin değerleri için optimizasyon işlemi de yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, aktif karbon, deney tasarımı, iğde çekirdeği, kayın ağacı,

ABSTRACT

Ph.D THESIS

EVALUATION OF ACTIVATED CARBON OBTANİNED FROM BEECH TREE AND ELAEAGNUS ANGSTFALIA WASTES FOR THE REMOVAL OF HEAVY METALS AND DYES

Orhan BAYTAR

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Yrd. Doç. Dr. A. Abdullah CEYHAN

2015, 288 Pages

Jury
Yrd.Doç. Dr. A. Abdullah CEYHAN
Prof. Dr. Ömer ŞAHİN
Prof. Dr. Handan KAMIŞ
Prof. Dr. Yunus ÇENGELOĞLU
Doç. Dr. Halil DEMİR

The experimental studies were performed in two steps within the scope of the thesis. In the first step, the conditions for the production of activated carbon were determined from elaeagnus angustifalia seed and beech tree by using chemical activation method in the presence of nitrogen with $ZnCI_2$, H_3PO_4, $H2SO_4$, Na_2CO_3 and KOH activators and by using physical activation method in the presence of CO_2 and aqueous vapor. The effects of parameters such as chemical agent/raw material ratio, chemical impregnation time, activation temperature and activation time investigated for the production of activated carbon by chemical activation method. While producing activated carbon by physical activation method, the effects of activation temperature and activation time parameters were investigated. The number of iodine was determined for the activated carbons obtained and the characterization of activated carbons having high iodine numbers was carried out by surface are (BET), FT-IR and SEM instruments. BET surface areas of synthesized activated carbons with high iodine number were determined and surface morphology of ones with large surface area as well as chemically impregrated but non-activated samples and raw materials was performed by SEM analysis. The chemical structures of activated carbons with large surface area, the samples which are impregnated chemically but non-activated, raw materials and activated carbons after adsorption were determined by means of FT-IR. While the activated carbons obtained from elaeagnus angustifalia seeds by activating ZnCI2 and H3PO4 were named as İÇAC and İFAC, respectively, those obtained from beech tree by activating ZnCI2 and H3PO4 were named as KÇAC and KFAC, respectively. The activated carbons which have higher surface areas coded by İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 and KFAC88 were selected and used in the adsorption of coloring agents such as methylene blue and malachite green and heavy metals such as lead (II) and chromium(VI). The effects of parameters such as initial concentration and pH of solution, the amount of adsorbent and the medium temperature were examined for the adsorption of coloring agents and heavy metals. The equilibrium data for adsorption were applied to Langmuir, Freundlich, Temkin and D-R isotherm. It is aimed to investigate the kinetics of adsorption by using pseudo first order and pseudo-second order kinetic models, Elovich and inner particle diffusion models. The thermodynamic parameters of adsorption were determined. The experimental design for the adsorption process of coloring agents and heavy metals was conducted in Design Expert software by using activated carbons coded by İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 and KFAC88. Box-Behnken design model was used as response surface. The effects

of the pairwise interactions among parameters such as initial concentration of solution, temperature and time on adsorption capacity were studied in the experimental design of the coloring agents and heavy metals. Box-Behnken response surface methodology was used and the single and pair effects of selected parameters on adsorption capacity were determined in the table of ANOVA. These effects were shown on the graphs in three dimensions. The regression equations were obtained for coloring agents and heavy metals. It was determined that the adsorption capacity results estimated via regresition equations were very close to adsorpsition capacity results which were obtainated experimentally. The parameter optimization process was conducted for the values of selected parameters in Box-Behnken design.

Keywords: *Elaeagnus angustifolia* seeds, beech tree, activated carbon, adsorption, design of experiments

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bilgi, deneyim ve desteğini benden esirgemeyen, değerli görüş ve düşünceleri ile yol gösteren, saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Ömer Şahin ve Yrd. Doç. Dr. A. Abdullah Ceyhan'a sabır ve anlayışlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmamın farklı aşamalarında ilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Handan Kamış ve Prof. Dr. Yunus Çengeloğlu'na teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımda bana destek olan ve yardımlarını benden esirgemeyen kıymetli arkadaşlarım Arş. Gör. Emre Özbay, Arş. Gör. Mehmet Gürsoy, Arş. Gör. Çisem Kırbıyık ve Arş. Gör. Farabi Temel'e ve Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü çalışanlarına, teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımda laboratuvarlarını kullandığım Doç. Dr. Mustafa Karaman ve Doç. Dr. Özcan Köysüren hocalarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın analizlerinin yapılmasında benden yardımlarını esirgemeyen hocalarım Doç. Dr. Abdülhadi Erdal Özdeniz ve Yrd. Doç. Dr. Ali Aras'a teşekkür ederim.

Doktora çalışmam boyunca sürekli desteğini aldığım dayım Yrd. Doç. Dr. Nasrettin Genli'ye ve Yrd. Doç. Dr. M. Emin Baysal'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında ilgi ve destekleriyle her zaman yanımda olan yüksek lisans öğrencileri arkadaşlarım Binnaz Akdeniz ve Safiye Bağcı'ya teşekkür ederim.

Doktora eğitimi süresince sürekli desteğini gördüğüm eşim Hacire Baytar'a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Orhan BAYTAR
KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **vi**

ÖNSÖZ ..... **viii**

İÇİNDEKİLER ..... **ix**

1. GİRİŞ ve AMAÇ **1**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **3**

2.1. Aktif Karbon **3**

2.1.1. Aktif karbonun tarihsel geçmişi 3

2.1.2. Aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri 4

2.1.3. Aktif karbon hazırlanması 6

2.1.3.1. Fiziksel aktivasyon 7

2.1.3.2. Kimyasal aktivasyon 7

2.1.4. Aktif karbonun sınıflandırılması 8

2.1.4.1. Toz aktif karbon 8

2.1.4.2. Granül aktif karbon 8

2.1.4.3. Pelet aktif karbon 8

2.1.4.4. Metal immobilize edilmiş aktif karbon 9

2.2. Adsorpsiyon **9**

2.2.1. Adsorpsiyon çeşitleri 10

2.2.2. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler 11

2.2.2.1. Adsorbent 11

2.2.2.2. Adsorbat 11

2.2.2.3. Sıcaklık 11

2.2.2.4. pH 11

2.2.3. Adsorpsiyon izotermleri 12

2.2.4. Adsorpsiyon izoterm modelleri 14

2.2.4.1. Langmuir izoterm modeli 14

2.2.4.2. Freundlich izoterm modeli 15

2.2.4.3. Temkin izoterm modeli 15

2.2.4.4. BET izoterm modeli 16

2.2.4.5. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli 16

2.2.5. Adsorpsiyon kinetiği 16

2.2.5.1. Yalancı birinci derece kinetik model 17

2.2.5.2. Yalancı ikinci derece kinetik model 17
2.2.5.3. Elovich kinetik modeli 18
2.2.5.4. Partikül içi difüzyon modeli 18
2.2.6. Adsorpsiyon termodinamiği 19
2.3. Deney Tasarımı 19
2.4. Literatür özeti 20
3. MATERYAL VE YÖNTEM 35
3.1. MATERYAL 35
3.1.1. Kimyasallar 35
3.1.2. Cihazlar 36
3.2. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler 36
3.2.1. Kayın ağacı 36
3.2.2. *Elaeagnus angustifolia l.* (İğde) bitkisi 37
3.3. Adsorpsiyon İşleminde Kullanılan Ağır Metaller ve Boyarmaddeler 37
3.3.1. Krom(VI) 37
3.3.2. Kurşun 38
3.3.3. Metilen mavisi 39
3.3.4. Malahit yeşili 39
3.4. Yöntem 40
3.4.1. Aktif karbon üretimi 40
3.4.1.1. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretimi 41
3.4.1.2. Kayın ağacı talaşından kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretimi 41
3.4.1.3. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi. 42
3.4.1.4. Kayın ağacı talaşından fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi 42
3.4.2. Aktif karbon karakterizasyonu 43
3.4.2.1. İyot sayısı 43
3.4.2.2. BET yüzey alanı ve gözenek boyutu 43
3.4.2.3. FT-IR analizi 44
3.4.2.4. SEM(Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi 44
3.4.3. Adsorpsiyon Çalışmaları 44
3.4.3.1. Adsorpsiyonun deney tasarımı ile modellenmesi 45
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 47
4.1. Aktif Karbon Üretimi 47
4.1.1. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi 47

4.1.1.1. Kimyasal emdirilme oranının ($ZnCl_2$/hammadde) etkisi 49
4.1.1.2. Kimyasal emdirilme süresinin etkisi 50
4.1.1.3. Aktivasyon sıcaklığının etkisi 50
4.1.1.4. Aktivasyon süresinin etkisi 51
4.1.1.5. BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı analizi 52
4.1.1.6. SEM analizi 55
4.1.1.7. FT-IR ölçümleri 58
4.1.2. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_3PO_4 aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi .66
4.1.2.1. Kimyasal emdirilme oranının (H_3PO_4/hammadde) etkisi 68
4.1.2.2. Kimyasal emdirilme süresinin etkisi 69
4.1.2.3. Aktivasyon sıcaklığının etkisi 69
4.1.2.4. Aktivasyon süresinin etkisi 70
4.1.2.5. BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı analizi 70
4.1.2.6. SEM analizi 73
4.1.2.7. FT-IR analizleri 75
4.1.3.Öğütülmüş iğde Çekirdeğinden Na_2CO_3 aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi..78
4.1.3.1. Kimyasal emdirilme oranının (Na_2CO_3/hammadde) etkisi 80
4.1.3.2. Kimyasal emdirilme süresinin etkisi 80
4.1.3.3. Aktivasyon sıcaklığının etkisi 80
4.1.3.4. Aktivasyon süresinin etkisi 81
4.1.4. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden KOH aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi 82
4.1.4.1. Kimyasal emdirilme oranının (KOH/hammadde) etkisi 84
4.1.4.2. Kimyasal emdirilme süresinin etkisi 85
4.1.4.3. Aktivasyon sıcaklığının etkisi 85
4.1.4.4. Aktivasyon süresinin etkisi 86
4.1.4.5. BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı analizi 86
4.1.5. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_2SO_4 aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi..87
4.1.5.1. Kimyasal emdirilme oranının (H_2SO_4/hammadde) etkisi 89
4.1.5.2. Kimyasal emdirilme süresinin etkisi 90
4.1.5.3. Aktivasyon Sıcaklığının Etkisi 90
4.1.5.4. Aktivasyon süresinin etkisi 90
4.1.6. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi 92
4.1.7. Kayın ağacı talaşından $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi 94
4.1.7.1. Kimyasal emdirilme oranının ($ZnCl_2$ /hammadde) etkisi 96
4.1.7.2. Kimyasal emdirilme süresinin etkisi 97
4.1.7.3. Aktivasyon sıcaklığının etkisi 97
4.1.7.4. Aktivasyon süresinin etkisi 97

4.1.7.5. BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı analizi 98
4.1.7.6. SEM analizleri 100
4.1.7.7. FT-IR analizleri 100
4.1.8. Kayın ağacı talaşından H_3PO_4 aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi 105
4.1.8.1. Kimyasal emdirilme oranının (H_3PO_4 /hammadde) etkisi 107
4.1.8.2. Kimyasal emdirilme süresinin etkisi 108
4.1.8.3. Aktivasyon sıcaklığının etkisi 108
4.1.8.4. Aktivasyon süresinin etkisi 108
4.1.8.5. BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı analizi 109
4.1.8.6. SEM analizleri 112
4.1.8.7. FT-IR analizleri 112
4.1.9. Kayın ağacı talaşından Na_2CO_3 aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi 117
4.1.9.1. Kimyasal emdirilme oranının (Na_2CO_3 /hammadde) etkisi 119
4.1.9.2. Kimyasal emdirilme süresinin etkisi 119
4.1.9.3. Aktivasyon sıcaklığının etkisi 119
4.1.9.4. Aktivasyon süresinin etkisi 120
4.1.10. Kayın ağacı talaşından KOH aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi 121
4.1.10.1. Kimyasal emdirilme oranının (KOH/hammadde) etkisi 123
4.1.10.2. Kimyasal emdirilme süresinin etkisi 124
4.1.10.3. Aktivasyon sıcaklığının etkisi 124
4.1.10.4. Aktivasyon süresinin etkisi 125
4.1.10.5. BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı analizi 125
4.1.11. Kayın ağacı talaşından H_2SO_4 aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi 126
4.1.11.1. Kimyasal emdirilme oranının (H_2SO_4/hammadde) etkisi 128
4.1.11.2. Kimyasal emdirilme süresinin etkisi 129
4.1.11.3. Aktivasyon sıcaklığının etkisi 129
4.1.11.4. Aktivasyon süresinin etkisi 129
4.2. Adsorpsiyon 131
4.2.1. Metilen mavisi adsorpsiyonu 131
4.2.1.1. Çözelti pH'ının MM adsorpsiyonuna etkisi 131
4.2.1.2. Başlangıç derişiminin MM adsorpsiyonuna etkisi 135
4.2.1.3. Aktif karbon miktarının MM adsorpsiyonuna etkisi 138
4.2.1.4. Çözelti sıcaklığının MM adsorpsiyona etkisi 140
4.2.1.5. MM Adsorpsiyon kinetik modelinin belirlenmesi 142
4.2.1.6. MM adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon izotermleri 150
4.2.1.7. MM adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi 158
4.2.1.8. MM adsorpsiyonunun (YYY) ile modellenmesi 160
4.2.2. Malahit yeşili adsorpsiyonu 166

4.2.2.1. Çözelti pH'ının MY adsorpsiyonuna etkisi 166
4.2.2.2. Başlangıç derişiminin MY adsorpsiyonuna etkisi 168
4.2.2.3. Aktif karbon miktarının MY adsorpsiyonuna etkisi 172
4.2.2.4. Çözelti sıcaklığının MY adsorpsiyonuna etkisi 174
4.2.2.5. MY adsorpsiyon kinetik modelinin belirlenmesi 176
4.2.2.6. MY adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon izotermleri 183
4.2.2.7. MY adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi 189
4.2.2.8. MY adsorpsiyonunun YYY ile modellenmesi 191
4.2.3. Cr(VI) Adsorpsiyonu 198
4.2.3.1. Çözelti pH'ının Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi 198
4.2.3.2. Başlangıç derişminin Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi 201
4.2.3.3. Aktif karbon miktarının Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi 204
4.2.3.4. Çözelti sıcaklığının Cr(VI) adsorpsiyona etkisi 205
4.2.3.5. Cr(VI) adsorpsiyon kinetik modelinin belirlenmesi 206
4.2.3.6. Cr(VI) adsorpsiyon izotermlerinin türetilmesi 209
4.2.3.7. Cr(VI) adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi 213
4.2.3.8. Cr(VI) adsorpsiyonunun YYY ile modellenmesi 214
4.2.4. Pb(II) adsorpsiyonu 221
4.2.4.1. Çözelti pH'ının Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi 221
4.2.4.2. Başlangıç derişiminin Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi 224
4.2.4.3. Aktif karbon miktarının Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi 226
4.2.4.4. Çözelti sıcaklığının Pb(II) adsorpsiyona etkisi 228
4.2.4.5. Pb(II) adsorpsiyonu için kinetik modelin belirlenmesi 229
4.2.4.6. Pb(II) adsorpsiyon izotermlerinin türetilmesi 232
4.2.4.7. Pb(II) adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi 236
4.2.4.8. Pb(II) adsorpsiyonunun YYY ile modellenmesi 237
4.2.5. Adsorpsiyon deney sonuçlarının literatür sonuçları ile kıyaslanması 243

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 246
5.1. Sonuçlar 246
5.2. Öneriler 255

6. KAYNAKLAR 256

7. ÖZGEÇMİŞ 270

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A°	:Angstrom
A	:Temkin izotermi bağ sabiti(l/g)
B	: BET izoterm sabiti
b	: Temkin izoterm sabiti ($J.mol^{-1}$)
cm	: Santimetre
cm^3	: Santimetreküp
C	: Sınır tabaka kalınlığıyla ilgili sabit(mg/g).
°C	: Santigrat derece
C_e	: Denge anındaki çözelti derişimi (mg/L)
C_s	: BET izotermi adsorbatın doygunluk derişimi(mg/L)
C_o	: Başlangıç çözelti derişimi (mg/L)
C_t	: t anındaki çözelti derişimi (mg/L)
dk.	: Dakika
E	: Ortalama adsorpsiyon enerjisi (J/mol)
g	: Gram
J	: Joule
k	: Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti ($J^2.mol^{-2}$)
k_1	: Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($dk.^{-1}$)
k_2	: İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (L/mg.dk.)
k_{id}	: Partikül içi difüzyon hız sabiti ($mg/g.dk.^{1/2}$)
kJ	: Kilojoule
K	: Kelvin
K_d	: Termodinamik denge sabiti (L/g)
K_f	: Freundlich izoterm sabiti, adsorpsiyon kapasitesi $(mg/g)(mg/L)^{1/n}$
K_L	: Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
Kt	: Temkin izoterm sabiti (L/g)
L	: Litre
m	: Metre
mg	: Miligram
mm	: Milimetre
mL	: Mililitre
µm	: Mikro metre
n	: Freundlich izotermi, adsorpsiyon yoğunluğu
nm	: Nanometre
n_m	:Tek tabaka için azot adsorpsiyon kapasitesi
N	: Normalite
ppm	: Milyonda kısım
pH	: Asitlik-bazlık derecesi
Pa	: Pascal ($N.m^{-2}$)
q_e	: Dengede adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_t	: t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
qm	: Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
Q_0	: BET izotermi adsorbentin yüzeyinde bütün tabakaların adsorplandığı adsorbat miktarı (mg/g)
r	: Gözenek yarıçapı

rpm : Karıştırma hızı birimi
R : İdeal gaz sabiti ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
R : Adsorplanan boyarmadde yüzdesi (%)
R_L : Langmuir izotermi ayırma faktörü
sa. : Saat
s : Saniye
T : Sıcaklık
V : Hacim
W : Watt
α : Elovich kinetik modeli başlangıç adsorpsiyon hızı (g/(g.dk.))
β : Elovich kinetik modeli Desorpsiyon sabiti(g/g)
ε : Polanyi potansiyeli ($J.mol^{-1}$)
μm : Mikrometre
ΔH° : Standart Entalpi Değişimi ($kJ.mol^{-1}$)
ΔG° : Standart Gibbs Serbest Enerji değişimi ($kJ.mol^{-1}$)
ΔS° : Standart Entropi değişimi ($kJ.mol^{-1}.K^{-1}$)
% Δq : Adsorpsiyon kapasitesi standart sapma değeri

Kısaltmalar

ASTM : American Society for Testing and Materials
BET : Brunauer-Emmett-Teller
BJH : Barrett-Joyner-Halenda
D-R : Dubinin-Radushkevich
FT-IR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy
İÇAC :$ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile öğütülmüş iğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon
İFAC :H_3PO_4 aktifleştiricisi ile öğütülmüş iğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon
İNaAC :Na_2CO_3 aktifleştiricisi ile öğütülmüş iğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon
İPAC :KOH aktifleştiricisi ile öğütülmüş iğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon
İSAC :H_2SO_4 aktifleştiricisi ile öğütülmüş iğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon
İFiAC :Fiziksel aktivasyon yöntemiyle öğütülmüş iğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon
IUPAC :International Union of Pure and Applied Chemistry
KÇAC :$ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile kayın ağacı talaşından elde edilen aktif karbon
KFAC :H_3PO_4 aktifleştiricisi ile kayın ağacı talaşından elde edilen aktif karbon
KNaAC :Na_2CO_3 aktifleştiricisi ile kayın ağacı talaşından elde edilen aktif karbon
KPAC :KOH aktifleştiricisi ile kayın ağacı talaşından elde edilen aktif karbon
KSAC :H_2SO_4 aktifleştiricisi ile kayın ağacı talaşından elde edilen aktif karbon
MM :Metilen Mavisi
MY :Malahit yeşili
SEM :Scaning Electron Microscopy
YYY :Yüzey Yanıt Yöntemi
TPD-MS :Termal desorpsiyon spektroskopisi
XPS : X-Işını fotoelektron spektroskopisi

2. GİRİŞ ve AMAÇ

Dünya genelinde artan endüstriyel gelişim ve sanayi üretimi ile birlikte, çevre problemleri başta olmak üzere olumsuz pek çok problem ortaya çıkmıştır. Çevre problemlerinin başında sanayi gazlarının havaya karışması ve su kaynaklarının kirletilmesi gelmektedir. Çevreye verilen zararlar artan nüfus ile birlikte artmakta ve mevcut temiz ve kullanılabilir su kaynakları tehdit edilmektedir.

İçme/atık sulardaki kirliliklerin giderilmesi için bilim adamları tarafından pek çok metod geliştirilerek ve uygulanmaya başlanmıştır. Bu metodlardan en çok tercih edilenlerden bir tanesi adsorpsiyon işlemidir. Adsorpsiyon işlemi gaz veya sıvı moleküllerin katı yüzeyine tutunması olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon işlemi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon işlemi üzerine birçok parametrenin etkisi olmaktadır. Bu parametrelerin en önemlisi kullanılan adsorbenttir. Adsorpsiyon işleminde; kil, zeolit ve aktif karbon gibi farklı pek çok adsorbent kullanılmaktadır. Bu adsorbentler arasında yüksek adsorplama kapasitesi ve elde edilme yöntemlerinin avantajları açısından aktif karbon daha çok tercih edilmektedir. Adsorpsiyon işlemi üzerine adsorbentin yüzey alanı ve gözenek yapısı, tanecik büyüklüğü, adsorbentin yüzey özellikleri, adsorplanan maddenin kimyasal özelliği ve ortamın pH'sı gibi faktörler etki etmektedir

Aktif karbon, karbon bazlı fosil kaynaklardan veya yenilenebilir biyokütlelerden fiziksel veya kimyasal yöntemler ile elde edilebilmektedir. Kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon elde edilirken genellikle $ZnCI_2$, H_3PO_4, H_2SO_4, KOH, Na_2CO_3, K_2CO_3 gibi aktifleştiriciler kullanılır. Fiziksel aktivasyonda ise daha çok CO_2 gazı ve su buharı karışımı kullanılmaktadır. Aktif karbon üretimi fiziksel, kimyasal ve ısıl işlemler gerçekleştiğinden dolayı üretim yöntemine ve hammaddeye bağlı olarak üretim maliyeti değişmektedir. Son yıllardaki araştırmalar, fosil kökenli kaynaklardan ve yenilenebilir biyokütlelerden yararlanılarak, karbon temelli gözenekli adsorbentlerin düşük maliyetli olarak üretimi üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu sebeple doğada bol bulunan özellikle zirai yan ürünlerin ve atıkların, aktif karbon üretiminde kullanımı önem kazanmıştır. Atık olarak dışarı verilen odunsu biyokütlelerin aktif karbon üretiminde kullanılması ile atıkların değerlendirilmesi ve çevre kirliliğinin azaltılması sağlanmış olmaktadır.

Bu çalışmada, endüstriyel atık olarak açığa çıkan öğütülmüş iğde çekirdeği ve kayın ağacı talaşından kimyasal ve fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon hazırlanması, hazırlanan aktif karbonların metilen mavisi ve malahit yeşili boyarmaddeleri ile krom(VI) ve kurşun(II) ağır metallerinin adsorpsiyonunda kullanılması amaçlanmıştır.

Kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon hazırlanmasında, $ZnCI_2$, H_3PO_4, H_2SO_4, KOH, Na_2CO_3 aktifleştiricileri kullanılarak kimyasal emdirilme oranı, kimyasal emdirilme süresi, aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresi gibi parametlerin etkileri incelenmiştir. Fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon hazırlanmasında ise aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresinin etkileri incelenmiştir.

Seçilen aktif karbonlar kullanılarak metilen mavisi, malahit yeşili, krom(VI) ve kurşun(II) adsorpsiyonu üzerine çözelti başlangıç derişimi, çözelti başlangıç pH'ı, ortam sıcaklığı ve aktif karbon miktarı parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

Adsorpsiyon işleminin deney tasarımı yöntemi ile sayısal modellemesi yapılmıştır. Deney tasarımı ile modelleme yapılırken, ortam sıcaklığı, çözelti başlangıç derişimi ve zaman parametrelerinin etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

3.1. Aktif Karbon

Aktif karbon; bileşiminin çoğunluğu karbondan oluşan maddelerin, fiziksel veya kimyasal aktivasyona tabi tutulmasıyla iç yüzey alanı ve gözenek hacmi artırılmış maddeler olarak tanımlanabilmektedir (Çiftçi, 2013). Dış ve iç yüzeylerinin oksidasyona uğramış karbonlu yapısı ile elementel karbondan kolaylıkla ayırt edilebilir. Yüksek ve genişletilmiş yüzey alanı, mikrogözenekli yapısı ve ayarlanabilir fonksiyonel gruplara sahip olmasından dolayı, atık sulardan organik esaslı kimyasalların metal iyonlarının uzaklaştırılmasında ve gazların arıtılmasında yaygın biçimde kullanılmaktadır (Akas ve O'Brien, 1996; Oğuz, 2013). Genellikle, toplam gözenek hacmi 0,2 mL/g'dan daha büyük ve BET yüzey alanı ise 400 m^2'den daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 A^o ile birkaç 1000 A^o arasında değişmektedir (Çiftçi, 2013).

3.1.1. Aktif karbonun tarihsel geçmişi

Geçmişte karbon kullanımı, karbonlaştırılmış odun veya karbonlaştırılmış kömür kullanımı olarak çok eski zamanlara uzanmaktadır. M.Ö. 3750 yılında Mısırlılar ve Sümerliler tarafından tunçtan indirgenme yapılarak kalay, bakır ve çinko üretmek için karbonlaştırılmış odun kullanılmıştır. M.Ö. 2650 yılında Mısırlıların Perneb'in mezar duvarlarını boyamak için karbonlaştırılmış kemik kullanıldığı belirtilmiştir. M.Ö. 1550 yılında ise Yunanistan'ın Thebes şehrinde tıp alanında karbonlaştırılmış odun kullanıldığı ele geçen papirüs kayıtlarından anlaşılmaktadır. M.Ö. 450'li yıllarda Finike gemilerinde içme sularının karbonlaştırılmış fıçılarda muhafaza edildiği tespit edilmiştir. M.Ö. 400'lü yıllarda Hippocrates; şarbon, kloroz ve epilepsi gibi hastalıklara neden olan suları, karbonlaştırılmış odun ile süzerek arıtma yoluna gitmiştir. Aktif karbonun gaz fazı adsorpsiyon uygulamaları 1793 yılında Dr. D.M. Kehl'in kangren kokularını azaltmak için karbonlaştırılmış odun kullanmı ile başlamıştır (Menéndez-Díaz, 2006).

Endüstriyel anlamda aktif karbon kullanımı ilk olarak 1794 yılında İngiltere'de şeker üretim endüstrisinde renk giderici olarak başlamıştır. 1808 yılında İngiltere'de bir kaç şeker rafinerisi tarafından renk giderme amacıyla aktif karbon kullanımının patenti alınmıştır. 1811 yılında karbonlaştırılmış kemiğin karbonlaştırılmış odundan daha etkili

olduğu ve rejenerasyonunun yapılabildiği belirlenmiş olup, 1817 yılında aktif karbonun termal rejenerasyonuna ait ilk patent alınmıştır. 1841 yılında Almanya'da karbonlaştırılmış kemik üretim ve rejenrasyonu prosesi geliştirilmiştir (Güngör, 2010).

İlk büyük ölçekli gaz fazı uygulaması 19. yy'ın ortalarında gerçekleştirilmiştir. 1854 yılında Londra Belediyesi tarafından kanalizasyon kapaklarına karbonlaştırılmış odun filtreleri takılarak kötü koku azaltılmaya çalışılmıştır. 1872 yılında kimya endüstrisinde oluşan civa buharının solunumunu azaltmak için gaz maskelerinde karbon filtreler kullanılmaya başlanmıştır. Adsorpsiyon terimi 1881 yılında ilk kez Kayser tarafından gazların aktif karbon kullanılarak uzaklaştırılması işlemi için kullanılmış. 1901 yılında Kayser;

- Selülozik maddelerin metal klorür ile karbonizasyonu (temel kimyasal aktivasyon).
- Kızgın ateşte charların buhar ve CO_2 ile gazlaştırılması (termal veya fiziksel aktivasyon) ile ilgili patentler almıştır.

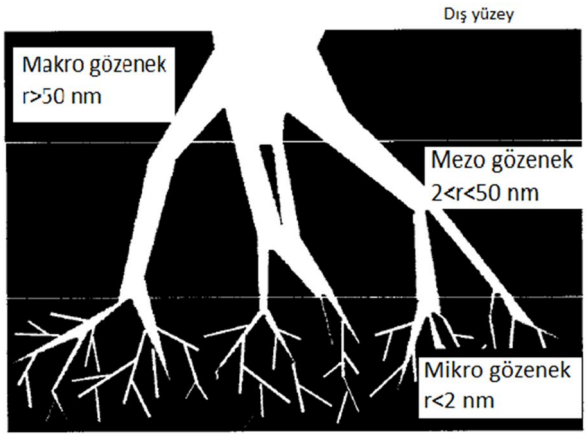
İlk ticari aktif karbon, 1914 yılında Çek Cumhuriyetinde talaş hammaddesinden $ZnCI_2$ aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilmiştir.

Birinci Dünya Savaşı ile aktif karbon kullanımı ve geliştirilmesi hızlanmıştır. Almanya'nın; Fransa, İngiltere ve Rusya'ya karşı zehirli gaz kullanmaya başlamasının sonrasında gaz maskelerinde kullanılmak üzere aktif karbon geliştirilmesi hız kazanmıştır. Aktif karbon üretimi ve kullanımı, özellikle 20. yüzyılın sonlarında getirilmeye başlanılan düzenlemelerinin bir sonucu olarak içme/atık sularda ve atmosfere salınan gazların zararlı madde içeriklerinin giderilmesi amacıyla hızla artmıştır. Son yıllarda farklı yapıdaki metallerin aktif karbon yapısına katılması ile katalizör olarak kullanımı da yaygınlaşmıştır (Menéndez-Díaz, 2006).

3.1.2. Aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Aktif karbonun bileşimi seçilen hammaddenin cinsine göre değişkenlik göstermektedir. Yapısında karbon yanında az miktarda oksijen ve hidrojen bulunmaktadır. Sahip olduğu gözenekli yapısı aktif karbonun temel fiziksel özelliğidir. Yapısında yer alan farklı çaplardaki gözenekler IUPAC sınıflandırılmasına (International Union of Pure and Applied Chemistry) göre 3 ana grupta toplanmaktadır (Şekil 2.1).

- Mikro gözenek; gözenek çapı 2 nm'den küçük.
- Mezo gözenek; gözenek çapı 2-50 nm arasında.
- Makro gözenek; gözenek çapı 50 nm'den büyük.



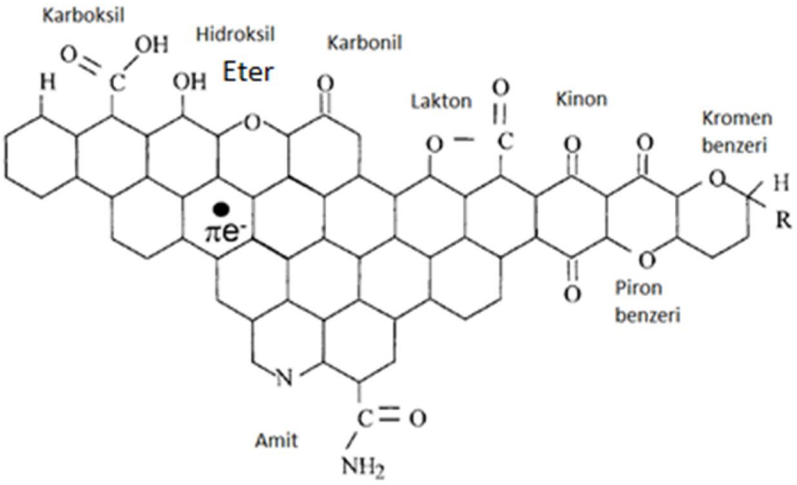
Şekil 3.1.Aktif karbonun yapısında bulunan gözenek çeşitleri (Menéndez-Díaz, 2006).

Aktif karbon bileşiminin büyük kısmını karbon oluşturmakta ve yapısında % 85-95 arasında karbon bulunmaktadır. Yapı içerisinde karbon elementinin yanı sıra hidrojen, azot, sülfür ve oksijen gibi diğer elementler de bulunmaktadır. Bu hetero atomlar aktif karbon hazırlanmasında kullanılan hammaddenin türüne ve uygulanan işleme göre yapıda yer almaktadır. Genel olarak bir aktif karbon karbonun bileşimi %85 C, %0,5 H, %0,5 N, %1 S ve %6-7 O şeklindedir. Aktif karbonun oksijen bileşimi hammaddenin türüne ve hazırlama yöntemine göre değişkenlik göstermektedir (Türkyılmaz, 2011).

Karbon atomlarının kendi aralarında veya hetero atomlar ile yaptığı bağlar sonucu yüzey fonksiyonel grupları ve kimyasal özellikleri farklılık göstermektedir. Aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri, uygulamalardaki davranışları açısından, büyük önem arz etmektedir. Şekil 2.2'de aktif karbonun yüzeyinde bulunabilecek önemli fonksiyonel gruplar verilmiştir (Menéndez-Díaz, 2006).

Karbonun doğada bulunan üç farklı izotropu (^{11}C, ^{12}C, ^{13}C) ve allotropu (elmas, grafit ve kömür) vardır. Elmas yapısında, her karbon atomu komşu 4 karbon atomu ile bağlıdır. Grafit yapısında ise komşu üç karbon atomu karbon atomuna bağlıdır. Grafit tabaka şeklindeki moleküllerden oluşmakta olup tabkalar arası mesafe 3,4 A^o'dır. Her karbon atomunun 3 elektronu tabaka üzerinde bağ yaparken dördüncü elektron serbest kalmıştır. Grafit diğer allotroplara kıyasla, daha yumuşak bir maddedir. Bunun sebebi

karbon atomları arasında oluşan bağların zayıf olması ve tabakaların birbiri üzerinde kolay bir şekilde kaymasıdır (Yurtsever, 2008).



Şekil 3.2.Aktif karbon yüzeyinde bulunabilecek fonksiyonel gruplar (Menéndez-Díaz, 2006).

Aktif karbonun yapısı grafitin yapısına benzemektedir. Aktif karbonun yapısındaki tabakalar hegzagonal düzlemler şeklinde mikro kristallerden oluşmuştur ve aralarındaki uzaklık 3-3,5 A^{o}'dır. Aktif karbon yapısındaki tabakalar, grafit yapısındaki tabakalar gibi düzenli olmayıp gelişi güzel yönelmişlerdir. Bu düzensizlik nedeniyle aktif karbon yapısında boşluklar bulunmakta ve bu boşluklar da gözenekleri oluşturmaktadır. Aktif karbonun gözenekli yapısına göre adsorplama kapasitesi değişmektedir. Ayrıca, aktif karbonun kimyasal yapısı da adsorplama kapasitesini etkilemektedir. Aktif karbon yapısında iki tip safsızlık bulunmaktadır. Bunlardan birincisi aktif karbona kimyasal bağlar ile bağlanmış hetero atomlardır. Hammaddeden gelen ve karbonizasyon işleminin tamamlanması sonucu aktif karbon yapısında kalan safsızlıklardır. Kimyasal bağlar ile aktif karbon yüzeyine bağlanan oksijen ve hidrojen bu safsızlıklardandır. İkincisi ise aktif karbonun organik kısmı olmayan inorganik bileşiklerden oluşan küldür (Yurtsever, 2008).

3.1.3. Aktif karbon hazırlanması

Aktif karbon, yapısında karbon bulunan fındık kabuğu, turba, odun, hindistan cevizi, linyit, kömür ve petrol gibi materyallerden üretilen karbonlu bir maddedir. Aktif karbon fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemlerinden herhangi biri ile üretilebilmektedir (Pradhan, 2011).

3.1.3.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyonda farklı yapıdaki gazlar kullanılarak aktif karbon hazırlanmaktadır. Fiziksel aktivasyon genellikle aşağıda verilen bir veya iki yöntemin birlikte kullanılması ile gerçekleştirilir (Pradhan, 2011).

Karbonazisyon: Yapısında belli miktarda karbon bulunduran maddelerin 600-900 ^{o}C aralığında pirolizidir. Piroliz olayı oksijensiz ortamda argon ve azot gibi inert gaz atmosferi altında gerçekleştirilir.

Aktivasyon/Oksidasyon: Hammadde ve karbonlaştırılmış maddenin oksijene maruz kalmasıdır. Oksitleyici olarak daha çok CO, O_2 veya su buharı kullanılmaktadır. Genellikle 600-1200 ^{o}C aralığında gerçekleştirilmektedir.

3.1.3.2. Kimyasal aktivasyon

Karbonizasyon işlemi, hammaddeye bazı kimyasalların emdirilmesi ve kimyasal emdirilmiş maddenin düşük sıcaklıklarda (450-900 ^{o}C) karbonlaştırılmasıdır. Emdirilme işleminde kullanılan kimyasal, daha çok asit, baz veya bunların tuzları şeklindedir. Kimyasal aktivasyon, fiziksel aktivasyona göre daha düşük sıcaklıkta ve kısa sürede gerçekleştiğinden dolayı daha çok tercih edilmektedir (Pradhan, 2011).

Aktif karbon yüzeyinde yer alan oksijenli fonksiyonel grupların miktarı, kullanılan kuru veya ıslak aktifleştiricinin cinsine ve uygulanan aktivasyon yöntemine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Kuru oksidasyon; su buharı ve CO_2 varlığında 700 ^{o}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşen ve gaz oksidasyonu olarak tanımlanan işlemdir. Islak oksidasyon ise, hammadde yapısında yer alan karbon ile oksidasyon ajanı arasında sulu çözelti içerisinde gerçeklesen kimyasal reaksiyon olarak tanımlanır. Oksidasyonda aktifleştirici olarak daha çok H_3PO_4, HNO_3, H_2O_2, $ZnCI_2$, $KMnO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, KOH gibi kimyasallar kullanılmaktadır (Pradhan, 2011). H_3PO_4 ve $ZnCI_2$ aktifleştiricileri, daha önce aktive edilmemiş lignoselülozik maddelerin aktivasyonunda kullanılırken, KOH ise genellikle daha önce aktive edilmiş kömür ve diğer maddelerin aktivasyonunda kullanılmaktadır(Rengaraj ve ark., 2002). $ZnCI_2$ aktifleştiricisi kullanılarak elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı H_3PO_4 aktifleştiricisi ile elde edilenlere kıyasla daha yüksektir. Bununla birlikte; $ZnCI_2$'nin kötü çevresel etkileri ve

$ZnCI_2$ ile üretilen aktif karbonların yemek ve ilaç endüstrisinde kullanılamamasından dolayı H_3PO_4 aktifleştiricisi daha çok tercih edilmektedir (Akash ve O'Brien, 1996).

3.1.4. Aktif karbonun sınıflandırılması

Aktif karbonları davranışlarına, yüzey karekteristliklerine, hazırlanma yöntemlerine göre sınıflandırılmak çok zordur. Bununla birlikte, fiziksel özelliğini dikkate alarak bir sınıflandırma yapılabilmektedir (Akash ve O'Brien, 1996).

3.1.4.1. Toz aktif karbon

Toz aktif karbon ezilmiş veya öğütülmüş parçacıklardan oluşmaktadır. ASTM standartına göre toz aktif karbonun % 95'i 80 mesh (0,17 mm) elekten veya daha küçüğünden geçebilmektedir. Toz aktif karbon için oluşacak yük kaybı nedeniyle genellikle özel kaplar kullanılmaz. Toz aktif karbon ham su alımı, hızlı karışım havzaları, çöktürme ve filtreleme gibi proses işlemlerine doğrudan eklenmektedir.

3.1.4.2. Granül aktif karbon

Granül aktif karbon toz aktif karbona nispeten daha büyük partikül boyutuna ve daha küçük yüzey alanına sahiptir. Granül aktif karbonlar difüzyon hızları yüksek olan gaz buharlarının adsorpsiyonunda tercih edilmektedir. Granül aktif karbonlar suların arıtılmasında, koku giderilmesinde ve akış sistemlerinde istenmeyen bileşiklerin ayrılmasında kullanılmaktadır. Granül aktif karbon, granül veya kalıplanmış formda olabilir. Granül aktif karbon, sıvı faz uygulamaları için 8x20, 20x40 veya 8x30 boyutlarında ve buhar faz uygulamaları için ise 4x6, 4x8 veya 4x10 boyutlarındadır. 20x40 boyutlarında bir karbon; U.S. Standart mesh büyüklüğü no:20 (0,84 mm) elekten geçen ve U.S. Standart mesh büyüklüğü no:40 (0,42 mm) elekte kalan granül aktif karbon olarak tanımlanmaktadır.

3.1.4.3. Pelet aktif karbon

Pelet aktif karbon çapı 0,8-130 mm arasında değişen ve toz aktif karbonlardan oluşmuş silindirik şeklindeki maddelerdir. Pelet aktif karbon genellikle düşük basınç

düşüsü, yüksek mukavemeti ve düşük toz içerdiğinden dolayı gaz fazı uygulamalarında tercih edilmektedir.

3.1.4.4. Metal immobilize edilmiş aktif karbon

Metal immobilize edilmiş aktif karbonun çok sayıda çeşidi (I_2 ve Ag, Al, Mn, Fe, Li, Ca vs) bulunmaktadır. Genellikle galeri ve müzelerin havalandırılmasında tercih edilmektedir. Antimikrobiyal/antiseptik özelliği nedeniyle gümüş immobilize edilmiş aktif karbon evsel suların arıtımında adsorbent olarak kullanılmaktadır.

3.2. Adsorpsiyon

Endüstriyel anlamda adsorpsiyon işlemi ilk kez 1777 yılında Fontana tarafından, kalsine edilen odun kömürünün bazı gazları tutmasının ardından fark edilmiştir. Aynı yıllarda Scheeletarafından odun kömürünün ortamdaki bazı gazları adsorbe edebildiği deneysel olarak gösterilmiştir. 1814 yılında Sausure, her katının bir adsorpsiyon kapasitesinin olduğunu ve kapasiteninde dış yüzey alanına bağlı olarak değiştiğini göstermiştir. 1843 yılında Hittscherlich adsorpsiyon olayı üzerine odun kömürünün gözeneklerinin büyük etkisi olduğunu kesin olarak ispatlamıştır (Yurtsever, 2008).

Adsorpsiyon, sıvı veya gaz fazında çözünmüş halde bulunan maddelerin katı bir yüzey üzerinde kimyasal ya da fiziksel kuvvetler ile bağlanmaları işlemidir. Yüzeye tutunan taneciklerin yüzeyden geri ayrılması işlemine desorpsiyon, katı maddeye adsorbent, katı yüzeye tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorbat) adı verilir. Absorpsiyon ise katının yüzeyinde birikme şeklinde değil katı gözeneklerin içerisine girmesi işlemidir (Çavuşoğlu, 2010).

Katı bir maddenin kristal örgüsü içerisindeki iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiş şekilde bulunmaktadır. Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri ise çözeltideki iyonların katı madde yüzeyine tutulmaları sonrasında dengelenmiş olur. Çözeltideki maddelerin katının yüzeyine tutunması ile adsorpsiyon olayı gerçekleşir (Yurtsever, 2008).

3.2.1. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon işlemi temel olarak;

- Adsorplanacak maddenin moleküllerinin/iyonlarının çözelti içerisinden katı yüzeyine difüzyonu,
- Molekül/iyonların gözeneklerin iç kısmına difüzyonu,
- Katının ve gözeneklerin yüzeyine fiziksel veya kimyasal bağlanma, aşamaları ile gerçekleşmektedir.

Bir adsorpsiyon işlemi üç farklı şekilde gerçekleştiği kabul edilmektedir.

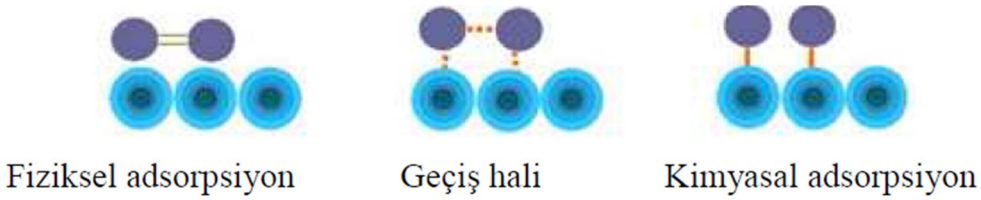
1. Fiziksel adsorpsiyon
2. Kimyasal adsorpsiyon
3. Elektrostatik adsorpsiyon (Bayazıt, 2011).

Fiziksel Adsorpsiyon: Moleküller arası etkileşimler etkindir ve moleküllerin elektronik özelliklerinden bağımsızdır. Adsorbat molekülleri adsorbentin yüzeyine zayıf Van-der Walls kuvvetleri ile tutunurlar. Geri dönüşümlü bir işlemdir. Adsorpsiyon ısısı, birkaç kcal/mol seviyesindedir. 150^{o}C'nin altında kararlıdır.

Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorbentin yüzeyinde bulunan aktif bölgeler ile adsorbat molekülleri arasında gerçekleşen elektron değişiminin bir sonucudur. Fiziksel adsorpsiyona kıyasla yüksek sıcaklıklarda daha kuvvetli ve kararlıdır. Genel olarak tek tabakalı şekilde gerçekleşir ve geri dönüşümlü değildir. Adsorbe olmuş maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbentin yüksek sıcaklıklara ısıtılması gerekir.

Elektrostatik Adsorpsiyon: iyonlar ile yüklü fonksiyonel gruplar arasındaki Coulomb çekim kuvvetleri sebebiyle gerçekleşir. Adsorbat ile adsorbentin yüzeyi arasındaki elektriksel çekim etkindir (Bayazıt, 2011).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi Şekil 2.3'de verildiği gibidir.



Şekil 3.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi (Bayazıt, 2011).

3.2.2. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler

3.2.2.1. Adsorbent

Adsorpsiyonun derecesi, adsorpsiyon için kullanılan maddenin yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbent olarak kullanılacak olan maddeler aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır.

- Zehirli olmamalı,
- Yüksek yüzey alanına sahip olmalı,
- Suda çözünmemeli ve çözeltiyi boyamamalı,
- Ucuz ve kolay temin edilebilir olmalı,
- Birden fazla fonksiyonel grup bulundurmalı ve adsorbatlarla bağ kurabilmeli,
- Tekrar kullanılabilir olmalıdır.

3.2.2.2. Adsorbat

Genellikle maddelerin, sudaki çözünürlükleri ile adsorpsiyonu arasında ters bir ilişki söz konusudur. Adsorbatın sudaki çözünürlüğü artıkça adsorpsiyonu düşer. Bunun sebebi çözücü ile çözünen arasındaki bağ kuvvetinin artmasıdır. Suda az çözünen maddeler adsorbat olarak daha çok tercih edilmektedir (Kocabıyık, 2013).

3.2.2.3. Sıcaklık

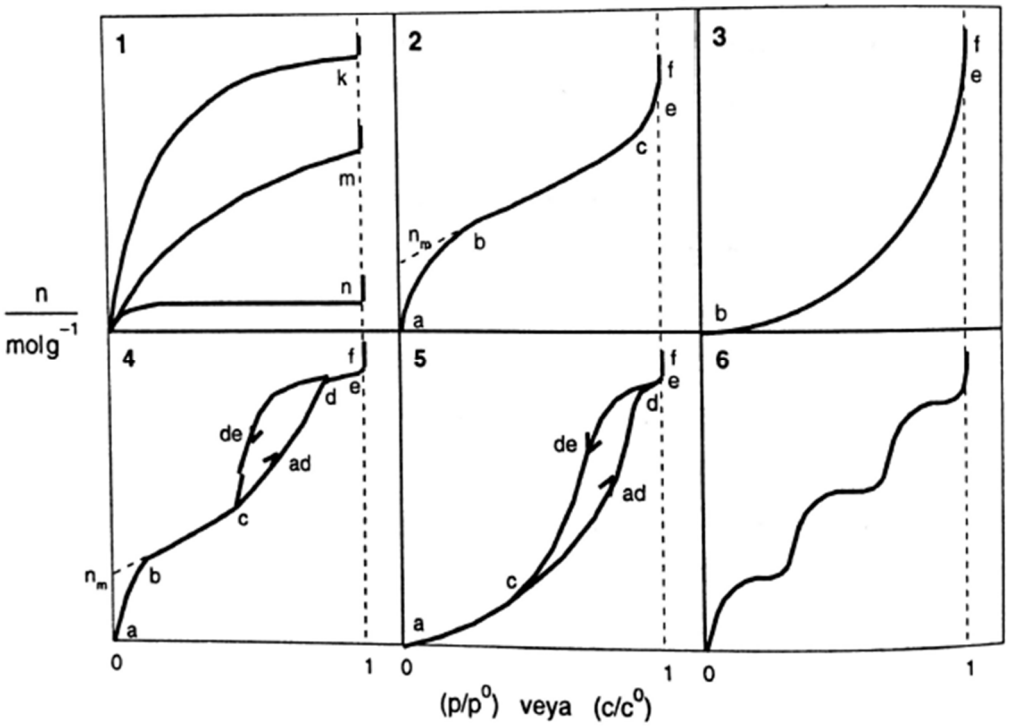
Sıcaklığın değiştirilmesi ile adsorplama kapasitesi de değişmektedir. Bu durum; adsorbat moleküllerinin çözelti içerisinden çözelti-katı ara yüzeyine difüzyonunun, partiküllerin yüzey üzerindeki difüzyonunun ve gözenek içerisine difüzyonunun etkilenmesinden kaynaklanmaktadır (Kocabıyık, 2013).

3.2.2.4. pH

Adsorpsiyon işlemini etkileyen en önemli parametrelerden birisi de çözeltinin başlangıç pH değeridir. çözeltideki hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları adsorbent yüzeyine adsorbe olabilmektedir. Bu durum çözeltide bulunan diğer iyonların adsorpsiyonunu etkilemektedir (Kocabıyık, 2013).

3.2.3. Adsorpsiyon izotermleri

Deney yapılarak elde edilen adsorpsiyon izotermleri, Şekil 2.4'de verilen 6 tip izoterm eğrisinden birisine benzemektedir. Daha çok gaz adsorpsiyonu için kullanılan bu izotermlerin bazıları sıvıların adsorpsiyonunda da kullanılabilmektedir. Şekilde P/P_o bağıl denge basıncını, C/C_o ise bağıl denge derişimini göstermektedir. P_o doygun buharın basıncını, C_o ise doygun çözeltinin derişimini yani çözünürlüğünü göstermektedir (Sarıkaya, 2005).



Şekil 3.4.Adsorpsiyon izoterm tipleri(Sarıkaya, 2005).

Şekil 2.4'deki izoterm tipleri aşağıdaki şekilde açıklanabilir (Sarıkaya, 2005).

1. Monomoleküler yani tek tabaka halinde gerçekleşen kimyasal adsorpsiyon izotermi, k ve n eğrilerine benzemektedir. Yapısında mikro gözenek bulunduran katıların adsorpsiyon izotermi k eğrisine; makro gözenek bulunduran katıların adsorpsiyonu ise n eğrisine benzemektedir. Adsorplama kapasitesi yüksek olan mikro gözeneklerin tek tabaka ile kaplanması sonrasında adsorpsiyon işlemi tamamlanmış olacaktır. Benzer şekilde, adsorplama kapasitesi düşük olan makro gözeneklerin tek tabaka ile kaplanması ile adsorpsiyon işlemi tamamlanmış olacaktır. Bu sebeple, mikro ve makro gözenekli katılardaki izoterm yükseklik

farkı dışında birbirine benzemektedir. Çözeltilerdeki adsorpsiyon izotermleri genellikle k, n ve m eğrilerinden herhangi birine benzemektedir.

2. Adsorpsiyon sonucunda oluşan birinci tabakanın adsorpsiyon ısısının, yoğunlaşma ısısından daha büyük olduğu ve kılcal yoğunlaşmanın düşük olduğu adsorpsiyon izoterm tipleri daha çok bu eğriye benzemektedir. İzoterm eğrisinin ab bölgesinde tek tabakalı adsorpsiyon, bc bölgesinde çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma gerçekleşmektedir. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından (n_m) tek tabaka için adsorpsiyon kapasitesi okunabilir. Adsorpsiyon doygunluk noktasına geldikten sonra (ef boyunca) adsorplanan madde sıvı veya katı olarak yığın halinde ayrılır.
3. Monomoleküler yani tek tabakanın adsorpsiyon ısısı; yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın düşük olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. Adsorpsiyon kapasitesi çok az olan katılardaki adsorpsiyom izotermleri bu tip izoterme uymaktadır. Tek tabaka için adsorpsiyon kapasitesini (n_m) eğriden belirlemek mümkün değildir.
4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısının; yoğunlaşma ısısından daha büyük olduğu ve kılcal yoğunlaşmanın yüksek olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. Şekilden de görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı şekilde olmasına **adsorpsiyon histerizisi** denir. Bu durumu dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalmasıyla açıklamak mümkündür. İzoterm eğrisinin ab bölgesi boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc bölgesi boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd bölgesi boyunca da kılcal yoğunlaşma gerçekleşmektedir. Kılcal yoğunlaşmanın tamamlanmasıyla gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler dolmakta ve eğrinin ef bölgesi boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle yapısında mezo- ve mikrogözenek bulunan katıların adsorpsiyon izotermi bu tip izoterme uymaktadır. Bu izotermden yaklaşık olarak tek tabakada adsorpsiyon kapasitesini (n_m) belirlemek mümkündür.
5. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından daha küçük olduğu ve kılcal yoğunlaşmanın yüksek olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. İzoterm eğrisinin ac bölgesi boyunca yüzey tek tabakalı veya çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd bölgesi boyunca kılcal yoğunlaşma

olmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi düşük olan ve yapısında mezo gözenek bulunduran katıların adsorsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6. Kademeli olan bu izoterm çeşidine çok nadiren rastlanmaktadır. Yapısında mikro gözenekler ile farklı boyutlarda mezo gözeneklerin bulunduğu katıların adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir.

3.2.4. Adsorpsiyon izoterm modelleri

Adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşimde kilit rol oynayan temel faktörler; absorbentin yükü ve yapısı, adsorbentin yüzey özellikleri, adsorbentin hidrofobik ve hidrofilik yapısı, hidrojen bağları, elektrostatik etkileşim, sterik etki ve Van der Walls kuvvetleridir. Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini veren denge çalışmaları adsorpsiyon izoterm modelleri ile açıklanmaktadır. İzoterm modelleri bir çözeltide sıvı-katı faz arasındaki dengeyi tanımlamak için çok yararlıdır (El-Bindary ve ark., 2014). Bu amaçla en sık kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleri aşağıda verildiği şekildedir.

3.2.4.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modeli tek tabakalı adsorpsiyon kabulü ile oluşturulmuştur. Moleküller arası kuvvetlerin mesafesinin hızlı bir şekilde azalması sonucu adsorbentin dış yüzeyi ile adsorbat arasında tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiği (El-Bindary ve ark., 2014) ve adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerin dağılımının uniform olduğu kabul edilmektedir (Ayrancı ve Hoda, 2005). Langmuir izoterm denklemi Eşitlik 2.1 de verildiği gibidir (Langmuir, 1918).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \qquad (2.1)$$

q_e: Denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_e: Denge durumundaki çözelti derişimi (mg/L)

q_{max}: Birim adsorbent başına tek tabakada adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L: Langmuir sabiti (L/mg)

Weber ve Chakkravarti tarafından önerilen, ayırma sabiti ve parametresi olarak adlandırılan, R_L değeri Langmuir izoterminin karakteristlik özelliğini belirlemede kullanılır. R_L, Eşitlik 2.2'de verildiği gibi hesaplanmaktadır (Weber ve Chakkravorti, 1974).

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

C_o: Çözelti başlangı derişimi (mg/L)

R_L Langmuir ayırma faktörüne bakılarak, seçilen adsorbentin uygunluğu tespit edilir.

R_L>1 uygun değildir.

R_L=1 doğrusal

0<R_L<1 uygundur

R_L=0 tersinmez

3.2.4.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izoterm modeli, heterojen yapıdaki yüzeylerde adsorpsiyonun gerçekleştiği kabulü ile geliştirilmiştir. Aktif bölgelerin dolması ile birlikte bağ yapan kuvvetlerinde azaldığı kabul edilmektedir (Hameed ve ark., 2008). Freundlich denklemi Eşitlik 2.3'de verildiği şekildedir (Freundlich, 1906).

$$log\ q_e = \log K_F + \frac{1}{n}\log C_e \quad (2.3)$$

K_F: Freundlich sabiti($mg^{1-(1/n)}\ L^{1/n}\ g^{-1}$)

n: Freundlich sabiti

K_F ve n Freundlich sabitleri olup sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon yoğunluğunu ifade etmektedir (Hameed ve ark., 2008).

3.2.4.3. Temkin izoterm modeli

Temkin izoterm modeli adsorbat ile adsorbent arasındaki etkileşimi açıklamak için kullanılmaktadır. Yüzeyde adsorplanan bütün moleküllerin ısıtılmasıyla adsorbent ile adsorbat etkileşiminin lineerliğinin azaldığını kabul etmektedir (Hameed ve ark., 2008). Temkin izotermi Eşitlik 2.4 ile ifade edilmektedir (Temkin ve Pyzhev, 1940).

$$q_e = BlnA + BlnC_e \quad (2.4)$$

$$B = \frac{RT}{b} \quad (2.5)$$

b: Temkin adsorpsiyon ısısı sabiti(J/mol)

A: Denge bağ sabiti(L/g)

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol.K)

T: Adsorpsiyon sıcaklığı (K)

3.2.4.4. BET izoterm modeli

Langmuir modelinin esas aldığı tek tabaka adsorpsiyon kabulü ya da çok tabakalı adsorpsiyon kabulü ile geliştirilmiştir. Adsorplanmış her yeni moleküler tabaka, bir altta yer alan tabakaya eklenerek oluşmaktadır. BET izotermi için geliştirilen eşitliğin linerleştirilmiş şekli Eşitlik 2.6'da verildiği gibidir (Noorimotlagh ve ark., 2014).

$$\frac{C_e}{(C_s-C_e)q_e} = \frac{1}{BQ^0} + \left[\frac{B-1}{BQ^0}\right]\left(\frac{C_e}{C_s}\right) \quad (2.6)$$

C_s: Adsorbatın doygunluk derişimi(mg/L)

Q_o: Adsorbentin yüzeyinde bütün tabakaların adsorplandığı adsorbat miktarı (mg/g)

B: BET sabiti (adsorbent yüzeyi ile adsorbat arasındaki enerji bağıntısını verir).

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

D-R izoterm modeli yardımıyla adsorpsiyon işleminin kimyasal ya da fiziksel olduğu anlaşılmaktadır. D-R izoterm modeli genellikle organik bileşiklerin gözenekli katılardaki adsorpsiyonunu belirlemek için tercih edilmektedir. D-R izoterm eşitliği Eşitlik 2.7'de verildiği gibidir (De Luna ve ark., 2013).

$$q_e = q_s \exp(-B \in) \quad (2.7)$$

q_s: Teorik doygunluk kapasitesi (mg/g).

B: D-R izoterm sabiti (kj^2/mol^2)

$\in$: Polanyi potansiyeli

Polanyi potansiyeli Eşitlik 2.8 ile hesaplanmaktadır (Kumar ve ark., 2008). D-R izoterm sabiti olan B, Eşitlik 2.9'da kullanılarak adsorpsiyon enerjisi belirlenir.

$$\in = RTln\left(1+\frac{1}{C_e}\right) \quad (2.8)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (2.9)$$

3.2.5. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorbat ile adsorbent arasındaki adsorpsiyon dinamiğini anlamak için adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi gereklidir. Adsorpsiyon kinetik verilerinden adsorpsiyon derecesi, hız sabiti ve adsorpsiyon dinamiği tespit edilmektedir. Kinetik parametreler yardımı ile adsorpsiyon işleminin dizaynı ve modellenmesi ile ilgili önemli

bilgiler elde edilmektedir (Vargas ve ark., 2011). Adsorpsiyon kinetiğini ve mekanizmasını belirlemek için kullanılan başlıca kinetik modeller aşağıda verildiği gibidir.

- Yalancı birinci derece kinetik modeli
- Yalancı ikinci derece kinetik modeli
- Elovich kinetik modeli
- Partikül içi difüzyon modeli

3.2.5.1. Yalancı birinci derece kinetik model

Yalancı birinci derece kinetik model adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon hızını açıklayan ilk eşitlik olarak bilinmektedir (Gürses ve ark., 2006). Lagegren tarafından geliştirilen yalancı birinci derece kinetik model eşitliği, Eşitlik 2.10'da verildiği gibidir (Lagergren ve ark., 1996).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1.t \quad (2.10)$$

k_1 : Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($dk.^{-1}$)

q_e :Birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t :t süresi sonunda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t :Adsorpsiyon süresi (dk.)

3.2.5.2. Yalancı ikinci derece kinetik model

Yalancı ikinci derece kinetik model; adsorbat ile adsorbent arasında elektron alışverişi sonucu gerçekleşen adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiğini göstermektedir (Al-Ghouti ve ark., 2009; Malash ve El-Khaiary, 2010). Ho ve Mckay tarafından geliştirilen yalancı ikinci derece kinetik model eşitliği Eşitlik 2.11'de verildiği gibidir (Ho ve Mckay, 2000).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_m^2} + \frac{1}{q_m} t \quad (2.11)$$

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

q_m : Birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t süre sonunda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t : Adsorpsiyon süresi (dk.)

Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitleri kullanılarak adsorpsiyonun başlangıç hızı (h) Eşitlik 2.12 ile hesaplanmaktadır.

$$h = k_2 q_m^2 \quad (2.12)$$

3.2.5.3. Elovich kinetik modeli

Elovich kinetik modeli reaksiyon hızını, hız sabitini ve aktivasyon enerjisini belirlemek için kullanılmaktadır. Elovich kinetik modeli, ilk zamanlarda, katıların katı-gaz fazı arasında gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonun kinetiğini belirlemek için kullanılmaktaydı. Son zamanlarda ise sulu çözeltilerden organik kirlilikleri gidermek için yapılan çalışmaların kinetiğini belirlemek için de kullanılmaktadır (Cagnon ve ark., 2011). Elovich kinetik model denklemi Eşitlik 2.13'de verildiği gibidir.

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha.\beta) + \frac{1}{\beta} lnt \quad (2.13)$$

q_t:t süresi sonunda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t:Adsorpsiyon süresi(dk.)

α:Başlangıç adsorpsiyon hızı (g/(g.dk.))

β:Desorpsiyon sabiti(g/g)

3.2.5.4. Partikül içi difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon modeli; adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için Weber ve Morris tarafından geliştirilen modeldir. Model, adsorpsiyon mekanizmasının; kütle taşınımı veya difüzyonunun yanı sıra adsorbentin fiziksel özelliklerine de bağlı olduğunu kabul etmektedir (Weber ve Morris, 1963). Partikül içi difüzyon modeli kullanılarak difüzyon katsayısı hesabı Eşitlik 2.14 kullanılarak yapılmaktadır (Weber ve Morris, 1963).

$$q_t = k_{id}.t^{1/2} + C \quad (2.14)$$

q_t : t süresi sonunda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_{id} : Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk.$^{1/2}$)

t : Adsorpsiyon süresi (dk.)

C : Sınır tabaka kalınlığı ile ilgili sabit(mg/g).

3.2.6. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon işlemindeki fiziksel ve kimyasal olaylardaki denge durumu termodinamik ile alakalıdır. Termodinamik parametreler ile adsorpsiyon olayının Standart Entalpi Değişiminin, Standart Entropi Değişiminin ve Standart Serbest Gibbs Enerjisinin belirlenmesi ve incelenmesi mümkündür. Adsorpsiyon olayının endotermik veya ekzotermik bir olay olduğu da termodinamik parametrelere bakılarak belirlenebilmektedir (Sarıkaya, 2005).

Adsorpsiyon işleminin Standart Entalpisi (ΔH^o) ve Standart Entropisi (ΔS^o) Eşitlik 2.15 ile belirlenmektedir (Tan ve Ark., 2008).

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (2.15)$$

T: Mutlak sıcaklık (K)

R: İdeal gaz sabiti (8.314 J/mol.K)

K_d: Dağılım katsayısı olup Eşitlik 2.16 ile hesaplanmaktadır (Tan ve Ark., 2008).

$$K_d = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (2.16)$$

C_{Ae}: Denge durumunda birim adsorbent başına adsorplanan maddenin derişimi (mg/g)

C_e: Denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin miktarı(mg/L)

Adsorpsiyon işleminin Standart Serbest Gibbs Enerjisi (ΔG^o), Eşitlik 2.17 ile hesaplanmaktadır (Tan ve Ark., 2008).

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (2.17)$$

ΔG° : Standart Serbest Gibbs Enerji Değişimi (J/mol)

ΔH° : Standart Entalpi Değişimi (J/mol)

ΔS° : Standart Entropi Değişimi (J/mol.K)

3.3. Deney Tasarımı

Endüstriyel uygulamaların yaygınlaşması ile teknolojik gelişmeler ve üretilen ürünün kalitesinin artırılması çalışmaları da önem kazanmıştır. Özellikle Mühendislik alanı uygulamalarında; düşük maliyetli ve yüksek kaliteli ürün geliştirmek temel hedeftir. Ürün kalitesinin artırılması için yapılan Ar-Ge çalışmalarının bir maliyeti olduğu da bir gerçektir. Deney girdilerinin ekonomik kullanılması, kısa sürede sonuç

elde edilmesi, sonuçların doğru yorumlanması ve doğru bir şekilde sahaya aktarılması endüstri için ön planda yer alan parametrelerdir (Özbay, 2014).

Klasik ve temel deney tasarımı metodunda her bir parametrenin deney üzerindeki etkisi incelenirken diğer bütün parametreler sabit tutulur, Değişen parametre ise belli aralıklarda değiştirilerek etkisi belirlenmeye çalışılır. Böylece deney için optimum şartlar belirlenir. Bu durumda deneye etki eden parametrelerin bütün değerlerinin etkisinin belirlenmesi mümkün değildir. Deney sayısının azaltılması ve mevcut kaynakların daha verimli kullanılması, zamanın kısaltılması ve maliyetin düşürülmesi için deney tasarımın yapılması kaçınılmazdır. Bu amaç ile birçok deney tasarım yöntemi geliştirilmiştir (Montgomery, 2001).

Deney tasarımı yöntemlerinin sayısal olarak modellenmesi çok sayıda işleme gerek duymaktadır. Bunun el ile yapılması çok zor olmakla birlikte, çok zaman gerektirmektedir. Bu amaç için bazı yazılımlar geliştirilmiştir. Bunlardan bir tanesi içerisinde çok sayıda deney tasarım modelini barındıran Design Expert yazılım programıdır. Genel olarak bu modellere göre deneylerin tasarlanmasına ve sonuçların analiz edilmesine imkan sağlanmaktadır. Girdi parametrelerinin seviyelerine bağlı olarak tasarımın çıkarılması, sonuçlara uyan regresyon işleminin yapılıp önerilmesi, girdi parametrelerinin birbiri ile ilişkilerini ve etkili parametrelerin seçimi gibi bir çok işlem bu yazılım üzerinde gerçekleştirilmektedir (Özbay, 2014).

3.4. Literatür özeti

Liu ve ark. (2011) tarafından pirinç kabuğu külünden Na_2CO_3 aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon ve silika üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı, iyot sayısı ve ısı sığası sırasıyla 570 m^2/g, 1708 mg/g ve 180 $^oF/g$ olarak bulunmuştur. Deneyde kullanılan Na_2CO_3 aktifleştirici ise % 92 oranında geri kazanılmıştır.

Ghouma ve ark. (2014) tarafından Tunus zeytini çekirdeğinden fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi yapılmıştır. Öğütülmüş zeytin çekirdekleri N_2 gazı atmosferinde 10 ^oC/dk. ısıtma hızı ile 600 ^oC'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 60 dk. bekletildikten sonra 15 ^oC/dk. ısıtma hızı ile 600 ^oC'den 750 ^oC'ye ısıtılmıştır. Ortama % 70 su buharı içeren azot gazı-su buharı karışımı beslenerek 360 dk. bekletilmiş ve aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun morfolojik yapısı ve yüzey

karakterizasyonu BET yüzey alanı, SEM, FT-IR ve TPD-MS analizleri ile yapılmıştır. Üretilen aktif karbonun yüzey alanı 807 m^2/g olarak bulunmuştur. Elde edilen aktif karbon oda sıcaklığında NO_2 gazı adsorpsiyonunda kullanılmıştır. NO_2'in aktif karbonun yüzeyindeki fonksiyonel gruplar sayesinde NO gazına indirgendiği tepit edilmiştir. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 131 mg/g olarak belirlenmiştir.

Natale ve ark. (2009) tarafından belirlenmiş bir model (çoklu bileşiklerin Langmuir modeli) kullanılarak sulu çözeltilerden As(V), Cd(II), Cr(III) ve Cr(VI) metal iyonlarının aktif karbon ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Modelden elde edilen sonuçların deneylerden elde edilen sonuçlar ile uyum içersinde olduğu tespit edilmiştir.

Kadirova ve ark. (2013) tarafından ticari aktif karbonun gözeneklerine $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ immobilize edilerek; amorf yapılı Fe_2O_3-aktif karbonu elde edilmiştir. Elde edilen Fe_2O_3-aktif karbonunun yüzey alanı ölçümleri yapılmış ve BET yüzey alanının 1000 m^2/g olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, artan $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ derişimi ile birlikte yüzey alanının azaldığı belirlenmiştir. Elde edilen Fe_2O_3-aktif karbonu oksalik asit varlığında UV ışığı altında metilen mavisinin foto katalitik bozundurması ve adsorpsiyonu çalışmasında kullanılmıştır. Adsorpsiyon ve fotokatalitik bozundurma çalışmasında Fe_2O_3 içeriği, gözenek özelliği, okzalik asit derişimi ve metilen mavisi derişimi parametrelerinin etkileri incelemiştir.

Rahman ve ark. (2005) tarafından pirinç kabuğundan H_3PO_4 ve NaOH aktifleştiricileri kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon eldesi gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon üretimi farklı aktivasyon sıcaklıklarında(400, 500, 650 ^oC) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonlar ve ticari aktif karbon kullanılarak malahit yeşili adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmasında temas süresi, malahit yeşili başlangıç derişimi ve adsorbent miktarı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. 500 ^oC de elde edilen aktif karbonun en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. NaOH aktifleştiricisi kullanılarak elde edilen aktif karbon ile yapılan çalışmada Langmuir izotermi uygun iken, H_3PO_4 aktifleştiricisi kullanılarak elde edilen aktif karbon ile yapılan çalışmada ise Freundlich ve Langmuir izoterminin uygunluğu tespit edilmiştir.

Noorimotlagh ve ark. (2014) tarafından İran fiğ bitkisinden H_3PO_4 aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyoni yöntemi ile aktif karbon eldesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbon, asit turuncu 7 boyarmaddesinin akışkan yatakta giderilmesinde kullanılmıştır. Sonuçlar ticari aktif karbon kullanılarak elde edilen sonuçlar ile

kıyaslanmıştır. Artan çözelti pH'ı ile birlikte boyarmadde adsorpsiyonunun azaldığı; adsorbent miktarının artması ile de adsorpsiyon yüzdesinin arttığı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci derceden kinetiğe ve adsorpsiyon denge verilerinin ise Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Langmuir izotermine göre tek tabakada maksimum adsorpsiyon kapasitesi 99 mg/g olarak belirlenmiş olup ticari aktif karbon için tespit edilenden daha yüksek değerde olduğu bulunmuştur.

González ve Cuervo (2014) tarafından şeker kamışından fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. BET yüzey alanı 608 m^2/g olarak tespit edilen aktif karbon Cd(II), Hg(II) ve Zn(II) metallerinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Deney verilerine göre adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci derece kinetiğe uyduğu tespit edilmiştir. İzoterm çalışmalarında, Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson ve Toth izoterm modellleri incelenmiştir. Adsorpsiyonun heterojen bir yüzeyde ve fiziksel adsorpsiyon şeklinde gerçekleştiği ifade edilmiştir. Langmuir izotermine göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi Cd(II), Hg(II) ve Zn(II) metalleri için sırasıyla 239.45, 248.05 ve 254.39 mg/g olarak tespit edilmiştir.

Shahul Hameed ve ark. (2013) tarafından ucuz ve kolay bulanabilir biyokütlelerden(amla tohumu, jambıl tohumu, demir hindi çekirdeği ve sabun fındığı) piroliz yöntemiyle aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbon chromotrope boyası adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminde; adsorbent miktarı, pH ve adsorbent partikül boyutu parametreleri incelenmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi çözelti başlangıç pH'ı 2 olduğu durumda tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu belirlenmiştir.

Jodeh ve ark. (2015) tarafından sıklamen kökünden fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretilmiştir. Fiziksel aktivasyonda aktifleştirici olarak azot gazı; kimyasal aktivasyonda ise KOH, H_3PO_4 ve $ZnCI_2$ aktifleştiricileri kullanılmıştır. Elde edilen aktif karbonlar diklofenak sodyum boyarmaddesi adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Optimum diklofenak sodyum uzaklaştırılması 0.25 g aktif karbon miktarı ve 50 ppm çözelti başlangıç derişimi şartlarında % 72 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon denge verilerinin Freundlich izotermine uyduğu ve adsorpsiyonun fiziksel ve heterojen olduğu belirlenmiştir.

Duran-Jimenez ve ark. (2014) tarafından farklı biyokütlelerden(çam talaşı, pekan fındık kabuğu, mango kabukları ve şeftali çekirdeği) KCI, NaOH, H_3PO_4 ve

$CaCI_2$ aktifleştiricileri kullanılarak aktif karbon üretimi deney tasarımı yapılarak gerçekleştirilmiştir. Deney tasarımı Taguçci yöntemiyle gerçekleştirilmiş olup hammadde cinsi, aktifleştirici, kimyasal emdirilme sıcaklığı, ısıtma hızı ve aktivasyon sıcaklığı parametrelerinin 4'lü etkileri incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonlar kullanılarak sarı 4, sarı 3, kırmızı 17 ve asit mavisi 74 boyarmaddelerinin adsorpsiyonları incelenmiştir. İstatiksel sonuçlara göre, tüm boyarmaddelerin adsorpsiyonu için H_3PO_4 aktifleştiricisi ile elde edilen aktif karbonun uygun olduğu belirlenmişlerdir.

Yang ve ark. (2014) tarafından kedi gözü ağacı çekirdeğinden NaOH aktifleştiricisi ile kimyasal aktivasyon yöntemiyle 1511 m^2/g BET yüzey alanına sahip aktif karbon üretilmiştir. Üretilen aktif karbon Cr(VI) giderilmesinde kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminde; karıştırma hızı, çözelti başlangıç pH'ı, adsorbent miktarı ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi 84.4 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon denge verilerine Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmış ve verilerin Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin termodinamik parametreleri belirlenmiş ve adsorpsiyon işleminin endotermik olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Liu ve ark. (2012) tarafından yastık pamuğu elyafı sodyum klorit ile modifiye edilerek metilen mavisi adsorpsiyonu için kullanılabilirliği deney tasarımı yöntemi ile incelenmiştir. Deney tasarımı, Yüzey Yanıt Yöntemi içerisinde yer alan Box-Behnken tasarım modeli ile gerçekleştirilmiştir. Deney tasarımında sodyum klorit miktarı, asetik asit miktarı ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. İstatistiksel analiz ile maksimum adsorpsiyon için yastık pamuğu elyafının modifiye şartları; 1.5 g yastık pamuğu/0.93 g $NaClO_2$, 1.42 ml asetik asit ve reaksiyon sıcaklığı 90 ^oC olarak belirlenmiştir. Deney tasarımı ile tahmin edilen sonuçları ile deneysel sonuçlarının birbirine çok yakın olduğu ifade edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden olduğu da tespit edilmiştir.

Vargas ve ark. (2011) tarafından ateş ağacı kabuğundan NaOH aktifleştiricisi ile kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbon metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon denge verileri Freundlich, Jovanovic, Harkins–Jura, Tempkin, Redlich–Peterson, Toth, Radke–Prausnitz, Sips, Vieth–Sladek, ve Brouers–Sotolongo izotermleri için ayrı ayrı

incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği; yalancı birinci, yalancı ikinci derece ve avrami modelleri uygulananrak belirlenmiştir. Toth izotermine göre belirlenen maksimum adsopsiyon kapasitesinin (Q_m = 889.58 mg/g) deneysel olarak bulunan değere (Q_m = 890 mg/g) çok yakın olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin Avrami kinetiğine uyduğu da belirlenmiştir.

Theydan ve Ahmed (2012) tarafından hurma çekirdeğinden $FeCI_3$ aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretilmiştir. Üretilen aktif karbonun BET yüzey alanının ve iyot sayısının sırasıyla 780.06 m^2/g ve 761.40 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen aktif karbon metilen mavisi boyaramaddesi giderilmesinde kullanılmıştır. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir, Freundlich ve Sips izoterm modellerine uygulanmıştır. Verilerin Sips izotermi ile uyumlu olduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 259.25 mg/g olduğu belirlenmiştir. Adsorspsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden hız kinetiğine uyduğu ifade edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin termodinamik parametreleri belirlenmiş ve adsorpsiyonun endotermik olduğu tespit edilmiştir.

Dora ve ark. (2013) tarafından mahun cevizi kabuğundan H_2SO_4 aktifleştiricisi ile kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbon üç fazlı akışkan yatakta As(III) adsorpsiyonunda kullanılmıştır. As(III) adsorpsiyonu Yüzey Yanıt Yönteminin merkezi kompozit tasarım modeli yardımıyla modellenmiştir. Deney tasarımında gaz debisi, sıvı debisi, akışkan yatak yüksekliği ve partikül boyutu parametreleri incelenmiştir. Varyans analizi (ANOVA) ile ikinci derece regresyon eşitliği türetilmiştir. As(III) adsorpsiyonun optimum şartlarının; 12.5 m/s gaz debisi, 0.04 m/s sıvı debisi, 0.1 m akışkan yatak yüksekliği ve 1.27 mm partikül boyutu olduğu tespit edilmiştir. Optimum şartlarda As(III)'ün % 92 oranında giderildiği ifade edilmiştir.

Pezoti ve ark. (2014) tarafından buriti meyve kabuğundan $ZnCI_2$ aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon eldesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonun karakterizasyonu BET yüzey alanı, SEM, FT-IR analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. BET yüzey alanı 843 m^2/g olarak ölçülmüştür. Üretilen aktif karbon metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon deney verileri üç izoterm(Langmuir, Freundlich ve Redlich–Peterson) ve dört kinetik model (yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve partikül içi difüzyon) ile

değerlendirilmiştir. Deney verilerinin Redlich–Peterson izotermi ile adsorpsiyon kinetiğinin ise Elovich kinetik model ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

Karimi ve Ghaedi (2014) tarafından fıstık sapından fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon eldesi gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbonun karekterizasyonu FT-IR ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbon kullanılarak metilen mavisi adsorpsiyonu deney tasarımı yöntemi ile incelenmiştir. Deney tasarım yapay sinir ağı ve genetik algoritma yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Ghaedi ve ark. (2014) tarafından ceviz ağacı 2 saat yakılmış ve daha sonra 5 M HNO_3 ile 105^oC'de 6 saat boyunca karıştırılarak aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbonun SEM, BET, FT-IR, Zeta potansiyeli analizleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. Elde edilen aktif karbon kullanılarak metilen mavisi ve Pb^{+2} ikili karışımının adsorpsiyonu deney tasarımı yapılarak ile incelenmiştir. Deney tasarımı Yüzey Yanıt Yöntemi içerisinde bulunan merkezi kompozit tasarım modeli ile gerçekleştirilmiştir. Deney tasarımında adsorbent miktarı, adsorpsiyon zaman, metilen mavisi başlangıç derişimi ve Pb^{+2} başlangıç derişimi parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Optimum şartlardaki adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir.

Jusoh ve ark. (2007) tarafından granül aktif karbon kullanılarak akışkan yatakta Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında her iki metalin adsorpsiyonu birden incelenmiştir. Deneysel sonuçları Adam-Bohart eşitliği ile tahmin edilen sonuçlar ile kıyaslanmış ve sonuçların birbirine çok yakın olduğu belirlenmiştir.

Sayğılı ve ark. (2015) tarafından üzüm sanayisi atığından $ZnCI_2$ aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon üretiminde hammadde:aktifleştirici oranı, aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresi parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Hammadde:aktifleştirici oranı 6:1, aktivasyon sıcaklığı 600 ^oC ve aktivasyon süresi 60 dk. olduğu şartlarda en yüksek yüzey alanına sahip, 1455 m^2/g, aktif karbon üretilmiştir. Elde edilen aktif karbon metilen mavisi ve metanil sarısı adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Her iki boyarmaddenin adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Langmuir izotermine göre tek tabakada adsorpsiyon kapasitesinin metilen mavisi ve metanil sarısı için sırasıyla 417 mg/g ve 386 mg/g olduğu belirlenmiştir.

Wu ve ark. (2014) tarafından doğu kamışından KOH aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim, doğu

kamışının 450 ^{o}C'de azot gazı ortamında 1.5 saat yakılması ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen char, KOH aktifletiricisi ile aktive edildikten sonra 130 ^{o}C'de kurutulup 780 ^{o}C'de 1 saat aktivasyona tabi tutulmuş ve aktif karbon üretilmiştir. Elde edilen aktif karbon CO_2 adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon verileri Dubinin–Astakhov eşitliği kullanarak değerlendirilmiştir.

Foo ve Hameed (2012) tarafından palmiye yağı kabuğundan KOH aktifleştiricisi kullanılarak mikrodalga ısıtma yardımıyla aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon üretimi; palmiye yağı kabuklarının 700 ^{o}C'de azot ortamında yakılması ile elde edilen kömürün 1:1.75 oranında KOH ile aktifleştirilmesi ve mikrodalgada ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbonun karakterizasyonu BET yüzey alanı ve FT-IR analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbon akışkan yatakta metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmasında yatak uzunluğu, hidrolik yükleme hızı ve boyarmadde debisi parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Yatak yükseliği 6 cm, hidrolik yükleme hızı 20 ml/dk ve boyarmadde debisi 150 mg/L şartlarında, maksimum adsorpsiyon kapasitesi 133.13mg/g olarak belirlenmiştir.

Deng ve ark. (2014) tarafından şeker kamışından KOH aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile iki aşamalı granül aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada şeker kamışı 500 ^{o}C'de 1.5 saat süre ile azot gazı ortamında yakılarak char elde edilmiştir. İkinci aşamada ise char, 1:6 oranında KOH ile 12 saat aktive edildikten sonra 700, 800 ve 900 ^{o}C'de 1.5 saat azot gazı ortamında aktivasyona tabi tutulmuştur. Elde edilen granül aktif karbon, floro oktan sülfonat ve fluoro oktanoat adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin floro oktan sülfonat ve fluoro oktanoat için sırasıyla 2.32 mmol/g ve 1.15 mmol/g olduğu tespit edilmiştir.

Natale ve ark. (2014) tarafından ticari granül aktif katrbon kullanılarak akışkan yatakta Cr(VI) adsorpsiyonu incelenmiştir. Cr(VI) adsorpsiyonunda çözelti başlangıç pH'ı, Cr(VI) başlangıç derişimi ve akış hızı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir.

Banerjee ve Sharma (2013) tarafından Hindistan cevizi lifinden $ZnCI_2$ aktifleştricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon eldesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonun karakterizasyonu BET, XRD ve FT-IR analizleri ile gerçekleştirilmiştir. BET yüzey alanının 205 m^2/g olduğu belirlenmiş ve

elde edilen aktif karbon malahit yeşili adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden ve kendiliğinden gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Karnib ve ark. (2014) tarafından aktif karbon, silika ve aktif karbon-silika kompoziti kullanılarak sulardan Ni(II), Pb(II), Cr(VI), Cd(II) ve Zn(II) giderilmesi incelenmiştir. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanmış ve tüm adsorbentler için Freundlich izoterminin daha uygun olduğu tespit edilmiştir.

Bayazit ve Kerkez (2014) tarafından modifiye edilmiş çok ceketli manyetik nano karbon tüp ve aktif karbon kullanarak Cr(VI) adsorpsiyonu incelenmiştir. Üretilen çok ceketli manyetik nano karbon tüp ve aktif karbon SEM, XRD ve TGA analizleri ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon işleminde; adsorbent miktarı, Cr(VI) başlangıç derişimi, adsorpsiyon zamanı, çözelti başlangıç pH'ı ve ortam sıcaklığı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Her iki adsorbentin adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi çok ceketli manyetik nano karbon tüp ve aktif karbon için sırasıyla 14.28 mg/g ve 2.84 mg/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derecede ve ekzotermik olacak şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Aljeboree ve ark. (2014) tarafından Hindistan cevizi kabuğundan H_2SO_4 aktifleştricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile 2 basamakta aktif karbon eldesi gerçekleştirilmiştir. Birinci basamakta Hindistan cevizi kabukları 500 ^oC sıcaklıkta 2 saat süre ile hava ortamında yakılmış, ikinci basamakta ise yakılan Hindistan cevizi kabukları H_2SO_4 ile 24 saat muamele edilerek 600 ^oC sıcaklıkta 4 saat aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbonun karakterizasyonu FT-IR ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbon maksilon mavisi ve direk 12 sarısı adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminde temas süresi, boyarmaddelerin başlangıç derişimi, adsorbent miktarı, partikül boyutu, çözelti başlangıç pH'ı ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Başlangıç derişimi ve temas süresinin artması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve adsorbent miktarı, partikül boyutu ve sıcaklığın artması ile ise adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı tespit edilmiştir. Her iki boyarmaddenin adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden olduğu belirlenmiştir. Her iki boyarmaddenin adsorpsiyon denge verilerine Langmuir, Freundlich, Temkin ve Fritz–Schlunder izotermleri uygulanmış ve her ikisinin de en iyi

Fritz–Schlunder izotermine uyduğu ve adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.

Xu ve ark. (2014) tarafından ticari aktif karbon kullanılarak manyetik $CoFe_2O_4/Co_yFe_x$/aktif karbon kompoziti sol-jel yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen manyetik kompozitin karakterizasyonu XRD, TGA ve VSM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen manyetik kompozit metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon denge verilerinin en iyi Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir.

Dural ve ark. (2011) tarafından deniz eriştesi yapraklarından $ZnCI_2$ aktileştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbonun BET yüzey alanının 1483 m^2/g olduğu belirlenmiştir. Elde edilen aktif karbon metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminde boyarmadde başlangıç derişimi, çözelti başlangıç pH'ı, adsorbent miktarı ve ortam sıcaklığı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon denge verilerinin en iyi Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Artan sıcaklık ile beraber adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 318 K'de 285.7 mg/g olduğu tespit edilmiştir.

Albadarin ve ark. (2012) tarafından H_3PO_4 ile aktifleştirilen Lignin kullanılarak akışkan yatakta Cr(VI) adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminde; çözelti başlangıç pH'ı, metal iyonlarının başlangıç derişimi, akış hızı, iyonik kuvvet ve adsorbent miktarı parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

Tsibranska ve Hristova (2010) tarafından kayısı çekirdeğinden elde edilen ticari aktif karbon kullanılarak akışkan yatakta Pb(II), C(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir.

Murugesan ve ark. (2014) tarafından poli (tiyoüre imin) şelatlanmış fonksiyonalize reçine kullanılarak Pb(II) adsorpsiyonu deney tasarımı yöntemi ile incelenmiştir. Deney tasarımı Yüzey Yanıt Yöntemi içerisinde bulunan Box–Behnken tasarım modeli ile gerçekleştirilmiştir. Box–Behnken tasarım modelinde çözelti başlangıç pH'ı, Pb(II) başlangıç derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Pb(II) adsorpsiyonunun maksimum değerinin; çözelti başlangıç pH'ı 6, Pb(II) başlangıç derişimi 300 mg/L ve 38 ^oC sıcaklık şartlarında olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon

işleminin termodinamik parametreleri belirlenmiş ve adsorsiyon işleminin endotermik olarak gerçekleştiği ifade edilmiştir.

Gökce ve Aktaş (2014) tarafından atık çaydan H_3PO_4 aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile mikrodalga ısıtma varlığında aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbon HNO_3 kimyasalı ile modifiye edilerek. metilen mavisi ve fenol adsorpsiyonunda kullanılmıştır.

Sun ve ark. (2014) tarafından Çin ağacı kabuğu NaOH ve $CaCI_2$ kimyasalları ile modifiye edilerek deney tasarım yöntemiyle Pb(II) adsorpsiyonu incelenmiştir. Deney tasarımı Yüzey Yanıt Yöntemi içerisinde yer alan Box–Behnken tasarım modeli yardımı ile yapılmıştır. Deney tasarımında temas süresi, adsorbent miktarı ve çözelti başlangıç pH'ı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon denge verilerinin en iyi Langmuir ve Freundlich izotermlerine uyduğu ve adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden olduğu ve adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Sugashini ve ark. (2013) tarafından pirinç kabuğundan su buharı kullanılarak fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon eldesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonun ozon ile oksidasyonu yapılmış ve sürekli sistemde Cr(VI) adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminde akış hızı, yatak yüksekliği, Cr(VI) iyonu başlangıç derişimi parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 541 mg/g olduğu tespit edilmiştir.

Liu ve ark. (2010) tarafından kamıştan H_3PO_4 aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile mikrodalga ortamında aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon üretiminde mikrodalga gücü, radyasyon süresi ve kimyasal emdirilme oranı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonun kararkterizasyonu FT-IR, XPS ve BET analizleri ile yapılmış olup BET yüzey alanı 1432 m^2/g olarak ölçülmüştür.

Özdemir ve ark. (2014) tarafından üzüm sapından $ZnCI_2$ aktifleştiricisi kullanılarak CO_2 varlığında aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon üretim aşamasında aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi, kimyasal emdirilme oranı ve kimyasal emdirilme süresi parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Elde edilen aktif karbon BET yüzey alanı, iyot sayısı, FT-IR ve SEM analizleri ile karakterize edilmiş olup BET yüzey alanının 1411 m^2/g olduğu tespit edilmiştir.

Açıkyıldız ve ark. (2014) tarafından çam talaşı, kızılcık tohumu ve gül tohumun dan $ZnCI_2$ aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon

üretimi gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon üretiminde; aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi, kimyasal emdirilme oranı ve kimyasal emdirilme süresi parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonun karakterizasyonu BET analizi ile yapılmıştır. Kızılcık tohumundan elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanının 1827 m^2/g olduğu belirlenmiştir. Metilen mavisi indeksi belirlenmiş olup maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 300 mg/g olduğu tespit edilmiştir.

Xu ve ark. (2014) tarafından sazlık çimen yaprağından H_3PO_4 aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon sıcaklığı ve süresi parametrelerinin etkileri incelenmiştir. 500 ^oC aktivasyon sıcaklığı ve 2 saat aktivasyon süresinde elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanının 1474 m^2/g olduğu belirlenmiştir.

Ceyhan ve ark. (2013) tarafından adi fiğ bitkisinden $ZnCI_2$ aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile düşük sıcaklıkta iki aşamalı aktif karbon üretimi gerçekleştirmiştir. Birinci aşamada düşük sıcaklıkta kimyasal aktifleştiricisi hammaddeye emdirilmiş, ikinci aşamada ise kimyasal emdirilmiş hammadde hava ortamında aktivasyona tabi tutulmuştur. Elde edilen aktif karbonun karakterizasyonu; iyot sayısı, BET, SEM ve FT-IR analizleri ile yapılmıştır. BET yüzey alanının 1287 m^2/g olduğu tespit edilmiştir.

Saka ve Şahin (2011) tarafından soğuk plazma ortamında soğan kabuğunun formaldehit aktifleştiricisi ile aktifleştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Aktifleştirilmiş soğan kabuğu kullanılarak metilen mavisi adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminde çözelti başlangıç derişimi, çözelti başlangıç pH'ı ve adsorbent miktarı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon denge verilerinin en iyi Langmuir izotermine uyduğu ve adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı birinci dereceden olduğu belirlenmiştir.

Kuppireddy ve ark. (2014) tarafından hurma çekirdeğinden H_3PO_4 aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi deney tasarımı yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney tasarımı, Yüzey Yanıt Yöntemi içerisinde bulunan Box-Behnken tasarım modeli yardımıyla yapılmıştır. Deney tasarımında aktivasyon sıcaklığı, kimyasal emdirilme oranı ve aktivasyon süresi parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Maksimum metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin; aktivasyon sıcaklığının 400 ^oC, kimyasal emdirilme oranının 1:3 ve aktivasyon süresinin ise 58 dk. olduğu şartlarda 345 mg/g olduğu tespit edilmiştir.

Hirunpraditkoon ve ark. (2014) tarafından hint fıstığı çekirdeğinden kimyasal, fiziksel ve kimyasal-fiziksel yöntemler ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Kimysal aktivasyonda KOH aktifleştiricisi kullanılmışken, fiziksel aktivasyonda ise CO_2 gazı kullanılmıştır. Elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları ve iyot sayıları belirlenmiştir. Fiziksel-kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen aktif karbonun iyot sayısı ve BET yüzey alanı sırasıyla 1511 mg/g ve 1479 m^2/g olarak belirlenmiş ve metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Metilen mavisi adsorpsiyonunda çözeltinin başlangıç derişimi etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu ve adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı birinci dereceden olduğu tespit edilmiştir.

Özdeş ve ark. (2010) tarafından badem kabukları herhangi bir kimyasal ya da fiziksel işleme tabi tutulmadan malahit yeşili adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminde; temas süresi, çözeltinin başlangıç derişimi, ortam sıcaklığı ve adsorbent miktarı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiş ve tek tabakada adsorpsiyon kapasitesinin 29 mg/g olduğu belirlenmiştir. Artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı da ifade edilmiştir.

Bello ve Ahmad (2012) tarafından hindistan cevizinden üretilen ticari aktif karbon kullanılarak malahit yeşili adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminde; çözelti başlangıç pH'ı, çözelti başlangıç derişimi, sıcaklık ve adsorbent miktarı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon denge verilerine Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich izoterm modelleri uygulanmış ve verilenin Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Langmuir izotermine göre tek tabakadaki maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 214.6 mg/g olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden olduğu ve adsorpsiyonun ekzotermik şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir.

Demiral ve ark. (2014) tarafından kestane kabuğundan H_3PO_4 aktifleştiricisi kulanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim aşamasında; kimyasal emdirilme oranı ve aktivasyon sıcaklığı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Üretilen aktif karbonun karakterizasyonu BET yüzey alanı ve AFM analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Kimyasal emdirilme oranı 1:3 ve aktivasyon sıcaklığı 500 ^oC şartlarında elde edilen aktif karbonun yüzey alanının 1611

m^2/g olduğu belirlenmiştir. Üretilen aktif karbon kullanılarak Pb(II) adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminde temas süresi, ortam sıcaklığı ve adsorbent miktarı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygulanmış ve Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. Langmuir izotermine göre tek tabakada adsorpsiyon kapasitesinin 45 ^oC sıcaklıkta 138.88 mg/g olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden olduğu da tespit edilmiştir.

Sarıcı-Özdemir (2014) tarafından tekstil atığından K_2CO_3 aktifleştircisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbon kullanılarak akışkan yatakta metilen mavisi adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminde metilen mavisi başlangıç derişimi ve akış debisi parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmış ve Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Patra ve ark. (2014) tarafından küspe ve talaş hammaddeleri, H_3PO_4, H_2SO_4 ve formaldehit aktifleştiricileri ile aktifleştirilmiş ve malahit yeşili adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminde temas süresi, çözelti başlangıç derişimi ve adsorbent miktarı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmış ve her iki izoterm modeline de uyduğu tespit edilmiştir. Malahit yeşili adsorpsiyon kapasitesinin H_3PO_4 aktifleştiricisi ile aktifleştirilmiş küspe kullanıldığı durumda en yüksek değere sahip olduğu belirlenmiştir.

Duranoğlu ve Beker (2012) tarafından şeftali çekirdeğinden KOH aktifleştiricisi ve su buharı kullanılarak hem kimyasal aktivasyon hem de kimyasal-fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon üretim aşamasında kimyasal emdirilme oranı, su buharı ile aktivasyon, alkali ve asidik metaller ile aktivasyon parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Kimyasal-fiziksel aktivasyon yöntemi ile üretilen aktif karbonun BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi sırasıyla 835 m^2/g ve 0.412 cc/g iken, kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen aktif karbonun BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi ise sırasıyla 608 m^2/g ve 0.331 cc/g olarak belirlenmiştir. Elde edilen aktif karbonun Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi de belirlenmiştir.

Kumar ve ark. (2013) tarafından Hindistan cevizi lifinden H_2SO_4 aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbon kullanılarak Pb(II) adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminde çözelti başlangıç derişimi, temas süresi, adsorbent miktarı ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyonun çözelti başlangıç pH'ı 5, adsorbent miktarı 1g/L ve çözelti başlangıç derişimi 200 ppm şartlarında gerçekleştiği tespit edilmiştir. Adsorpsiyon denge verilerinin Temkin izotermine uyduğu, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden olduğu ve adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.

Ahmadzadeh ve Mohammadi (2013) tarafından üzerlik tohumu kalıntılarından HNO_3 aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile granül aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbon, metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu ve tek tabakada adsorpsiyon kapasitesinin 1111.11 mg/g olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı ikinci dereceden olduğu tespit edilmiştir.

Youssef ve ark. (2014) tarafından pirinç kabuğundan H_2SO_4 aktileştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonun karakterizasyonu BET yüzey alanı, SEM, FT-IR analizleri yardımıyla yapılmıştır. Elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı 2254.2 m^2/ g olarak ölçülmüştür. Üretilen aktif karbon Pb(II) adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminde çözelti başlangıç pH'ı, çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve ortam sıcaklığı parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Çözelti başlangıç pH'ının 5 olduğu durumda adsorpsiyon kapasitesinin maksimum olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon denge verilerine, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmış ve Langmuir izoterme uyduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden olduğu da belirlenmiştir.

Demiral ve ark. (2015) tarafından kabak çekirdeği kabuğundan $ZnCI_2$ aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon eldesi gerçekleştirilmiştir. Üretim aşamasında kimyasal emdirilme oranı ve aktivasyon sıcaklığı parametrelerinin etkileri inclenmiştir. Elde edilen aktif karbonun karakterizasyonu elementel analiz, FT-IR, BET yüzey alanı ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun BET yüzey alanının 1564 m^2/g olduğu belirlenmiştir.

Chen ve ark. (2015) tarafından okaliptüs talaşından $ZnCl_2$ aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile mikrodalga varlığında aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbon Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminde çözelti başlangıç pH'ı, çözelti başlangıç derişimi ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon denge verilerinin 30 ^{o}C'de Langmuir izotermine ve 45 ve 60 ^{o}C'de ise Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden ve adsorpsiyon işleminin ise endotermik olacak şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Bu çalışmada, kayın ağacı talaşından ve öğütülmüş iğde çekirdeğinden kimyasal ve fiziksel aktivasyon ile aktif karbon eldesi, elde edilen aktif karbonların MM ve MY boyarmaddeleri ile Pb(II) ve Cr(VI) ağır metallerinin gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Bilindiği gibi kayın ağacı en sık görülen ağaç türleri arasındadır. Başta mobilyacılık, oyuncak endüstrisi, sağlık ve demiryolu sektörü olmak üzere farklı pek çok alanda kullanılmaktadır. İğde ağacı da farmakoloji ve gıda sektöründe yaygın biçimde kullanılmaktadır.

Endüstriyel olarak ele geçen kayın ağacı talaşı ve iğde çekirdeklerinin aktif karbon eldesinde kullanılması ile organik esaslı bu atıkların endüstriyel değere sahip yeni ürünlere dönüştürülmesi hedeflenmiştir.

Yapılan adsorpsiyon çalışmaları ile boyarmadde ve ağır metal kaynaklı çevre kirliliğinin giderilmesinde kullanılabilecek ucuz ve kolay elde edilebilir alternatif ürünler eldesi amaçlanmıştır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışması kapsamında aktif karbon üretilmesinde kullanılan hammaddeler, kayın ağacı talaşı ve öğütülmüş iğde çekirdeğidir. Elde edilen aktif karbonlar çevresel kirletici olan endüstriyel boyarmaddelerin ve ağır metallerin giderilmesinde kullanılmıştır. Çalışma kapsamında seçilen boyarmaddeler metilen mavisi (MM) ve malahit yeşili (MY) iken, ağır metaller ise Cr(VI) ve Pb(II)'dır.

4.1. MATERYAL

Deney çalışmalarında kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar aşağıda verilmiştir.

4.1.1. Kimyasallar

Kimyasal madde	**Markası**	**Üretim Yeri**	**Kullanım amacı**
$ZnCl_2$	Merck	Almanya	Aktivasyon işlemlerinde
H_3PO_4	Merck	Almanya	Aktivasyon işlemlerinde
H_2SO_4	Merck	Almanya	Aktivasyon işlemlerinde
Na_2CO_3	Merck	Almanya	Aktivasyon işlemlerinde
KOH	Merck	Almanya	Aktivasyon işlemlerinde
HCl	Merck	Almanya	Yıkama işlemlerinde
$Na_2S_2O_3.5H_2O$	Merck	Almanya	İyot sayısı analizlerinde
KI	Merck	Almanya	İyot sayısı analizlerinde
İyot	Merck	Almanya	İyot sayısı analizlerinde
Nişasta	Merck	Almanya	İyot sayısı analizlerinde
Metilen mavisi	Merck	Almanya	Adsorpsiyon işleminde
Malahit yeşili	Merck	Almanya	Adsorpsiyon işleminde
$K_2Cr_2O_7$	Merck	Almanya	Adsorpsiyon işleminde
$Pb(NO_3)_2.9H_2O$	Merck	Almanya	Adsorpsiyon işleminde
NaOH	Merck	Almanya	Adsorpsiyon işleminde

4.1.2. Cihazlar

Adı	Markası	Kullanım amacı
Öğütücü	Retsch SR 300	hammaddenin öğütülmesinde
Elek cihacı	Retsch A S200	öğütülen maddenin tane boyutlarına ayrılmasında
pH metre	Mettler Toledo/Seven Multi S47	pH ölçümlerinde
Terazi	Kern ABJ 220/4	tartım işlemlerinde
Santrifüj cihazı	İso Lab	santrifüj işlemlerinde
Manyetik karıştırıcı	IKA RCT Classic	karıştırma işlemlerinde
UV spektrofotometresi	Shimadzu mini-1240	derişim tayinlerinde
Etüv	Termal-EPC 7420	ısıtma ve kurutma işlemlerinde
Çalkalamalı su banyosu	GFL 1083	adsorpsiyon deneylerinde
BET cihazı	Quantachrome Nova 1200	aktif karbon yüzey alanı tayininde
SEM cihazı	ZEISS Evo/LS 10	aktif karbon yüzey morfolojisi belirlenmesinde
FTIR cihazı	Bruker Vertex 70	yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde

4.2. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

4.2.1. Kayın ağacı

Kayın, yapraklı ağaç ormanları içinde en baskın ağaçlar arasında olup kuzey yarımkürenin ılıman bölgelerinde yetişmektedir. Fagacea familyasından olan kayın ağacının (Fagus) Türkiye'de daha çok Doğu Kayını (Fagus Orientalis Lipsky.) ve Avrupa Kayını (Fagus Sylvatica L.) türleri yetişmektedir.

Avrupa Kayını daha çok Demirköy, Bayramiç-Çanakkale, Kazdağları, Edremit, Simav ve Yıldız (Istranca) dağları bölgelerinde yetişmektedir. Doğu Kayını ise daha çok Trakya'da Istranca Dağı, Tekirdağ ve Belgrad Ormanı, Ege ve Marmara havzasında,

Kuzey Anadolu'da, Adana'nın Pos Ormanlarında, Amanos dağlarının kuzeyinde ve Maraş-Andırın kesiminde yetişmektedir. Kayın ağaç türü olarak ülkemizde doğu kayını çok yaygındır (Güvendi, 2013).

4.2.2. *Elaeagnus angustifolia l.* (İğde) bitkisi

*Elaeagnus angustifolia L.*bitkisi, halk arasında iğde olarak bilinen Elaeagnaceae familyasına ait bir bitki türüdür. Genelllikle çalı yapılı olup kışın yapraklarını döker. İğde bitkisi ağaçlarının boyu 7 m'ye kadar uzayabilmektedir. Daha çok Asya Kıtasının orta ve batısında, Gobi çölünde, Alplerde, Akdeniz bölgesinde bulunmaktadır. Türkiye'de ise tüm Karadeniz, Marmara, Güney Anadolu ve Güney Doğu Anadolu olmak üzere yaygın bir şekilde bulunmaktadır. Davis'e göre iğde bitkisinin sadece bir türü Türkiye'de bulunmaktadır. İğde bitkisi genellikle doğal olarak bulunduğu gibi kültür yetiştiriciliği de yapılmaktadır. Hızlı şekilde büyeyebilen bir ağaç türü olan iğde ağacının meyveleri (iğde çekirdeği) karbonhidrat, protein, organik madde, amino asit ve vitamin bakımından oldukça zengindir. Meyvelerinin şekilleri eliptik olup, kırmızımsı kahverengi ve sonbaharda olgunlaşan türdendir. Çiçekleri oldukça aromatiktir. Yaprakları hayvan yemi, kağıt hamuru ve tohum posası üretiminde kullanılmaktadır. İğdenin bilinen çok sayıda tıbbi faydası bulunmaktadır. Halk arasında meyve ve çiçekleri tonik ve antipiretik olarak kullanılmaktadır. Daha çok üriner rahatsızlıklarda, gastrik bozukluklarda, diyarede, mide bulantısında, kusmada, sarılıkta ve astım tedavisinde kullanılmaktadır. Son farmakolojik çalışmalar ile iğde çekirdeğinin antibakteriyel, antienflamatuar, kas gevşetici etkisi olduğu da gösterilmiştir (Yalçın, 2012).

4.3. Adsorpsiyon İşleminde Kullanılan Ağır Metaller ve Boyarmaddeler

4.3.1. Krom(VI)

Günlük olarak tükettiğimiz gıdalardan olan et, bakliyat, hububat ve baharatlarda krom mevcuttur. İnsan vücuduna alınan günlük krom miktarı 30 μg'ı geçmemelidir. Vücuda alınan krom; su, karbonhidrat, protein mekanizmasına katılarak vücutta insülin hareketini olumlu yönde etkilemektedir. Fazla miktarda alınan krom ise kansere sebep olabilmektedir.

Son yıllarda endüstrideki artışa paralel olarak çevreye atılan krom miktarı da artmıştır. Kromun, Cr(VI) ve Cr(III) olmak üzere iki türü mevcuttur. Cr(VI) daha çok metal kaplamada, alimünyum pasifleştirilmesinde, deri teknolojilerinde, boya ve kağıt üretiminde, patlayıcı madde yapımında ve korozyon önlemede kullanılmaktadır. Endüstride kromun bu kadar yaygın bir şekilde kullanılması sonrasında atık su içerisindeki krom varlığı bitki ve canlı hayatını olumsuz etkilemektedir. Bu bakımdan atık su içeresindeki fazla miktarda kromun sulardan giderilmesi gerekmektedir

Cr(VI) sularda fazla miktarda bulunması halinde toksik, kanserojen ve mutajeniktir. Sindirim sistemi, deri ve akciğer ile doğrudan temas etmesi halinde tahriş edici ve korozif etki göstermektedir. Su bitkilerinde 0,5-5 mg/L Cr(VI) varlığında gelişmenin durduğu belirlenmiştir. Su canlıları üzerindeki etkisi sıcaklık, pH ve türe bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Kromat tuzlarının insan için letal dozu 5 g'dır (Çakır, 2014).

4.3.2. Kurşun

Kurşun insanlar üzerinde akut ve kronik etkiye sahiptir. Kısa süreçte insanların karaciğer ve midesinde, uzun süreçte ise beyin ve böbreklerinde rahatsızlıklara yol açabilmektedir (Sencan, 2011).

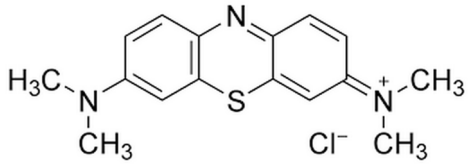
Kurşun, 4000-5000 yıl öncesinde, antik uygarlıkların gümüş üretimi esnasında yan ürün olarak keşfedilmiştir. Tarih boyunca kurşun üretimi ve kullanımı giderek artış göstermiştir. Kurşun, Roma İmparatorluğunda su borularında ve su saklama kaplarında kullanılmıştır. Günümüz bilim adamları ve tarihçilerinin görüşüne göre, bu yaygın kullanım Roma İmparatorluğun sonunu hazırlamıştır. Kurşun zehirlenmesi sonucu, yöneticilerin düşünme kapasitesinin azalması, doğum oranlarında ciddi azalma ve kısalan yaşam süresi bu çöküşün temelini oluşturmuştur (Sencan, 2011).

Kurşun insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en çok zarar veren ilk metaldir. Kurşun çevreye metal veya türevleri olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından dolayı çevresel kirlilik oluşturan önemli bir ağır metaldir. 1920 yılında kurşun bileşiklerinin (Kurşun tetraetil) benzine ilave edilmeye başlanması ile kurşunun ekolojik çevreye salınımı ciddi şekilde artırmıştır. Kurşun bileşikleri benzinin bujilerinin ateşlenmesinden önce alev almasının(vuruntu) önüne geçilmesi amacıyla

ilave edilmelidir. Yanma sonrası ise eksozdan direkt olarak çevre havasına verilmektedir (Sencan, 2011).

4.3.3. Metilen mavisi

Metilen mavisi (MM), 16A^{o} boyu, 8.4A^{o} eni ve 4.7A^{o} kalınlığı ile oldukça büyük bir molekül yapısına sahip katyonik bir boyarmaddedir. Metilen mavisinin molekül formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S$ olup kimyasal yapısı Şekil 3.1 verildiği gibidir (Bayraktar, 2012).

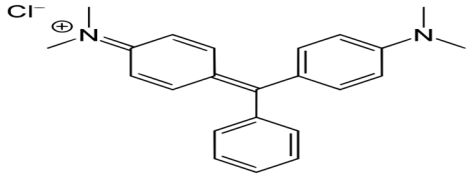


Şekil 4.1. Metilen mavisi'nin kimyasal yapısı

Metilen mavisi, medikal alanda, yün, ahşap, kağıt, ipek ve deri boyamada, resim ve mürekkep boyalarında en çok kullanılan maddelerdendir. Müsaade edilen limit değerlerinin üzerinde metilen mavisine maruz kalan insanlarda da kalp çarpıntısı, kusma, şok geçirme, siyonaz hali, sarılık, kol ve bacak felci gibi hastalıklar görülebilmektedir (Bayraktar, 2012).

4.3.4. Malahit yeşili

Malahit yeşili(MY), ilk olarak Fischer tarafından elde edilen trifenilmetan yapısına sahip katyonik bir boyarmaddedir. Anilin yeşili veya benzaldehit yeşili olarak da bilinir (Alioğlu, 2013). Malahit yeşilinin kimyasal yapısı Şekil 3.2 verildiği gibidir.



Şekil 4.2.MY molekül yapısı

Malahit yeşili, ipek, deri ve kağıt boyamada kullanılan zehirli bir kimyasaldır. Suda çözünmesi sonucu; deniz canlıları için antiseptik, parazit önleyici, mantar ve bakteriyel enfeksiyonları önleyici özellik göstermektedir. Vücuda alındığında

metabolizma tarafından iki farklı forma dönüştürülür. Hücre zarlarından hızlı geçme özelliğine sahip olan karbinol birinci formudur. Hücre içine girdiğinde ise Leuco-Malahit Yeşili adındaki ikinci forma dönüşür. Leuco-Malahit Yeşili zehirlidir ve vücutta uzun süre kalabilmektedir (Alioğlu, 2013).

4.4. Yöntem

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada farklı yapılardaki kimyasal aktifleştiriciler kullanılarak aktif karbon üretimi gerçekleştirişmiş ve üretim parametreleri belirlenmiştir. İkinci aşamada ise yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar kullanılarak boyarmadde ve ağır metal adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır.

4.4.1. Aktif karbon üretimi

Aktif karbon üretiminde kullanılacak iğde çekirdeği ve kayın ağacı talaşı öğütülmüş ve elenmiştir. Kayın ağacı talaşının -500+250 μm ve öğütülmüş iğde çekirdeğinin -500+125 μm partikül boyut aralığındaki kısımları aktif karbon hazırlanmasında kullanılmıştır. Elenen hammaddeler kullanılmadan önce de-iyonize su ile yıkanarak 80 ^{o}C'deki etüvde 24 saat kurutulmuştur.

Aktif karbon hazırlanması fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Fiziksel aktivasyonda su buharı ve CO_2 gazı karışımı kullanılmıştır. Kimyasal aktivasyon yönteminde ise $ZnCI_2$, H_3PO_4, H_2SO_4, KOH ve Na_2CO_3 aktifleştiricileri kullanılmıştır.

Kayın ağacı ve iğde çekirdeğinden kimyasal aktivasyon ile aktif karbon hazırlanmasında aşağıdaki parametreler incelenmiştir.

- Aktifleştirici/hammadde oranı (emdirilme oranı) (% 30, 50, 90, 150, 200)
- Aktifleştirici emdirilme süresi (24 ve 48 saat)
- Aktivasyon sıcaklığı (400, 500, 600 ^{o}C)
- Aktivasyon süresi (30, 60, 90 dk.)

Kimyasal madde emdirilmiş her bir hammadde 24 ve 48 saat bekletildikten sonra süzülmüş ve 80 ^{o}C'de 4 saat kurutulmuştur. Kimyasal emdirilmiş numune aktivasyon için 400, 500, 600 ^{o}C sıcaklık ve 30, 60, 90 dk. süreleri için azot ortamında bekletilerek aktifleştirilmiştir. Oda sıcaklığına kadar soğuyan numune fırından

alındıktan sonra öncelikle 0.5 M HCI çözeltisi ile daha sonra ise pH değeri 6-6.5 oluncaya kadar sıcak de-iyonize su ile yıkanmıştır. Elde edilen her bir aktif karbonun iyot sayısı belirlenmiştir.

4.4.1.1. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretimi

-500+125 µm partikül boyut aralığındaki iğde çekirdeği 5 g alınmış ve ağırlıkça %30, 50, 90, 150, 200 fazlası olacak şekilde farklı aktifleştiriciler ($ZnCI_2$, H_3PO_4, KOH, Na_2CO_3 ve H_2SO_4) ile karıştırılmıştır. Karışımın üzerine 25 mL deiyonize su eklenerek 24 saat süre ile oda sıcaklığında bekletilerek aktifleştirilmiştir. Ardından yatay borulu tüp fırında azot gazı varlığında 5 ^oC/dk ısıtma hızı ile 400 ^oC'ye kadar ısıtarak 30, 60 ve 90 dk. olmak üzere farklı süreler için aktivasyonu yapılmıştır. Azot gazı varlığında oda sıcaklığına kadar soğutulan aktifleştirilmiş madde, 500 mL 0.5 M HCI ile ardından pH değeri 6-6.5 oluncaya kadar sıcak deiyonize su ile yıkanmıştır. 400 ^oC'de aktivasyon sıcaklığı için yapılan işlemler 500 ve 600 ^oC aktivasyon sıcaklıkları için tekrar edilmiştir. 24 saat aktifleştirici emdirilme süresi için yapılan işlemler de 48 saat emdirilme süresi için tekrar edilmiştir.

4.4.1.2. Kayın ağacı talaşından kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretimi

-500+250 µm partikül boyut aralığındaki kayın ağacı talaşından 5 g alınmış ve ağırlıkça %30, 50, 90, 150, 200 fazlası olacak şekilde farklı aktifleştiriciler ($ZnCI_2$, H_3PO_4, KOH, Na_2CO_3 ve H_2SO_4) ile karıştırılmıştır. Karışımın üzerine 25 mL deiyonize su eklenerek 24 saat süre ile oda sıcaklığında bekletilerek aktifleştirilmiştir. Ardından yatay borulu tüp fırında azot gazı varlığında 5 ^oC/dk ısıtma hızı ile 400 ^oC'ye kadar ısıtarak 30, 60 ve 90 dk. olmak üzere farklı süreler için aktivasyonu yapılmıştır. Azot gazı varlığında oda sıcaklığına kadar soğutulan aktifleştirilmiş madde, 500 mL 0.5 M HCI ile ardından pH değeri 6-6.5 oluncaya kadar sıcak deiyonize su ile yıkanmıştır. 400 ^oC'de aktivasyon sıcaklığı için yapılan işlemler 500 ve 600 ^oC aktivasyon sıcaklıkları için tekrar edilmiştir. 24 saat aktifleştirici emdirilme süresi için yapılan işlemler de 48 saat emdirilme süresi için tekrar edilmiştir.

4.4.1.3. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi

-500+125 µm partikül boyut aralığındaki yaklaşık 10 g öğütülmüş iğde çekirdeği, yatay borulu bir tüp fırında 5 ^{o}C/dk. ısıtma hızı ile CO_2 ve su buharı karışımı varlığında 700 ^{o}C sıcaklığında 30, 60 ve 90 dk. olmak üzere farklı sürelerde fiziksel aktivasyona tabi tutulmuştur. CO_2 ve su buharı ortamında, oda sıcaklığına kadar soğutulan aktifleştirilmiş madde, öncelikle 500 mL 0.5 M HCI ile, ardından çözelti pH değeri 6-6.5 aralığında oluncaya kadar sıcak deiyonize su ile yıkanmıştır. 700 ^{o}C'de aktivasyon için takip edilen prosedür, 800 ve 900 ^{o}C için tekrar edilmiştir.

4.4.1.4. Kayın ağacı talaşından fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi

-500+250 µm partikül boyut aralığındaki yaklaşık 10 g kayın ağacı talaşı, yatay borulu bir tüp fırında 5 ^{o}C/dk. ısıtma hızı ile CO_2 ve su buharı karışımı varlığında 700 ^{o}C sıcaklığında 30, 60 ve 90 dk. olmak üzere farklı sürelerde fiziksel aktivasyona tabi tutulmuştur. CO_2 ve su buharı ortamında, oda sıcaklığına kadar soğutulan aktifleştirilmiş madde, öncelikle 500 mL 0.5 M HCI ile, ardından çözelti pH değeri 6-6.5 aralığında oluncaya kadar sıcak deiyonize su ile yıkanmıştır. 700 ^{o}C'de aktivasyon için takip edilen prosedür, 800 ve 900 ^{o}C için tekrar edilmiştir.

Tez çalışması kapasamında elde eilen aktif karbonların kodlanması aşağıda verildiği gibidir.

İÇAC : Öğütülmüş iğde çekirdeğinden $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile elde edilen aktif karbon

İFAC : Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_3PO_4 aktifleştiricisi ile elde edilen aktif karbon

İNaAC:Öğütülmüş iğde çekirdeğinden Na_2CO_3 aktifleştiricisi ile elde edilen aktif karbon

İPAC : Öğütülmüş iğde çekirdeğinden KOH aktifleştiricisi ile elde edilen aktif karbon

İSAC : Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_2SO_4 aktifleştiricisi ile elde edilen aktif karbon

İFiAC : Öğütülmüş iğde çekirdeğinden fiziksel aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbon

KÇAC : Kayın ağacı talaşından $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile elde edilen aktif karbon

KFAC : Kayın ağacı talaşından H_3PO_4 aktifleştiricisi ile elde edilen aktif karbon

KNaAC:Kayın ağacı talaşından Na_2CO_3 aktifleştiricisi ile elde edilen aktif karbon
KPAC : Kayın ağacı talaşından KOH aktifleştiricisi ile elde edilen aktif karbon
KSAC : Kayın ağacı talaşından H_2SO_4 aktifleştiricisi ile elde edilen aktif karbon

4.4.2. Aktif karbon karakterizasyonu

Fiziksel ve kimyasal aktivasyon sonrasında elde edilen aktif karbonların iyot sayıları belirlenmiş ardından yüksek iyot sayısına sahip olan aktif karbonların karakterizasyonu BET yüzey alanı, FT-IR ve SEM analizleri ile yapılmıştır.

4.4.2.1. İyot sayısı

İyot sayısı, aktif karbon performansını karakterize etmek için kullanılan en temel parametre olarak kabul edilmektedir (Pradhan, 2011). İşlemin esası birim aktif karbon tarafından adsorplanan iyot miktarının tespit edilmesine dayanmaktadır.

Aktif karbon tarafından adsorplanan iyot miktarını tespit etmek için yaklaşık 0.2 g aktif karbon tartılır. 40 mL 0.1 N iyot çözeltisi ile 5 dk. karıştırılmasının ardından süzülür. Elde edilen süzüntüden 10 mL alınarak birkaç damla nişasta çözeltisi (indikatör) damlatılarak 0.05 N $Na_2S_2O_3.5H_2O$ çözeltisi ile titrasyon yapılır. Ayrıca yaklaşık 10 mL 0.1 N iyot çözeltisi 0.05 N $Na_2S_2O_3.5H_2O$ çözeltisi ile doğrudan titre edilir. Aktif karbon tarafından adsorplanan iyot miktarı Eşitlik 3.1 yardımı ile hesaplanır (ASTM, 4607-94 (2006)).

$$\text{İ}yot\ sayısı = \frac{(B-A)x127xNx40}{mxB} \quad (3.1)$$

A: Aktif karbon iyot adsorpsiyonu sonrası titrasyonda harcanan $Na_2S_2O_3.5H_2O$ miktarı (mL)
B: 0.1 N iyot çözeltisi için titrasyonda harcanan $Na_2S_2O_3.5H_2O$ miktarı(mL)
N: İyot çözeltisi derişimi(N)
m:Aktif karbon miktarı (g)

4.4.2.2. BET yüzey alanı ve gözenek boyutu

İyot sayısı yüksek olan aktif karbonların BET yüzey alanı ölçümleri ve gözenek boyutu analizleri yapılmadan önce örnekler 240^o C'de 24 saat degaz işlemine tabi

tutulmuştur. Degaz edilen aktif karbonların yüzey alanı ölçümleri ve gözenek boyutu dağılımları sıvı azot ortamında (77 K) saf azot gazının adsorbat olarak kullanılmasıyla Quantachrome Nova 1200 serisi cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.4.2.3. FT-IR analizi

Seçilen aktif karbonların, kimyasal aktifleştirici ile işlem görmüş ama aktifleştirilmemiş hammaddelerin, adsorpsiyondan sonra ele geçen aktif karbonların FTIR spektrumları Bruker Vertex 70 FT-IR cihazı kullanılarak 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı arasında belirlenmiştir.

4.4.2.4. SEM(Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi

Seçilen aktif karbonların, kimyasal aktifleştirici ile işlem görmüş ama aktifleştirilmemiş hammaddelerin ve ham hallerinin SEM görüntüleri, ZEISS Evo/LS 10 elektron mikroskobu kullanılarak alınmıştır.

4.4.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Üretilen aktif karbonlar içerisinde yüksek yüzey alanına sahip olduğu tespit edilenler kullanılarak MM, MY, Pb(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında incelenen parametreler aşağıda verildiği gibidir.

- Çözelti başlangıç pH'ı (pH; 2, 4, 6, 8, 10 ve 12)
- Ortam sıcaklığı (20, 30, 40 ve 50 ^{o}C)
- Aktif karbon miktarı (0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 ve 0.3 g)
- Adsorbatın başlangıç derişimi (50, 100, 150, 250 ve 500 mg/L)

Adsorpsiyon çalışmalarının başlangıcında adsorpsiyon sıcaklığı 30 ^{o}C ve başlangıç derişimi 100 mg/L olmak üzere sabit tutularak farklı pH değerleri için optimum çalışma pH'ı belirlenmiştir. Zaman ile derişim değişimini belirlemek için belirli zaman aralıklarında (0, 5, 10, 30, 60, 90 120 ve 150 dk.) çözelti içerisinden numuneler alınmıştır. Çözelti başlangıç pH'ının tespit edilmesinin ardından adsorbatların başlangıç derişimi, aktif karbon miktarı ve işlem sıcaklığı parametrelerinin etkileri ayrı ayrı incelenmiştir.

Zamana bağlı olarak çözelti içerisindeki MM, MY, Cr(VI) iyonlarının derişim değişimi UV spektrofotometresi ile takip edilmiştir. MM, MY ve Cr(VI) iyonları için UV spektrofotometresinde(Shimadzu mini-1240) sırasıyla 664, 616 ve 350 nm dalga boylarında okuma yapılmıştır. Pb(II) derişimi değişimi AAS (Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Denge durumunda adsorplanan adsorbat miktarı qe (mg/g) ve yüzde uzaklaştırma(% R) değeri Eşitlik 3.2 ve 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{w} V \quad (3.2)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (3.3)$$

q_e : Birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_o : Çözelti başlangıç derişimi (mg/L)

C_e :Denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin derişimi (mg/L)

V : Çözelti hacmi (mL)

w : Adsorbent miktarı (g)

R : Adsorplanan çözelti derişimi yüzdesi

4.4.3.1. Adsorpsiyonun deney tasarımı ile modellenmesi

Pb(II), Cr(VI) ağır metallerinin ve MM, MY boyarmaddelerinin adsorpsiyonu için seçilen yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonların kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları deney tasarımı kullanılarak modellenmiştir. Deney tasarımında en çok tercih edilen yöntemlerden birisi olan Yüzey Yanıt Yöntemi ve Yüzey Yanıt Yöntemi içerisinde bulunan Box-Behnken tasarım modeli kullanılmıştır. Seçilen aktif karbonlar kullanılarak Pb(II), Cr(VI) ağır metalleri ve MM, MY boyarmaddelerinin birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (qe) cevap parametresi seçilerek deney tasarımı gerçekleştirilmiştir. İncelenen parametreler ve seviyeleri Çizelge 3.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.1.Yüzey Yanıt Yönteminde kullanılan faktörlerin etkinlik aralıkları

Parametreler	Kod	En düşük değer	En yüksek değer
Zaman(dk.)	A	60	150
Sıcaklık(^{o}C)	B	20	50
Çözelti başlangıç derişimi(ppm)	C	50	500

Box-Behnken tasarım modeline göre tasarlanan deney koşulları Çizelge 3.2'de verilmiştir. Yönteme göre 15 faklı deneyden oluşan bir set ortaya çıkmıştır. Her bir deney en az 2 defa tekrarlanarak deney sonuçlarının ortalaması alınmıştır.

Çizelge 4.2.Yüzey Yanıt Yöntemiyle Box-Behnken tasarımına göre tasarlanan deneysel koşullar

Deney No	A:Zaman(dk.)	B:Sıcaklık(^{o}C)	C:Derişim(ppm)
1	105	50	50
2	150	50	275
3	105	35	275
4	150	35	50
5	105	20	50
6	60	35	50
7	60	50	275
8	105	35	275
9	150	35	500
10	105	35	275
11	105	20	500
12	105	50	500
13	60	20	275
14	60	35	500
15	150	20	275

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. Aktif Karbon Üretimi

5.1.1. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi

-500+125 µm partikül boyut aralığındaki yaklaşık 5 g öğütülmüş iğde çekirdeği $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile azot gazı ortamında, kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur. Çizelge 4.1, Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3 farklı aktivasyon sıcaklıklarda gerçekleştirilen aktif karbon üretimlerine ait üretim parametrelerinin değişimi ve elde edilen aktif karbonların iyot sayıları göstermektedir.

Çizelge 5.1. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile 400 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonların üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	$ZnCl_2$ aktifleştirici miktarı(g)	Emdirilme süresi (sa.)	Aktivasyon sıcaklığı(^oC)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
İÇAC1	1.5	24	400	30	341
İÇAC10	2.5	24	400	30	658
İÇAC26	4.5	24	400	30	110
İÇAC32	7.5	24	400	30	824
İÇAC44	10	24	400	30	117
İÇAC48	1.5	48	400	30	450
İÇAC63	2.5	48	400	30	381
İÇAC71	4.5	48	400	30	116
İÇAC81	7.5	48	400	30	130
İÇAC82	10	48	400	30	616
İÇAC2	1.5	24	400	60	391
İÇAC11	2.5	24	400	60	588
İÇAC27	4.5	24	400	60	877
İÇAC30	7.5	24	400	60	127
İÇAC45	10	24	400	60	877
İÇAC47	1.5	48	400	60	424
İÇAC61	2.5	48	400	60	861
İÇAC65	4.5	48	400	60	916
İÇAC78	7.5	48	400	60	125
İÇAC83	10	48	400	60	129
İÇAC3	1.5	24	400	90	224
İÇAC12	2.5	24	400	90	448
İÇAC25	4.5	24	400	90	123
İÇAC28	7.5	24	400	90	966
İÇAC42	10	24	400	90	799
İÇAC46	1.5	48	400	90	440
İÇAC59	2.5	48	400	90	871
İÇAC64	4.5	48	400	90	112
İÇAC80	7.5	48	400	90	103
İÇAC84	10	48	400	90	106

Çizelge 5.2. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile 500 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonların üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	$ZnCI_2$ aktifleştirici miktarı(g)	Emdirilme süresi (sa.)	Aktivasyon sıcaklığı(^oC)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
İÇAC4	1.5	24	500	30	377
İÇAC13	2.5	24	500	30	1020
İÇAC24	4.5	24	500	30	992
İÇAC36	7.5	24	500	30	1130
İÇAC41	10	24	500	30	863
İÇAC49	1.5	48	500	30	498
İÇAC57	2.5	48	500	30	977
İÇAC69	4.5	48	500	30	1199
İÇAC76	7.5	48	500	30	1367
İÇAC88	10	48	500	30	1341
İÇAC6	1.5	24	500	60	484
İÇAC18	2.5	24	500	60	663
İÇAC23	4.5	24	500	60	1249
İÇAC35	7.5	24	500	60	786
İÇAC40	10	24	500	60	876
İÇAC51	1.5	48	500	60	530
İÇAC56	2.5	48	500	60	890
İÇAC70	4.5	48	500	60	1215
İÇAC75	**7.5**	**48**	**500**	**60**	**1445**
İÇAC87	10	48	500	60	1382
İÇAC5	1.5	24	500	90	622
İÇAC17	2.5	24	500	90	761
İÇAC22	4.5	24	500	90	1160
İÇAC34	7.5	24	500	90	1132
İÇAC39	10	24	500	90	1284
İÇAC52	1.5	48	500	90	835
İÇAC55	2.5	48	500	90	834
İÇAC72	4.5	48	500	90	1273
İÇAC74	7.5	48	500	90	1392
İÇAC86	10	48	500	90	1406

Çizelge 5.3. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile 600 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonların üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	$ZnCI_2$ aktifleştirici miktarı(g)	Emdirilme süresi (sa.)	Aktivasyon sıcaklığı(^oC)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
İÇAC7	1.5	24	600	30	756
İÇAC16	2.5	24	600	30	1037
İÇAC21	4.5	24	600	30	1296
İÇAC31	7.5	24	600	30	1074
İÇAC37	10	24	600	30	953
İÇAC50	1.5	48	600	30	451
İÇAC62	2.5	48	600	30	945
İÇAC66	4.5	48	600	30	1246
İÇAC73	7.5	48	600	30	1312
İÇAC85	10	48	600	30	1202
İÇAC8	1.5	24	600	60	759
İÇAC14	2.5	24	600	60	1087
İÇAC20	4.5	24	600	60	1020
İÇAC33	7.5	24	600	60	1269
İÇAC43	10	24	600	60	662
İÇAC53	1.5	48	600	60	731
İÇAC60	2.5	48	600	60	1033
İÇAC67	4.5	48	600	60	1314
İÇAC79	7.5	48	600	60	1337
İÇAC90	10	48	600	60	1246
İÇAC9	1.5	24	600	90	847
İÇAC15	2.5	24	600	90	1073
İÇAC19	4.5	24	600	90	1255
İÇAC29	7.5	24	600	90	1193
İÇAC38	**10**	**24**	**600**	**90**	**1302**
İÇAC54	1.5	48	600	90	862
İÇAC58	2.5	48	600	90	1088
İÇAC68	4.5	48	600	90	1350
İÇAC77	7.5	48	600	90	1349
İÇAC89	10	48	600	90	1298

5.1.1.1. Kimyasal emdirilme oranının ($ZnCl_2$/hammadde) etkisi

Aktileştirici/hammadde oranı aktif karbonun gözenekliği ve yüzey alanı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Li ve ark., 2009). Hammaddenin $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile aktivasyonu sonucunda selülozun moleküler yapısında "şişme" olarak bilinen elektrolitik hareketlilik ortaya çıkar. Şişme, selüloz moleküllerinin içerisindeki

ve moleküller arasındaki misel boşluklarının artması ve kırılması ile oluşmaktadır (Saka, 2012).

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden aktif karbon üretiminde farklı oranlarda $ZnCl_2$/ hammadde (% 30, % 50, % 90, % 150 ve % 200) etkisi incelenmiştir. $ZnCI_2$ aktifleştirici olarak kullanıldığı durumda; aktif karbonun çapraz bağlı yapıda oluşmasına, aktif karbon yapısında yeni gözeneklerin oluşturulmasına ve mevcut gözeneklerin geliştirilmesine önemli katkı sağlamaktadır (Liu ve ark., 2010).

Çizelge 4.1-4.3'den görüldüğü gibi emdirilme oranının artması ile iyot sayısı artmaktadır. 24 saat emdirilme süresi, 400 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı ve 30 dakika aktivasyon süresi için emdirilme oranı % 30 olduğunda iyot sayısı 341 mg/g iken emdirilme oranı % 200 olduğunda ise iyot sayısının 1177 mg/g olduğu görülmektedir. Emdirilme oranının artışı ile birlikte yeni mikro gözeneklerin oluşması ve mevcut mikro gözeneklerin iç yüzeyinin genişleyerek mezo gözenek formuna geçmesi söz konusudur. Hammaddenin aktifleştirilmesi esnasında gözenek oluşumu dört aşamada gerçekleşmektedir (Foo ve Hameed, 2012). Bunlar;

- Aktifleştiricinin, hammaddenin yüzeyinden iç kısımlarına doğru difüzyonu,
- Yeni gözeneklerin oluşması,
- Mevcut gözeneklerin genişlemesi,
- Genişleyen gözeneklerin duvarlarının kırılması ve birleşmesi

5.1.1.2. Kimyasal emdirilme süresinin etkisi

Emdirilme oranın etkisinin yanı sıra emdirilme süresinin etkisi de 24 ve 48 saatlik bekleme süreleri için ayrı ayrı incelenmiştir. Çizelge 4.1-4.3'den görüldüğü gibi emdirilme süresinin uzaması sonrasında tespit edilen iyot sayılarında belirgin bir artış söz konusudur. 500 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı, 30 dakika aktivasyon süresi ve % 200 emdirilme oranında; 24 saat emdirilme süresi sonrasında iyot sayısı 876 mg/g değerinde iken 48 saat emdirilme süresi için 1382 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuç emdirilme süresinin uzun tutulmasının gereğini ortaya koymaktadır.

5.1.1.3. Aktivasyon sıcaklığının etkisi

Aktivasyon sıcaklığı yüzey alanını ve gözeneklilik yapısını önemli ölçüde etkilemekte ve mikro/mezo gözeneklerin gelişmesini artırmaktadır (Gao ve ark., 2013).

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile aktif karbon üretiminde, aktifleştirici emdirilmiş maddelerin aktivasyonu 400, 500 ve 600 ^oC olmak üzere 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süreleri için gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.1-4.3'den görüldüğü gibi aktivasyon sıcaklığının 400 ^oC den 500 ^oC'ye artması ile birlikte iyot sayısının arttığı ve aktivasyon sıcaklığının 600 ^oC olması durumunda ise iyot sayısının azaldığı görülmektedir. 48 saat emdirilme süresi, % 150 emdirilme oranı ve 60 dakika aktivasyon süresi için aktivasyon sıcaklığı 400, 500 ve 600 ^oC'de gerçekleştirilen aktivasyon sonrasında bulunan iyot sayılarının sırasıyla 1253, 1445 ve 1337 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile aktifleştirme sonrasında üretilen aktif karbonun 400 ^oC için bulunan iyot sayısının düşük olmasının muhtemel sebebinin mevcut gözeneklerin tam açılmaması ve yeni gözeneklerin oluşması için aktivasyon sıcaklığın yetersiz kalması olduğu düşünülmektedir. Aktivasyon sıcaklığının 500 ^oC'ye yükselmesi ile mevcut gözenekler gelişmeye ve yeni mikro gözenekler oluşmaya başlamıştır. 600 ^oC'de ise mikro gözenekler genişleyerek mezo gözeneklere dönüşmekte ve mevcut gözenek yapıları çökmektedir.

Gözenek gelişimi üç aşamada gerçekleşmektedir (Sun ve ark., 2013).

- Açılmamış gözeneklerin açılması,
- Seçici aktivasyon ile yeni gözeneklerin oluşturulması,
- Mevcut gözeneklerin genişlemesi.

Gözenek gelişmesi üzerine ilk iki aşamanın baskın olduğu proseslerde yüzey alanının maksimum olduğu hipotezi kabul edilebilir.

5.1.1.4. Aktivasyon süresinin etkisi

Aktivasyon süresi gözeneklerin geliştirilmesinde ve yeni gözeneklerin oluşturulmasında önemli bir etkiye sahiptir (Tongpoothorn ve ark., 2011). Öğütülmüş iğde çekirdeğinden $ZnCl_2$ aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon üretiminde aktifleştirici emdirilmiş maddelerin aktivasyonu 400, 500 ve 600 ^oC olmak üzere 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süreleri için gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.1-4.3'deki iyot sayılarının aktivasyon süresinin 90 dakikaya çıkarılması ile artış gösterdiği görülmektedir. 48 saat emdirilme süresi, % 200 emdirilme oranı ve 500 ^oC aktivasyon sıcaklığında aktivasyon süresi 30, 60 ve 90 dakika olması halinde iyot sayıları sırasıyla

1341, 1382 ve 1406 mg/g olarak bulunmuştur. 30 ve 60 dakikalık aktivasyon sürelerinin yeni gözeneklerin ve mevcut gözeneklerin geliştirilmesi için yetersiz kaldığı, aktivasyon süresinin 90 dakikaya çıkarılmasının ise yeterli olduğu görülmektedir.

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi için maksimum iyot sayısı; % 150 emdirilme oranı, 48 saat emdirilme süresi, 500 ^oC aktivasyon sıcaklığı, 60 dakika aktivasyon süresi için 1445 mg/g olarak belirlenmiştir.

5.1.1.5. BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı analizi

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi yüzey alanına ve gözeneklilik dağılımına bağlıdır (Xu ve ark., 2014). Aktif karbonların yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı Bruauer-Emmett-Teller(BET) metodu ile -196 ^oC N_2 adsorpsiyonu ile belirlenmektedir. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden $ZnCI_2$ aktileştiricisi ile üretilen aktif karbonların iyot sayıları yüksek olanlar seçilerek BET yüzey alanları tespit edilmiştir. Seçilen aktif karbonlar, yüzey alanları ve gözenek dağılımları Çizelge 4.4'de verildiği gibidir.

Çizelge 5.4. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden $ZnCI_2$ aktifleştiricis ile üretilen aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek dağılımları

Aktif Karbon	Yüzey Alanı(m^2/g)	Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Mikro Gözenek Hacmi(cc/g)	Ortalama Gözenek Çap Dağılımı(nm)	BJH Adsorpsiyon Ortalaması(nm)
İÇAC19	1032	0.541	0.47	1,048	2.17
İÇAC38	1316	0.787	0.425	1.196	2.427
İÇAC68	824	0.416	0.395	1.01	2.888
İÇAC75	1836	1.03	0.12	1.12	1.53
İÇAC86	1166	0.631	0.511	1.082	2.457

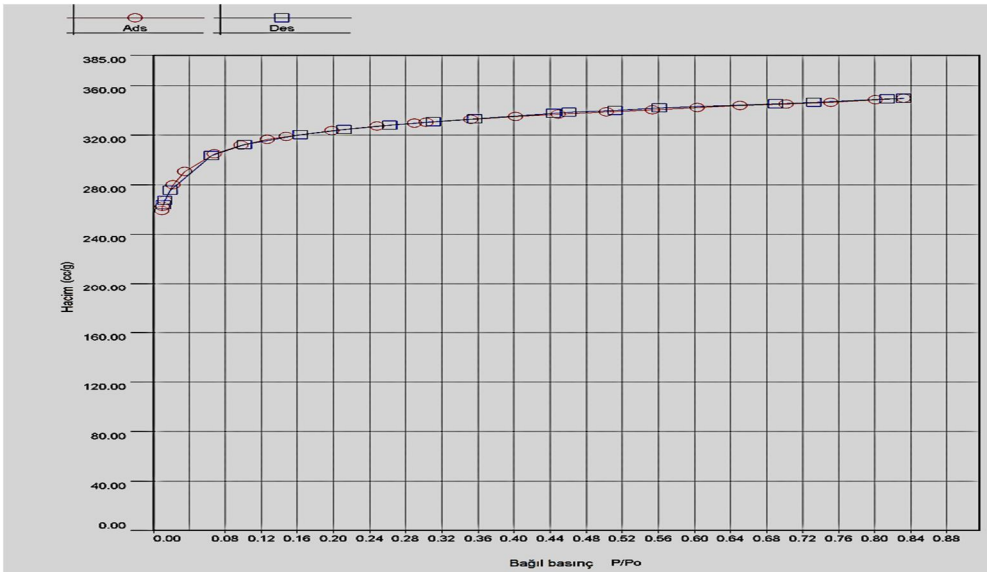
Gözenek boyut dağılımı Barett-Joyner-Halend (BJH) modeli ile belirlenmiştir. Mezo ve mikro gözenek hacmi sırasıyla Dubinin Raduskhevich ve BJH yöntemi ile belirlenmiş olup gözeneklerin yüzey alanı ise t-plot metodu ile hesaplanmıştır.

$ZnCI_2$ aktifleştirici ile üretilen İÇAC19, İÇAC38, İÇAC68, İÇAC75 ve İÇAC86 kodlu aktif karbonların BET yüzey alanlarının sırasıyla 1032, 1316, 824, 1836 ve 1166 m^2/g ve toplam gözenek hacim değişiminin ise 0.5-1.04 cc/g aralığında olduğu tespit edilmiştir. Mikro gözenek hacmi, BJH adsorpsiyon ortalaması ve ortalama gözenek çap dağılımları sırasıyla 0.12-0.512 cc/g, 1.52-2.89 nm ve 1.01-1.2 nm aralığında değişmektedir.

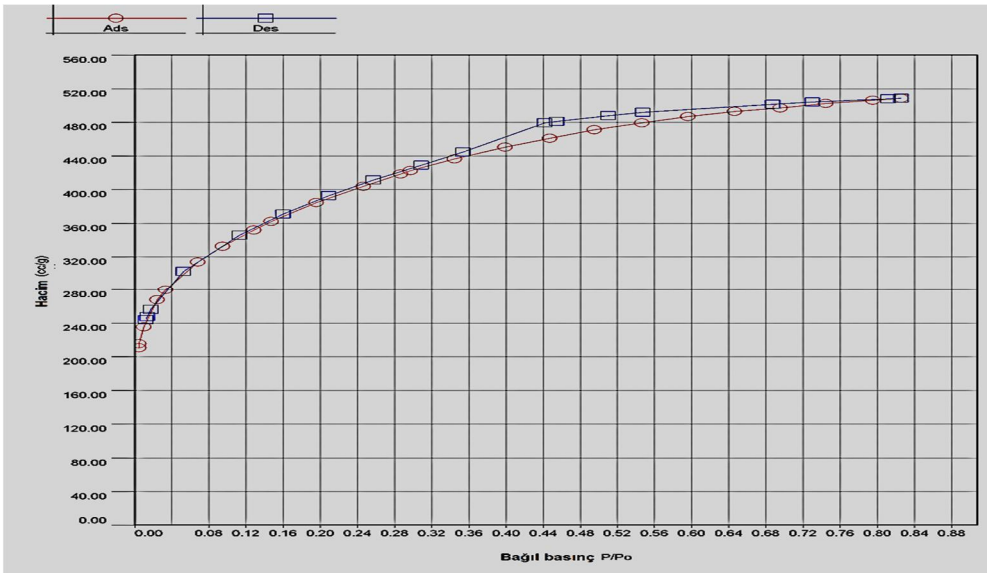
Öğütülmüş iğde çekirdeğinden $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile üretilen aktif karbonların ortalama gözenek çapının 2nm'den küçük olduğu görülmektedir. Bu sonuç, elde edilen aktif karbonların yüzey alanının büyük olduğuna işaret etmektedir.

$ZnCl_2$ aktifleştiricisi kullanılarak hazırlanan aktif karbonların -196 ºC'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri Şekil 4.1'de verildiği gibidir.

a



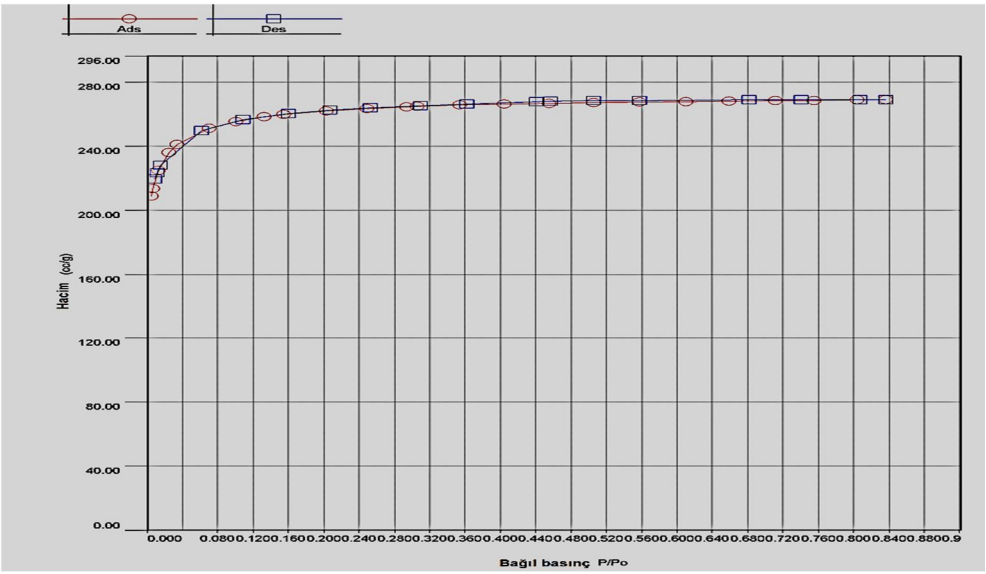
b



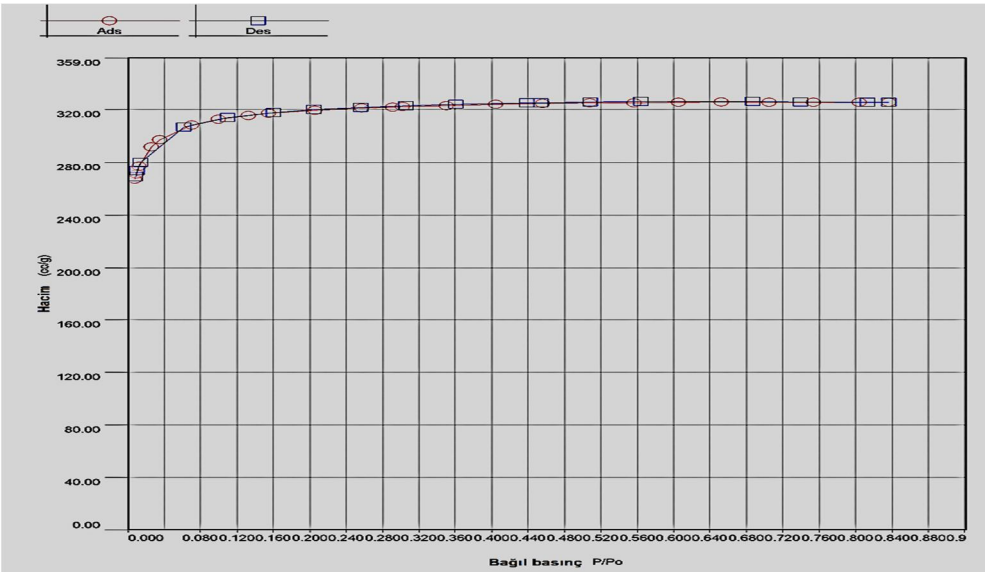
Şekil 5.1. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden $ZnCl_2$ aktifletiricisi ile üretilen aktif karbonların -196 ºC'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm grafikleri. a-) İÇAC19 b-) İÇAC38

Şekilde 4.1'de verilen adsorpsiyon izotermleri, IUPAC sınıflandırılmasına göre İÇAC19, İÇAC68 ve İÇAC75 aktif karbonlarının tip I izotermine uyduğunu adsorpsiyon işleminin kimyasal ve tek tabakada gerçekleştiğini göstermektedir. Bu sonuç aktif karbonların mikro yapıda olduğunu göstermektedir(Sarıkaya, 2005).

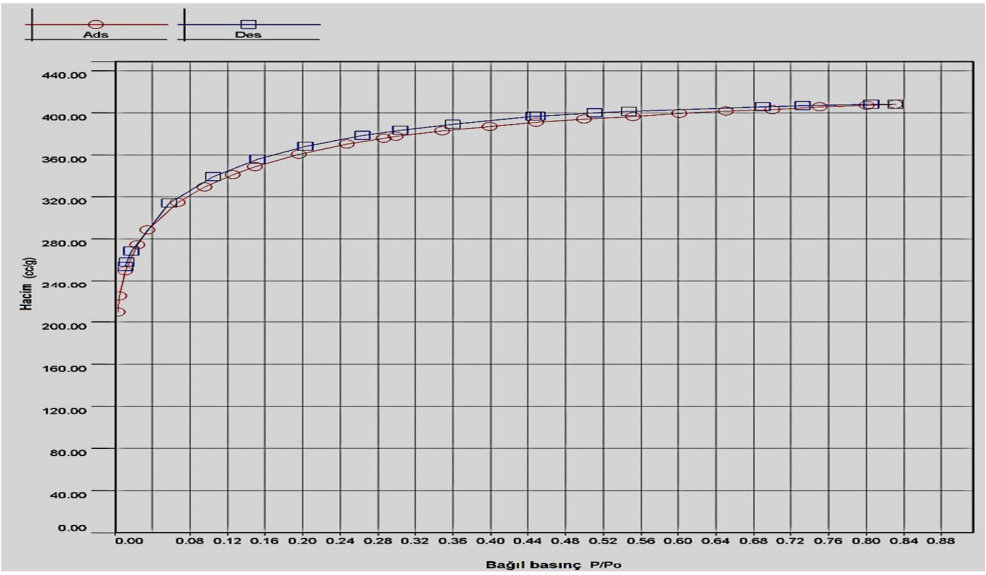
c



d



e



Şekil 5.1.'in devamı c-)İÇAC68 d-) İÇAC75 e-) İÇAC86

İÇAC38 ve İÇAC86 aktif karbonlarının ise tip IV izotermine uyduğu görülmektedir. Bu sonuç, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından daha büyük olduğu ve kılcal yoğunlaşmanın yüksek olduğu adsorpsiyona işaret etmektedir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerin farklı şekilde olmasına adsorpsiyon histerizisi denir. Bu durumu dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalmasıyla açıklamak mümkündür. Genellikle mikro ve mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir.

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile üretilen aktif karbonların BET yüzey alanları dikkate alınarak MM, MY, Cr(VI) ve Pb(II) adsorpsiyonunda kullanılmak üzere İÇAC38 ve İÇAC75 kodlu aktif karbonlar seçilmiştir.

5.1.1.6. SEM analizi

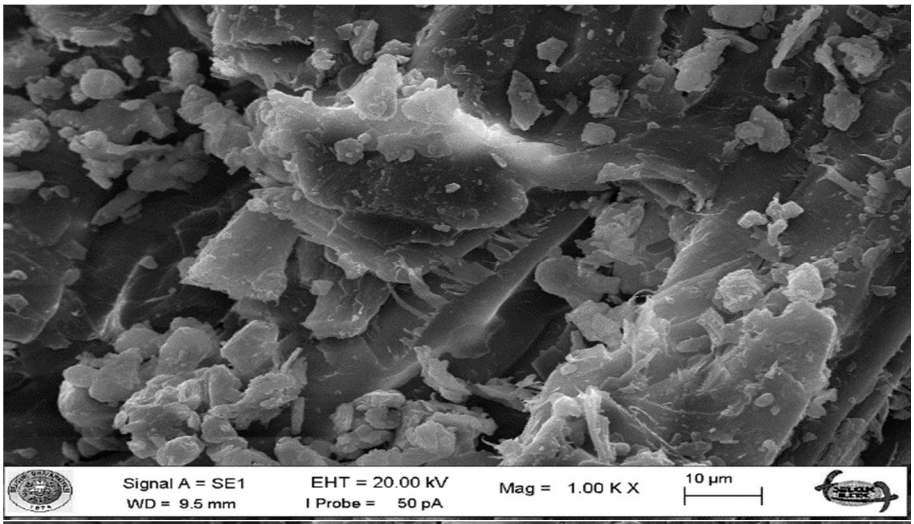
Şekil 4.2'de herhangi bir işleme tabi tutulmamış öğütülmüş iğde çekirdeğinin(a), % 200 oranında $ZnCI_2$ aktifleştirici ilave edilerek 24 saat süre bekletilen ancak henüz aktivasyon işlemi uygulanmamış karışımın(b) ve % 200 oranında aktifleştirici emdirilerek 24 saat bekletilen numunenin 600 ^oC sıcaklıkta, 90 dakika süre ile aktivasyon işlemine tabi tutulması sonrası(c) ele geçen aktif karbonun SEM görüntüsü verilmektedir.

Şekil 4.2 (a)'dan işlem görmemiş öğütülmüş iğde çekirdeği yüzeyinin üst üste binmiş tabakaların bir araya gelmesi ile oluşmuş yapılar şeklinde olduğu, yüzeyde gözeneklerin bulunmadığı ve plakalar arası boşlukların mevcut olduğu görülmektedir. % 200 $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile işlem gören yüzey üzerinde erimelerin olduğu ve boşlukların dolduğu görülmektedir (Şekil 4.2b). Aktifleştirme sonrasında elde edilen İÇAC38 kodlu aktif karbonun yüzeyinin pürüzsüz ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu da görülmektedir (Şekil4.2c).

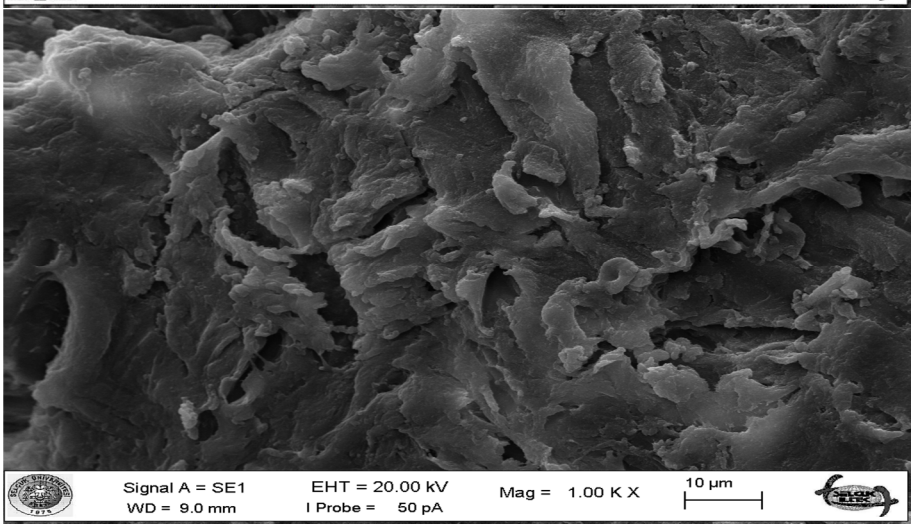
İğde çekirdeğinin ham hali, % 150 aktifleştirici ($ZnCI_2$) emdirilme oranı ve 48 saat emdirilme işlemi görmüş aktifleştirilmemiş numunenin ve % 150 kimyasal ($ZnCI_2$) emdirilme oranı, 48 saat emdirilme süresi, 500 ^oC aktivasyon sıcaklığı ve 60 dakika aktivasyon süresi şartlarında üretilmiş aktif karbonun SEM görüntüleri Şekil 4.3' de verilmiştir. Şekil 4.3 (b)'den görüldüğü gibi % 150 $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile işlem gören yüzey üzerinde erimelerin ve pullanmaların olduğu ve boşlukların dolduğu

görülmektedir. Aktifleştirme sonrasında elde edilen İÇAC75 kodlu aktif karbonun yüzeyinin ise, pürüzsüz ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.3c)

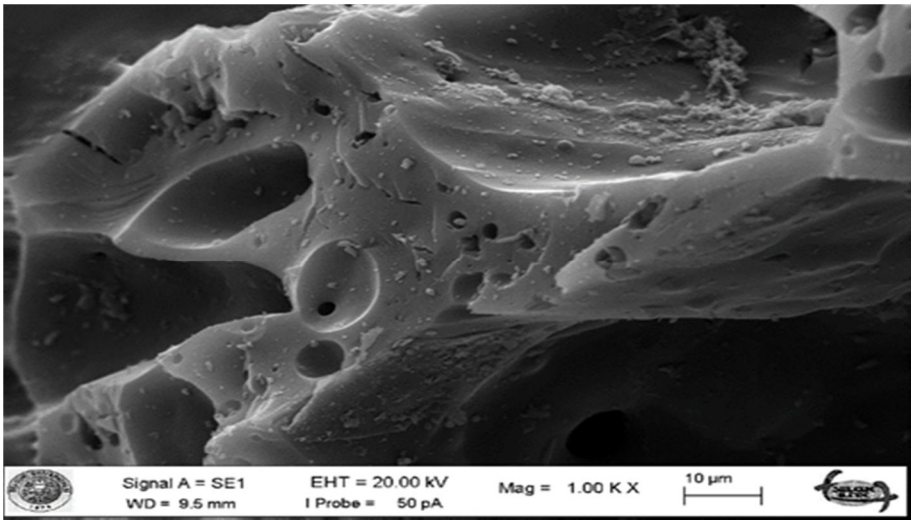
a



b

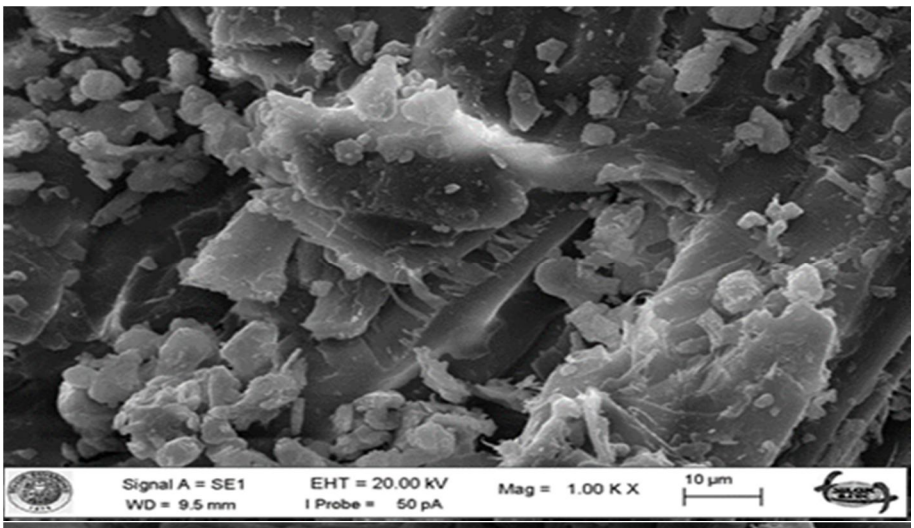


c

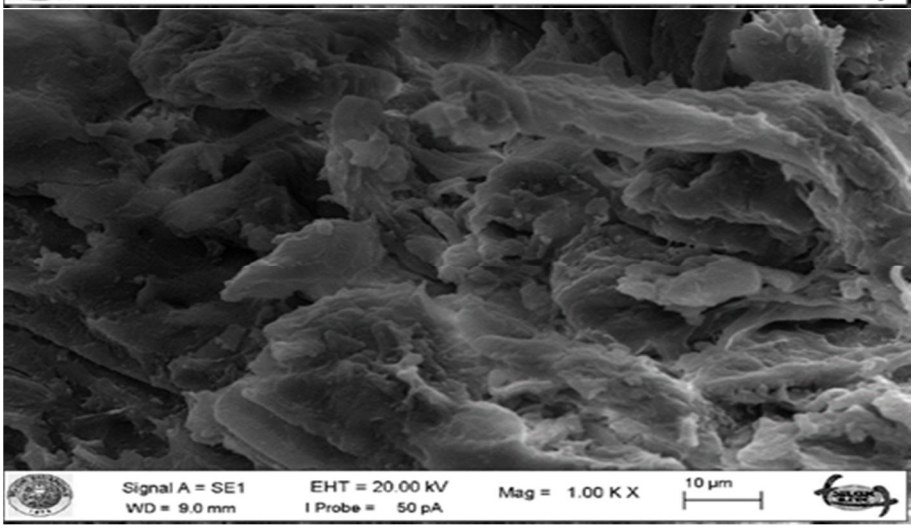


Şekil 5.2.a-) Öğütülmüş iğde çekirdeğinin b-) %200 oranında $ZnCl_2$ aktileştiricisi ile işlem görmüş öğütülmüş iğde çekirdeğinin c-) İÇAC38 kodlu aktif karbonun SEM görüntüsü

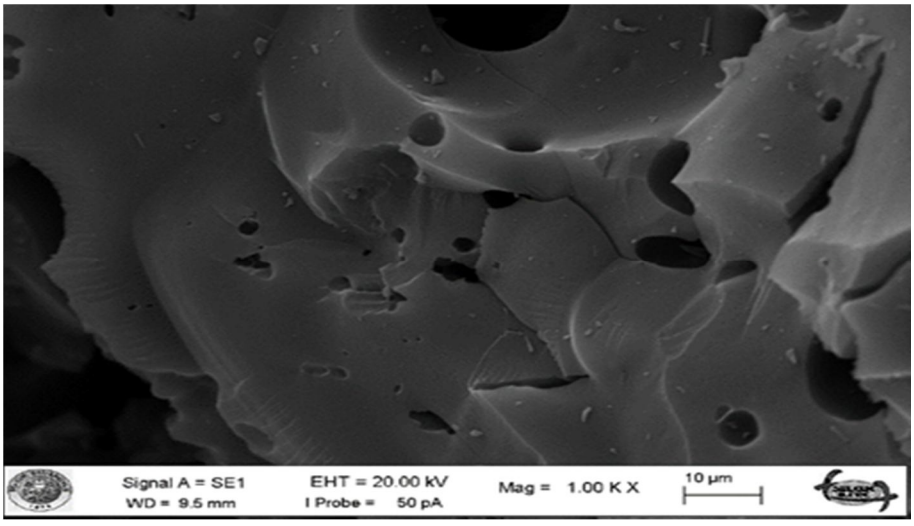
a



b



c

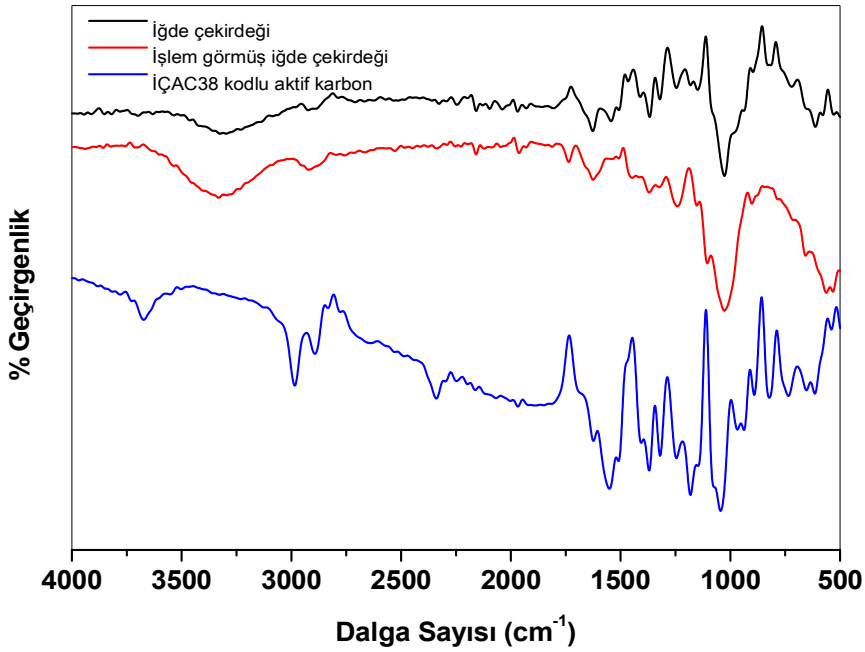


Şekil 5.3.a-) Öğütülmüş iğde çekirdeğinin b-)%150 $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile işlem görmüş öğütülmüş iğde çekirdeğinin c-) İÇAC75 kodlu aktif karbonun SEM görüntüsü

.

5.1.1.7. FT-IR ölçümleri

Öğütülmüş iğde çekirdeğinin, % 200 oranında $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile karıştırılarak 24 saat emdirilme işlemine tabi tutulan öğütülmüş iğde çekirdeği ve % 200 oranında $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile 24 saat emdirilme işleminin ardından 600 ^oC'de 90 dakika aktivasyona tabi tutularak hazırlanan aktif karbonun (İÇAC38) 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında taranarak elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 5.4. İÇAC38 kodlu aktif karbonun FT-IR Spektrumu

Şekilde 4.4'de görüldüğü gibi iğde çekirdeğinin yapısında birden fazla fonksiyonel grup bulunmaktadır. 3600-3200 cm^{-1} dalga sayısı aralığında maksimum 3323 cm^{-1} deki geniş pik, hidrojen bağlarıyla bağlı hidroksil (–OH) gruplarınnın varlığını göstermektedir. 1627 cm^{-1} dalga sayısınındaki pik, iğde çekirdeği yapısında olefenik gruplardan kaynaklanan C-C pikinin olduğunu göstermektedir. 1544 cm^{-1} dalga sayısındaki sönük bir pik, yapıda karboksik veya lakton gruplarından kaynaklanan C=O gurpların göstermektedir. 1368 cm^{-1} dalga sayısındaki pik, aromatik bileşiklerden kaynaklanan C-C bağlarının yapıda yer aldığını göstermektedir. 1000-1300 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pikler ise yapıda asit, alkol, fenol, ester ve eter gibi gruplardan kaynaklanan C-C ve C-O gruplarının varlığına işaret etmektedir. 1027 cm^{-1} dalga

sayısındaki keskin pik, yapı içerisinde C-O-C fonksiyonel grubunun olduğunu göstermektedir.

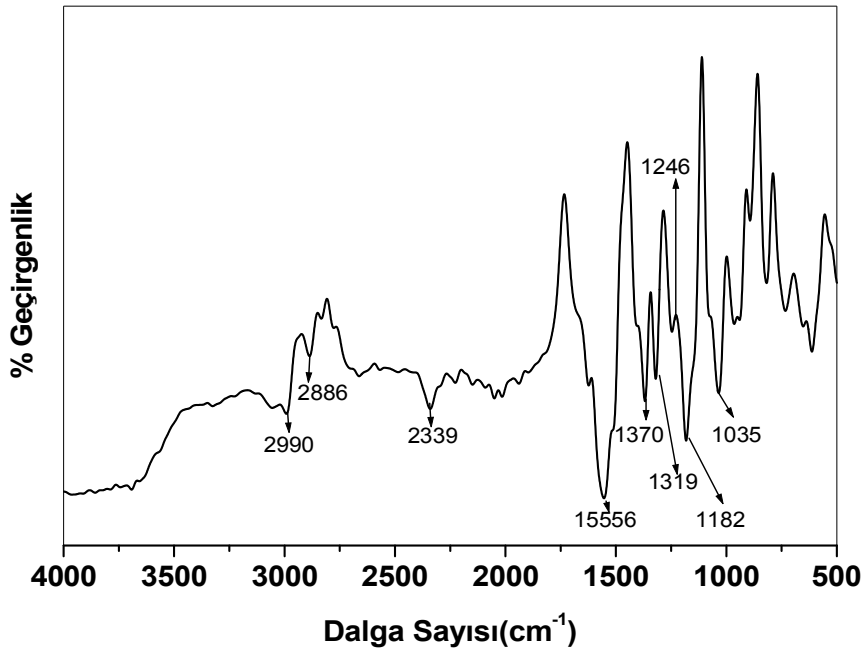
Şekil 4.4'den, % 200 oranında $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile işlem sonrasında yapı içerisinde bazı fonksiyonel grupların oluştuğu, bazılarının yok olduğu veya mevcut grupların daha belirgin hale geldiği görülmektedir. 3331 cm^{-1} dalga sayısında hidroksil (–OH) grubundan kaynaklandığı düşünülen pikin ve 1027 cm^{-1} dalga sayısında keskin C-O-C gruplarına ait olduğu düşünülen pikin belirgin hale geldiği görülmektedir. 2919 cm^{-1} dalga sayısında C-H grubundan kaynaklanan, 1738 cm^{-1} dalga sayısında kinon tipi ve karboksilik asitlerden kaynaklanan C=O gruplarına ait yeni piklerin ortaya çıktığı görülmektedir.

Şekil 4.4'den görüldüğü gibi işlem görmemiş iğde çekirdeği yapısında yer alan OH^- piki İÇAC38 kodlu aktif karbonun yapısında da belirgin şekilde yer almaktadır. Bununla birlikte 3338 cm^{-1} dalga sayısında 3672 cm^{-1} dalga sayısına kaymıştır. İşlem görmemiş iğde çekirdeği yapısında olmayan ve % 200 $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile muamele sonrasında yapıda sönük bir şekilde görülen 2919 cm^{-1} dalga sayısındaki C-H grubuna ait pik, İÇAC38 kodlu aktif karbon yapısında keskin ve belirgin şekilde görülmektedir. İÇAC38 kodlu aktif karbon yapısında bulunan 2339 cm^{-1} dalga sayısındaki pik –COOH gruplarının; 1623 ve 1550 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler sırasıyla amit grupları ve C=O (karboksilik ve lakton gruplarından kaynaklanan) gruplarının varlığını göstermektedir. Ayrıca, 1369 cm^{-1} dalga sayısındaki pik $–C-CH_3$ grubunun; 1246 cm^{-1} dalga sayısındaki pik karboksilik asitlerin bozulmasıyla oluşan C-O gruplarının ve 1044 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise –C-OH gruplarının yapıda yer aldığını göstermektedir.

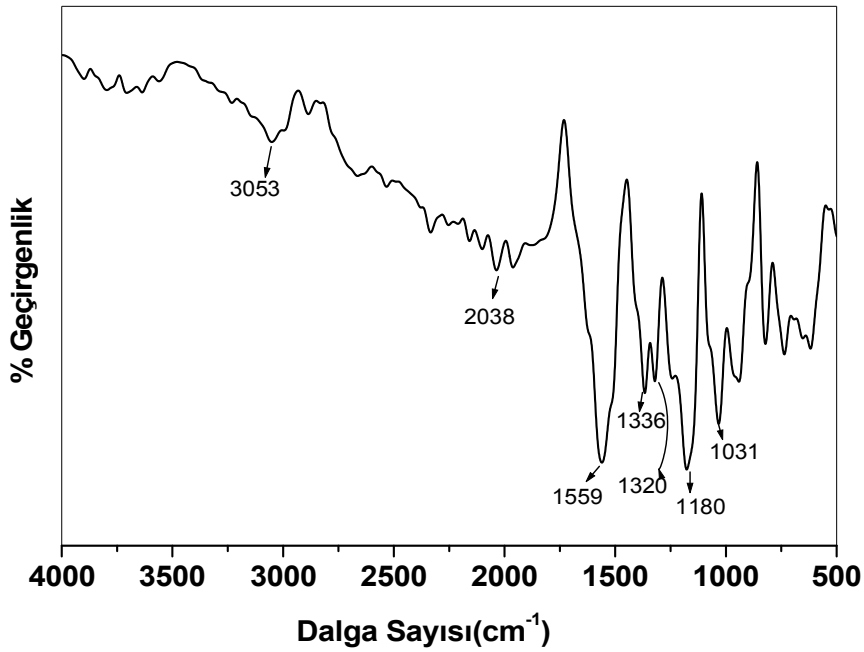
İÇAC38 kodlu aktif karbonun MM, MY ve Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılmasının ardından 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında tarama yapılarak FT-IR spektrumları alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verildiği gibidir.

Şekil 4.5'den İÇAC38 kodlu aktif karbonun MM adsorpsiyonunda kullanılmasının ardından yapısında bazı değişikliklerin ortaya çıktığı görülmektedir. 3672 cm^{-1} dalga sayısındaki hidroksil pikinin yok olduğu görülmektedir. Bu durumun katyonik yapıdaki MM boyarmaddesinin adsorpsiyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. İÇAC38 kodlu aktif karbon yapısında 2919 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin MM adsorpsiyonundan sonra zayıfladığı ve 1650-1000 cm^{-1} aralığındaki piklerin ise bir kısmında kayma olsa da varlığını sürdüğü görülmektedir. Piklerdeki kaymaların

ve zayıflığının muhtemel nedeni MM adsorpsiyonunda oluşan bağların olduğu düşünülmektedir.

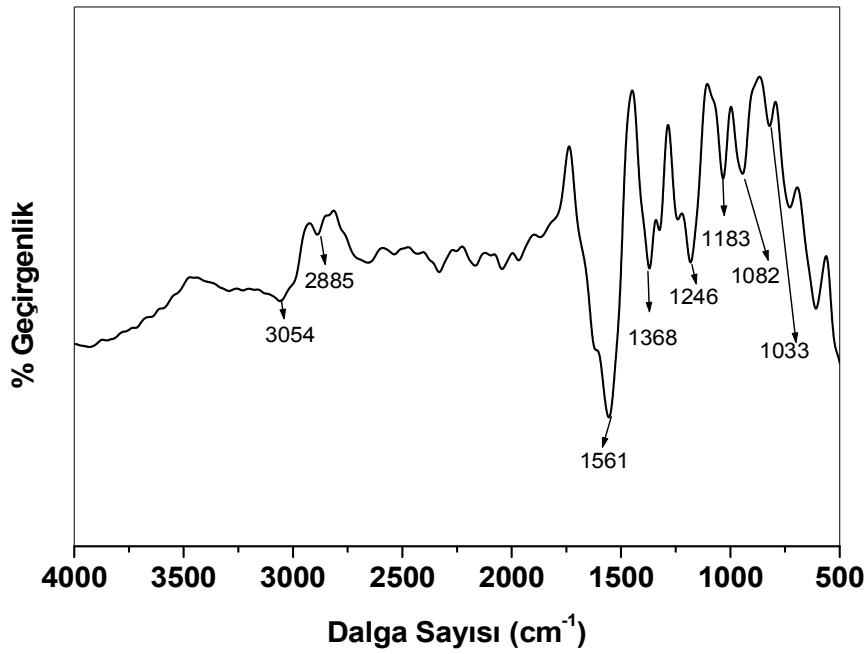


Şekil 5.5.İÇAC38 kodlu aktif karbonun MM adsorpsiyonu sonrası FT-IR analizi (pH:12, çözelti başlangıç derişimi:100 ppm, T:30^{o}C, hacim:100 mL)



Şekil 4.6.İÇAC38 kodlu aktif karbonun MY adsorpsiyon sonrası FT-IR analizi(pH:4, çözelti başlangıç derişimi:100 ppm, T:30^{o}C, hacim:100 mL)

Şekil 4.6'dan İÇAC38 kodlu aktif karbonun MY adsorpsiyonu sonrası yapısında yer alan fonksiyonel gruplarda değişiklikler olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon sonrasında, 3672 cm^{-1} dalga sayısındaki hidroksil grubuna ait pikin olmadığı; 2919 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin zayıfladığı ve 3054 cm^{-1} dalga sayısına kaydığı, 2339 cm^{-1} dalga sayısında -COOH grubuna ait pikin ise olmadığı görülmektedir. Piklerin kaybolmasının muhtemel sebebinin katyonik yapıdaki malahit yeşili boyarmaddesi olduğu düşünülmektedir. İÇAC38 kodlu aktif karbonun yapsında 1650-1000 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki piklerin ise MY adsorpsiyonundan sonra varlığını sürdürdüğü, sadece bazılarında kaymaların olduğu görülmektedir.



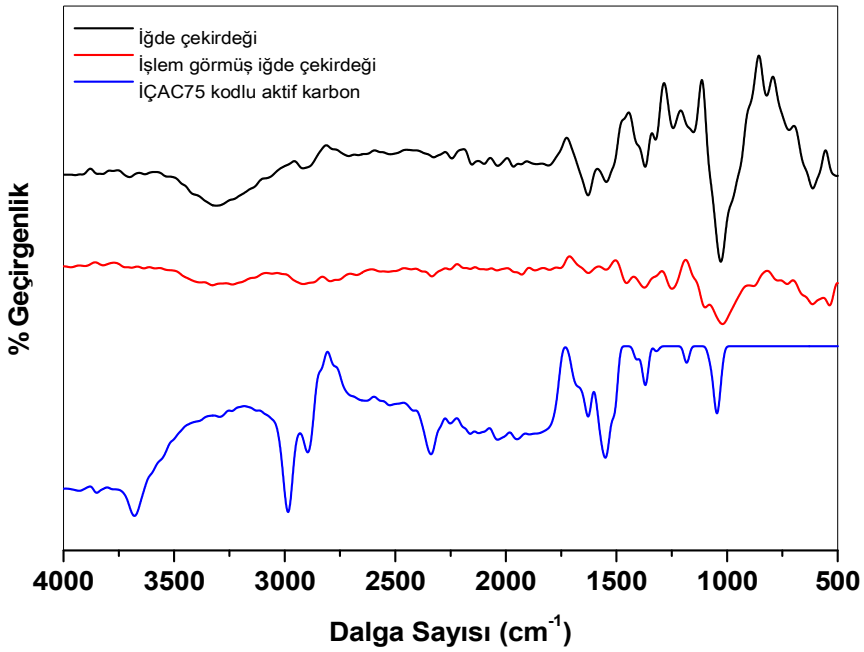
Şekil 5.7.İÇAC38 kodlu aktif karbonun Cr(VI) adsorpsiyonu sonrası FT-IR analizleri(pH:1, çözelti başlangıç derişimi:100 ppm, T:30^{o}C, hacim:100 mL)

Şekil 4.7'den İÇAC38 kodlu aktif karbonun Cr(VI) adsorpsiyonu sonrasında yapısında bazı değişikliklerin olduğu görülmektedir. 3672 cm^{-1} dalga sayısında hidroksil gruba ait pikin olmadığı ve 2919 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra zayıfladığı ve 3054 cm^{-1} dalga sayısına kaydığı görülmektedir. 2339 cm^{-1} dalga sayısındaki –COOH gruplarına ait pikin Cr(VI) adsorpsiyonundan sonra kaybolduğu, 1650-1000 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki piklerin ise aynı kaldığı sadece bazıların kaydığı görülmektedir. Cr(VI) adsorpsiyonu sonrasında kaybolan ve

kayan piklerin muhtemel nedeni düşük pH değerlerindeki aktif karbon yüzeyinin protonlaşması ve $HCrO_4^-$ formunda adsorplanan Cr(VI)'dan kaynaklandığı düşünülmektedir.

% 150 oranında $ZnCl_2$ aktifleştirici ile karıştırılarak 48 saat emdirilme işlemine tabi tutulan öğütülmüş iğde çekirdeği ve % 150 oranında $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile 48 saat emdirilme işleminin ardından 500 ^oC'de 60 dakika aktivasyona tabi tutularak hazırlanan aktif karbonun (İÇAC75) 4000-400 cm^{-1} band aralığında taranarak elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.8 verildiği gibidir.

Şekil 4.8'den iğde çekirdeğinin % 150 oranında $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile işlem görmesi sonrasında yapısında yeni fonksiyonel grupların oluştuğu ve bazı grupların belirgin hale geldiği ve bazı grupların ise yok olduğu görülmektedir. İşlem görmemiş iğde çekirdeği yapısında 3331 cm^{-1} dalga sayısında hidroksil (–OH) grubundan kaynaklanan pikin yok olduğu ve 2916 cm^{-1} dalga sayısında C-H grubundan kaynaklanan yeni bir pikin ortaya çıktığı görülmektedir. C-O-C fonksiyonel grubundan kaynaklanan 1019 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin ise daha belirgin hale geldiği görülmektedir.



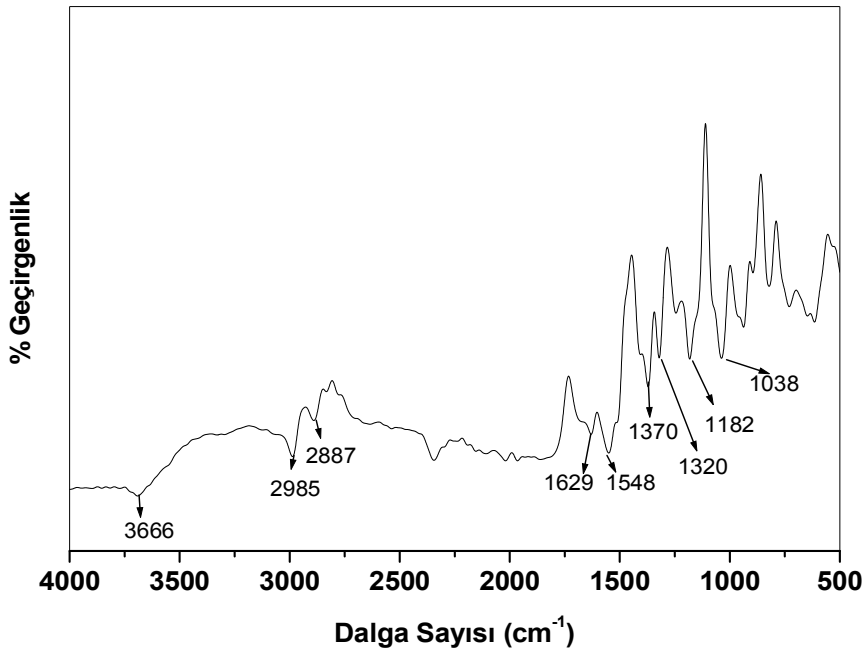
Şekil 4.8 İÇAC75 kodlu aktif karbonun FT-IR analizi

Şekil 4.8'den görüldüğü gibi iğde çekirdeği yapısında geniş bir dalga sayısı aralığında yer alan hidroksil pikleri İÇAC75 kodlu aktif karbon yapısında da mevcuttur. Hidroksil pikinin daha belirgin hale geldiği ancak 3338 cm^{-1} dalga sayısından 3674 cm^{-1} dalga sayısına kaydığı görülmektedir. İğde çekirdeği yapısında bulunmayan ve $ZnCI_2$ aktifleştirici işlem sonrasında sönük bir şekilde ortaya çıkan 2916 cm^{-1} dalga sayısında C-H gruplarından kaynaklanan pikin, İÇAC75 kodlu aktif karbon yapısında, 2993 cm^{-1} dalga sayısına kayarak daha da keskinleştiği görülmektedir. İÇAC75 kodlu aktif karbon yapısında; 2333 cm^{-1} dalga sayısında –COOH fonksiyonel gruplarının, 1626 cm^{-1} dalga sayısında amit fonksiyonel gruplarının, 1546 cm^{-1} dalga sayısında C=O (karboksilik ve lakton gruplarından kaynaklanan) fonksiyonel gruplarının, 1368 cm^{-1} dalga sayısında –C-CH_3 fonksiyonel gruplarının, 1300-1000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında asit, alkol, fenol, ester ve eter gruplarından kaynaklan C-C ve C-O fonksiyonel gruplarının varlığı görülmektedir.

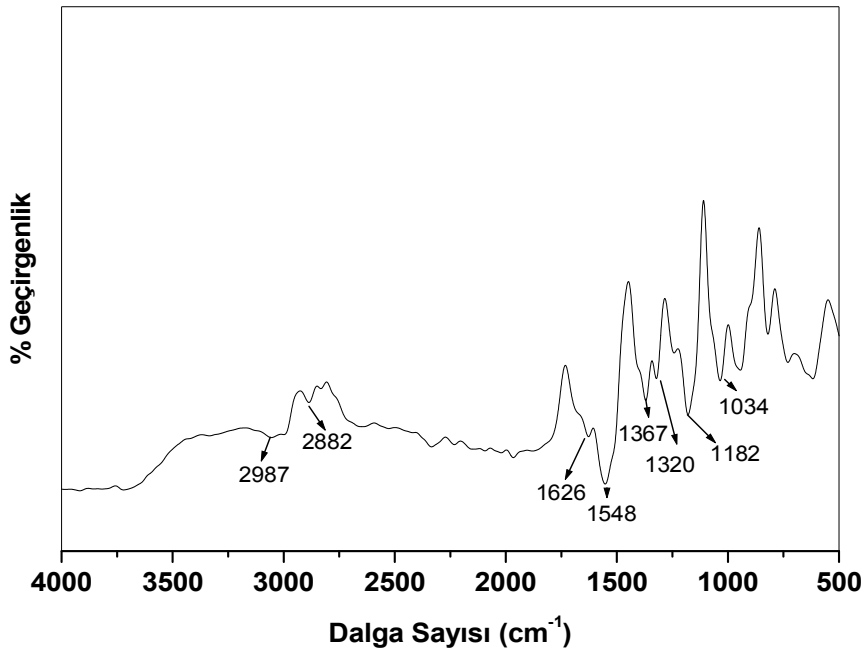
İÇAC75 kodlu aktif karbonun MM, MY ve Pb(II) adsorpsiyonunda kullanılmasının ardından alınan FT-IR spektrumları (4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında) Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de verildiği gibidir.

Şekil 4.9'dan İÇAC75 kodlu aktif karbonun MM adsorpsiyonu sonrası yapısında bazı değişikliklerin ortaya çıktığı görülmektedir. 3672 cm^{-1} ve 2916 cm^{-1} dalga sayılarındaki piklerin zayıfladığı görülmektedir. 1650-1000 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki piklerin MM adsorpsiyonu ardından bazılarının varlığını sürdüğünü bazıların ise kaydığı görülmektedir. MM adsorpsiyonu sonrasında İÇAC75 kodlu aktif aktif karbon yapısındaki piklerin bazılarının kayması ve zayıflmasının nedeni MM'nin katyonik yapısından ve çözelti ortamının pH değerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

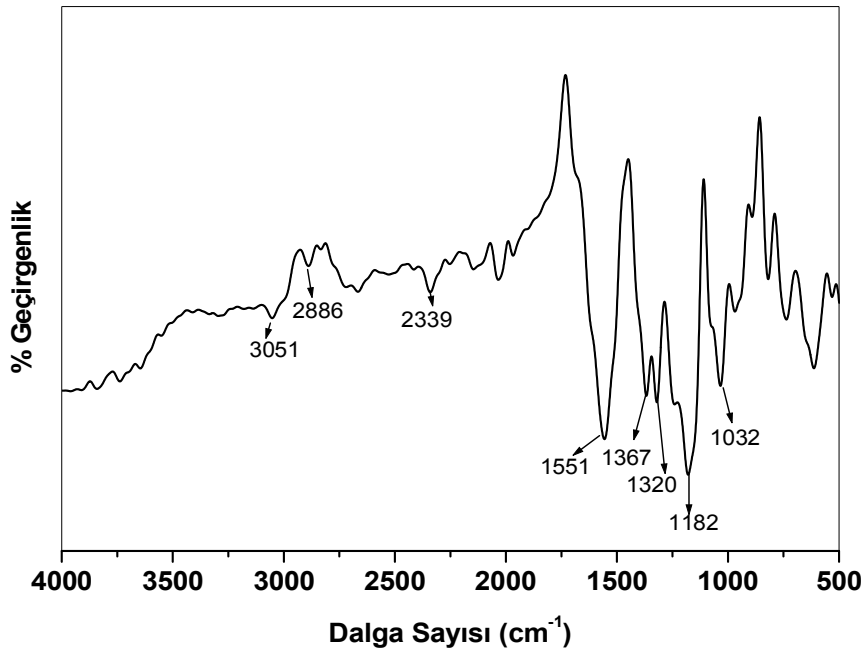
Şekil 4.10'dan İÇAC75 kodlu aktif karbonun MY adsorpsiyonu ardından yapısında bazı değişikliklerin ortaya çıktığı görülmektedir. 3672 cm^{-1} dalga sayısındaki hidroksil ve 2333 cm^{-1} dalga sayısındaki -COOH grubuna ait pikin kaybolduğu görülmektedir. Bu durumun muhmetel sebebi katyonik yapıdaki MY'nin adsorpsiyonu olduğu düşünülmektedir. 2919 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin zayıfladığı ve 1650-1000 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki piklerin MY adsorpsiyonu ardından bazıların varlığının sürdüğünü bazıların ise kaydığı görülmektedir.



Şekil 5.9.İÇAC75 kodlu aktif karbonun MM adsorpsiyonu sonrası FT-IR analizi(pH:6, çözelti başlangıç derişimi:100 ppm, T:30^{o}C, hacim:100 mL)



Şekil 5.10.İÇAC75 kodlu aktif karbonun MY adsorpsiyonu sonrası FT-IR analizi(pH:4, çözelti bşalngıç derişimi:100 ppm, T:30^{o}C, hacim:100 mL)



Şekil 5.11. İÇAC75 kodlu aktif karbonun Pb(II) adsorpsiyonu sonrası FT-IR analizi(pH:4, çözelti başlangıç derişimi:100 ppm, T:30^{o}C, hacim:100 mL)

Şekil 4.11'den İÇAC75 kodlu aktif karbonun Pb(II) adsorpsiyonu sonrası yapısında bazı değişikliklerin ortaya çıktığı görülmektedir. 3672 cm^{-1} dalga sayısındaki -OH pikinin kaybolduğu görülmektedir. Bu durumun katyonik yapıda olan Pb(II) iyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. 2921 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin zayıfladığı ve 3061 cm^{-1} dalga sayısına kaydığı görülmektedir. 2339 cm^{-1} dalga sayısına -COOH gruplarına ait pikin zayıfladığı ve 1650-1000 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki piklerin bazılarının varlığını sürdüğü, bazılarının ise kaydığı görülmektedir.

5.1.2. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_3PO_4 aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi

-500+125 µm partikül boyut aralığındaki yaklaşık 5 g öğütülmüş iğde çekirdeği, H_3PO_4 aktifleştiricisi ile azot gazı ortamında kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur. Çizelge 4.5, Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7 farklı aktivasyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen aktif karbon üretimlerine ait üretim parametrelerinin değişimini ve elde edilen aktif karbonların iyot sayılarını göstermektedir.

Çizelge 5.5. öğütülmüş iğde çekirdeğinin H_3PO_4 aktifleştiricisi ile 400 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonların üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	H_3PO_4 aktifleştirici miktarı (g)	Emdirilme süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı(^oC)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
İFAC9	1.5	24	400	30	81
İFAC10	2.5	24	400	30	160
İFAC11	4.5	24	400	30	453
İFAC12	7.5	24	400	30	320
İFAC75	10	24	400	30	826
İFAC45	1.5	48	400	30	316
İFAC46	2.5	48	400	30	194
İFAC47	4.5	48	400	30	405
İFAC48	7.5	48	400	30	498
İFAC84	**10**	**48**	**400**	**30**	**1013**
İFAC1	1.5	24	400	60	233
İFAC2	2.5	24	400	60	257
İFAC3	4.5	24	400	60	471
İFAC4	7.5	24	400	60	446
İFAC74	10	24	400	60	810
İFAC41	1.5	48	400	60	139
İFAC42	2.5	48	400	60	189
İFAC43	4.5	48	400	60	455
İFAC44	7.5	48	400	60	650
İFAC83	10	48	400	60	807
İFAC5	1.5	24	400	90	77
İFAC6	2.5	24	400	90	248
İFAC7	4.5	24	400	90	546
İFAC8	7.5	24	400	90	718
İFAC73	10	24	400	90	875
İFAC37	1.5	48	400	90	261
İFAC38	2.5	48	400	90	168
İFAC39	4.5	48	400	90	165
İFAC40	7.5	48	400	90	505
İFAC82	10	48	400	90	986

Çizelge 4.6. Öğütülmüş iğde çekirdeğinin H_3PO_4 aktifleştiricisi ile 500 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonların üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	H_3PO_4 aktifleştirici miktarı (g)	Emdirilme süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı(oC)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
İFAC21	1.5	24	500	30	124
İFAC22	2.5	24	500	30	167
İFAC23	4.5	24	500	30	600
İFAC24	7.5	24	500	30	824
İFAC77	10	24	500	30	734
İFAC53	1.5	48	500	30	159
İFAC54	2.5	48	500	30	182
İFAC55	4.5	48	500	30	203
İFAC56	7.5	48	500	30	763
İFAC86	10	48	500	30	741
İFAC17	1.5	24	500	60	75
İFAC18	2.5	24	500	60	295
İFAC19	4.5	24	500	60	784
İFAC20	7.5	24	500	60	904
İFAC76	10	24	500	60	827
İFAC49	1.5	48	500	60	149
İFAC50	2.5	48	500	60	131
İFAC51	4.5	48	500	60	537
İFAC52	7.5	48	500	60	950
İFAC85	10	48	500	60	796
İFAC13	1.5	24	500	90	100
İFAC14	2.5	24	500	90	315
İFAC15	4.5	24	500	90	646
İFAC16	7.5	24	500	90	881
İFAC78	10	24	500	90	646
İFAC57	1.5	48	500	90	118
İFAC58	2.5	48	500	90	142
İFAC59	4.5	48	500	90	377
İFAC60	7.5	48	500	90	489
İFAC87	10	48	500	90	795

Çizelge 4.7. Öğütülmüş iğde çekirdeğinin H_3PO_4 aktifleştiricisi ile 600 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonların üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	H_3PO_4 aktifleştirici miktarı (g)	Emdirilme süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı(^oC)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
İFAC33	1.5	24	600	30	167
İFAC34	2.5	24	600	30	377
İFAC35	4.5	24	600	30	498
İFAC36	7.5	24	600	30	818
İFAC81	10	24	600	30	693
İFAC69	1.5	48	600	30	225
İFAC70	2.5	48	600	30	308
İFAC71	4.5	48	600	30	345
İFAC72	7.5	48	600	30	846
İFAC90	10	48	600	30	685
İFAC29	1.5	24	600	60	78
İFAC30	2.5	24	600	60	264
İFAC31	4.5	24	600	60	624
İFAC32	7.5	24	600	60	861
İFAC80	10	24	600	60	585
İFAC65	1.5	48	600	60	162
İFAC66	2.5	48	600	60	131
İFAC67	4.5	48	600	60	219
İFAC68	7.5	48	600	60	579
İFAC89	10	48	600	60	601
İFAC25	1.5	24	600	90	91
İFAC26	2.5	24	600	90	256
İFAC27	4.5	24	600	90	569
İFAC28	7.5	24	600	90	773
İFAC79	10	24	600	90	605
İFAC61	1.5	48	600	90	115
İFAC62	2.5	48	600	90	199
İFAC63	4.5	48	600	90	586
İFAC64	7.5	48	600	90	554
İFAC88	10	48	600	90	567

5.1.2.1. Kimyasal emdirilme oranının (H_3PO_4/hammadde) etkisi

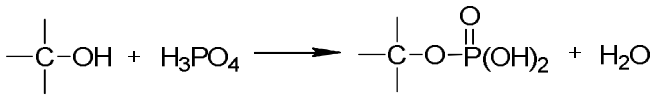
Öğütülmüş iğde çekirdeğinden aktif karbon üretimine farklı oranlarda H_3PO_4 /hammadde(% 30, % 50, % 90, % 150 ve % 200) karışımının etkisi incelenmiştir. Çizelge 4.5-4.7'den görüldüğü gibi emdirilme oranının artması ile iyot sayıları artış göstermektedir. 48 saat emdirilme süresi, 500 ^oC aktivasyon sıcaklığı ve 60 dakika aktivasyon süresi için emdirilme oranı % 30 olduğunda iyot sayısı 149 mg/g iken emdirilme oranı % 150 olduğunda ise iyot sayısı 950 mg/g değerine yükselmektedir.

H_3PO_4 aktifleştirici miktarı arttıkça hammaddenin daha fazla bölgesine nüfuz etmektedir bu sebeble, mevcut gözeneklerin genişlemesi ve yeni gözeneklerin açılması hızlanmaktadır (Theydan ve Ahmed, 2012; Sun ve ark., 2013).

Aktivasyon basamağı sırasında H_3PO_4 moleküllerinin polifosforik asit molekülleri ve suya dönüşüm reaksiyonunun basit şekli Eşitlik 4.1'de verildiği gibidir (Li ve ark., 2011).

$$nH_3PO_4 \longrightarrow H_{n+2}P_nO_{3n+1} + (n+1)H_2O \quad (4.1)$$

Reaksiyon sonrası fosforik asit ve fosfor içeren maddenin, yapısında OH^- içeren hammadde ile reaksiyonu Eşitlik 4.2 verildiği gibidir (Li ve ark., 2011).



(4.2)

5.1.2.2. Kimyasal emdirilme süresinin etkisi

Emdirilme oranı etkisinin yanı sıra emdirilme süresinin etkisi de 24 ve 48 saatlik bekleme süreleri için ayrı ayrı incelenmiştir. Çizelge 4.5-4.7'den görüldüğü gibi emdirilme süresinin uzaması sonrasında tespit edilen iyot sayılarında belirgin bir azalma söz konusudur. Örneğin 600 ^oC aktivasyon sıcaklığı, 90 dakika aktivasyon süresi ve % 150 emdirilme oranında 24 saatlik emdirilme süresi sonunda iyot sayısı 773 mg/g değerinde iken 48 saatlik emdirilme süresi sonunda ise 554 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuç emdirilme süresinin fazla uzun tultulmaması gerektiğini ortaya koymaktadır.

5.1.2.3. Aktivasyon sıcaklığının etkisi

Aktivasyon sıcaklığı aktif karbonun fonksiyonel grup miktarını, kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirleyen önemli parametrelerden bir tanesidir (Açıkyıldız ve ark., 2014). Aktivasyon sıcaklığına bağlı olarak aktifleştirici ile hammadde yapısındaki fonksiyonel gruplar arasında bir kısım reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar dehidratasyon, dekarboksilasyon ve kondezasyon reaksiyonlarıdır (Omri ve ark., 2013). Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_3PO_4 aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon hazırlanmasında aktifleştirici emdirilmiş maddelerin aktivasyonu, 400, 500 ve 600 ^oC olmak üzere 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süreleri için gerçekleştirilmiştir.

Çizelge4.5-4.7'den görüldüğü gibi aktivasyon sıcaklığının 400 ^{o}C'den 600 ^{o}C'ye yükselmesi ile birlikte iyot sayısı azalmaktadır. 48 saat emdirilme süresi, % 200 emdirilme oranı ve 30 dakika aktivasyon süresi için aktivasyon sıcaklığı 400, 500 ve 600 ^{o}C'de gerçekleştirilen aktivasyon sonrasında iyot sayıları sırasıyla 1013, 741 ve 685 mg/g olarak bulunmuştur. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_3PO_4 aktifleştiricisi ile akif karbon üretilirken aktivasyon sıcaklığı 400 ^{o}C olduğunda yeni gözenekler açılmakta ve mevcut gözenekler genişlemeye başlamaktadır. Aktivasyon sıcaklığının 500 ^{o}C ve 600 ^{o}C'ye yükselmesiyle ise mikro gözenekler genişleyerek mezo gözeneklere dönüşmekte ve mevcut gözenek yapıları ise çökmektedir.

5.1.2.4. Aktivasyon süresinin etkisi

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_3PO_4 aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon hazırlanmasında aktifleştirici emdirilmiş maddelerin aktivasyonu 400, 500 ve 600 ^{o}C olmak üzere 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süreleri için gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.5-4.7'de verilen iyot sayılarının aktivasyon süresinin 30 dakikadan 90 dakikaya artması ile birlikte azalış gösterdiği görülmektedir. 48 saat emdirilme süresi, % 200 emdirilme oranı ve 600 ^{o}C aktivasyon sıcaklığında aktivasyon süresi 30, 60 ve 90 dakika olması halinde iyot sayıları sırasıyla 685, 601 ve 567 mg/g olarak bulunmuştur. 30 dakikalık aktivasyon süresinin yeni gözeneklerin oluşması ve mevcut gözeneklerin gelişmesi için yeterli olduğu görülmektedir. Aktivasyon süresinin 30 dakikadan fazla olması durumunda ise mevcut gözeneklerin genişlediği ve çöktüğü düşünülmektedir.

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_3PO_4 aktifleştiricisi ile aktif karbon hazırlanması için maksimum iyot sayısı; % 200 emdirilme oranı, 48 saat emdirilme süresi, 400 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı ve 30 dakika aktivasyon süresi için 1013 mg/g olarak bulunmuştur.

5.1.2.5. BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı analizi

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_3PO_4 aktifleştiricisi ile üretilen aktif karbonların iyot sayıları yüksek olanlar seçilerek BET yüzey alanları tespit edilmiştir. Seçilen aktif karbonlar, BET yüzey alanları ve gözenek dağılımları Çizelge 4.8'de verildiği gibidir.

Çizelge 5.8. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_3PO_4 aktifleştiricisi ile üretilen aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek dağılımları

Aktif Karbon	Yüzey Alanı(m^2/g)	Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Mikro Gözenek Hacmi(cc/g)	Ortalama Gözenek Çap Dağılımı(nm)	BJH Adsorpsiyon Ortalaması(nm)
İFAC52	1018	0.55	0.464	1.07	2.444
İFAC75	1041	0.591	0.396	1.136	2.438
İFAC82	1114	0.621	0.477	1.094	2.415
İFAC84	1127	0.628	0.441	1.114	1.604
İFAC90	475	0.293	0.121	1.234	2.422

H_3PO_4 aktifleştirici ile üretilen İFAC52, İFAC75, İFAC82, İFAC84 ve İFAC90 kodlu aktif karbonların BET yüzey alanlarının sırasıyla 1018, 1041, 1114, 1127 ve 475 m^2/g ve toplam gözenek hacim değişiminin ise 0.29-0.63 cc/g aralığında olduğu tespit edilmiştir. Mikro gözenek hacmi, BJH adsorpsiyon ortalaması ve ortalama gözenek çap dağılımları sırasıyla 0.12-0.48 cc/g, 1.6-2.45 nm ve 1.08-1.24 nm aralığında değişmektedir.

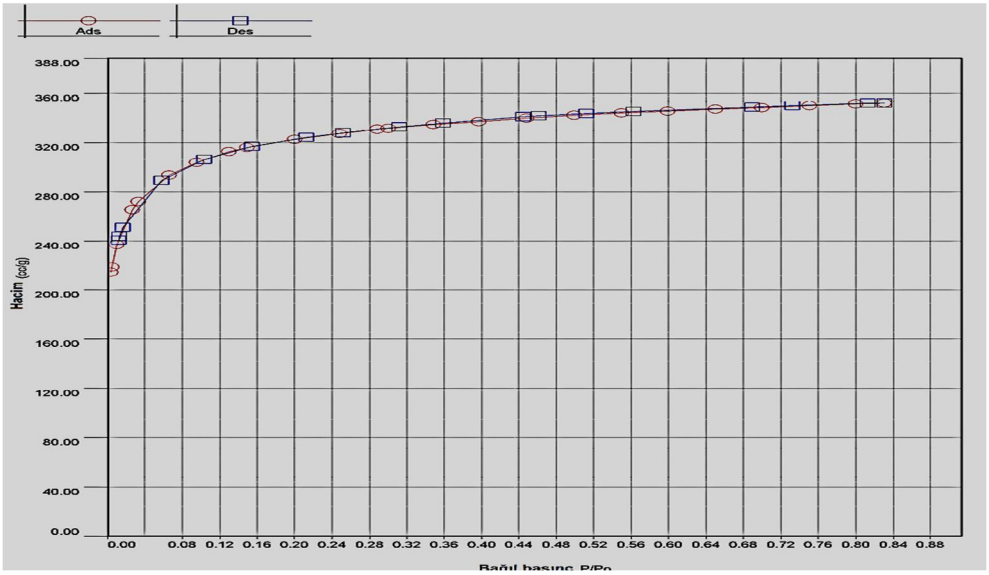
Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_3PO_4 aktifleştiricisi ile üretilen aktif karbonların ortalama gözenek çapının 2 nm'den küçük olduğu görülmektedir. Bu sonuç, ele geçen aktif karbonların yüzey alanının büyük olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.8'de verilen aktif karbonların -196 ºC'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri Şekil 4.12'de verildiği gibidir.

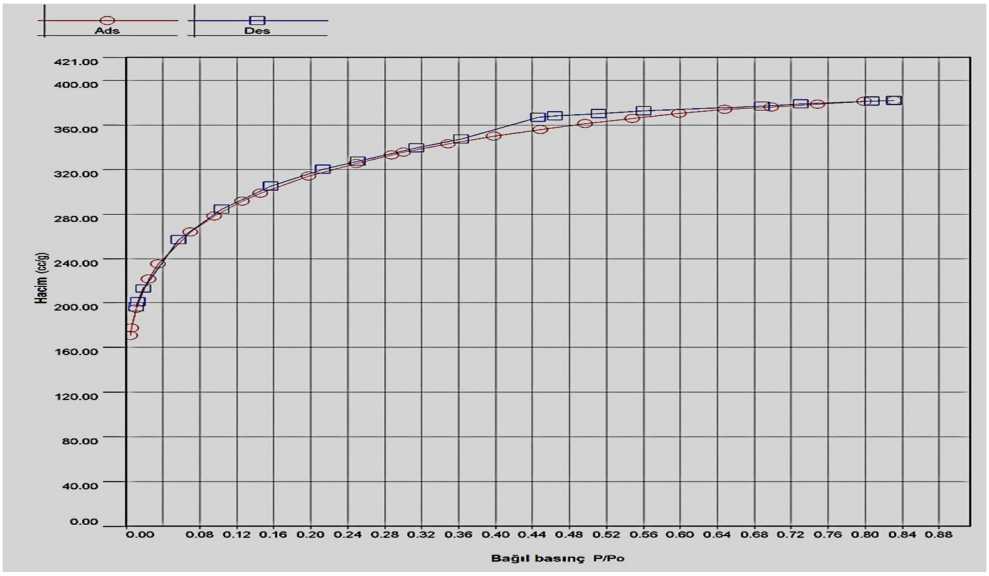
Şekilde 4.12'de verilen adsorpsiyon izotermlerinin IUPAC sınıflandırılmasına göre, İFAC82 kodlu aktif karbonunun tip I izotermine uyduğu, adsorpsiyon işleminin kimyasal ve tek tabakada olduğu görülmektedir.

İFAC75, İFAC82, İFAC84 ve İFAC90 kodlu aktif karbonların ise tip IV izotermine uyduğu görülmektedir. Bu sonuç birinci tabakanın adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından daha büyük olduğu ve kılcal yoğunlaşmanın yüksek olduğu adsorpsiyona işaret etmektedir. Bu durum, dar ağızlardan boşalma ile açıklanır ve genellikle mikro ve mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir.

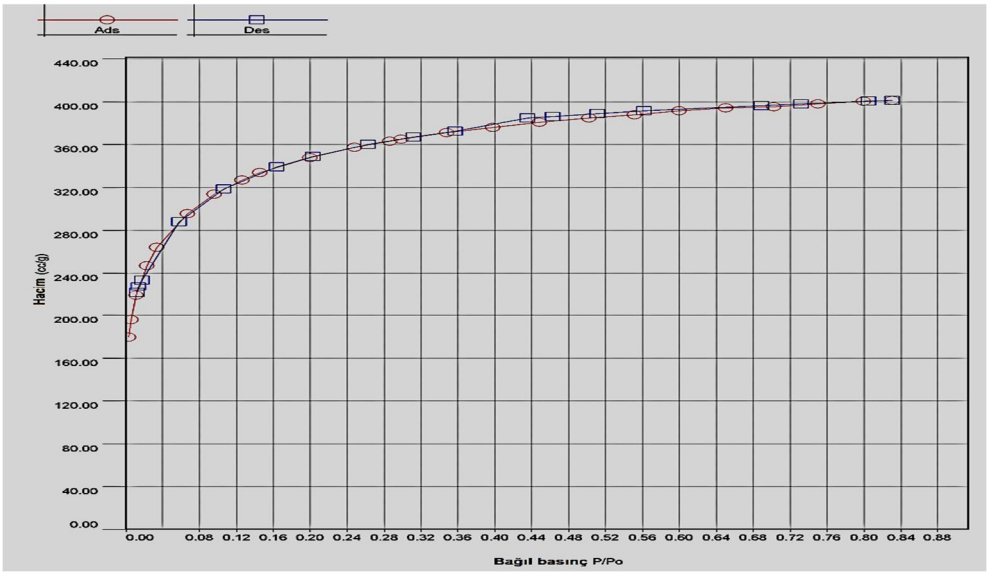
a



b

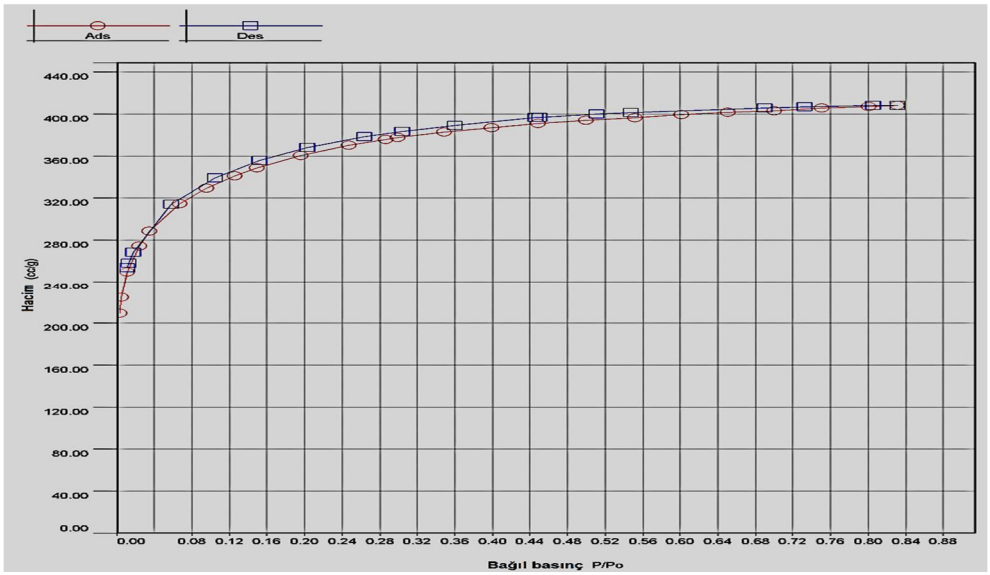


c

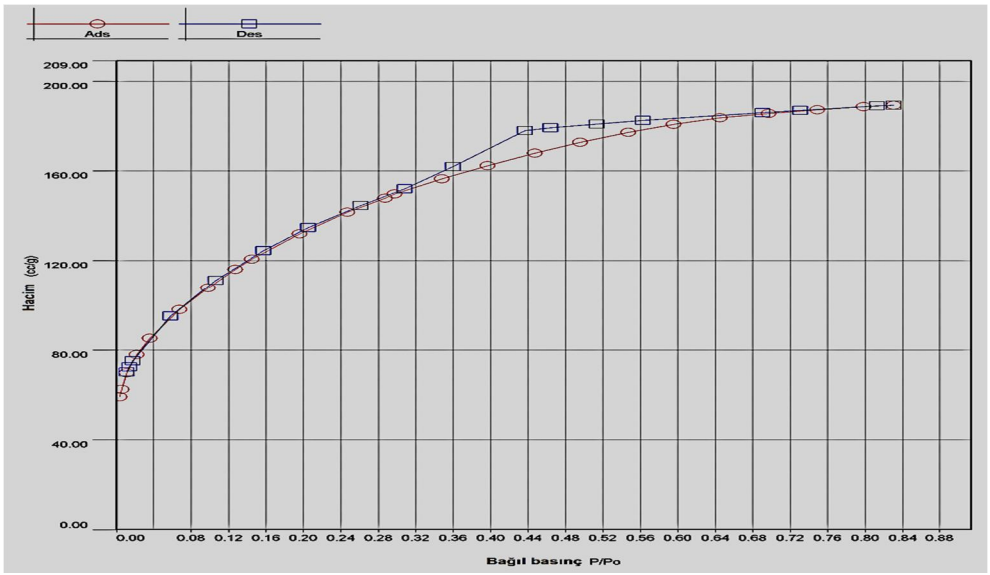


Şekil 5.12. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_3PO_4 aktifleştiricisi ile üretilen aktif karbonların -196 ºC'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm grafikleri. a-) İFAC52 b-) İFAC75 c-) İFAC82

d



e



Şekil 5.12'in devamı d-) İFAC84 e-) İFAC90

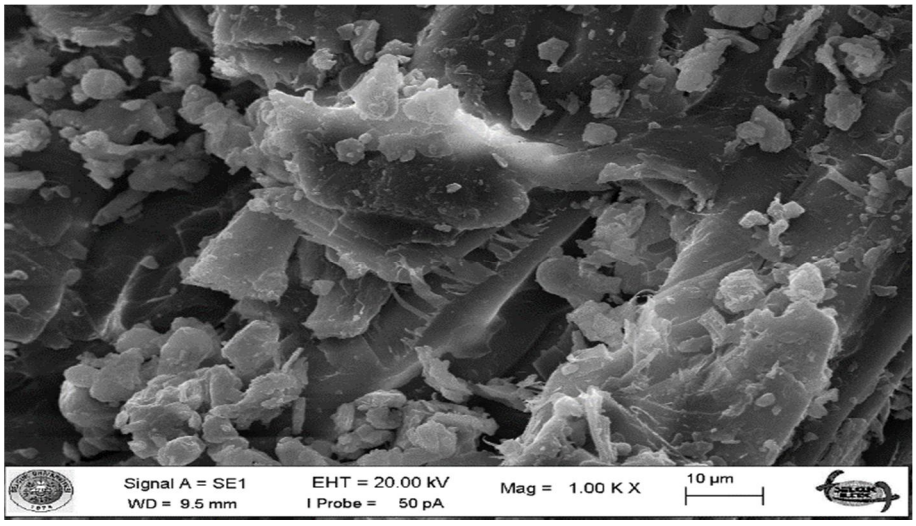
Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_3PO_4 aktifleştiricisi ile üretilen aktif karbonların BET alanları dikkate alınarak MM, MY, Cr(VI) ve Pb(II) adsorpsiyonunda kullanılmak üzere İFAC84 kodlu aktif karbon seçilmiştir.

5.1.2.6. SEM analizi

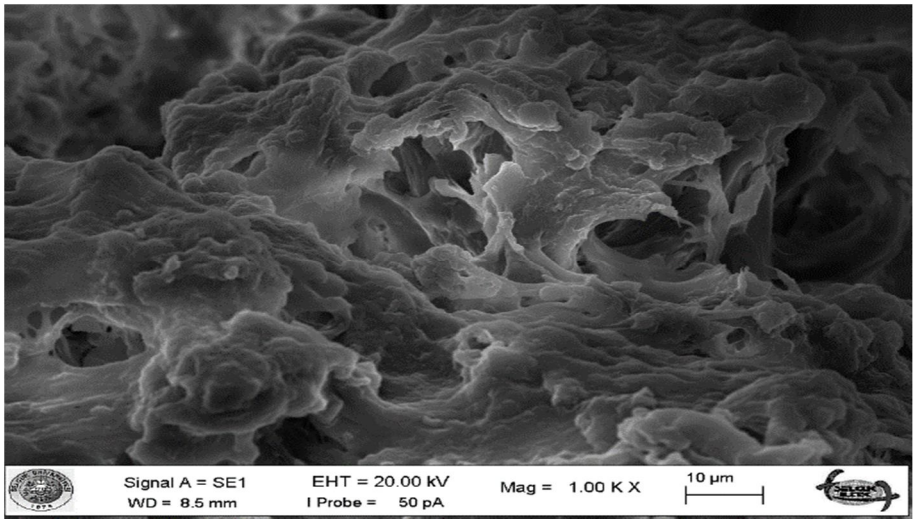
Şekil 4.13'de herhangi bir işleme tabi tutulmamış öğütülmüş iğde çekirdeği (a), % 200 oranında H_3PO_4 aktifleştirici ilave edilerek 48 saat bekletilen ancak henüz aktivasyon işlemi uygulanmamış karışımın(b) ve % 200 oranında aktifleştirici emdirilerek 48 saat bekletilen numunenin 400 ^oC sıcaklıkta, 30 dakika süre ile

aktivasyon işlemine tabi tutulması sonrası(c) ele geçen aktif karbonun SEM görüntüsü verilmektedir.

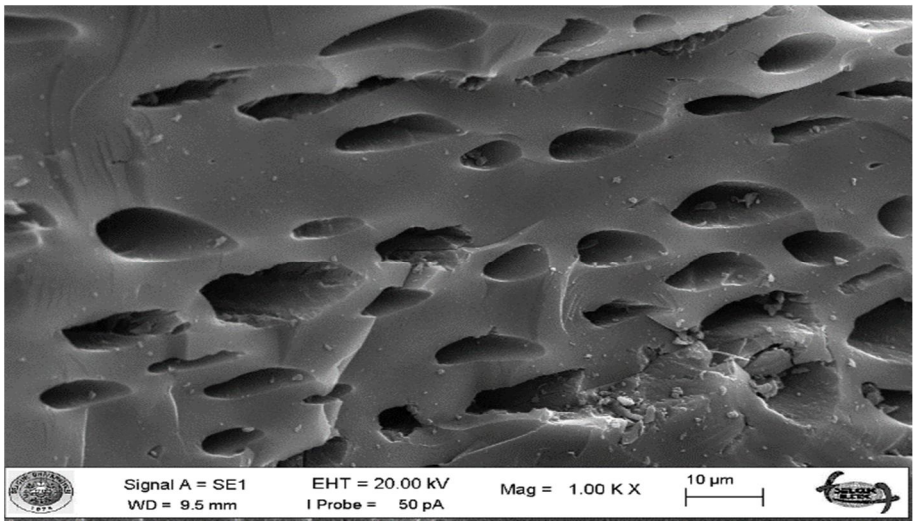
a



b



c

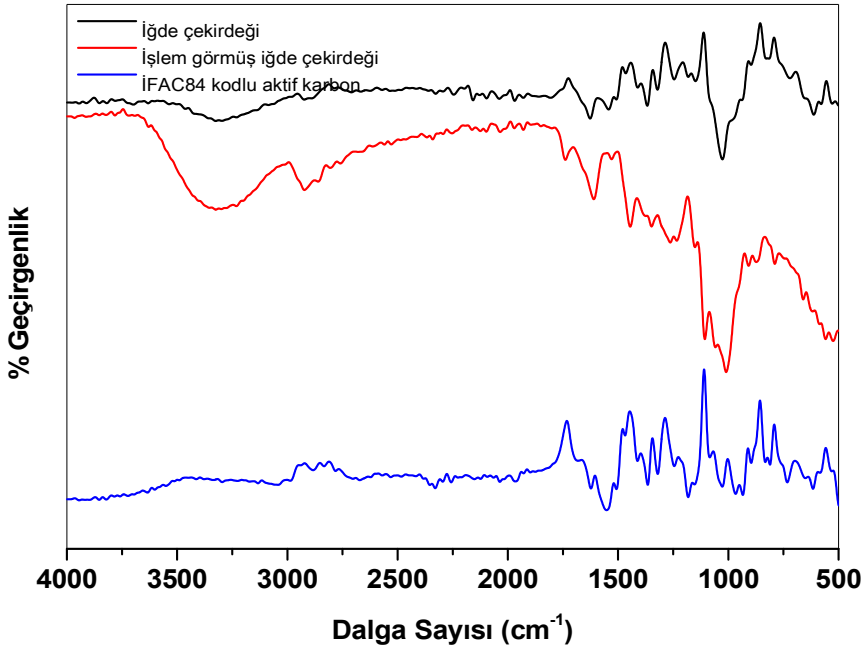


Şekil 5.13.a-) Öğütülmüş iğde çekirdeğinin b-) % 200 H_3PO_4 aktifleştirici ile işlem görmüş öğütülmüş iğde çekirdeğinin c-) İFAC84 kodlu aktif karbonun SEM görüntüsü

Şekil 4.13(a)'dan işlem görmemiş öğütülmüş iğde çekirdeği yüzeyinin üst üste binmiş tabakaların bir araya gelmesi ile oluşmuş yapılar şeklinde olduğu, yüzeyde gözeneklerin bulunmadığı ve plakalar arası boşlukların mevcut olduğu görülmektedir. % 200 H_3PO_4 aktifleştiricisi ile işlem gören yüzey üzerinde erimelerin olduğu , boşlukların dolmaya başladığı ancak tabakalı yapının kısmen de olsa varlığını sürdürdüğü(b), aktifleştirme sonrasında elde edilen İFAC84 kodlu aktif karbon yüzeyinin ise pürüzsüz ve oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir(c).

5.1.2.7. FT-IR analizleri

% 200 oranında H_3PO_4 aktifleştirici ile karıştırılarak 48 saat emdirilme işlemine tabi tutulan öğütülmüş iğde çekrideği ve % 200 oranında H_3PO_4 aktifleştirici emdirilerek 48 saat bekletilen numunenin 400 ^oC sıcaklıkta, 30 dakika süre ile aktivasyon işlemine tabi tutulması sonrası ele geçen aktif karbonun (İFAC84) 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında taranarak elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.14 verildiği gibidir.



Şekil 5.14. İFAC84 kodlu aktif karbonun FT-IR analizi

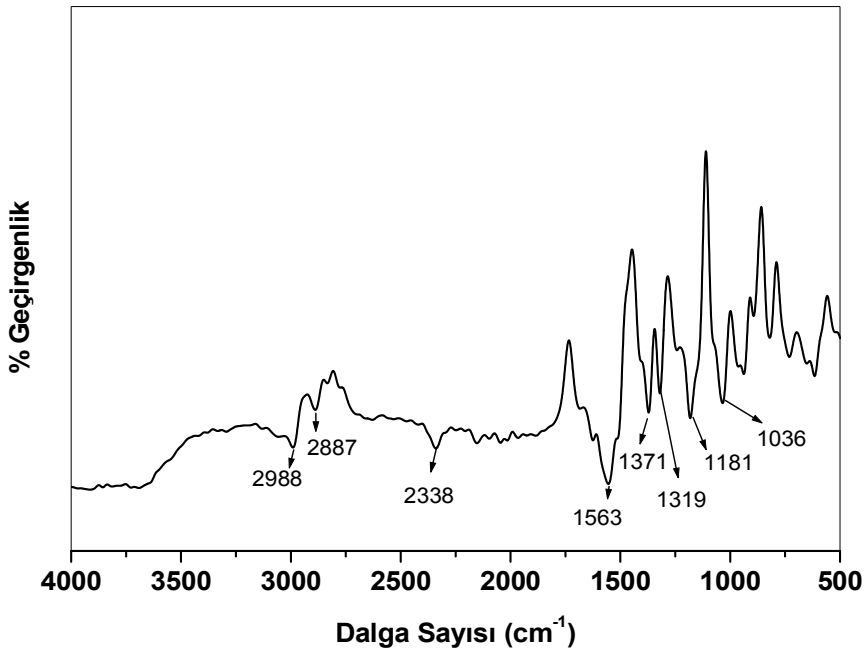
Şekil 4.14'den öğütülmüş iğde çekirdeğinin % 200 oranında H_3PO_4 aktifleştiricisi ile işlem görmesi sonrasında yapısında yeni fonksiyonel grupların oluştuğu ve bazı grupların daha belirgin hale geldiği görülmektedir. 3331 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin (hidroksil –OH grubundan kaynaklanan) belirginleştiği, 2920 cm^{-1} dalga sayısında C-H grubun olduğunu gösteren pikin oluştuğu ve 1738 cm^{-1} dalga sayısında (kinon tipi ve karboksilik asitlerden kaynaklanan) C=O grubunnun olduğunu gösteren pikin yeni oluştuğu görülmektedir. Ayrıca 1010 cm^{-1} dalga sayısındaki C-O-C grubuna ait pikin daha da keskinleştiği de görülmektedir.

Şekil 4.14'den % 200 oranında aktifleştirici emdirilerek 48 saat bekletilen numunenin 400 ^oC sıcaklıkta, 30 dakika süre ile aktivasyon işlemine tabi tutulması sonrası ele geçen aktif karbonun yapısında yeni fonksiyonel grupların oluştuğu, bazı grupların belirgin hale geldiği ve bazı fonksiyonel grupların da yok olduğu görülmektedir. Öğütülmüş ğde çekirdeği yapısında geniş bir dalga sayısı aralığında olan hidroksil pikinin olmadığı ve 2329 cm^{-1} dalga sayısında –COOH gurplarının varlığını gösteren pikin yeni oluştuğu görülmektedir. 1623 cm^{-1} ve 1550 cm^{-1} dalga sayılarındaki piklerin sırasıyla amit ve C=O (karboksilik ve lakton gruplarından kaynaklanan) fonksiyonel gruplarının, 1366-1324 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin –C-CH_3 fonksiyonel grublarının, 1191 cm^{-1} ve 1030 cm^{-1} dalga sayılarındaki piklerin ise sırasıyla C-OH ve–C-OH fonksiyonel gruplarının varlığını gösterdiği görülmektedir.

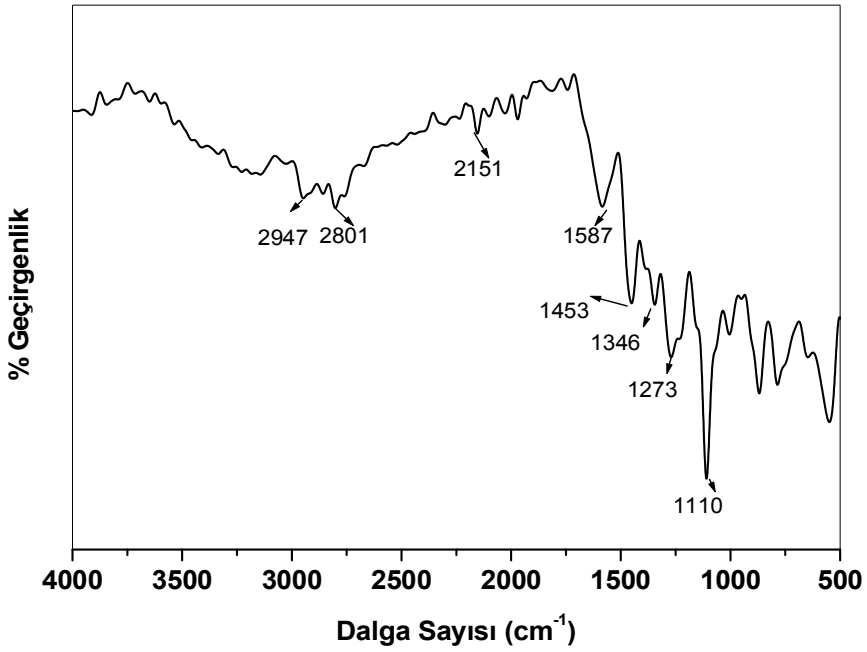
İFAC84 kodlu aktif karbonun MM, MY adsorpsiyonunda kullanılmasının ardından 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında tarama yapılarak FT-IR spektrumları alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 da verildiği gibidir.

Şekil 4.15'den İFAC84 kodlu aktif karbonun MM adsorpsiyonunun ardından yapısında fazla bir değişikliğin olmadığı, sadece bazı piklerin kaydığı ve zayıfladığı görülmektedir. MM adsorpsiyonu sonrasında aktif karbonun fonksiyonel gruplarında bir değişiklik ise söz konusu değildir.

Şekil 4.16'dan İFAC84 kodlu aktif karbonun MY adsorpsiyonu ardından yapısında fazla bir değişikliğin olmadığı, sadece bazı piklerin kaydığı ve zayıfladığı görülmektedir. MY adsorpsiyon sonrasında aktif karbonun yüzeyindeki fonksiyonel gruplar varlığını sürdürmektedir.



Şekil 5.15.İFAC84 kodlu aktif karbonun MM adsorpsiyonu sonrası FT-IR analizi(pH:8, çözelti başlangıç derişimi:100 ppm, T:30^{o}C, hacim:100 mL)



Şekil 5.16.İFAC84 kodlu aktif karbonun MY adsorpsiyonu sonrası FT-IR analizi(pH:4, çözelti başlangıç derişimi:100 ppm, T:30^{o}C, hacim:100 mL)

5.1.3. Öğütülmüş iğde Çekirdeğinden Na_2CO_3 aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi

-500+125 µm partikül boyut aralığındaki yaklaşık 5 g öğütülmüş iğde çekirdeği, Na_2CO_3 aktifleştiricisi ile azot gazı ortamında kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur. Çizelge 4.9, Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11 farklı aktivasyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen aktif karbon üretimlerine ait üretim parametrelerinin değişimini ve elde edilen aktif karbonların iyot sayılarını göstermektedir.

Çizelge 5.9. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden Na_2CO_3 aktifleştiricisi ile 400 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonun üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	Na_2CO_3 aktifleştirici miktarı(g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı (^oC)	Aktivasyon süresi(dk.)	İyot Sayısı(mg/g)
İNaAC7	1	24	400	30	685
İNaAC8	2.5	24	400	30	702
İNaAC9	4	24	400	30	785
İNaAC34	1	48	400	30	469
İNaAC35	2.5	48	400	30	647
İNaAC36	4	48	400	30	727
İNaAC4	1	24	400	60	497
İNaAC5	2.5	24	400	60	460
İNaAC6	4	24	400	60	521
İNaAC31	1	48	400	60	404
İNaAC32	2.5	48	400	60	638
İNaAC33	4	48	400	60	489
İNaAC1	1	24	400	90	477
İNaAC2	2.5	24	400	90	539
İNaAC3	4	24	400	90	741
İNaAC28	1	48	400	90	600
İNaAC29	2.5	48	400	90	691
İNaAC30	4	48	400	90	863

Çizelge 5.10. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden Na_2CO_3 aktifleştiricisi ile 500 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonun üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	Na_2CO_3 aktifleştirici miktarı(g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı (^oC)	Aktivasyon süresi(dk.)	İyot Sayısı(mg/g)
İNaAC13	1	24	500	30	359
İNaAC14	2.5	24	500	30	664
İNaAC15	4	24	500	30	692
İNaAC40	1	48	500	30	239
İNaAC41	2.5	48	500	30	475
İNaAC42	4	48	500	30	648
İNaAC10	1	24	500	60	367
İNaAC11	2.5	24	500	60	360
İNaAC12	4	24	500	60	470
İNaAC37	1	48	500	60	184
İNaAC38	2.5	48	500	60	344
İNaAC39	4	48	500	60	477
İNaAC16	1	24	500	90	371
İNaAC17	2.5	24	500	90	493
İNaAC18	4	24	500	90	545
İNaAC43	1	48	500	90	178
İNaAC44	2.5	48	500	90	320
İNaAC45	4	48	500	90	361

Çizelge 5.11. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden Na_2CO_3 aktifleştiricisi ile 600 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonun üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	Na_2CO_3 aktifleştirici miktarı(g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı (^oC)	Aktivasyon süresi(dk.)	İyot Sayısı(mg/g)
İNaAC25	1	24	600	30	222
İNaAC26	2.5	24	600	30	133
İNaAC27	4	24	600	30	467
İNaAC52	1	48	600	30	242
İNaAC53	2.5	48	600	30	308
İNaAC54	4	48	600	30	407
İNaAC22	1	24	600	60	258
İNaAC23	2.5	24	600	60	202
İNaAC24	4	24	600	60	421
İNaAC49	1	48	600	60	286
İNaAC50	2.5	48	600	60	304
İNaAC51	4	48	600	60	393
İNaAC19	1	24	600	90	181
İNaAC20	2.5	24	600	90	298
İNaAC21	4	24	600	90	707
İNaAC46	1	48	600	90	200
İNaAC47	2.5	48	600	90	332
İNaAC48	4	48	600	90	318

5.1.3.1. Kimyasal emdirilme oranının (Na_2CO_3/hammadde) etkisi

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden aktif karbon üretiminde farklı oranlarda Na_2CO_3/hammadde oranının (% 20, % 50 ve % 80) etkisi incelenmiştir. Çizelge 4.9-4.11'den görüldüğü gibi emdirilme oranının artması ile birlikte iyot sayısı artmaktadır. 48 saat emdirilme süresi, 600 ^oC aktivasyon sıcaklığı ve 90 dakika aktivasyon süresi için emdirilme oranı % 20 olduğunda iyot sayısı 181 mg/g iken, emdirilme oranı % 80 olduğunda ise iyot sayısı 707 mg/g değerine yükselmiştir. Na_2CO_3'ın aktifleştirici olarak kullanıldığı durumda metalik sodyumun katalitik oksidasyonu sebebiyle yeni gözeneklerin oluşumu ve mevcut gözeneklerin gelişimi hızlanmaktadır (Li ve ark., 2011).

5.1.3.2. Kimyasal emdirilme süresinin etkisi

Emdirilme oranının etkisinin belirlemesinin ardından emdirilme süresinin etkisi, 24 ve 48 saatlik bekleme süreleri için ayrı ayrı incelenmiştir. Çizelge 4.9-4.11'den görüldüğü gibi, emdirilme süresinin uzaması sonrasında tespit edilen iyot sayılarında belirgin bir azalış söz konusudur. Örneğin 500 ^oC aktivasyon sıcaklığı, 30 dakika aktivasyon süresi ve % 50 emdirilme oranı için 24 saat emdirilme süresi sonrasında iyot sayısı 664 mg/g iken emdirilme süresi 48 saat için ise iyot sayısı 475 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuç, emdirilme süresinin uzun tutulmaması gerektiğine işaret etmektedir.

5.1.3.3. Aktivasyon sıcaklığının etkisi

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden Na_2CO_3 aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon üretiminde aktifleştrici emdirilmiş maddelerin aktivasyonu 400, 500 ve 600 ^oC olmak üzere 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süreleri için gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.9-4.11'den görüldüğü gibi aktivasyon sıcaklığının artması ile birlikte iyot sayısı azalmaktadır. 48 saat emdirilme süresi, % 80 emdirilme oranı ve 90 dakika aktivasyon süresi için aktivasyon sıcaklığı 400, 500 ve 600 ^oC'de gerçekleştirilen aktivasyon sonrası bulunan iyot sayılarının sırasıyla 863, 361 ve 318 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden Na_2CO_3 aktifleştiricisi ile aktifleştirme sonrasında üretilen aktif karbonun 400 ^oC için bulunan iyot sayısının yüksek olması yeni

gözeneklerin açılması ve mevcut gözeneklerin genişlemesi için bu sıcaklığın yeterli olduğunu göstermektedir. Aktivasyon sıcaklığının artması ile mikro gözeneklerin mezo gözeneklere dönüştüğü ve mevcut gözenek yapılarının çökmeye başladığı düşünülmektedir.

5.1.3.4. Aktivasyon süresinin etkisi

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden Na_2CO_3 aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon üretiminde aktifleştirici emdirilmiş maddelerin aktivasyonu 400, 500 ve 600 ^oC olmak üzere 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süreleri için gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.9-4.11'deki iyot sayılarının aktivasyon süresinin 90 dakikaya çıkarılması ile artış gösterdiği görülmektedir. 24 saat emdirilme süresi, % 80 emdirilme oranı ve 600 ^oC aktivasyon sıcaklığında aktivasyon süresi 30, 60 ve 90 dakika olması halinde iyot sayıları sırasıyla 467, 421 ve 707 mg/g olarak bulunmuştur. 30 ve 60 dakikalık aktivasyon süresinin, yeni gözeneklerin ve mevcut gözeneklerin geliştirilmesi için yetersiz kaldığı, aktivasyon süresinin 90 dakikaya çıkarılmasının gerekli olduğu görülmektedir.

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden Na_2CO_3 aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi için maksimum iyot sayısı; % 80 emdirilme oranı, 48 saat emdirilme süresi, 400 ^oC aktivasyon sıcaklığı, 90 dakika aktivasyon süresi olduğu durum için 863 mg/g olarak belirlenmiştir.

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden Na_2CO_3 aktifleştiricisi kullanılarak elde edilen aktif karbonların iyot sayıları düşük olduğundan dolayı numuneler BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı için analize gönderilmemiştir.

5.1.4. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden KOH aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi

-500+125 µm partikül boyut aralığındaki yaklaşık 5 g öğütülmüş iğde çekirdeği, KOH aktifleştiricisi ile, azot gazı ortamında, kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur. Çizelge 4.12, Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14 farklı aktivasyon sıcaklıklarda gerçekleştirilen aktif karbon üretimlerine ait üretim parametrelerinin değişimi ve elde edilen aktif karbonların iyot sayılarını göstermektedir.

Çizelge 5.12. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden KOH aktifleştiricisi ile 400 ^{o}C aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonun üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	KOH aktifleştirici miktarı (g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı(^{o}C)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
İPAC17	1.5	24	400	30	224
İPAC18	2.5	24	400	30	330
İPAC19	4.5	24	400	30	729
İPAC20	7.5	24	400	30	407
İPAC82	10	24	400	30	558
İPAC41	1.5	48	400	30	361
İPAC42	2.5	48	400	30	467
İPAC43	4.5	48	400	30	593
İPAC44	7.5	48	400	30	341
İPAC76	10	48	400	30	449
İPAC21	1.5	24	400	60	284
İPAC22	2.5	24	400	60	611
İPAC23	4.5	24	400	60	587
İPAC24	7.5	24	400	60	448
İPAC86	10	24	400	60	863
İPAC45	1.5	48	400	60	258
İPAC46	2.5	48	400	60	961
İPAC47	4.5	48	400	60	683
İPAC48	7.5	48	400	60	576
İPAC81	10	48	400	60	908
İPAC13	1.5	24	400	90	316
İPAC14	2.5	24	400	90	654
İPAC15	4.5	24	400	90	491
İPAC16	7.5	24	400	90	671
İPAC85	10	24	400	90	659
İPAC37	1.5	48	400	90	542
İPAC38	2.5	48	400	90	593
İPAC39	4.5	48	400	90	511
İPAC40	7.5	48	400	90	490
İPAC73	10	48	400	90	793

Çizelge 5.13. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden KOH aktifleştiricisi ile 500 ^{o}C aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonun üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	KOH aktifleştirici miktarı (g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı(^{o}C)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
İPAC33	1.5	24	500	30	561
İPAC34	2.5	24	500	30	466
İPAC35	4.5	24	500	30	621
İPAC36	7.5	24	500	30	769
İPAC87	10	24	500	30	1104
İPAC57	1.5	48	500	30	405
İPAC58	2.5	48	500	30	521
İPAC59	4.5	48	500	30	624
İPAC60	7.5	48	500	30	580
İPAC78	10	48	500	30	670
İPAC29	1.5	24	500	60	385
İPAC30	2.5	24	500	60	594
İPAC31	4.5	24	500	60	452
İPAC32	7.5	24	500	60	418
İPAC74	10	48	500	60	807
İPAC53	1.5	48	500	60	377
İPAC54	2.5	48	500	60	400
İPAC55	4.5	48	500	60	573
İPAC56	7.5	48	500	60	469
İPAC89	10	24	500	60	774
İPAC25	1.5	24	500	90	318
İPAC26	2.5	24	500	90	543
İPAC27	4.5	24	500	90	444
İPAC28	7.5	24	500	90	536
İPAC83	10	24	500	90	568
İPAC49	1.5	48	500	90	548
İPAC50	2.5	48	500	90	683
İPAC51	4.5	48	500	90	708
İPAC52	7.5	48	500	90	653
İPAC80	10	48	500	90	832

Çizelge 5.14. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden KOH aktifleştiricisi ile 600 ^{o}C aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonun üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	KOH aktifleştirici miktarı (g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı(^{o}C)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
İPAC9	1.5	24	600	30	349
İPAC10	2.5	24	600	30	162
İPAC11	4.5	24	600	30	379
İPAC12	7.5	24	600	30	569
İPAC88	10	24	600	30	527
İPAC69	1.5	48	600	30	428
İPAC70	2.5	48	600	30	815
İPAC71	4.5	48	600	30	975
İPAC72	7.5	48	600	30	983
İPAC79	10	48	600	30	641
İPAC5	1.5	24	600	60	674
İPAC6	2.5	24	600	60	562
İPAC7	4.5	24	600	60	675
İPAC8	7.5	24	600	60	904
İPAC84	10	24	600	60	782
İPAC65	1.5	48	600	60	460
İPAC66	2.5	48	600	60	557
İPAC67	4.5	48	600	60	523
İPAC68	7.5	48	600	60	739
İPAC77	10	48	600	60	880
İPAC1	1.5	24	600	90	227
İPAC2	2.5	24	600	90	384
İPAC3	4.5	24	600	90	356
İPAC4	7.5	24	600	90	221
İPAC90	10	24	600	90	927
İPAC61	1.5	48	600	90	380
İPAC62	2.5	48	600	90	488
İPAC63	4.5	48	600	90	457
İPAC64	7.5	48	600	90	668
İPAC75	10	48	600	90	934

5.1.4.1. Kimyasal emdirilme oranının (KOH/hammadde) etkisi

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden KOH aktifleştiricisi ile aktif karbon üretiminde farklı oranlarda KOH/hammadde (% 30, % 50, % 90, % 150 ve % 200) etkisi incelenmiştir. Çizelge 4.12-4.14'den görüldüğü gibi emdirilme oranının artması ile iyot sayısı artmaktadır. 48 saat emdirilme süresi, 600 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı ve 60 dakika aktivasyon süresi için emdirilme oranı % 30 olduğunda iyot sayısı 460 mg/g iken % 200 emdirilme oranı için iyot sayısının 880 mg/g olduğu görülmektedir. Emdirilme oranının

artışı ile birlikte yeni mikro gözeneklerin oluştuğu ve mevcut gözeneklerin geliştiği düşünülmektedir.

KOH kimyasal ajanı kullanıldığında gözenek geliştirilmesi gazlaştırma reaksiyonu yardımı ile olmaktadır (Liu ve ark., 2011). KOH gazlaştırma reaksiyonu aşağıda verildiği gibidir.

$$6KOH + 2C \longrightarrow 2K + 3H_2 + 2K_2CO_3 \quad (4.3)$$

Oluşan metalik potasyumun malzemenin içerisine difüze olarak mevcut gözenekleri geliştirdiği ve yeni gözeneklerin oluşumuna sebep olduğu kabul edilmektedir (Liu ve ark., 2011).

5.1.4.2. Kimyasal emdirilme süresinin etkisi

Emdirilme oranının etkisinin yanı sıra emdirilme süresinin etkisi de 24 ve 48 saatlik bekleme süreleri için ayrı ayrı incelenmiştir. Çizelge 4.12-4.14'den görüldüğü gibi emdirilme süresinin uzaması sonrası tespit edilen iyot sayılarında belirgin bir artış söz konusudur. 600 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı, 60 dakika aktivasyon süresi ve % 200 emdirilme oranında 24 saat emdirilme süresi sonrasında iyot sayısı 782 mg/g iken, 48 saat emdirilme süresi için ise iyot sayısı 880 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuç emdirilme süresinin uzun tultulmasını gerğini ortaya koymaktadır.

5.1.4.3. Aktivasyon sıcaklığının etkisi

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden KOH aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon hazırlanmasında aktifleştirici emdirilmiş maddelerin aktivasyonu 400, 500 ve 600 ^{o}C olmak üzere 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süreleri için gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.12-4.14'deki iyot sayılarının aktivasyon sıcaklığının 600 ^{o}C'ye yükselmesi ile artış gösterdiği görülmektedir. 48 saat emdirilme süresi, %90 emdirilme oranı ve 30 dakika aktivasyon süresi için aktivasyon sıcaklığı 400, 500 ve 600 ^{o}C'de gerçekleştirilen aktivasyon sonrası bulunan iyot sayılarının sırasıyla 593, 624 ve 975 mg/g olduğu tespit edilmiştir. 400 ^{o}C ve 500 ^{o}C aktivasyon sıcaklıklarının mevcut gözeneklerin açılması ve yeni gözeneklerin oluşması için yeterli olmadığı, 600 ^{o}C aktivasyon sıcaklığının yeterli olduğu görülmektedir.

5.1.4.4. Aktivasyon süresinin etkisi

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden KOH aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon hazırlanmasında aktifleştirici emdirilmiş hammaddenin aktivasyonu 400, 500 ve 600 ^{o}C olmak üzere 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süreleri için gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.12-4.14'deki iyot sayılarının aktivasyon süresinin artması ile birlikte azaldığı görülmektedir. 24 saat emdirilme süresi, % 200 emdirilme oranı ve 500 ^{o}C aktivasyon sıcaklığında aktivasyon süresi 30, 60 ve 90 dakika olması halinde iyot sayılarının sırasıyla 1104, 807 ve 568 mg/g olduğu tespit edilmiştir. 30 dakika aktivasyon süresi yeni gözeneklerin oluşması ve mevcut gözeneklerin gelişmesi için yeterli iken, aktivasyon süresinin arttırılmasının mevcut gözeneklerin genişlemesine ve çökmesine sebep olduğu düşünülmektedir.

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden KOH aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi için maksimum iyot sayısı; % 200 emdirilme oranı, 24 saat emdirilme süresi, 500 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı ve 30 dakika aktivasyon süresi için 1104 mg/g olarak belirlenmiştir.

5.1.4.5. BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı analizi

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden KOH aktifleştiricisi ile üretilen aktif karbonların iyot sayıları yüksek olanlar seçilerek BET yüzey alanları belirlenmiştir. Seçilen aktif karbonlar, yüzey alanı ve gözenek dağılımları Çizelge 4.15'de verildiği gibidir.

Çizelge 5.15. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden KOH aktifleştiricisi ile üretilen aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek dağılımları

Aktif Karbon	Yüzey Alanı(m^2/g)	Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Mikro Gözenek Hacmi(cc/g)	Ortalama Gözenek Çap Dağılımı(nm)	BJH Adsorpsiyon Ortalaması(nm)
İPAC72	329	0.1072	0.275	0.6511	5.923
İPAC81	64	0.074	-	2.307	2.48
İPAC87	194	0.2113	-	2.187	2.473

Çizelge 4.15'de verilen aktif karbonların BET yüzey alanlarının iyot sayılarından çok daha düşük olduğu görülmektedir.

5.1.5. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_2SO_4 aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi

-500+125 µm partikül boyut aralığındaki yaklaşık 5 g öğütülmüş iğde çekirdeği , H_2SO_4 aktifleştiricisi ile, azot gazı ortamında kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur. Çizelge 4.16, Çizelge 4.17 ve Çizelge 4.18 farklı aktivasyon sıcaklıklarda gerçekleştirilen aktif karbon üretimlerine ait üretim parametrelerinin değişimini ve elde edilen aktif karbonların iyot sayılarını göstermektedir.

Çizelge 5.16. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_2SO_4 aktifleştiricisi ile 400 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonların üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	H_2SO_4 aktifleştirici miktarı (g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı(^oC)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
İSAC57	1.5	24	400	30	358
İSAC58	2.5	24	400	30	402
İSAC59	4.5	24	400	30	357
İSAC60	7.5	24	400	30	377
İSAC84	10	24	400	30	177
İSAC9	1.5	48	400	30	227
İSAC10	2.5	48	400	30	264
İSAC11	4.5	48	400	30	286
İSAC12	7.5	48	400	30	295
İSAC75	10	48	400	30	258
İSAC49	1.5	24	400	60	406
İSAC50	2.5	24	400	60	467
İSAC51	4.5	24	400	60	444
İSAC52	7.5	24	400	60	471
İSAC83	10	24	400	60	167
İSAC5	1.5	48	400	60	166
İSAC6	2.5	48	400	60	167
İSAC7	4.5	48	400	60	187
İSAC8	7.5	48	400	60	257
İSAC74	10	48	400	60	270
İSAC53	1.5	24	400	90	473
İSAC54	2.5	24	400	90	464
İSAC55	4.5	24	400	90	493
İSAC56	7.5	24	400	90	459
İSAC82	10	24	400	90	154
İSAC1	1.5	48	400	90	134
İSAC2	2.5	48	400	90	144
İSAC3	4.5	48	400	90	180
İSAC4	7.5	48	400	90	165
İSAC73	10	48	400	90	230

Çizelge 5.17. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_2SO_4 aktifleştiricisi ile 500 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonun üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	H_2SO_4 aktifleştirici miktarı (g)	Emdirilme süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı(^oC)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot sayısı(mg/g)
İSAC65	1.5	24	500	30	493
İSAC66	2.5	24	500	30	497
İSAC67	4.5	24	500	30	128
İSAC68	7.5	24	500	30	153
İSAC87	10	24	500	30	240
İSAC21	1.5	48	500	30	151
İSAC22	2.5	48	500	30	209
İSAC23	4.5	48	500	30	209
İSAC24	7.5	48	500	30	167
İSAC78	10	48	500	30	300
İSAC69	1.5	24	500	60	146
İSAC70	2.5	24	500	60	206
İSAC71	4.5	24	500	60	206
İSAC72	7.5	24	500	60	163
İSAC86	10	24	500	60	257
İSAC17	1.5	48	500	60	200
İSAC18	2.5	48	500	60	240
İSAC19	4.5	48	500	60	215
İSAC20	7.5	48	500	60	199
İSAC77	10	48	500	60	293
İSAC61	1.5	24	500	90	444
İSAC62	2.5	24	500	90	509
İSAC63	4.5	24	500	90	537
İSAC64	7.5	24	500	90	464
İSAC85	10	24	500	90	276
İSAC13	1.5	48	500	90	187
İSAC14	2.5	48	500	90	249
İSAC15	4.5	48	500	90	265
İSAC16	7.5	48	500	90	226
İSAC76	10	48	500	90	319

Çizelge 5.18. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_2SO_4 aktifleştiricisi ile 600 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonun üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	H_2SO_4 aktifleştirici miktarı (g)	Emdirilme süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı(^oC)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot sayısı(mg/g)
İSAC33	1.5	24	600	30	341
İSAC34	2.5	24	600	30	438
İSAC35	4.5	24	600	30	518
İSAC36	7.5	24	600	30	453
İSAC90	10	24	600	30	207
İSAC45	1.5	48	600	30	412
İSAC46	2.5	48	600	30	419
İSAC47	4.5	48	600	30	600
İSAC48	7.5	48	600	30	538
İSAC81	10	48	600	30	192
İSAC29	1.5	24	600	60	420
İSAC30	2.5	24	600	60	394
İSAC31	4.5	24	600	60	523
İSAC32	7.5	24	600	60	238
İSAC89	10	24	600	60	385
İSAC41	1.5	48	600	60	487
İSAC42	2.5	48	600	60	589
İSAC43	4.5	48	600	60	629
İSAC44	7.5	48	600	60	423
İSAC80	10	48	600	60	162
İSAC25	1.5	24	600	90	318
İSAC26	2.5	24	600	90	358
İSAC27	4.5	24	600	90	467
İSAC28	7.5	24	600	90	490
İSAC88	10	24	600	90	384
İSAC37	1.5	48	600	90	376
İSAC38	2.5	48	600	90	526
İSAC39	4.5	48	600	90	581
İSAC40	7.5	48	600	90	540
İSAC79	10	48	600	90	164

5.1.5.1. Kimyasal emdirilme oranının (H_2SO_4/hammadde) etkisi

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden aktif karbon üretiminde farklı oranlarda H_2SO_4/hammadde oranın (% 30, % 50, % 90, % 150 ve % 200) etkisi incelenmiştir. Çizelge 4.16-4.18'den emdirilme oranının % 30'dan % 150 değerine artması ile iyot sayısının arttığı; emdirilme oranı % 200 olduğunda ise iyot sayısının azaldığı görülmektedir. 48 saat emdirilme süresi, 400 ^oC aktivasyon sıcaklığı ve 30 dakika aktivasyon süresi için emdirilme oranı % 30 olduğunda iyot sayısı 222 mg/g iken,

emdirilme oranı % 150 olduğunda iyot sayısı 295 mg/g ve emdirilme oranı % 200 olduğunda ise iyot sayısının 258 mg/g olduğu görülmektedir. Emdirilme oranının % 150 olmasının yeni gözenek oluşması ve mevcut gözenek gelişimi için yeterli olduğu düşünülmektedir. Emdirilme oranı % 200 olduğunda ise mevcut gözeneklerin genişlediği ve çökmeye başladığı düşünülmektedir.

5.1.5.2. Kimyasal emdirilme süresinin etkisi

Emdirilme oranının ardından emdirilme sürresinin etkisi 24 ve 48 saatlik bekleme süreleri için ayrı ayrı incelenmiştir. Çizelge 4.16-4.18'den görüldüğü gibi emdirilme süresinin uzaması sonrasında tespit edilen iyot sayılarında belirgin bir azalış söz konusudur. % 90 emdirilme oranı, 400 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı, 60 dakika aktivasyon süresi ve emdirilme süresi 24 saat için iyot sayısı 444mg/g iken emdirilme süresi 48 saat olduğunda ise iyot sayısı 187 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuç emdirilme süresinin kısa tutulmasının gereğini ortaya koymaktadır.

5.1.5.3. Aktivasyon Sıcaklığının Etkisi

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_2SO_4 aktifleştiricisi ile aktif karbon üretiminde aktifleştirici emdirilmiş maddelerin aktivasyonu 400, 500 ve 600 ^{o}C olmak üzere 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süreleri için gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.16-4.18'deki iyot sayılarının aktivasyon sıcaklığının artması ile arttığı görülmektedir. 48 saat emdirilme süresi, % 90 emdirilme oranı ve 60 dakika aktivasyon süresi 400, 500 ve 600 ^{o}C'de gerçekleştirilen aktivasyon sonrasında iyot sayılarının sırasıyla 187, 215 ve 629 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_2SO_4 aktifleştiricisi ile aktif karbon üretiminde 400 ^{o}C ve 500 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı mevcut gözeneklerin açılması ve yeni gözeneklerin oluşması için yetersiz iken, 600 ^{o}C'lik aktivasyon sıcaklığının mevcut gözenekler gelişmesi ve yeni mikro gözeneklerin oluşması için yeterli olduğu görülmektedir.

5.1.5.4. Aktivasyon süresinin etkisi

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_2SO_4 aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon üretiminde aktifleştirici emdirilmiş hammaddelerin aktivasyonu 400, 500 ve 600 ^{o}C

olmak üzere 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süreleri için gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.16-4.18'deki iyot sayılarına göre 60 dakika aktivasyon süresinin daha iyi olduğu görülmektedir. 48 saat emdirilme süresi, % 90 emdirilme oranı ve 600 ^{o}C aktivasyon sıcaklığında aktivasyon süresi 30, 60 ve 90 dakika olması halinde iyot sayıları sırasıyla 600, 630 ve 581 mg/g olarak bulunmuştur. 30 dakikalık aktivasyon süresinin mevcut gözeneklerin gelişimi ve yeni gözeneklerin oluşması için yetersiz kaldığı, 60 dakikalık aktivasyon süresinin ise, mevcut gözeneklerin gelişimi ve yeni gözeneklerin oluşması için yeterli bir süre olduğu düşünülmektedir. Aktivasyon süresinin 90 dakika olması halinde ise mevcut gözeneklerin çöktüğü ve mikro gözeneklerin makro gözeneklere dönüştüğü düşünülmektedir.

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_2SO_4 aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi için maksimum iyot sayısı; % 90 emdirilme oranı, 48 saat emdirilme süresi, 600 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı ve 60 dakika aktivasyon süresi için 629 mg/g olarak belirlenmiştir.

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_2SO_4 aktifleştiricisi ile üretilen aktif karbonların iyot sayıları düşük olduğundan dolayı numuneler BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı için analize gönderilmemiştir.

5.1.6. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi, su buharı ve CO_2 gaz karışımı ortamında, 700, 800 ve 900 ^oC aktivasyon sıcaklığında 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süreleri için gerçekleştirilmiştir. Farklı şartlarda elde edilen aktif karbonların üretim şartları ve iyot sayıları Çizelge 4.19'da verildiği gibidir.

Çizelge 5.19. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden fiziksel aktivasyon yöntemi ile üretilen aktif karbonların üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	Aktivasyon sıcaklığı(^oC)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
İFiAC3	700	30	123
İFiAC1	700	60	111
İFiAC2	700	90	203
İFiAC6	800	30	245
İFiAC5	800	60	450
İFiAC4	800	90	502
İFiAC8	900	30	761
İFiAC7	900	60	1064

Çizelge 4.19'dan iyot sayılarının aktivasyon sıcaklığının ve süresinin artması ile birlikte arttığı görülmektedir. Aktivasyon sıcaklığının ve süresinin artması ile mevcut gözeneklerin açılması ve yeni gözeneklerin oluşması da hızlanmıştır. Aynı zamanda aktivasyon sıcaklığı ve süresinin artmasıyla su buharının hammaddenin iç kısımlarına nüfuz etmesi ve hammaddenin CO_2 ile reaksiyonu da söz konusudur.

Maddenin tamamının gaz faza geçmesinden dolayı, aktivasyon sıcaklığı 900 ^oC'nin ve aktivasyon süresi 60 dakikanın üzerine çıkartılmamıştır.

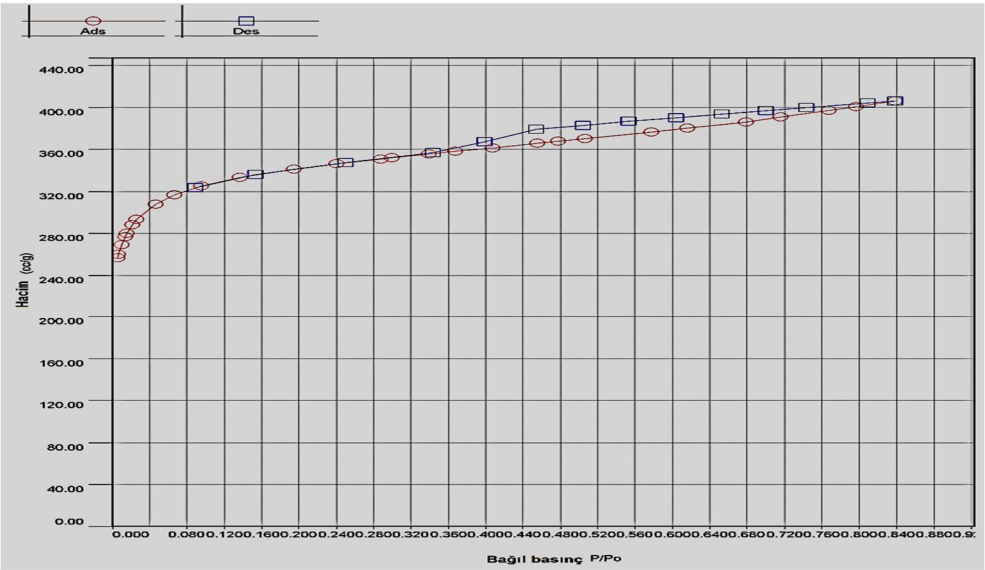
En yüksek iyot sayısı 900 ^oC aktivasyon sıcaklığı ve 60 dakika aktivasyon süresi için 1064 mg/g olarak bulunmuştur.

En yüksek iyot sayısına sahip aktif karbonun BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı Çizelge 4.19'da; -196 ºC'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri Şekil 4.17'de verildiği gibidir.

Çizelge 5.20. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden fiziksel aktivasyon yöntemi ile üretilen aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek dağılımı

Aktif Karbon	Yüzey Alanı(m^2/g)	Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Mikro Gözenek Hacmi(cc/g)	Ortalama Gözenek Çap Dağılımı(nm)	BJH Adsorpsiyon Ortalaması(nm)
İFiAC7	1084	0.626	0.45	1.159	2.253

Öğütülmüş iğde çekirdeğinden fiziksel aktivasyon yöntemi ile üretilen aktif karbon ortalama gözenek çap dağılımının 2 nm'den küçük olması ele geçen aktif karbonun yüzey alanının büyük olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 5.17. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden fiziksel aktivasyon yöntemi ile üretilen aktif karbonun -196 ºC'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm grafiği.

Şekilde 4.17'de verilen adsorpsiyon izoterminin IUPAC sınıflandırılmasına göre, tip IV izotermine uyduğu görülmektedir. Bu sonuç birinci tabakanın adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından daha büyük olduğu ve kılcal yoğunlaşmanın yüksek olduğu adsorpsiyon izotermidir. Bu durum, dar ağızlardan boşalma ile açıklanabilir. Genellikle mikro ve mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir (Sarıkaya, 2005).

5.1.7. Kayın ağacı talaşından $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi

-500+250 µm partikül boyut aralığındaki yaklaşık 5 g kayın ağacı talaşı $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile, azot gazı ortamında, kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur. Çizelge 4.21, Çizelge 4.22 ve Çizelge 4.23, farklı aktivasyon sıcaklıklarda gerçekleştirilen aktif karbon üretimlerine ait üretim parametrelerinin değişimi ve elde edilen aktif karbonların iyot sayılarını göstermektedir.

Çizelge 5.21.Kayın ağacı talaşından $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile 400 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbon üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	$ZnCI_2$ aktifleştirici miktarın(g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
KÇAC5	1.5	24	400	30	204
KÇAC6	2.5	24	400	30	190
KÇAC7	4.5	24	400	30	315
KÇAC8	7.5	24	400	30	409
KÇAC84	10	24	400	30	668
KÇAC45	1.5	48	400	30	190
KÇAC46	2.5	48	400	30	192
KÇAC47	4.5	48	400	30	339
KÇAC48	7.5	48	400	30	352
KÇAC75	10	48	400	30	537
KÇAC9	1.5	24	400	60	207
KÇAC10	2.5	24	400	60	289
KÇAC11	4.5	24	400	60	461
KÇAC12	7.5	24	400	60	581
KÇAC83	10	24	400	60	689
KÇAC41	1.5	48	400	60	167
KÇAC42	2.5	48	400	60	227
KÇAC43	4.5	48	400	60	168
KÇAC44	7.5	48	400	60	268
KÇAC74	10	48	400	60	558
KÇAC1	1.5	24	400	90	259
KÇAC2	2.5	24	400	90	294
KÇAC3	4.5	24	400	90	369
KÇAC4	7.5	24	400	90	516
KÇAC82	10	24	400	90	580
KÇAC37	1.5	48	400	90	133
KÇAC38	2.5	48	400	90	189
KÇAC39	4.5	48	400	90	317
KÇAC40	7.5	48	400	90	424
KÇAC73	10	48	400	90	583

Çizelge 5.22.Kayın ağacı talaşından $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile 500 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbon üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	$ZnCI_2$ aktifleştirici miktarın(g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
KÇAC21	1,5	24	500	30	202
KÇAC22	2,5	24	500	30	248
KÇAC23	4,5	24	500	30	250
KÇAC24	7,5	24	500	30	474
KÇAC87	10	24	500	30	812
KÇAC57	1,5	48	500	30	158
KÇAC58	2,5	48	500	30	277
KÇAC59	4,5	48	500	30	365
KÇAC60	7,5	48	500	30	693
KÇAC78	10	48	500	30	843
KÇAC17	1,5	24	500	60	204
KÇAC18	2,5	24	500	60	279
KÇAC19	4,5	24	500	60	494
KÇAC20	7,5	24	500	60	749
KÇAC86	10	24	500	60	710
KÇAC53	1,5	48	500	60	200
KÇAC54	2,5	48	500	60	326
KÇAC55	4,5	48	500	60	564
KÇAC56	7,5	48	500	60	462
KÇAC77	10	48	500	60	733
KÇAC13	1,5	24	500	90	214
KÇAC14	2,5	24	500	90	420
KÇAC15	4,5	24	500	90	533
KÇAC16	7,5	24	500	90	639
KÇAC85	**10**	**24**	**500**	**90**	**898**
KÇAC49	1,5	48	500	90	188
KÇAC50	2,5	48	500	90	344
KÇAC51	4,5	48	500	90	441
KÇAC52	7,5	48	500	90	561
KÇAC76	10	48	500	90	878

Çizelge 5.23. Kayın ağacı talaşından $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile 600 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbon üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	$ZnCl_2$ aktifleştirici miktarın(g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
KÇAC33	1,5	24	600	30	285
KÇAC34	2,5	24	600	30	358
KÇAC35	4,5	24	600	30	638
KÇAC36	7,5	24	600	30	773
KÇAC90	10	24	600	30	718
KÇAC69	1,5	48	600	30	417
KÇAC70	2,5	48	600	30	531
KÇAC71	4,5	48	600	30	702
KÇAC72	7,5	48	600	30	763
KÇAC81	10	48	600	30	633
KÇAC29	1,5	24	600	60	262
KÇAC30	2,5	24	600	60	447
KÇAC31	4,5	24	600	60	567
KÇAC32	7,5	24	600	60	668
KÇAC89	10	24	600	60	707
KÇAC65	1,5	48	600	60	163
KÇAC66	2,5	48	600	60	316
KÇAC67	4,5	48	600	60	469
KÇAC68	7,5	48	600	60	554
KÇAC80	10	48	600	60	743
KÇAC25	1,5	24	600	90	273
KÇAC26	2,5	24	600	90	431
KÇAC27	4,5	24	600	90	496
KÇAC28	7,5	24	600	90	664
KÇAC88	10	24	600	90	687
KÇAC61	1,5	48	600	90	360
KÇAC62	2,5	48	600	90	415
KÇAC63	4,5	48	600	90	529
KÇAC64	7,5	48	600	90	528
KÇAC79	10	48	600	90	570

5.1.7.1. Kimyasal emdirilme oranının ($ZnCl_2$ /hammadde) etkisi

Kayın ağacı talaşından aktif karbon üretiminde farklı oranlarda $ZnCl_2$/hammadde (% 30, % 50, % 90, % 150 ve % 200) etkisi incelenmiştir. Çizelge 4.21-4.23'deki iyot sayılarında artan emdirilme oranı ile birlikte önemli bir artışın olduğu görülmektedir. 48 saat emdirilme süresi, 500 ^oC aktivasyon sıcaklığı ve 90 dakika aktivasyon süresi için emdirilme oranı % 30 olduğunda iyot sayısı 188 mg/g iken, % 200 emdirilme oranı için ise iyot sayısının 1177 mg/g olduğu görülmektedir. Emdirilme oranın artması ile iyot sayısında ortaya çıkan artışın yeni mikro gözeneklerin oluşması ve mevcut mikro gözeneklerin iç yüzeylerinin genişleyerek mezo gözenek formuna geçmesi sebebiyle olduğu düşünülmektedir.

5.1.7.2. Kimyasal emdirilme süresinin etkisi

Emdirilme oranının belirlemesinin ardından emdirilme süresinin etkisi de 24 ve 48 saatlik bekleme süreleri için ayrı ayrı incelenmiştir. Çizelge 4.21-4.23'den görüldüğü gibi emdirilme süresinin uzaması ile iyot sayılarında belirgin bir azalış söz konusudur. 500 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı, 90 dakika aktivasyon süresi ve % 200 emdirilme oranında 24 saat emdirilme süresi sonrasında iyot sayısı 898 mg/g iken, emdirilme süresi 48 saat olduğunda iyot sayısı 878 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuç emdirilme süresinin kısa tutulmasınının gereğini ortaya koymaktadır.

5.1.7.3. Aktivasyon sıcaklığının etkisi

Kayın ağacı talaşından $ZnCI_2$ aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon hazırlanmasında aktifleştirici emdirilmiş maddelerin aktivasyonu 400, 500 ve 600 ^{o}C olmak üzere 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süreleri için gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.21-4.23'den, aktivasyon sıcaklığının 400 ^{o}C den 500 ^{o}C artması ile birlikte iyot sayısının arttığı ve aktivasyon sıcaklığının 600 ^{o}C olması durumunda ise iyot sayısının azaldığı görülmektedir. 24 saat emdirilme süresi, % 200 emdirilme oranı ve 90 dakika aktivasyon süresi için aktivasyon sıcaklığı 400, 500 ve 600 ^{o}C'de gerçekleştirilen aktivasyon sonrası bulunan iyot sayılarının sırasıyla 580, 899 ve 687 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Kayın ağacı talaşından $ZnCI_2$ aktileştiricisi ile aktifleştirme sonrasında hazırlanan aktif karbon için 400 ^{o}C'de bulunan iyot sayısının düşük olmasının muhtemel sebebi, mevcut gözeneklerin tam açılmaması ve yeni gözeneklerin oluşması için aktivasyon sıcaklığının yetersiz kalması olduğu düşünülmektedir. Aktivasyon sıcaklığının 500 ^{o}C'ye yükselmesi ile mevcut gözenekler gelişmeye ve yeni mikro gözenekler oluşmaya başlamıştır. 600 ^{o}C'de ise mikro gözenekler genişleyerek mezo gözeneklere dönüşmekte ve mevcut gözenek yapıları çökmektedir.

5.1.7.4. Aktivasyon süresinin etkisi

Kayın ağacı talaşından $ZnCI_2$ aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon hazırlanmasında aktifleştirici emdirilmiş maddelerin aktivasyonu 400, 500 ve 600 ^{o}C olmak üzere 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süresi için gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.21-4.23'deki iyot sayılarının aktivasyon süresinin artması ile birlikte azalış gösterdiği

görülmektedir. 24 saat emdirilme süresi, % 150 emdirilme oranı ve 600 ^{o}C aktivasyon sıcaklığında aktivasyon süresi 30, 60 ve 90 dakika olması halinde iyot sayıları sırasıyla 773, 668 ve 664 mg/g olarak bulunmuştur. Kayın ağacı talaşından $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile aktif karbon hazırlanırken yeni gözeneklerin oluşması ve mevcut gözeneklerin gelişmesi için 30 dakika aktivasyon süresi yeterli iken, aktivasyon süresinin artırılması mevcut gözeneklerin genişlemesine ve çökmesine sebep olmaktadır. Bu durum iyot sayısının azalmasına neden olmaktadır.

Kayın ağacı talaşından $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile aktif karbon hazırlanması için maksimum iyot sayısı; % 200 emdirilme oranı, 24 saat emdirilme süresi, 500 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı ve 90 dakika aktivasyon süresi olduğu şartlarda 898 mg/g olarak belirlenmiştir.

5.1.7.5. BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı analizi

Kayın ağacı talaşından $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile hazırlanan aktif karbonların iyot sayıları yüksek olanlar seçilerek BET yüzey alanları tespit edilmiştir. Seçilen aktif karbonlar, yüzey alanları ve gözenek dağılımları Çizelge 4.24'de verilmiştir.

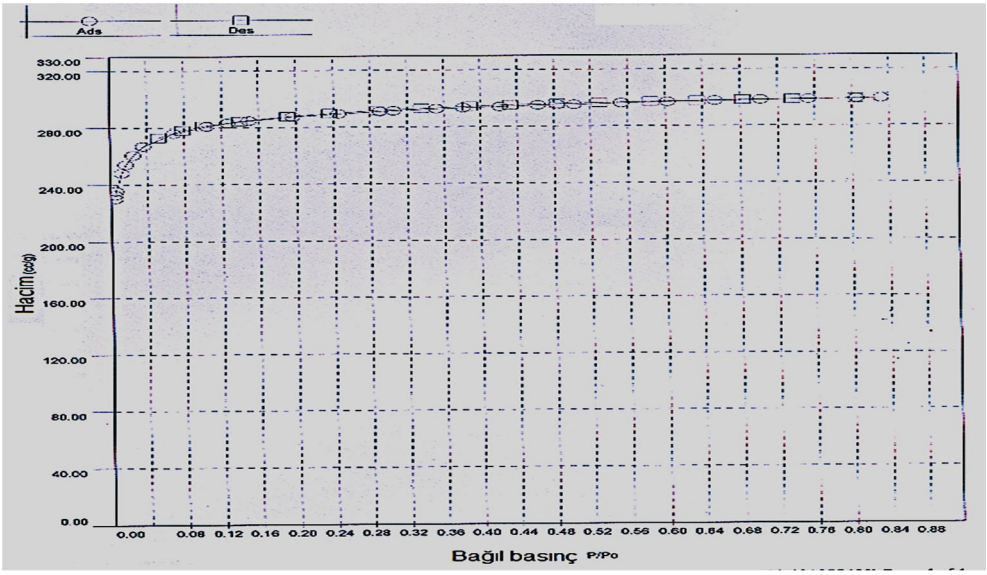
Çizelge 5.24.Kayın ağacı talaşından $ZnCI_2$ aktifleştiricis ile üretilen aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek dağılımları

Aktif Karbon	Yüzey Alanı(m^2/g)	Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Mikro Gözenek Hacmi(cc/g)	Ortalama Gözenek Çap Dağılımı(nm)	BJH Adsorpsiyon Ortalaması(nm)
KÇAC85	908	0.463	0.43	1.02	1.497
KÇAC87	868	0.426	0.429	1.02	2.87

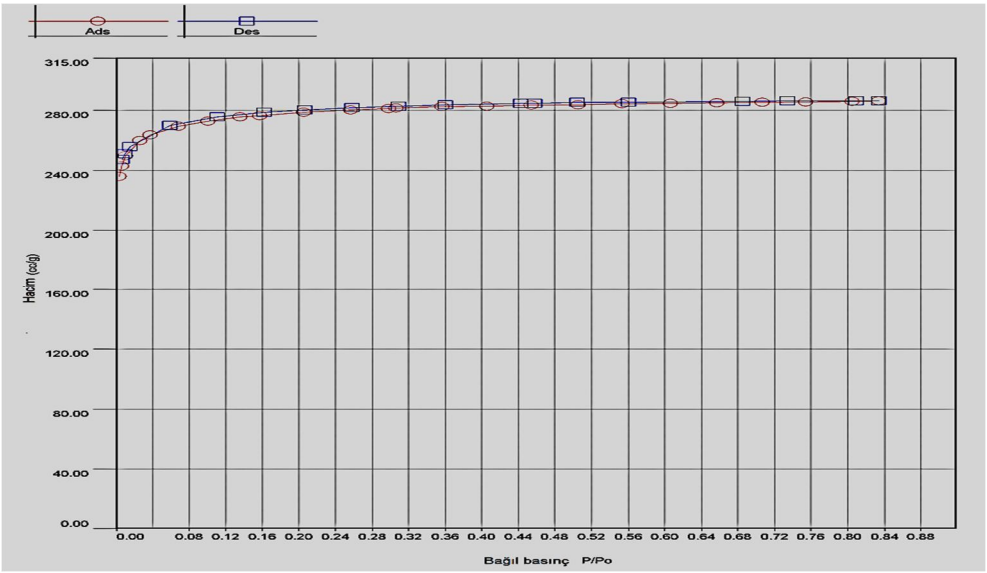
$ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile hazırlanan KÇAC85 ve KÇAC87 kodlu aktif karbonların yüzey alanlarının sırasıyla 908 ve 868 m^2/g ve toplam gözenek hacmi, mikro gözenek hacmi ve BJH adsorpsiyon ortalaması sırasıyla 0.42-0.465 cc/g, 0.43 cc/g ve 1.496-2.87 nm aralığında değişmektedir. Ortalama gözenek çap dağılımının 1.02 nm olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç hazırlanan aktif karbonların mikro gözenekli yapıda olduğunu göstermektedir.

$ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile hazırlanan aktif karbonların adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri Şekil 4.18'de verildiği gibidir.

a



b



Şekil 5.18. Kayın ağacı talaşından $ZnCI_2$ aktifleştiricis ile üretilen aktif karbonların -196 ºC'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm grafikleri. a-) KÇAC85 b-) KÇAC87

Şekilde 4.18'de verilen adsorpsiyon izotermleri; IUPAC sınıflandırılmasına göre, KÇAC85 ve KÇAC87 kodlu aktif karbonlarının tip I izotermine uyduğunu, adsorpsiyonun kimyasal ve tek tabakada gerçekleştiğini göstermektedir. Bu sonuç aktif karbonların mikro yapıda olduğuna da işaret etmektedir (Sarıkaya, 2005).

Kayın ağacı talaşından $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile hazırlanan aktif karbonların BET yüzey alanları dikkate alınarak MM, MY, Cr(VI) ve Pb(II) adsorpsiyonunda kullanılmak üzere KÇAC85 kodlu aktif karbon seçilmiştir.

5.1.7.6. SEM analizleri

Şekil 4.19'da herhangi bir işleme tabi tutulmamış kayın ağacı talaşının(a), % 200 oranında $ZnCI_2$ aktifleştirici ilave edilerek 24 saat bekletilen ancak henüz aktivasyon işlemi uygulanmamış karışımın(b) ve % 200 oranında aktifleştirici emdirilerek 24 saat bekletilen numunenin 500 ^oC sıcaklıkta 90 dakika süre ile aktivasyon işlemine tabi tutulması sonrası ele geçen aktif karbonun(c) SEM görüntüsü verilmektedir.

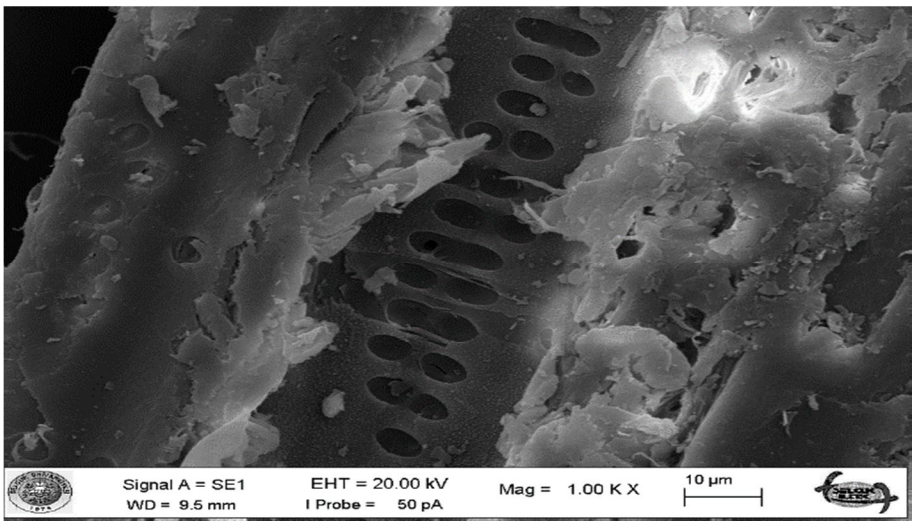
Şekil 4.19(a)'dan görüldüğü gibi kayın ağacı talaşının yüzeyi pürüzlü ve yüzeysel gözeneklere sahiptir. % 200 oranında $ZnCI_2$ aktifleştirici ile işlem görmesinin ardından yüzeyindeki boşlukların aktifleştirici ile dolduğu ve daha pürüzsüz bir şekilde olduğu görülmektedir (Şekil 4.19(b)). % 200 oranında aktifleştirici emdirilerek 24 saat bekletilen numunenin 500 ^oC sıcaklıkta 90 dakika süre ile aktivasyon işlemine tabi tutulması sonrası hazırlanan aktif karbonun (KÇAC85) homojen gözenek dağılımına ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Aynı zamanda aktif karbon yüzeyinde çok sayıda mikro ve az sayıda mezo gözeneklerin varlığı da görülmektedir.

5.1.7.7. FT-IR analizleri

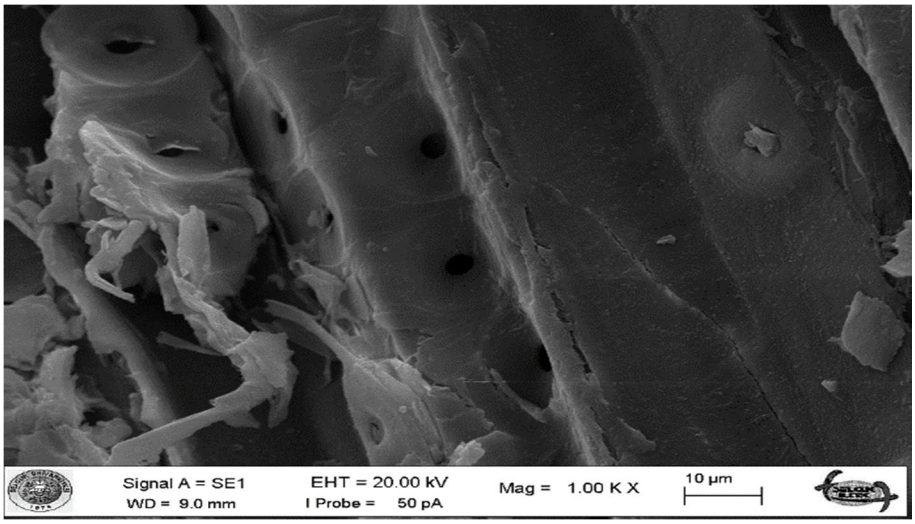
Kayın ağacı talaşının, % 200 oranında $ZnCI_2$ aktifleştirici ile karıştırılarak 24 saat emdirilme işlemine tabi tutulan kayın ağacı talaşının ve % 200 oranında $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile 24 saat emdirilme işleminin ardından 500 ^oC'de 90 dakika aktivasyona tabi tutularak hazırlanan aktif karbonun (KÇAC85) 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında taranarak elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.20'de verildiği gibidir.

Şekilde 4.20'den görüldüğü gibi, işlem görmemiş kayın ağacı talaşının yapısında, 3400-3200 cm^{-1} dalga sayısı aralığında maksimum 3333 cm^{-1} dalga sayısında hidrojen bağlarıyla bağlı hidroksil (–OH) fonksiyonel gruplarından kaynaklanan, 1627 cm^{-1} dalga sayısında olefenik gruplardan kaynaklanan C-C fonksiyonel gruplarının, 1506 cm^{-1} dalga sayısında karboksilik veya lakton gruplarından kaynaklanan C=O fonksiyonel gruplarınının, 1368 cm^{-1} dalga sayısında aromatik bileşiklerin yapısında bulunan C-C gruplarından kaynaklanan pikler bulunmaktadır. 1000-1300 cm^{-1} dalga sayısı aralığında bulunan sönük pikler yapıda asit, alkol, fenol, ester ve eter gibi gruplarda bulunan C-C ve C-O gruplarının ve 1027 cm^{-1} dalga sayısındaki keskin pik yapıda C-O-C fonksiyonel grubun olduğunu göstermektedir.

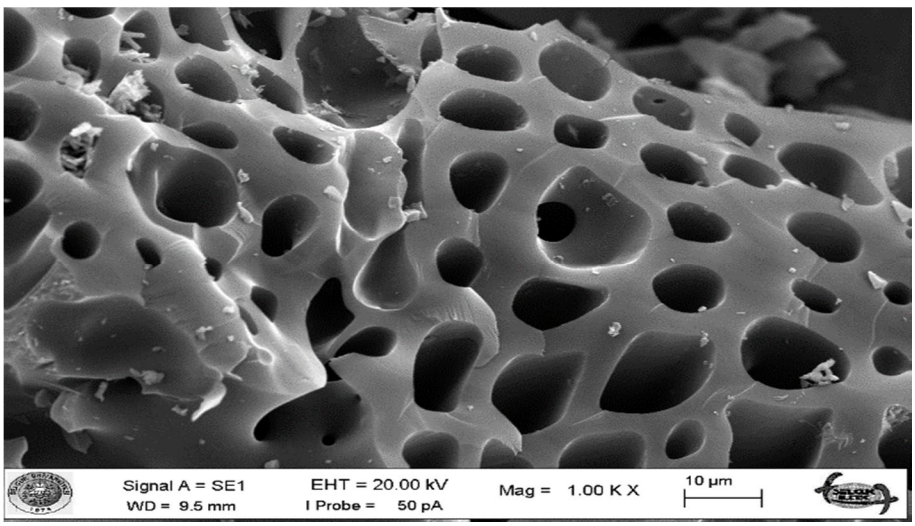
a



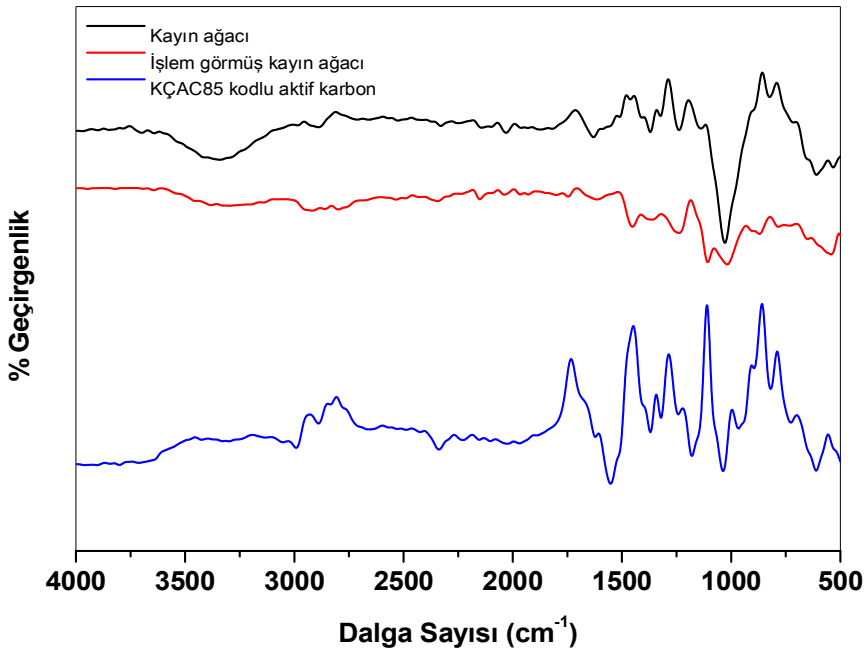
b



c



Şekil 5.19.a-)Kayın ağaçı talaşının b-)% 200 oranında $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile işlem görmüş hammaddenin c-) KÇAC85 kodlu aktif karbonun SEM görüntüleri



Şekil 5.20.KÇAC85 kodlu aktif karbonun FT-IR analizi

Şekil 4.20'den, % 200 oranında aktifleştirici emdirilmesinin ardından kayın ağacı talaşının yapısında yeni fonksiyonel grupların oluştuğu, bazı grupların belirgin hale geldiği ve bazı fonksiyonel grupların da yok olduğu görülmektedir. 3333 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin (hidroksil(–O-H) grubundan kaynaklanan) yok olduğu ve 2919 cm^{-1} dalga sayısında C-H grubunun varlığını gösteren pikin daha da belirginleştiği görülmektedir. 2341-2151 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki C=C ve –COOH varlığını gösteren pikler yeni oluşmuş ve sönük bir şekilde olan 1018 cm^{-1} dalga sayısında –C-OH grubunun varlığını gösteren pik keskinleşmiştir. 1018 cm^{-1} dalga sayısında C-O-C fonksiyonel grubunun varlığını gösteren pik de daha keskinleşmiştir.

Şekil 4.20'den, % 200 oranında aktifleştirici emdirilerek 48 saat bekletilen numunenin 500 ^{o}C sıcaklıkta, 90 dakika süre ile aktivasyon işlemine tabi tutulması sonrası ele geçen aktif karbonun yapısında yeni fonksiyonel grupların oluştuğu, bazı grupların belirgin hale geldiği ve bazı fonksiyonel grupların da yok olduğu görülmektedir. 2919 cm^{-1} dalga sayısında C-H grubunun varlığını gösteren pik belirginleşmiştir. 2332 cm^{-1} dalga sayısında –COOH fonksiyonel gruplarının, 1623 ve 1549 cm^{-1} dalga sayılarında sırasıyla amit ve C=O (karboksilik ve lakton gruplarından kaynaklanan) fonksiyonel gruplarının, 1366 cm^{-1} dalga sayısında –C-CH_3 fonksiyonel gruplarının varlığı görünmektedir. 124 5cm^{-1} dalga sayısındaki pik, karboksilik asitlerin

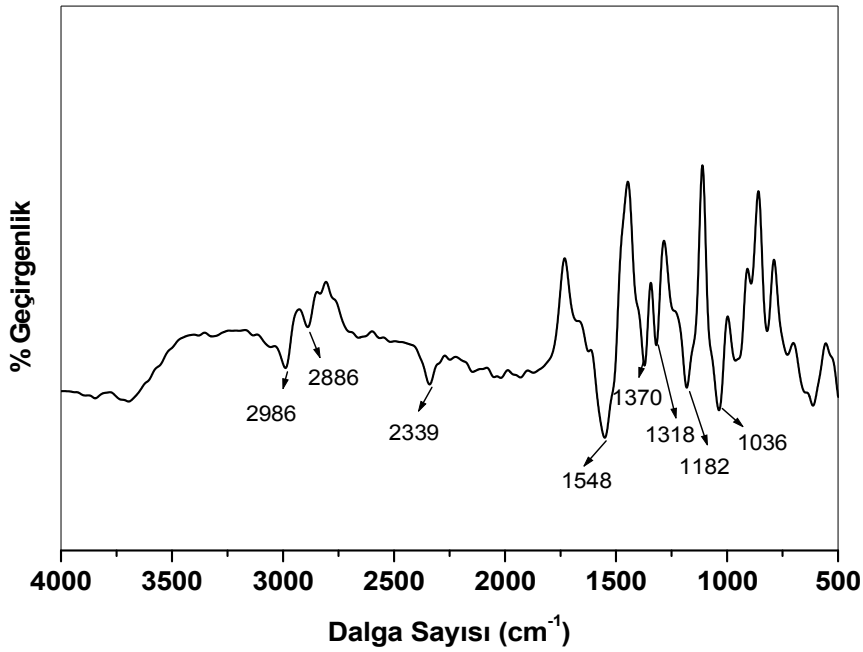
bozulmasıyla oluşan C-O fonskiyonel gruplarının ve 1037 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise –C-OH fonsksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir.

KÇAC85 kodlu aktif karbonunun MM, MY ve Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılmasının ardından 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında tarama yapılarak FT-IR spektrumları alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.21, Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de verildiği gibidir.

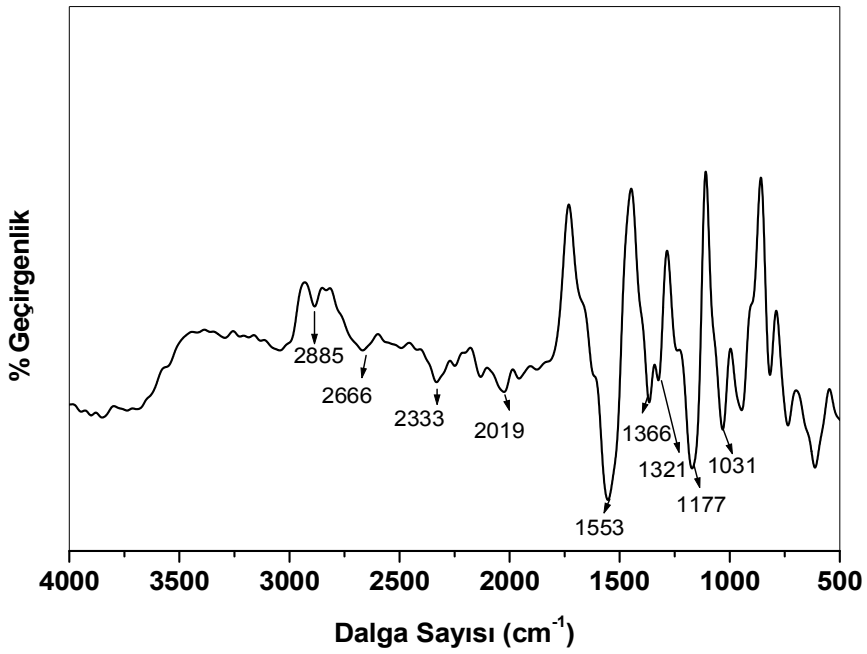
Şekil 4.21'den KÇAC85 aktif karbonun MM adsorpsiyonunun ardından yapısında bazı değişikliklerin olduğu görülmektedir. 2919 cm^{-1} dalga sayısında sönük olan pik MM adsorpsiyonu sonrasında daha da keskinleşmiştir. MM adsorpsiyonu ardından bazı piklerin varlığının sürdürüldüğü bazılarının ise kaydığı da görülmektedir.

Şekil 4.22'den, MY adsorpsiyonunun ardından bazı piklerin varlığını sürdürdüğü bazı piklerin de kaydığı görülmektedir. MY adsorpsiyonu sonrasında KÇAC85 kodlu aktif karbon yapısında bir değişiklik söz konusu değildir.

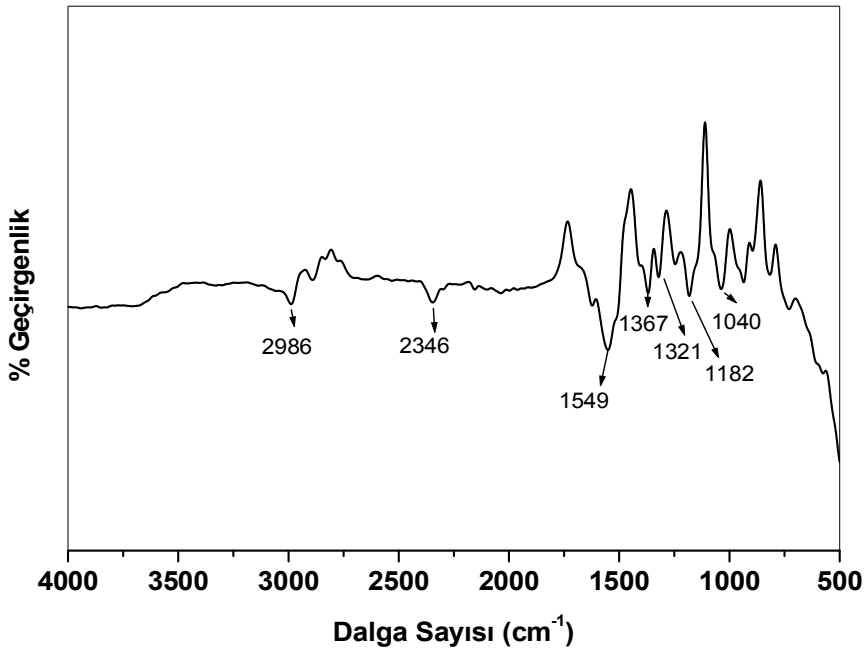
Şekil 4.23'den, Cr(VI) adsorpsiyonu 1600-1000 cm^{-1} band aralığındaki mevcut piklerin bazıların kaydığı ve zayıfladıkları görülmektedir. Piklerin kaymasının ve zayıflamasının sebebinin Cr(VI) adsorpsiyonu ve ortam pH değeri olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.21.KÇAC85 kodlu aktif karbonun MM adsorpsiyonu sonrası FT-IR analizi (pH:6, çözelti başlangıç derişimi:100 ppm, T:30^{o}C, hacim:100 mL)



Şekil 5.22..KÇAC85 kodlu aktif karbonun MY adsorpsiyonu sonrası FT-IR analizi (pH:4, çözelti başlangıç derişimi:100 ppm, T:30^{o}C, hacim:100 mL)



Şekil 5.23.KÇAC85 kodlu aktif karbonun Cr(VI) adsorpsiyonu sonrası FT-IR analizi (pH:1, çözelti bşalngıç derişimi:100 ppm, T:30^{o}C, hacim:100 mL)

5.1.8. Kayın ağacı talaşından H_3PO_4 aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi

-500+250 µm partikül boyut aralığındaki yaklaşık 5 g kayın ağacı talaşı H_3PO_4 aktifleştiricisi ile, azot gazı ortamında kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur. Çizelge 4.25, Çizelge 4.26 ve Çizelge 4.27 farklı aktivasyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen aktif karbon üretimlerine ait üretim parametrelerinin değişimi ve elde edilen aktif karbonların iyot sayılarını göstermektedir.

Çizelge 5.25.Kayın ağacı talaşından H_3PO_4 aktifleştiricisi ile 400 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbon üretim şartları ve iyot sayıları

Numune kodu	H_3PO_4 aktifleştirici miktarı (g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı(^oC)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
KFAC5	1.5	24	400	30	199
KFAC6	2.5	24	400	30	196
KFAC7	4.5	24	400	30	219
KFAC8	7.5	24	400	30	461
KFAC75	10	24	400	30	879
KFAC57	1.5	48	400	30	178
KFAC58	2.5	48	400	30	193
KFAC59	4.5	48	400	30	278
KFAC60	7.5	48	400	30	590
KFAC87	10	48	400	30	774
KFAC9	1.5	24	400	60	245
KFAC10	2.5	24	400	60	289
KFAC11	4.5	24	400	60	332
KFAC12	7.5	24	400	60	326
KFAC74	10	24	400	60	821
KFAC53	1.5	48	400	60	195
KFAC54	2.5	48	400	60	216
KFAC55	4.5	48	400	60	201
KFAC56	7.5	48	400	60	493
KFAC86	10	48	400	60	713
KFAC1	1.5	24	400	90	108
KFAC2	2.5	24	400	90	180
KFAC3	4.5	24	400	90	213
KFAC4	7.5	24	400	90	328
KFAC73	10	24	400	90	874
KFAC49	1.5	48	400	90	191
KFAC50	2.5	48	400	90	186
KFAC51	4.5	48	400	90	171
KFAC52	7.5	48	400	90	403
KFAC85	10	48	400	90	755

Çizelge 5.26. Kayın ağacı talaşından H_3PO_4 aktifleştiricisi ile 500 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbon üretim şartları ve iyot sayıları

Numune kodu	H_3PO_4 aktifleştirici miktarı (g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı(^oC)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
KFAC21	1.5	24	500	30	164
KFAC22	2.5	24	500	30	201
KFAC23	4.5	24	500	30	231
KFAC24	7.5	24	500	30	742
KFAC78	10	24	500	30	604
KFAC69	1.5	48	500	30	144
KFAC70	2.5	48	500	30	157
KFAC71	4.5	48	500	30	157
KFAC72	7.5	48	500	30	311
KFAC90	10	48	500	30	871
KFAC17	1.5	24	500	60	242
KFAC18	2.5	24	500	60	246
KFAC19	4.5	24	500	60	321
KFAC20	7.5	24	500	60	634
KFAC77	10	24	500	60	551
KFAC65	1.5	48	500	60	202
KFAC66	2.5	48	500	60	208
KFAC67	4.5	48	500	60	188
KFAC68	7.5	48	500	60	471
KFAC89	10	48	500	60	538
KFAC13	1.5	24	500	90	326
KFAC14	2.5	24	500	90	156
KFAC15	4.5	24	500	90	155
KFAC16	7.5	24	500	90	579
KFAC76	10	24	500	90	545
KFAC61	1.5	48	500	90	238
KFAC62	2.5	48	500	90	219
KFAC63	4.5	48	500	90	166
KFAC64	7.5	48	500	90	374
KFAC88	**10**	**48**	**500**	**90**	**951**

Çizelge 5.27. Kayın ağacı talaşından H_3PO_4 aktifleştiricisi ile 600 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbon üretim şartları ve iyot sayıları

Numune kodu	H_3PO_4 aktifleştirici miktarı (g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı(^oC)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
KFAC45	1.5	24	600	30	257
KFAC46	2.5	24	600	30	213
KFAC47	4.5	24	600	30	187
KFAC48	7.5	24	600	30	248
KFAC84	10	24	600	30	532
KFAC29	1.5	48	600	30	234
KFAC30	2.5	48	600	30	239
KFAC31	4.5	48	600	30	162
KFAC32	7.5	48	600	30	306
KFAC80	10	48	600	30	372
KFAC41	1.5	24	600	60	255
KFAC42	2.5	24	600	60	180
KFAC43	4.5	24	600	60	202
KFAC44	7.5	24	600	60	158
KFAC83	10	24	600	60	726
KFAC33	1.5	48	600	60	225
KFAC34	2.5	48	600	60	240
KFAC35	4.5	48	600	60	186
KFAC36	7.5	48	600	60	262
KFAC79	10	48	600	60	729
KFAC37	1.5	24	600	90	286
KFAC38	2.5	24	600	90	285
KFAC39	4.5	24	600	90	326
KFAC40	7.5	24	600	90	388
KFAC82	10	24	600	90	470
KFAC25	1.5	48	600	90	513
KFAC26	2.5	48	600	90	336
KFAC27	4.5	48	600	90	249
KFAC28	7.5	48	600	90	341
KFAC81	10	48	600	90	363

5.1.8.1. Kimyasal emdirilme oranının (H_3PO_4 /hammadde) etkisi

Kayın ağacı talaşından aktif karbon hazırlanmasında farklı oranlarda H_3PO_4/hammadde (% 30, % 50, % 90, % 150 ve % 200) etkisi incelenmiştir Çizelge 4.25-4.27'den emdirilme oranının artması ile iyot sayısının arttığı görülmektedir. 24 saat emdirilme süresi, 500 ^oC aktivasyon sıcaklığı ve 30 dakika aktivasyon süresi için emdirilme oranı % 30 olduğunda iyot sayısı 164 mg/g iken, emdirilme oranı % 200 olduğunda ise iyot sayısının 604 mg/g olduğu görülmektedir. H_3PO_4 aktifleştirici

miktarı arttıkça hammaddenin daha geniş bölgelerine ve iç kısımlarına nüfuzu artmaktadır. Bu durum, mevcut gözeneklerin genişlemesini ve yeni gözeneklerin oluşumunu kolaylaştırmaktadır.

5.1.8.2. Kimyasal emdirilme süresinin etkisi

Emdirilme süresinin etkisi 24 ve 48 saatlik bekleme süreleri için ayrı yarı incelenmiştir. Çizelge 4.25-4.27'den görüldüğü gibi, emdirilme süresinin artırılması iyot sayılarında belirgin bir azalışa sebep olmaktadır. 600 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı, 90 dakika aktivasyon süresi ve % 200 emdirilme oranında 24 saat emdirilme süresi sonrasında iyot sayısı 470 mg/g iken, emdirilme süresi 48 saat olduğunda iyot sayısının 363 mg/g olduğu görülmektedir. Bu sonuç emdirilme süresinin kısa tutulmasının gereğini ortaya koymaktadır.

5.1.8.3. Aktivasyon sıcaklığının etkisi

Kayın ağacı talaşından H_3PO_4 aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon hazırlanmasında aktifleştirici emdirilmiş maddelerin aktivasyonu 400, 500 ve 600^{o}C olmak üzere 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süreleri için gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.25-4.27'deki iyot sayılarının aktivasyon sıcaklığının artması ile birlikte azaldığı görülmektedir. 24 saat emdirilme süresi, % 200 emdirilme oranı ve 30 dakika aktivasyon süresi için aktivasyon sıcaklığı 400, 500 ve 600 ^{o}C'de gerçekleştirilen aktivasyon sonrası iyot sayıları sırasıyla 879, 604 ve 530 mg/g olarak bulunmuştur. Kayın ağacı talaşından H_3PO_4 aktifleştiricisi ile aktif karbon hazırlanırken yeni gözeneklerin açılması ve mevcut gözeneklerin genişlemesi için 400 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı yeterli görülmektedir. Aktivasyon sıcaklığının artırılması, mikro gözeneklerin genişleyerek mezo gözeneklere dönüşmesine ve mevcut gözenek yapısının çökmesine yol açmaktadır.

5.1.8.4. Aktivasyon süresinin etkisi

Kayın ağacı talaşından H_3PO_4 aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon hazırlanmasında aktifleştirici emdirilmiş maddelerin aktivasyonu 400, 500 ve 600 ^{o}C olmak üzere 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süreleri için gerçekleştirilmiştir. Çizelge

4.25-4.2'deki iyot sayılarının aktivasyon süresinin artırılması ile birlikte azaldığı görülmektedir. 48 saat emdirilme süresi, % 150 emdirilme oranı ve 400 ^{o}C aktivasyon sıcaklığında aktivasyon süresi 30, 60 ve 90 dakika için iyot sayıları sırasıyla 590, 493 ve 403 mg/g olarak bulunmuştur. Kayın ağacı talaşından H_3PO_4 aktifleştiricisi ile aktif karbon hazırlanırken 30 dakika aktivasyon süresi, mevcut gözeneklerin açılması ve yeni gözeneklerin oluşması için yeterli iken aktivasyon süresinin artırılması ile mevcut mikro gözenekler makro gözeneklere dönüşmekte ve çökmektedir.

Kayın ağacı talaşından H_3PO_4 aktifleştiricisi ile aktif karbon hazırlanmasında maksimum iyot sayısı; 48 saat emdirilme süresi, % 200 emdirilme oranı, 500 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı ve 90 dakika aktivasyon süresi olduğu şartlarda 951 mg/g olarak belirlenmiştir.

5.1.8.5. BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı analizi

Kayın ağacı talaşından H_3PO_4 aktifleştiricisi ile hazırlanan aktif karbonların iyot sayıları yüksek olanlar seçilerek BET yüzey alanları tespit edilmiştir. Seçilen aktif karbonlar, yüzey alanları ve gözenek dağılımları Çizelge 4.28'de verildiği gibidir.

Çizelge 5.28. Kayın ağacı talaşından H_3PO_4 aktifleştirici ile üretilen aktif karbonların yüzey alanları ve gözenek dağılımları

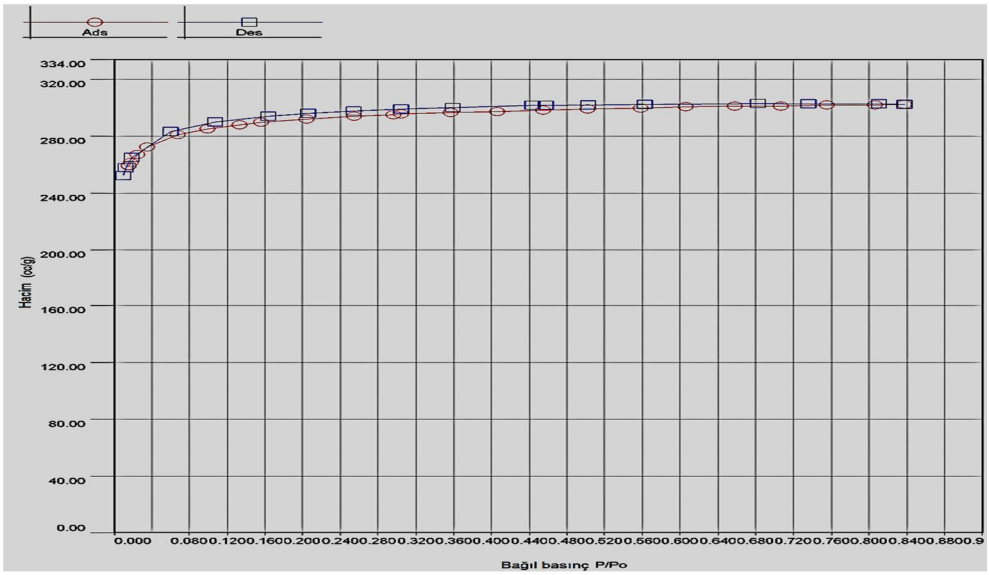
Aktif Karbon	Yüzey Alanı(m^2/g)	Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Mikro Gözenek Hacmi(cc/g)	Ortalama Gözenek Çap Dağılımı(nm)	BJH Adsorpsiyon Ortalaması(nm)
KFAC73	915	0.468	0.438	1.023	2.494
KFAC74	1002	0.503	0.484	1	2.84
KFAC75	895	0.486	0.406	1.07	2.45
KFAC88	1194	0.601	0.555	1	2.477
KFAC90	898	0.46	0.42	1.023	2.493

H_3PO_4 aktifleştiricisi ile hazırlanan KFAC73, KFAC74, KFAC75, KFAC88 ve KFAC90 kodlu aktif karbonların yüzey alanları sırasıyla 915, 1002, 895, 1194 ve 898 m^2/g olarak tespit edilmiştir. Toplam gözenek hacmi, mikro gözenek hacmi ve BJH adsorpsiyon ortalaması sırasıyla 0.46-0.602 cc/g, 0.42-0.556 cc/g ve 2.45-2.5 nm aralığında değişmektedir. Elde edilen aktif karbonların ortalama gözenek çap dağılımının 1-1.024 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç hazırlanan aktif karbonların mikro gözenekli yapıda olduğunu göstermektedir.

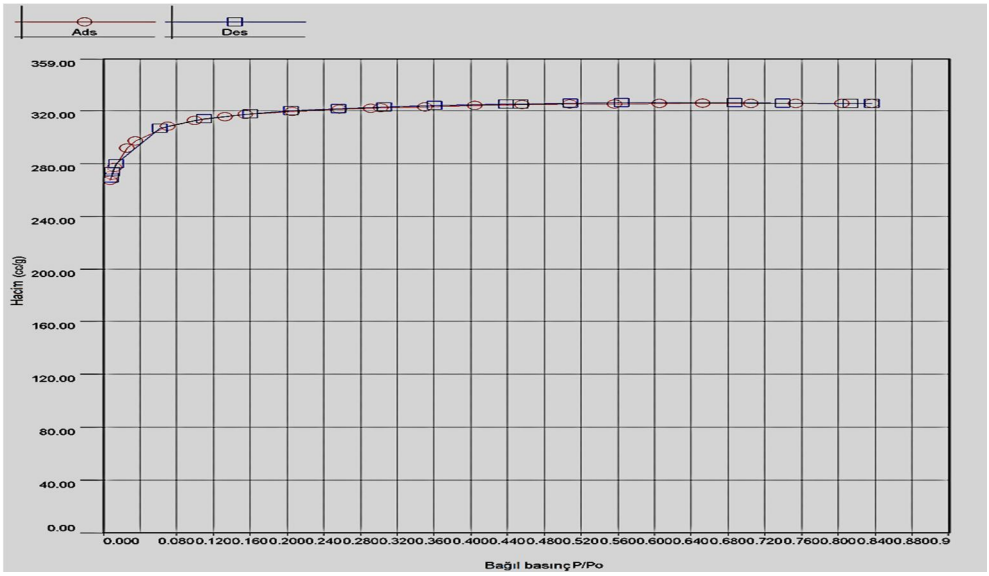
H_3PO_4 aktifleştiricisi kullanılarak hazırlanan aktif karbonların -196 ºC'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri Şekil 4.24'de verildiği gibidir.

Şekilde 4.24'de verilen adsorpsiyon izotermleri IUPAC sınıflandırılmasına göre, KFAC73, KFAC74, KFAC75, KFAC88 ve KFAC90 aktif karbonların tip I izotermine uyduğunu ve adsorpsiyon işleminin kimyasal ve tek tabakada gerçekleştiğini göstermektedir.

a

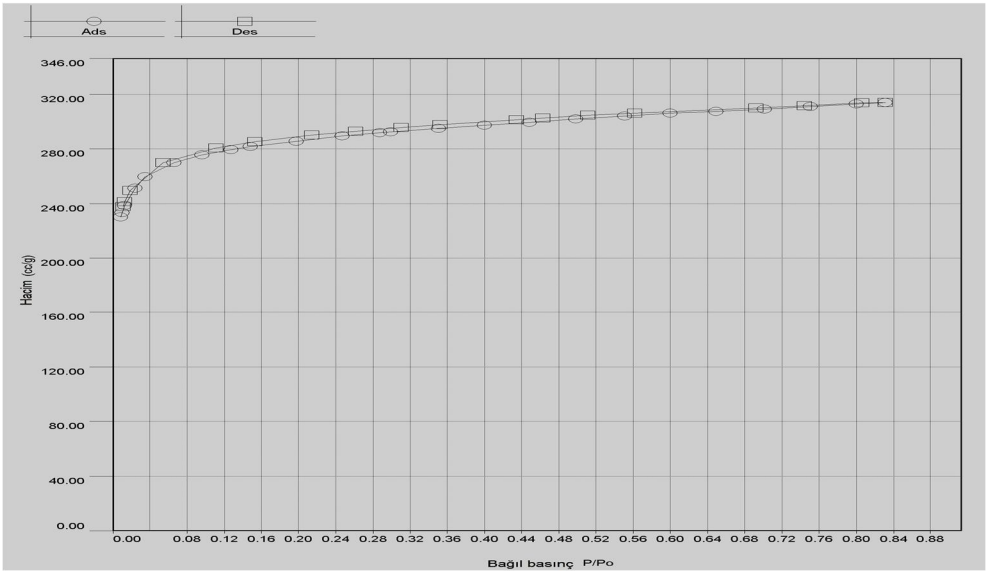


b

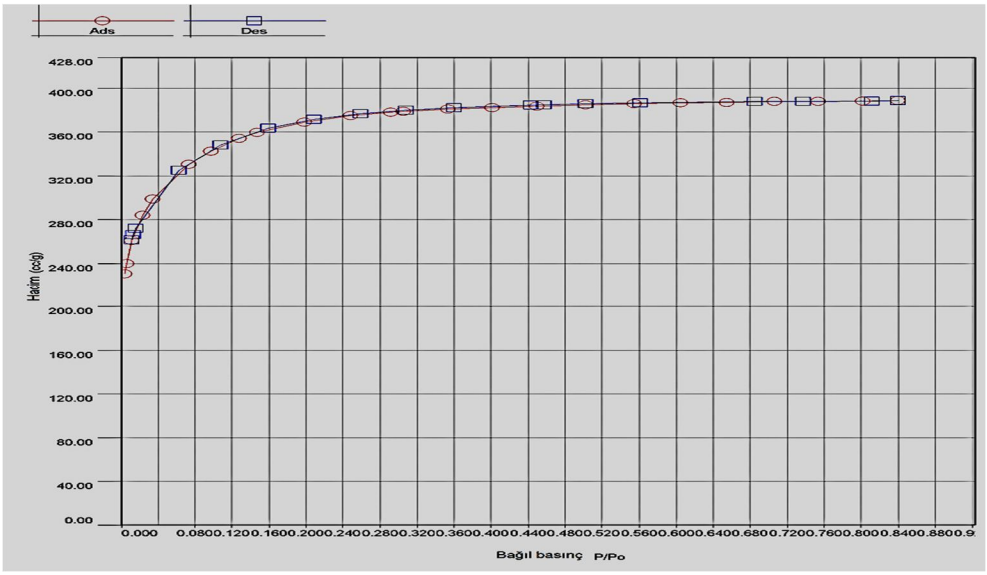


Şekil 5.24. Kayın ağacı talaşından H_3PO_4 aktifleştirici ile üretilen aktif karbonların -196 ºC'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm grafikleri. a-) KFAC73 b-) KFAC74

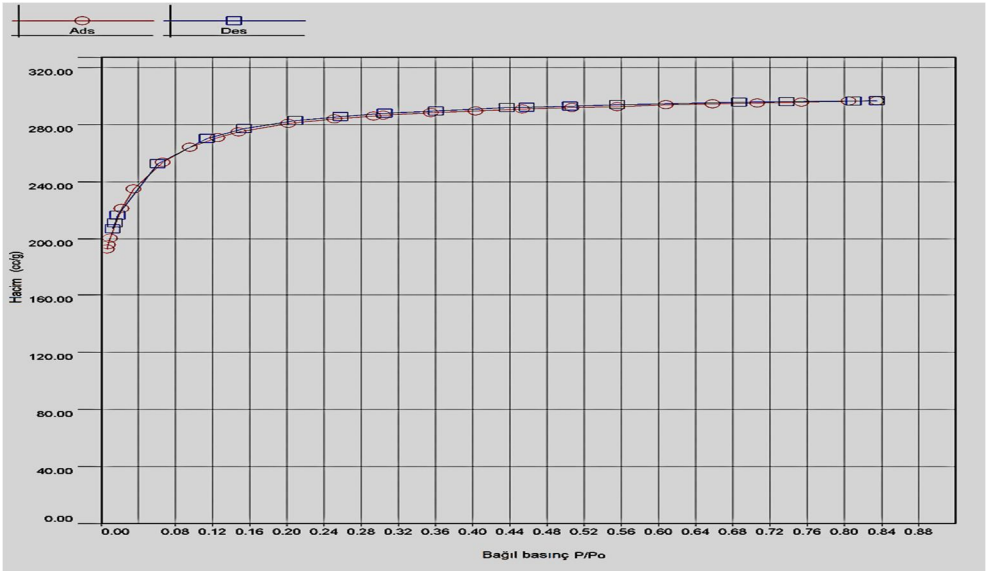
c



d



e



Şekil 4.24'in devamı c-) KFAC75 d-) KFAC88 e-) KFAC90

Kayın ağacı talaşından H_3PO_4 aktifleştiricisi ile hazırlanan aktif karbonların BET yüzey alanları dikkate alınarak MM, MY, Cr(VI) ve Pb(II) adsorpsiyonunda kullanılmak üzere KFAC88 kodlu aktif karbon seçilmiştir.

5.1.8.6. SEM analizleri

Şekil 4.25'de herhangi bir işleme tabi tutulmamış kayın ağacı talaşının(a), % 200 oranında H_3PO_4 aktifleştirici ilave edilerek 48 saat bekletilen ancak henüz aktivasyon işlemi uygulanmamış karışımın(b) ve % 200 oranında aktifleştirici emdirilerek 48 saat bekletilen numunenin 500 ^oC sıcaklıkta 90 dakika süre ile aktivasyon işlemine tabi tutulması sonrası ele geçen aktif karbonun(c) SEM görüntüsü verilmektedir.

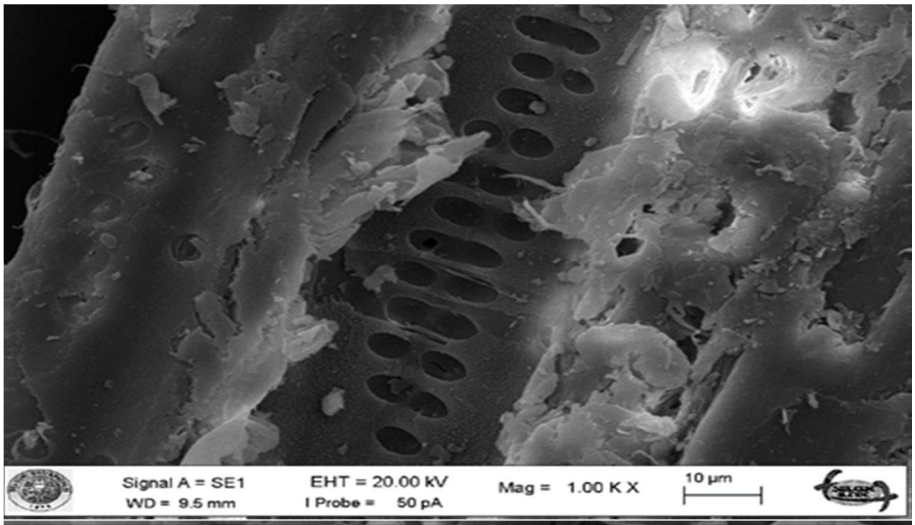
Şekil 4.25(a)'dan pürüzlü ve yüzeysel gözeneklere sahip kayın ağacı talaşının, % 200 oranında H_3PO_4 aktifleştirici ile işlem görmesinin ardından yüzeyindeki boşlukların aktifleştirici ile dolduğu ve yüzeyde erimelerin olduğu görülmektedir(b). % 200 oranında aktifleştirici emdirilerek 48 saat bekletilen numunenin 500 ^oC sıcaklıkta 90 dakika aktivasyon işlemine tabi tutulması sonrası hazırlanan aktif karbon(KFAC88) yüzeyinin pürüzsüz, gözenekli ve derin çatlaklara sahip olduğu görülmektedir.

5.1.8.7. FT-IR analizleri

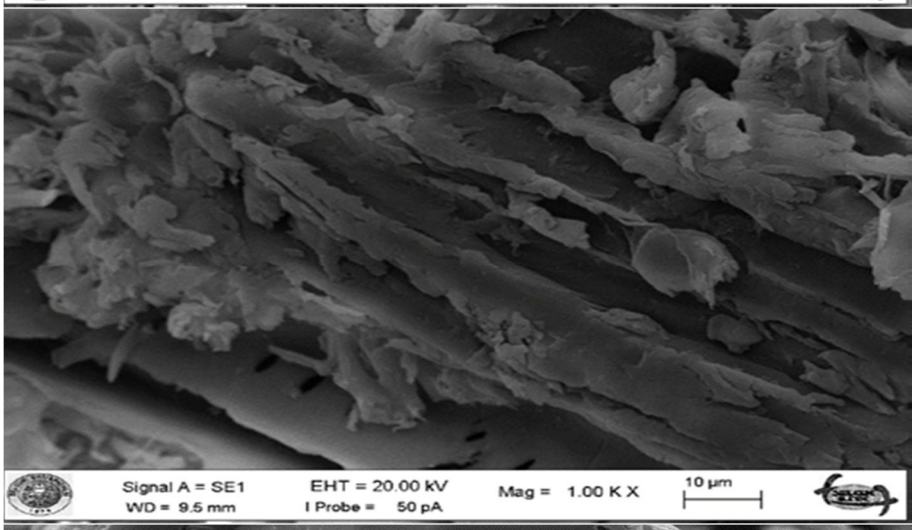
% 200 oranında H_3PO_4 aktifleştirici ile karıştırılarak 48 saat emdirilme işlemine tabi tutulan kayın ağacı talaşının ve % 200 oranında H_3PO_4 aktifleştiricisi ile 48 saat emdirilme işleminin ardından 500 ^oC'de 90 dakika aktivasyona tabi tutularak hazırlanan aktif karbonun (KFAC88) 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında taranarak elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.26'da verildiği gibidir.

Şekil 4.26'dan, % 200 oranında H_3PO_4 aktifleştiricisi emdirilerek 48 saat aktifleştirme işlemine tabi tutulan kayın ağacı talaşının yapısında yeni fonksiyonel grupların oluştuğu, bazı grupların belirgin hale geldiği ve bazı fonksiyonel grupların ise yok olduğu görülmektedir. 3333 cm^{-1} dalga sayısında hidroksil (–O-H) fonksiyonel grubun olmadığı görülmektedir. 1744 cm^{-1} dalga sayısında sönük bir şekilde var olan kinon tipi ve karboksilik asitlerden kaynaklanan C=O fonksiyonel gruplarının varlığını gösteren pikler ise yeni oluşmuştur. 1108 cm^{-1} dalga sayısında –C-OH fonksiyonel grubuna ve 1028 cm^{-1} dalga sayısında C-O-C fonksiyonel grubuna ait pikler daha da keskinleşmiştir.

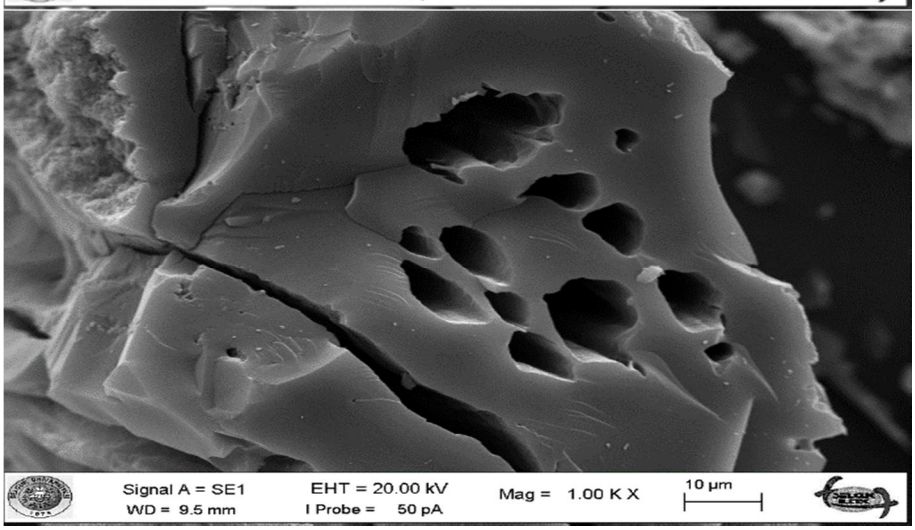
a



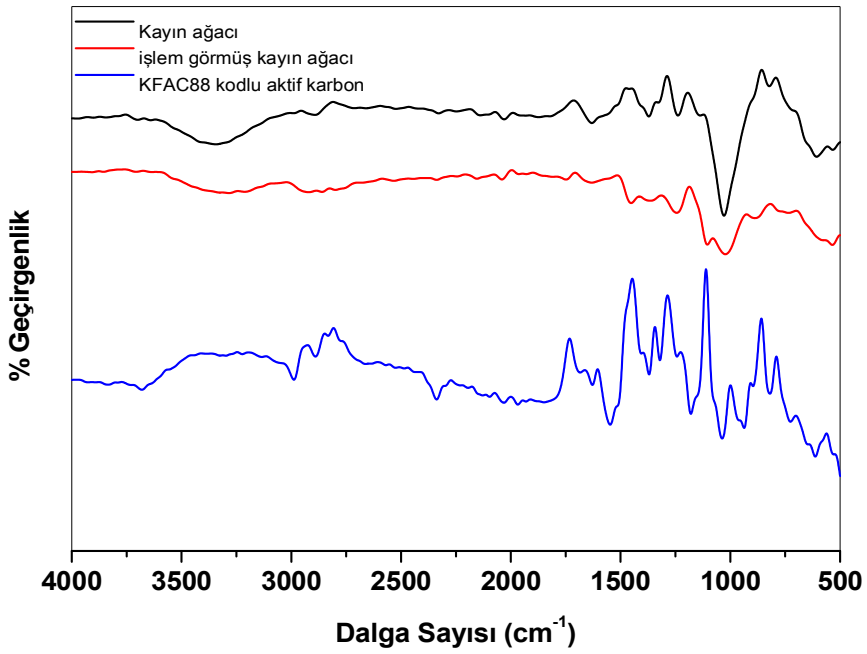
b



c



Şekil 5.25. a-)Kayın ağacı talaşının b-) %200 oranında H_3PO_4 aktifleştirici ile işlem görmüş kayın ağacı talaşının c-) KFAC88 kodlu aktif karbonun SEM görüntüleri



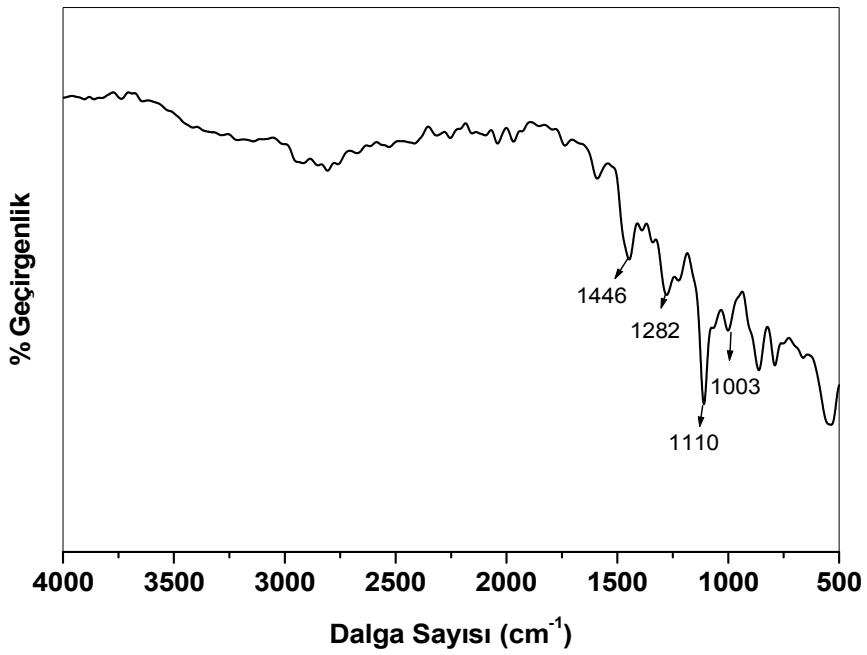
Şekil 5.26. KFAC88 kodlu aktif karbonun FT-IR analizi

Şekil 4.26'dan % 200 oranında aktifleştirici emdirilerek 48 saat bekletilen numunenin 500 ^{o}C sıcaklıkta, 90 dakika süre ile aktivasyon işlemine tabi tutulması sonrası ele geçen aktif karbonun yapısında yeni fonksiyonel grupların oluştuğu, bazı grupların belirgin hale geldiği ve bazı fonksiyonel grupların da yok olduğu görülmektedir. Geniş bir dalga sayısı üzerinde olan hidroksil piklerinin kaybolduğu görülmektedir. 2919 cm^{-1} dalga sayısında C-H grubunun varlığını gösteren pik belirginleşmiştir. 2336 cm^{-1} dalga sayısında –COOH fonksiyonel gruplarının, 1628 ve 1545 cm^{-1} dalga sayılarında sırasıyla amit ve C=O (karboksilik ve lakton gruplarından kaynaklanan) fonksiyonel gruplarının, 1367 cm^{-1} dalga sayında –C-CH_3 fonksiyonel gruplarının ve 1041 cm^{-1} dalga sayısında –C-OH fonksiyonel gruplarının varlığı görülmektedir.

KFAC88 kodlu aktif karbonunun MM, MY ve Pb(II) adsorpsiyonunda kullanılmasının ardından 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında tarama yapılarak FT-IR spektrumları alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.27, Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da verilmiştir

Şekil 4.27'den MM adsorpsiyonu sonrası KFAC88 kodlu aktif karbonun yapısındaki fonksiyonel gruplarda bazı değişiklerin olduğu görülmektedir. 2919 cm^{-1}

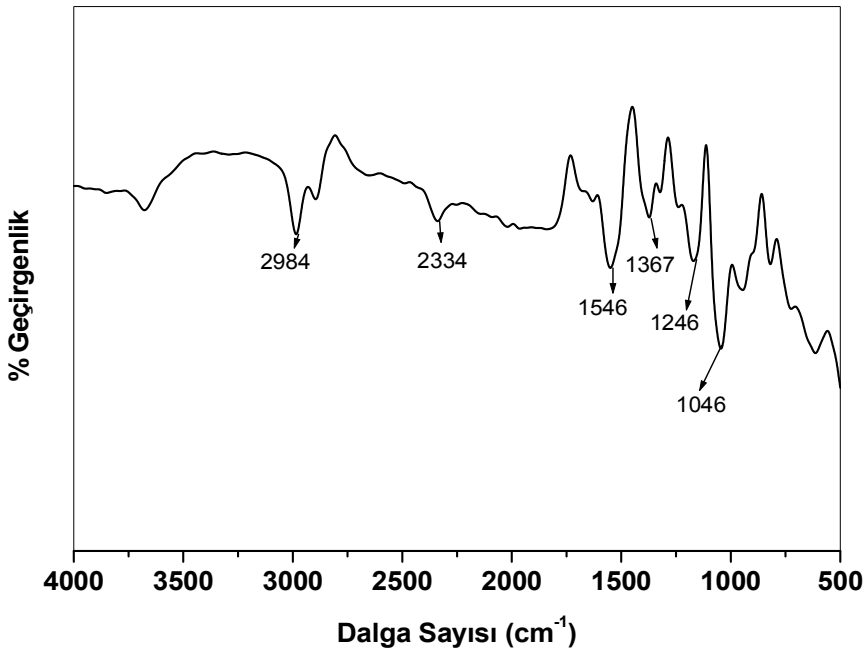
dalga sayısıdaki pikin 2806 cm^{-1} dalga sayısına kaydığı görülmektedir. 2336 cm^{-1} dalga sayısında –COOH fonksiyonel gruplarının ve 1623 cm^{-1} dalga sayısında C=O fonksiyonel gruplarının kaybolduğu görülmektedir. Bu durmun muhtemel sebebi katyonik yapılı MM boyarmaddesinin adsorpsiyonundan kaynaklandığı düşnülmektedir. MM adsorpsiyonu sonrası bazı piklerin varlığını sürdürdüğü bazılarının ise kaydığı da görülmektedir.



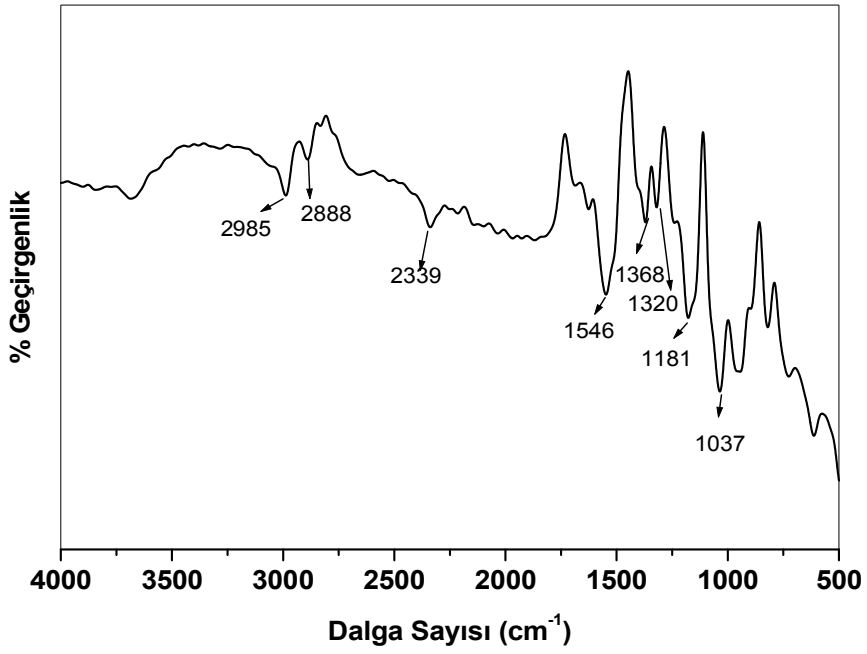
Şekil 5.27.KFAC88 kodlu aktif karbonun MM adsorpsiyonu sonrası FT-IR analizi(pH:6, çözelti başlangıç derişimi:100 ppm, T:30^{o}C, hacim:100 mL)

Şekil 4.28'den MY adsorpsiyonu sonrası KÇAC85 kodlu aktif karbonun yapısında bazı piklerin varlığının sürdüğü bazılarının ise kaydığı görülmektedir. MY adsorpsiyonu sonrasında KFAC88 kodlu aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplarda herhangi bir değişiklik olmamıştır.

Şekil 4.29'dan Pb(II) adsorpsiyonu sonrası KFAC88 kodlu aktif karbonun yapısında bazı piklerin varlığının sürdüğü sadece 1600-1000 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki mevcut piklerin bazılarının kaydığı ve zayıfladığı görülmektedir. Piklerin kaymasının ve zayıflamasının muhtemel sebebinin katyonik yapıdaki Pb(II) adsorpsiyonu olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.28.KFAC88 kodlu aktif karbonun MY adsorpsiyonu sonrası FT-IR analizi(pH:4, çözelti başlangıç derişimi:100 ppm, T:30^{o}C, hacim:100 mL)



Şekil 5.29.KFAC88 kodlu aktif karbonun Pb(II) adsorpsiyonu sonrası FT-IR analizi(pH:3, çözelti başlangıç derişimi:100 ppm, T:30^{o}C, hacim:100 mL)

5.1.9. Kayın ağacı talaşından Na_2CO_3 aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi

-500+250 μm partikül boyut aralığındaki yaklaşık 5 g kayın ağacı talaşı, Na_2CO_3 aktifleştiricisi ile, azot gazı ortamında kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur. Çizelge 4.29, Çizelge 4.30 ve Çizelge 4.31 farklı aktivasyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen aktif karbon üretimlerine ait üretim parametrelerinin değişimi ve elde edilen aktif karbonların iyot sayılarını göstermektedir.

Çizelge 5.29. Kayın ağacın talaşından Na_2CO_3 aktifleştiricisi ile 400 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbon üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	Na_2CO_3 aktifleştirici miktarı (g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı(^oC)	Aktivasyon süresi(dk.)	İyot Sayısı(mg/g)
KNaAC7	1	24	400	30	623
KNaAC8	2.5	24	400	30	514
KNaAC9	4	24	400	30	495
KNaAC43	1	48	400	30	363
KNaAC44	2.5	48	400	30	473
KNaAC45	4	48	400	30	652
KNaAC4	1	24	400	60	488
KNaAC5	2.5	24	400	60	599
KNaAC6	4	24	400	60	620
KNaAC40	1	48	400	60	364
KNaAC41	2.5	48	400	60	476
KNaAC42	4	48	400	60	516
KNaAC1	1	24	400	90	305
KNaAC2	2.5	24	400	90	450
KNaAC3	4	24	400	90	496
KNaAC37	1	48	400	90	538
KNaAC38	2.5	48	400	90	640
KNaAC39	4	48	400	90	432

Çizelge 5.30. Kayın ağacın talaşından Na_2CO_3 aktifleştiricisi ile 500 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbon üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	Na_2CO_3 aktifleştirici miktarı (g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı(^oC)	Aktivasyon süresi(dk.)	İyot Sayısı(mg/g)
KNaAC16	1	24	500	30	224
KNaAC17	2.5	24	500	30	312
KNaAC18	4	24	500	30	301
KNaAC52	1	48	500	30	252
KNaAC53	2.5	48	500	30	442
KNaAC54	4	48	500	30	445
KNaAC13	1	24	500	60	279
KNaAC14	2.5	24	500	60	336
KNaAC15	4	24	500	60	200
KNaAC49	1	48	500	60	218
KNaAC50	2.5	48	500	60	265
KNaAC51	4	48	500	60	216
KNaAC10	1	24	500	90	244
KNaAC11	2.5	24	500	90	276
KNaAC12	4	24	500	90	318
KNaAC46	1	48	500	90	243
KNaAC47	2.5	48	500	90	111
KNaAC48	4	48	500	90	211

Çizelge 5.31. Kayın ağacın talaşından Na_2CO_3 aktifleştiricisi ile 600 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbon üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	Na_2CO_3 aktifleştirici miktarı (g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı(^oC)	Aktivasyon süresi(dk.)	İyot Sayısı(mg/g)
KNaAC34	1	24	600	30	230
KNaAC35	2.5	24	600	30	248
KNaAC36	4	24	600	30	276
KNaAC22	1	48	600	30	304
KNaAC23	2.5	48	600	30	198
KNaAC24	4	48	600	30	451
KNaAC31	1	24	600	60	167
KNaAC32	2.5	24	600	60	241
KNaAC33	4	24	600	60	231
KNaAC19	1	48	600	60	258
KNaAC20	2.5	48	600	60	372
KNaAC21	4	48	600	60	420
KNaAC28	1	24	600	90	306
KNaAC29	2.5	24	600	90	241
KNaAC30	4	24	600	90	443
KNaAC25	1	48	600	90	209
KNaAC26	2.5	48	600	90	437
KNaAC27	4	48	600	90	477

5.1.9.1. Kimyasal emdirilme oranının (Na_2CO_3 /hammadde) etkisi

Kayın ağacı talaşından aktif karbon hazırlanmasında farklı oranlarda Na_2CO_3/hammadde (% 20, % 50 ve % 80) etkisi incelenmiştir. Çizelge 4.29-4.31'den emdirilme oranının artması ile iyot sayısının arttığı görülmektedir. 48 saat emdirilme süresi, 500 ^oC aktivasyon sıcaklığı ve 90 dakika aktivasyon süresi için emdirilme oranı % 20 olduğunda iyot sayısı 244 mg/g iken emdirilme oranı % 80 olduğunda iyot sayısı 318 mg/g değerine yükselmektedir. Na_2CO_3 aktifleştiricisi kullanıldığında oluşan metalik sodyumun katalitik oksidasyonu sebebiyle yeni gözenekler oluşmaktadır. Gözeneklerin geliştirilmesi genellikle karbon yapısına giren sodyum metali sebebiyle olmaktadır (Li ve ark., 2011).

5.1.9.2. Kimyasal emdirilme süresinin etkisi

Emdirilme oranının yanı sıra emdirilme süresinin etkisi de 24 ve 48 saatlik bekleme süreleri için ayrı ayrı incelenmiştir. Çizelge 4.29-4.31'den görüldüğü gibi emdirilme süresinin uzaması ile iyot sayılarında belirgin bir artış söz konusudur. 500 ^oC aktivasyon sıcaklığı, 30 dakika aktivasyon süresi ve %80 emdirilme oranında 24 saat emdirilme süresi sonrasında iyot sayısı 301 mg/g değerinde iken, 48 saat emdirilme süresi için 445 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuç emdirilme süresinin uzun tutulmasının gereğini ortaya koymaktadır.

5.1.9.3. Aktivasyon sıcaklığının etkisi

Kayın ağacın talaşından Na_2CO_3 aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon hazırlanırken emdirilmiş maddelerin aktivasyonu 400, 500 ve 600 ^oC olmak üzere 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süreleri için gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.29-4.31'deki iyot sayılarının artan aktivasyon sıcaklığı ile birlikte azaldığı görülmektedir. 48 saat emdirilme süresi, % 80 emdirilme oranı ve 30 dakika aktivasyon süresi için aktivasyon sıcaklığı 400, 500 ve 600 ^oC'de gerçekleştirilen aktivasyon sonrası iyot sayılarının sırasıyla 652, 445 ve 451 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Kayın ağacı talaşından Na_2CO_3 aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon hazırlanırken 400 ^oC'lik aktivasyon sıcaklığı yeni gözeneklerin açılması ve mevcut gözeneklerin genişlemesi için yeterli iken,

aktivasyon sıcaklığının artması ise mikro gözenekler genişleyerek mezo gözeneklere dönüşmekte ve mevcut gözenek yapıları çökmektedir.

5.1.9.4. Aktivasyon süresinin etkisi

Kayın ağacı talaşından Na_2CO_3 aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon hazırlanmasında aktifleştici emdirilmiş maddelerin aktivasyonu 400, 500 ve 600 ^oC olmak üzere 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süresi için gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.29-4.31'den iyot sayılarının aktivasyon süresinin artması ile birlikte azaldığı görülmektedir. 48 saat emdirilme süresi, % 80 emdirilme oranı ve 400 ^oC aktivasyon sıcaklığında aktivasyon süresi 30, 60 ve 90 dakika olması halinde iyot sayıları sırasıyla 652, 516 ve 432 mg/g olarak bulunmuştur. Kayın ağacı talaşından Na_2CO_3 aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon hazırlanırken 30 dakikalık aktivasyon süresi, yeni gözeneklerin açılması ve mevcut gözeneklerin genişlemesi için yeterli iken, aktivasyon süresinin artması ise mikro gözenekler genişleyerek mezo gözeneklere dönüşmekte ve mevcut gözenek yapıları çökmektedir.

Kayın ağacı talaşından Na_2CO_3 aktifleştiricisi ile aktif karbon hazırlanırken maksimum iyot sayısı; % 80 emdirilme oranı, 48 saat emdirilme süresi, 400 ^oC aktivasyon sıcaklığı ve 30 dakika aktivasyon süresi olduğu şartlarda 652 mg/g olarak belirlenmiştir.

Kayın ağacı talaşından Na_2CO_3 aktifleştiricisi kullanılarak elde edilen aktif karbonların iyot sayıları düşük olduğundan dolayı numuneler BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı için analize gönderilmemiştir.

5.1.10. Kayın ağacı talaşından KOH aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi

-500+250 µm partikül boyut aralığındaki yaklaşık 5 g kayın ağacı talaşı KOH aktifleştiricisi ile, azot gazı ortamında kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur. Çizelge 4.32, Çizelge 4.33 ve Çizelge 4.33 farklı aktivasyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen aktif karbon üretimlerine ait üretim parametrelerinin değişimi ve elde edilen aktif karbonların iyot sayılarını göstermektedir.

Çizelge 5.32.Kayın ağacı talaşından KOH aktifleştiricisi ile 400 ^{o}C aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbon üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	KOH aktifleştirici miktarı (g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı(^{o}C)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
KPAC9	1.5	24	400	30	499
KPAC10	2.5	24	400	30	536
KPAC11	4.5	24	400	30	425
KPAC12	7.5	24	400	30	580
KPAC84	10	24	400	30	669
KPAC57	1.5	48	400	30	584
KPAC58	2.5	48	400	30	607
KPAC59	4.5	48	400	30	705
KPAC60	7.5	48	400	30	750
KPAC75	10	48	400	30	461
KPAC5	1.5	24	400	60	578
KPAC6	2.5	24	400	60	597
KPAC7	4.5	24	400	60	712
KPAC8	7.5	24	400	60	505
KPAC83	10	24	400	60	438
KPAC49	1.5	48	400	60	482
KPAC50	2.5	48	400	60	472
KPAC51	4.5	48	400	60	552
KPAC52	7.5	48	400	60	724
KPAC74	10	48	400	60	626
KPAC1	1.5	24	400	90	364
KPAC2	2.5	24	400	90	338
KPAC3	4.5	24	400	90	386
KPAC4	7.5	24	400	90	595
KPAC82	10	24	400	90	637
KPAC53	1.5	48	400	90	530
KPAC54	2.5	48	400	90	276
KPAC55	4.5	48	400	90	617
KPAC56	7.5	48	400	90	721
KPAC73	10	48	400	90	552

Çizelge 5.33. Kayın ağacı talaşından KOH aktifleştiricisi ile 500 ^{o}C aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbon üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	KOH aktifleştirici miktarı (g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı(^{o}C)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
KPAC21	1.5	24	500	30	432
KPAC22	2.5	24	500	30	423
KPAC23	4.5	24	500	30	503
KPAC24	7.5	24	500	30	799
KPAC87	10	24	500	30	741
KPAC69	1.5	48	500	30	194
KPAC70	2.5	48	500	30	374
KPAC71	4.5	48	500	30	427
KPAC72	7.5	48	500	30	394
KPAC78	10	48	500	30	565
KPAC13	1.5	24	500	60	435
KPAC14	2.5	24	500	60	419
KPAC15	4.5	24	500	60	599
KPAC16	7.5	24	500	60	397
KPAC86	10	24	500	60	715
KPAC65	1.5	48	500	60	259
KPAC66	2.5	48	500	60	357
KPAC67	4.5	48	500	60	562
KPAC68	7.5	48	500	60	572
KPAC77	10	48	500	60	357
KPAC17	1.5	24	500	90	313
KPAC18	2.5	24	500	90	380
KPAC19	4.5	24	500	90	487
KPAC20	7.5	24	500	90	643
KPAC85	10	24	500	90	407
KPAC61	1.5	48	500	90	269
KPAC62	2.5	48	500	90	210
KPAC63	4.5	48	500	90	362
KPAC64	7.5	48	500	90	470
KPAC76	10	48	500	90	438

Çizelge 5.34. Kayın ağacı talaşından KOH aktifleştiricisi ile 600 ^{o}C aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbon üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	KOH aktifleştirici miktarı (g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı(^{o}C)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
KPAC45	1.5	24	600	30	367
KPAC46	2.5	24	600	30	335
KPAC47	4.5	24	600	30	569
KPAC48	7.5	24	600	30	745
KPAC90	10	24	600	30	776
KPAC33	1.5	48	600	30	324
KPAC34	2.5	48	600	30	370
KPAC35	4.5	48	600	30	573
KPAC36	7.5	48	600	30	775
KPAC81	10	48	600	30	526
KPAC41	1.5	24	600	60	369
KPAC42	2.5	24	600	60	747
KPAC43	4.5	24	600	60	769
KPAC44	7.5	24	600	60	686
KPAC80	10	48	600	60	557
KPAC25	1.5	48	600	60	500
KPAC26	2.5	48	600	60	464
KPAC27	4.5	48	600	60	705
KPAC28	7.5	48	600	60	854
KPAC89	10	24	600	60	1057
KPAC29	1.5	48	600	90	793
KPAC30	2.5	48	600	90	619
KPAC31	4.5	48	600	90	642
KPAC32	7.5	48	600	90	806
KPAC88	10	24	600	90	902
KPAC37	1.5	24	600	90	730
KPAC38	2.5	24	600	90	424
KPAC39	4.5	24	600	90	868
KPAC40	7.5	24	600	90	776
KPAC79	10	48	600	90	713

5.1.10.1. Kimyasal emdirilme oranının (KOH/hammadde) etkisi

Kayın ağacı talaşından aktif karbon hazırlanırken farklı oranlarda KOH/hammadde (% 30, % 50, % 90, % 150 ve % 200) etkisi incelenmiştir. Çizelge 4.32-4.34'den emdirilme oranının artması ile birlikte iyot sayısının arttığı görülmektedir. 24 saat emdirilme süresi, 400 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı ve 90 dakika aktivasyon süresi için emdirilme oranı % 30 olduğunda iyot sayısı 364 mg/g iken, emdirilme oranı % 200 olduğunda iyot sayısının 637 mg/g olduğu görülmektedir.

Aktifleştirici oranının artması ile birlikte, aktifleştirici madde, hammaddenin iç tarafına daha fazla nüfuz edeceğinden dolayı yeni gözeneklerin açılmasına ve yüzey alanının artmasına sebep olduğu düşünülmektedir.

5.1.10.2. Kimyasal emdirilme süresinin etkisi

Emdirilme oranının etkisinin belirlemesinin ardından emdirilme süresinin etkisi 24 ve 48 saatlik bekleme süreleri için ayrı ayrı incelenmiştir. Çizelge 4.32-4.34'den görüldüğü gibi, emdirilme süresinin artışı ile iyot sayılarında önemli bir azalış söz konusudur. 500 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı, 60 dakika aktivasyon süresi ve % 200 emdirilme oranında ve emdirilme süresi 24 saat için iyot sayısı 715 mg/g iken, emdirilme süresi 48 saat olduğunda ise iyot sayısı 357 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuç emdirilme süresinin kısa tutulmasının gereğini ortaya koymaktadır.

5.1.10.3. Aktivasyon sıcaklığının etkisi

Kayın ağacı talaşından KOH aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon hazırlanırken aktifleştirici emdirilmiş maddelerin aktivasyonu, 400, 500 ve 600 ^{o}C olmak üzere 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süreleri için gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.32-4.34'den görüldüğü gibi, aktivasyon sıcaklığının artması ile birlikte iyot sayıları artmaktadır. 24 saat emdirilme süresi, % 200 emdirilme oranı ve 60 dakika aktivasyon süresi ve aktivasyon sıcaklığı 400, 500 ve 600 ^{o}C için gerçekleştirilen aktivasyon sonrasında iyot sayılarının sırasıyla 438, 715 ve 1057 mg/g olduğu tespit edilmiştir. KOH aktifleştiricisi ile aktifleştirilen kayın ağacı talaşının 400 ^{o}C ve 500 ^{o}C'de aktivasyona tabi tutulmasının ardından elde edilen aktif karbon için iyot sayılarının düşük olmasının muhtemel sebebinin mevcut gözeneklerin tam açılmaması ve yeni gözeneklerin oluşması için aktivasyon sıcaklığının yetersiz kalması olduğu düşünülmektedir. 600 ^{o}C aktivasyon sıcaklığında elde edilen aktif karbon için bulunan yüksek iyot sayısı, mevcut gözeneklerin gelişmeye başladığını ve yeni mikro gözeneklerin oluştuğunu göstermektedir.

5.1.10.4. Aktivasyon süresinin etkisi

Kayın ağacı talaşından KOH aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon hazırlanmasında aktifleştirici emdirilmiş hammaddelerin aktivasyonu 400, 500 ve 600 ^{o}C olmak üzere 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süreleri için gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.32-4.34'deki iyot sayılarının aktivasyon süresinin 60 dakika olduğu durumda daha yüksek olduğu görülmektedir. 24 saat emdirilme süresi, % 200 emdirilme oranı ve 600 ^{o}C aktivasyon sıcaklığında aktivasyon süresi 30, 60 ve 90 dakika için iyot sayıları sırasıyla 776, 1056 ve 901 mg/g olarak bulunmuştur. Yeni gözeneklerin oluşması ve mevcut gözeneklerin genişlemesi için 30 dakika aktivasyon süresinin yetersiz olduğu, 60 dakika aktivasyon süresinin ise yeterli olduğu görülmektedir. Aktivasyon süresinin 60 dakikadan uzun tutulmasının mevcut gözeneklerin genişlemesine ve çökmesine sebep olduğu düşünülmektedir.

Kayın ağacı talaşından KOH aktifleştiricisi ile aktif karbon hazırlanırken maksimum iyot sayısı; 24 saat emdirilme sürsi, % 200 emdirilme oranı, 600 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı ve 60 dakika aktivasyon süresi şartlarında 1057 mg/g olarak belirlenmiştir.

5.1.10.5. BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı analizi

Kayın ağacı talaşından KOH aktifleştiricisi kullanılarak hazırlanan aktif karbonlardan iyot sayıları yüksek olanlar seçilerek BET yüzey alanları belirlenmiştir. Seçilen aktif karbonlar, yüzey alanları ve gözenek dağılımları Çizelge 4.35'de verildiği gibidir.

Çizelge 5.35. Kayın ağacı talaşından KOH aktifleştirici ile üretilen aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek dağılımları

Aktif Karbon	Yüzey Alanı(m^2/g)	Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)	Mikro Gözenek Hacmi(cc/g)	Ortalama Gözenek Çap Dağılımı(nm)	BJH Adsorpsiyon Ortalaması(nm)
KPAC39	60	0.046	0.019	1.53	2.28
KPAC89	201	0.18	0.0935	1.109	3.052

Çizelge 4.35'de verilen aktif karbonların BET yüzey alanlarının iyot sayılarından çok daha düşük olduğu görülmektedir.

5.1.11. Kayın ağacı talaşından H_2SO_4 aktifleştiricisi ile aktif karbon üretimi

-500+250 µm partikül boyut aralığındaki yaklaşık 5 g kayın ağacı talaşı, H_2SO_4 aktifleştiricisi ile azot gazı ortamında, kimyasal aktivasyona tabi tutulmuştur. Çizelge 4.36, Çizelge 4.37 ve Çizelge 4.38 farklı aktivasyon sıcaklıklarda gerçekleştirilen aktif karbon üretimlerine ait üretim parametrelerinin değişimini ve elde edilen aktif karbonların iyot sayılarını göstermektedir.

Çizelge 5.36. Kayın ağacı talaşından H_2SO_4 aktifleştiricisi ile 400 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbon üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	H_2SO_4 aktifleştiricisi(g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı(^oC)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
KSAC57	1.5	24	400	30	322
KSAC58	2.5	24	400	30	362
KSAC59	4.5	24	400	30	321
KSAC60	7.5	24	400	30	339
KSAC84	10	24	400	30	159
KSAC9	1.5	48	400	30	204
KSAC10	2.5	48	400	30	237
KSAC11	4.5	48	400	30	257
KSAC12	7.5	48	400	30	266
KSAC75	10	48	400	30	232
KSAC49	1.5	24	400	60	365
KSAC50	2.5	24	400	60	420
KSAC51	4.5	24	400	60	400
KSAC52	7.5	24	400	60	424
KSAC83	10	24	400	60	150
KSAC5	1.5	48	400	60	150
KSAC6	2.5	48	400	60	150
KSAC7	4.5	48	400	60	168
KSAC8	7.5	48	400	60	231
KSAC74	10	48	400	60	243
KSAC53	1.5	24	400	90	426
KSAC54	2.5	24	400	90	418
KSAC55	4.5	24	400	90	444
KSAC56	7.5	24	400	90	413
KSAC82	10	24	400	90	139
KSAC1	1.5	48	400	90	124
KSAC2	2.5	48	400	90	133
KSAC3	4.5	48	400	90	166
KSAC4	7.5	48	400	90	152
KSAC73	10	48	400	90	212

Çizelge 5.37. Kayın ağacı talaşından H_2SO_4 aktifleştiricisi ile 500 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbon üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	H_2SO_4 aktifleştiricisi(g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı(^oC)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
KSAC65	1.5	24	500	30	454
KSAC66	2.5	24	500	30	458
KSAC67	4.5	24	500	30	118
KSAC68	7.5	24	500	30	141
KSAC87	10	24	500	30	221
KSAC21	1.5	48	500	30	139
KSAC22	2.5	48	500	30	192
KSAC23	4.5	48	500	30	192
KSAC24	7.5	48	500	30	153
KSAC78	10	48	500	30	276
KSAC69	1.5	24	500	60	134
KSAC70	2.5	24	500	60	190
KSAC71	4.5	24	500	60	190
KSAC72	7.5	24	500	60	150
KSAC86	10	24	500	60	237
KSAC17	1.5	48	500	60	184
KSAC18	2.5	48	500	60	221
KSAC19	4.5	48	500	60	175
KSAC20	7.5	48	500	60	183
KSAC77	10	48	500	60	269
KSAC61	1.5	24	500	90	408
KSAC62	2.5	24	500	90	469
KSAC63	4.5	24	500	90	494
KSAC64	7.5	24	500	90	427
KSAC85	10	24	500	90	254
KSAC13	1.5	48	500	90	172
KSAC14	2.5	48	500	90	229
KSAC15	4.5	48	500	90	243
KSAC16	7.5	48	500	90	208
KSAC76	10	48	500	90	293

Çizelge 5.38. Kayın ağacı talaşından H_2SO_4 aktifleştiricisi ile 600 ^oC aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbon üretim şartları ve iyot sayıları

Numune Kodu	H_2SO_4 aktifleştiricisi(g)	Emdirilme Süresi(saat)	Aktivasyon sıcaklığı(^oC)	Aktivasyon süresi(dk)	İyot Sayısı(mg/g)
KSAC33	1.5	24	600	30	314
KSAC34	2.5	24	600	30	403
KSAC35	4.5	24	600	30	477
KSAC36	7.5	24	600	30	417
KSAC90	10	24	600	30	191
KSAC45	1.5	48	600	30	379
KSAC46	2.5	48	600	30	385
KSAC47	4.5	48	600	30	552
KSAC48	7.5	48	600	30	495
KSAC81	10	48	600	30	176
KSAC29	1.5	24	600	60	386
KSAC30	2.5	24	600	60	363
KSAC31	4.5	24	600	60	481
KSAC32	7.5	24	600	60	219
KSAC89	10	24	600	60	355
KSAC41	1.5	48	600	60	448
KSAC42	2.5	48	600	60	542
KSAC43	4.5	48	600	60	579
KSAC44	7.5	48	600	60	389
KSAC80	10	48	600	60	149
KSAC25	1.5	24	600	90	292
KSAC26	2.5	24	600	90	330
KSAC27	4.5	24	600	90	430
KSAC28	7.5	24	600	90	451
KSAC88	10	24	600	90	353
KSAC37	1.5	48	600	90	346
KSAC38	2.5	48	600	90	483
KSAC39	4.5	48	600	90	534
KSAC40	7.5	48	600	90	497
KSAC79	10	48	600	90	151

5.1.11.1. Kimyasal emdirilme oranının (H_2SO_4/hammadde) etkisi

Kayın ağacı talaşından aktif karbon hazırlanırken farklı oranlarda H_2SO_4/hammadde (% 30, % 50, % 90, % 150 ve % 200) etkisi incelenmiştir. Çizelge 4.36-4.38'de emdirilme oranının % 30dan % 90'a yükselmesi ile birlikte iyot sayısının arttığı ve emdirilme oranının % 90'dan daha fazla olması durumunda ise, iyot sayısının azaldığı görülmektedir. 24 saat emdirilme süresi, 400 ^oC aktivasyon sıcaklığı ve 90 dakika aktivasyon süresi için emdirilme oranı % 30 olduğunda iyot sayısı 426 mg/g

iken, emdirilme oranı % 90 olduğunda ise iyot sayısının 444 mg/g olduğu ve emdirilme oranı % 200 olduğunda ise iyot sayısının 139 mg/g olduğu görülmektedir. Emdirilme oranın fazla olmasının gözeneklerin çökmesine sebep olduğu düşünülmektedir.

5.1.11.2. Kimyasal emdirilme süresinin etkisi

Emdirilme oranın etkisinin yanı sıra emdirilme süresinin etkisi de 24 ve 48 saatlık bekleme süreleri için ayrı ayrı incelenmiştir. Çizelge 4.36-4.38'de görüldüğü gibi, emdirilme süresinin uzaması sonrasında tespit edilen iyot sayılarında belirgin bir artış söz konusudur. 400 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı, 60 dakika aktivasyon süresi ve % 50 emdirilme oranı ve 24 saat emdirilme süresi için iyot sayısı 420 mg/g değerinde iken, emdirilme süresi 48 saat olduğunda iyot sayısı 150 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuç emdirilme süresinin kısa tutulmasınının gereğini ortaya koymaktadır.

5.1.11.3. Aktivasyon sıcaklığının etkisi

Kayın ağacı talaşından H_2SO_4 aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon hazırlanırken aktifleştiricisi emdirilmiş maddelerin aktivasyonu 400, 500 ve 600 ^{o}C olmak üzere 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süreleri için gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.36-4.38'den iyot sayılarının artan aktivasyon sıcaklığı ile birlikte önemli oranda arttığı görülmektedir. 48 saat emdirilme süresi, % 90 emdirilme oranı ve 60 dakika aktivasyon süresi için 400, 500 ve 600 ^{o}C'de gerçekleştirilen aktivasyon sonrası iyot sayılarının sırasıyla 168, 175 ve 578 mg/g olduğu tespit edilmiştir. 400 ^{o}C ve 500 ^{o}C için iyot sayılarının düşük olmasının muhtemel sebebinin mevcut gözeneklerin tam açılmaması ve yeni gözeneklerin oluşması için aktivasyon sıcaklığının yetersiz kalması olduğu düşünülmektedir. Aktivasyon sıcaklığının 600 ^{o}C'ye yükselmesi ile mevcut gözeneklerin gelişmeye başladığı ve yeni mikro gözeneklerinin oluştuğu düşünülmektedir.

5.1.11.4. Aktivasyon süresinin etkisi

Kayın ağacı talaşından H_2SO_4 aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon hazırlanırken aktifleştirici emdirilmiş maddelerin aktivasyonu 400, 500 ve 600 ^{o}C olmak üzere 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süreleri için gerçekleştirilmiştir. Çizelge

4.36-4.38'den aktivasyon süresi 60 dakika olduğunda iyot sayılarının daha yüksek olduğu görülmektedir. 48 saat emdirilme süresi, % 90 emdirilme oranı ve 600 ^{o}C aktivasyon sıcaklığında, 30, 60 ve 90 dakika aktivasyon süreleri için iyot sayılarının sırasıyla 552, 579 ve 483 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Yeni gözeneklerin oluşması ve mevcut gözeneklerin gelişmesi için 60 dakika aktivasyon süresinin yeterli olduğu görülmektedir.

Kayın ağacı talaşından H_2SO_4 aktifleştiricisi ile hazırlanan aktif karbonların maksimum iyot sayısı; 48 saat emdirilme süresi, % 90 emdirilme oranı, 600 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı ve 60 dakika aktivasyon süresi şartları için 579 mg/g olarak belirlenmiştir.

Kayın ağacı talaşından H_2SO_4 aktifleştiricisi kullanılarak elde edilen aktif karbonların iyot sayıları düşük olduğundan dolayı BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı analizleri yapılmamıştır.

5.2. Adsorpsiyon

5.2.1. Metilen mavisi adsorpsiyonu

Farklı aktifleştiriciler kullanılarak hazırlanan aktif karbonlardan yüksek yüzey alanına sahip olan İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar seçilerek metilen mavisi (MM) boyarmaddesi adsorpsiyonunda kullanılmıştır. MM adsorpsiyon çalışmalarında çözelti başlangıç pH'ı, MM başlangıç derişimi, aktif karbon miktarı ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir.

5.2.1.1. Çözelti pH'ının MM adsorpsiyonuna etkisi

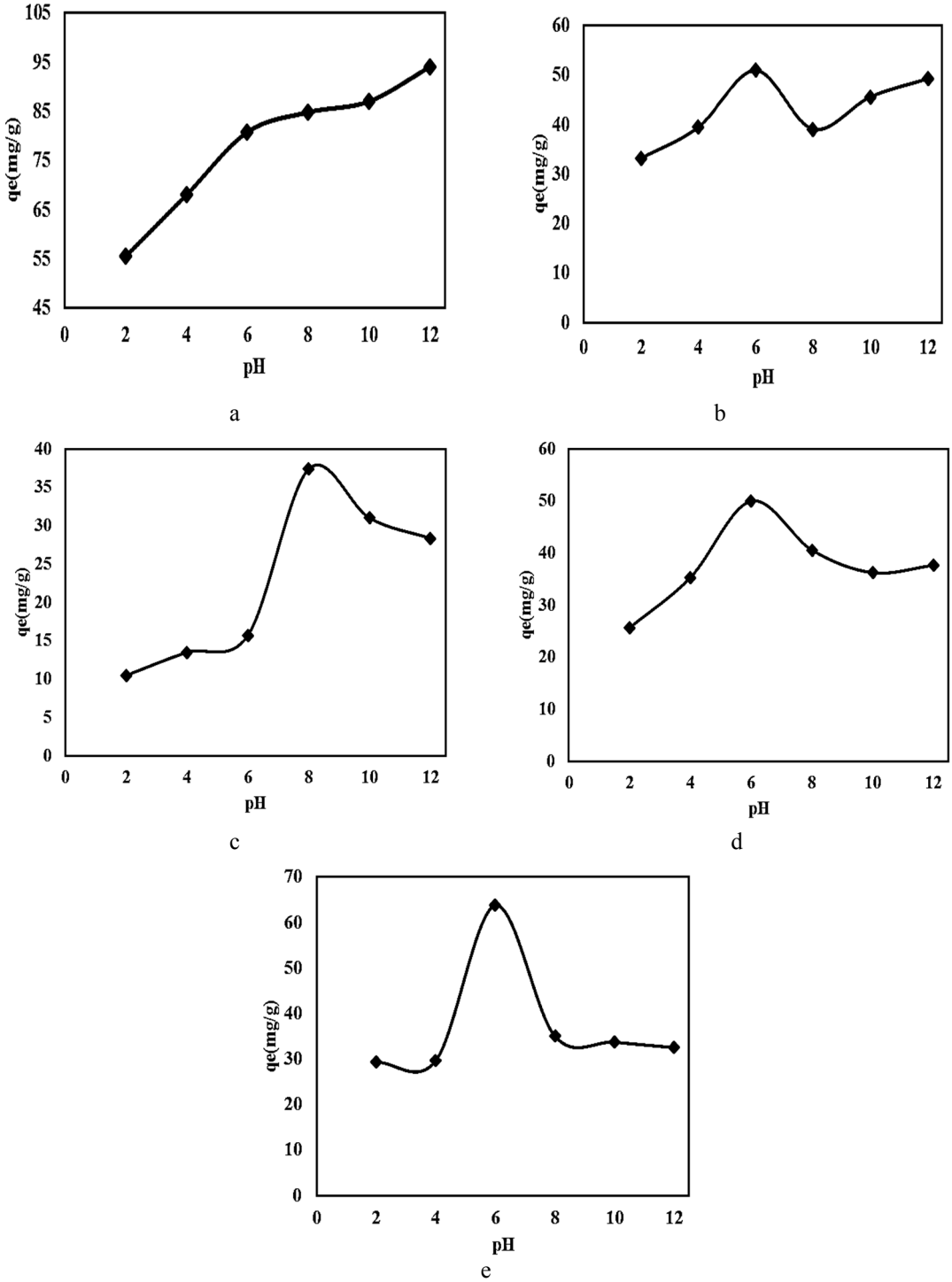
Çözelti pH'ındaki değişim, adsorbat ile adsorbent arasındaki elektrostatik etkileşimler üzerinde etkili olması açısından, MM boyarmaddesi adsorpsiyonunu etkileyen en önemli faktörlerden bir tanesidir (Liu ve ark., 2012).

İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak sulu çözeltilerden MM boyarmaddesi giderimi ile ilgili olarak yapılan deneysel çalışmalara çözeltinin farklı başlangıç pH'larının etkisinin incelenmesi ile başlanmıştır. Deneysel çalışmalar sabit 30 ^{o}C çözelti ortam sıcaklığı, 100 mg/L MM boyarmadde başlangıç derişimi, 100 mL çözelti hacmi ve 0.1 g aktif karbon miktarı dikkate alınarak, 2-12 aralığında değişen çözelti başlangıç pH değerleri için, çalkalamalı su banyosunda yürütülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesinin çözelti başlangıç pH'ları ile değişimi Şekil 4.30'da verildiği gibidir.

Şekil 4.30(a)'dan görüldüğü gibi İÇAC38 kodlu aktif karbon ile yapılan çalışmada çözelti başlangıç pH'ının 2'den 12'ye yükseltilmesi ile adsorpsiyon kapasitesinin 55.5 mg/g'dan 94 mg/g değerine yükselmektedir. İÇAC38 koldu aktif karbon kullanılarak MM'nin adsorpsiyonu ile ilgili olarak diğer parametrelerin incelenmesinde çözeltinin başlangıç pH'ının 12 olarak seçilmesinin uygun olacağı görülmektedir.

Şekil 4.30'dan elde edilen bir diğer sonuç İFAC84 kodlu aktif karbon kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmasında çözelti başlangıç pH'ının 2'den 8'e yükseltilmesi ile MM boyarmaddesi adsorpsiyon kapasitesinin yükseldiği ve pH'ının 8'den 12'e yükseltilmesi ile adsorpsiyon kapasitesinin azaldığıdır. Çözelti başlangıç pH'ının 8 olduğu durumda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 35 mg/g olarak

belirlenmiştir. İFAC84 kodlu aktif karbon kullanılarak MM adsorpsiyonu ile ilgili diğer parametrelerin incelenmesinde çözeltinin başlangıç pH'ının 8 olarak alınmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.30. MM adsorpsiyon kapasitesinin çözelti başlangıç pH'ı ile değişimi
a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88
(T: 30 ^{o}C, MM derişimi: 100 ppm, çözelti hacmi:100 mL ve adsorbent miktarı: 0,1 g)

Şekil 4.30b, d ve e'den İÇAC75, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak yapılan çalışmalarda çözelti başlangıç pH'ının 2'den 6'ya yükseltilmesi ile adsorpsiyon kapasitesinin yükseldiği ve çözelti başlangıç pH'ının 6'dan 12'ye yükseltilmesi ile adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Çözelti başlangıç pH'ının 6 olduğu durumda maksimum adsorpsiyon kapasitesi İÇAC75, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için sırasıyla 54.97, 49.96 ve 63.73 mg/g olarak tespit edilmiştir. İÇAC75, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için MM boyarmaddesi adsorpsiyonuna etki eden diğer parametrelerin belirlenmesi çalışmalarında çözelti başlangıç pH'ının 6 alınmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Şekil 4.30(b)'de çözelti başlangıç pH değerinin 6'dan 8'e yükselmesi ile adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı ve çözelti başlangıç derişiminin 8'den 12'ye yükseltilmesi ile arttığı görülmektedir. Ghaedi ve ark. (2014) tarafından gerçekleştirilen MM adsorpsiyonu çalışmasında da benzer bir durum söz konusudur.

Şekil 4.30'dan pH < 6 durumunda tüm aktif karbonlar için adsorpsiyon kapasitesinin düşük olduğu görülmektedir. Bu durumun muhtemel sebeplerinin;

- MM boyarmaddesinin protonlanması (Karagöz ve ark., 2008),
- Ortamda bulunan fazla miktardaki H^+ iyonlarının aktif karbon yüzeyindeki aktif bölgelere yerleşmek için MM boyarmaddesi ile yarışması (Karagöz ve ark., 2008; Ghaedi ve ark., 2015),
- Aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel grupların protonlanması ve yüzey yükünün pozitif olması (Karaçetin ve ark., 2014; Ghaedi ve ark., 2014;),
- Düşük pH'da aktif karbon yüzeyinde bulunan NH^+ fonksiyonel grubunun MM boyarmaddesi adsorpsiyonunu engellemesi (Ghaedi ve ark., 2013),
- Pozitif yüke sahip adsorbentin yüzeyi ile katyonik yapıdaki boyarmadde arasındaki güçlü itme kuvvetlerinin oluşması (Karaçetin ve ark., 2014 Hassan ve ark., 2014) olduğu düşünülmektedir.

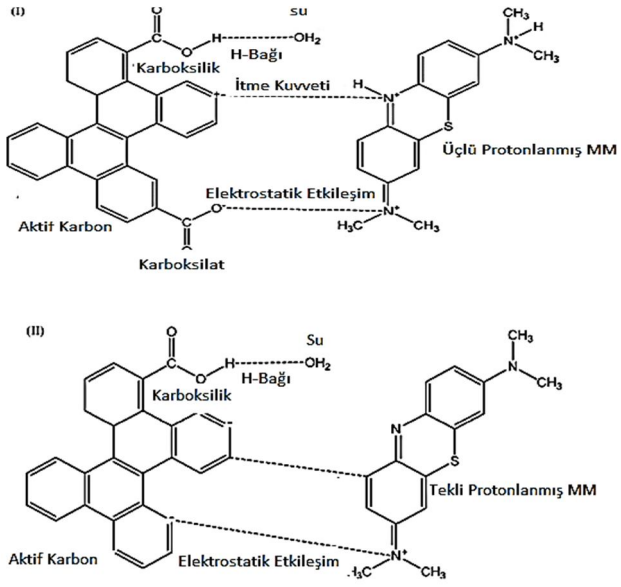
Artan pH değeri (pH>6) ile MM boyarmaddesi adsorpsiyon kapasitesinin artmasının muhtemel sbeplerinin;

- pH'ın artması ile aktif karbon yüzey yükünün negatifliğinin artması (Liu ve ark., 2010),
- pH'ın artması ile adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerin bağ yapma eğilimlerinin artması (Liu ve ark., 2014),

- Negatif yüzey yüklü adsorbent ile katyonik yapıdaki MM molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimlerin artması (Karagöz ve ark., 2014; Foo ve Hameed, 2012; Ghaedi ve ark., 2013).,
- MM boyarmaddesi moleküllerinin pKa değeri 3.8'dir ve bazik ortamda nötürleşmektedir. Bazik ortamda adsorbentin fonksiyonel gruplarının ve reaktif bölgelerinin protonlardan arındırılması (Liu ve ark., 2014),
- pH'ın artması ile elektrostatik çekim kuvvetinin artması ve hidrojen bağların oluşması ile adsorpsiyonun artması (Hassan ve ark., 2014) olduğu düşünülmektedir.

Metilen mavisinin bazik ortamda (yüksek pH'larda) adsorpsiyonu iki paralel mekanizma ile oluşur. Birincisi elektrostatik ve ayırıcı etkileşimdir. Diğeri ise yöresizleşmiş karbon yapısındaki π elektronu ile boyarmadde molekülündeki aromatik halka veya çoklu bağdaki (-N=C-C=C-) serbest elektron arasındaki etkileşimdir (Banerjee ve ark., 2014).

Katyonik yapıdaki MM ile adsorbent yüzeyindeki karboksilik iyonu (COO^-) arasında elektrostatik etkileşim oluşur. Karboksilik gruplarının su içerisinde pH 2-6 arasında karboksilat anyonuna dönüştüğü bilinmektedir. Karboksilat anyonu da MM gibi katyonik yapılı adsorbatların adsorpsiyonunu artırmaktadır (Banerjee ve ark., 2014). Metilen mavisinin asidik ve bazik ortamlarda adsorpsiyon mekanizması Şekil 4.31'de verilmiştir.



Şekil 5.31.MM boyarmaddesinin kimyasal adsorpsiyon mekanizması
I-) asidik ortamda II-) bazik ortamda(AlOthman ve ark., 2013)

MM adsorpsiyonu üzerine çözelti başlangıç pH'ının etkisinin incelendiği çalışmada kullanılan aktif karbonlar arasında İÇAC38 kodlu aktif karbonun 94 mg/g adsorpsiyon kapasistesi ile en uygun aktif karbon olduğu belirlenmiştir.

5.2.1.2. Başlangıç derişiminin MM adsorpsiyonuna etkisi

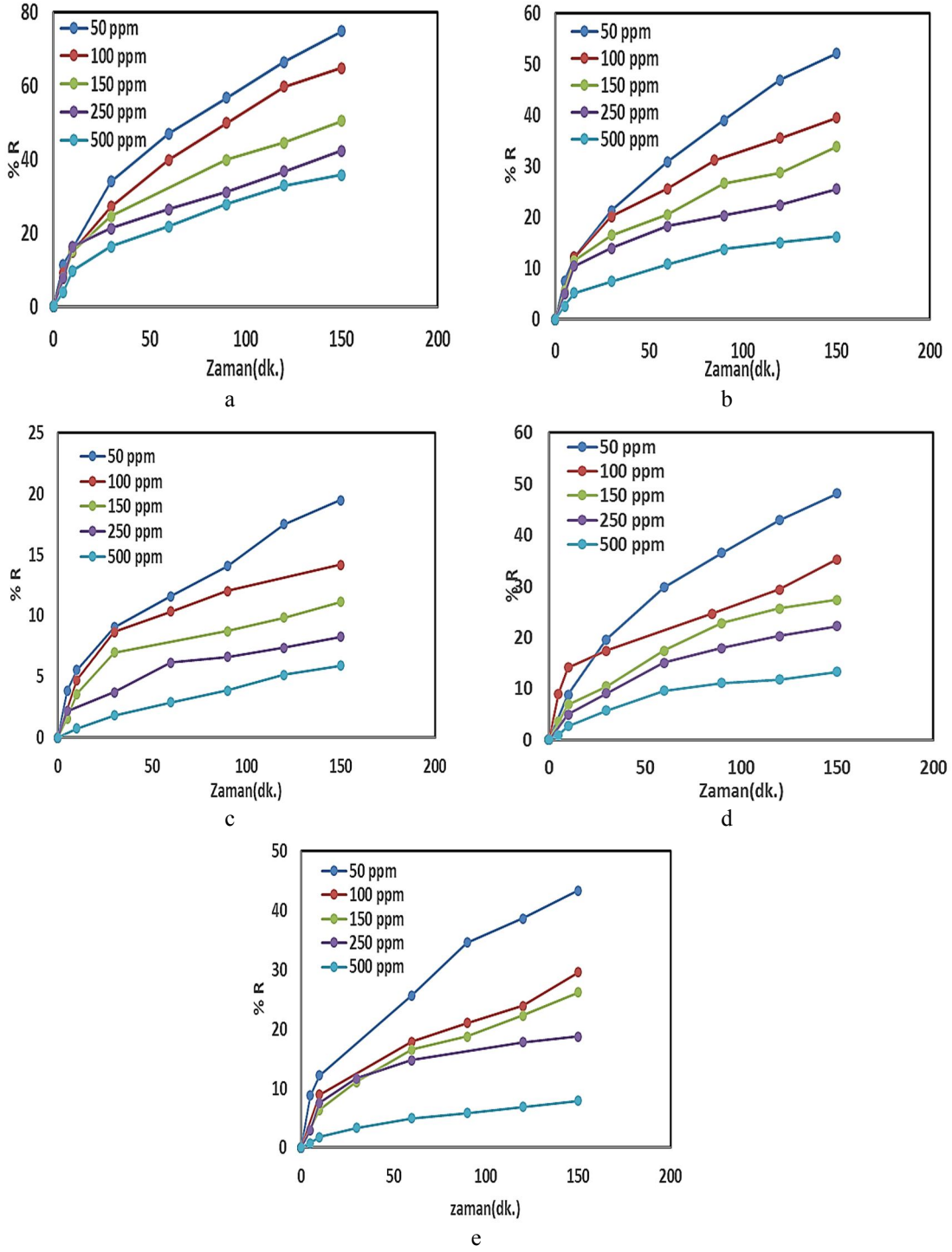
Çözelti başlangıç pH değerlerinin belirlenmesinin ardından farklı başlangıç derişimlerindeki MM çözeltilerinin adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesine yönelik çalışmalar başlangıç derişimi 50, 100, 150, 250 ve 500 mg/L olacak şekilde seçilerek gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar 30 ^{o}C çözelti ortam sıcaklığı, 100 mL çözelti hacmi, 0.1 g aktif karbon miktarı ve İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar için önceden belirlenen pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Şeçilen farklı aktif karbonlar için MM giderim yüzdesinin zamanla değişimi Şekil 4.32'den ve başlangıç derişimi-adsorpsiyon kapasitesi-giderim yüzdesi (% R) değişimi ise Şekil 4.33'de verildiği gibidir.

Şekil 4.32'den görüldüğü gibi, farklı başlangıç derişimleri için adsorpsiyon süresi arttıkça uzaklaştırılan MM yüzdesi de artmaktadır. Örneğin İÇAC38 kodlu aktif karbon kullanıldığında 5. dakikada 50,100, 150, 250 ve 500 mg/L derişimlerinin uzaklaştırma yüzdeleri sırasıyla % 11.14, 9, 7.84, 7.63 ve 4 iken 150. dakikada uzaklaştırma yüzdelerinin % 75, 65, 50.5, 42.35 ve 35.78 olduğu görülmektedir. İÇAC38 kodlu aktif karbon kullanıldığında artan zaman ile adsorpsiyon giderim yüzdesinin (% R) önemli oranda arttığı görülmektedir. Benzer durum seçilen diğer aktif karbonlar için de söz konusudur.

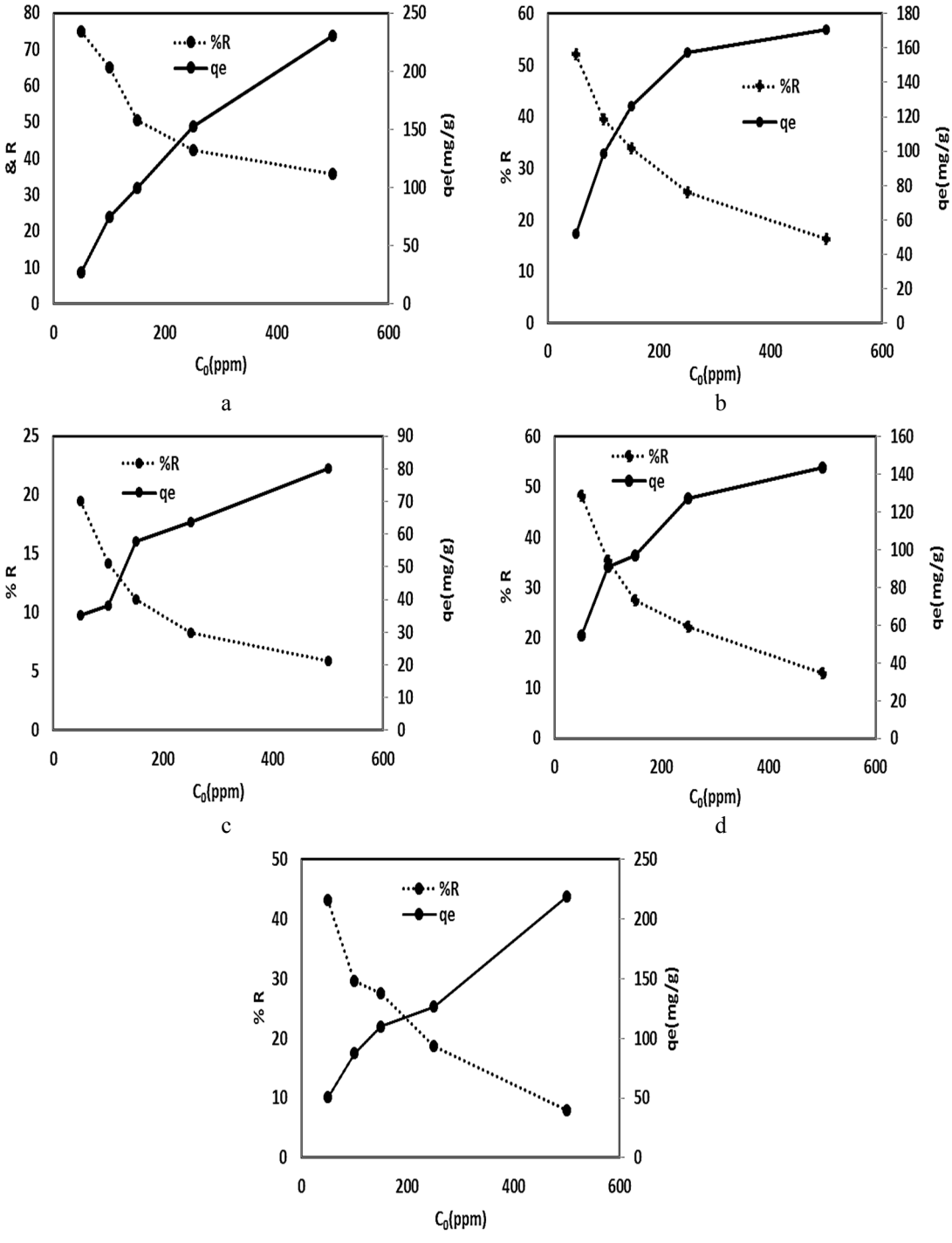
Çözeltideki MM başlangıç derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar için çözelti başlangıç derişiminin 50 mg/L olduğu durumda adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 27.24, 51.77, 35.15, 54.63 ve 50.71 mg/g iken çözelti başlangıç derişimi 500 mg/L olduğunda ise adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 230.32, 170, 80, 143.71 ve 218.82 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu durumun muhtemel sebeplerinin;

- Denge derişiminin bir fonksiyonu olan adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç derişiminin artması ile artması (De ve ark., 2013),
- Çözeltideki adsorbat moleküllerinin sayısının artışının adsorpsiyon denge durumuna erişilmesini hızlandırılması (Hameed ve El-Khaiary, 2008),

- Adsorbat ile aktif karbon arasındaki etkileşimlerin artması (Shrestha ve ark., 2013) ve kütle transferi için yüksek bir itici gücün oluşması (Cherifi ve ark., 2013) olarak düşünülmektedir.



Şekil 5.32. Farklı başlangıç derişimlerine sahip MM çözeltileri için % giderimin ve zaman ile değişimi a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88(T: 30 ^{o}C, aktif karbon miktarı: 0.1 g)



Şekil 5.33. MM başlangıç derişiminin % giderim ve adsorpsiyon kapasitesi ile değişimi a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88(T: 30 ^{o}C, aktif karbon miktarı: 0.1 g)

Şekil 4.32'den, adsorpsiyon işleminin ilk aşamasında MM % gideriminin yüksek olduğu, ilerleyen zamanla yavaşladığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel sebeblerinin; işlemin başlangıcında aktif karbon yüzeyi üzerindeki boş aktif bölgelerin sayılarının fazla olması, adsorpsiyon işleminin ilerlemesi ile birlikte boş aktif bölgelerin

sayısının azalması ve sıvı ile katı fazda yer alan moleküller arasındaki itme kuvvetlerinin etkin olması olduğu düşünülmektedir (Banerjee ve ark., 2014).

MM adsorpsiyonuna çözelti başlangıç derişimi parametresinin etkisi incelenirken kullanılan aktif karbonlar arasında İÇAC38 kodlu aktif karbonun daha uygun olduğu tespit edilmiştir.

5.2.1.3. Aktif karbon miktarının MM adsorpsiyonuna etkisi

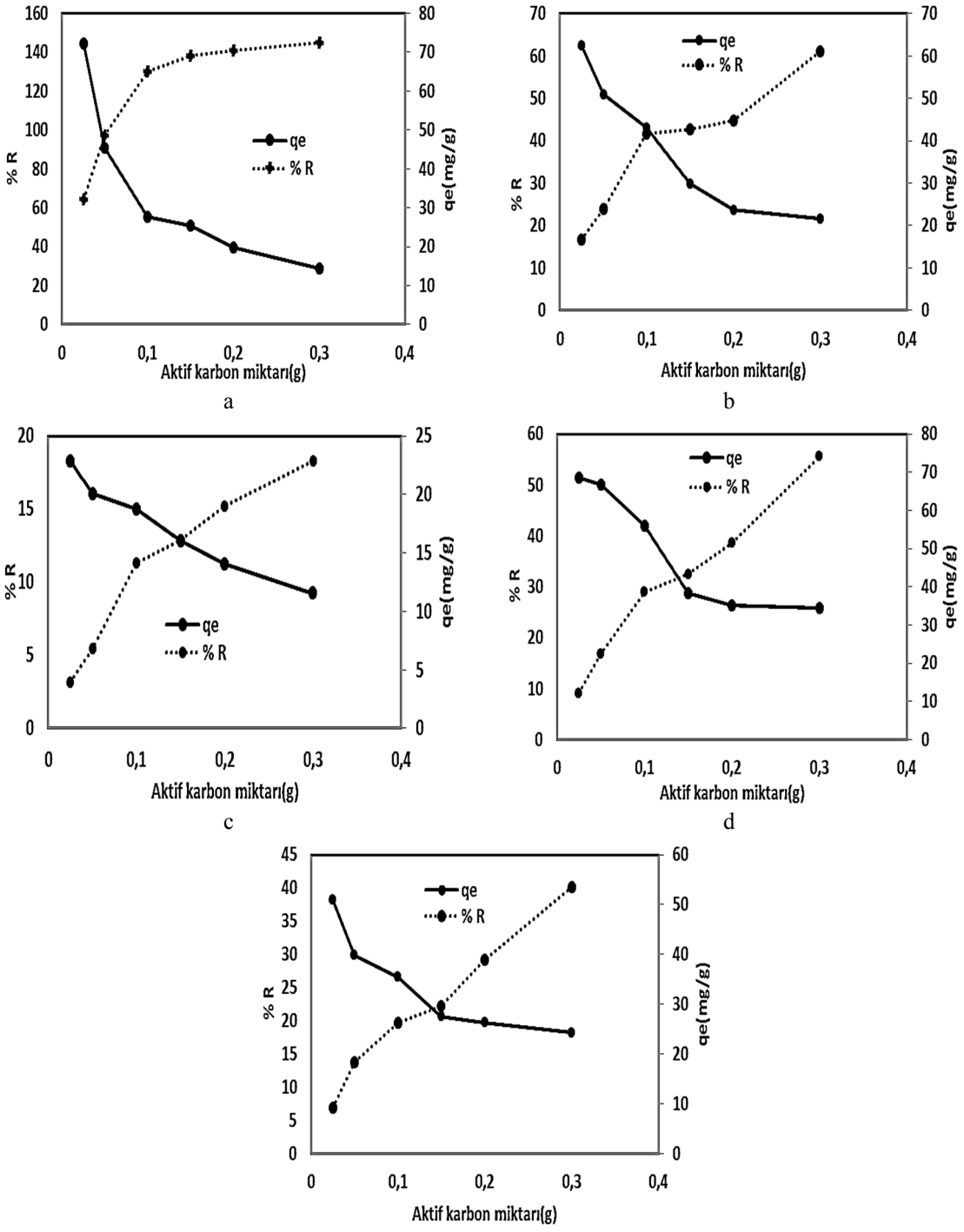
Aktif karbon miktarı, adsorpsiyon işlemi için önemli parametrelerden birisidir. Bir adsorpsiyon sisteminde, adsorbent miktarına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi işletme giderlerinin hesaplanması için önem arz etmektedir.

Çalışmanın bu basamağında seçilen aktif karbonların (İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88) farklı miktarlarda kullanılmaları durumunda MM adsorpsiyonundaki değişim incelenmiştir. Deneysel çalışmalar İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar için önceden belirlenen çözelti başlangıç pH'ı, başlangıç derişimi 100 mg/L, çözelti hacmi 100 mL ve ortam sıcaklığı 30 ^{o}C şartları altında gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan aktif karbonların miktarları 0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 ve 0.3 g olarak seçilmiştir. MM adsorpsiyon kapasitesi ve giderim yüzdesinin (% R) aktif karbon miktarı ile değişimi Şekil 4.34'de verildiği gibidir.

Şekil 4.34'den aktif karbon miktarının artması ile MM giderim yüzdesinin (% R) arttığı görülmektedir. İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonların 0.025 g kullanıldıkları durumda MM giderim yüzdesi sırasıyla % 32.27, 16.6, 3.9, 12.22 ve 9.21 olarak bulunmuştur. Aktif karbon miktarı 0.3 g olmas durumunda ise MM giderim yüzdesi sırasıyla % 72.45, 61, 22.85, 74.17 ve 53.52 değerlerine yükselmiştir. Bu durumun muhtemel sebeplerinin;

- Aktif karbon miktarının artması ile yüzey alanı ve boş aktif bölgelerin miktarının artması (Nam ve ark., 2014; Üçer ve ark.,2006; Yang ve ark.,, 2014).
- Artan yüzey alanı sebebiyle adsorpsiyon dengesine ulaşma zamanının kısalması (Kurniawan ve Ismadji, 2011) olduğu söylenebilir.



Şekil 5.34. Aktif karbon miktarı ile MM % giderimi ve adsorpsiyon kapasitesinin değişimi
a-) İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88(T: 30 ^{o}C, MM derişimi: 100 mg/L)

Şekil 4.34'den görüldüğü gibi aktif karbon miktarının artması ile adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonların 0.025 g miktarı için MM adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 144, 62.5, 18.3, 51.47 ve 38.16 mg/g iken, aktif karbon miktarı 0.3 g olduğunda ise MM adsorpsiyon

kapasitesi sırasıyla 28.6, 21.6, 9.24, 25.9 ve 18.2 mg/g'dır. Bu durumun muhtemel sebeplerinin;

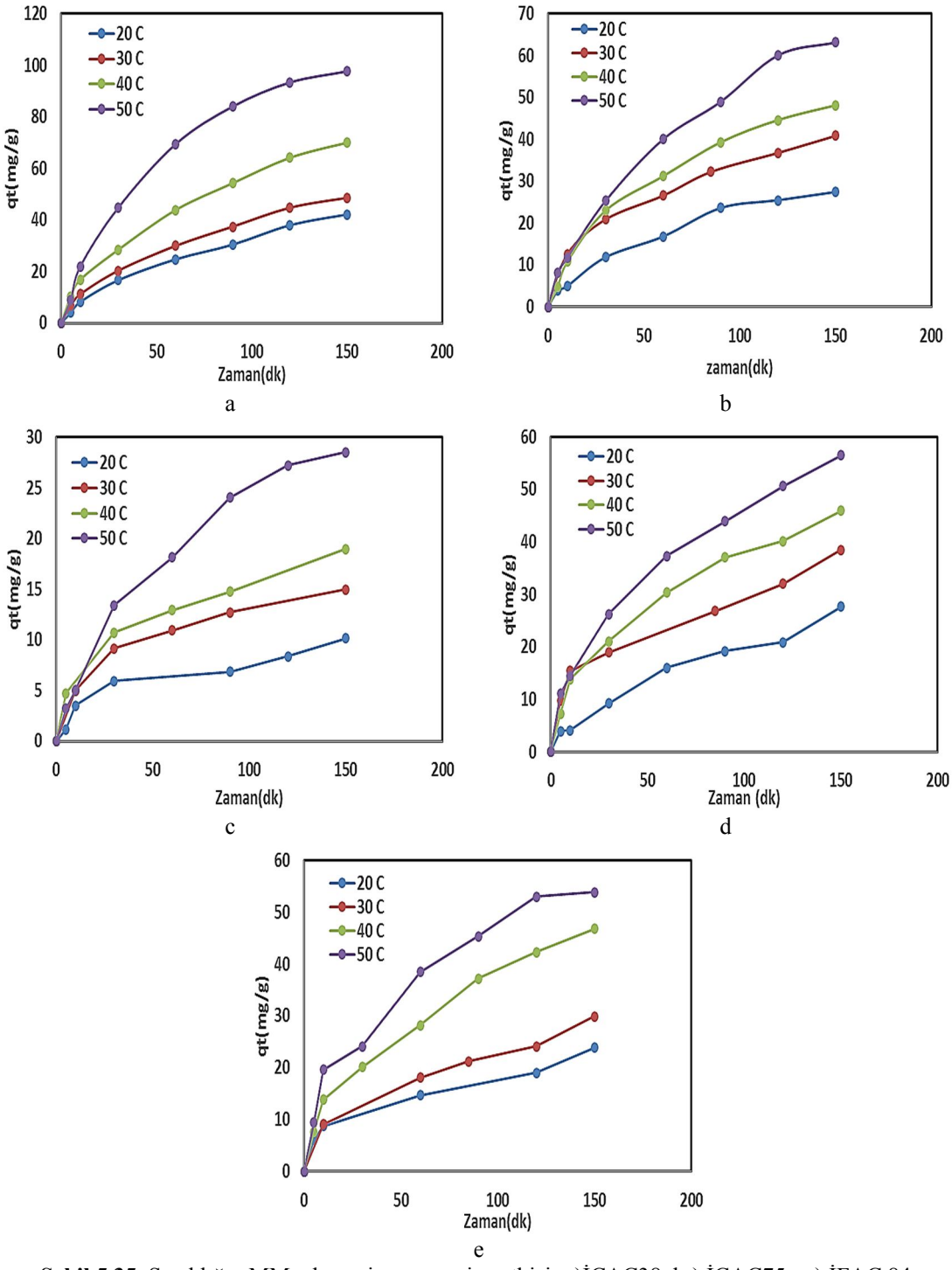
- Artan aktif karbon miktarı ile kullanılabilir aktif bölge sayısının artması ve bu bölgelerin doymadan kalması (Hassan ve ark., 2014).
- Aktif karbon miktarının artması ile MM ve adsorbent yüzeyindeki aktif bölge oranının artması, ortamda yeteri kadar MM iyonlarının bulunmamasıdır (Noorimotlagh ve ark., 2014).
- Aktif karbon taneciklerinin fazla olması sebebiyle adsorpsiyon bölgelerin üst üste çakışması (Yang ve ark., 2014) olduğu düşünülmektedir.

MM adsorpsiyonuna aktif karbon miktarı etkisi incelenirken İÇAC38 kodlu aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

5.2.1.4. Çözelti sıcaklığının MM adsorpsiyona etkisi

Çalışmanın bu basamağında, İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonların kullanıldığı adsorpsiyon işleminde MM adsorpsiyon kapasitesi üzerine sıcaklığın etkisi 20, 30, 40 ve 50 ^{o}C sıcaklıkları için ayrı ayrı incelenmiştir. Deneysel çalışma İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar için önceden belirlenen çözelti başlangıç pH değeri, aktif karbon miktarı 0.1 g, çözelti başlangıç derişimi 100mg/L ve çözelti hacmi 100 mL olacak şekilde sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Farklı çalışma sıcaklıkları için MM adsorpsiyon kapasitesinin zaman ile değişimi Şekil 4.35' de verildiği gibidir.

Şekil 4.35'den görüldüğü gibi, sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar için 20 ^{o}C'de MM adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 42.1, 27.43, 10.13, 27.66 ve 23.83 mg/g iken, 50 ^{o}C'de ise MM adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 98.58, 63,15, 28.54, 56.52 ve 53.8 mg/g olarak bulunmuştur. Artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin artması adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermektedir (Pendleton ve Wu, 2003; Liu ve ark., 2012; Doğan ve ark., 2004).



Şekil 5.35. Sıcaklığın MM adsorpsiyonu üzerine etkisi a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88(aktif karbon miktarı: 0.1 g, MM derişimi: 100 mg/L)

Artan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinin artmasının muhtemel sebeplerinin;

- Artan sıcaklıkla çözelti vizkozitesinin azalmasının bir sonucu olarak MM moleküllerinin hareket serbestisinin artması ile çözelti içerisinden sıvı-katı

arayüzeyine difüzyon hızının artması (Liu ve Ark., 2012; Peydayesh ve Rahbar-Kelishami, 2014; Wu ve ark., 2014),

- Katı-sıvı arayüzeyinden katı yüzeyine MM moleküllerinin difüzyon hızının artması (Chen ve ark., 2014),
- Katı yüzeye ulaşan MM molekülleri ile aktif merkezler arasındaki etkileşimin artması (Peydayesh ve Rahbar-Kelishami, 2014),
- Sıcaklığın artması ile monomer↔dimer arasındaki dengenin monomer tarafına kayması, bunun sonucu olarak MM'nin monomer olarak daha fazla adsorpsiyonunun gerçekleşmesi (Liu ve ark., 2012).
- Artan sıcaklık ile aktif karbon gözeneklerinin şişmesi ve toplam por hacminde kısmı genişlemenin ortaya çıkması, böylece MM moleküllerinin aktif karbon gözeneklerinin iç kısımlarında daha hızlı difüze olması (Chen ve ark., 2014; Wu ve ark., 2014; Ebrahimian Pirbazari ve ark., 2014),
- Yüksek sıcaklıkta aktif karbon yüzeyindeki hidroksil grubu ile katyonik yapılı MM'nin reaksiyona girme eğiliminin artması (Hameed ve Ahmad, 2009),
- Sıcaklığın artması ile birlikte yüzey üzerinde yeni aktif bölgelerin oluşması (Doğan ve ark., 2004) olduğu söylenebilir.

MM adsorpsiyonunda sıcaklık parametresinin incelenmesinde seçilen aktif karbonlar arasında İÇAC38 kodlu aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

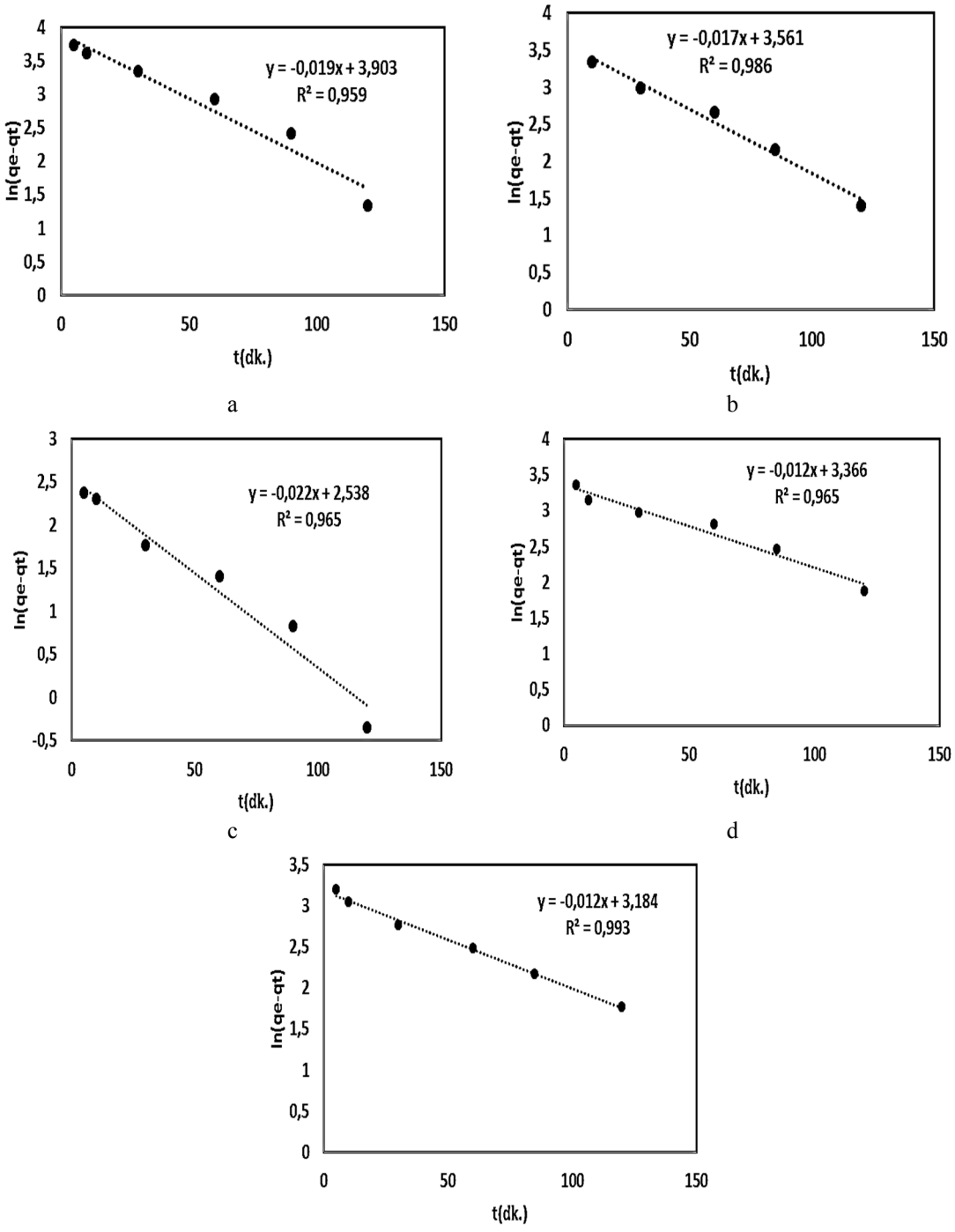
5.2.1.5. MM Adsorpsiyon kinetik modelinin belirlenmesi

Adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon reaksiyonu dinamiği, hız sabiti terimleri yardımıyla değerlendirilmektedir (Gyue ve ark., 2014). Bir adsorbentin temel özelliklerinin değerlendirilmesi için adsorpsiyon kinetiği çalışmaları önemlidir (Vargas ve ark., 2011).

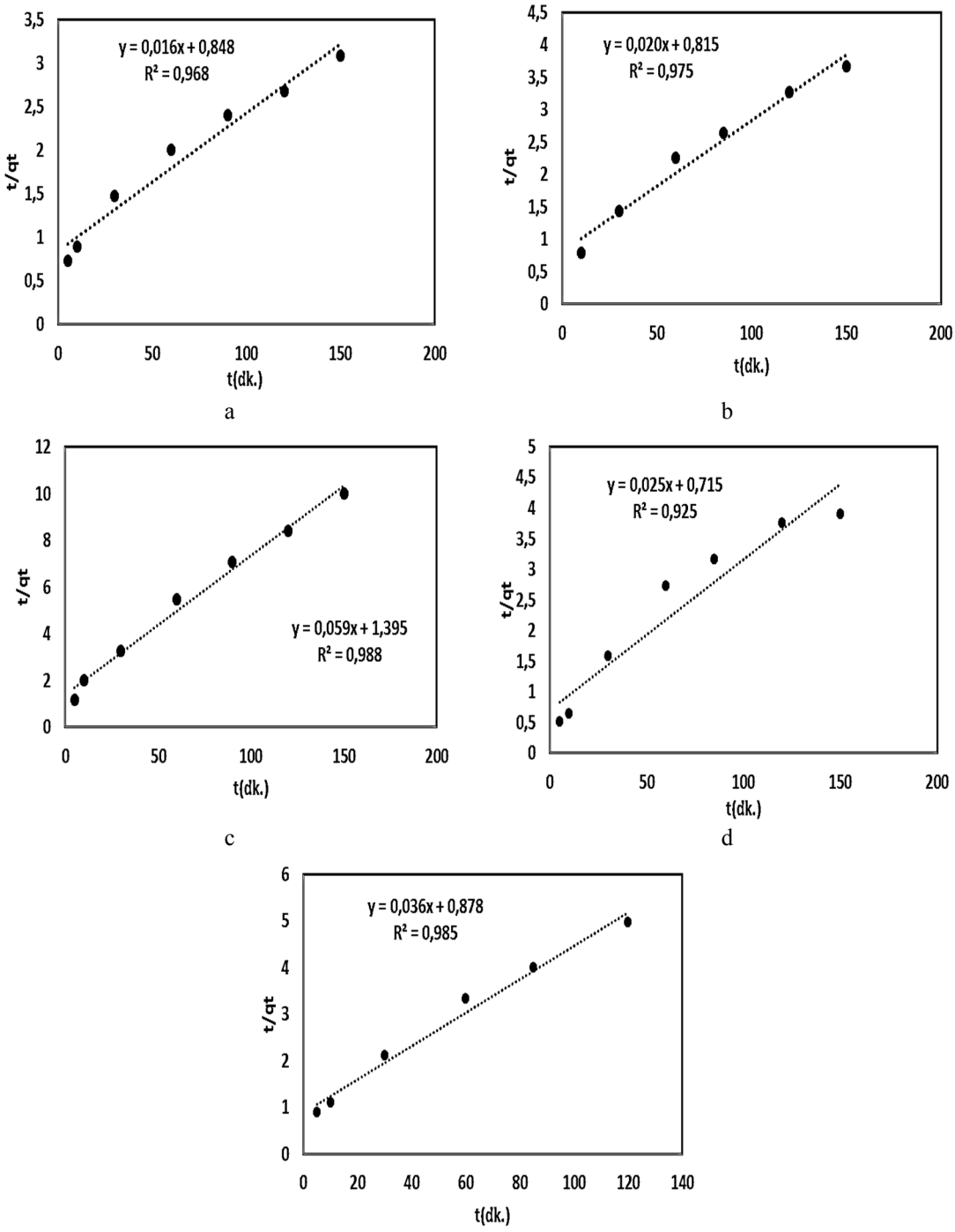
Çalışmanın bu basamağında, İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak 30 ^{o}C ortam sıcaklığı, 100 mg/L çözelti başlangıç derişimi, 100 mL çözelti hacmi, 0.1 g aktif karbon miktarı ve farklı çalışma zamanları için (0, 5, 10, 30, 60, 90, 120 ve 150 dk.) deneysel çalışmalar yürülmüştür. Elde edilen veriler kullanılarak, adsorpsiyon işleminin kinetik davranışı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla Bölüm 2'de teorileri verilen yalancı birinci derece kinetik model, yalancı

ikinci derece kinetik model, elovich ve partikül içi difüzyon modeli olmak üzere dört farklı kinetik model kullanılmıştır.

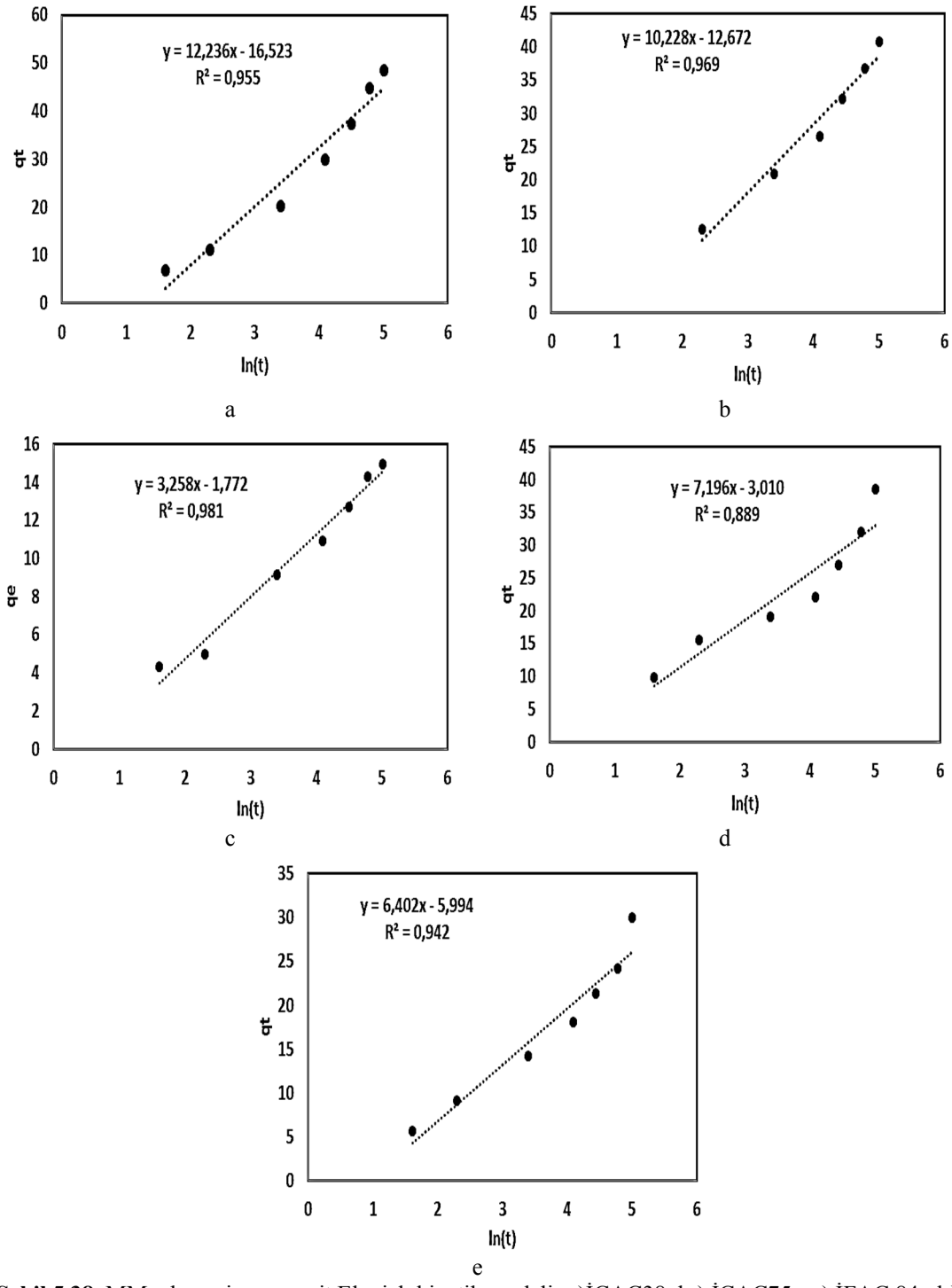
İncelenen modellere ait adsorpsiyon kinetiği grafikleri Şekil 4.36, Şekil 4.37, Şekil 4.38, Şekil 4.39'da verildiği gibidir.



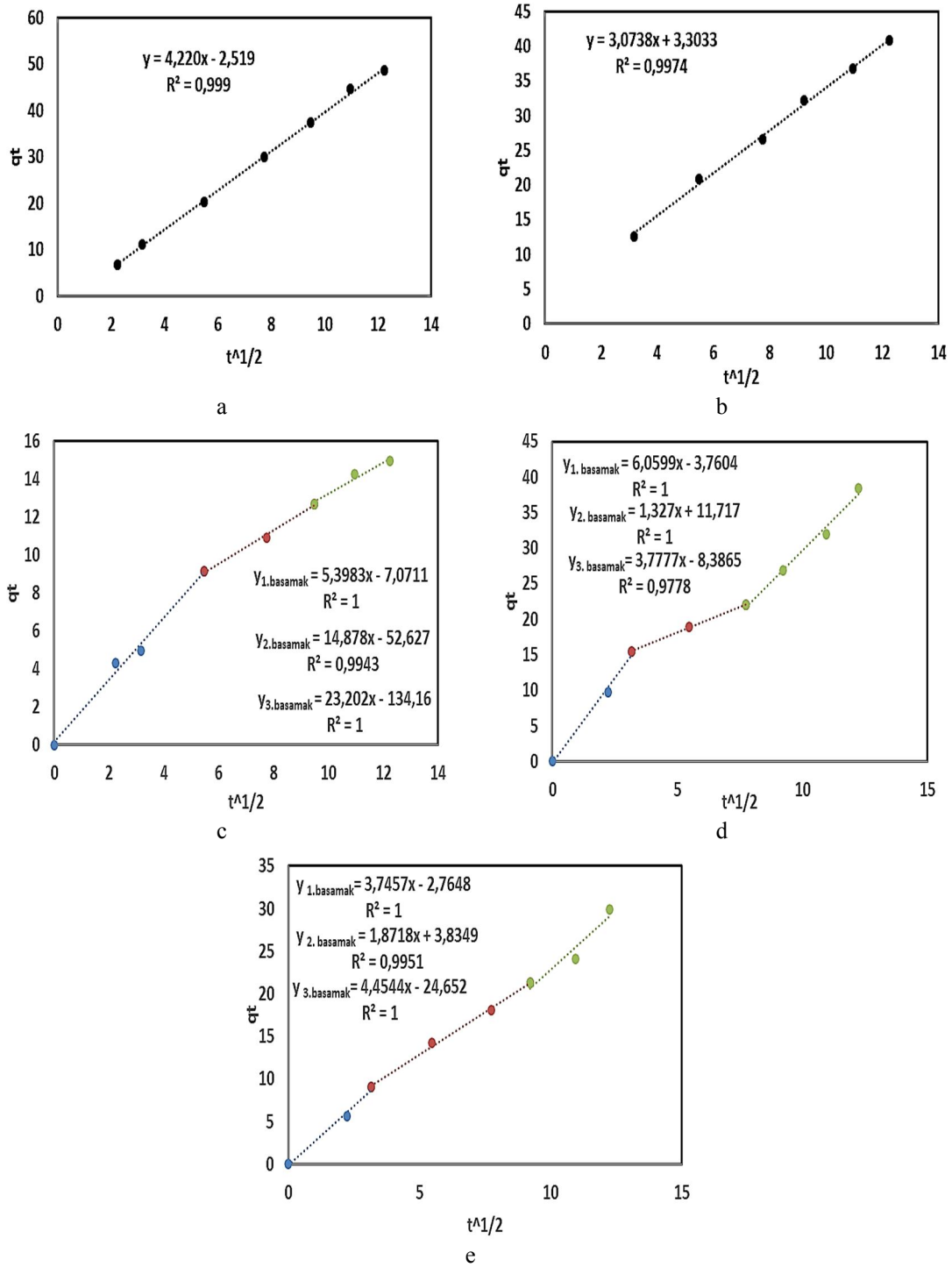
Şekil 5.36.MM adsorpsiyonuna ait yalancı birinci dereceden kinetik modeli
a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88
(MM derişimi:100 mg/L, aktif karbon miktarı: 0.1 g, giderim süresi:150 dk.)



Şekil 5.37.MM adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci dereceden kinetik modeli
a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88
(MM derişimi:100 mg/L, aktif karbon miktarı 0.1 g, giderim süresi:150 dk.)



Şekil 5.38. MM adsorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88(MM derişimi: 100 mg/L, aktif karbon miktarı:0.1 g, giderim süresi:150 dk.)



Şekil 5.39.MM adsorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli
a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88
(MM derişimi:100 mg/L, aktif karbon miktarı:0.1 g, giderim süresi:150 dk.)

Şekil 4.36, Şekil 4.37, Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'daki veriler yardımıyla hesaplanan kinetik sabitler Çizelge 4.39'da verildiği gibidir.

Kinetik modellerdeki standart sapma(Δq) Eşitlik 4.4 yardımıyla hesaplanmıştır (Vargas ve ark., 2011).

$$\Delta q = 100\sqrt{\frac{\sum[(q_{deneysel,t}-q_{hesaplanan})/q_{deneysel,t}]^2}{N-1}} \quad (4.4)$$

$q_{deneysel,t}$ ve $q_{hesaplanan}$ sırasıyla t anındaki adsorpsiyon kapasitesi ve kinetik olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesidir. N yapılan ölçüm sayısıdır.

Çizelge 5.39. MM adsorpsiyonuna ait kinetik modellere ait kinetik sabitler

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli			
Aktif Karbon	k_1 (dk^{-1})	R^2	Δq (%)
İÇAC38	0.0192	0.959	0.598
İÇAC75	0.00193	0.986	3.99
İFAC 84	0.0219	0.965	4.47
KÇAC85	0.0116	0.965	7.121
KFAC88	0.0119	0.993	5.560

Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli				
Aktif Karbon	k_2 ($L.mg^{-1}.dk.^{-1}$)	h	R^2	Δq (%)
İÇAC38	0.000295	1.179	0.968	8.727
İÇAC75	0.000499	1.227	0.975	6.177
İFAC 84	0.0041	1.023	0.988	1.595
KÇAC85	0.000841	1.399	0.925	1.749
KFAC88	0.000851	0.932	0.984	3.073

Elovich Modeli				
Aktif Karbon	α	β	R^2	Δq (%)
İÇAC38	0.0817	3.171	0.955	2.242
İÇAC75	0.0978	2.961	0.969	14.743
İFAC 84	1.891	0.307	0.980	0.81
KÇAC85	4.736	0.139	0.889	4.057
KFAC88	2.51	0.157	0.942	3.692

Partikül içi difüzyon modeli					
	İÇAC38	İÇAC75	İFAC 84	KÇAC85	KFAC88
$k_{id,1}$ ($mg.g^{-1}.dk.^{-1/2}$)	4.22	3.074	5.398	6.06	3.746
$k_{id,2}$ ($mg.g^{-1}.dk.^{-1/2}$)	-	-	14.878	1.327	1.872
$k_{id,3}$ ($mg.g^{-1}.dk.^{-1/2}$)	-	-	123.202	3.778	4.454
C	2.52	3.303	2.124	4.962	1.334
R^2	0.999	0.997	0.982	0.962	0.986
Δq (%)	0.36	0.0737	1.183	1.897	1.432

Çizelge 4.39'dan görüldüğü gibi İÇAC38 kodlu aktif karbon için regresyon katsayısı yalancı ikinci derece kinetik model için kısmen yüksektir. Elovich kinetik model için regresyon katsayısı yalancı birinci/ikinci dereceden kinetik modeller için elde edilenler ile benzerlik göstermektedir. Bununla birlikte, standart sapma (Δq) değeri,

yalancı birinci derece kinetik modele kıyasla oldukça yüksektir. Bu sebeple deney verilerinin yalancı birinci birinci derece kinetik model ile temsil edilmesinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Yalancı birinci derece kinetik model göre adsorpsiyon işlemi ilk 30 dakikada gerçekleşmektedir. İÇAC75 kodlu aktif karbon için de regresyon katsayısı daha yüksek ve standart sapması daha düşük olan yalancı birinci derece kinetik model tercih edilmiştir.

KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için regresyon katsayısı yalancı birinci derece kinetik model için daha yüksek olmasına rağmen, yalancı ikinci dereceden kinetik modelin standart sapması yalancı birinci derece ve Elovich kinetik modele kıyasla daha küçük olduğundan, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceye daha çok uyduğu söylenebilir. Yalancı ikinci derece kinetik model; adsorbat ile aktif karbon arasında elektron paylaşımı veya değişimini içeren (Gyue ve ark., 2014; Njoku ve ark., 2014) ve genellikle kimyasal adsorpsiyon işlemleri için kullanılmaktadır (Ahmed ve Dhedan, 2012).

KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için yalancı ikinci derece kinetik sabitlerinin küçük olduğu da tespit edilmiştir. Bu sonuç adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir (Maghsoudi ve ark., 2015).

Yalancı ikinci derece kinetik model ile hesaplanan adsorpsiyon başlangıcındaki adsorpsiyon kapasitesi (h) KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için sırasıyla 1.399 ve 0.932 mg/g olarak bulunmuştur.

İFAC84 kodlu aktif karbonu için regresyon katsayısının yalancı ikinci derece kinetik model için daha yüksek olmasına rağmen, Elovich kinetik model için hesaplanan standart sapma değeri daha düşüktür. Bu sebeple adsorpsiyon kinetiğinin Elovich kinetik model ile tanımlanmasının uygun olduğu düşünülmektedir. İFAC84 kodlu aktif karbon için Elovich kinetik model kullanılarak desorpsiyon kapasitesi (β) 0.307 mg/g olarak tespit edilmiştir.

Partikül içi difüzyon modeli, adsorpsiyon işlemini kontrol eden basamağın belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır (Ahmed ve Dhedan, 2012).

Şekil 4.39 ve Çizelge 4.39'dan İÇAC38 ve İÇAC75 kodlu aktif karbonların kullanıldığı durumda partikül içi difüzyon modeli için bulunan regresyon katsayılarının yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum adsorpsiyon işleminin partikül içi difüzyon modeline uyduğunu göstermektedir. Partikül içi difüzyon model için çizilen eğri orjinden geçiyor ise adsorpsiyon işleminde hız belirleyen adım difüzyon adımıdır

(Ahmed ve Dhedan, 2012; Cagnon ve ark., 2011). Şekil 4.39'dan görüldüğü gibi İÇAC38 ve İÇAC75 kodlu aktif karbonların kullanıldığı durumda, partikül içi difüzyon modeli için çizilen eğri orjinden geçmektedir. Bu sonuç, partikül içi difüzyon basamağının adsorpsiyon işlemini kontrol eden basamak olduğunu göstermektedir.

Partikül içi difüzyon modeli için çizilen eğrinin birden fazla lineer doğru ile ifade edilmesi halinde adsorpsiyon işleminin üç basamakta gerçekleştiği kabul edilmektedir (Ahmed ve Dhedan, 2012; Cagnon ve ark., 2011).

- Birinci basamak, çok kısadır ve dış difüzyon kontrollüdür.
- İkinci basamak, kompleks bir adsorpsiyon basamağı olup partikül içi difüzyon kontrollüdür.
- Üçüncü basamak, adsorpsiyon işleminin dengeye geldiği basamak olup partikül içi difüzyon yavaşlamaktadır.

İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonların kullanıldığı MM adsorpsiyonuna ait veriler kullanılarak çizilen partikül içi difüzyon modeli grafiğinden difüzyon işleminin 3 basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Her bir basamağın difüzyon katsayısı belirlenerek difüzyonu kontrol eden basamak tespit edilmiştir. Çizelge 4.39'dan görüldüğü gibi İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için difüzyonu kontrol eden basamak ve difüzyon katsayısı sırasıyla 1. Basamak (dış dfüzyon) 5.398; 2. Basamak (partikül içi difüzyon) 1.327 ve 2. Basamak (partikül içi difüzyon) 1.872 olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.39'dan gibi İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonların kullanıldığı durumda partikül içi difüzyon sabiti C'nin küçük olduğu görülmektedir. Bu sonuç, aktif karbonun dış adsorpsiyon tabakasının ince olduğunu göstermektedir (Sreejalekshmi ve ark., 2009).

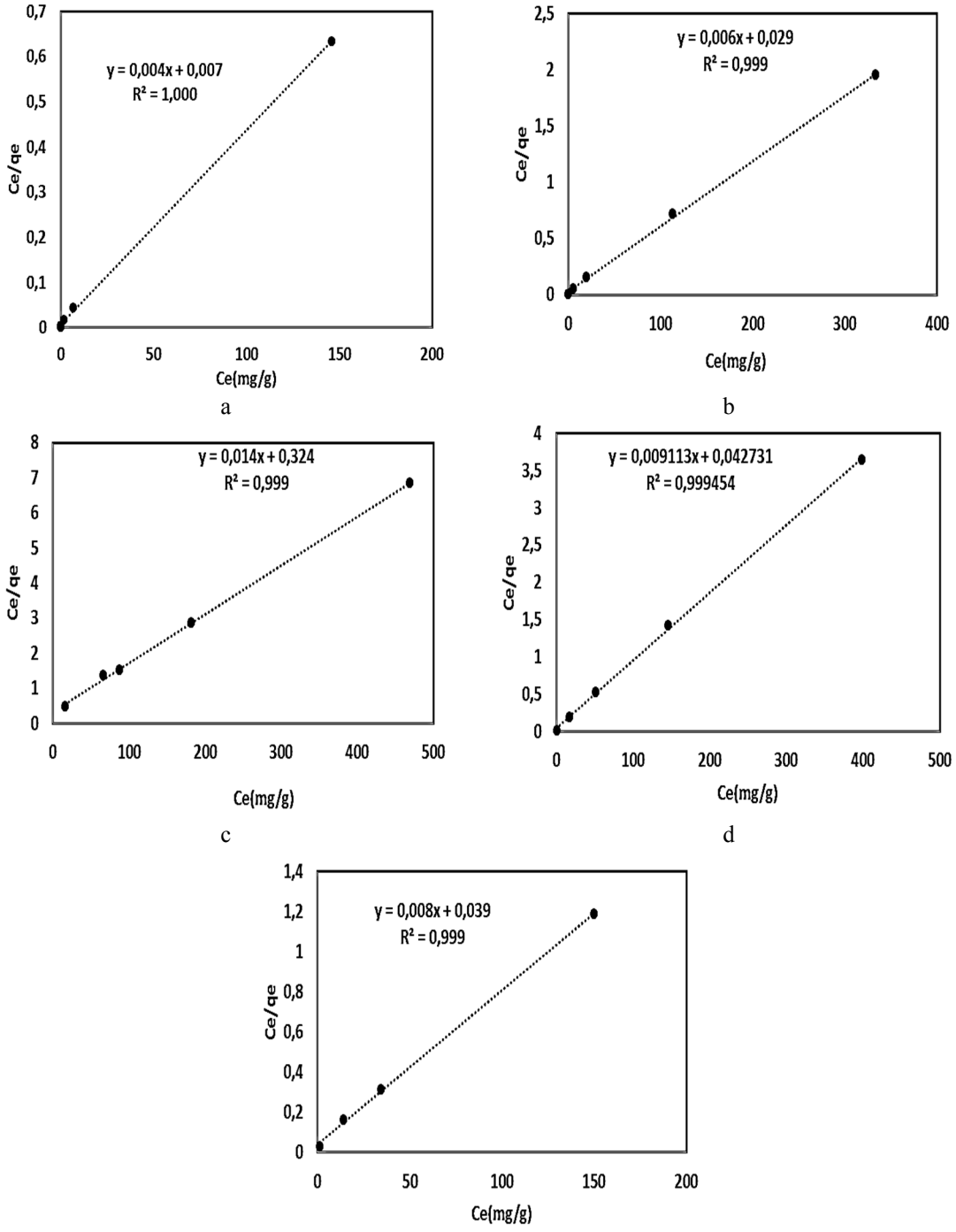
MM adsorpsiyon verilerinin seçilen kinetik modeller kullanılarak değerlendirilmesi sonucu her bir aktif karbon için en uygun kinetik model Çizelge 4.40'da toplu halde verildiği gibidr.

Çizelge 5.40. MM adsorpsiyonun da kullanılan aktif karbonlara ait verilerin en iy temsil edildiği kinetik modeller

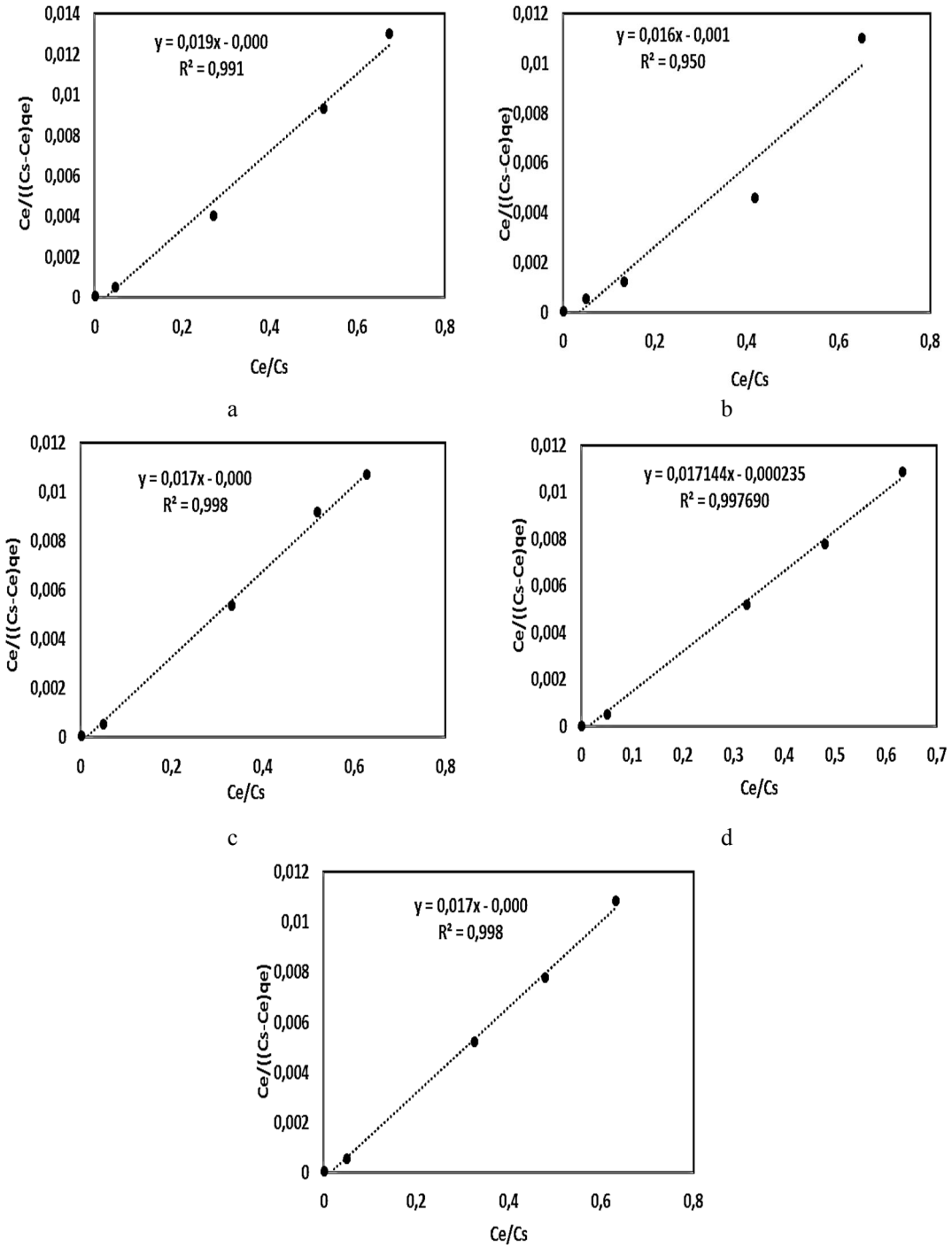
Aktif karbon	En uygun kinetik model
İÇAC38	Partikül içi difüzyon model-yalancı birinci derecekinetik model
İÇAC75	Partikül içi difüzyon modeliyalancı birinci derece kinetik model
İFAC84	Elovich kinetik model
KÇAC85	Yalancı birinci derece kinetik model
KFAC88	Yalancı birinci derece kinetik model

5.2.1.6. MM adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon izotermleri

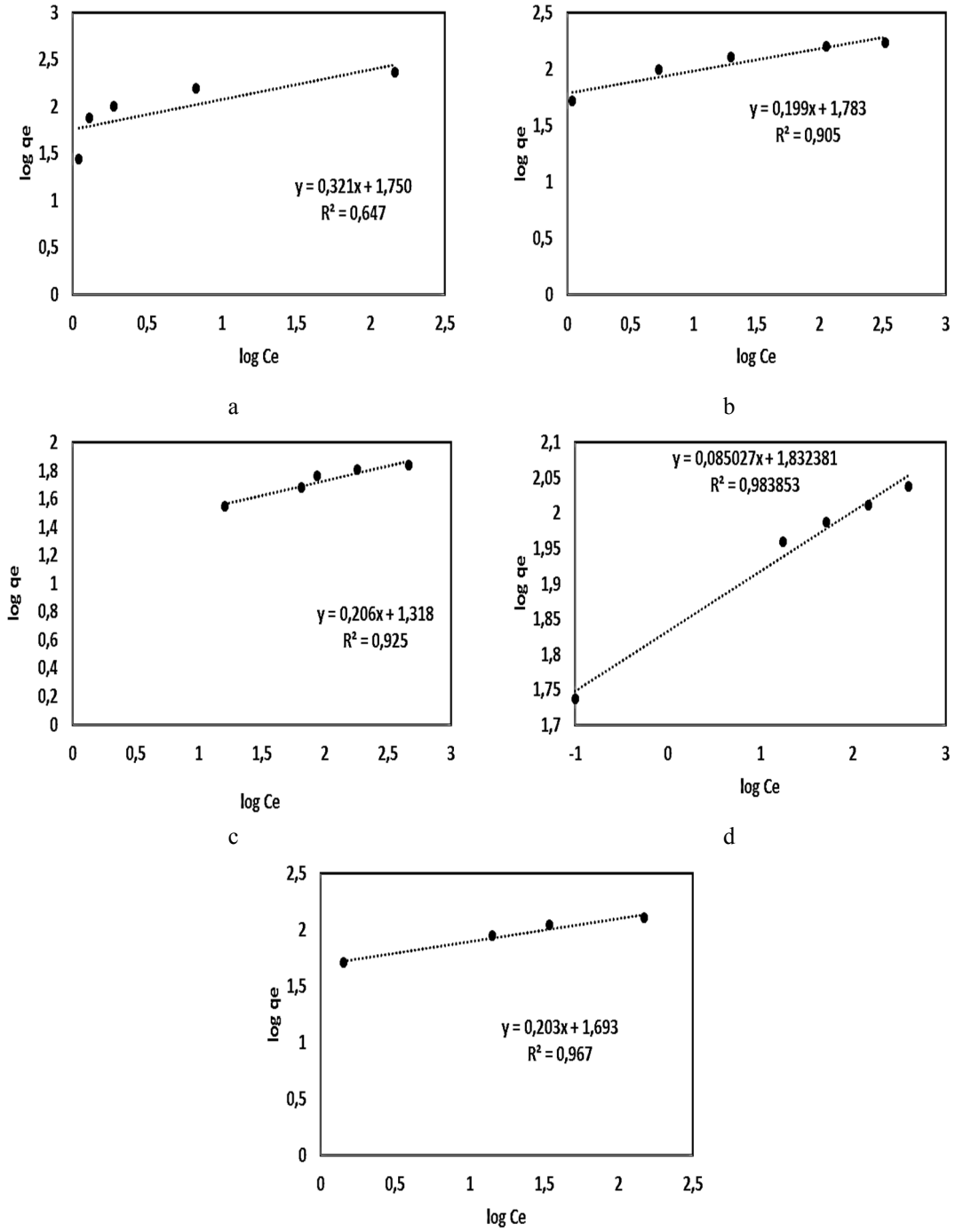
Çalışmanın bu basamağında İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar 50, 100, 150, 250 ve 500 mg/L olmak üzere farklı başlangıç derişimlerine sahip MM çözeltilerinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon denge çalışmaları; her bir aktif karbon için önceden belirlenen çözelti başlangıç pH değeri, 0.1 g aktif karbon miktarı, 100 mL çözelti hacmi ve 30 ^{o}C ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. MM adsorpsiyonu için elde edilen denge değerleri Langmiur, BET, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermleri kullanılarak değerlendirilmiştir. MM adsorpsiyon izoterm grafikleri elde edilmiş olup Şekil 4.40, Şekil 4.41, Şekil 4.42, Şekil 4.43, Şekil 4.44'de verildiği gibidir



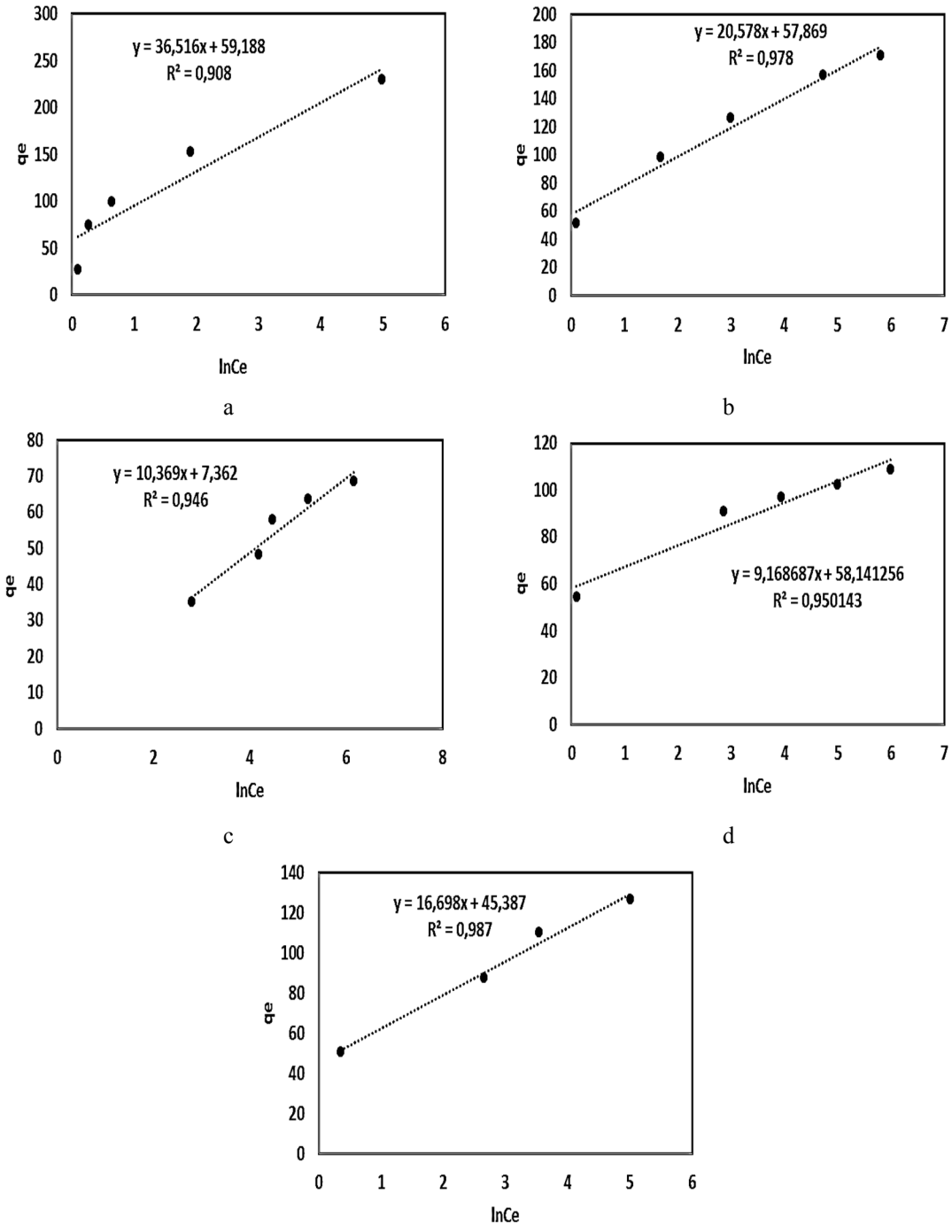
Şekil 5.40. MM adsorpsiyonu için Langmiur adsorpsiyon izotermi a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88 (T: 30 ^{o}C, aktif karbon miktarı: 0,1 g)



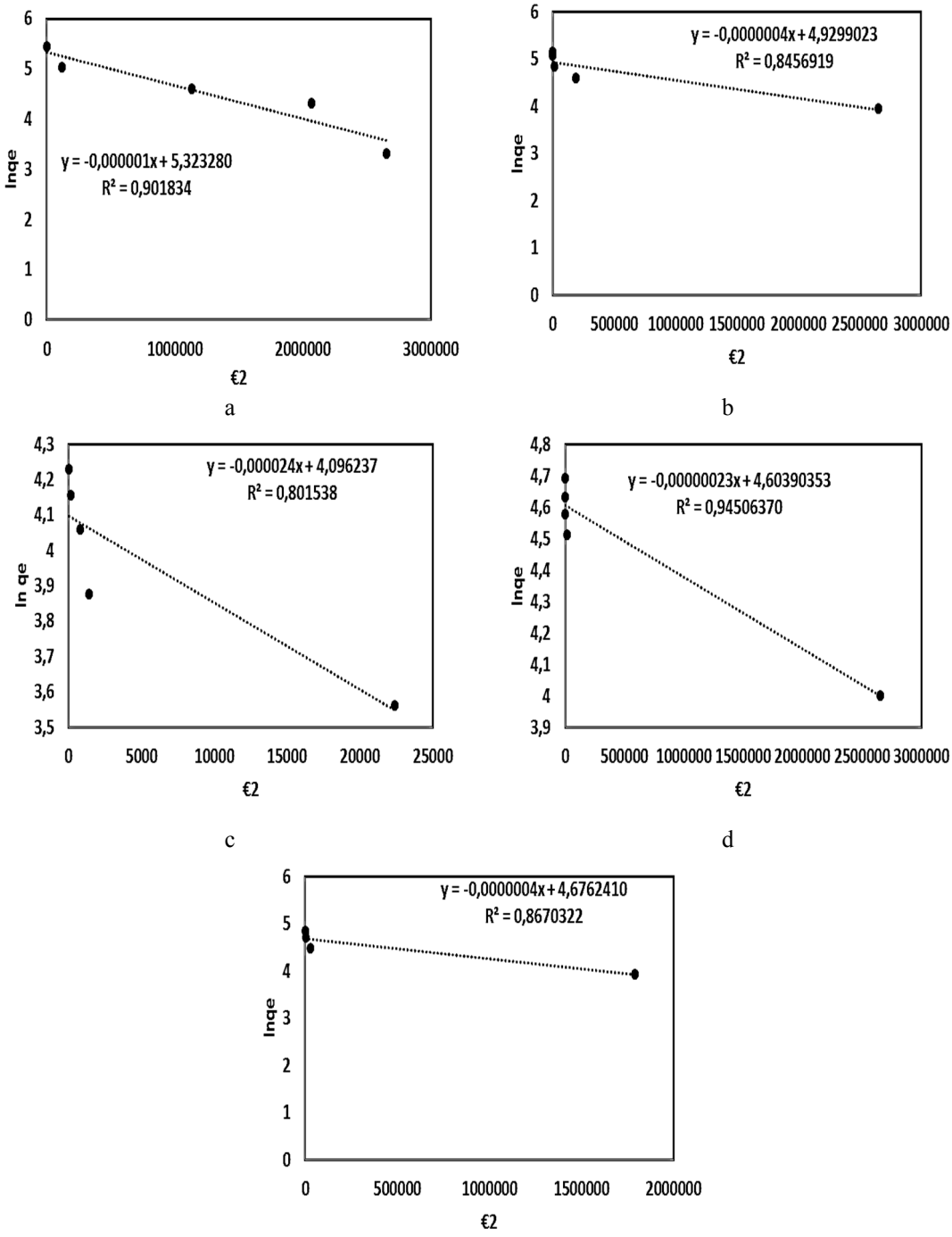
Şekil 5.41. MM adsorpsiyonu için BET adsorpsiyon izotermi a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88(T: 30 ^{o}C, aktif karbon miktarı: 0,1 g)



Şekil 5.42. MM adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88(T: 30 ^{o}C, aktif karbon miktarı: 0,1 g)



Şekil 5.43. MM adsorpsiyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88(T: 30 ^{o}C, aktif karbon miktarı: 0,1 g)



Şekil 5.44. MM adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88(T: 30^{o}C, aktif karbon miktarı:0.1 g)

Şekil 4.40, Şekil 4.41, Şekil 4.42, Şekil 4.43, Şekil 4.44'deki grafiklere ait denklemler kullanılarak MM adsorpsiyon izoterm sabitleri ve izotermlere ait regresyon katsayıları belirlenmiş olup Çizelge 4.41'de verildiği gibidir.

Çizelge 5.41. MM Adsorpsiyon izoterm modellerine ait izoterm sabitleri

Langmuir	**İÇAC38**	**İÇAC75**	**İFAC84**	**KÇAC85**	**KFAC88**
q_{max} **(mg/g)**	232.775	172.236	71.942	109.890	212.766
K_L	0.608	0.197	0.429	0.213	0.0329
R^2	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
Freundlich	**İÇAC38**	**İÇAC75**	**İFAC84**	**KÇAC85**	**KFAC88**
K_f **(mg/g)(mg/L)**$^{1/n}$	56.273	60.701	20.802	67.98	45.488
n	3.116	5.033	4.854	11.761	4.058
R^2	0.648	0.905	0.923	0.984	0.967
Temkin	**İÇAC38**	**İÇAC75**	**İFAC84**	**KÇAC85**	**KFAC88**
K_t **(L.g**$^{-1}$**)**	5.0575	16.6461	2.0341	567.5041	2.7346
b (J.mol^{-1}**)**	69.021	122.48	243.07	274.890	94.414
R^2	0.908	0.978	0.946	0.950	0.987
Dubinin-Radushkevich	**İÇAC38**	**İÇAC75**	**İFAC84**	**KÇAC85**	**KFAC88**
q_m **(mg/g)**	205.059	138.366	60.111	99.873	128.509
E (kJ.mol^{-1}**)**	0.8451	1.1180	1.5811	1.5811	1
R^2	0.902	0.846	0.802	0.945	0.867
BET	**İÇAC38**	**İÇAC75**	**İFAC84**	**KÇAC85**	**KFAC88**
B	41.7203	29.0908	84.5311.	73.9532	75.8122
Q_0	50.7820	59.9916	56.6027	57.5407	57.6004
R^2	0.990	0.949	0.998	0.948	0.997

Çizelge 4.41'de verilen regresyon katsayılarından tüm aktif karbonlar için adsorpsiyon denge verilerinin en yüksek oranda Langmuir izotermine uyduğu görülmektedir. Regresyon katsayıları 0.999 gibi yüksek değerdedir ve birbiri ile benzerlik göstermektedir. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermi ile uyumlu olması; aktif karbon yüzeyinin homojen yapıda ve birbirine özdeş aktif bölgelere sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yüzey enerjisinin homojen şekilde dağıldığına ve tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiğine işaret etmektedir (Hameed ve El-Khaiary, 2008; Özkaya, 2006; Liu ve ark., 2010; Ayrancı ve Hoda, 2005). Tek tabakada maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için sırasıyla 232.775, 172.234, 71.942, 109.890 ve 212.766 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.41'den elde edilen bir diğer sonuç BET izoterm modeli için elde edilen regresyon katsayılarının yüksek olduğudur. Bu sonuç Lamgmuir izoterm modeli ile tanımlanan adsorpsiyon işleminin tek tabakalı olarak düşünülmesi gerektiğini göstermektedir (El-Bindary ve ark., 2014).

Freundlich ve Temkin izoterm modelleri için elde edilen regresyon katsayıları ise Langmuir ve BET izotermlerine kıyasla daha düşük seviyede bulunmuştur.

Çizelge 4.41'den görüldüğü gibi, Freundlich izoterm sabiti n İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için sırasıyla 3.116, 5.033, 4.854, 11.761 ve 4.058 olarak bulunmuştur. 1/n değerinin birin altında olması adsorpsiyon

işleminin Langmuir izotermi ile uyumlu olduğunu ve birin üstünde olması durumunda ise diğer izotermler ile birlikte düşünülmesi gerektiğini göstermektedir (Liu ve ark., 2010). Bütün aktif karbonlar için 1/n değeri birin altında bulunmuştur. Bu sonuç adsorpsiyon işleminin Langmuir izotermi kullanılarak güvenli şekilde tanımlanabileceğini doğrulamaktadır. Freundlich sabiti n, adsorpsiyonun doğrusallıktan sapmasının bir ölçüsüdür. Eğer n bire eşit ise adsorpsiyon doğrusal, birin altın ise adsorpsiyon kimyasal, birin üstünde ise adsorpsiyon fizikseldir (Ayrancı ve Hoda, 2005). Bütün aktif karbonlar için n değeri birin üzerinde bulunmuştur. Bu sonuç MM adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

MM adsorpsiyon verileri Dubinin-Radushkevich izotermi ile değerlendirilerek adsorpsiyon enerjisi (E) belirlenmiş olup İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için sırasıyla 0.845, 1.118, 1.581, 1.581 ve 1kJ/mol olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon enerjisinin 8-16 kj/mol arasında olması kimyasal adsorpsiyona, 8 kj/mol'den küçük olması ise fiziksel adsorpsiyona işaret etmektedir (El-Bindary ve ark., 2014). MM adsorpsiyonunda kullanılan bütün aktif karbonlar için bulunan adsorpsiyon enerjisi 0.8 ile 1.6 kJ/mol aralığında değişmektedir. Bu sonuç MM adsorpsiyonunun bütün aktif karbonlar için fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğini göstermektedir.

Langmuir adsorpsiyon izoterminin temel karakteristiği olan ayırma faktörü (R_L) Eşitlik 2.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Tüm aktif karbonlar için farklı başlangıç derişimleri için elde edilen R_L değerleri Çizelge 4.42'de verildiği gibidir.

Çizelge 5.42. MM adsorpsiyonu için Langmuir ayırma faktörü (R_L)

Derişim (mg/L)	İÇAC38	İÇAC75	İFAC84	KÇAC85	KFAC88
50	0.03	0.089	0.044	0.083	0.369
100	0.013	0.046	0.022	0.043	0.225
150	0.01	0.033	0.016	0.031	0.171
250	0.00	0.018	0.0092	0.017	0.101
500	0.0034	0.0098	0.0045	0.0091	0.056

R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması, kullanılan aktif karbonun MM adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.42'den görüldüğü gibi tüm aktif karbonlar, MM adsorpsiyonu işleminde kullanılabilir yapıdadır.

5.2.1.7. MM adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi

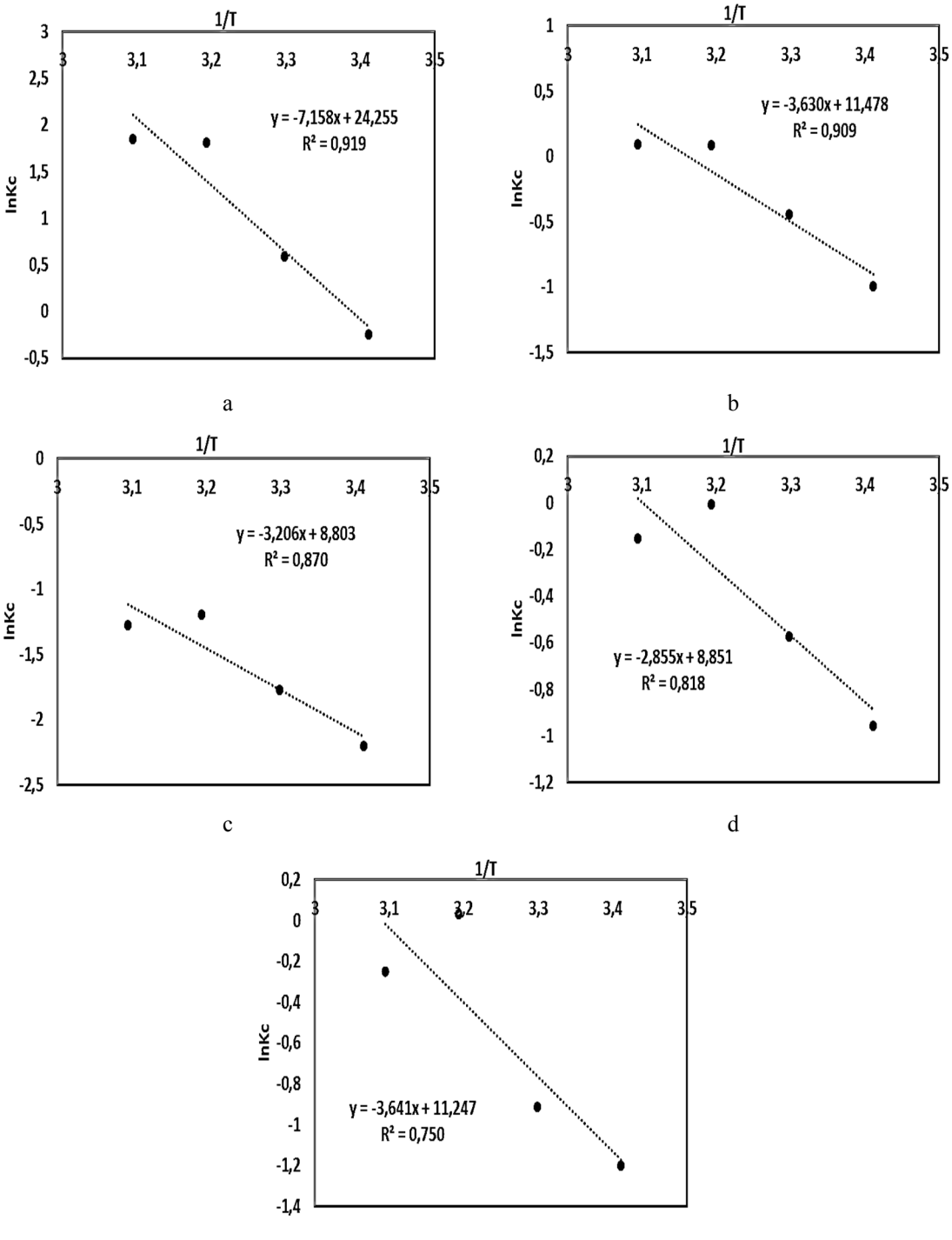
MM adsorpsiyonu çalışmasının bu basamağında ise İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak MM adsorpsiyonuna ait termodinamik sabitler belirlenmiştir. Bu amaçla Eşitlik 2.15, 2.16 ve 2.17 kullanılmış ve $\ln K_c$ -1/T grafiği çizilerek gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.45'de verildiği gibidir.

Elde edilen doğrunun eğiminden Standart Entalpi Değişimi ΔH^o ve kayım değerinden ise Standart Entropi Değişimi ΔS^o hesaplanmıştır. Bulunan ΔH^o ve ΔS^o değerleri Eşitlik 2.16'da yerine yazılarak farklı sıcaklıklar için Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimi $\Delta G°$ hesaplanmıştır. Hesaplanan Standart Gibbs Serbest Enerjileri Çizelge 4.43'de ve Standart Entalpi ve Standart Entropi Değişimleri ise Çizelge 4.44'de verildiği gibidir.

Çizelge 4.43'den görüldüğü gibi, tüm aktif karbonlar için her dört sıcaklıkta Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimi negatif olarak bulunmuştur. Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimin negatif olması, çalışılan sıcaklıklarda MM adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği anlamına gelmektedir (Tan ve ark., 2009). Artan sıcaklıkla ile birlikte Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimin azaldığı görülmektedir. Bu sonuç artan sıcaklık ile birlikte adsorpsiyonun kendiliğinden olma eğiliminin arttığını göstermektedir (Daoud ve ark., 2010).

Çizelge 4.44'den görüldüğü gibi tüm aktif karbonlar için Standart Entalpi Değişiminin pozitif olduğu görülmektedir. Bu sonuç MM adsorpsiyonun tüm aktif karbonlar için endotermik olacak şekilde gerçekleştiğini göstermektedir(Noorimotlagh ve ark., 2014; Ghaedi ve ark., 2013). Adsorpsiyon işleminin endotermik olması artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı anlamına da gelmektedir (Ghaedi ve ark., 2013). Bu sonuç önceki kısımda verildiği gibi, adsorpsiyon kapasitesindeki artış ile uyum içerisindedir.

Çizelge 4.44'den görüldüğü gibi Standart Entropi Değişiminin pozitif olduğu görülmektedir. Bu sonuç adsorpsiyon işlemi boyunca katı-çözelti ara yüzeyinde düzenliliğin arttığını göstermektedir (Daoud ve ark., 2010).



Şekil 5.45. MM adsorpsiyonu termodinamik sabitlerinin hesaplanması için çizilen Van't Hoff grafiği a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88
(MM derişimi:100 mg/L, aktif karbon miktarı:0.1 g)

Çizelge 5.43. MM adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda Gibbs Serbest Enerjisi (ΔGº (kJ.mol-1))

Sıcaklık (K)	İÇAC38	İÇAC75	İFAC84	KÇAC85	KFAC88
293	-59.056	-27.351	-21.432	-20.644	-27.379
303	-61.072	-28.285	-21.798	-20.997	-28.314
313	-63.089	-29.219	-22.164	-21.349	-29.249
323	-65.105	-30.153	-22.896	-22.054	-30.184

Çizelge 5.44. MM adsorpsiyonunun Entalpi ve Entropi değerleri

	İÇAC38	İÇAC75	İFAC84	KÇAC85	KFAC88
ΔH^o (kJ.mol^{-1})	0.0595	0.0302	0.0266	0.0237	0.0303
ΔS^o (kJ.K^{-1}.mol^{-1})	0.202	0.0954	0.0732	0.0736	0.0935

5.2.1.8. MM adsorpsiyonunun (YYY) ile modellenmesi

İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak yürütülen MM adsorpsiyon işleminin Yüzey Yanıt Yöntemi ile sayısal modellenmesi gerçekleştirilmiştir. Sayısal modelleme, Dizayn Expert paket programı ile tasarlanmıştır. İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak MM adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen adsorpsiyon kapasitesi sonuçları Çizelge 4.45 'de verildiği gibidir.

Çizelge 5.45. MM için Design Expert programı yardımıyla tasarlanan deneysel çalışmalar ve farklı aktif karbonlar için elde edilen sonuçlar

Deney No	A	B	C	qe				
				İÇAC38	İÇAC75	İFAC84	KÇAC85	KFAC88
1	105	50	50	37	20	12	33	29
2	150	50	275	153	95	61	68	47
3	105	35	275	75	57	54	42	44
4	150	35	50	37	26	10	25	24
5	105	20	50	12	17	5	8	7
6	60	35	50	25	16	9	16	12
7	60	50	275	117	57	47	38	32
8	105	35	275	74	56	54	42	41
9	150	35	500	105	116	95	53	54
10	105	35	275	71	57	54	41	42
11	105	20	500	45	79	47	23	20
12	105	50	500	143	134	116	54	63
13	60	20	275	28	22	27	14	17
14	60	35	500	52	77	56	24	26
15	150	20	275	44	37	41	31	30

Çizelge 4.45'de sonuçları verilen her bir deney en az iki kez gerçekleştirilip olup sonuçların ortalamaları alınarak kullanılmıştır. Sonuçların Design Expert programı bünyesindeki Yüzey Yanıt Yöntemi içeresindeki Box-Behnken modelleri kullanılarak

modellenmesinin uygunluğu regregresyon (R^2) katsayıları ile değerlendirilmiştir. Elde edilen regresyon katsayıları Çizelge 4.46'da verildiği gibidir.

Çizelge 5.46.MM adsorpsiyonu için önerilen modellerin uygunluğunun test edilmesi amacıyla verilen regresyon katsayıları

	R^2				
	İÇAC38	İÇAC75	İFAC84	KÇAC85	KFAC88
Doğrusal	0.756	0.521	0.71	0.811	0.737
İki Faktörlü Etkileşim	0.785	0654	0.783	0.814	0.727
Kuadratik	0.896	0.678	0.708	0.987	0.865
Kübik	0.998	0.998	0.991	0.999	0.994

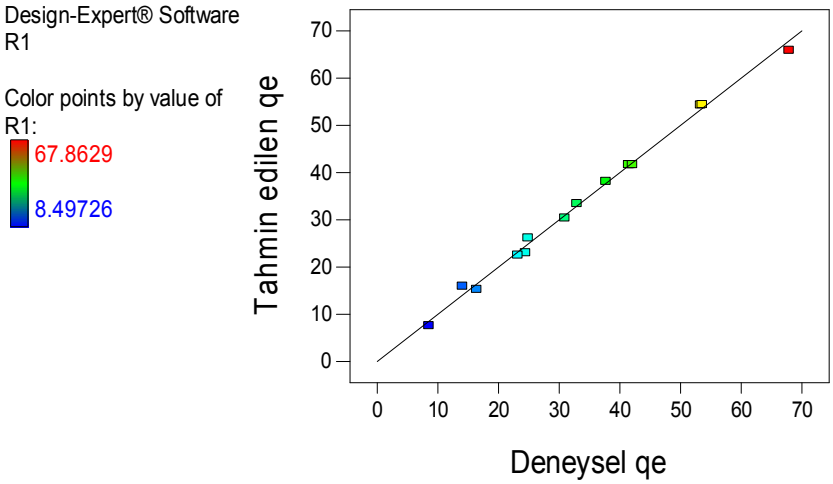
Regresyon katsayısı önerilen modelin sonucunun deneysel sonuç ile ne kadar uyum içinde olduğunu göstermektedir. R^2 değeri 0 ile 1 arasında değişmekte ve 1'e yaklaştıkça modelde elde edilen sonuçların, deney sonuçlarına o kadar yakın olduğu anlamını taşımaktadır. Seçilecek modele R^2 değerine bakılarak karar verilmektedir. Model denklem için uygulama açısından terim sayısı az olan denklem tercih edilmektedir. Bu sebeple Kübik model için regresyon katsayısı (R^2) en yüksek değerde olmasına rağmen, tercih edilmemektedir. Kübik model haricinde seçilen tüm aktif karbonlar için en yüksek R^2 değeri kuadratik modele aittir. MM adsorpsiyonu için seçilen aktif karbonlar arasında en yüksek regresyon katsayısının 0.9870 değeri ile KÇAC85 kodlu aktif karbona aittir.

En yüksek R^2 değerine sahip KÇAC85 kodlu aktif karbon kullanılarak metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi qe'nin, zaman, sıcaklık ve başlangıç derişimi parametrelerinin tekli ve çoklu etkileri altındaki değişimini ifade eden model kuadratik model yardımı ile çıkartılmış olup Eşitlik 4.5'de verildiği gibidir.

$$q_e = -27.84357 + 0.12469A + 098966B + 0.080532C + 4.9352x10^{-3}AB + 5.036x10^{-4}AC + 4.452x10^{-4}BC - 9.596x10^{-4}A^2 - 9.552x10^{-3}B^2 - 1.984x10^{-4}C^2 \quad (4.5)$$

Eşitlikte, zaman: A, sıcaklık: B, başlangıç derişimi: C ile verilmektedir. Eşitlik 4.5 kullanılarak tahmin edilen MM adsorpsiyon kapasitesi ile deney sonucu bulunan adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişki Şekil 4.46'da verildiği gibidir.

Şekil 4.46'dan kuadratik regresyon modeli ile tahmin edilen sonuçlar ile gerçek deney sonuçları birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuç KÇAC85 kodlu aktif karbon ile MM adsorpsiyonu işlemi için Eşitlik 4.5'de verilen model denkleminin güvenle kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 5.46. MM adsorpsiyon kapasitesi için deney sonuçları ve model sonuçlarının karşılaştırılması

Seçilen her bir parametrenin tek başına veya birlikte olmak üzere MM adsorpsiyon kapasitesine etkilerini belirlemek için kuadratik model içerisinde ANOVA çizelgesi oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.47'de verildiği gibidir.

Çizelge 5.47. MM adsorpsiyon kapasitesi için ANOVA tablosu- kuadratik model

Kaynak	Kareler toplamı	S.S.(Standart Sapma)	Kareler ortalaması	F değeri	p > F
Model	3740.04	9	415.56	126.94	< 0.0001
A-zaman	890.08	1	890.08	271.89	< 0.0001
B-Sıcaklık	1664.57	1	1664.57	508.47	< 0.0001
C-Başlangıç derişimi	644.25	1	644.25	196.80	< 0.0001
AB	44.39	1	44.39	13.56	0.0143
AC	104.00	1	104.00	31.77	0.0024
BC	9.03	1	9.03	2.76	0.1576
A^2	13.94	1	13.94	4.26	0.0940
B^2	17.05	1	17.05	5.21	0.0713
C^2	372.40	1	372.40	113.76	0.0001
Residual	16.37	5	3.27		
Lack of Fit	16.16	3	5.39	52.28	0.0188
Pure Error	0.21	2	0.10		
Toplam	3756.41	14			

Çizelge 4.47'den görüldüğü gibi F değeri en yüksek olan değişken, sıcaklık değişkenidir. Zaman ve başlangıç derişiminin F değerleri de dikkate alınacak büyüklüktedir. ANOVA tablosuna göre en etkin parametre 'sıcaklık' olup ve sıcaklık değişkenin değerinin değişmesi adsorpsiyon kapasitesi qe'nin önemli oranda değişmesine yol açmaktadır. Çizelge 4.47'de verilen F değerlerine göre seçilen parametrelerin ikili etkileşimlerinin tekli parametreler kadar etkin olmadığı görülmektedir.

Parametrelerin tekli etkilerine ait 3 boyutlu-kontur grafikleri Şekil 4.47'de verildiği gibidir.

Şekil 4.47(a)'dan sabit başlangıç derişimi için artan zaman ve sıcaklık ile birlikte MM adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin artması ANOVA tablosundaki verilerin güvenli biçimde kullanılabileceğine işaret etmektedir. Sabit başlangıç derişimi için artan zaman-sıcaklık ikilisi ile adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır.

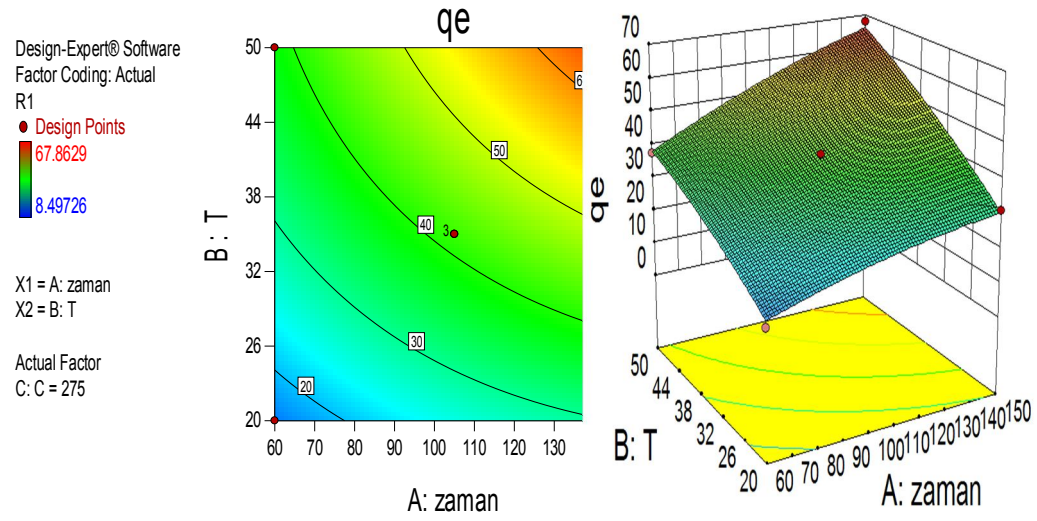
Şekil4.47(b)'den görüldüğü gibi sıcaklık sabit kaldığında artan zaman ve başlangıç derişimi ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Sıcaklık sabit kaldığında ise artan zaman-başlangıç derişimi ikilisi ile adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır.

Şekil 4.47 (c)'den, sabit adsorpsiyon süresi için artan sıcaklık ve başlangıç derişimi ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Benzer şekilde sabit adsorpsiyon süresi için artan sıcaklık-başlangıç derişimi ikilisi ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir.

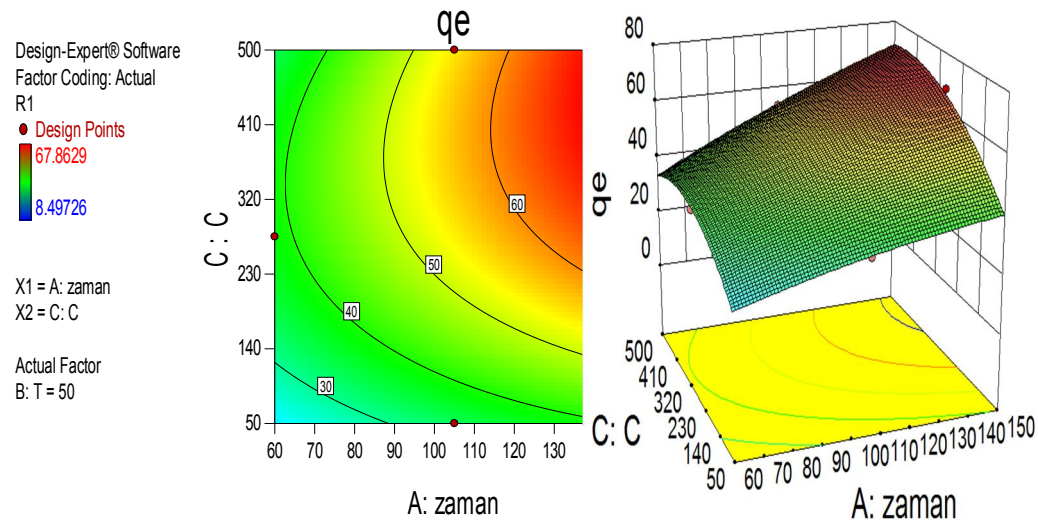
Modelin doğruluğunu ve adsorpsiyon işleminde doğrudan kullanılabilirliğini görmek için, deneysel çalışma şartları model denklemde yerine yazılmıştır. Deneysel olarak ve model denklemden elde edilen qe değerlerinin değişimi Çizelge 4.48'de verildiği gibidir.

Çizelge 4.48'den görüldüğü gibi deneysel elde edilen qe değeri ile regresyon eşitliğinden elde edilen qe değerleri birbirine oldukça yakın bulunmuştur. Bu sonuç, model denkleminin doğrudan kullanılabilir yapıda olduğunu göstermektedir.

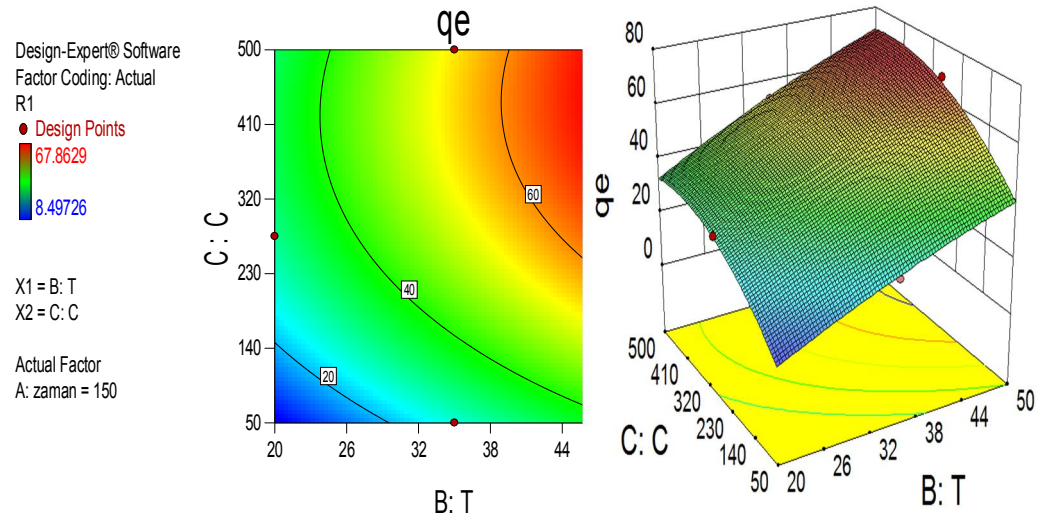
MM'nin KÇAC85 kodlu aktif karbon ile adsorpsiyonu için Design Expert programı ile optimazyon işlemi yapılmıştır. Seçilen parametrelerin değerlerinde optimum adsorpsiyon kapasitesi ve parametre değerleri Çizelge 4.49'da verildiği gibidir. Optimum değerlerin sadece ilk 15 tanesi ve şartları verilmiştir.



a-) zaman-sıcaklık



b zaman-başlangıç derişimi



c sıcaklık-başlangıç derişimi

Şekil 5.47. Seçilen parametrelerin KÇAC85 aktif karbonun MM adsorpsiyon kapasitesine tekli etkisi

Çizelge 5.48. MM için deneysel sonuçlarla model eşitliğinden alınan sonuçların kıyaslaması

Deney No	A:Zaman (dk.)	B:Sıcaklık (^oC)	C:Derişim (ppm)	qe (gerçek değer)	qe (tahmin edilen)
1	105	50	50	32,90	32,98
2	150	50	275	67,86	65,33
3	105	35	275	42,06	41,26
4	150	35	50	24,84	25,86
5	105	20	50	8,50	7,43
6	60	35	50	16,37	14,96
7	60	50	275	37,68	37.57
8	105	35	275	41,64	41,26
9	150	35	500	53,28	53,62
10	105	35	275	41,44	41,26
11	105	20	500	23,14	21,99
12	105	50	500	53,55	53,55
13	60	20	275	14,04	15,67
14	60	35	500	24,42	22,32
15	150	20	275	30,91	30,11

Çizelge 5.49. KÇAC85 aktif karbon ile MM adsorpsiyon kapasiteni sağlamak için YYY ile belirlenen en uygun şartlar

Çözüm No	Zaman	Sıcaklık	Başlangıç derişimi	qe
1	150	50	449.289	71.964
2	150	50	450.961	71.964
3	150	50	446.164	71.962
4	150	50	452.956	71.962
5	150	50	455.581	71.957
6	150	50	442.926	71.956
7	150	50	458.324	71.949
8	150	50	438.260	71.939
9	150	50	463.125	71.927
10	150	50	434.909	71.922
11	150	50	467.123	71.902
12	149.566	50	447.909	71.829
13	149.555	50	445.632	71.824
14	150	49.980	480.063	71.759
15	150	50	482.220	71.751

Çizelge 4.49'dan optimum şartlarda MM'nin KÇAC85 aktif karbonu ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi; 150 dakika adsorpsiyon zamanı, 50^oC ortam sıcaklığı ve 449.289 ppm başlangıç derişimi şartları için 71.964 mg/g olduğu görülmektedir.

5.2.2. Malahit yeşili adsorpsiyonu

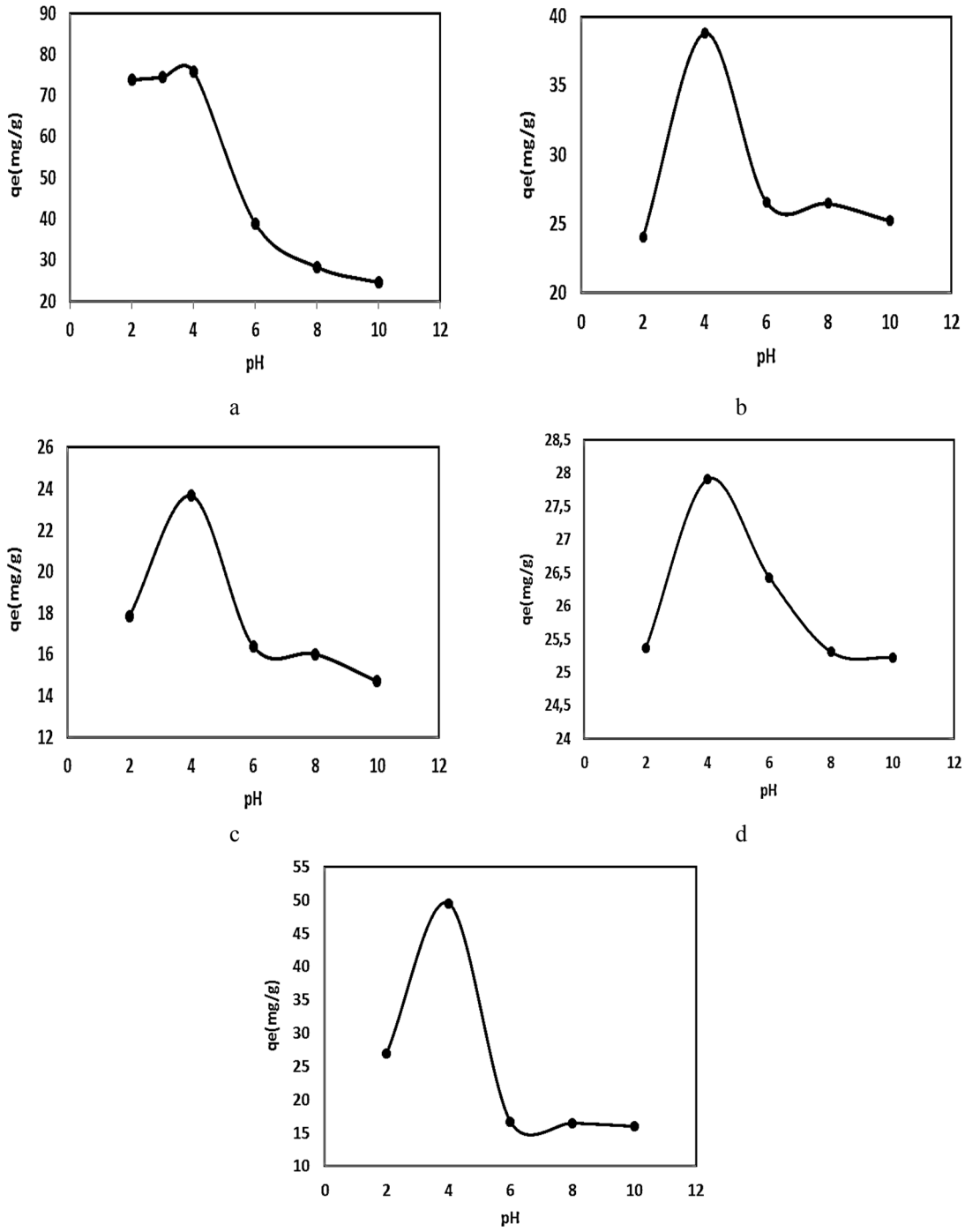
Farklı aktifleştiriciler kullanılarak hazırlanan aktif karbonlardan yüksek yüzey alana sahip İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar seçilerek malahit yeşili (MY) boyarmaddesi adsorpsiyonunda kullanılmıştır. MY adsorpsiyon çalışmalarında çözelti başlangıç pH'ı, MY boyarmaddesi başlangıç derişimi, aktif karbon miktarı ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir.

5.2.2.1. Çözelti pH'ının MY adsorpsiyonuna etkisi

Çözelti başlangıç pH'ı; adsorbentin yüzey yükünü, adsorbent yüzeyindeki aktif fonksiyonel grupların kopmasını, boyarmaddenin iyonlaşma derecesi ve boyarmadde moleküllerin yapısını etkilemektedir (Ai ve ark., 2010).

İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak sulu çözeltilerden MY boyarmaddesi giderimi ile ilgili olarak yapılan deneysel çalışmalara çözeltinin farklı başlangıç pH'larının etkisinin incelenmesi ile başlanılmıştır. Deneysel çalışmalar sabit 30 ^{o}C çözelti ortamı sıcaklığı, 100 mg/L MY başlangıç derişimi, 100 mL çözelti hacmi ve 0.1 g aktif karbon miktarı dikkate alınarak, 2-10 aralığında değişen çözelti başlangıç pH değerleri için, çalkalamalı su banyosunda yürütülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesinin çözelti başlangıç pH'ları ile değişimi Şekil 4.48'de verildiği gibidir.

Şekil 4.48'den İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar ile yapılan çalışmada çözelti başlangıç pH'ının 2'den 4'e yükseltilmesi ile adsorpsiyon kapasitesinin yükseldiği ve çözelti başlangıç pH'ının 4'den 10'a yükseltilmesi ile adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Çözelti başlangıç pH'ının 4 olduğu durumda maksimum adsorpsiyon kapasitesi İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için sırasıyla 75.77, 38.78, 23.66, 27.9 ve 49.53 mg/g olarak tespit edilmiştir. İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar MY boyarmaddesi adsorpsiyonuna etki eden diğer parametrelerin belirlenmesi sırasında çözelti başlangıç pH'ının 4 alınmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.48. MY adsorpsiyon kapasitesinin çözelti pH'ı ile değişimi
a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88
(T:30^{o}C, MY derişimi:100 mg/L, çözelti hacmi:00ml ve aaktif karbon miktarı:0.1g)

Şekil 4.48'den pH<4 için adsorpsiyon kapasitesinin düşük olduğu görülmektedir. Bunun muhtemel sebeplerinin;

- Ortamda bulunan fazla miktardaki H^+ iyonlarının aktif karbonun yüzeyindeki aktif bölgelere bağlanması için MY boyarmaddesi ile rekabet etmesi sebebiyle boyarmadde adsorpsiyonun engellenmesi (Özer ve ark., 2007; Ai ve ark., 2010).
- Aktif karbon yüzey yükünün negatifliğinin azalması ve pozitifliğinin artmasının sonucu olarak katyonik yapılı MY boyarmaddesi ile yüzey arasında elektrostatik itme kuvvetlerininin etkinliğinin artması (Salima ve ark., 2013).
- Aktif karbon yüzeyinde bulunan COO^- fonksiyonel gruplarının COOH gruplarına dönüşmesi (Hameed ve El-Khaiary, 2008).
- MY boyarmaddesinin pK_a değerinin 10.3 olmasından dolayı protonlanması (Zheng ve ark., 2014) olduğu düşünülmektedir.

Çözelti başlangıç pH'ı 4 olduğunda adsorpsiyon kapasitesinin maksimum olmasının muhtemel sebebi, ortamda bulunan H^+ iyonlarının sayısının azalması yani MY ile rekabet eden H^+ iyonu sayısının az olmasıdır (Bulut ve ark., 2008).

Çözelti başlangıç pH'ı MY moleküllerinin yapısal kararlılığını ve renkliliğini etkilemektedir. Zhang ve arkadaşları tarafından pH>9 olacak şekilde hazırlanan çözeltilerin renginin açıldığı tespit edilmiştir (Zhang ve ark., 2008).

Bulut ve arkadaşları MY boyarmaddesinin yapısının pH 3-7 aralığında kararlı olduğu ve pH 7'den sonra ise renk açılımının olduğu ifade edilmiştir (Bulut ve ark., 2008). Gupta ve arkadaşları (2005) tarafından MY boyarmadde adsorpsiyonu incelenmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH 5'te olduğu tespit edilmiştir.

MY adsorpsiyonu üzerine çözelti başlangıç pH etkisinin incelendiği çalışmada adsorpsiyon kapasitesi en yüksek aktif karbonun İÇAC38 kodlu aktif karbon olduğu tespit edilmiştir.

5.2.2.2. Başlangıç derişiminin MY adsorpsiyonuna etkisi

Çözelti başlangıç pH değerlerinin belirlenmesinin ardından farklı başlangıç derişimlerine sahip (50, 100, 150, 250 ve 500 mg/L) MY boyarmaddesi çözeltilerinin adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar; çözelti ortam sıcaklığı 30 ^oC, 100 mL çözelti hacmi, 0.1 g aktif karbon miktarı ve İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için önceden belirlenen çözelti başlangıç pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Seçilen farklı aktif karbonlar için MY giderim

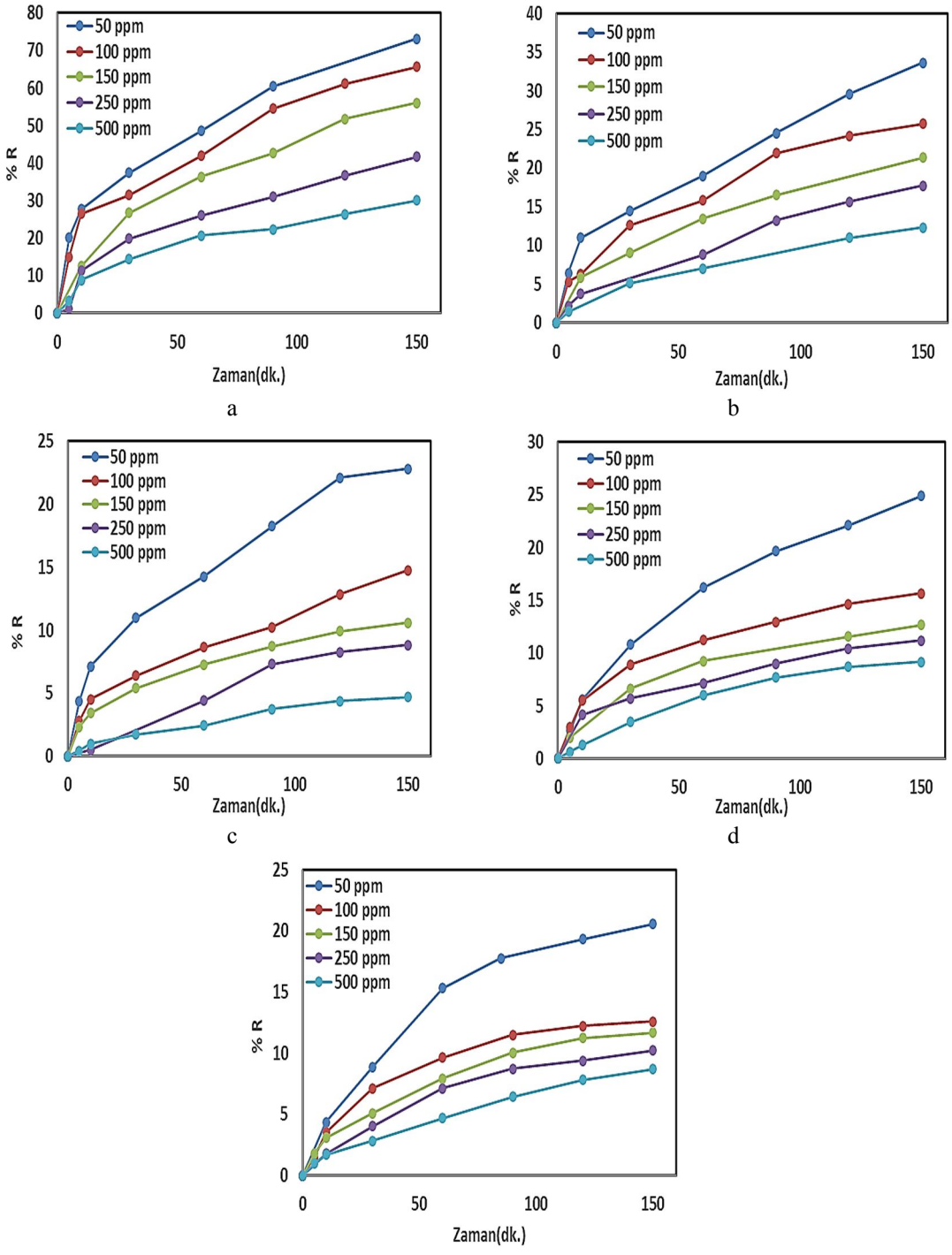
yüzdesinin zamanla değişimi Şekil 4.49'da ve başlangıç derişimi-adsorpsiyon kapasitesi-giderim yüzdesi (% R) değişimi Şekil 4.50'de veridiği gibidir.

Şekil 4.49'dan görüldüğü gibi seçilen aktif karbonlar için farklı başlangıç derişimlerine sahip çözeltilerde adsorpsiyon zamanı arttıkça uzaklaştırılan MY yüzdesi artmaktadır. Örneğin İÇAC75 kodlu aktif karbon kullanıldığında 5. dakikada 50,100, 150, 250 ve 500 mg/L derişimlerine sahip çözeltiler için uzaklaştırma yüzdesi sırasıyla % 6.44, 5.3, 4.85, 2.16 ve 1.44 iken, 150. dakikada uzaklaştırma yüzdesinin sırasıyla % 33.6, 25.71, 21.38, 17.74 ve 12.29 olduğu görülmektedir. İÇAC75 kodlu aktif karbonun kullanıldığı durum için artan adsorpsiyon zamanı ile birlikte adsorpsiyon giderim yüzdesinin (% R) önemli oranda arttığı görülmektedir. Benzer durum seçilen diğer aktif karbonlar için de söz konusudur.

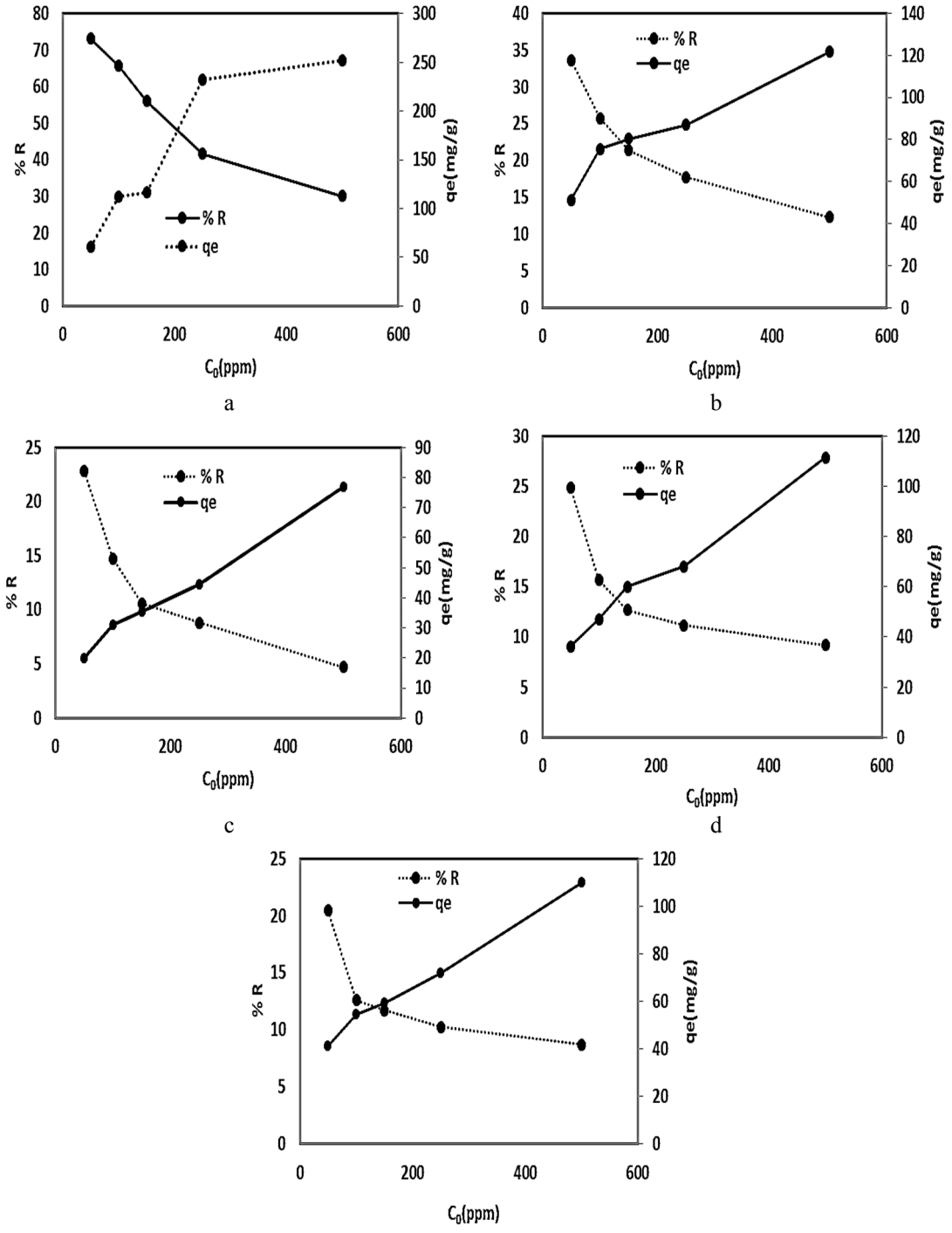
Şekil 4.49'dan görüldüğü gibi, adsorpsiyon işleminin ilk aşamasında MY % gideriminin yüksek iken, ilerleyen zamanla ise yavaşlamaktadır. Bu durumun muhtemel sebeplerinin, işlemin başlangıcında aktif karbon yüzeyi üzerindeki boş aktif bölgelerin sayısının fazla olması, adsorpsiyon işleminin ilerlemesi ile birlikte boş aktif bölgelerin sayısının azalması ve sıvı ile katı fazda yer alan moleküller arasındaki itme kuvvetlerinin etkin olması olduğu düşünülmektedir (Hameed ve Daud, 2008; Givianrad ve ark., 2011).

Şekil 4.49 ve Şekil 4.50'den çözelti başlangıç derişiminin artması ile uzaklaştırılan MY yüzdesi (% R) arasında ters orantı olduğu görülmektedir. İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar için çözelti başlangıç derişimi 50 mg/L olduğu durumda uzaklaştırılan MY yüzdesi sırasıyla % 73.14, 33.61, 22.81, 25 ve 20.45 iken, çözelti başlangıç derişimi 500 mg/L olduğunda ise uzaklaştırılan MY yüzdesi % 30, 12.29, 4.7, 9.18 ve 8.7 olduğu görülmektedir.. Bu durumun muhtemel sebeplerinin;

- Adsorbent yüzeyindeki kullanılabilir aktif bölgelerin sınırlı olması (Hameed ve El-Khaiary, 2008),
- MY boyarmaddesinin yüksek başlangıç derişimleri için aktif karbon yüzeyindeki aktif bölgelerinin hızla dolması (Sivakumar ve ark., 2014) ve daha fazla adsorpsiyon için yetersiz kalması (Omri ve ark., 2012) olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.49. Farklı başlangıç derişimlerine sahip MY çözeltileri için % giderimin ve zaman ile değişimi a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88(T: 30 ^{o}C, aktif karbon miktarı: 0.1 g)



Şekil 5.50. MY adsorpsiyonu için % giderim ve adsorpsiyon kapasitesinin çözelti başlangıç derişimi ile değişimi a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88(T:30 ^{o}C, aktif karbon miktarı:0.1 g)

Çözeltideki MY başlangıç derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar için çözelti başlangıç derişimi 50 mg/L olduğu durumda adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 60.44, 51.17, 20, 36.25 ve 41 mg/g iken, çözelti başlangıç derişimi 500 mg/L olduğunda ise

adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 251, 121.62, 76.84, 111 ve 109.84 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu durumun muhtemel sebeplerinin;

- Artan çözelti derişimi ile kütle transferi itici güçünün artması (Martín-González ve ark., 2014); derişiminin artması ile adsorbat moleküllerinin çözeltiden katı yüzeyine difüzyonunun artması (Njoku ve ark., 2014),
- Yüksek konsatrasyonda itici gücün daha etkin olması (Givianrad ve ark., 2011) olduğu düşünülmektedir.

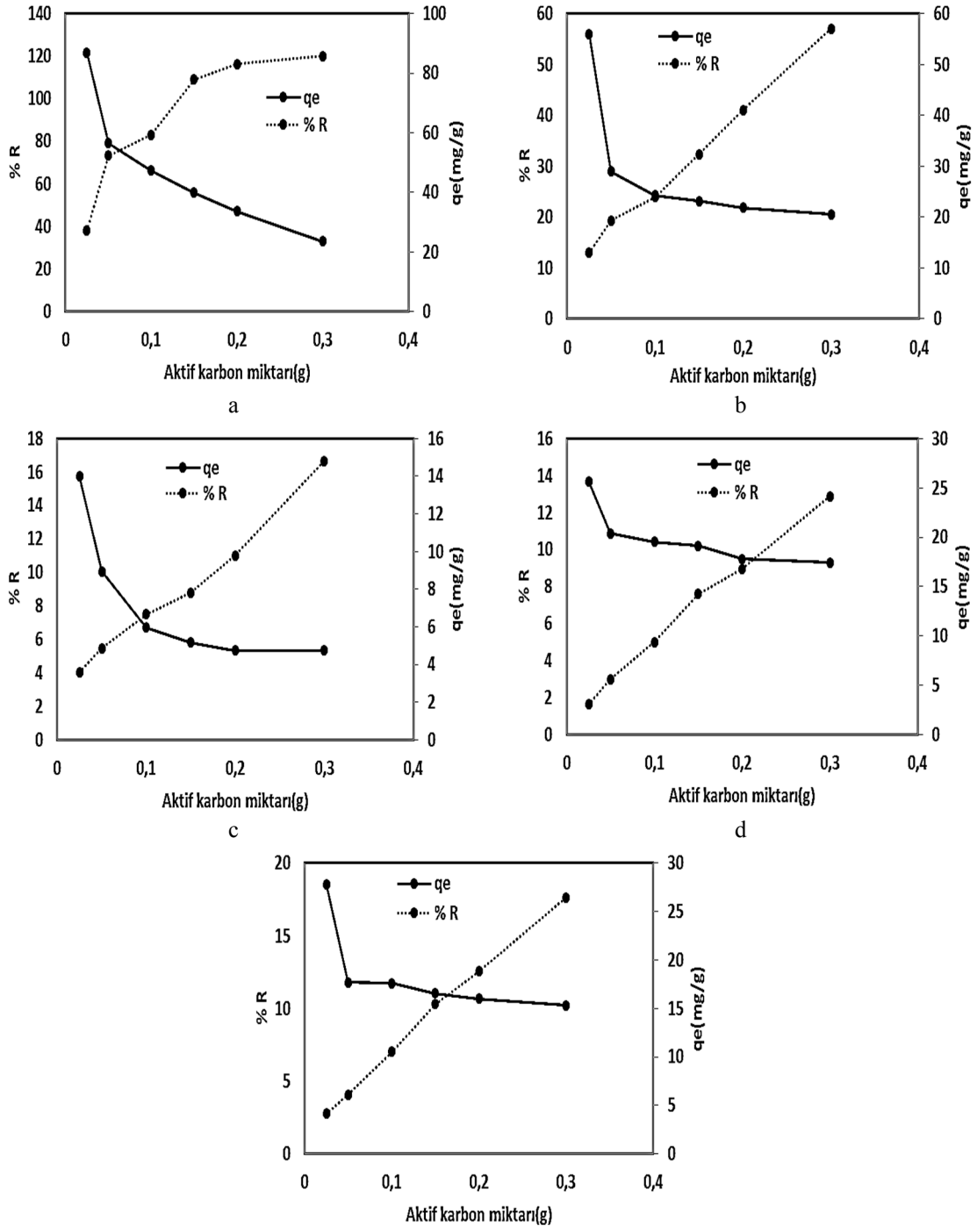
MY adsorpsiyonunda çözelti başlangıç derişimi etkisi incelenirken İÇAC38 kodlu aktif karbonun daha iyi olduğu belirlenmiştir.

5.2.2.3. Aktif karbon miktarının MY adsorpsiyonuna etkisi

Çalışmanın bu basamağında seçilen aktif karbonların (İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88) farklı miktarlarda kullanılmaları durumunda MY adsorpsiyonundaki değişim incelenmiştir. Deneysel çalışmalar, her bir aktif karbon için belirlenen çözelti başlangıç pH'ı, 100 mg/L çözelti başlangıç derişimi, 100 mL çözelti hacmi ve 30 ^{o}C ortam sıcaklığı şartları altında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan aktif karbon miktarı 0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 ve 0.3 g olarak seçilmiştir. MY adsorpsiyon kapasitesi ve giderim yüzdesinin (% R) aktif karbon miktarı ile değişimi Şekil 4.51'de verildiği gibidir.

Şekil 4.51'den görüldüğü gibi, aktif karbon miktarının artması ile adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonların 0.025 g miktarı için MY adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 121.72, 56, 15.73, 13.7 ve 18.54 mg/g iken, aktif karbon miktarı 0.3 g olduğunda ise MY adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 33, 20.55, 5.33, 9.3 ve 10.2 mg/g'dır. Bu durumun muhtemel sebeplerinin;

- Artan aktif karbon miktarı ile kullanılabilir aktif bölgelerin artması ve bu bölgelerin doymadan kalması (Hassan ve ark., 2014),
- Aktif karbon miktarının artması ile MY ile adsorbent yüzeyindeki aktif bölge oranının artması ve ortamda yeteri kadar MY iyonlarının bulunmaması (Noorimotlagh ve ark., 2014),
- Aktif karbon taneciklerinin fazla olması sebebiyle adsorpsiyon bölgelerin üst üste çakışması (Yang ve ark., 2014) olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.51. Aktif karbon miktarı ile MY % giderim ve adsorpsiyon kapasitesinin değişimi a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88(T: 30 ^{o}C, MY derişimi: 100 mg/L)

Şekil 4.51'den aktif karbon miktarının artması ile MY giderim yüzdesinin (% R) arttığı görülmektedir. İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonların 0.025 g kullanıldıkları durumda MY giderim yüzdesi sırasıyla % 27.1, 12.92, 3.6, 3.05 ve 4.13 olarak bulunmuştur. Aktif karbon miktarı 0.3 g olması

durumunda ise, MY giderim yüzdesi % 85.8, 57, 14.8, 24.14 ve 26.48 değerlerine yükselmiştir. Bu durumun muhtemel sebeplerinin;

- Aktif karbon miktarının artması ile yüzey alanı ve boş aktif bölgelerin miktarının artması (Kurniawan ve Ismadji, 2011; Nam ve ark., 2014; Üçer ve ark., 2006; Yang ve ark., 2014),
- Artan yüzey alanı sebebiyle adsorpsiyon dengesine ulaşma zamanın kısalması (Kurniawan ve Ismadji, 2011) olduğu düşünülmektedir.

MY adsorpsiyonu üzerine aktif karbon miktarının ektisinin incelendiği bu kısımda en yüksek % giderim değeri İÇAC38 kodlu aktif karbon için elde edilmiştir.

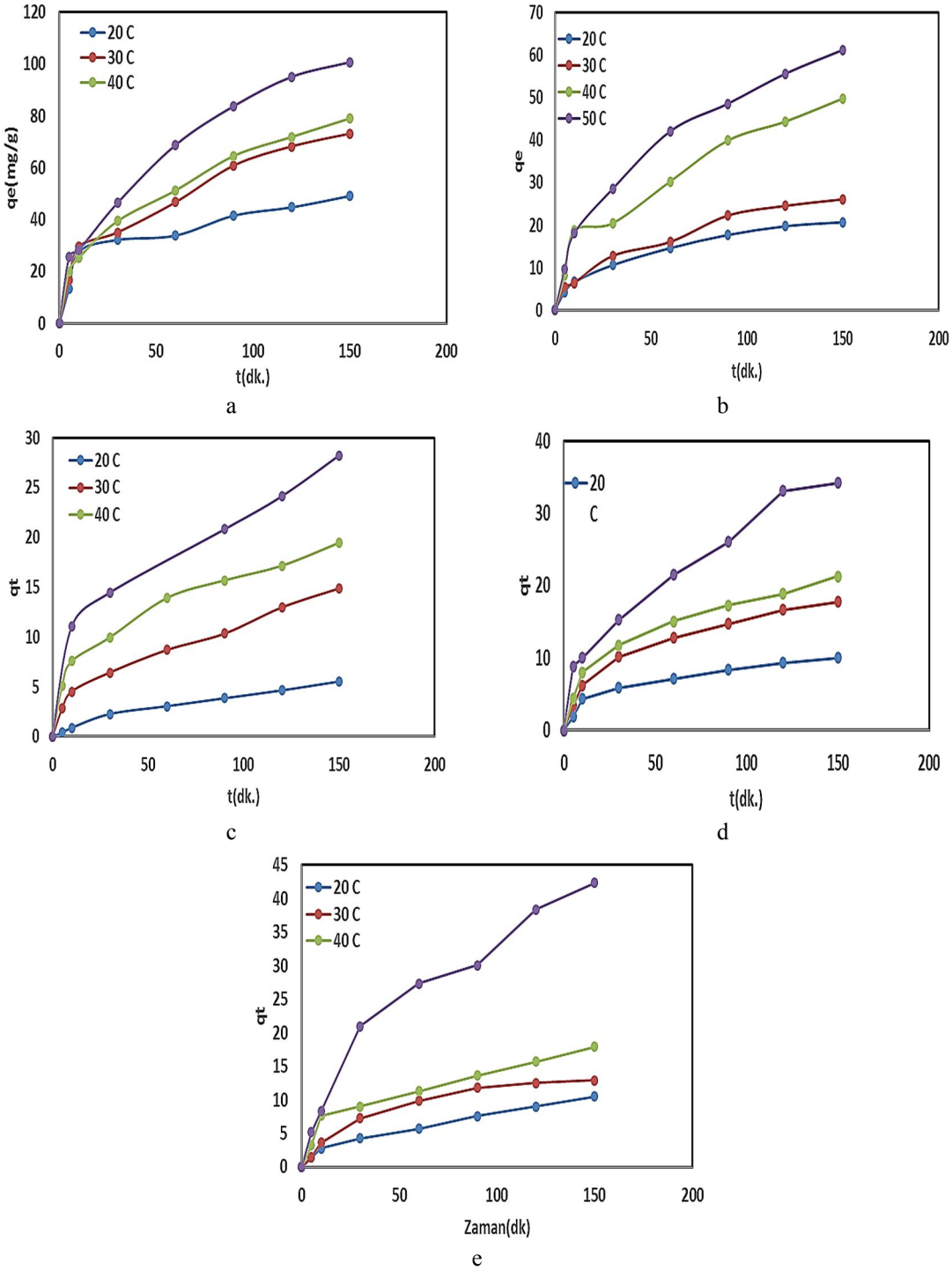
5.2.2.4. Çözelti sıcaklığının MY adsorpsiyonuna etkisi

Çalışmanın bu basamağında İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonların kullanıldığı adsorpsiyon işleminde MY adsorpsiyon kapasitesi üzerine sıcaklığın etkisi 20, 30, 40 ve 50 ^{o}C sıcaklıkları için ayrı ayrı incelenmiştir. Deneysel çalışma İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar için önceden belirlenen çözelti başlangıç pH'ı, aktif karbon miktarı 0.1 g, çözelti başlangıç derişimi 100 mg/L ve çözelti hacmi 100 mL olarak sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Farklı çalışma sıcaklıkları için MY adsorpsiyon kapasitesinin zaman ile değişimi Şekil 4.52'de verildiği gibidir.

Şekil 4.52'dan görüldüğü gibi, sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar için 20 ^{o}C'de MY adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 49.1, 20.67, 5.53, 10 ve 10.51 mg/g iken, 50 ^{o}C de ise MY adsopsiyon kapasitesi sırasıyla 100, 61.27, 28.23, 34.21 ve 42.35 mg/g olarak bulunmuştur. Artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin artması, adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermektedir (Pendleton ve Wu, 2003; Liu ve ark., 2012;Doğan ve ark., 2004). Artan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinin artmasının muhtemel sebeplerinin;

- Artan sıcaklık ile çözelti vizkozitesinin azalmasının bir sonucu olarak MY moleküllerinin hareket serbestisinin artması, çözelti içersinden sıvı-katı arayüzeyine difüzyon hızının artması(Peydayesh ve Rahbar-Kelishami, 2014),
- Katı yüzeye ulaşan MY molekülleri ile aktif merkezler arasındaki etkileşimin artması (Peydayesh ve Rahbar-Kelishami, 2014),

- Artan sıcaklık ile aktif karbonun gözeneklerinin şişmesi, toplam por hacminin artması ve böylece por içerisine difüzyon hızının artması (Chen ve ark., 2014),
- Sıcaklığın artması ile birlikte yüzey üzerinde yeni aktif bölgelerin oluşması (Doğan ve ark., 2004) olduğu söylenebilir.



Şekil 5.52. Çalışma ortamı sıcaklığının MY adsorpsiyonu üzerine etkisi a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88(aktif karbon miktarı: 0.1 g, MY derişimi: 100 mg/L)

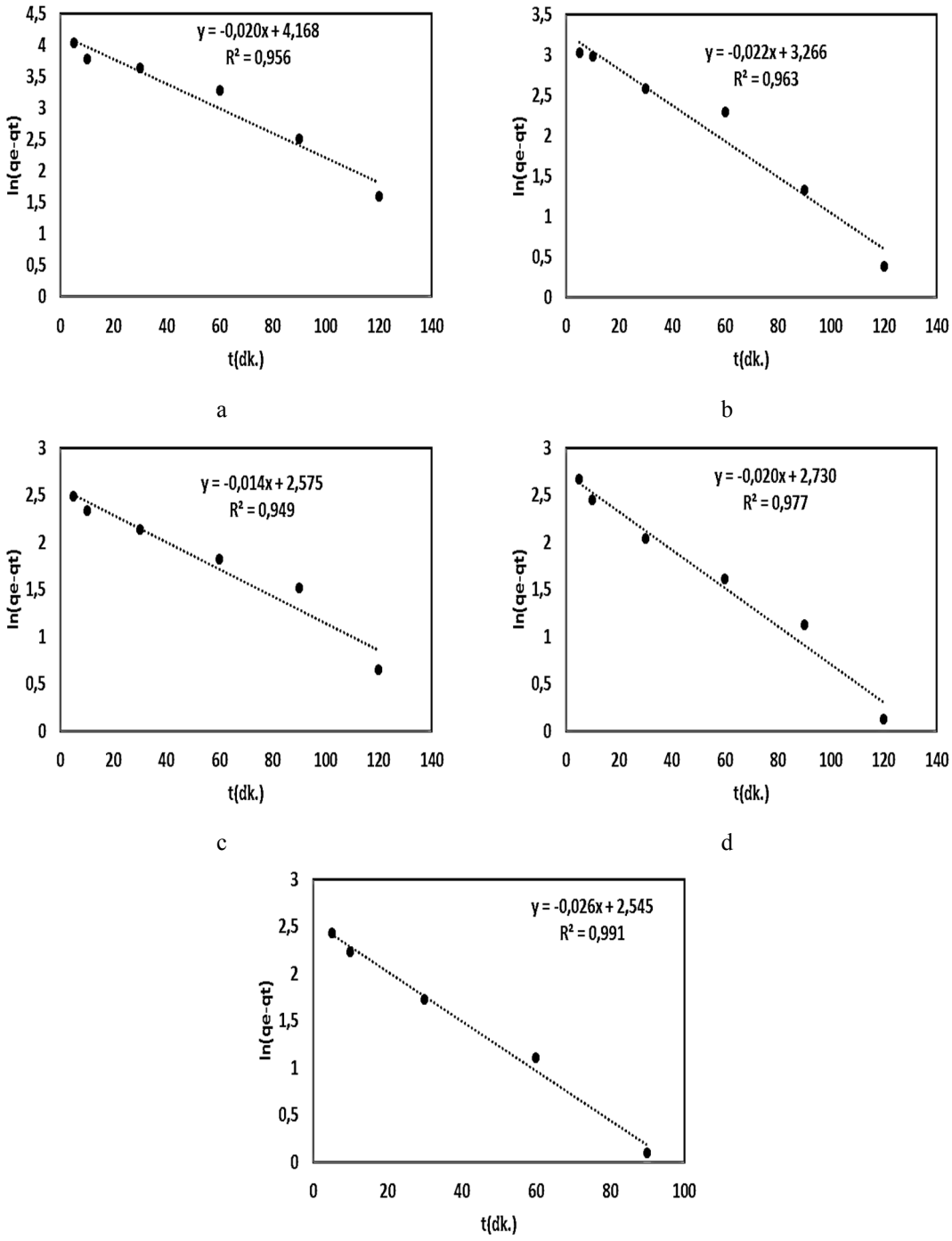
MY adsorpsiyonunda çözelti ortam sıcaklığı parametresinin etkisi incelenirken İÇAC38 kodlu aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

5.2.2.5. MY adsorpsiyon kinetik modelinin belirlenmesi

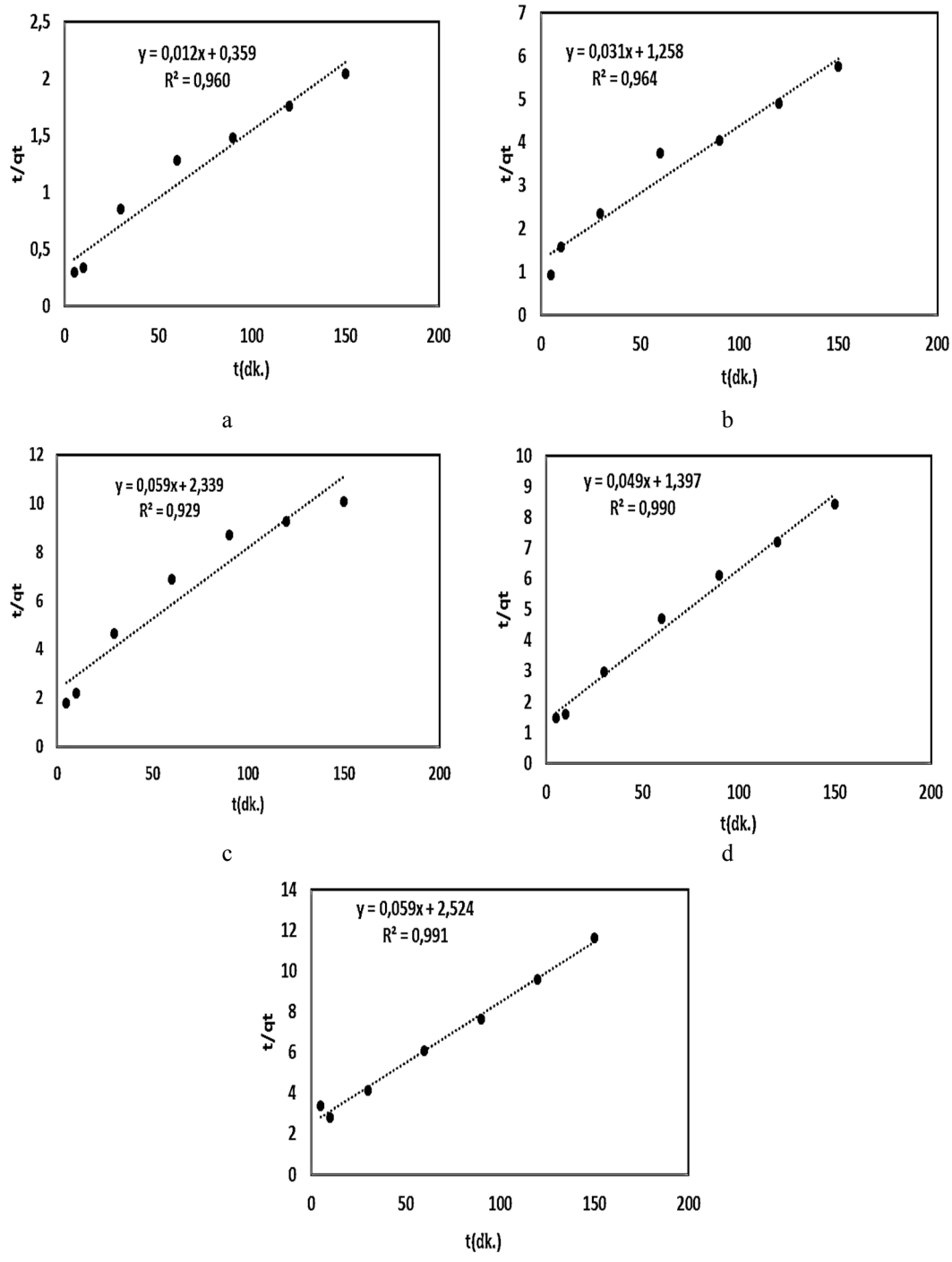
Kinetik modeller adsorpsiyon işleminin hızını belirlemek için kullanılırlar (Obregón-Valencia ve Sun-Kou, 2014). Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi vermekte ve adsorpsiyon sisteminin kolay dizayn edilmesini sağlamaktadır (Baccar ve ark., 2013).

Çalışmanın bu basamağında, İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak 30 ^{o}C ortam sıcaklığı, 100 mg/L çözelti başlangıç derişimi, 100ml çözelti hacmi, 0.1 g aktif karbon miktarı ve farklı adsorpsiyon zamanları için (0, 5, 10, 30, 60, 90, 120 ve 150 dk.) deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen veriler kullanılarak, adsorpsiyon işleminin kinetik davranışı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model, elovich ve partikül içi difüzyon modeli olmak üzere dört farklı kinetik model kullanılmıştır.

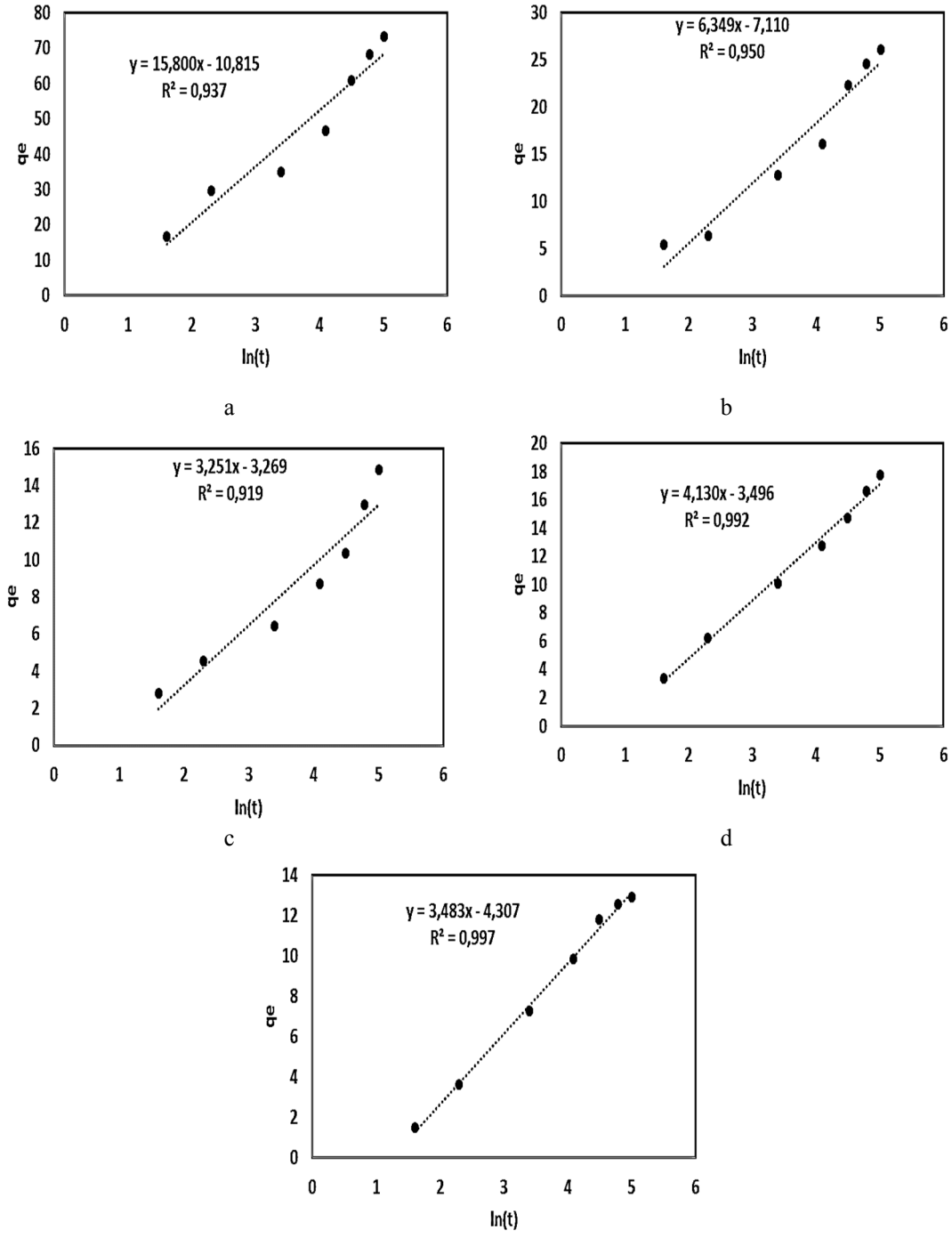
İncelenen modellere ait adsorpsiyon kinetik grafikleri Şekil 4.53, Şekil 4.54, Şekil 4.55 ve Şekil 4.56'da verildiği gibidir.



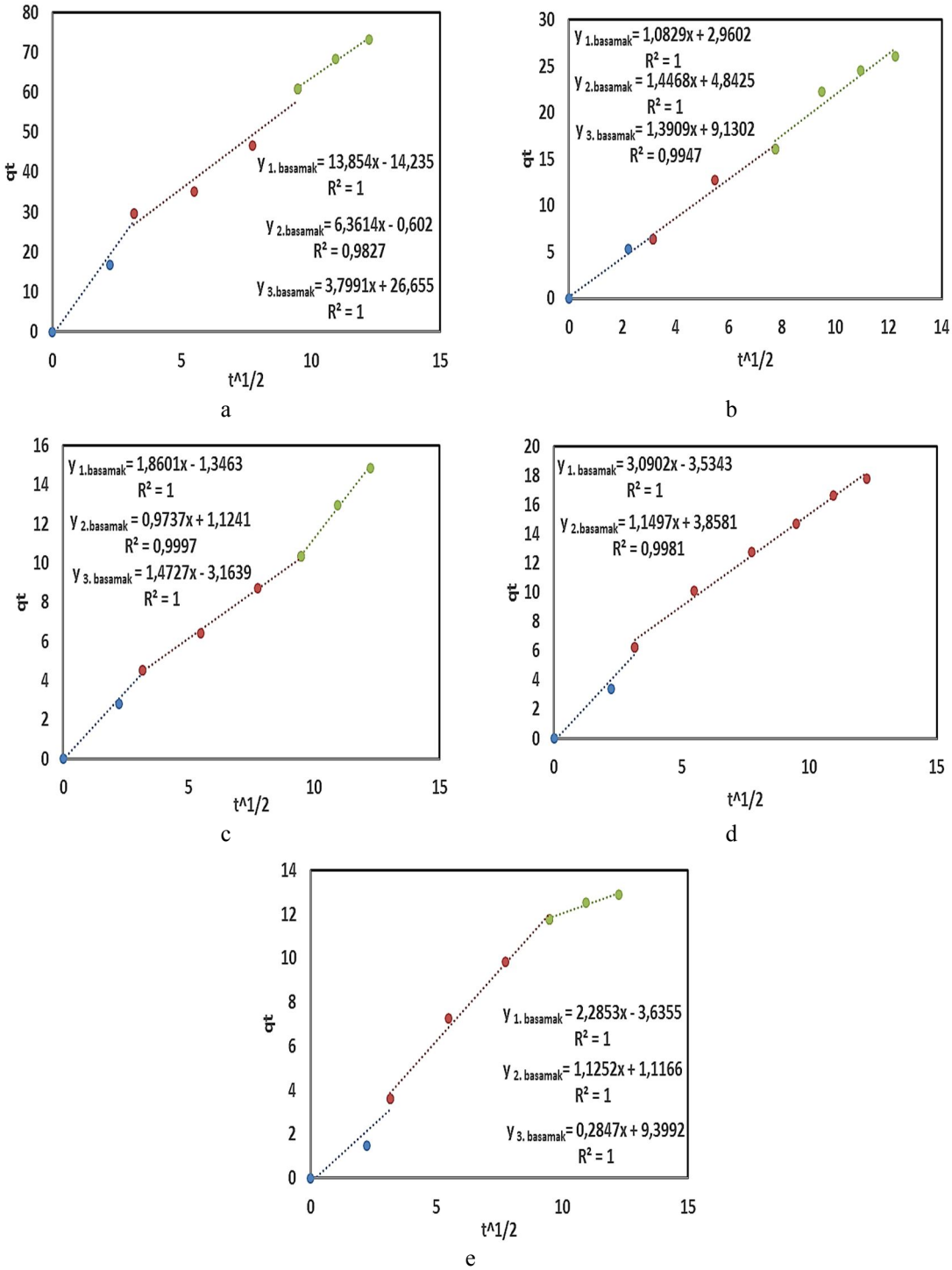
Şekil 5.53. MY adsorpsiyonuna ait yalancı birinci dereceden kinetik modeli a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88 (MY derişimi:100 mg/L, aktif karbon miktarı: 0.1 g)



Şekil 5.54. MY adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci dereceden kinetik a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88 modeli (MY derişimi:100 mg/L, aktif karbon miktarı:0.1 g)



Şekil 5.55. MY adsorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88 (MY derişimi:100 mg/L, aktif karbon miktarı: 0.1 g)



Şekil 5.56. MY adsorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88(MY derişimi: 100 mg/L, aktif karbon miktarı: 0.1 g)

Şekil 4.53, Şekil 4.54, Şekil 4.55 Şekil 4.56'daki veriler yardımıyla hesaplanan kinetik sabitler Çizelge 4.50'de verildiği gibidir.

Çizelge 5.50.Kinetik modellere ait % Δq değerleri ve kinetik parametreler

Yalancı birinci dereceden kinetik model			
Aktif karbon	k_1 (dk^{-1})	R^2	Δq (%)
İÇAC38	0.00503	0.956	3.392
İÇAC75	0.00193	0.963	0.134
İFAC 84	0.00093	0.949	3.392
KÇAC85	0.0202	0.977	3.990
KFAC88	0.0263	0.991	0.327

Yalancı ikinci dereceden kinetik model				
	k_2 ($L.mg^{-1}.dk.^{-1}$)	h	R^2	Δq (%)
İÇAC38	0.000396	2.783	0.960	4.202
İÇAC75	0.00077	0.795	0.964	6.704
İFAC 84	0.00146	0.428	0.929	4.311
KÇAC85	0.00664	2.783	0.990	4.362
KFAC88	0.0098	2.783	0.991	8.892

Elovich kinetik model				
	α	β	R^2	Δq (%)
İÇAC38	7.969	0.0633	0.937	1.906
İÇAC75	2.072	0.158	0.95	1.5236
İFAC 84	1.189	0.308	0.919	3.596
KÇAC85	1.772	0.242	0.992	0.957
KFAC88	1.010	0.288	0.997	0.57

Partikül içi difüzyon modeli					
	İÇAC38	İÇAC75	İFAC 84	KÇAC85	KFAC88
$k_{id,1}$ ($mg.g^{-1}.dk.^{-1/2}$)	13.854	1.083	1.860	3.090	2.285
$k_{id,2}$ ($mg.g^{-1}.dk.^{-1/2}$)	6.361	1.447	0.974	1.15	1.125
$k_{id,3}$ ($mg.g^{-1}.dk.^{-1/2}$)	3.8	1.391	1.473	-	0.285
C	7.726	0.198	0.348	1.384	0.047
R^2	0.981	0.989	0.986	0.980	0.958
Δq (%)	0.323	0.958	1.21	3.096	2.81

Çizelge 4.50'den görüldüğü gibi İÇAC75 kodlu aktif karbon için regresyon katsayısı yalancı ikinci derece kinetik model için kısmen yüksektir. Elovich kinetik model için regresyon katsayısı yalancı birinci/ikinci dereceden kinetik modeller için elde edilenler ile benzerlik göstermektedir. Yalancı ikinci derece kinetik model için elde edilen sapma (Δq) değeri, yalancı birinci dereceden kinetik model için elde edilen yüksektir. Bu sebeple deney verilerinin yalancı birinci derece kinetik model ile temsil edilmesinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır. KFAC88 kodlu aktif karbon için regresyon katsayısı Elovich kinetik model için kısmen yüksektir. Ancak standart sapma

yalancı birinci derece kinetik model için yüksektir. Bu sebeple deney verilerinin yalancı birinci derece kinetik model ile temsil edilmesinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır. İFAC84 kodlu aktif karbon için de regresyon katsayısı daha yüksek ve standart sapması daha düşük olan yalancı birinci dereceden kinetik model tercih edilmiştir.

Çizelge 4.50'den elde edilen bir diğer sonuç, İÇAC38 kodlu aktif karbon için yalancı ikinci derece kinetik model ait regresyon katsayısı kısmen yüksektir ancak standart sapması yüksektir. Elovich kinetik modelin standart sapması, yalancı ikinci derece kinetik modelin standart sapmasına kıyasla daha düşüktür. Bu sebeple deney verilerinin yalancı birinci dereceden kinetik model ile temsil edilmesinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır. KÇAC85 kodlu aktif karbon için de regresyon katsayısı daha yüksek ve standart sapması daha düşük olan Elovich kinetik model tercih edilmiştir. İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbon için Elovich kinetik model kullanılarak desorpsiyon kapasitesi (β) sırasıyla 0.0633 ve 0.242 mg/g olarak tespit edilmiştir.

İÇAC38, İÇAC75 İFAC84 KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonların kullanıldığı MY adsorpsiyonuna ait veriler yardımıyla çizilen partikül içi difüzyon modeli grafiğinden difüzyon işleminin 3 basamakta gerkleştiği görülmektedir. Her bir basamağın difüzyon katsayısı belirlenerek difüzyonu kontrol eden basmak tespit edilmiştir. Çizelge 4.50'den İÇAC38, İÇAC75 İFAC84 KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için difüzyonu kontrol eden basamak ve difüzyon katsayısı sırasıyla 3. Basamak (partikül içi difüzyon yavaşlaması) 3.799; 1. basamak (dış difüzyon) 1.083; 2. basamak (partikül içi difüzyon) 0.974; 2. basamak (partikül içi difüzyon) 1.15 ve 3. Basamak (partikül içi difüzyon yavaşlaması) 0.285 olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.50'den İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonların kullanıldığı durumda partikül içi difüzyon sabiti C'nin küçük olduğu görülmektedir. Bu sonuç aktif karbonun dış adsorpsiyon tabakasının ince olduğunu göstermektedir (Sreejalekshmi ve ark., 2009). İÇAC75, İFAC84 ve KFAC88 kodlu aktif karbonların kullanıldığı durumda C partikül içi difüzyon sabitinin değerinin sıfıra yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuç, adsorpsiyon işleminin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Obregón-Valencia ve Sun-Kou, 2014).

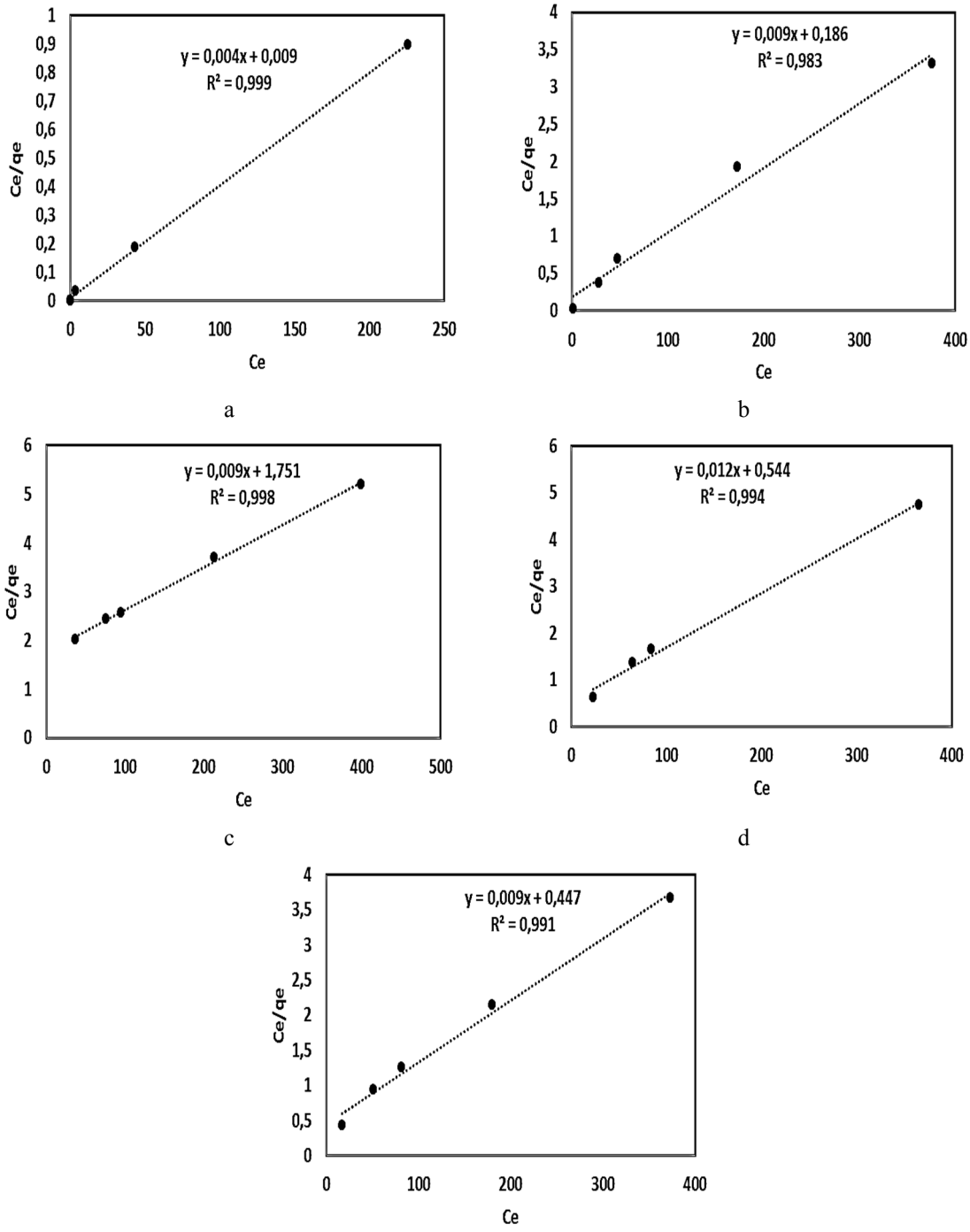
MY adsorpsiyon verilerinin seçilen kinetik modeller kullanılarak değerlendirilmesi sonucu her bir aktif karbon için en uygun kinetik model Çizelge 4.51'de toplu halde verildiği gibidir.

Çizelge 5.51. MY adsorpsiyonun da kullanılan aktif karbonlara ait verilerin en iy temsil edildiği kinetik modeller

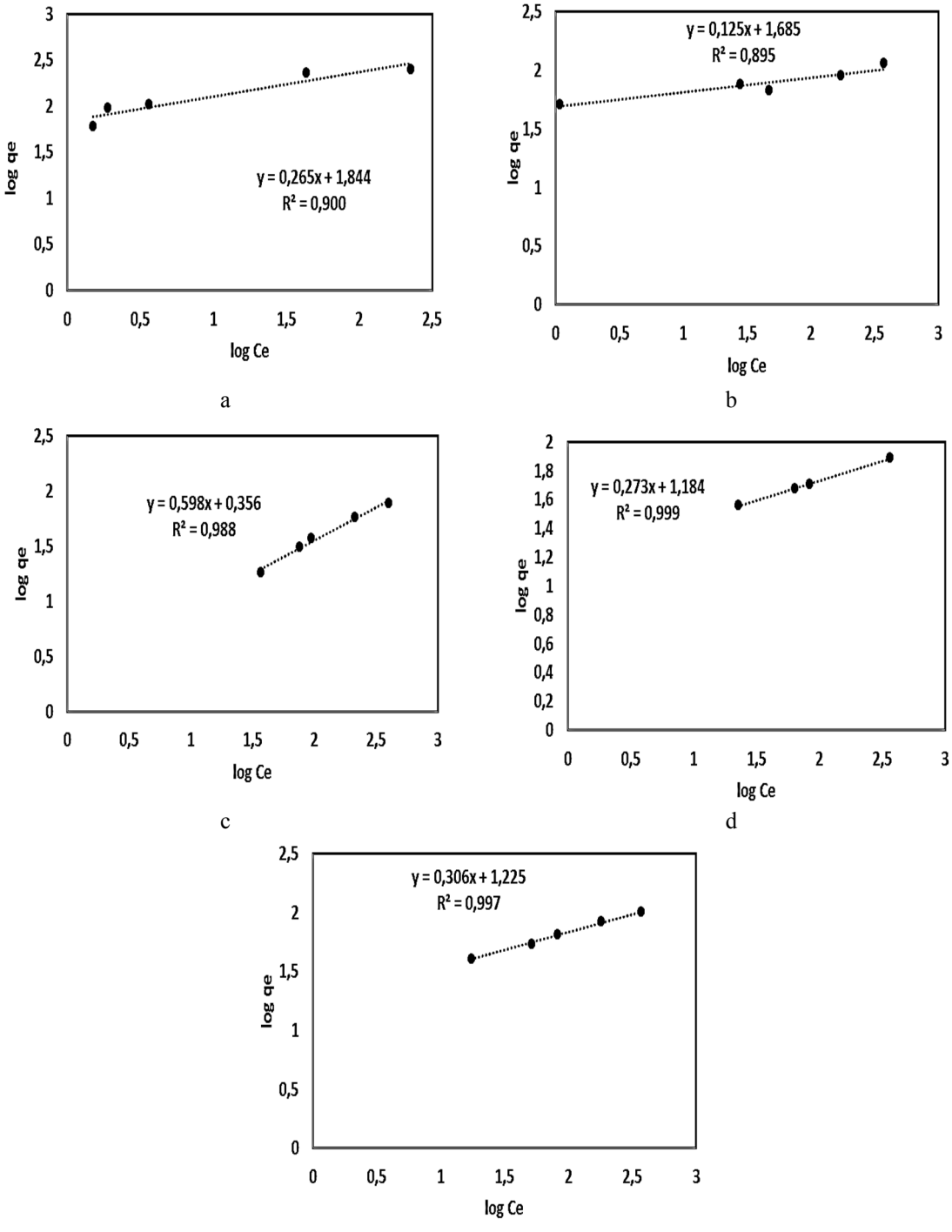
Aktif karbon	En iyi uyduğu kinetik model
İÇAC38	Partikül içi difüzyon model-Elovich kinetik model
İÇAC75	Partikül içi difüzyon model- Yalancı birinci derece kinetik model
İFAC84	Partikül içi difüzyon model- Yalancı birinci derece kinetik model
KÇAC85	Elovich kinetik model
KFAC88	Yalancı birinci derece kinetik model

5.2.2.6. MY adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon izotermleri

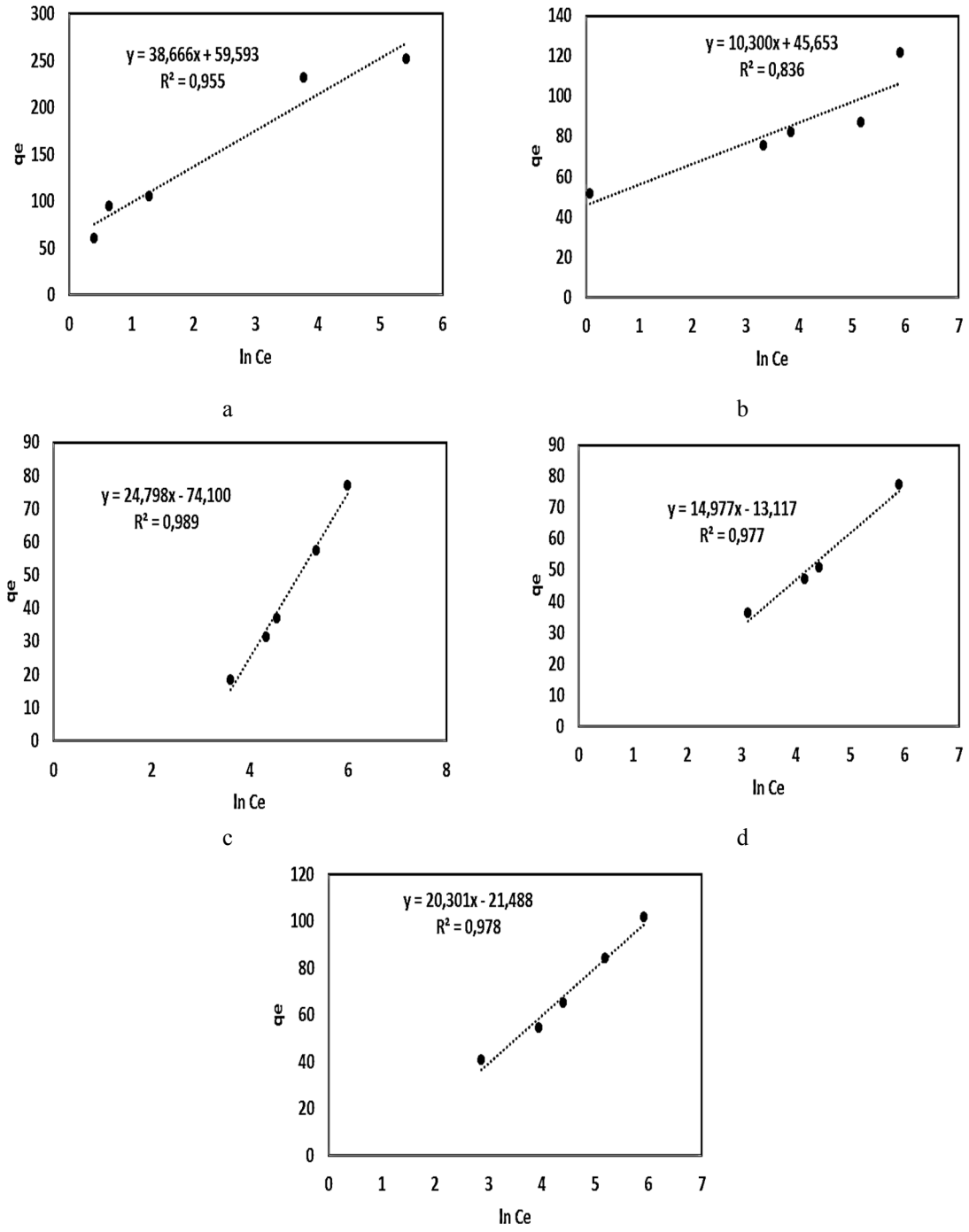
Çalışmanın bu basamağında İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar 50, 100, 150, 250 ve 500 mg/L olmak üzere farklı başlangıç derişimlerine sahip MY çözeltilerinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon denge çalışmaları; her bir aktif karbon için önceden belirlenen çözelti başlangıç pH değeri, 0.1 g aktif karbon miktarı, 100 mL çözelti hacmi ve 30 ^{o}C ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. MY adsorpsiyonu için elde edilen denge değerleri Langmiur, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermleri kullanılarak değerlendirilmiştir. MY adsorpsiyonuna ait izoterm grafikleri Şekil 4.57, Şekil 4.58, Şekil 4.59 ve Şekil 4.60'da verildiği gibidir.



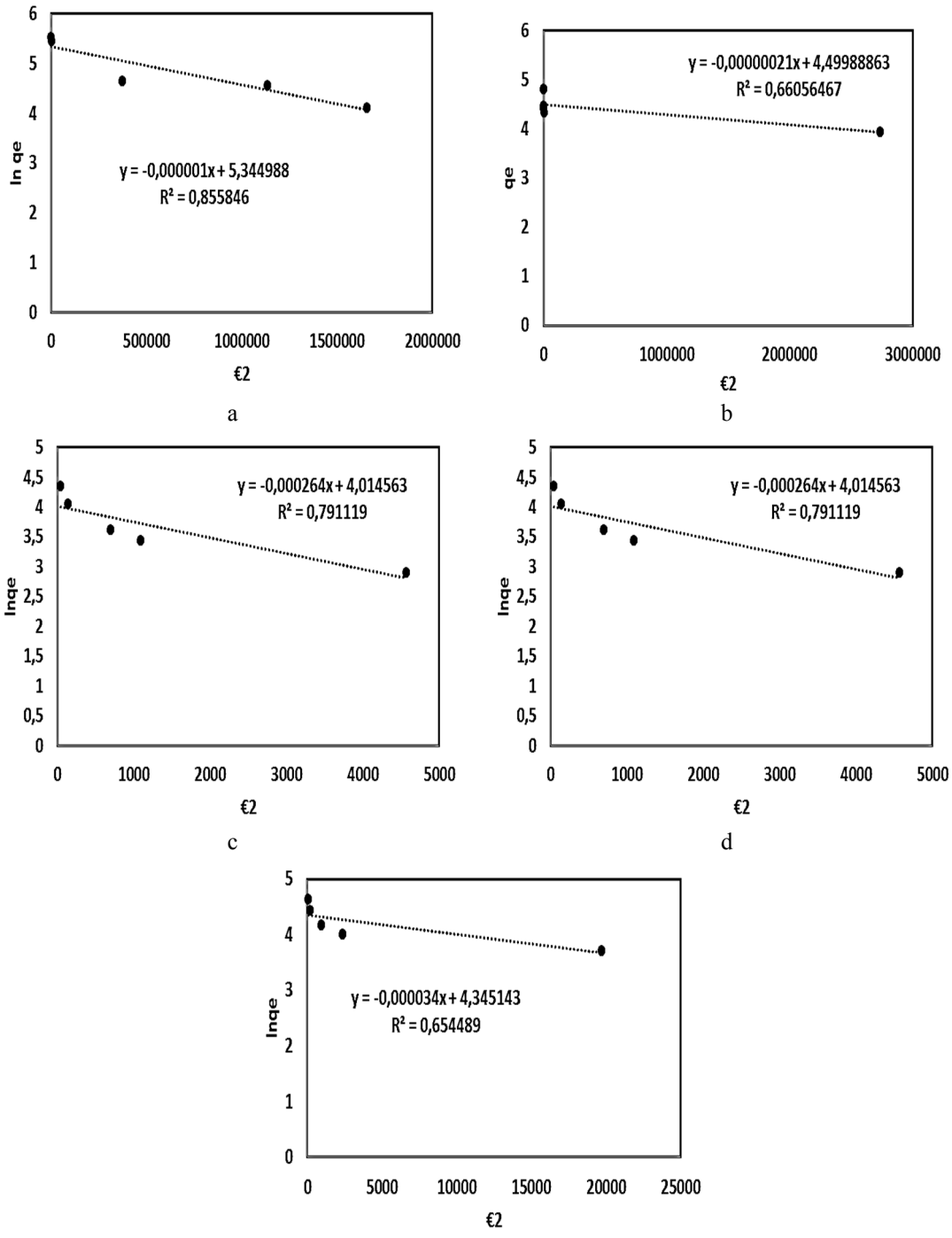
Şekil 5.57. MY adsorpsiyonu için Langmiur adsorpsiyon izotermi a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88(T: 30 ^{o}C, aktif karbon miktarı: 0,1 g)



Şekil 5.58. MY adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88(T: 30 ^{o}C, aktif karbon miktarı: 0,1 g)



Şekil 5.59. MY adsorpsiyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88(T: 30 ^{o}C, aktif karbon miktarı: 0,1 g)



Şekil 5.60. MY adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm grafikleri a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88(T:30 ^{o}C, aktif karbon miktarı:0.1 g)

Şekil 4.57, Şekil 4.58, Şekil 4.59 ve Şekil 4.60'da verilen eğrilerin denklemleri kullanılarak MY adsorpsiyon izoterm sabitleri ve izotermlere ait regresyon katsayıları belirlenmiş olup Çizelge 4.52'de verildiği gibidir.

Çizelge 5.52. MY adsorpsiyonu için uygulanan izoterm modellerine ait izoterm sabitlerinin değişimi

Langmuir	**İÇAC38**	**İÇAC75**	**İFAC84**	**KÇAC85**	**KFAC88**
q_{max} (mg/g)	256.410	115.647	114.942	86.207	113.302
K_L	0.0419	0.0464	0.00497	0.0213	0.0182
R^2	0.999	0.983	0.998	0.994	0.991
Freundlich	İÇAC38	İÇAC75	İFAC84	KÇAC85	KFAC88
K_f (mg/g)(mg/L)$^{1/n}$	69.775	47.842	3.453	17.0608	18.954
n	3.774	7.639	1.989	4.1563	3.6751
R^2	0.900	0.895	0.988	0.999	0.997
Temkin	İÇAC38	İÇAC75	İFAC84	KÇAC85	KFAC88
K_t (L.g^{-1})	4.670	84.127	0.0622	0.634	84.127
b (J.mol^{-1})	65.184	244.698	119.768	196.292	244.698
R^2	0.955	0.836	0.989	0.977	0.978
Dubinin-Radushkevich	İÇAC38	İÇAC75	İFAC84	KÇAC85	KFAC88
q_m (mg/g)	209.556	90.0081	49.859	58.323	90.0081
E (kJ.mol^{-1})	0.791	1.581	0.0316	0.112	1.581
R^2	0.856	0.660	0.791	0.611	0.654

Çizelge 4.52'de verilen regresyon katsayılarından görüldüğü gibi İÇAC38, İÇAC75 ve İFAC84 kodlu aktif karbonlar için adsorpsiyon denge verileri en yüksek oranda (R^2=0.983-0.99) Langmuir izotermine uymaktadır. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermi ile uyumlu olması; aktif karbon yüzeyinin homojen yapıda ve birbirine özdeş aktif bölgelere sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yüzey enerjisinin homojen şekilde dağıldığına ve tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiğine işaret etmektedir (Hameed ve El-Khaiary, 2008; Özkaya, 2006; Liu ve ark., 2010; Ayrancı ve Hoda, 2005). Tek tabakada maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) İÇAC38, İÇAC75ve İFAC84, kodlu aktif karbonlar için sırasıyla 256.410, 115.647 ve 114.942 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.52'de verilen regresyon katsayılarından görüldüğü gibi, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için adsorpsiyon denge verileri en yüksek oranda Freundlich izotermine uymaktadır. Regresyon katsayıları sırasıyla 0.999 ve 0.997 değerindedir. Adsorpsiyon denge verilerinin Freundlich izotermi ile uyumlu olması; aktif karbon yüzeylerinin heterojen yapıda olduğunu göstermektedir (Özkaya, 2006). KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için K_F Freundlich sabiti sırasıyla 17.061 ve 18.954 (mg/g)(mg/L)$^{1/n}$ olarak belirlenmiştir. Freundlich izoterm sabiti olan 1/n, heterojenlik faktörü olarak bilinmektedir. 1/n değeri, 0 ile 1 arasında değişim göstermektedir. 1/n değeri 0'a ne kadar yakın olursa aktif karbon yüzeyinin heterojenliği o kadar fazladır (Hameed ve ark., 2008). KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonları için 1/n sırasıyla 0.241 ve 0.272 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca Freundlich sabiti n, adsorpsiyonun doğrusallıktan sapmasının bir ölçüsüdür. Eğer n bire eşit ise

adsorpsiyon doğrusal, birin altın ise kimyasal, birin üstünde ise fizikseldir (Ayrancı ve Hoda, 2005). KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için n değeri birin üzerinde bulunmuştur. Bu sonuç MY adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

MY adsorpsiyon verileri Dubinin-Radushkevich izotermi ile değerlendirilerek adsorpsiyonun enerjisi (E) belirlenmiş olup İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için sırasıyla 0.791, 1.581, 0.032, 0.112 ve 1.581kJ/mol olarak bulunmuştur. MY adsorpsiyonunda kullanılan bütün aktif karbonlar için bulunan adsorpsiyon enerjileri 0.03 ile 1.6kJ/mol aralığında değişmektedir. Bu sonuç MY adsorpsiyonunun tüm aktif karbonlar için fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğini göstermektedir.

Langmuir adsorpsiyon izoterminin temel karakteristiği olan ayırma faktörü (R_L) Eşitlik 2.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Tüm aktif karbonlar için farklı başlangıç derişimleri için elde edilen R_L değerleri Çizelge 4.53'de verildiği gibidir.

Çizelge 5.53. MY adsorpsiyonu için Langmuir ayırma faktörü (R_L)

Derişim (mg/L)	İÇAC38	İÇAC75	İFAC84	KÇAC85	KFAC88
50	0,296	0,276	0,780	0,467	0,485
100	0,178	0,164	0,647	0,311	0,327
150	0,169	0,155	0,631	0,297	0,312
250	0,0814	0,0741	0,428	0,156	0,165
500	0,047	0,043	0,297	0,095	0,099

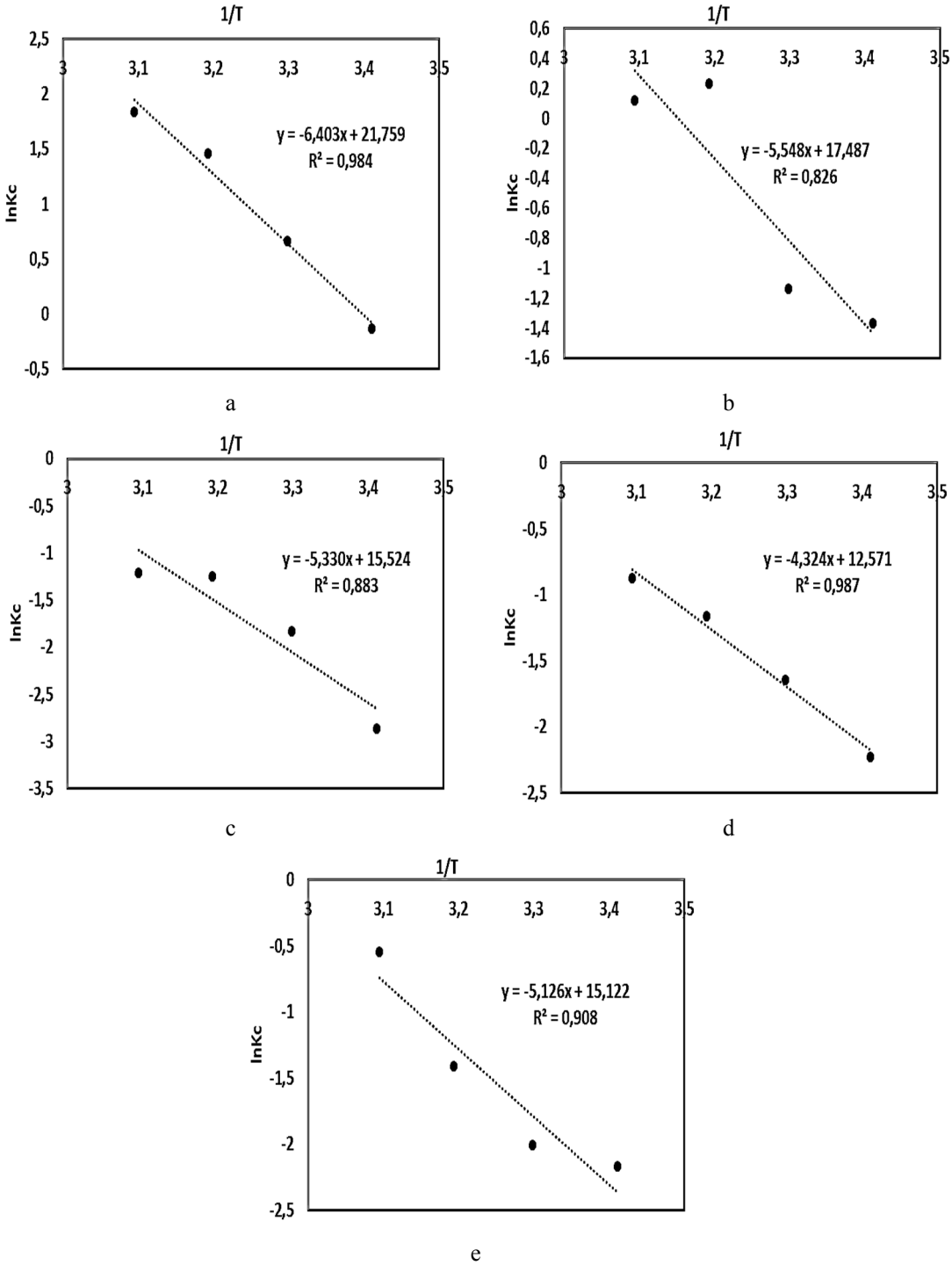
R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması, kullanılan aktif karbonun MY adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.53'den görüldüğü gibi, tüm aktif karbonlar, MY adsorpsiyonu işleminde kullanılabilir yapıdadır.

5.2.2.7. MY adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi

Çalışmasının bu basamağında, İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak gerçekleştirilen MY adsorpsiyonuna ait termodinamik sabitler belirlenmiştir. Bu amaçla Eşitlik 2.15, 2.16 ve 2.17 kullanılmış ve lnKc -1/T grafiği çizilerek gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.61'de verildiği gibidir.

Elde edilen doğrunun eğiminden Standart Entalpi Değişimi ΔH^o, ve kayım değerinden ise Standart Entropi Değişimi ΔS^o hesaplanmıştır. Bulunan ΔH^o ve ΔS^o değerleri Eşitlik 2.16'da yerine yazılarak farklı sıcaklıklar için Standart Gibbs Serbest

Enerji Değişimi ΔG° değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan Standart Gibbs Serbest Enerjileri Çizelge 4.54'de ve Standart Entalpi ve Standart Entropi Değişimleri Çizelge 4.55'de verildiği gibidir.



Şekil 5.61. MY adsorpsiyonu termodinamik sabitlerinin hesaplanması için çizilen Van't Hoff grafiği a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88(MY: 100 mg/L, aktif karbon miktarı: 0.1 g)

Çizelge 5.54. MYadsorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda Gibbs Serbest Enerjisi (ΔGº (kJ.mol-1))

Sıcaklık (K)	İÇAC38	İÇAC75	İFAC84	KÇAC85	KFAC88
293	-53.00692	-42.572	-37.801	-30.603	-36.814
303	-54.817	-44.026	-39.092	-31.648	-38.071
313	-56.627	-45.48	-40.383	-32.693	-39.328
323	-58.437	-46.933	-41.674	-33.738	-40.586

Çizelge 5.55. MY adsorpsiyonunun Entalpi ve Entropi değerleri

	İÇAC38	İÇAC75	İFAC84	KÇAC85	KFAC88
ΔHº (kJ.mol^{-1})	0.0532	0.0461	0.0443	0.036	0.0426
ΔSº (kJ.K^{-1}.mol^{-1})	0.180	0.145	0.129	0.104	0.126

Çizelge 4.54'den görüldüğü gibi, tüm aktif karbonlar için her dört sıcaklıkta da Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimi ΔG° negatif olarak bulunmuştur. Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimin negatif olması çalışılan sıcaklıklarda MY adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği anlamına gelmektedir (Tan ve ark., 2009). Artan sıcaklık ile birlikte Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimin azaldığı görülmektedir. Bu sonuç artan sıcaklık ile birlikte adsorpsiyonun kendiliğinden olma eğiliminin arttığını göstermektedir (Daoud ve ark., 2010).

Çizelge 4.55'den, tüm aktif karbonlar için Standart Entalpi Değişiminin pozitif olduğu görülmektedir. Bu sonuç MY adsorpsiyonunun tüm aktif karbonlar için endotermik olacak şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Noorimotlagh ve ark., 2014; Ghaedi ve ark., 2013). Adsorpsiyon işleminin endotermik olması artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı anlamına gelmektedir. Bu sonuç, önceki kısımda verildiği gibi, adsorpsiyon kapasitesindeki artış ile uyum içerisindedir.

Çizelge 4.55'den, Standart Entropi Değişimi pozitif olduğu görülmektedir. Bu sonuç adsorpsiyon işlemi boyunca katı-çözelti ara yüzeyinde düzenliliğin arttığını göstermektedir (Daoud ve ark., 2010).

5.2.2.8. MY adsorpsiyonunun YYY ile modellenmesi

İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak yürütülen MY adsorpsiyon işleminin Yüzey Yanıt Yöntemi ile sayısal modellenmesi gerçekleştirilmiştir. Sayısal modelleme, Dizayn Expert paket programı ile tasarlanmıştır. İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar

kullanılarak MY adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen adsorpsiyon kapasitesi sonuçları Çizelge 4.56'da verildiği gibidir.

Çizelge 5.56. MY Design Expert programı yardımıyla tasarlanan deneysel çalışmalar ve farklı aktif karbonlar için elde edilen sonuçlar

Deney No	A	B	C	qe				
				İÇAC38	İÇAC75	İFAC84	KÇAC85	KFAC88
1	105	50	50	45	30	15	14	22
2	150	50	275	144	37	24	26	39
3	105	35	275	80	34	16	12	22
4	150	35	50	37	22	5	14	14
5	105	20	50	4	3	1	6	6
6	60	35	50	20	14	4	10	9
7	60	50	275	92	35	11	26	23
8	105	35	275	80	31	16	13	20
9	150	35	500	69	47	26	30	30
10	105	35	275	81	33	16	12	20
11	105	20	500	32	29	15	15	20
12	105	50	500	128	50	29	34	44
13	60	20	275	35	15	8	14	14
14	60	35	500	80	31	21	12	25
15	150	20	275	68	14	19	12	17

Çizelge 4.56'da sonuçları verilen her bir deney en az iki kez gerçekleştirilip ve sonuçların ortalamaları alınarak kullanılmıştır. Sonuçların Design Expert programı içerisinde Yüzey Yanıt Yöntemi (Box-Behnken modelleri) kullanılarak modellenmesinin uygunluğu regresyon (R^2) katsayıları ile değerlendirilmiştir. Elde edilen regresyon katsayıları Çizelge 4.57'de verildiği gibidir.

Çizelge 5.57.MY adsorpsiyonu için önerilen modellerin uygunluğunun test edilmesi amacıyla verilen regresyon kat sayıları

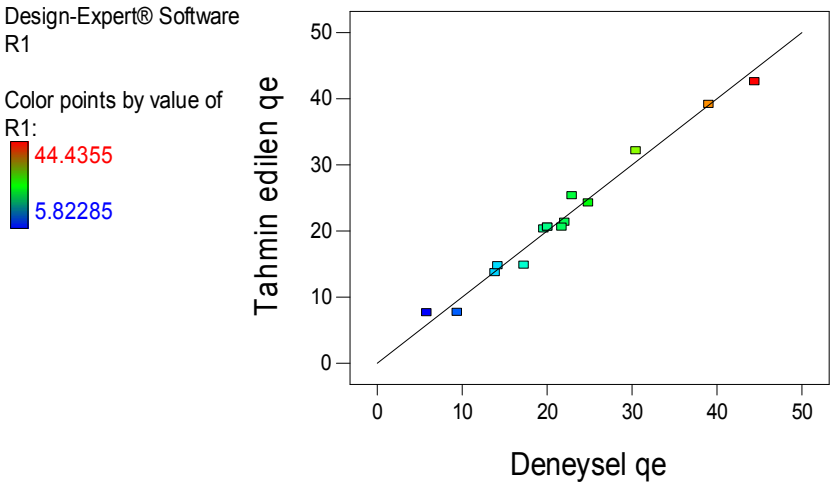
	R^2				
	İÇAC38	İÇAC75	İFAC84	KÇAC85	KFAC88
Doğrusal	0.664	0.885	0.834	0.66	0.893
İki Faktörlü Etkileşim	0.625	0.867	0.780	0.680	0.924
Kuadratik	0.889	0.902	0.672	0.75	0.946
Kübik	0.995	0.983	0.999	0.998	0.991

Kübik model haricinde İÇAC38, İÇAC75, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için en yüksek R^2 değeri kuadratik modele ait iken, İFAC84 kodlu aktif karbon için ise doğrusal modele aittir. MY adsorpsiyonu için seçilen aktif karbonlar arasında en yüksek regresyon katsayısı 0.946 değeri ile KFAC88 kodlu aktif karbona aittir.

En yüksek R^2 değerine sahip KFAC88 kodlu aktif karbon kullanılarak MY adsorpsiyon kapasitesi, qe'nin; zaman, sıcaklık ve başlangıç derişimi parametrelerinin tekli ve çoklu etkileri altındaki değişmini ifade eden model denklemi, kuadratik model yardımı ile çıkarılmış olup Eşitlik 4.6'da verildiği gibidir.

$$q_e = 18.17657 - 0.056507A - 0.99029B + 0.019647C + 44.69971x10^{-3}AB + 2.06005x10^{-5}AC + 6.35596x10^{-4}BC - 1.4585x10^{-4}A^2 + 0.013161B^2 - 1.15747x10^{-5}C^2 \quad 4.6$$

Eşitlikte, zaman: A, sıcaklık: B, başlangıç derişimi: C ile verilmektedir. Eşitlik 4.6 kullanılarak tahmin edilen MY adsorpsiyon kapasitesi ile deney sonucu elde edilen adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişki Şekil 4.62'de berildiği gibidir.



Şekil 5.62.MY adsorpsiyon kapasitesi için deney sonuçları ve model sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 4.62'dan kuadratik model ile elde edilen deney sonuçlarının gerçek deney sonuçları ile birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuç, KFAC88 kodlu aktif karbon ile MY adsorpsiyonu işlemi için Eşitlik 4.6'da verilen model denklemin güvenle kullanılabileceğini göstermektedir.

Seçilen her bir parametrenin tek başına veya birlikte olmak üzere MY adsorpsiyon kapasitesine etkilerini belirlemek için ANOVA çizelgesi oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.58'de verildiği gibidir.

Çizelge 4.58'den görüldüğü gibi F değeri en yüksek olan değişken 'sıcaklık' değişkenidir. Zaman ve başlangıç derişimi için bulunan F değeri de dikkate alınacak büyüklüktedir. ANOVA tablosuna göre en etkin parametre sıcaklık olup ve sıcaklığın değişmesi adsorpsiyon kapasitesi qe'nin önemli oranda değişmesine yol açmaktadır.

Çizelge 4.58'de verilen F değerlerine göre seçilen parametrelerin ikili etkileşimlerinin tekli parametreler kadar etkin olmadığı da görülmektedir.

Çizelge 5.58. MY adsorpsiyon kapasitesi için ANOVA tablosu- kuadratik model

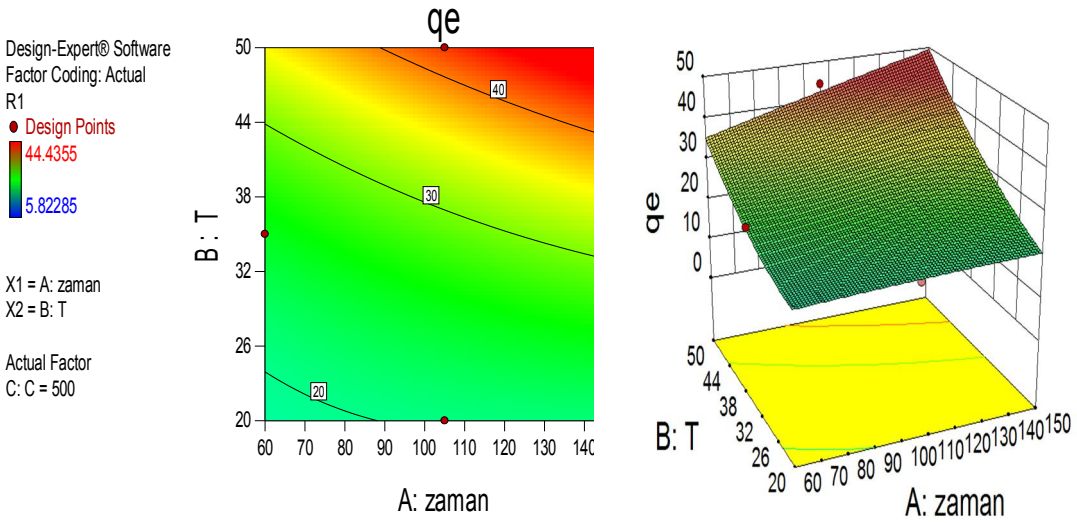
Kaynak	Kareler Toplamı	S.S	Karelerin Ortalaması	F Değeri	p > F
Model	1427.79	9	158.64	28.37	0.0009
A-zaman	111.66	1	111.66	19.96	0.0066
B-T	646.35	1	646.35	115.57	0.0001
C-C	575.31	1	575.31	102.86	0.0002
AB	40.25	1	40.25	7.20	0.0437
AC	0.17	1	0.17	0.031	0.8669
BC	18.41	1	18.41	3.29	0.1294
A^2	0.32	1	0.32	0.058	0.8199
B^2	32.38	1	32.38	5.79	0.0612
C^2	1.27	1	1.27	0.23	0.6541
Residual	27.96	5	5.59		
Lack of Fit	26.09	3	8.70	9.26	0.0990
Pure Error	1.88	2	0.94		
Toplam	1455.76	14			

Parametrelerin tekli etkilerine ait 3 boyutlu-kontur grafikleri Şekil 4.63'de verildiği gibidir.

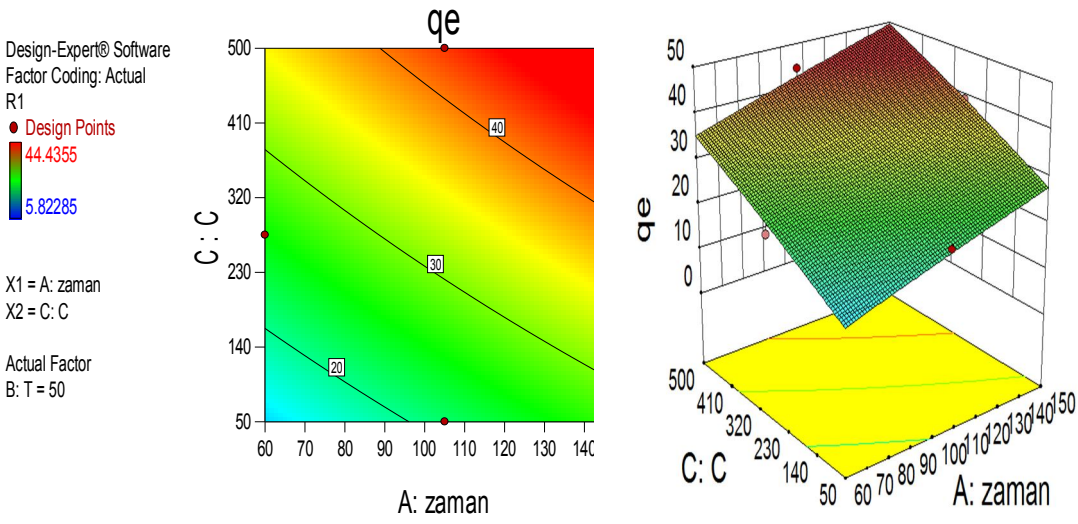
Şekil 4.63(a)'dan sabit başlangıç derişimi için artan zaman ve sıcaklık ile birlikte MY adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin artması, ANOVA tablosundaki verilerin güvenli biçimde kullanılabileceğine işaret etmektedir. Sabit başlangıç derişimi için, artan zaman-sıcaklık ikilisi ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır.

Şekil 4.63(b)'den görüldüğü gibi, sıcaklık sabit kaldığında, artan zaman ve başlangıç derişimi ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Sıcaklık sabit kaldığında ise, artan zaman-başlangıç derişimi ikilisi ile adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

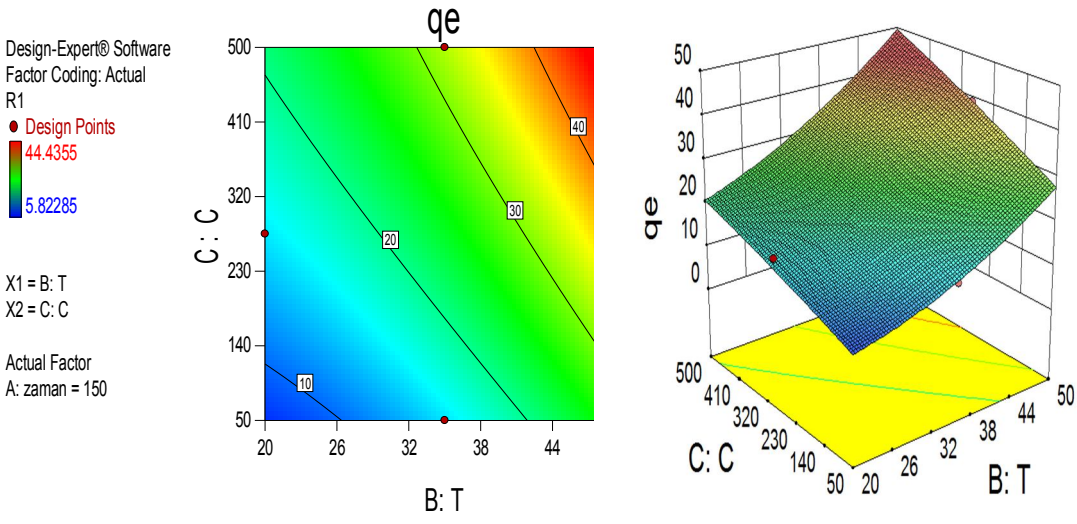
Şekil 4.63(c)'den sabit adsorpsiyon süresi için artan sıcaklık ve başlangıç derişimi ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Benzer şekilde sabit adsorpsiyon zamanı için, artan sıcaklık-başlangıç derişimi ikilisi ile adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı görülmektedir.



a-) zaman-sıcaklık



b-) zaman-başlangıç derişimi



c-) sıcaklık-başlangıç derişimi

Şekil 5.63.Seçilen parametrelerin KFAC88 aktif karbonun MY adsorpsiyon kapasitesine tekli etkisi

Modelin doğruluğunu ve adsorpsiyon işleminde doğrudan kullanılabilirliğini görmek için, deneysel çalışma şartları model denklemde yerine yazılmıştır. Deneysel ve model denklemden elde edilen qe değerlerinin değişimi Çizelge 4.59'da verildiği gibidir.

Çizelge 4.59'dan görüldüğü gibi, deneysel elde edilen qe değeri ile regresyon eşitliğinde elde edilen qe değerleri birbirine oldukça yakın bulunmuştur. Bu sonuç, model denkleminin doğrudan kullanılabilir yapıda olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.59. MY deneysel sonuçlarla model eşitliğinden alınan sonuçların kıyaslaması

Deney No	A:Zaman (dk.)	B:Sıcaklık (^oC)	C:Derişim (ppm)	qe(gerçek değer)	qe(tahmin edilen)
1	105	50	50	22,07	23,00
2	150	50	275	39,03	41,49
3	105	35	275	21,73	21,75
4	150	35	50	14,19	16,38
5	105	20	50	5,82	8,30
6	60	35	50	9,42	8,39
7	60	50	275	22,93	26,34
8	105	35	275	20,04	21,75
9	150	35	500	30,45	33,75
10	105	35	275	20,06	21,75
11	105	20	500	19,60	20,96
12	105	50	500	44,44	44,25
13	60	20	275	13,86	14,09
14	60	35	500	24,85	24,93
15	150	20	275	17,28	15,75

MY'nin KFAC88 aktif karbonu ile adsorpsiyonu için Design Expert programı ile optimazyon işlemi yapılmıştır. Seçilen parametreler için optimum adsorpsiyon kapasitesi Çizelge 4.60'da verildiği gibidir. Optimum değerlerin sadece ilk 15 tanesi ve şartları verilmiştir.

Çizelge 5.60. KFAC88 aktif karbonu ile MY'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesini sağlamak için YYY ile belirlenen en uygun şartlar

Çözüm No	Zaman	Sıcaklık	Başlangıç derişimi	qe
1	150	50	500	49.419
2	150	50	497.138	49.296
3	149.387	50	500	49.330
4	150	49.839	500	49.202
5	150	50.000	493.026	49.119
6	150	49.840	497.470	49.096
7	148.422	50	499.998	49.190
8	150	50	488.133	48.908
9	147.731	50	499.999	49.090
10	150	49.464	500.000	48.700
11	150	50	483.220	48.696
12	150	49.312	499.988	48.497
13	150	50	477.522	48.448
14	150	50	472.851	48.245
15	150	49.090	500	48.204

Çizelge 4.60'dan görüldüğü gibi, KFAC88 kodlu aktif karbon kullanılarak gerçekleştirilen MY adsorpsiyonu için optimum adsorpsiyon kapasitesi; adsorpsiyon zamanı 150 dk., ortam sıcaklığı 50 ^{o}C ve çözelti başlangıç derişimi 500 ppm için 49.419 mg/g değerinde elde edilmiştir.

5.2.3. Cr(VI) Adsorpsiyonu

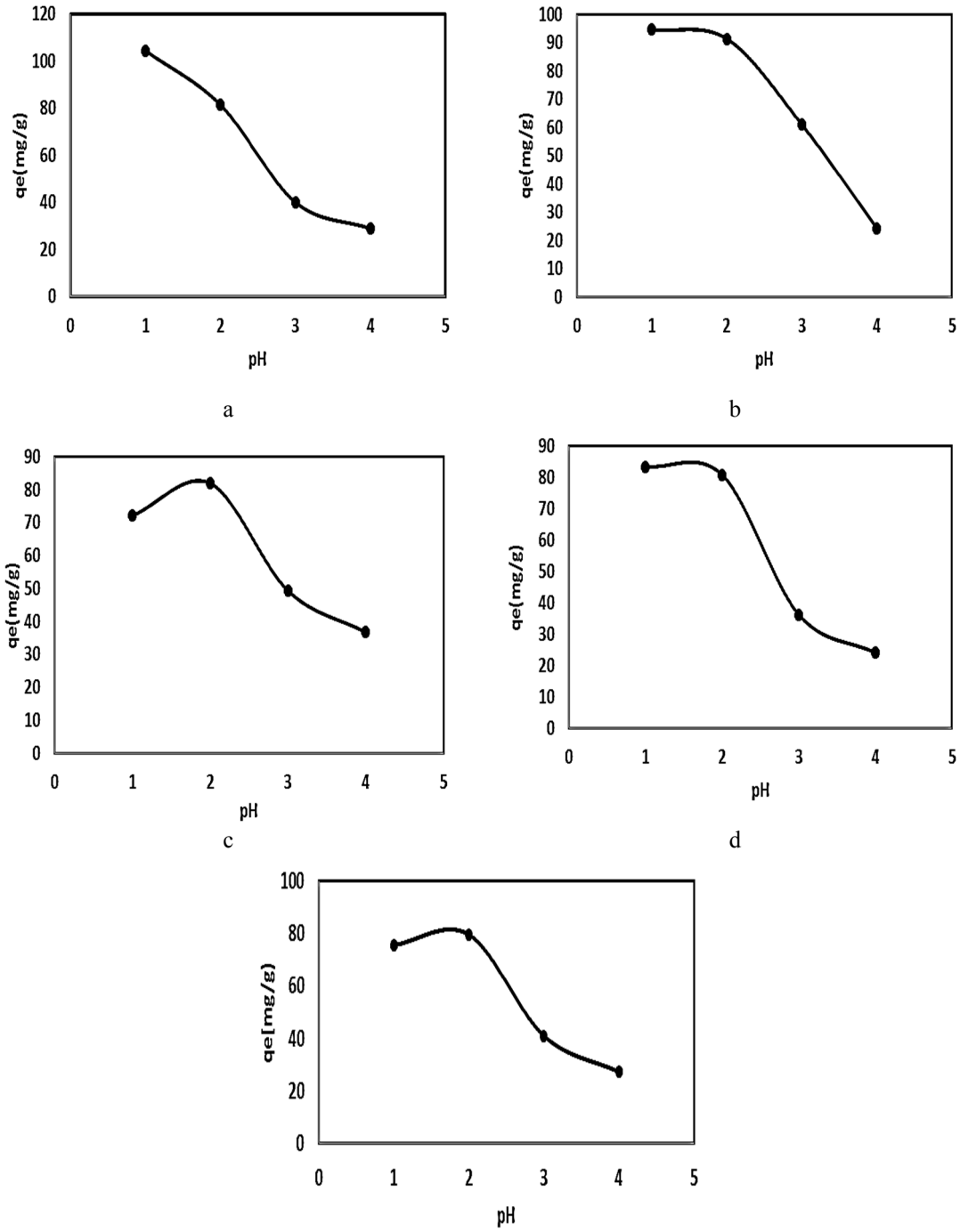
Farklı aktifleştiriciler kullanılarak hazırlanan aktif karbonlardan yüksek yüzey alanına sahip olan İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar ile Cr(VI) adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştilmiştir. Cr(VI) adsorpsiyon çalışmalarında çözelti pH'ı, ağır metal başlangıç derişimi, aktif karbon miktarı ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir.

5.2.3.1. Çözelti pH'ının Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi

Metal adsorpsiyonu büyük oranda çözelti başlangıç pH'sına bağlıdır(Li ve ark., 2012). Adsorbentin yüzey yük yoğunluğuna ve çözeltinin pH değerine bağlı olarak farklı Cr(VI) türleri oluşmaktadır (Schneider ve ark., 2007).

İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak sulu çözeltilerden Cr(VI) adsorpsiyonu ile ilgili olarak yapılan deneysel çalışmalara çözeltinin farklı başlangıç pH'larının etkisinin incelenmesi ile başlanılmıştır. Deneysel çalışmalar sabit 30 ^{o}C çözelti ortam sıcaklığı, 100 mg/L Cr(VI) başlangıç derişimi, 100 mL çözelti hacmi ve 0.1 g aktif karbon miktarı dikkate alınarak 1-4 aralığında değişen çözelti başlangıç pH değerleri için, çalkalamalı su banyosunda yürütülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesinin çözelti başlangıç pH'ları ile değişimi Şekil 4.64'de verildiği gibidir.

Şekil 4.64'den görüldüğü gibi, İÇAC38, İÇAC75 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmasında çözelti başlangıç pH'ının 1'den 4'e yükselmesi ile Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir. Çözelti başlangıç pH'ının 1 olduğu durumda maksimum adsorpsiyon kapasitesi İÇAC38, İÇAC75 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar için sırasıyla 104.8, 94.6 ve 83.36 mg/g iken çözelti başlangıç pH değeri 4 olduğunda ise adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 28.9, 24.28 ve 24 mg/g olarak tespit edilmiştir. İÇAC38, İÇAC75 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar için Cr(VI) adsorpsiyonuna etki eden diğer parametrelerin belirlenmesi sırasında çözelti başlangıç pH'ının 1 alınmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.64. Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin çözelti başlangıç pH'ı ile değişim grafikleri
a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88
(T:30^{o}C, Cr(VI) derişimi 100 mg/L, çözelti hacmi:100ml ve aktif karbon miktarı: 0.1g)

Şekil 4.64'den elde edilen bir diğer sonuç İFAC84 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmasında çözelti başlangıç pH'ının 1'den 2'ye yükselmesi ile Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin yükseldiği ve çözelti başlangıç pH'ının 2'den 4'e yükselmesi ile adsorpsiyon kapsitesinin azaldığıdır. Çözelti başlangıç

pH'ı 2 olduğu durumda maksimum adsorpsiyon kapasitesi İFAC84 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için sırasıyla 82 ve 79.64 mg/g olarak tespit edilmiştir. İFAC84 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için Cr(VI) adsorpsiyonuna etki eden diğer parametrelerin belirlenmesi çalışmalarında çözelti başlangıç pH'ının 2 olarak alınmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Asidik ortamda Cr(VI); $Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO_4^-$, $Cr_3O_{10}^{2-}$ ve $Cr_4O_{12}^{2-}$ formları şeklinde bulunmaktadır. pH 1-4 aralığında daha çok $HCrO_4^-$ formunda bulunur (Demrial ve ark., 2008). pH> 4 olduğunda ise CrO_4^{2-} şeklinde bulunur (Schneider ve ark., 2007). $HCrO_4^-$ 'nın adsorpsiyon serbest enerjisi Cr(VI)'nın diğer türlerinden daha düşüktür. Bu durum aynı derişimde CrO_4^{-2} adsorpsiyonunu artırır(Wu ve ark., 2009). CrO_4^{2-} iyonlarının adsorpsiyonu için iki aktif fonksiyonel gruba ihtiyaç varken, $HCrO_4^-$ iyonları için tek bir aktif fonksiyonel gruba ihtiyaç vardır (Guo ve ark., 2002). Cr(VI) su içerisinde iyonlaşması aşağıdaki tepkimelerde verildiği gibi gerçekleşmektedir (Yang ve ark., 2014).

$$H_2CrO_4 \longleftrightarrow H^+ + HCrO_4^- \quad (4.7)$$

$$HCrO_4^- \longleftrightarrow H^+ + CrO_4^{2-} \quad (4.8)$$

$$2HCrO_4^- \longleftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O \quad (4.9)$$

Şekil 4.64'den pH=1-2 olduğunda adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun muhtemel sebeplerinin;

- Aktif karbon yüzeyinde çok sayıda H^+ iyonların bulunması (Schneider ve ark., 2007),
- Aktif karbon yüzeyinin protonlanması sonucu negatif yüklü dikromat iyonları ile yüzey arasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin artması (Demiral ve ark., 2008),
- Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun aktif karbonun fonksiyonel grupları ile Cr(VI) iyonları arasında redoks tepkimesi ile gerçekleşmesi ve ortamda bulunan H^+ iyonlarının çokluğunun redoks tepkimesini kuvvetlendirmesi (Chen ve ark., 2014)) olduğu düşünülmektedir.

Asidik ortamda protonlanmış aktif karbon yüzeyi ile $HCrO_4^-$ arasında güçlü bir elektrostatik etkileşim vardır ve aşağıdaki tepkime ile adsorpsiyon gerçekleşmektedir (Liu ve ark., 2010).

$$[Ar\text{-}OH_2]^+ + HCrO_4^- \longrightarrow ArHCrO_4 + H_2O \text{ , pH<3.95} \quad (4.10)$$

Denklem 4.10'da verilen Ar aromatik halkayı temsil etmektedir.

Artan pH değeri ile Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin azalmasının muhtemel sebeplerinin;

- Çözelti ortamında H^+ iyonlarının azalması (Schneider ve ark., 2007),
- Yüksek pH'larda aktif karbonun aktif bölgelerine yerleşmek için OH^- iyonlarının CrO_4^{2-} iyonları ile yarışması (Demiral ve ark., 2008; Wu ve ark., 2009).
- Aktif karbonun yüzey yükünün negatifliğinin artması sonucu Cr(VI) iyonları ile aktif karbon yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşim kuvvetlerinin azaltması (Wu ve ark., 2009) olduğu düşünülmektedir.

Bayazıt ve Kerkez (2014) tarafından yapılan Cr(VI) adsorpsiyon çalışmasında maksimum adsorpisyon kapasitesinin çözelti başlangıç pH'ının 1 olduğu durumda gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Gueya ve ark. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada, maksimum Cr(VI) gideriminin, çözelti pH değerinin 2 olması durumunda gerçekleştiği bulunmuştur.

İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak gerçekleştirilen Cr(VI) adsorpsiyonu çalışmasında çözelti başlangıç pH'ının belirlemesinin ardından diğer parametrelerin etkileri, İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar kullanılarak incelenmiştir.

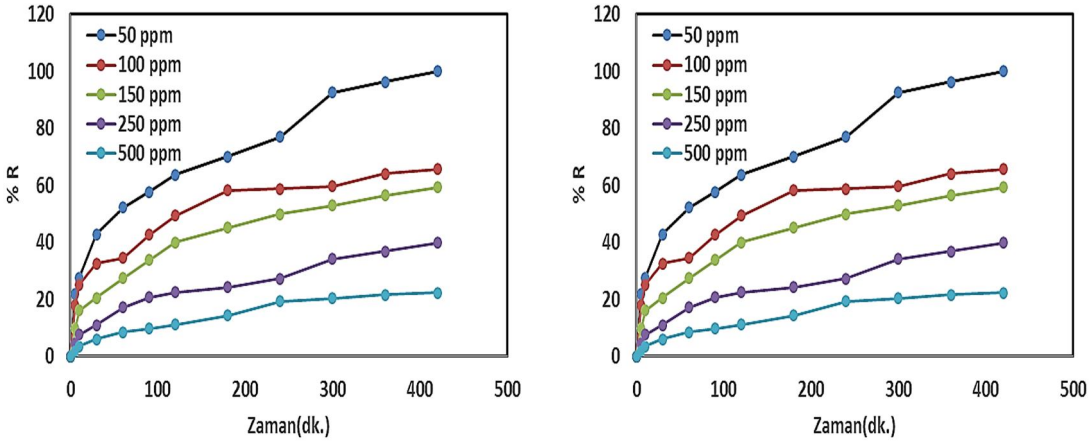
Cr(VI) adsorpsiyonuna çözelti başlangıç pH'ının incelendiği bu kısımda İÇAC38 kodlu aktif karbonun daha etkili oldu belirlenmiştir.

5.2.3.2. Başlangıç derişminin Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi

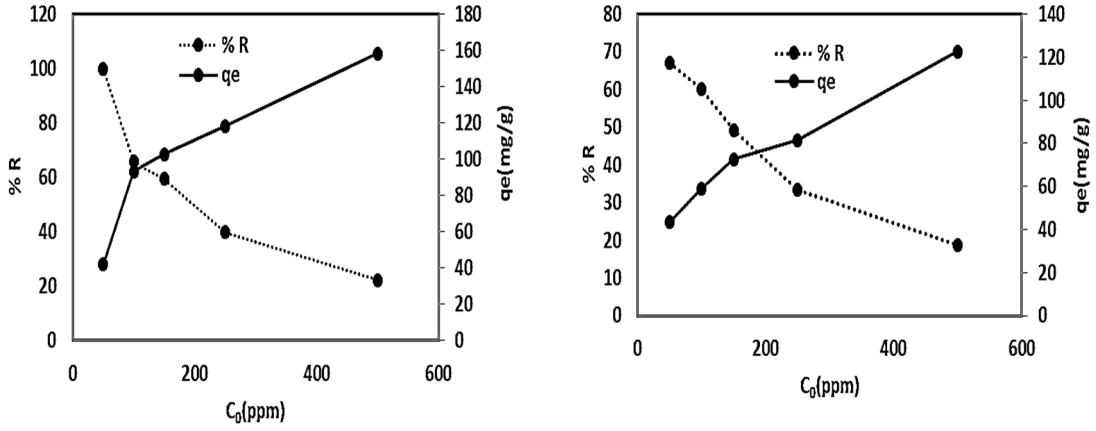
Optimum çözelti başlangıç pH değerlerinin belirlenmesinin ardından farklı başlangıç derişimlerindeki Cr(VI) çözeltileri için adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi çalışmaları çözelti başlangıç derişimi 50, 100, 150, 250 ve 500 mg/L olacak şekilde seçilerek gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar 30 ^oC çözelti ortam sıcaklığı, 100 mL çözelti hacmi, 0.1 g aktif karbon miktarı ve İÇAC38 ve KAÇAC85 kodlu aktif karbonlar için önceden belirlenen çözelti başlangıç pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Seçilen farklı aktif karbonlar için Cr(VI) giderim yüzdesinin zamanla değişimi Şekil

4.65'de ve başlangıç derişimi-adsorpsiyon kapasitesi-giderim yüzdesi (%R) değişimi ise Şekil 4.66'da verildiği gibidir.

Şekil 4.65'den görüldüğü gibi, farklı başlangıç derişimleri için adsorpsiyon zamanı arttıkça uzaklaştırılan Cr(VI) yüzdesi artmaktadır. Örneğin İÇAC38 kodlu aktif karbon kullanıldığında 5. dakikada 50,100, 150, 250 ve 500 mg/L derişimlerine sahip çözeltiler için uzaklaştırma yüzdesi sırasıyla % 21.82, 17.97, 9.79, 4.62 ve 1.72 iken, 150. dakikada uzaklaştırma yüzdesinin % 100, 66, 59.36, 38.87 ve 22.35 olduğu görülmektedir. İÇAC38 kodlu aktif karbon için zaman ile adsorpsiyon giderim yüzdesinin önemli oranda arttığı görülmektedir. Benzer durum KÇAC85 kodlu aktif karbon için de söz konusudur.



Şekil 5.65. Farklı başlangıç derişimlerine sahip Cr(VI) çözeltileri için % giderimin ve zaman ile değişimi a-)İÇAC38, b-)KÇAC85 (T:30 ^{o}C, aktif karbon miktarı:0.1 g)



Şekil 5.66. Cr(VI) adsorpsiyonu için % giderim ve adsorpsiyon kapasitesinin çözelti başlangıç derişimi ile değişimi a-)İÇAC38, b-) KÇAC85(T: 30 ^{o}C, aktif karbon miktarı: 0.1 g)

Şekil 4.65'den adsorpsiyon işleminin ilk aşamasında Cr(VI) % gideriminin yüksek olduğu, ilerleyen zamanla ise yavaşladığı görülmektedir. Bu durumun

adsorpsiyon işleminin başlangıcında adsorbent yüzeyindeki kullanılabilir yüzey alanı ve aktif bölgelerin fazla olmasından kaynakladığı düşünülmektedir (Hameed ve Daud, 2008).

Şekil 4.65 ve Şekil 4.66'dan çözelti derişiminin artması ile Cr(VI) uzaklaştırma yüzdesinin (% R) azaldığı görülmektedir. İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar için çözelti başlangıç derişimi 50 mg/L olduğu durumda uzaklaştırılan Cr(VI) yüzdesi sırasıyla % 100 ve % 67.14 iken, çözelti başlangıç derişimi 500 mg/L olduğunda uzaklaştırılan Cr(VI) yüzdesi sırasıyla % 22.35 ve % 18.6 olduğu görülmektedir. Bu durumun muhtemel sebeplerinin;

- Aktif karbon yüzeyinde adsorpsiyon için kullanılabilir aktif merkezlerinin sayısının sınırlı olması sebebiyle, yüksek başlangıç derişimlerinde aktif bölgelerin hızla dolması (Hameed ve ark., 2008; Sivakumar ve ark., 2014; Hameed ve El-Khaiary, 2008;Omri ve ark., 2012) ,
- Yüksek derişimlerde sıvı faz ile katı faz arasındaki aşırı kütle transfer direncine ihtiyaç duyulması (Karaçetin ve ark., 2014) olduğu düşünülmektedir.

Çözeltideki Cr(VI) başlangıç derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar için çözelti başlangıç derişimi 50 mg/L olduğu durumda adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 41.96 ve 43.86 mg/g iken, çözelti başlangıç derişimi 500 mg/L olduğunda ise adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 158.32 ve 122.6 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu durumun muhtemel sebeplerinin;

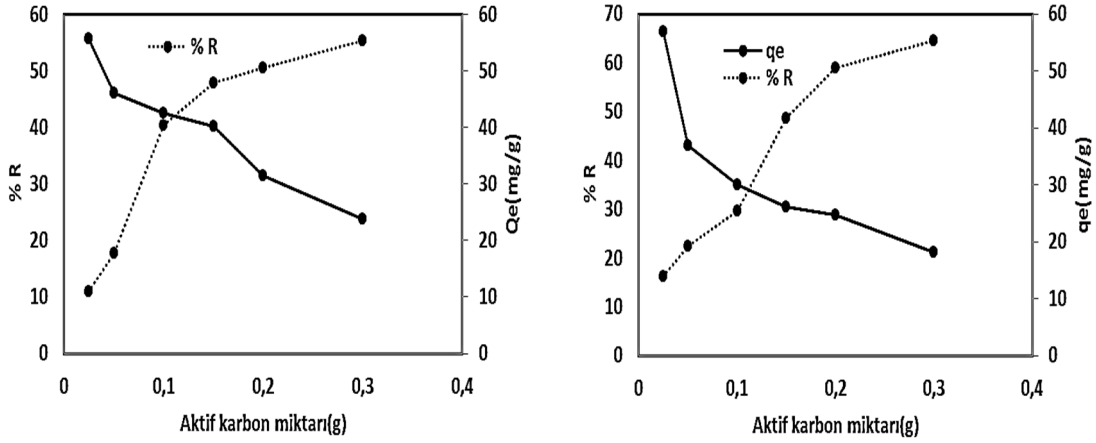
- Artan çözelti derişimi ile birlikte kütle transferi itici gücünün artması (Martín-González ve ark., 2014),
- Yüksek derişimlerde, difüzyon itici gücünün artmasının sonucu Cr(VI) moleküllerinin sıvı fazdan katı faza geçişlerinin hızlanması (Njoku ve ark., 2014; Givianred ve ark., 2011).
- Denge derişiminin bir fonksiyonu olan adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç derişiminin artması ile artması (De ve ark., 2013),
- Adsorbat ile aktif karbon arasındaki etkileşimlerin artması (Shrestha ve ark., 2013) olduğu düşünülmektedir.

Cr(VI) adsorpsiyonunda çözelti başlangıç derişimi parametresinin etkisi incelenirken İÇAC38 kodlu aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi ve Cr(VI) giderme yüzdesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

5.2.3.3. Aktif karbon miktarının Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi

Çalışmanın bu basamağında seçilen aktif karbonların (İÇAC38 ve KAÇAC85) farklı miktarlarda kullanılmalarının Cr(VI) adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar için belirlenen çözelti başlangıç pH'ı, 100 mg/L çözelti başlangıç derişimi, 100 mL çözelti hacmi ve 30 ^{o}C ortam sıcaklığı şartları altında gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan aktif karbon miktarları 0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 ve 0.3 g olarak seçilmiştir. Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi ve giderim yüzdesinin (% R) aktif karbon miktarı ile değişimi Şekil 4.67'de verildiği gibidir.



Şekil 5.67. Aktif karbon miktarı ile Cr(VI) % giderim ve adsorpsiyon kapasitesinin değişimi a-)İÇAC38, b-) KÇAC85 (T: 30 ^{o}C, Cr(VI) derişimi: 100 mg/l)

Şekil 4.67'den aktif karbon miktarının artması ile Cr(VI) giderim yüzdesinin(% R) arttığı görülmektedir. İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonların 0.025 g kullandıkları durumda Cr(VI) giderim yüzdesi sırasıyla % 11 ve % 14 olarak bulunmuştur. Aktif karbon miktarı 0.3 g olması durumunda ise Cr(VI) giderim yüzdesi sırasıyla % 55.24 ve % 55.34 değerlerine yükselmiştir. Bu durumun muhtemel sebeplerinin;

- Aktif karbon miktarının artması ile yüzey alanı ve boş aktif bölgelerin miktarının artması (Nam ve ark., 2014; Üçer ve ark., 2006; Yang ve ark., 2014)
- Artan yüzey alanı sebebiyle adsorpsiyon dengesine ulaşma zamanının kısalması (Üçer ve Ismadji,2011) olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.67'den görüldüğü gibi, aktif karbon miktarının artması ile adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonların 0.025 g miktarı

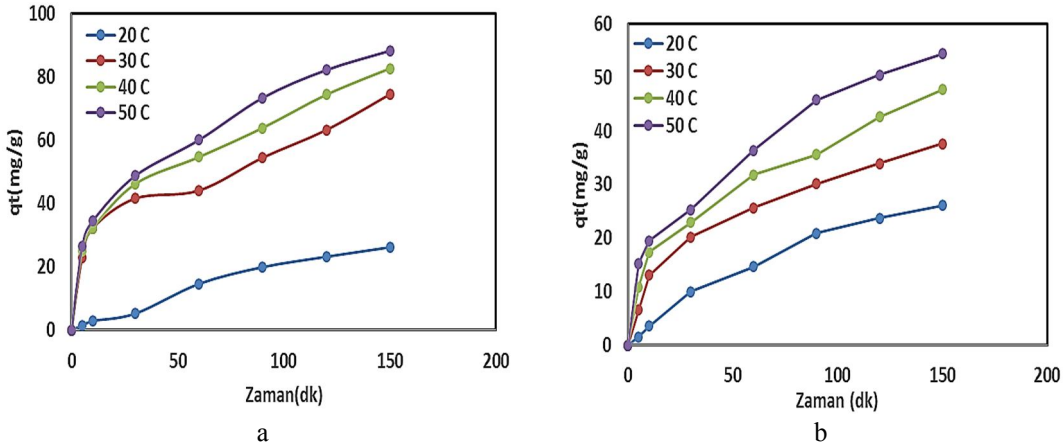
için Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 55.64 ve 66.32 mg/g iken, aktif karbon miktarı 0.3 g olduğunda ise Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 23.76 ve 21.11 mg/g'dır. Bu durumun muhtemel sebeplerinin;

- Artan aktif karbon miktarı ile kullanılabilir aktif bölge sayısının artması ve bu bölgelerin doymadan kalması (Hassan ve ark., 2014),
- Aktif karbon miktarının artması ile Cr(VI) ile aktif karbon yüzeyindeki aktif bölge sayısının artması ve ortamda yeteri kadar Cr(VI) iyonu bulunmaması (Noorimotlagh ve ark., 2014) olduğu düşünülmektedir.

Cr(VI) adsorpsiyonunda aktif karbon miktarının etkisi incelenirken İÇAC38 kodlu aktif karbonun Cr(VI) giderme yüzdesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

5.2.3.4. Çözelti sıcaklığının Cr(VI) adsorpsiyona etkisi

Çalışmanın bu basamağında, İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonların kullanıldığı adsorpsiyon işleminde Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi üzerine sıcaklığın etkisi 20, 30, 40 ve 50 ^{o}C için ayrı ayrı incelenmiştir. Deneysel çalışma İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar için önceden belirlenen çözelti başlangıç pH'ı, 0.1 g aktif karbon miktarı, 100 mg/L çözelti başlangıç derişimi ve 100 mL çözelti hacmi dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Farklı çalışma sıcaklıkları için Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin zaman ile değişimi Şekil 4.68' de verildiği gibidir.



Şekil 5.68.Sıcaklığın Cr(VI) adsorpsiyonu üzerine etkisi a-) İÇAC38 b-)KÇAC85 (aktif karbon miktarı: 0.1 g, çözelti derişimi:100 mg/L)

Şekil 4.68'den görüldüğü gibi, sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar için 20 ^{o}C'de Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla, 26.2 ve 26.08 mg/g iken 50 ^{o}C'de ise sırasıyla 88.83 ve

54.43 mg/g olarak bulunmuştur. Artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin artması, adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermektedir (Pendleton ve Wu, 2003; Liu ve ark., 2012; Doğan ve ark., 2004).

Artan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinin artmasının muhtemel sebeplerinin;

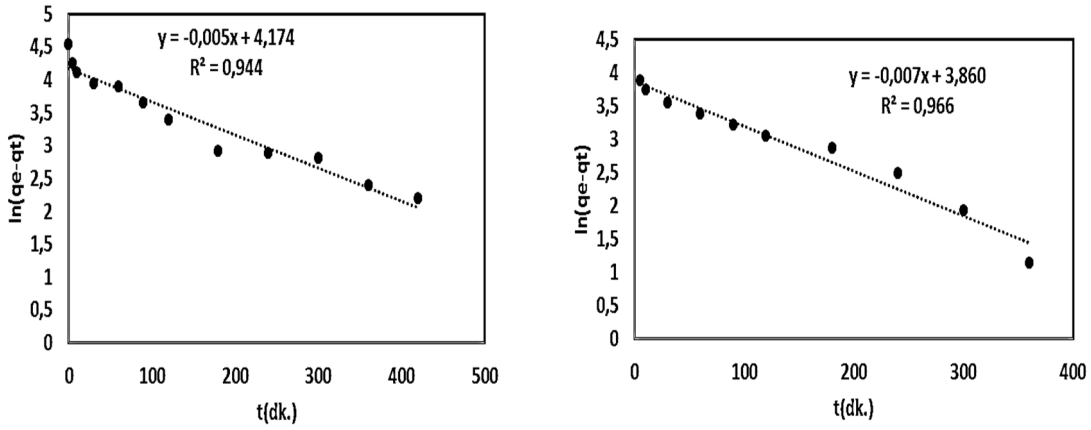
- Artan sıcaklıkla çözelti vizkozitesinin azalmasının bir sonucu olarak, Cr(VI) moleküllerinin hareket serbestisinin artması ile çözelti içerisinden sıvı-katı ara yüzeyine difüzyon hızlarının artması (Liu ve Ark., 2012; Peydayesh ve Rahbar-Kelishami, 2014; Wu ve ark., 2014),
- Katı-sıvı faz ara yüzeyinden katı yüzeyine Cr(VI) moleküllerinin difüzyon hızının artması, katı yüzeye ulaşan Cr(VI) ile aktif merkezler arasındaki etkileşimin artması (Peydayesh ve Rahbar-Kelishami, 2014),
- Artan sıcaklıkla aktif karbon gözeneklerinin şismesi toplam por hacminde kısmı genişlemenin ortaya çıkması, böylece Cr(VI) iyonlarının aktif karbon gözeneklerinin iç kısımlarına daha hızlı difüze olması (Chen ve ark., 2014; Wu ve ark., 2014; Ebrahimian Pirbazari ve ark., 2014),
- Sıcaklığın artması ile birlikte yüzey üzerinde yeni aktif bölgelerin oluşması (Doğan ve ark., 2004) olduğu düşünülmektedir.

Cr(VI) adsorpsiyonunda çözelti ortam sıcaklığı etkisi incelenirken İÇAC38 kodlu aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

5.2.3.5. Cr(VI) adsorpsiyon kinetik modelinin belirlenmesi

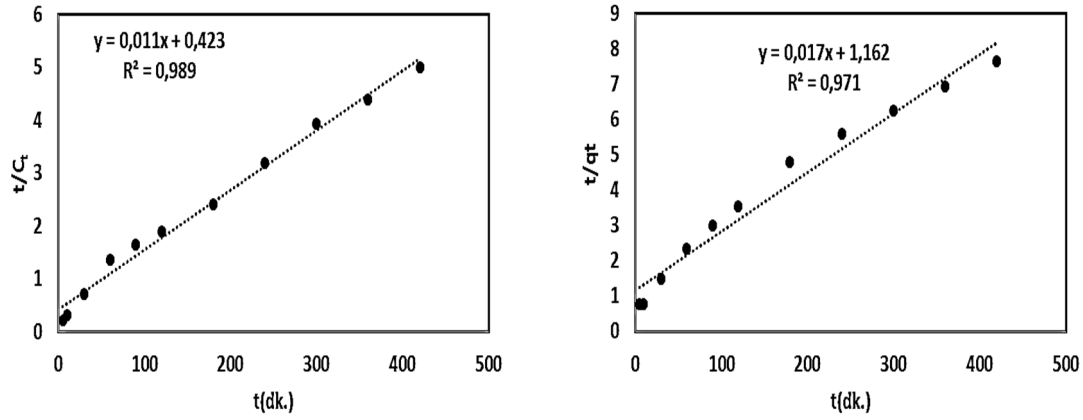
Çalışmanın bu basamağında, İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar kullanılarak 30 ^{o}C'de, 100 mg/L çözelti başlangıç derişimi, 100 mL çözelti hacmi, 0.1 g aktif karbon miktarı ve farklı adsorpsiyon süreleri için (0, 5, 10, 30, 60, 90, 120 ve 150 dk.) deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen veriler kullanılarak, adsorpsiyon işleminin kinetik davranışı belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model, Elovich ve partikül içi difüzyon modeli olmak üzere dört farklı kinetik model kullanılmıştır.

İncelenen modellere ait adsorpsiyon kinetiği grafikleri Şekil 4.69, Şekil 4.70, Şekil 4.71 ve Şekil 4.72'de verildiği gibidir.



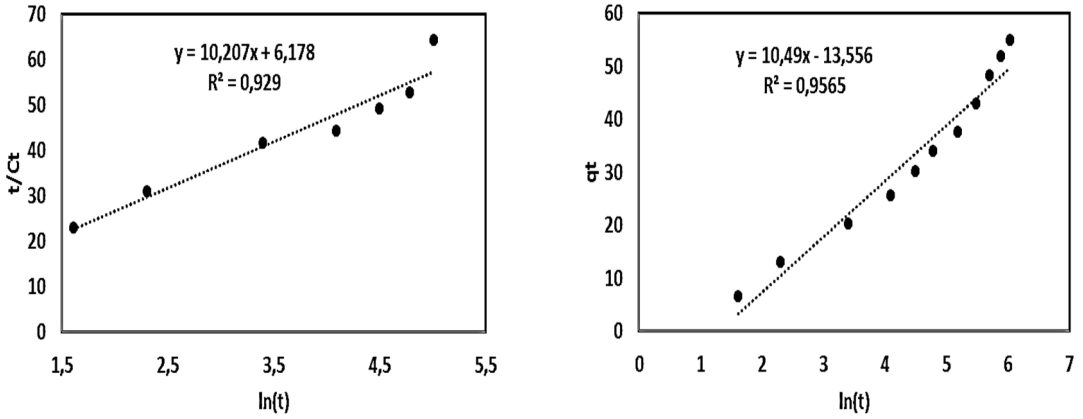
a b

Şekil 5.69.Cr(VI) adsorpsiyonuna ait yalancı birinci dereceden kinetik model a-) İÇAC38 b-) KÇAC85(Cr(VI) derişimi: 100 mg/L, aktif karbon miktarı: 0.1 g, giderim zamanı: 420 dk.)



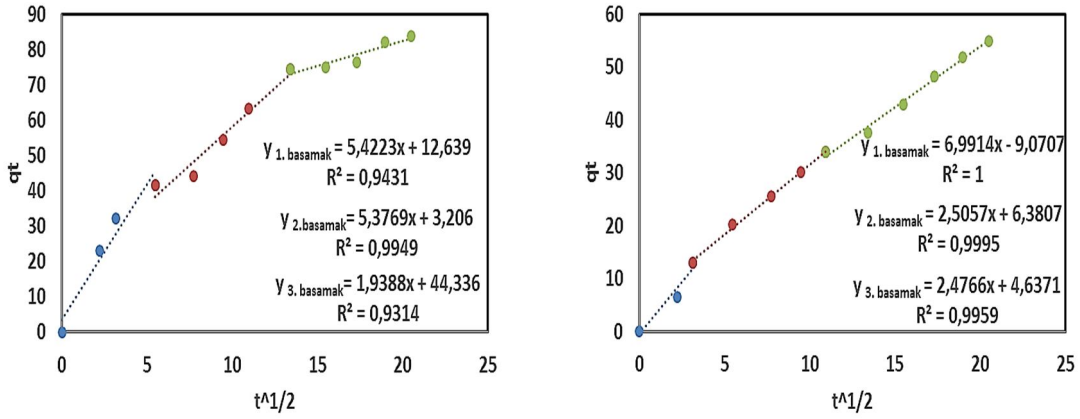
a b

Şekil 5.70. Cr(VI) adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci dereceden kinetik modeli a-) İÇAC38 b-) KÇAC85(Cr(VI) derişimi: 100 mgL, aktif karbon miktarı: 0.1 g, giderim zamanı: 420 dk.)



a b

Şekil 5.71. Cr(VI) adsorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli a-) İÇAC38 b-) KÇAC85 (Cr(VI) derişimi: 100 mg/l, aktif karbon miktarı: 0.1 g, giderim zamanı: 420 dk.)



a b

Şekil 5.72. Cr(VI) adsorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli a-) İÇAC38 b-) KÇAC85 (Cr(VI) derişimi: 100 mg/l, aktif karbon miktarı: 0.1 g, giderim zamanı: 150 dk.)

Şekil 4.69, Şekil 4.70, Şekil 4.71 Şekil 4.72'deki veriler yardımıyla hesaplanan kinetik sabitler Çizelge 4.61'de verildiği gibidir.

Çizelge 5.61.Cr(VI) adsorpsiyonu için kinetik sabitler

Yalancı birinci dereceden kinetik model				
Aktif karbon	k_1 (dk^{-1})	R^2	Δq (%)	
İÇAC38	0.00503	0.944	6.53	
KÇAC85	0.00673	0.965963	3.899	
Yalancı ikinci dereceden kinetik model				
	k_2 ($L.mg^{-1}.dk.^{-1}$)	h	R^2	Δq (%)
İÇAC38	0.0003	2.365	0.989	1.660
KÇAC85	0.00024	0.861	0.971	2.642
Elovich kinetik model				
	α	β	R^2	Δq (%)
İÇAC38	18.697	0.098	0.929	3.144
KÇAC85	2.881	0.0958	0.956	2.667
Partikül içi difüzyon modeli				
	İÇAC38	KÇAC85		
$k_{id,1}$ ($mg.g^{-1}.dk.^{-1/2}$)	5.422	6.991		
$k_{id,2}$ ($mg.g^{-1}.dk.^{-1/2}$)	5.377	2.506		
$k_{id,3}$ ($mg.g^{-1}.dk.^{-1/2}$)	1.939	2.477		
C	21.858	4.929		
R^2	0.956	0.989		
Δq (%)	1.815	0.572		

Çizelge 4.61'den görüldüğü gibi, İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar için adsorpsiyon kinetiğinin regresyon katsayısı daha yüksek ve standart sapması daha

düşük olan yalancı ikinci derece kinetik model ile temsil edilmesinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik model; adsorbat ile aktif karbon arasında elektron paylaşımını veya değişimini içeren kimyasal adsorpsiyon ile kontrol edilen adsorpsiyon işlemleri için kullanılmaktadır (Gueye ve ark., 2014; Njoku ve ark., 2014;Ahmed ve Dhedan, 2012).

Yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait kinetik sabitlerin küçük olması, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu göstermiştir (Maghsoudi ve ark., 2015).

Yalancı ikinci derece kinetik modeli ile hesaplanan sıfırıncı dakikadaki adsorpsiyon kapasitesi (h) İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar için sırasıyla 2.365 ve 0.861 mg/g olarak bulunmuştur.

İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonların kullanıldığı Cr(VI) adsorpsiyonuna ait veriler kullanılarak çizilen partikül içi difüzyon modeli grafiğinden difüzyon işleminin 3 basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Her bir basamağın difüzyon katsayısı belirlenerek difüzyon kontrol eden basamak tespit edilmiştir. Çizelge 4.61'den İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar için difüzyonu kontrol eden basamak ve difizyon katsayısı sırasıyla 3. Basamak (partikül içi difüzyon yavaşlaması) 1.939 ve 3.basamak (partikül içi difüzyon yavaşlaması) 2.477 olduğu belirlenmiştir. İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar için partikül içi difüzyon sabiti C'nin küçük değerde olmaması, aktif karbonun dış adsorpsiyon tabakasının kalın olduğunu göstermektedir,

Cr(VI) adsorpsiyon verilerinin seçilen kinetik modeller kullanılarak değerlendirilmesi sonucu her bir aktif karbon için en uygun kinetik model Çizelge 4.62'de toplu halde verildiği gibidir.

Çizelge 5.62. Cr(VI) adsorpsiyonun da kullanılan aktif karbonlara ait verilerin en iy temsil edildiği kinetik modeller

Aktif karbon	En iyi uyduğu kinetik model
İÇAC38	Yalancı ikinci derece kinetik model
KÇAC85	Partikül içi difüzyon model- Yalancı ikinci derece kinetik model

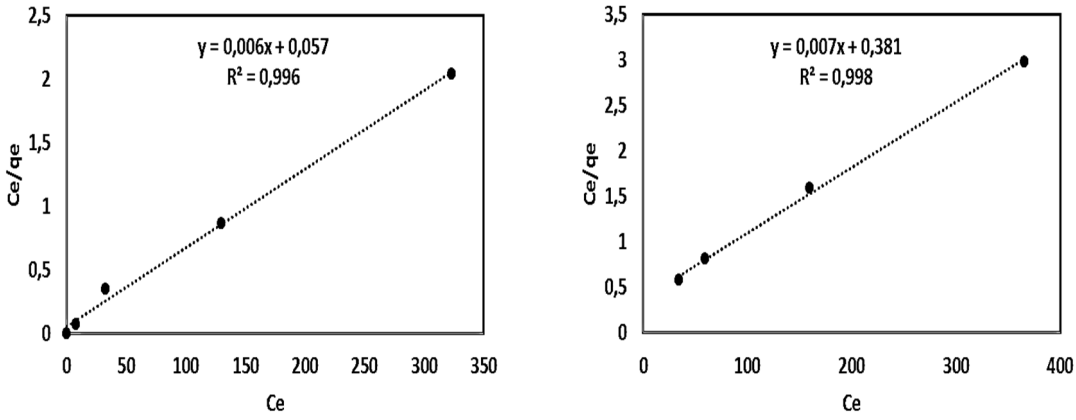
5.2.3.6. Cr(VI) adsorpsiyon izotermlerinin türetilmesi

Çalışmanın bu basamağında, İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar 50,100, 150, 250 ve 500 mg/L olmak üzere farklı başlangıç derişimlerine sahip Cr(VI) çözeltilerinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon denge çalışmaları; her bir aktif karbon için önceden belirlenen çözelti başlangıç pH değeri, 0.1 g aktif karbon miktarı, 100 mL çözelti hacmi ve 30 ^{o}C ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Cr(VI)

adsorpsiyonu için elde edilen denge değerleri Langmiur, BET, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Cr(VI) adsorpsiyonu izoterm grafikleri Şekil 4.73, Şekil 4.74, Şekil 4.75, Şekil 4.76 ve Şekil 4.77'de verildiği gibidir.

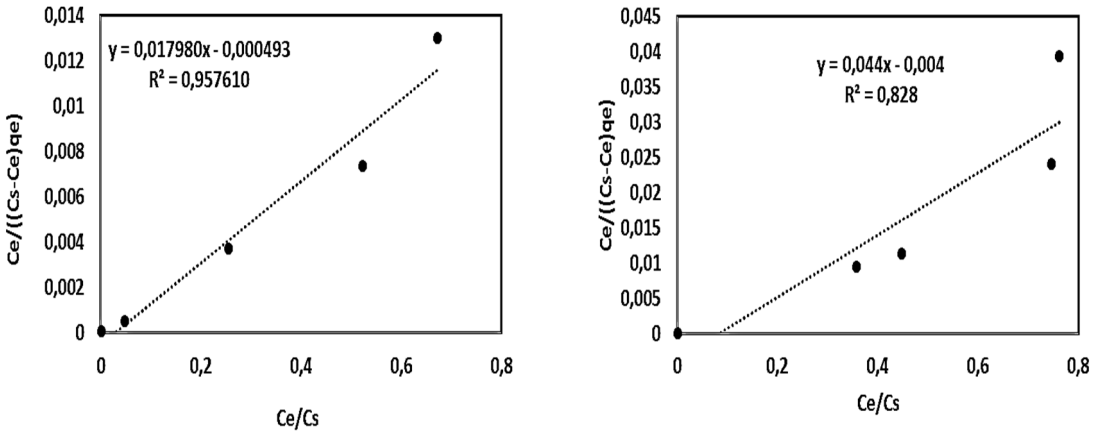
Şekil 4.73, Şekil 4.74, Şekil 4.75, Şekil 4.76 ve Şekil 4.77'de verilen denklemler kullanılarak bulunan Cr(VI) adsorpsiyonu izoterm sabitleri ve izotermlere ait regresyon katsayıları Çizelge 4.63'de verildiği gibidir.

Çizelge 4.63'de verilen regresyon katsayılarından görüldüğü gibi her iki aktif karbon için adsorpsiyon denge verileri en yüksek oranda Langmuir izotermine uymaktadır. Regresyon katsayıları 0.995 gibi yüksek değerdedir ve birbiri ile benzerlik göstermektedir. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermi ile uyumlu olması; aktif karbon yüzeyinin homojen yapıda ve birbirine özdeş aktif bölgelere sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yüzey enerjisinin homojen şekilde dağıldığına ve tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiğine işaret etmektedir (Hameed ve El-Khaiary, 2008; Özkaya, 2006; Liu ve ark., 2010; Ayrancı ve Hoda, 2005). Tek tabakada maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar için sırasıyla 158,730 ve 129,8701 mg/g olarak hesaplanmıştır.



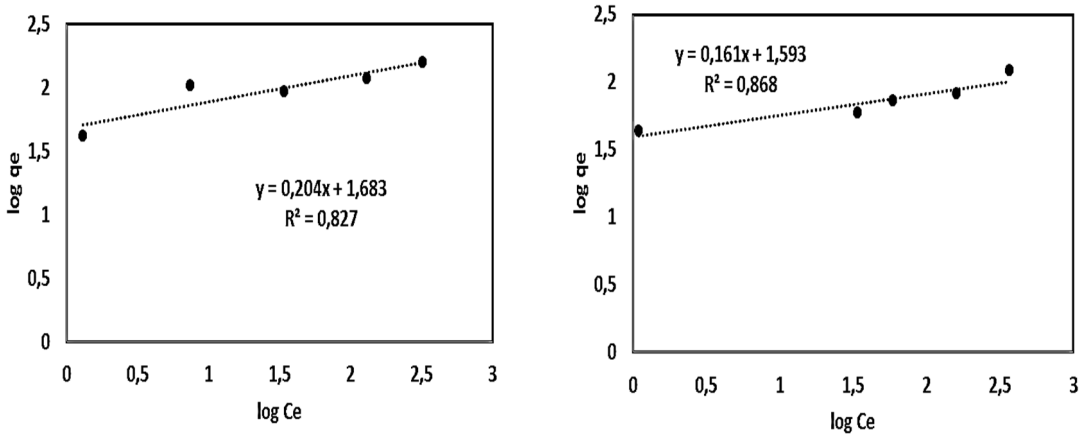
a b

Şekil 5.73. Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmiur adsorpsiyon izotermi a-) İÇAC38 b-) KÇAC85 (T: 30 ^{o}C, akti karbon miktarı: 0,1 g)



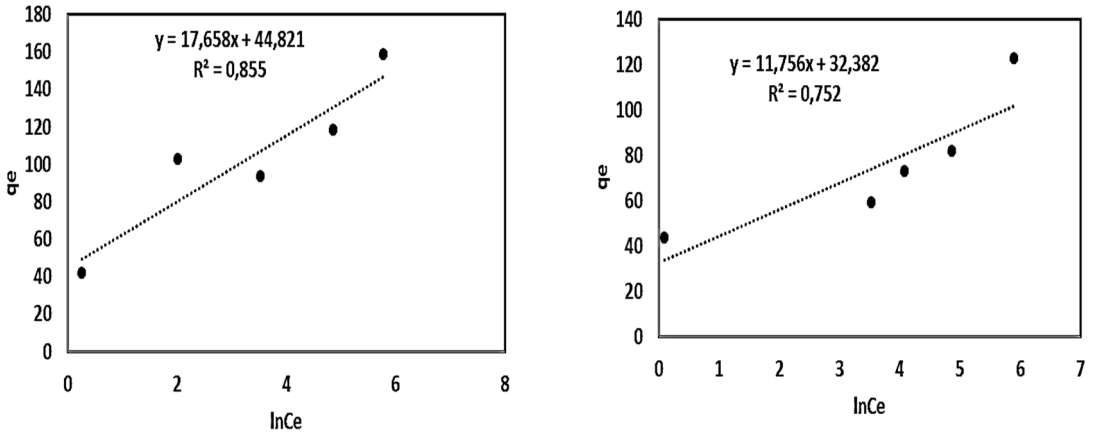
a b

Şekil 5.74. Cr(VI) adsorpsiyonu için BET adsorpsiyon izotermi a-) İÇAC38 b-) KÇAC85 (T:30 ^{o}C, akti karbon miktarı: 0,1 g)



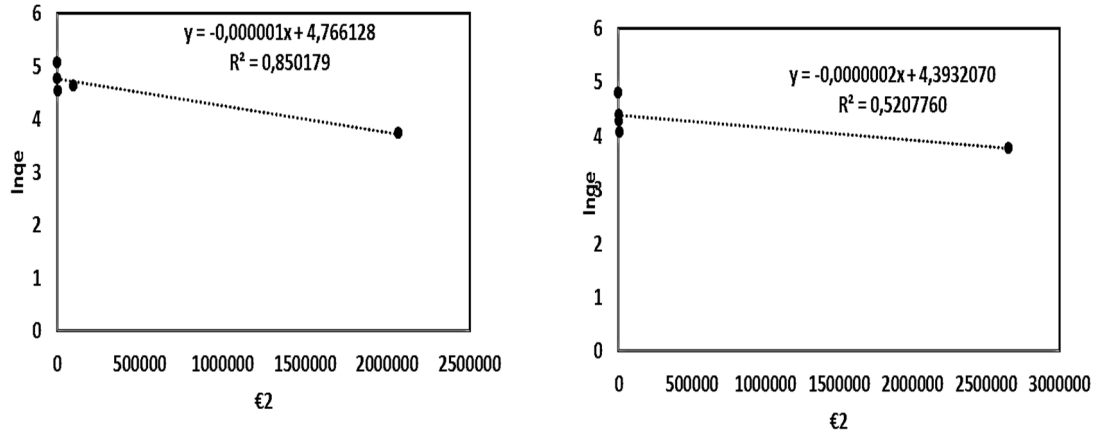
a b

Şekil 5.75. Cr(VI) adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi a-)İÇAC38 b-) KÇAC85 (T: 30 ^{o}C, akti karbon miktarı: 0,1 g)



a b

Şekil 5.76. Cr(VI) adsorpsiyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi a-) İÇAC38 b-) KÇAC85 (T: 30 ^{o}C, aktif karbon miktarı: 0,1 g)



a b

Şekil 5.77. Cr(VI) adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi
a-) İÇAC38 b-) KÇAC85(T: 30 ^{o}C, aktif karbon miktarı: 0,1 g)

Çizelge 5.63.Cr(VI) adsorpsiyon izoterm modellerine ait izoterm sabitleri

Langmuir	**İÇAC38**	**KÇAC85**
q_{max} **(mg/g)**	158.730	129.870
K_L	0.0657	0.0271
R^2	0.996	0.998
Freundlich	**İÇAC38**	**KÇAC85**
K_f **(mg/g)(mg/L)**$^{1/n}$	48.206	39.021
n	4.89	6.112
R^2	0.827	0.868
Temkin	**İÇAC38**	**KÇAC85**
K_t **(L/g)**	12.658	6.258
b (J.mol^{-1}**)**	142.734	214.392
R^2	0.854	0.752
Dubinin-Radushkevich	**İÇAC38**	**KÇAC85**
q_m **(mg/g)**	117.460	80.899
E (kJ.mol^{-1}**)**	1	1.581
R^2	0,850	0,521
BET	**İÇAC38**	**KÇAC85**
B	37.471	13.1778
Q_0	54.133	20.980
R^2	0.958	0.828

Freundlich, Temkin ve BET izoterm modelleri için elde edilen regresyon katsayıları ise Langmuir izotermine kıyasla daha düşük seviyededir.

Cr(VI) adsorpsiyon verileri Dubinin-Radushkevich izotermi ile değerlendirilerek adsorpsiyon enerjisi (E) belirlenmiş olup İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar için sırasıyla 1 ve 1.581 kJ/mol olarak bulunmuştur. Cr(VI) adsorpsiyonunda kullanılan her iki aktif karbon için bulunan adsorpsiyon enerjisi adsorpsiyon işleminin fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğini göstermektedir.

Langmuir adsorpsiyon izoterminin temel karakteristiği olan ayırma faktörü (R_L) Eşitlik 2.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Her iki aktif karbon için farklı başlangıç derişimleri için elde edilen R_L değerleri Çizelge 4.64'de verildiği gibidir.

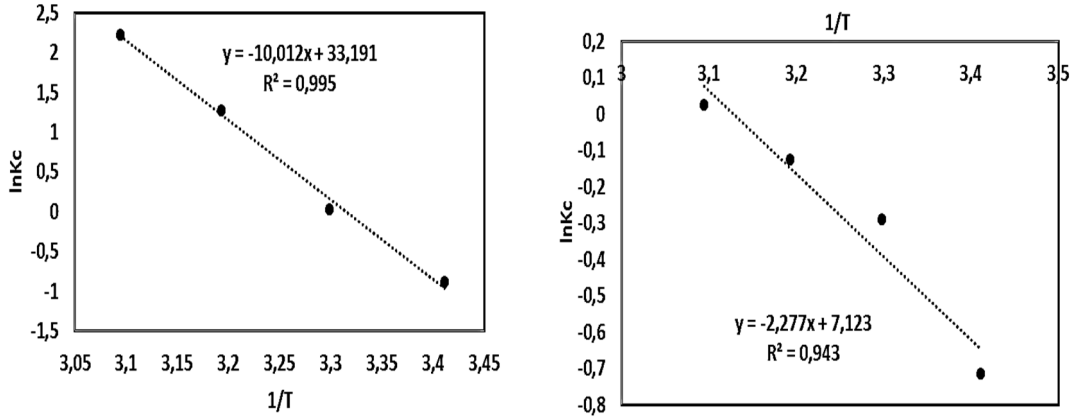
Çizelge 5.64.Cr(VI) adsorpsiyonu için Langmuir ayırma faktörü (R_L)

	Aktif karbon	
Derişim (mg/L)	İÇAC38	KÇAC85
50	0,276	0,450
100	0,108	0,279
150	0,0899	0,218
250	0,0578	0,149
500	0,0307	0,07

R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması, kullanılan aktif karbonun Cr(VI) adsorpsiyon işlemi için uygun olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.64'den görüldüğü gibi, her iki aktif karbon Cr(VI) adsorpsiyonu işleminde kullanılabilir yapıdadır.

5.2.3.7. Cr(VI) adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi

Çalışmanın bu basamağında İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar kullanılarak Cr(VI) adsorpsiyonuna ait termodinamik sabitler belirlenmiştir. Bu amaçla Eşitlik 2.15, 2.16 ve 2.17 kullanılmış ve lnKc -1/T grafiği çizilerek gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.78'de verildiği gibidir.



a b

Şekil 5.78. Cr(VI) adsorpsiyonu için termodinamik sabitlerinin hesaplanması amacıyla çizilen Van't Hoff grafiği a-) İÇAC38 b-) KÇAC85

Elde edilen doğrunun eğiminden Standart Entalpi Değişimi ΔH^o, ve kayım değerinden ise Standart Entropi Değişimi ΔS^o hesaplanmıştır. Bulunan ΔH^o ve ΔS^o değerleri Eşitlik 2.16'da yerine yazılarak farklı sıcaklıklar için Standart Gibbs Serbest

Enerji Değişimi ΔG° hesaplanmıştır. Hesaplanan Standart Gibbs Serbest Enerjileri Çizelge 4.65'de ve Standart Entalpi ve Standart Entropi Değişimleri ise Çizelge 4.66'da verildiği gibidir.

Çizelge 5.65. Cr(VI) adsorpsiyonunu için farklı sıcaklıklarda Gibbs Serbest Enerjisi (ΔGº (kJ.mol-1))

Sıcaklık (K)	İÇAC38	KÇAC85
293	-80.812	-17.336
303	-83.571	-17.928
313	-86.330	-18.52
323	-89.09	-19.112

Çizelge 5.66. Cr(VI) adsorpsiyonunu için Entalpi ve Entropi değerleri

	İÇAC38	KÇAC85
ΔHº (kJ.mol^{-1})	0.0832	0.0189
ΔSº (kJ.K^{-1}.mol^{-1})	0.276	0.0592

Çizelge 4.65'den görüldüğü gibi, her iki aktif karbon için her dört sıcaklık için Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimi (ΔG°) negatif olarak bulunmuştur. Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimin negatif olması seçilen sıcaklıklarda Cr(VI) adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Artan sıcaklık ile Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimin azaldığı görülmektedir. Bu sonuç artan sıcaklık ile birlikte adsorpsiyonun kendiliğinden olma eğiliminin arttığını göstermektedir.

Çizelge 4.66'dan her iki aktif karbon için de Standart Entalpi Değişiminin pozitif olduğu görülmektedir. Bu sonuç Cr(VI) adsorpsiyonun her iki aktif karbon için de endotermik olacak şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Noorimotlagh ve ark., 2014; Ghaedi ve ark., 2013). Adsorpsiyon işleminin endotermik olması artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı anlamına gelmektedir. Bu sonuç, adsorpsiyon kapasitesindeki artış ile uyum içerisindedir.

Çizelge 4.66'dan Standart Entropi Değişiminin pozitif olduğu görülmektedir. Bu sonuç, adsorpsiyon işlemi boyunca katı-çözelti ara yüzeyinde düzenliliğinin arttığını göstermektedir (Daoud ve ark., 2010).

5.2.3.8. Cr(VI) adsorpsiyonunun YYY ile modellenmesi

İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak yürütülen Cr(VI) adsorpsiyon işleminin Yüzey Yanıt Yöntemi ile sayısal

modellenmesi gerçekleştirilmiştir. Sayısal modelleme Dizayn Expert paket programı ile tasarlanmıştır. İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak Cr(VI) adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen adsorpsiyon kapasitesi sonuçları Çizelge 4.67'de verildiği gibidir.

Çizelge 5.67. Cr(VI) için Design Expert programı yardımıyla tasarlanan deneysel çalışmalar ve farklı aktif karbonlar için elde edilen sonuçlar

Deney No	A	B	C	qe				
				İÇAC38	İÇAC75	İFAC84	KÇAC85	KFAC88
1	105	50	50	31	28	35	33	35
2	150	50	275	218	201	63	45	52
3	105	35	275	101	87	27	57	47
4	150	35	50	29	32	29	33	31
5	105	20	50	23	15	11	22	15
6	60	35	50	12	19	21	33	18
7	60	50	275	68	65	29	29	53
8	105	35	275	102	84	26	58	47
9	150	35	500	186	139	67	87	117
10	105	35	275	104	85	27	58	48
11	105	20	500	90	66	37	64	22
12	105	50	500	173	102	176	146	175
13	60	20	275	90	62	18	37	17
14	60	35	500	160	146	111	107	99
15	150	20	275	100	74	29	72	35

Çizelge 4.67'de sonuçları verilen her bir deney en az iki kez gerçekleştirilmiş olup sonuçların ortalamaları alınarak kullanılmıştır. Sonuçların Design Expert programı içerisinde yer alan Yüzey Yanıt Yöntemi (Box-Behnken modelleri) kullanılarak modellenmesinin uygunluğu regresyon katsayıları (R^2) ile değerlendirilmiştir. Elde edilen regresyon katsayıları Çizelge 4.68'de verildiği gibidir.

Çizelge 5.68. Cr(VI) adsorpsiyonu için önerilen modellerin uygunluğunun test edilmesi amacıyla verilen regresyon katsayıları

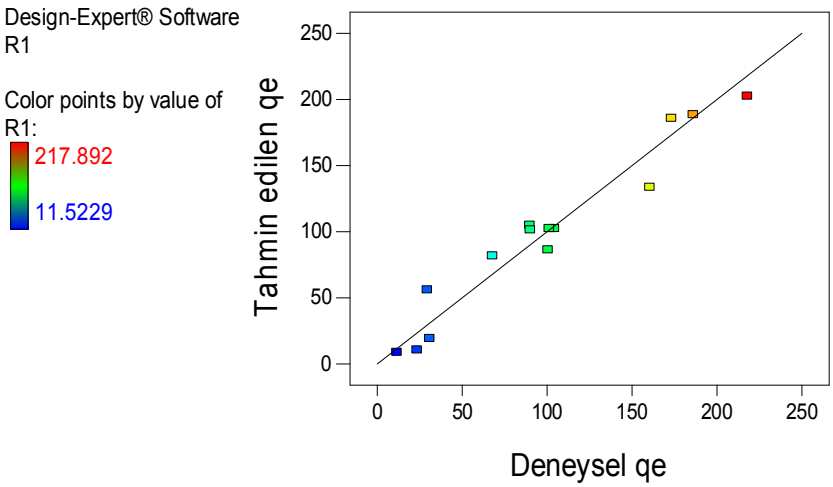
	R^2(İÇAC38)	R^2(İÇAC75)	R^2(İFAC84)	R^2(KÇAC85)	R^2(KFAC88)
Doğrusal	0.713	0.525	0.504	0.574	0.610
İki Faktörlü Etkileşim	0.807	0.54	0.589	0.575	0.756
Kuadratik	0.853	0.631	0.707	0.588	0.805
Kübik	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999

Kübik model haricinde, seçilen tüm aktif karbonlar için, en yüksek R^2 değeri kuadratik modele aittir. Cr(VI) adsorpsiyonu için seçilen aktif karbonlar arasında en yüksek regresyon katsayısı 0.853 değeri ile İÇAC38 kodlu aktif karbona aittir.

En yüksek R^2 değerine sahip İÇAC38 kodlu aktif karbon kullanılarak Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi qe'nin, zaman, sıcaklık ve başlangıç derişimi parametrelerinin tekli ve çoklu etkileri altındaki değişimini ifade eden model denklemi kuadratik model yardımıyla çıkartılmış olup Eşitlik 4.11 'de verildiği gibidir.

$$q_e = 215.19644 - 3.05351A - 5.25664B + 0.3154C + 0.051633AB + 1.8891x10^{-4}AC + 5.610310^{-3}BC + 8.3899x10^{-3}A^2 - 0.002247B^2 - 4.4685x10^{-4}C^2 \quad 4.11$$

Eşitlikte, zaman: A, sıcaklık: B, başlangıç derişimi: C ile verilmektedir. Eşitlik 4.11 kullanılarak tahmin edilen Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi ile deney sonucu bulunan adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişki Şekil 4.79'da verildiği gibidir.



Şekil 5.79.Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi için deney sonuçları ve model sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 4.79'dan kuadratik model ile tahmin edilen sonuçlarının gerçek deney sonuçlarına yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuç, İÇAC38 kodlu aktif karbon ile Cr(VI) adsorpsiyonu işlemi için Eşitlik 4.11'de verilen model denklemin güvenle kullanılabileceğini göstermektedir.

Seçilen her bir parametrenin tek başına veya birlikte Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesine etkilerini belirlemek için kuadratik model içerisinde ANOVA çizelgesi oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.69 'da verildiği gibidir.

Çizelge 4.69'dan görüldüğü gibi F değeri en yüksek olan değişken, başlangıç derişimi değişkenidir. Zaman ve sıcaklık F değerleri de dikkate alınacak büyüklüktedir. ANOVA tablosuna göre en etkin parametre başlangıç derişimi olup ve başlangıç derişimi değişkenin değişmesi adsorpsiyon kapasitesinin önemli oranda değişmesine yol

açmaktadır. Çizelge 4.69'da verilen F değerine göre seçilen parametrelerin ikili etkileşimlerinin tekli parametreler kadar etkin olmadığı görülmektedir.

Çizelge 5.69. Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesi için ANOVA tablosu- kuadratik model

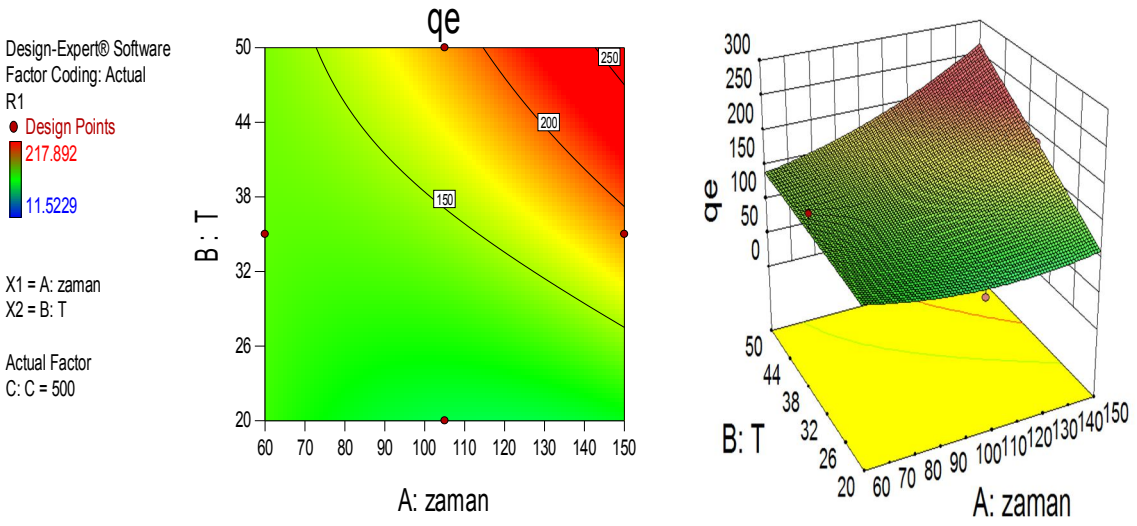
Kaynak	Kareler Toplamı	S.S	Karelerin Ortalaması	F Değeri	p > F
Model	52130.94	9	5792.33	10.02	0.0103
A-zaman	5216.96	1	5216.96	9.02	0.0300
B-T	4326.33	1	4326.33	7.48	0.0410
C-C	33087.62	1	33087.62	57.21	0.0006
AB	4858.73	1	4858.73	8.40	0.0338
AC	14.63	1	14.63	0.025	0.8798
BC	1434.09	1	1434.09	2.48	0.1761
A^2	1065.77	1	1065.77	1.84	0.2327
B^2	0.94	1	0.94	1.633E-003	0.9693
C^2	1889.56	1	1889.56	3.27	0.1305
Residual	2891.55	5	578.31		
Lack of Fit	2886.62	3	962.21	390.54	0.0026
Pure Error	4.93	2	2.46		
toplam	55022.48	14			

Parametrelerin tekli etkilerine ait 3 boyutlu-kontur grafikleri Şekil 4.80'de verildiği gibidir.

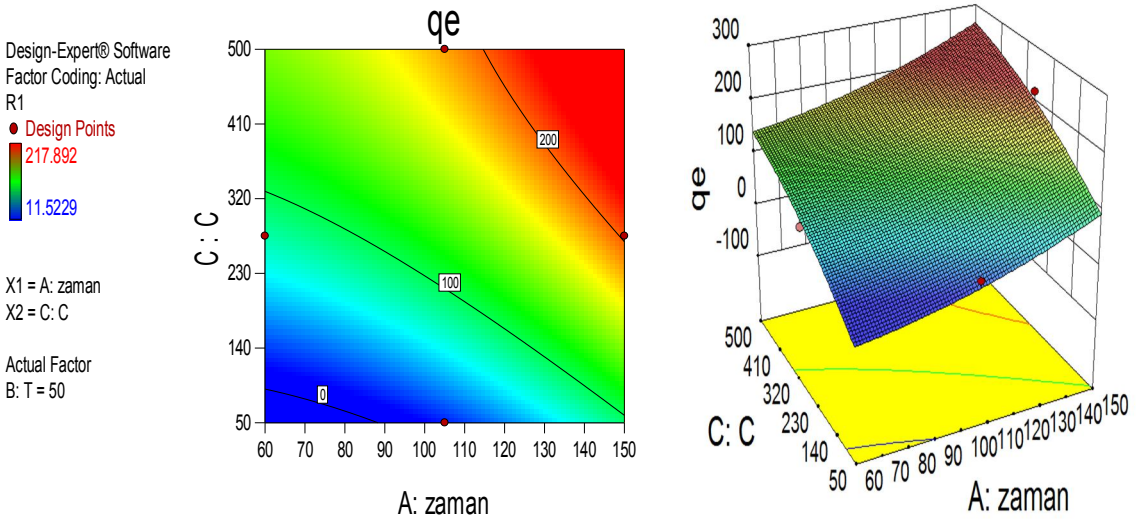
Şekil 4.80(a)'dan sabit başlangıç derişimi için artan zaman ve sıcaklık ile birlikte Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinde çok değişiklik olmadığı görülmektedir. Bu sonuç ANOVA tablosunda verilen başlangıç derişiminin F değeri ile ilişkili olmaktadır. Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesini etkileyen parametre olan başlangıç derişiminin sabit olduğu durumda, artan sıcaklık ve adsorpsiyon zamanının adsorpsiyon kapasitesi üzerine belirgin bir etkisi bulunmamaktadır.

Şekil 4.80(b)'den görüldüğü gibi, sıcaklık sabit kaldığında artan zaman ve başlangıç derişimi ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Benzer şekilde sıcaklık sabit kaldığında artan zaman-başlangıç derişimi ikilisi ile adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır.

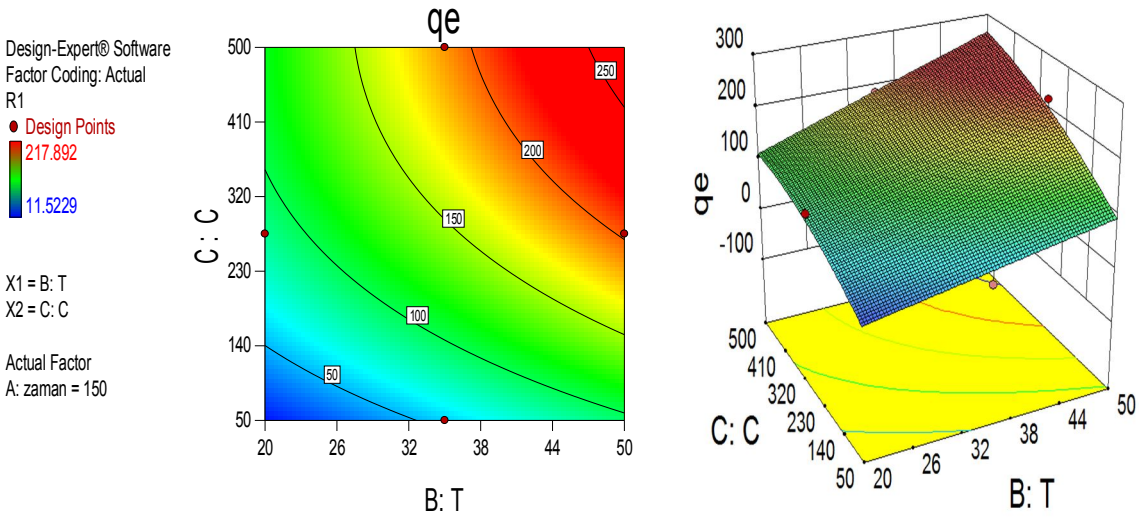
Şekil 4.80(c)'den görüldüğü gibi, sabit adsorpsiyon süresi için artan sıcaklık ve başlangıç derişimi ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Benzer şekilde sabit adsorpsiyon zamanı için artan sıcaklık-başlangıç derişimi ikilisi ile adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı görülmektedir.



a) zaman-sıcaklık



b) zaman-başlangıç derişimi



c) sıcaklık-başlangıç derişimi

Şekil 5.80. Seçilen parametrelerin İÇAC38 aktif karbonun Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesine tekli etkisi

Modelin doğruluğunu ve adsorpsiyon işleminde doğrudan kullanılabilirliğini görmek için, deneysel çalışma şartları model denklemde yerine yazılmıştır. Deneysel olarak ve model denklemden elde edilen qe değerlerinin değişimi Çizelge 4.70'de verildiği gibidir.

Çizelge 5.70. Cr(VI) deneysel sonuçlarla model eşitliğinden alınan sonuçların kıyaslaması

Deney No	A:Zaman (dk.)	B:Sıcaklık (^oC)	C:Derişim (ppm)	qe(gerçek değer)	qe(tahmin edilen)
1	105	50	50	30,82	19,36
2	150	50	275	217,89	202,37
3	105	35	275	101,18	102,25
4	150	35	50	29,45	56,16
5	105	20	50	23,40	10,72
6	60	35	50	11.52	8,91
7	60	50	275	67,79	81.59
8	105	35	275	102,05	102,25
9	150	35	500	186,02	187,83
10	105	35	275	104,23	102,25
11	105	20	500	90,04	100,70
12	105	50	500	173,19	185,07
13	60	20	275	89,76	104,79
14	60	35	500	160,44	132,93
15	150	20	275	100,45	86,17

Çizelge 4.70'den görüldüğü gibi deneysel olarak elde edilen qe değeri ile regresyon eşitliğinde elde edilen qe değerleri birbirine yakın değerdedir. Bu sonuç model denklemin doğrudan kullanılabilir yapıda olduğunu göstermektedir.

Cr(VI)'nın İÇAC38 kodlu aktif karbon ile adsorpsiyonu Design Expert programı ile optimize edilmiştir. Optimum adsorpsiyon kapasitesi ve parametre değerleri Çizelge 4.71'de verildiği gibidir. Optimum değerlerin sadece ilk 20 tanesi ve şartları verilmiştir.

Çizelge 5.71. İÇAC38 aktif karbonu ile Cr(VI) adsorpsiyon kapasiteni sağlamak için YYY ile belirlenen en uygun şartlar

Çözüm No	zaman	Sıcaklık	Başlangıç derişimi	qe
1	150	50	500	265.153
2	150	50	498.391	264.867
3	150	49.859	499.999	264.439
4	150	50	494.705	264.201
5	149.990	50	491.327	263.559
6	149.090	50	500.000	263.212
7	150	50	487.156	262.801
8	149.999	50	484.831	262.358
9	150	49.415	500	262.189
10	148.390	50.000	499.998	261.730
11	150	49.164	499.999	260.916
12	150	49.017	500.000	260.170
13	150	50.000	469.096	259.244
14	150	48.827	499.999	259.206
15	150	48.685	500	258.485
16	146.626	50	500	258.029
17	150	50	462.847	257.946
18	150	48.572	499.999	257.912
19	150	50	460.946	257.543
20	145.942	50	500	256.609

Çizelge 4.71'den görüleceği gibi optimum şartlarda Cr(VI)'nın İÇAC38 kodlu aktif karbon ile adsorpsiyonuna ait maksimum adsorpsiyon kapasitesi; adsorpsiyon süresi 150 dakika, işlem sıcaklığı 50 ^{o}C ve çözelti başlangıç derişimi 500 ppm şartları için 265.153 mg/g olarak bulunmuştur.

5.2.4. Pb(II) adsorpsiyonu

Farklı aktifkleştiriciler kullanılarak hazırlanan aktif karbonlardan yüksek yüzey alanına sahip olan İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar seçilerek Pb(II) adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Pb(II) adsorpsiyon çalışmalarında çözelti başlangıç pH'ı, ağır metal başlangıç derişimi, aktif karbon miktarı ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir.

5.2.4.1. Çözelti pH'ının Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi

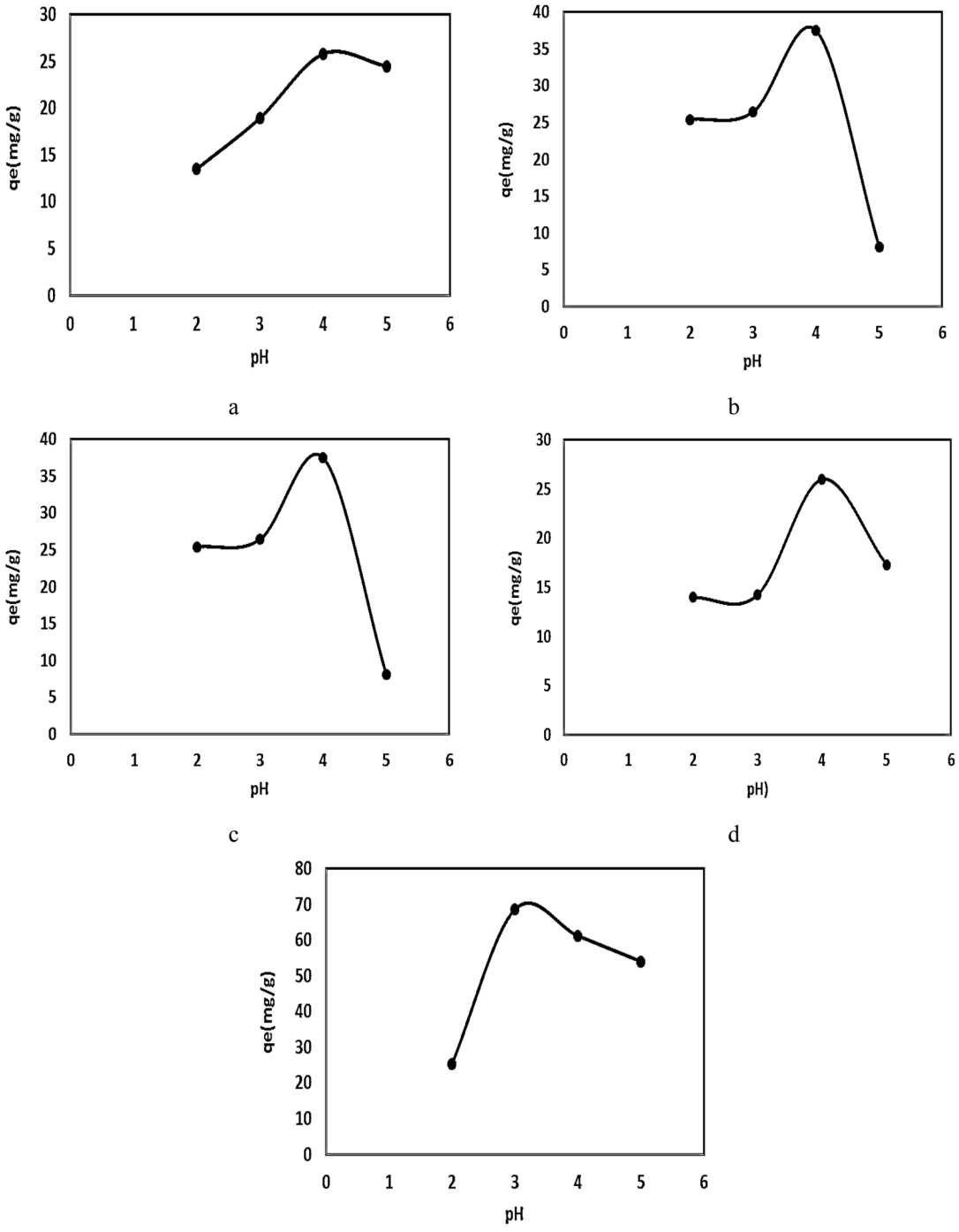
Çözelti başlangıç pH'ı ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında önemli bir parametre olup adsorpsiyon işlemi üzerine belirgin bir etkisi vardır (Gupta ve ark., 2004; El-Hendawy ve ark., 2001).

İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak sulu çözeltilerden Pb(II) giderimi ile ilgili olarak yapılan deneysel çalışmalara, çözeltinin farklı başlangıç pH'larının etkisinin incelenmesi ile başlanılmıştır. Deneysel çalışmalar sabit 30 ^{o}C çözelti oratmı sıcaklığı, 100 mg/L Pb(II) başlangıç derişimi, 100 mL çözelti hacmi ve 0.1 g aktif karbon miktarı dikkate alınarak, 2-5 aralığında değişen çözelti başlangıç pH değerleri için, çalkalamalı su banyosunda yürütülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesinin çözeltinin başlangıç pH'ları ile değişimi Şekil 4.81'de verildiği gibidir.

Şekil 4.81'den İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar kullanılarak yapılan çalışmada çözelti başlangıç pH'ının 2'den 4'e yükselmesi ile adsorpsiyon kapasitesinin yükseldiği ve çözelti başlangıç pH'ının 4'ten 5'e yükseltilmesi ile adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Çözelti başlangıç pH'ının 4 olduğu durumda maksimum adsorpsiyon kapasitesi İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar için sırasıyla 25.8, 37.5, 22.5 ve 26.6 mg/g olarak tespit edilmiştir. Pb(II) adsorpsiyonuna etki eden diğer parametrelerin belirlenmesi sırasında çözelti başlangıç pH'ının 4 alınmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Şekil 4.81'den elde edilen diğer bir sonuç, KFAC88 kodlu aktif karbon kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmasında çözelti başlangıç pH'ının 2'den 3'e yükseltilmesi ile Pb(II) adsorpsiyon kapasitesinin yükseldiği ve çözelti başlangıç pH'ının 3'ten 5'e yükseltilmesi ile Pb(II) adsorpsiyon kapasitesinin azaldığıdır. Çözelti

başlangıç pH'ı 3 olduğu durumda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 68.67 mg/g olarak belirlenmiştir. KFAC88 kodlu aktif karbon kullanılarak Pb(II) adsorpsiyonu ile ilgili diğer parametrelerin incelenmesinde çözeltinin başlangıç pH'ının 3 olarak alınmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.81. Pb(II) adsorpsiyon kapasitesinin çözelti başlangıç pH'ı ile değişimi
a-)İÇAC38, b-) İÇAC75, c-) İFAC 84, d-) KÇAC85, e-)KFAC88
(T: 30^{o}C, derişimi: 100 mg/L, çözelti hacmi:100 mL ve aktif karbon miktarı:0.1 g)

Şekil 4.81'den pH<3 için adsorpsiyon kapasitesinin düşük olduğu görülmektedir. Bunun muhtemel sebeplerinin;

- Aktif karbon yüzeyinin protonlanması (El-Hendawy ve ark., 2001; Li ve ark., 2010),
- Çözelti ortamında bulunan H^+ iyonlarının aktif karbonun aktif bölgelerine bağlanmak için Pb^{+2} iyonu ile yarışması (El-Hendawy ve ark., 2001; Mouni ve ark., 2011),
- H^+ iyonlarının adsorbentin yüzeyindeki anyonik fonksiyonel gruplar ile reaksiyona girmesi (El-Hendawy ve ark., 2001; Mouni ve ark., 2011; Li ve ark., 2010) olduğu düşünülmektedir.

Artan pH değeri ile Pb(II) adsorpsiyon kapasitesinin artmasının muhtemel sebeplerinin;

- Aktif karbon yüzeyindeki negatif grupların artması (Mouni ve ark., 2011),
- Artan pH ile birlikte aktif karbonun aktif bölgelerine bağlanmak için Pb^{+2} ile yarışacak H^+ iyonlarının azalması (Hamza ve ark., 2013),
- Aktif karbon yüzey yükünün pozitifliğinin azalması ve bunun sonucunda katyonik metal ile aktif karbon arasındaki elektrostatik itici güçün azalması (Anirudhan ve Sreekumari, 2011) olduğu düşünülmektedir.

Çözelti başlangıç pH'ının 5'den büyük değerleri için çalışılmamasının sebebi çözeltideki kurşun iyonlarının hidroksil şeklinde çökmesidir (Tan ve Teo, 1987). Kurşun iyonlarının pH'a bağlı olarak çözelti ortamında bulunma çeşitleri ve yüzdeleri Şekil 4.82'de verildiği gibidir.

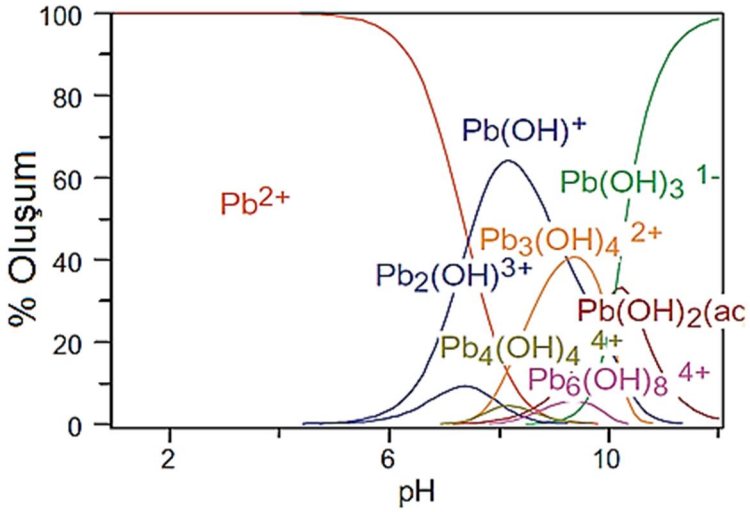
Şekil 4.82'den görüleceği gibi, pH=6 ve üzerindeki değerler için kurşun iyonları hidroksil şeklinde çökmektedir. Bu çalışmada da pH 6 civarında çökme gerçekleşmiştir. Bu sonuç, $Pb_2(OH)_3^+$ şeklinde çökmenin meydana geldiğini göstermektedir.

Adsorbent yüzeyinde bulunan H^+ iyonlarının Pb^{+2} ile yer değiştirme reaksiyonları aşağıda verildiği gibidir.

$$RC\text{-}COOH + Pb^{2+} + H_2O \longleftrightarrow RC\text{-}COOPb^+ + H_3O^+ \quad (4.12)$$

$$(RC\text{-}COOH)_2 + Pb^{2+} + H_2O \longleftrightarrow (RC\text{-}COO)_2Pb^+ + H_3O^+ \quad (4.13)$$

$$RC\text{-}OH + Pb^{2+} + H_2O \longleftrightarrow RC\text{-}OPb^+ + H_3O^+ \quad (4.14)$$



Şekil 5.82. Farklı pH değerlerinde çözelti ortamında bulunan Pb(II) türleri (Mouni ve ark., 2011)

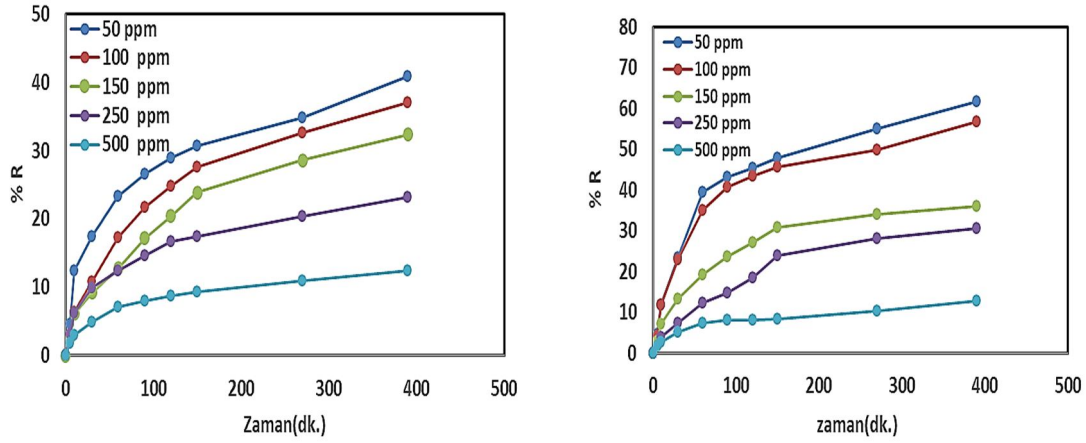
Pb(II) adsorpsiyonu üzerine çözelti pH'ının etkisinin incelendiği deneysel çalışmalar sonucu en yüksek adsorpsiyon kapasitesi İÇAC75 ve KFAC 88 kodlu aktif karbonlar için elde edilmiştir. Çalışmanın sonraki kısımlarına bu aktif karbonlar kullanılarak devam edilmiştir..

5.2.4.2. Başlangıç derişiminin Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi

Optimum çözelti başlangıç pH değerlerinin belirlenmesinin ardından farklı başlangıç derişimlerindeki Pb(II) adsorpsiyon kapasitesinin belirlemesine yönelik çalışmalar başlangıç derişimi 50, 100, 150, 250 ve 500 mg/L olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar 30^{o}C çözelti ortam sıcaklığı, 100 mL çözelti hacmi, 0.1 g aktif karbon miktarı ve İÇAC75 ve KFAC88 aktif karbonları için önceden belirlenen çözelti başlangıç pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Seçilen farklı aktif karbonlar için Pb(II) giderim yüzdesinin zaman değişimi Şekil 4.83'de ve başlangıç derişimi-adsorpsiyon kapasitesi-giderim yüzdesi (%R) değişimi ise Şekil 4.84'de verildiği gibidir.

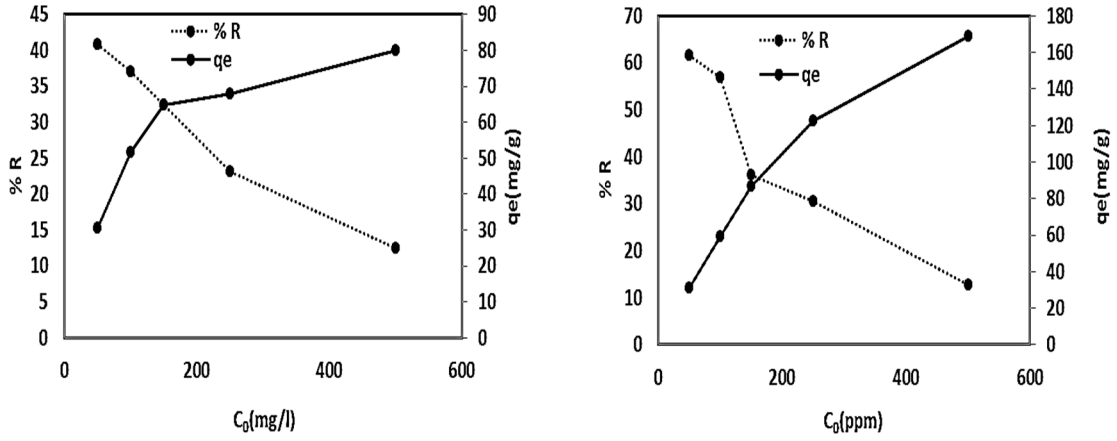
Şekil 4.83'den görüldüğü gibi, seçilen her iki aktif karbon için farklı başlangıç derişimleri için zaman arttıkça uzaklaştırılan Pb(II) yüzdesi de artmaktadır. Örneğin İÇAC75 koldu aktif karbon kullanıldığında 5. dakikada 50, 100, 150, 250 ve 500 mg/L derişimlerinin uzaklaştırma yüzdesi sırasıyla % 4.58, 3, 2.55, 3 ve 1.75 iken, 150. dakikada uzaklaştırma yüzdesi sırasıyla % 40.82, 37, 32, 23 ve 12.44 olduğu görülmektedir. İÇAC75 kodlu aktif karbon kullanıldığında artan zaman ile adsorpsiyon

giderim yüzdesinin önemli oranda arttığı görülmektedir. Benzer durum KFAC88 kodlu aktif karbon için de söz konsudur.



a b

Şekil 5.83. Farklı başlangıç derişimlerine sahip Pb(II) çözeltileri için % giderimin ve zaman ile değişimi (T: 30 ^{o}C, aktif karbon miktarı: 0.1 g) a-)İÇAC75, b-)KFAC88



a b

Şekil 5.84. Pb(II) adsorpsiyonu için % giderim ve adsorpsiyon kapasitesinin çözelti başlangıç derişimi ile değişimi a-)İÇAC75, b-) KFAC88(T: 30 ^{o}C, aktif karbon miktarı: 0.1 g)

Şekil 4.83'den, adsorpsiyon işleminin ilk aşamasında Pb(II) gideriminin yüksek olduğu, ilerleyen zamanla yavaşladığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel sebebi adsorpsiyon işleminin başlangıcında yüzey üzerindeki aktif bölgelerin boş olması ve zamanla bu bölgelerin dolmasıdır (Karaçetin ve ark., 2014).

Şekil 4.83 ve Şekil 4.84'den görüldüğü gibi, çözelti derişiminin artması ile uzaklaştırılan Pb(II) yüzdesi (% R) azalmaktadır. İÇAC75 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için çözelti başlangıç derişimi 50 mg/L olduğu durumda, uzaklaştırılan Pb(II) giderim yüzdesi sırasıyla % 40.82 ve 61.68 iken çözelti başlangıç derişimi 500 mg/L olduğunda ise Pb(II) giderim %'sinin sırasıyla % 12.48 ve 12.72 olduğu görülmektedir. Bu durumun muhtemel sebeplerinin;

- Aktif karbon yüzeyindeki bağlanma bölgelerin sınırlı olması (Shrestha ve ark., 2013; Hameed ve El-Khaiary, 2008),
- Derişimin artması ile adsorbat moleküllerin arasındaki rekabetin artması (Karaçetin ve ark., 2014),
- Yüksek derişimlerde sıvı faz ile katı faz arasında aşırı kütle transfer direncine ihtiyaç duyulması (Karaçetin ve ark., 2014),
- Yüksek derişimlerde, aktif karbon yüzeyindeki bağ yapacak fonksiyonel grupların hızlı bir şekilde bağ yapmaları ve doygunluğa ulaşması (Omri ve ark., 2012) olduğu düşünülmektedir.

Çözeltideki Pb(II) başlangıç derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. İÇAC75 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için çözelti başlangıç derişimi 50 mg/L olduğu durumda adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 30.47 ve 31.22 mg/g iken, çözelti başlangıç derişimi 500 mg/L olduğunda ise adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 80.1 ve 169.11 mg/g'dır. Bu durumun muhtemel sebeplerinin;

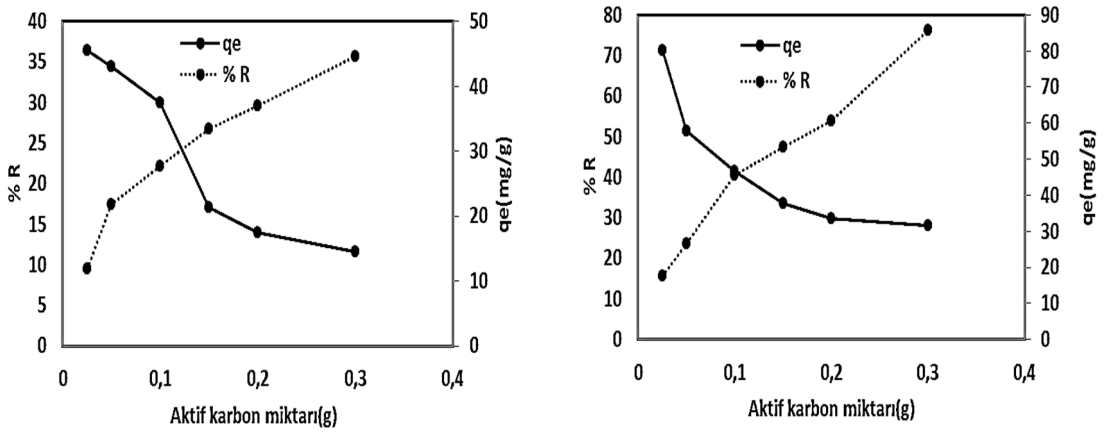
- Denge derişiminin bir fonksiyonu olan adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç derişiminin artması ile artması (De Luna ve ark., 2013),
- Yüksek derişimlerde kütle transfer itici gücünün daha etkin olması (Givianrad ve ark., 2011; Martín-González ve ark., 2014; Liu ve ark., 2010).
- Derişimin artması ile adsorbat moleküllerin çözeltiden katı yüzeyine difüzyonunun artması (Njoku ve ark., 2014) olduğu düşünülmektedir.

Pb(II) adsorpsiyonunda çözelti başlangıç derişimi etkisi incelenirken KFAC88 kodlu aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi ve Pb(II) giderme yüzdesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

5.2.4.3. Aktif karbon miktarının Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi

Çalışmanın bu basamağında, seçilen aktif karbonların (İÇAC75 ve KFAC88) farklı miktarlarda kullanılmaları durumunda Pb(II) adsorpsiyonundaki değişim incelenmiştir. Deneysel çalışmalar İÇAC75 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için belirlenen çözelti başlangıç pH'ı, 100 mg/L çözelti başlangıç derişimi, 100 mL çözelti hacmi ve 30 ^{o}C çözelti sıcaklığı şartları altında gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan aktif karbon miktarları 0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 ve 0.3 g olarak seçilmiştir. Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi ve giderim yüzdesinin (% R), aktif karbon miktarı ile değişimi Şekil 4.85 ’de verildiği gibidir.



a b

Şekil 5.85. Aktif karbon miktarı ile Pb(II) % giderim ve adsorpsiyon kapasitesinin değişimi (T: 30 ^{o}C derişimi: 100 mg/L) a-)İÇAC75, b-) KFAC88

Şekil 4.85’den görüldüğü gibi, aktif karbon miktarının artması ile Pb(II) giderim yüzdesi (% R) artmaktadır. İÇAC75 ve KFAC88 kodlu aktif karbonların 0.025 g kullanıldıkları durumda Pb(II) giderim yüzdesi sırasıyla % 11.9 ve 17.5 olarak bulunmuştur. Aktif karbon miktarının 0.3 g olması durumunda ise Pb(II) giderim yüzdesi sırasıyla % 44.55 ve % 85.72 değerlerine yükselmiştir. Bu durumun muhtemel sebeplerinin;

- Aktif karbon miktarının artması ile yüzey alanı ve boş aktif bölgelerin miktarının artması (Üçer ve Ismadji,2011; Nam ve ark., 2014;)
- Artan yüzey alanı adsorpsiyon dengesine ulaşma zamanının kısalması (Üçer ve Ismadji,2011) olduğu söylenebilir

Şekil 4.85’den görüldüğü gibi, aktif karbon miktarının artması ile adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. İÇAC75 ve KFAC88 kodlu aktif karbonların 0.025 g miktarı için Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 36.44 ve 71.32 mg/g iken, aktif karbon miktarı 0.3 g olduğunda ise, adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 11.65 ve 28.1 mg/g’dır. Bu durumun muhtemel sebeplerinin;

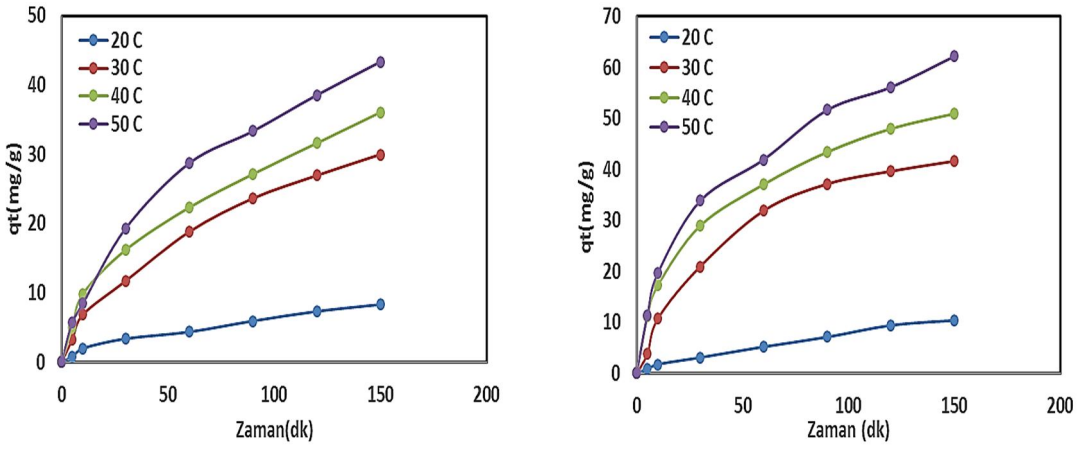
- Artan aktif karbon miktarı ile kullanılabilir aktif bölge sayısının artması ve bu bölgelerin doymadan kalması (Hassan ve ark., 2014),

- Aktif karbon miktarının artması ile Pb(II) ile aktif karbon yüzeyindeki aktif bölge oranının artması ve ortamda yeteri kadar Pb(II) iyonlarının bulunmaması (Noorimotlagh ve ark., 2014).
- Aktif karbon taneciklerinin fazla olması sebebiyle adsorpsiyon bölgelerinin üst üste çakışması (yang ve ark., 2014) olduğu düşünülmektedir.

Pb(II) adsorpsiyonunda aktif karbon miktarının etkisi incelenirken KFAC88 kodlu aktif karbonun daha etkin olduğu belirlenmiştir.

5.2.4.4. Çözelti sıcaklığının Pb(II) adsorpsiyona etkisi

Çalışmanın bu basamağında, İÇAC75 ve KFAC88 kodlu aktif karbonların kullanıldığı adsorpsiyon işleminde, Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi üzerine sıcaklığın etkisi 20, 30, 40 ve 50 ^{o}C sıcaklıkları için ayrı ayrı incelenmiştir. Deneysel çalışma İÇAC75 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için önceden belirlenen çözelti başlangıç pH'ı, 0.1 g aktif karbon miktarı, 100 mg/L çözelti başlangıç derişimi ve 100 mL çözelti hacmi için gerçekleştirilmiştir. Farklı çalışma sıcaklıkları için Pb(II) adsorpsiyon kapasitesinin zaman ile değişimi Şekil 4.86'da verildiği gibidir.



Şekil 5.86. Sıcaklığın Pb(II) adsorpsiyonu üzerine etkisi a-) İÇAC75 b-) KFAC88 (aktif karbon miktarı:0.1 g, çözelti derişimi: 100 mg/L)

Şekil 4.86'dan görüldüğü gibi, sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. İÇAC75 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için 20 ^{o}C'de Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 8.3 ve 10.32 mg/g iken, 50 ^{o}C'de adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 43.35 ve 62 mg/g olarak bulunmuştur. Artan sıcaklık ile adsorpsiyon

kapasitesinin artması adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu göstermektedir (Pendleton ve Wu, 2003; Liu ve ark., 2012; Doğan ve ark., 2004).

Artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin artmasının muhtemel sebeplerinin;

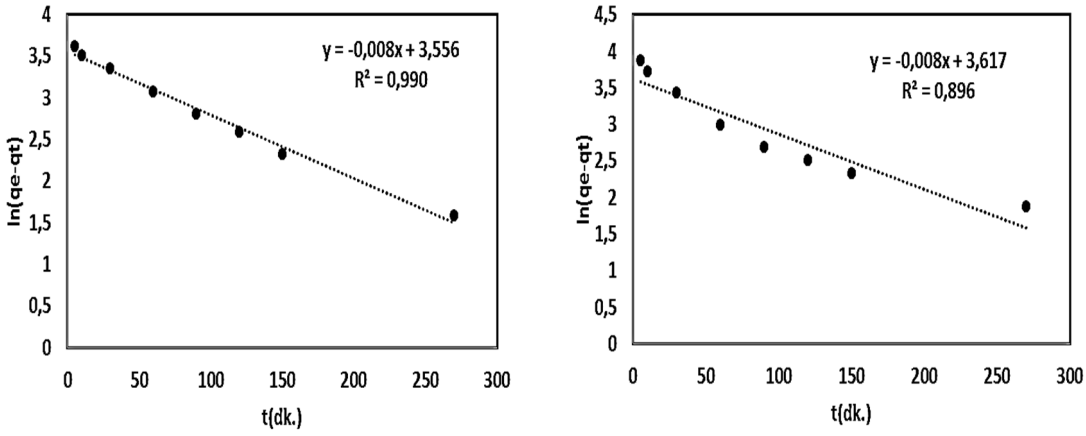
- Çözelti vizkozitesinin azalmasının bir sonucu olarak Pb(II) moleküllerinin hareket serbestisinin artması ile çözelti içersinden sıvı-katı ara yüzeyine difüzyon hızının artması (Liu ve Ark., 2012; Peydayesh ve Rahbar-Kelishami, 2014; Wu ve ark., 2014),
- Katı-sıvı ara yüzeyinden katı yüzeye Pb(II) moleküllerinin difüzyon hızının artması (Chen ve ark., 2014),
- Katı yüzeye ulaşan Pb(II) iyonları ile aktif merkezler arasındaki etkileşimin artması (Peydayesh ve Rahbar-Kelishami, 2014),
- Artan sıcaklık ile aktif karbon gözeneklerinin şişmesi ve toplam por hacminin kısmen artması (Chen ve ark., 2014; Wu ve ark., 2014; Ebrahimian Pirbazari ve ark., 2014),
- Sıcaklığın artması ile yüzey üzerinde yeni aktif bölgelerin oluşması (Doğan ve ark., 2004) olduğu söylenebilir.

Pb(II) adsorpsiyonunda çözelti ortam sıcaklığı etkisi incelenirken KFAC88 kodlu aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

5.2.4.5. Pb(II) adsorpsiyonu için kinetik modelin belirlenmesi

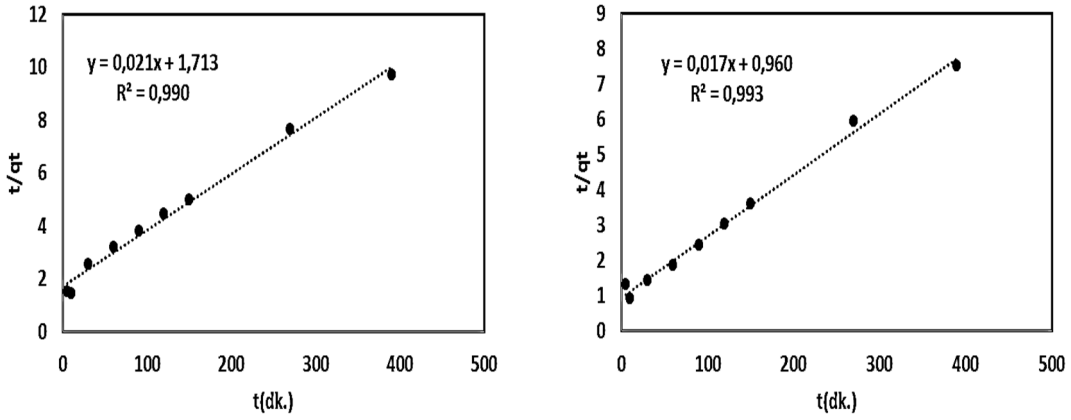
Çalışmanın bu basamağında, İÇAC75 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak 30 ^{o}C'de, 100 mg/L çözelti başlangıç derişimi, 100 ml çözelti hacmi, 0.1 g aktif karbon miktarı ve farklı çalışma zamanları için(0, 5, 10, 30, 60, 90, 120 ve 150 dk.) deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen veriler kullanılarak, adsorpsiyon işleminin kinetik davranışı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model, Elovich ve partikül içi difüzyon modeli olmak üzere dört farklı kinetik model kullanılmıştır.

İncelenen modellere ait adsorpsiyon kinetiği grafikleri Şekil 4.87, Şekil 4.88, Şekil 4.89 ve Şekil 4.90'da verildiği gibidir.



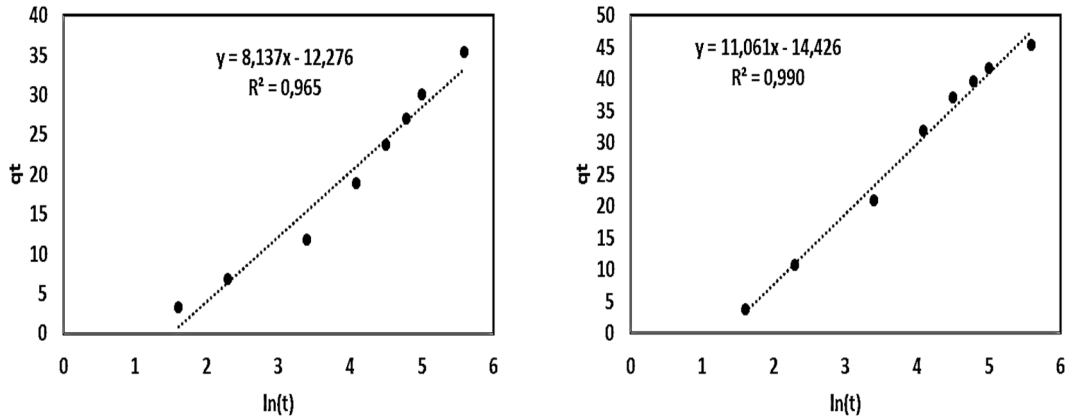
a b

Şekil 5.87. Pb(II) adsorpsiyonuna ait yalancı birinci dereceden kinetika-) İÇAC75 b-) KFAC88 modeli (Pb(II) derişimi: 100 mg/L, aktif karbon miktarı: 0.1 g)



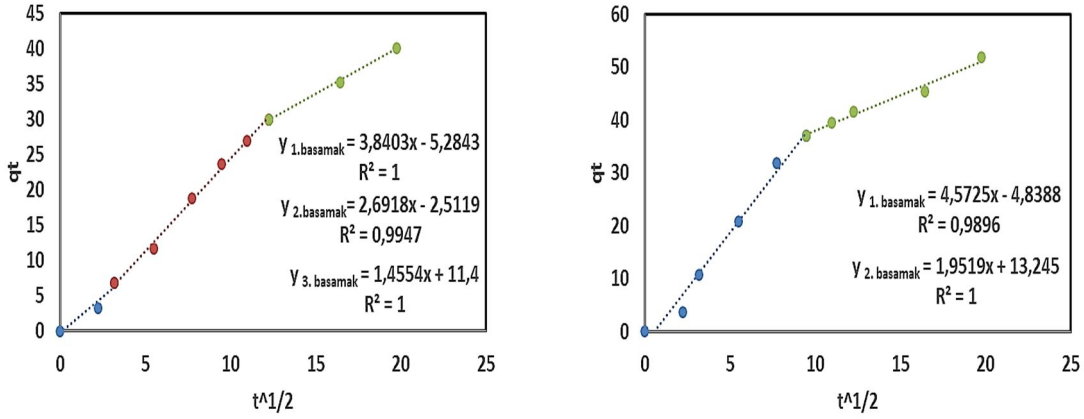
a b

Şekil 5.88. Pb(II)adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci dereceden kinetik modeli a-)İÇAC75, b-) KFAC88 (Pb(II) derişimi: 100 mg/L, aktif karbon miktarı: 0.1 g)



a b

Şekil 5. 89. Pb(II) adsorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli a-)İÇAC75, b-)KFAC88 (Pb(II) derişimi:100mg/L, aktif karbon miktarı: 0.1 g)



a b

Şekil 5.90. Pb(II) adsorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli a-) İÇAC75 b-) KFAC88 (Pb(II) derişimi: 100 mg/L, aktif karbon miktarı: 0.1 g)

Şekil 4.87, Şekil 4.88, Şekil 4.89, Şekil 4.90'daki veriler yardımıyla hesaplanan kinetik sabitler Çizelge 4.72'de verildiği gibidir.

Çizelge 5.72. Pb(II) adsorpsiyonu kinetik sabitleri

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli				
Aktif karbon	k_1 (dk^{-1})	R^2	Δq (%)	
İÇAC75	0.00765	0.989	3.672	
KFAC88	0.00765	0.896	5.156	
Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli				
	k_2 ($L.mg^{-1}.dk.^{-1}$)	h	R^2	Δq (%)
İÇAC75	0.000343	0.584	0.990	4,8945
KFAC88	0.000313	1.042	0.993	3,287
Elovich Modeli				
	α	β	R^2	Δq (%)
İÇAC75	1.7998	0.123	0.965	1.666
KFAC88	3.0004	0.0904	0.990	1.384
Partikül içi difüzyon modeli				
	İÇAC75	KFAC88		
$k_{id,1}$ ($mg.g^{-1}.dk.^{-1/2}$)	3.840	4.572		
$k_{id,2}$ ($mg.g^{-1}.dk.^{-1/2}$)	2.692	1.952		
$k_{id,3}$ ($mg.g^{-1}.dk.^{-1/2}$)	1.455	-		
C	7.85	16.142		
R^2	0.867	0.729		
Δq (%)	4.007	4.035		

Çizelge 4.72'den görüldüğü gibi İÇAC75 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için regresyon katsayısı yalancı ikinci derece kinetik model için kısmen yüksektir. Ancak standart sapma değeri, Elovich kinetik modele kıyasla oldukça yüksektir. Bu sebeple

deney verilerinin Elovich kinetik model ile temsil edilmesinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Elovich kinetik modele göre İÇAC75 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için desorpsiyon kapasitesi (β) sırasıyla 0.123 ve 0.0904 mg/g olarak hesaplanmıştır.

İÇAC75 ve KFAC88 kodlu aktif karbonların kullanıldığı Pb(II) adsorpsiyonuna ait veriler kullanılarak çizilen partikül içi difüzyon modeli grafiğinden difüzyon işleminin üç basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Her bir basamağın difüzyon katsayısı belirlenerek difüzyonu kontrol eden basamak tespit edilmiştir. Çizelge 4.72'den görüldüğü gibi, İÇAC75 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için difüzyonu kontrol eden basamak ve difüzyon katsayısı sırasıyla 3. Basamak (partikül içi difüzyon yavaşlaması) 1.4554 ve 2. Basamak (partikül içi difüzyon) 1.9519 olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.72'den İÇAC75 ve KFAC88 kodlu aktif karbonların kullanıldığı durumda partikül içi difüzyon sabiti C'nin küçük olmadığı görülmektedir. Bu sonuç, aktif karbonun dış adsorpsiyon tabakasının kalın olduğunu göstermektedir (Sreejalekshmi ve ark., 2009).

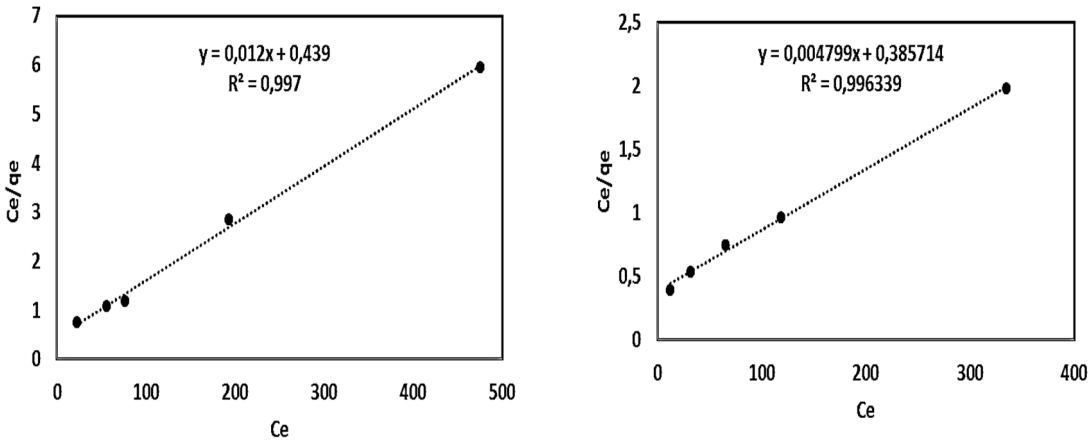
Pb(II) adsorpsiyon verilerinin seçilen kinetik modeller kullanılarak değerlendirilmesi sonucu her bir aktif karbon için en uygun kinetik model Çizelge 4.73'de toplu halde verildiği gibidir.

Çizelge 5.73. Pb(II) adsorpsiyonun da kullanılan aktif karbonlara ait verilerin en iy temsil edildiği kinetik modeller

Aktif karbon	En iyi uyduğu kinetik model
İÇAC75	Elovich kinetik model
KFAC88	Elovich kinetik model

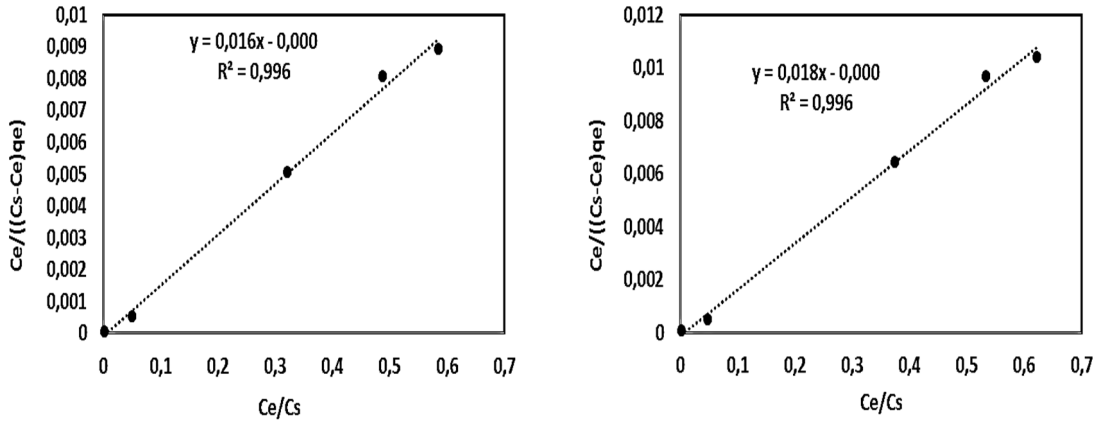
5.2.4.6. Pb(II) adsorpsiyon izotermlerinin türetilmesi

Çalışmanın bu basamağında, İÇAC75 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar 50, 100, 150, 250, 500mg./l olmak üzere farklı başlangıç derişimlerine sahip Pb(II) çözeltilerinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Adsorpsiyon denge çalışmaları; her bir aktif karbon için önceden belirlenen çözelti başlangıç pH değeri, 0.1 g aktif karbon miktarı, 100 mL çözelti hacmi ve 30 ^{o}C ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Pb(II) adsorpsiyonu için elde edilen denge değerleri Langmiur, BET, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Pb(II) adsorpsiyon izoterm grafikleri Şekil 4.91, Şekil 4.92, Şekil 4.93, Şekil 4.94 ve Şekil 4.95'de verildiği gibidir.



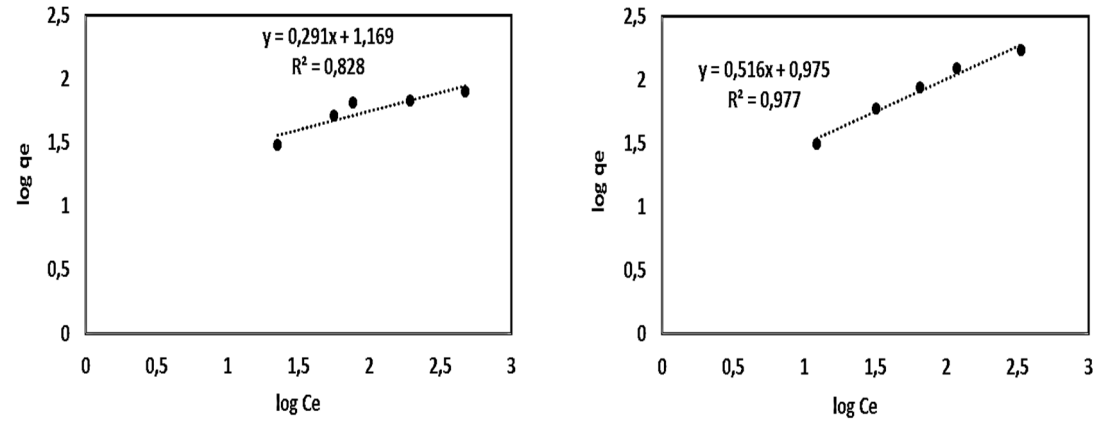
a b

Şekil 5.91. Pb(II) adsorpsiyonu için Langmiur adsorpsiyon izotermi
a-) İÇAC75 b-) KFAC88(T:30 ^{o}C, aktif karbon miktarı:0,1 g)



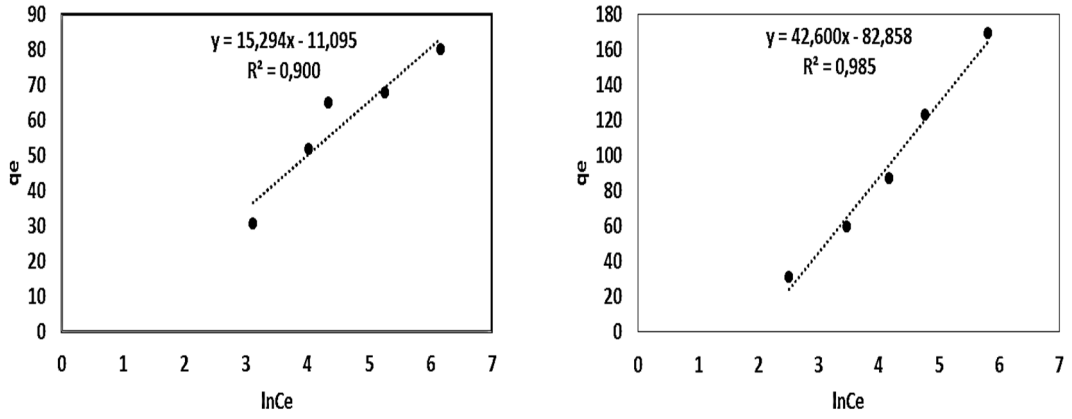
a b

Şekil 5.92. Pb(II) adsorpsiyonu için BET adsorpsiyon izotermi
a-) İÇAC75 b-) KFAC88(T: 30 ^{o}C, aktif karbon miktarı: 0,1 g)



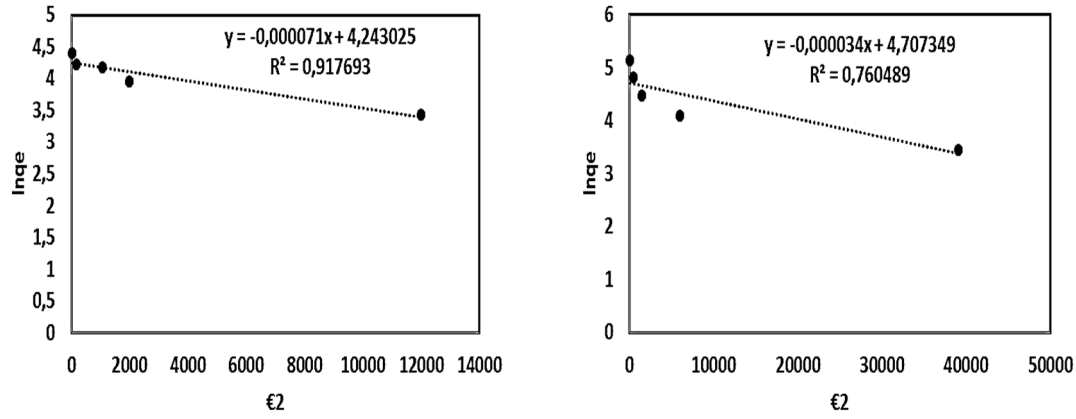
a b

Şekil 5.93. Pb(II) adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi
a-) İÇAC75 b-) KFAC88(T:30 ^{o}C, aktif karbon miktarı: 0,1 g)



a b

Şekil 5.94. Pb(II) adsorpsiyonu için Temkin adsorpsiyon izotermi
a-) İÇAC75 b-) KFAC88(T:30 ^{o}C, aktif karbon miktarı: 0,1 g)



a b

Şekil 5.95. Pb(II) adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi
a-) İÇAC75 b-) KFAC88(T: 30 ^{o}C, aktif karbon miktarı: 0,1 g)

Şekil 4.91, Şekil 4.92, Şekil 4.93, Şekil 4.94, Şekil 4.95'de verilen denklemler kullanılarak Pb(II) adsorpsiyon izoterm sabitleri ve izotermlere ait regresyon katsayıları belirlenmiştir (Çizelge 4.74).

Çizelge 4.74'de verilen regresyon katsayılarından görüldüğü gibi, her iki aktif karbon için adsorpsiyon denge verilerinin en yüksek oranda Langmuir izotermine uyduğu görülmektedir. Regresyon katsayıları 0.996 gibi yüksek değerde ve birbiri ile benzerlik göstermektedir. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermi ile uyumlu olması; aktif karbon yüzeyinin homojen yapıda ve birbirine özdeş aktif bölgelere sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, yüzey enerjisinin homojen şekilde dağıldığını ve tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiğine işaret etmektedir (Hameed ve El-Khaiary, 2008; Özkaya, 2006; Liu ve ark., 2010; Ayrancı ve Hoda, 2005). Tek tabakada maksimum

adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) İÇAC75 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için sırasıyla 86,207 ve 208,333 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.74'den elde edilen bir diğer sonuç BET izoterm modeli için elde edilen regresyon katsayılarının yüksek olduğudur. Bu sonuç, Langmuir izoterm modelinin tek tabaka olarak düşünülmesi gerektiğini göstermektedir (El-Bindary ve ark., 2014).

Freundlich ve Temkin izoterm modelleri için elde edilen regresyon katsayıları ise Langmuir ve BET izotermlerine kıyasla daha düşük seviyede bulunmuştur.

Pb(II) adsorpsiyon verileri Dubinin-Radushkevich izotermi ile değerlendirilerek adsorpsiyon enerjisi (E) belirlenmiş olup İÇAC75 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için sırasıyla 0.8451 ve 0.1291 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu sonuç, Pb(II) adsorpsiyonunun her iki aktif karbon için fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 5.74. Pb(II) Adsorpsiyon izoterm modellerine ait izoterm sabitleri

Langmuir	**İÇAC75**	**KFAC88**
q_{max} (mg/g)	86.207	208.333
K_L	0.0265	0.0124
R^2	0.997	0.996
Freundlich	**İÇAC75**	**KFAC88**
K_f (mg/g)(mg/L)$^{1/n}$	14.7537	9.4384
n	3.4317	1.9376
R^2	0.828	0.977
Temkin	**İÇAC75**	**KFAC88**
K_t (L/g)	0.4841	0.143
b (J.mol^{-1})	164.796	59.1641
R^2	0.900	0.985
Dubinin-Radushkevich	**İÇAC75**	**KFAC88**
q_m (mg/g)	69.6164	110.753
E (kJ.mol^{-1})	0.8451	0.1291
R^2	0.918	0.760
BET	**İÇAC75**	**KFAC88**
B	181.966	135.662
Q_0	62.4493	56.7022
R^2	0.996	0.996

Langmuir adsorpsiyon izoterminin temel karakteristiği olan ayırma faktörü (R_L) Eşitlik 2.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Her iki aktif karbon için farklı başlangıç derişimlerinde elde edilen R_L değerleri Çizelge 4.75'de verildiği gibidir.

Çizelge 5.75. Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir ayırma faktörü (R_L)

Derişim (mg/L)	İÇAC75	KFAC88
50	0.41	0.659
100	0.262	0.468
150	0.205	0.342
250	0.124	0.249
500	0.0642	0.134

R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması, kullanılan aktif karbonun Pb(II) adsorpsiyon işlemi için uygun olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.75'den görüldüğü gibi, her iki aktif karbon, Pb(II) adsorpsiyonu işleminde kullanılabilir yapıdadır.

5.2.4.7. Pb(II) adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi

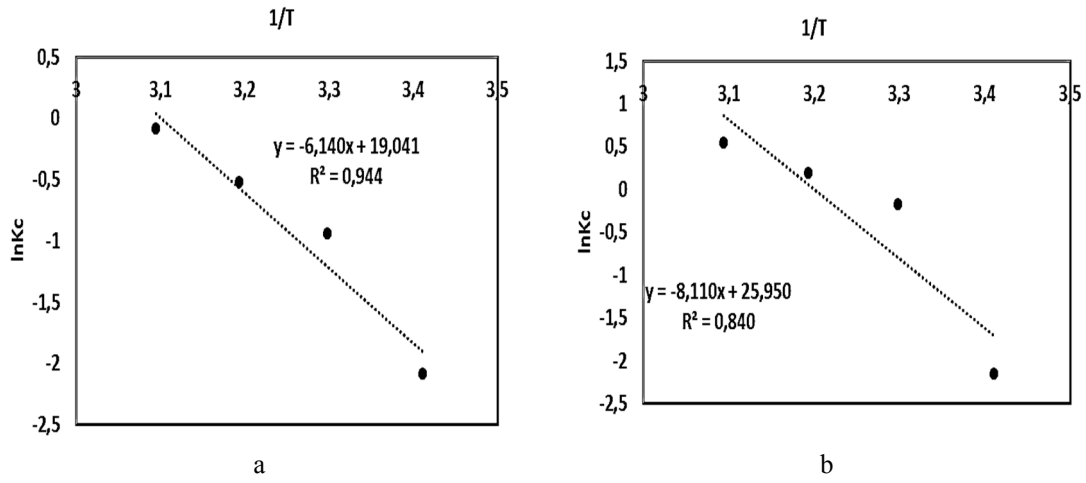
Pb(II) adsorpsiyonu çalışmasının bu basamağında, İÇAC75 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak Pb(II) adsorpsiyonuna ait termodinamik sabitler belirlenmiştir. Bu amaçla Eşitlik 2.15, 2.16, 2.17 kullanılmış ve $\ln K_c$ -1/T grafiği çizilerek gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.96'da verildiği gibidir.

Elde edilen doğrunun eğiminden Standart Entalpi Değişimi ΔH^o, ve kayım değerinden ise Standart Entropi Değişimi ΔS^o hesaplanmıştır. Bulunan ΔH^o ve ΔS^o değerleri Eşitlik 2.16'da yerine yazılarak farklı sıcaklıklar için Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimi $\Delta G°$ hesaplanmıştır. Hesaplanan Standart Gibbs Serbest Enerjileri Çizelge 4.76'da ve Standart Entalpi ve Standart Entropi Değişimleri ise Çizelge 4.77'de verildiği gibidir.

Çizelge 4.76'dan görüldüğü gibi, her iki aktif karbon için her dört sıcaklıkta Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimi $\Delta G°$, negatif olarak belirlenmiştir. Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimin negatif olması çalışılan sıcaklıklarda Pb(II) adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiği anlamına gelmektedir (Tan ve ark., 2009). Artan sıcaklık ile birlikte Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimin azaldığı görülmektedir. Bu sonuç artan sıcaklık ile birlikte adsorpsiyonun kendiliğinden olma eğiliminin arttığını göstermektedir (Daoud ve ark., 2010).

Çizelge 4.77'den, her iki aktif karbon için Standart Entalpi Değişiminin pozitif olduğu görülmektedir. Bu sonuç Pb(II) adsorpsiyonunun her iki aktif karbon için endotermik olacak şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Noorimotlagh ve ark., 2014; Ghaedi ve ark., 2013). Adsorpsiyon işleminin endotermik olması, artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı anlamına gelmektedir. Bu sonuç, önceki kısımda verildiği gibi, adsorpsiyon kapasitesindeki artış ile uyum içerisindedir.

Çizelge 4.77'den Standart Entropi Değişimi pozitif olduğu görülmektedir. Bu sonuç adsorpsiyon işlemi boyunca katı-çözelti ara yüzeyinde düzenliliğin arttığını göstermektedir(Daoud ve ark., 2010).



a b

Şekil 5.96. Pb(II) adsorpsiyonu için termodinamik sabitlerin hesaplanması amacıyla çizilen Van't Hoff grafiği a-)İÇAC75 b-) KFAC88

Çizelge 5.76. Pb(II) adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda Gibbs Serbest Enerjisi (ΔGº (kJ.mol-1))

Sıcaklık (K)	İÇAC75	KFAC88
293	-46.357	-63.253
303	-47.94	-65.413
313	-49.523	-67.573
323	-51.106	-69.733

Çizelge 5.77. Pb(II) adsorpsiyonunun Entalpi ve Entropi değerleri

	İÇAC75	KFAC88
ΔH^o (kJ.mol^{-1})	-0.0510	-0.067
ΔS^o (kJ.K^{-1}.mol^{-1})	0.158	0.216

5.2.4.8. Pb(II) adsorpsiyonunun YYY ile modellenmesi

İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak yürütülen Pb(II) adsorpsiyon işleminin Yüzey Yanıt Yöntemi ile sayısal modellenmesi gerçekleştirilmiştir. Sayısal modelleme, Dizayn Expert paket programı ile

tasarlanmıştır. İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak Pb(II) adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen adsorpsiyon kapasitesi sonuçları Çizelge4.78'de verildiği gibidir.

Çizelge 4.78'de sonuçları verilen her bir deney en az iki kez gerçekleştirilmiş olup sonuçların ortalamaları alınarak kullanılmıştır. Sonuçların Design Expert programı bünyesindeki Yüzey Yanıt Yöntemi içerisindeki Box-Behnken modelleri kullanılarak modellenmesinin uygunluğu regregresyon (R^2) katsayıları ile değerlendirilmiştir. Elde edilen regresyon katsayıları Çizelge 4.79'da verildiği gibidir.

Çizelge 5.78. Pb(II) için Design expert programı ile tasarlanan deneysel çalışmalar ve farklı aktif karbonlar için elde edilen sonuçlar

Deney No	A	B	C	qe				
				İÇAC38	İÇAC75	İFAC84	KÇAC85	KFAC88
1	105	50	50	41	20	12	21	24
2	150	50	275	150	95	61	78	56
3	105	35	275	70	57	54	68	34
4	150	35	50	24	26	10	27	23
5	105	20	50	15	17	5	12	11
6	60	35	50	13	16	9	18	18
7	60	50	275	109	57	47	45	35
8	105	35	275	70	56	54	68	35
9	150	35	500	137	116	95	94	125
10	105	35	275	69	57	54	68	34
11	105	20	500	39	79	47	38	81
12	105	50	500	139	134	116	96	115
13	60	20	275	28	22	27	27	23
14	60	35	500	92	77	56	61	75
15	150	20	275	41	37	41	33	29

Çizelge 5.79. Pb(II) adsorpsiyonu için önerilen modellerin uygunluğunun test edilmesi amacıyla verilen regresyon kat sayıları

	R^2				
	İÇAC38	İÇAC75	İFAC84	KÇAC85	KFAC88
Doğrusal	0.827	0.902	0.833	0.730	0.787
İki Faktörlü Etkileşim	0.870	0.961	0.940	0.777	0.776
Kuadratik	0.895	0.966	0.957	0.997	0.983
Kübik	0.999	0.999	0.999	1	0.999

Kübik model haricinde seçilen tüm aktif karbonlar için en yüksek R^2 değeri, kuadratik modele aittir. Pb(II) adsorpsiyonu için seçilen aktif karbonlar arasında en yüksek regresyon katsayısı 0.997 değeri ile KÇAC85 kodlu aktif karbona aittir.

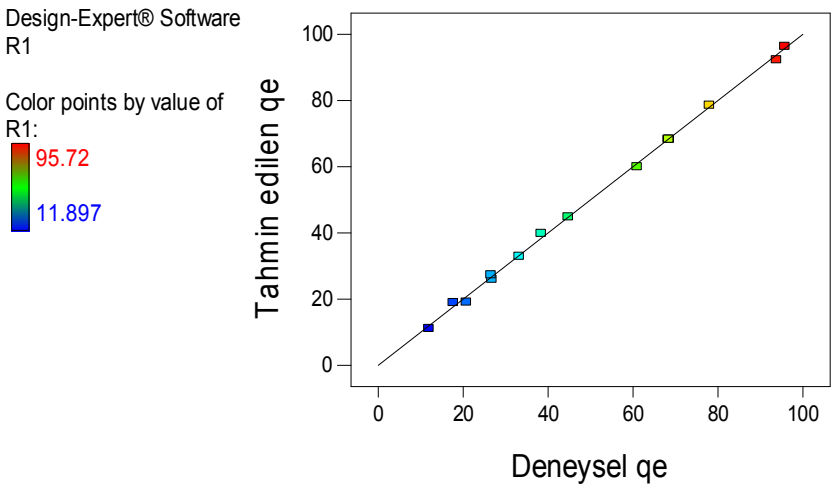
En yüksek R^2 değerine sahip KÇAC85 kodlu aktif karbon kullanılarak Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi qe'nin, zaman, sıcaklık ve başlangıç derişimi parametrelerinin tekli ve çoklu etkileri altindaki değişimini ifade eden model denklem kuadratik model yardımı ile çıkarılmış olup Eşitlik 4.15'de verildiği gibidir.

$$q_e = -77.7898 + 0.47748A + 3.8266B + 0.05278C + 9.927x10^{-3}AB + 5.912x10^{-4}AC$$

$$+3.596x10^{-3}BC - 3.626x10^{-3}A^2 - 0.0683B^2 - 2.236x10^{-4}C^2 \qquad (4.15)$$

Eşitlikte, zaman: A, sıcaklık: B, başlangıç derişimi: C ile verilmektedir. Eşitlik 4.15 kullanılarak tahmin edilen Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi ile deney sonucu bulunan adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişki Şekil 4.97'de verildiği gibidir.

Şekil 4.97'den kuadratik regresyon modeli ile tahmin edilen sonuçlar ile gerçek deney sonuçlarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuç, KÇAC85 kodlu aktif karbon ile Pb(II) adsorpsiyonu işlemi için Eşitlik 4.15'de verilen model denklemin güvenle kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 5.97. Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi için deney sonuçları ve model sonuçlarının karşılaştırılması

Seçilen her bir parametrenin tek başına veya birlikte olmak üzere Pb(II) adsorpsiyon kapasitesine etkilerini belirlemek için kuadratik model içerisinde ANOVA çizelgesi oluşturulmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.80'da verildiği gibidir.

Çizelge 4.80'dan görüldüğü gibi, F değeri en yüksek olan değişken 'başlangıç derişimi' değişkenidir. Zaman ve sıcaklığın F değerleri de dikkate alınacak büyüklüktedir. ANOVA tablosuna göre en etkin parametre olan başlangıç derişiminin değişmesi adsorpsiyon kapasitesinin önemli oranda değişmesine yol açmaktadır.

Çizelge 4.80'da verilen F değerlerine göre seçilen parametrelerin ikili etkileşimlerinin tekli parametreler kadar etkin olmadığı da görülmektedir.

Çizelge 5.80. Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi için ANOVA tablosu- kuadratik model

Kaynak	Kareler Toplamı	S.S	Karelerin Ortalaması	F Değeri	p > F
Model	10799.64	9	1199.96	486.59	< 0.0001
A-zaman	827.45	1	827.45	335.54	< 0.0001
B-T	2078.69	1	2078.69	842.92	< 0.0001
C-C	5616.51	1	5616.51	2277.54	< 0.0001
AB	179.59	1	179.59	72.82	0.0004
AC	143.32	1	143.32	58.12	0.0006
BC	589.33	1	589.33	238.98	< 0.0001
A^2	199.08	1	199.08	80.73	0.0003
B^2	872.82	1	872.82	353.93	< 0.0001
C^2	473.05	1	473.05	191.82	< 0.0001
Residual	12.33	5	2.47		
Lack of Fit	12.29	3	4.10	227.71	0.0044
Pure Error	0.036	2	0.018		
toplam	10811.97	14			

Parametrelerin tekli etkilerine ait 3 boyutlu-kontur grafikleri Şekil 4.98'de verildiği gibidir.

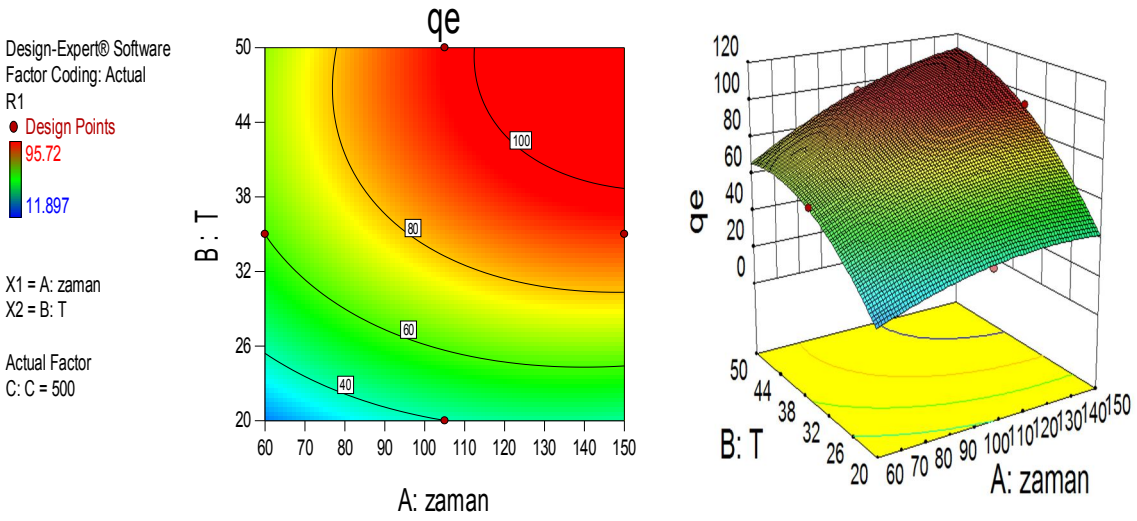
Şekil 4.98(a)'da görüldüğü gibi sabit başlangıç derişimi için artan zaman ve sıcaklık ile birlikte Pb(II) adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Sabit başlangıç derişimi için artan zaman-sıcaklık ikilisi ile adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

Şekil 4.98(b)'den görüldüğü gibi sıcaklık sabit kaldığında artan zaman ve başlangıç derişimi ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

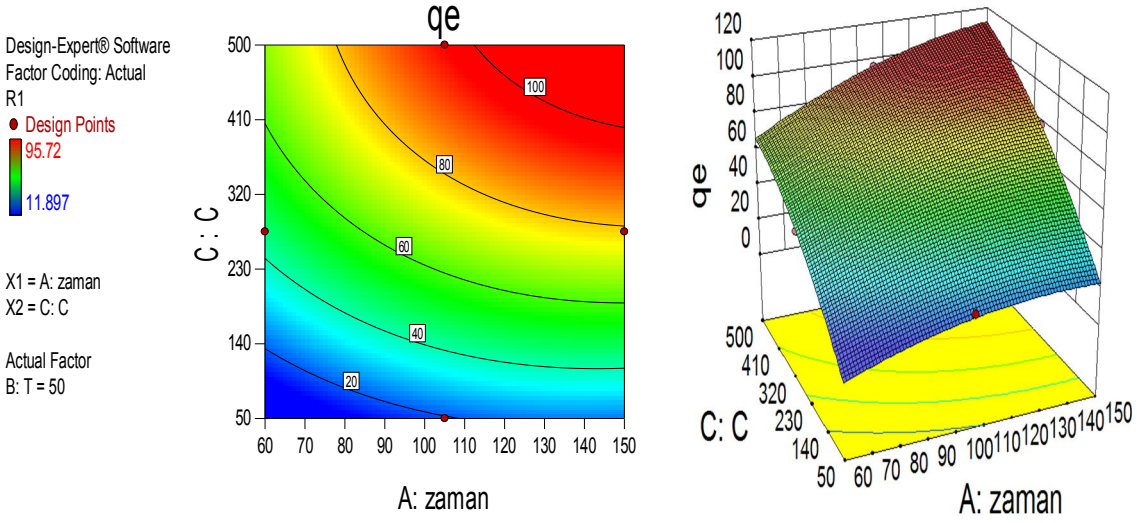
Şekil 4.98(c)'den görüldüğü gibi sabit adsorpsiyon süresi için artan sıcaklık ve başlangıç derişimi ile adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Benzer şekilde, sabit adsorpsiyon zamanı için artan sıcaklık-başlangıç derişimi ikilisi ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir.

Modelin doğruluğunu ve adsorpsiyon işleminde doğrudan kullanılabilirliğini görmek için, deneysel çalışma şartları model denklemde yerine yazılmıştır. Deneysel olarak ve model denklemden elde edilen qe değerlerinin değişimi Çizelge 4.81'de verildiği gibidir.

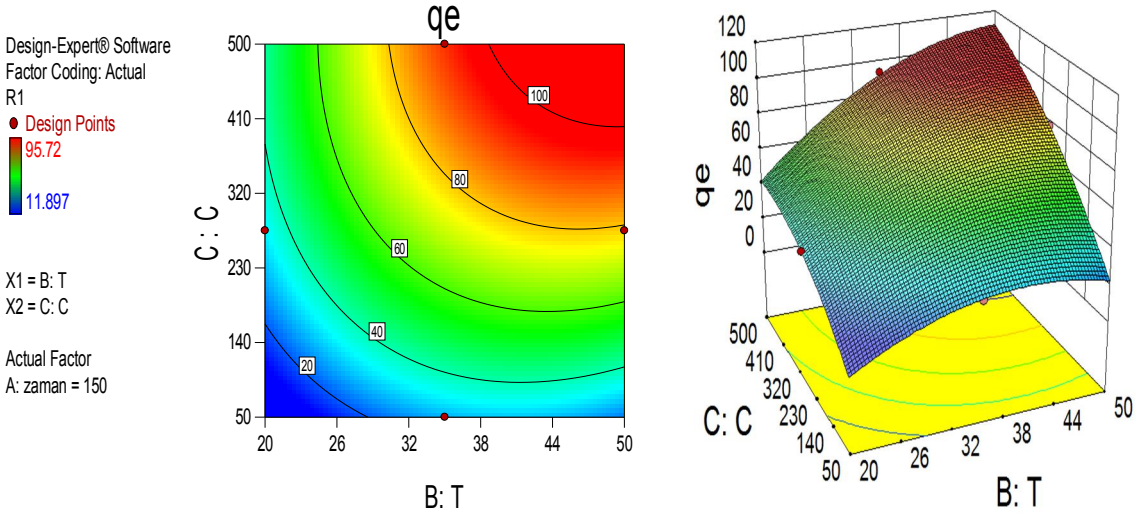
Çizelge 4.81'den görüldüğü gibi, deneysel elde edilen qe değeri ile regresyon eşitliği ile elde edilen qe değerleri birbirine oldukça yakın bulunmuştur. Bu sonuç model denkleminin doğrudan kullanılabilir yapıda olduğunu göstermektedir.



a-) zaman-sıcaklık



b-) zaman-başlangıç derişimi



c-) sıcaklık-başlangıç derişimi

Şekil 5.98. Seçilen parametrelerin KÇAC85 aktif karbonun Pb(II) adsorpsiyon kapasitesine tekli etkisi

Pb(II)'nin, KÇAC85 kodlu aktif karbon ile adsorpsiyonu için Design Expert programı ile optimazyon işlemi yapılmıştır. Optimum adsorpsiyon kapasitesi ve parametre değerleri Çizelge 4.82'de verildiği gibidir. Optimum değerlerin sadece ilk 15 tanesi ve şartları verilmiştir.

Çizelge 5.81. Pb(II) için deneysel sonuçlarla model eşitliğinden alınan sonuçların kıyaslaması

Deney No	A:Zaman (dk.)	B:Sıcaklık (^oC)	C:Derişim (ppm)	qe(gerçek değer)	qe(tahmin edilen)
1	105	50	50	20,72	19,13
2	150	50	275	77,95	78,82
3	105	35	275	68,37	68,59
4	150	35	50	26,51	27,31
5	105	20	50	11,90	11,16
6	60	35	50	17,63	19,02
7	60	50	275	44,72	45,15
8	105	35	275	68,50	68,59
9	150	35	500	93,75	93,15
10	105	35	275	68,23	68,59
11	105	20	500	38,35	40,75
12	105	50	500	95,72	97,26
13	60	20	275	26,74	26,31
14	60	35	500	60,92	60,91
15	150	20	275	33,17	33,17

Çizelge 5.82.KÇAC85 aktif karbonu ile Pb(II) adsorpsiyon kapasiteni sağlamak için YYY ile belirlenen en uygun şartlar

Çözüm No	zaman	Sıcaklık	Başlangıç derişimi	qe
1	150	50	500	111.938
2	149.550	50	500	111.855
3	150	49.698	500	111.847
4	150	50.000	498.320	111.773
5	150	49.461	500	111.767
6	148.757	50	500	111.706
7	150	49.252	500	111.690
8	150	48.820	500	111.512
9	147.711	50	500	111.503
10	150	48.690	500	111.453
11	150	50	494.861	111.430
12	150	48.556	499.770	111.369
13	150	48.850	498.003	111.337
14	150	48.429	500	111.329
15	150	49.998	492.347	111.177

Çizelge 4.82'den görüldüğü gibi, KÇAC85 kodlu aktif karbon kullanılarak gerçekleştirilen Pb(II) adsorpsiyonu için optimum adsorpsiyon kapasitesi; 150 dk. adsorpsiyon süresi, 50 ^{o}C ortam sıcaklığı ve 500 ppm çözelti başlangıç derişimi şartlarında 111.938 mg/g değerindedir.

5.2.5. Adsorpsiyon deney sonuçlarının literatür sonuçları ile kıyaslanması

MM adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uygulanması ile elde edilen tek tabakada adsorpsiyon kapasitesi ve literatürdeki tek tabakadaki adsorpsiyon kapasitesi sonuçları Çizelge 4.83'de verildiği gibidir.

Çizelge 4.83. MM adsorpsiyon sonuçlarının ve literatür sonuçları ile karşılaştırılması

q_{max}(mg/g)	Adsorbent çesidi	Kaynak
36.496	Aktif karbon-nano kompozit	Ghaedi ve ark. (2015)
2.54	Aktif karbon	Ghaedi ve ark. (2014)
72.83	Poli nanotüp	Chen ve ark. (2014)
369.38	Aktif karbon	Ahmed ve Dhedan (2012)
379.62	Aktif karbon	Foo ve Hameed (2012)
270.27	Aktif karbon	Dural ve ark. (2011)
149.2	Aktif karbon	AlOthman ve ark. (2014)
404.72	Modifiye edilmiş biyokütle	Pirbazari ve ark. (2014)
11.4	Aktif karbon	Banerjee ve ark. (2014)
1111.11	Granül aktif karbon	Tofighy ve Mohammadi (2014)
232.77	Aktif karbon(İÇAC38)	Bu çalışma
172.235	Aktif karbon(İÇAC75)	Bu çalışma
71.94	Aktif karbon(İFAC84)	Bu çalışma
109.89	Aktif karbon(KÇAC85)	Bu çalışma
212.766	Aktif karbon(KFAC88)	Bu çalışma

Çizelge 4.83'den MM adsorpsiyonunda elde edilen tek tabakadaki adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç seçilen aktif karbonların MM adsorpsiyonunda kullanılabilir yapıda olduğunu göstermektedir.

MY adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uygulanması ile elde edilen tek tabakada adsorpsiyon kapasitesi ve literatürdeki tek tabakadaki adsorpsiyon kapasitesi sonuçları Çizelge 4.84'de verildiği gibidir.

Çizelge 4.84'den, MY adsorpsiyonunda elde edilen tek tabakadaki adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç seçilen aktif karbonların MY adsorpsiyonun da kullanılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.84. MY adsorpsiyon sonuçlarının ve literatür sonuçları ile karşılaştırılması

q_{max}(mg/g)	Adsorbent çesidi	Kaynak
27.44	Aktif karbon	Banerjee ve ark. (2013)
2387	Granül hidrojel kompozit	Zheng ve ark. (2014)
2433	Granül hidrojel kompozit	Zheng ve ark. (2014)
1379	Granül hidrojel kompozit	Zheng ve ark. (2014)
8.69	Aktif karbon	Zhang ve ark. (2008)
149.35	Biyokütle	Hameed ve El-Khaiary (2007)
92.59	Aktif karbon	Rahman ve ark. (2005)
89.29	Aktif karbon-kompozit	Ai ve ark. (2010)
178.6	Bentonit	Bulut ve ark. (2008)
214.63	Aktif karbon	Bello ve Ahmad (2012)
34.6	Biyokütle	Patra ve ark. (2015)
256.41	Aktif karbon(İÇAC38)	Bu çalışma
115.65	Aktif karbon(İÇAC75)	Bu çalışma
114.94	Aktif karbon(İFAC84)	Bu çalışma
86.21	Aktif karbon(KÇAC85)	Bu çalışma
113.3	Aktif karbon(KFAC88)	Bu çalışma

Cr(VI) adsorpsiyonu denge verilerinin Langmuir izotermine uygulanması ile elde edilen tek tabakada adsorpsiyon kapasitesi ve literatürdeki tek tabakadaki adsorpsiyon kapasitesi sonuçları Çizelge 4.85'de verildiği gibidir.

Çizelge 4.85. Cr(VI) adsorpsiyon sonuçlarının ve literatür sonuçları ile karşılaştırılması

q_{max}(mg/g)	Adsorbent çesidi	Kaynak
169.49	Aktif karbon	Yang ve ark. (2015)
8.9526	Aktif karbon	Wu ve ark. (2009)
104.16	Aktif karbon	Demiral ve ark. (2008)
11.05	Karbon nanotüp	Bayazıt ve Kerkez (2014)
11.83	Aktif karbon	Liu ve ark. (2010)
140.84	Aktif karbon	Gueye ve ark. (2014)
106.38	Aktif karbon	Gueye ve ark. (2014)
131.57	Aktif karbon	Gueye ve ark. (2014)
7.7640	Aktif karbon	Chen ve ark. (2015)
158.73	Aktif karbon(İÇAC38)	Bu çalışma
129.83	Aktif karbon(KÇAC85)	Bu çalışma

Çizelge 4.85'de görüldüğü gibi Cr(VI) adsorpsiyonunda elde edilen tek tabakadaki adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç seçilen aktif karbonların Cr(VI) adsorpsiyonundA kullanılabileceğini göstermektedir.

Pb(II) adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uygulanması ile elde edilen tek tabakada adsorpsiyon kapasitesi ve literatürdeki tek tabakadaki adsorpsiyon kapasitesi sonuçları Çizelge 4.86'da verildiği gibidir.

Çizelge 4.86. Pb(II) adsorpsiyon sonuçlarının ve literatür sonuçları ile karşılaştırılması

q_{max}(mg/g)	Adsorbent çesidi	Kaynak
21.38	Aktif karbon	Mouni ve ark. (2011)
0.410	Aktif karbon	Sreejalekshmi ve ark. (2009)
23.8	Biyokütle	Hamza ve ark. (2013)
56.6	Kompozit	Hamza ve ark. (2013)
163.93	Biyokütle	Sun ve ark. (2014)
294.11	Aktif karbon	Karnib ve ark. (2014)
121.95	Aktif karbon	Demiral ve ark. (2014)
46.1	Aktif karbon	Kumar ve ark. (2013)
119.9	Aktif karbon	Youssef ve ark. (2014)
86.21	Aktif karbon(İÇAC75)	Bu çalışma
208.33	Aktif karbon(KFAC88)	Bu çalışma

Çizelge 4.86'da Pb(II) adsorpsiyonunda elde edilen tek tabakadaki adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç seçilen aktif karbonların Pb(II) adsorpsiyonunda kullanılabileceğini göstermektedir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada öğütülmüş iğde çekirdeği ve kayın ağacı talaşından kimyasal ve fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretimi incelenmiş olup elde edilen en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar, metilen mavisi ve malahit yeşili boyarmaddeleri ile Pb(II) ve Cr(VI) ağırmetalllerinin gideriminde kullanılmıştır. Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon hazırlanmasında; aktileştirici/hammadde oranı, aktifleştirici emdirilme süresi, aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresinin etkileri incelenmiştir. Fiziksel aktivasyonda ise aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresinin etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında; adsorpsiyon süresi, çözelti başlangıç pH'ı, aktif karbon miktarı, çözelti başlangıç derişimi parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminin sayısal modellemesi yapılarak, incelenen parametrelerin adsorpsiyon işlemi üzerine tekli ve birlikte olası etkileri ortaya konulmaya çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda verildiği gibidir;

1. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile aktif karbon hazırlanmasında maksimum iyot sayısı ve BET yüzey alanı; % 150 kimyasal emdirilme oranı, 48 saat emdirilme süresi, 500 ^oC aktivasyon sıcaklığı ve 60 dakika aktivasyon süresi şartlarında sırasıyla 1445 mg/g ve 1836 m^2/g olarak belirlenmiştir.
2. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_3PO_4 aktifleştiricisi ile aktif karbon hazırlanmasında maksimum iyot sayısı ve BET yüzey alanı; % 200 kimyasal emdirilme oranı, 48 saat emdirilme süresi, 400 ^oC aktivasyon sıcaklığı ve 30 dakika aktivasyon süresi şartlarında sırasıyla 1013 mg/g ve 1127 m^2/g olarak belirlenmiştir.
3. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden Na_2CO_3 aktifleştiricisi ile aktif karbon hazırlanmasında maksimum iyot sayısı; % 80 kimyasal emdirilme oranı, 48 saat emdirilme süresi, 400 ^oC aktivasyon sıcaklığı ve 90 dakika aktivasyon süresi şartlarında 863 mg/g olarak belirlenmiştir.
4. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden KOH aktifleştiricisi ile aktif karbon hazırlanmasında maksimum iyot sayısı; % 200 kimyasal emdirilme oranı, 24

saat emdirilme süresi, 500 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı ve 90 dakika aktivasyon süresi şartlarında 1104 mg/g olarak belirlenmiştir.

5. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden H_2SO_4 aktifleştiricisi ile aktif karbon hazırlanmasında maksimum iyot sayısı; % 90 kimyasal emdirilme oranı, 48 saat emdirilme süresi, 600 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı ve 90 dakika aktivasyon süresi şartlarında 629 mg/g olarak belirlenmiştir.
6. Öğütülmüş iğde çekirdeğinden fiziksel aktivasyon yöntemiyle aktif karbon hazırlanmasında maksimum iyot sayısı ve BET yüzey alanı; aktivasyon sıcaklığı 900^{o}C ve aktivasyon süresi 60 dakika için elde edilmiş olup, sırasıyla 1064 mg/g ve 1084 m^2/g olarak bulunmuştur.
7. Kayın ağacı talaşından $ZnCI_2$ aktifleştiricisi ile aktif karbon hazırlanmasında maksimum iyot sayısı ve BET yüzey alanı; % 200 kimyasal emdirilme oranı, 24 saat emdirilme süresi, 500 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı ve 90 dakika aktivasyon süresi şartlarında 898 mg/g ve 908 m^2/g olarak tespit edilmiştir.
8. Kayın ağacı talaşından H_3PO_4 aktifleştiricisi ile aktif karbon hazırlanmasında maksimum iyot sayısı ve BET yüzey alanı; % 200 kimyasal emdirilme oranı, 48 saat emdirilme süresi, 500 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı ve 90 dakika aktivasyon süresi şartlarında sırasıyla 951 mg/g ve 1194 m^2/g olarak tespit edilmiştir.
9. Kayın ağacı talaşından Na_2CO_3 aktifleştiricisi ile aktif karbon hazırlanmasında maksimum iyot sayısı; % 80 kimyasal emdirilme oranı, 48 saat emdirilme süresi, 400 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı ve 30 dakika aktivasyon süresi şartlarında 652 mg/g olarak tespit edilmiştir.
10. Kayın ağacı talaşından KOH aktifleştiricisi ile aktif karbon hazırlanmasında maksimum iyot sayısı; % 200 kimyasal emdirilme oranı, 24 saat emdirilme süresi, 600 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı ve 60 dakika aktivasyon süresi şartlarında 1057 mg/g olarak tespit edilmiştir.
11. Kayın ağacı talaşından H_2SO_4 aktifleştiricisi ile aktif karbon hazırlanmasında maksimum iyot sayısı; % 90 kimyasal emdirilme oranı, 48 saat emdirilme süresi, 600^{o}C aktivasyon sıcaklığı ve 60 dakika aktivasyon süresi şartlarında 579 mg/g olarak belirlenmiştir.
12. Sulu çözeltilerden metilen mavisi ve malahit yeşili boyarmaddeleri ile Pb(II) ve Cr(VI) ağır metallerinin giderilmesi çalışmalrında kullanılmak üzere İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar seçilmiştir.

13. Metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarında çözelti başlangıç pH'ının etkisi pH=2-12 değerleri arasında incelenmiştir. Bütün aktif karbonlar için çözelti başlangıç pH'nın artması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirlenmiştir. İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi çözelti başlangıç pH'ının sırasıyla 12, 6, 8, 6 ve 6 olduğu durumda elde edilmiştir.
14. Metilen mavisi adsorpsiyonuna çözelti başlangıç derişiminin etkisi 50, 100, 150, 250 ve 500 mg/L başlangıç derişimlerine sahip çözeltiler kullanılarak incelenmiştir. Bütün aktif karbonlar için artan çözelti başlangıç derişimi ile birlikte boyarmadde uzaklaştırma yüzdesinin azaldığı ve adsorpsiyon kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir.
15. Metilen mavisi adsorpsiyonuna aktif karbon miktarının etkisi, 0.025-0.3 g aralığında değişen miktarlarda aktif karbon kullanılarak incelenmiştir. Bütün aktif karbonlar için artan aktif karbon miktarı ile adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı ve boyarmadde uzaklaştırma yüzdesinin arttığı belirlenmiştir.
16. Metilen mavisi adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 20, 30, 40 ve 50 ^{o}C sıcaklıkları için ayrı ayrı incelenmiştir. Bütün aktif karbonlar için artan sıcaklık ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir. Aynı şekilde bütün aktif karbonlar için metilen mavisi adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.
17. Metilen mavisi adsorpsiyon kinetiği yalancı, birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model, Elovich ve partikül içi difüzyon modelleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için adsorpsiyon kinetiğinin temsil edildiği kinetik modelin sırasıyla yalancı birinci derece kinetik model, yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model ve Elovich kinetik model olduğu tespit edilmiştir.
18. Metilen mavisi adsorpsiyonunun, partikül içi difüzyon modeline göre, İÇAC38 ve İÇAC75 kodlu aktif karbonlar için tek basamakta gerçekleştiği ve partikül içi difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir. İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için ise adsorpsiyon işleminin üç basamakta gerçekleştiği belirlenmiştir. İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonların için difüzyonu kontrol eden basamak ve difüzyon katsayısı sırasıyla; 1. basamak(dış

difüzyon) 5.398; 2. basamak(partikül içi difüzyon) 1.327 ve 2. basamak(partikül içi difüzyon) 1.872 olarak belirlenmiştir.

19. Metilen mavisi denge verileri Langmiur, BET, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Bütün aktif karbonların denge değerlerinin en iyi Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Langmuir izotermine göre, İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için tek tabakada adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 232.775, 172.234, 71.942, 109.890 ve 212.766 mg/g olarak hesaplanmıştır. Tüm aktif karbonların, metilen mavisi adsorpsiyonu işleminde kullanılabilir yapıda olduğu da belirlenmiştir.
20. Metilen mavisi adsorpsiyonu için termodinamik sabitler belirlenmiştir. Çalışılan sıcaklıklarda tüm aktif aktif karbonların Gibbs Serbest Enerji değişiminin negatif olduğu ve adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiği tespit edilmiştir. Standart Entalpi Değişiminin tüm aktif karbonlar için pozitif değerde olduğu ve adsorpsiyon işleminin endotermik olacak şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. Standart Entropi Değişiminin pozitif değerde olduğu da tespit edilmiştir.
21. İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonu, Design Expert programı içerisindeki Yüzey Yanıt Yöntemi-Box-Behnken tasarım modeli ile sayısal olarak modellenmiştir. Adsorpsiyon işleminin kuadratik model ile tanımlanmasının uygunluğu ve model ile en uyumlu aktif karbonun KÇAC85 kodlu aktif karbon olduğu (R^2=0.987) tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işlemi üzerine en etkin parametrenin ise sıcaklık olduğu belirlenmiştir.
22. Box-Behnken tasarım modeli ile yapılan optimizasyon işlemi ile metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin; adsorpsiyon süresi 150 dk., ortam sıcaklığı 50 ^{o}C ve çözelti başlangıç derişimi 449.289 ppm olduğu durumda 71.964 mg/g olduğu belirlenmiştir.
23. Malahit yeşili adsorpsiyonu çalışmalarında çözelti başlangıç pH'ının etkisi, pH=2-10 değerleri arasında incelenmiştir. Bütün aktif karbonlar için çözelti başlangıç pH'nın 4 olduğu durumda adsorpsiyon kapasitesinin maksimum olduğu tespit edilmiştir.

24. Malahit yeşili adsorpsiyonuna çözelti başlangıç derişiminin etkisi 50, 100, 150, 250 ve 500 mg/L başlangıç derişimlerine sahip çözeltiler kullanılarak incelenmiştir. Bütün aktif karbonlar için artan çözelti başlangıç derişimi ile birlikte boyarmadde uzaklaştırma yüzdesinin azaldığı ve adsorpsiyon kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir.
25. Malahit yeşili adsorpsiyonuna aktif karbon miktarının etkisi, 0.025-0.3 g aralığında değişen miktarda aktif karbon kullanılarak incelenmiştir. Bütün aktif karbonlar için artan aktif karbon miktarı ile adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı ve boyarmadde uzaklaştırma yüzdesinin arttığı belirlenmiştir.
26. Malahit yeşili adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 20, 30, 40 ve 50 ^{o}C sıcaklıkları için ayrı ayrı incelenmiştir. Bütün aktif karbonlar için artan sıcaklık ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir. Aynı şekilde bütün aktif karbonlar için malahit yeşili adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.
27. Malahit yeşili adsorpsiyon kinetiği, yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model, elovich ve partikül içi difüzyon modelleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için adsorpsiyon kinetiğinin temsil edildiği kinetik modelin sırasıyla Elovich kinetik model, yalancı birinci derece kinetik model, yalancı birinci derece kinetik model, Elovich kinetik model yalancı birinci derece kinetik model olduğu tespit edilmiştir.
28. Malahit yeşili adsorpsiyonunun, partikül içi difüzyon modeline göre, İÇAC38, İÇAC75 İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için üç basamakta gerçekleştiği belirlenmiştir. İÇAC38, İÇAC75 İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için difüzyonu kontrol eden basamak ve difüzyon katsayısı sırasıyla; 3. basamak(partikül içi difüzyon yavaşlaması) 3.7991; 1. basamak (dış difüzyon) 1.0829; 2. basamak (partikül içi difüzyon) 0.9737; 2. basamak (partikül içi difüzyon) 1.1497 ve 3. basamak(partikül içi difüzyon yavaşlaması) 0.2847 olarak belirlenmiştir.
29. Malahit yeşili adsorpsiyonu denge verileri Langmiur, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermleri kullanılarak değerlendirilmiştir. İÇAC38, İÇAC75 ve İFAC84 kodlu aktif karbonların kullanıldığı çalışmalarda elde edilen denge değerlerinin en iyi Langmuir izotermine ve KÇAC85 ve KFAC88 kodlu

aktif karbonların kullanıldığı çalışmalarda elde edilen denge değerlerinin ise Freundlich izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Langmuir izotermine göre, İÇAC38, İÇAC75ve İFAC84, kodlu aktif karbonlar için tek tabakada adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 256.4103, 115.647 ve 114.9425 mg/g olarak hesaplanmıştır. Tüm aktif karbonların, malahit yeşili adsorpsiyonu işleminde kullanılabilir yapıda olduğu da belirlenmiştir.

30. Malahit yeşili adsorpsiyonu için termodinamik sabitler belirlenmiştir. Çalışılan sıcaklıklarda tüm aktif aktif karbonların Gibbs Serbest Enerji Değişiminin negatif olduğu ve adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiği tespit edilmiştir. Standart Entalpi Değişiminin tüm aktif karbonlar için pozitif değerde olduğu ve adsorpsiyon işleminin endotermik olacak şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. Standart Entropi Değişiminin pozitif değerde olduğu da tespit edilmiştir.
31. İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak gerçekleştirilen malahit yeşili adsorpsiyonu, Dizayn Expert programı içerisindeki Yüzey Yanıt Yöntemi-Box-Behnken tasarım modeli ile sayısal olarak modellenmiştir. Adsorpsiyon işleminin kuadratik model ile tanımlanmasının uygunluğu ve model ile en uyumlu aktif karbonun KFAC88 kodlu aktif karbon olduğu (R^2=0.9462) tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işlemi üzerine en etkin parametrenin ise sıcaklık olduğu belirlenmiştir.
32. Box-Behnken tasarım modeli ile yapılan optimizasyon işlemi ile malahit yeşili adsorpsiyon kapasitesinin; adsorpsiyon süresi 150 dk., 50 ^{o}C ortam sıcaklığı ve çözelti başlangıç derişimi 500 ppm olduğu durumda 49.419 mg/g olduğu belirlenmiştir.
33. Cr(VI) adsorpsiyonu çalışmalarında çözelti başlangıç pH'ının etkisi, pH=1-4 değerleri arasında incelenmiştir. Tüm aktif karbonlar için çözelti başlangıç pH'ının artması ile adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı tespit edilmiştir. İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi çözelti başlangıç pH'ının sırasıyla 1, 1, 2, 1 ve 2 olması durumda elde edilmiştir.
34. İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak Cr(VI) adsorpsiyonunda çözelti başlangıç pH'ının belirlenmesinin ardından; çözelti başlangıç derişimi, aktif karbon miktarı, sıcaklık

parametrelerinin etkisini belirlemek için İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar seçilmiştir.

35. Cr(VI) adsorpsiyonuna çözelti başlangıç derişiminin etkisi, 50, 100, 150, 250 ve 500 mg/L başlangıç derişimlerine sahip çözeltiler kullanılarak incelenmiştir. Her iki aktif karbon için artan çözelti başlangıç derişimi ile birlikte ağır metal uzaklaştırma yüzdesinin azaldığı ve adsorpsiyon kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir.
36. Cr(VI) adsorpsiyonuna aktif karbon miktarının etkisi, 0.025-0.3 g aralığında değişen miktarlarda aktif karbon kullanılarak incelenmiştir. Her iki aktif karbon için artan aktif karbon miktarı ile adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı ve ağır metal uzaklaştırma yüzdesinin arttığı belirlenmiştir.
37. Cr(VI) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 20, 30, 40 ve 50 ^{o}C sıcaklıkları için ayrı ayrı incelenmiştir. Her iki aktif karbon için artan sıcaklık ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir. Aynı şekilde her iki aktif karbon için Cr(VI) adsorpsiyonunun endotermik olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.
38. Cr(VI) adsorpsiyon kinetiği, yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model, elovich ve partikül içi difüzyon modelleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonların her ikisi için adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik model ile temsil edilmesinin uygun olduğu belirlenmiştir.
39. Cr(VI) adsorpsiyonunun, partikül içi difüzyon modeline göre, İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar için üç basamakta gerçekleştiği belirlenmiştir. İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar için difüzyonu kontrol eden basamak ve difüzyon katsayısı sırasıyla; 3. basamak(partikül içi difüzyon yavaşlaması) 1.9388 ve 3.basamak(partikül içi difüzyon yavaşlaması) 2.4766 olarak belirlenmiştir.
40. Cr(VI) denge verileri Langmiur, BET, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Her iki aktif karbon için denge değerlerinin en iyi Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Langmuir izotermine göre, İÇAC38 ve KÇAC85 kodlu aktif karbonlar için tek tabakada adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 158,730 ve 129,8701 mg/g olarak hesaplanmıştır. Her iki aktif karbonun, Cr(VI) adsorpsiyonu işleminde kullanılabilir yapıda olduğu da belirlenmiştir.

41. Cr(VI) adsorpsiyonu için termodinamik sabitler belirlenmiştir. Çalışılan sıcaklıklarda her iki aktif aktif karbonun Gibbs Serbest Enerji Değişiminin negatif olduğu ve adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiği tespit edilmiştir. Standart Entalpi Değişiminin her iki aktif karbon için pozitif değerde olduğu ve adsorpsiyon işleminin endotermik olacak şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. Standart Entropi Değişiminin pozitif değerde olduğu da tespit edilmiştir.
42. İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak gerçekleştirilen Cr(VI) adsorpsiyonu, Dizayn Expert programı içerisindeki Yüzey Yanıt Yöntemi-Box-Behnken tasarım modeli ile sayısal olarak modellenmiştir. Adsorpsiyon işleminin kuadratik model ile tanımlanmasının uygunluğu ve model ile en uyumlu aktif karbonun İÇAC38 kodlu aktif karbon olduğu (R^2=0.853) tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işlemi üzerine en etkin parametrenin ise sıcaklık olduğu belirlenmiştir.
43. Box-Behnken tasarım modeli ile yapılan optimizasyon işleminde Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin; adsorpsiyon süresi 150 dk., ortam sıcaklığı 50 ^{o}C ve çözelti başlangıç derişimi 500 ppm olduğu durumda 265.153 mg/g olduğu belirlenmiştir.
44. Pb(II) adsorpsiyonu çalışmalarında çözelti başlangıç pH'ının etkisi, pH=2-5 değerleri arasında incelenmiştir. Tüm aktif karbonlar için çözelti başlangıç pH'ının artması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir. İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi, çözelti başlangıç pH'ının sırasıyla 4, 4, 4, 4 ve 3 olması durumunda elde edilmiştir.
45. İÇAC38, İÇAC75, İFAC 84, KÇAC85, KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak Pb(II) adsorpsiyonunda çözelti başlangıç pH'ının belirlenmesinin ardından; çözelti başlangıç derişimi, aktif karbon miktarı, sıcaklık parametrelerinin etkisini belirlemek için İÇAC75 ve KFAC 88 kodlu aktif karbonlar seçilmiştir.
46. Pb(II) adsorpsiyonuna çözelti başlangıç derişiminin etkisi 50, 100, 150, 250 ve 500 mg/L başlangıç derişimlerine sahip çözeltiler kullanılarak incelenmiştir. Her iki aktif karbon için artan çözelti başlangıç derişimi ile birlikte Pb(II)

uzaklaştırma yüzdesinin azaldığı ve adsorpsiyon kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir.

47. Pb(II) adsorpsiyonuna aktif karbon miktarının etkisi, 0.025-0.3 g aralığında değişen miktarlarda aktif karbon kullanılarak incelenmiştir. Her iki aktif karbon için artan aktif karbon miktarı ile adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı ve Pb(II) uzaklaştırma yüzdesinin arttığı belirlenmiştir.
48. Pb(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 20, 30, 40 ve 50 ^{o}C sıcaklıkları için ayrı ayrı incelenmiştir. Her iki aktif karbon için artan sıcaklık ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinin arttığı tespit edilmiştir. Aynı şekilde her iki aktif karbon için Pb(II) adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.
49. Pb(II) adsorpsiyon kinetiği, yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model, elovich ve partikül içi difüzyon modelleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. İÇAC75 ve KFAC 88 kodlu aktif karbonların her ikisinin kinetiğinin Elovich kinetik model ile temsil edilmesinin uygun olacağına karar verilmiştir.
50. Pb(II) adsorpsiyonunun, partikül içi difüzyon modeline göre, İÇAC75 ve KFAC 88 kodlu aktif karbonlar için üç basamakta gerçekleştiği belirlenmiştir. İÇAC75 ve KFAC 88 kodlu aktif karbonlar için difüzyonu kontrol eden basamak ve difüzyon katsayısı sırasıyla 3. basamak(partikül içi difüzyon yavaşlaması) 1.4554 ve 2. Basamak ((partikül içi difüzyon) 1.9519 olarak belirlenmiştir.
51. Pb(II) denge verileri Langmiur, BET, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Her iki aktif karbon için elde edilen adsorpsiyon denge değerlerinin en iyi Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Langmuir izotermine göre, İÇAC75 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar için tek tabakada adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 86,207 ve 208,333 mg/g olarak hesaplanmıştır. Her iki aktif karbonun, Pb(II) adsorpsiyonu işleminde kullanılabilir yapıda olduğu da belirlenmiştir.
52. Pb(II) adsorpsiyonu için termodinamik sabitler belirlenmiştir. Çalışılan sıcaklıklarda her iki aktif aktif karbonun Gibbs Serbest Enerji Değişiminin negatif olduğu ve adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiği tespit edilmiştir. Standart Entalpi Değişimi her iki aktif karbon için pozitif değerde olduğu ve adsorpsiyon işleminin endotermik olacak şekilde gerçekleştiği

belirlenmiştir. Standart Entropi Değişiminin pozitif değerde olduğu da tespit edilmiştir.

53. İÇAC38, İÇAC75, İFAC84, KÇAC85 ve KFAC88 kodlu aktif karbonlar kullanılarak gerçekleştirilen Pb(II) adsorpsiyonu, Dizayn Expert programı içerisindeki Yüzey Yanıt Yöntemi-Box-Behnken tasarım modeli ile sayısal olarak modellenmiştir. Adsorpsiyon işleminin kuadratik model ile tanımlanmasının uygunluğu ve model ile en uyumlu aktif karbonun KÇAC85 kodlu aktif karbon olduğu (R^2=0.997) tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işlemi üzerine en etkin parametrenin ise sıcaklık olduğu belirlenmiştir.
54. Box-Behnken tasarım modeli ile yapılan optimizasyon işleminde Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin; adsorpsiyon süresi 150 dk., ortam sıcaklığı 50 ^{o}C ve çözelti başlangıç derişimi 500 ppm olduğu durumda 111.938 mg/g olduğu belirlenmiştir.

6.2. Öneriler

Öğütülmüş iğde çekirdeği ve kayın ağacı talaşından aktif karbon hazırlanmasında bu tez kapsamında kullanılmayan farklı yapılardaki aktifleştiriciler kullanılarak aktif karbon hazırlanması incelenebilir. Gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları, kesikli koşullardaki adsorpsiyon davranışı ile ilgili bazı bilgileri ortaya çıkarmıştır. Özellikle ticari uygulamalar açısından, sürekli akış durumunun olduğu dinamik adsorpsiyon davranışı ve adsorpsiyon-desorpsiyon döngü davranışları ve sayılarını ortaya koyacak tamamlayıcı çalışmalar yapılabilir.

7. KAYNAKLAR

Ahmed, M.J., Dhedan, S.K., 2012, Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria 317*: 9–14.

Ahmadzadeh, M., Mohammadi, T. 2013, Methylene blue adsorption onto granular activated carbon prepared from Harmal seeds residue *797130*(July 2015): 19443994.

Açıkyıldız, M., Gürses, A., Karaca, S., 2014, Preparation and characterization of activated carbon from plant wastes with chemical activation. *Microporous and Mesoporous Materials 198*: 45–49.

Ai, L., Huang, H., Chen, Z., Wei, X., Jiang, J., 2010, Activated carbon/$CoFe_2O_4$ composites: Facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water. *Chemical Engineering Journal 156*(2): 243–249.

Albadarin, A.B., Mangwandi, C., Al-Muhtaseb, A.H., Walker, G.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.M., 2012, Modelling and fixed bed column adsorption of Cr(VI) onto orthophosphoric acid-activated lignin. *Chinese Journal of Chemical Engineering 20*(3): 469–477.

Alioğlu, E., 2013, Katyonik Boyarmaddelerin Aktif Kömür Üzerinde Adsorpsiyonu, *MARMARA Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*

Aljeboree, A.M., Alshirifi, A.N., Alkaim, A.F., 2014, Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*.

Akash, B. A., O'Brien, W.S. 1996, The production of activated carbon from a bituminous coal. *International Journal of Energy Research 20*(10): 913–922.

Al-Ghouti, M., Khraisheh, M. M., Ahmad, M.N.M., Allen, S. 2009, Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials 165*(1-3): 589–598.

AlOthman, Z.A., Habila, M.A., Ali, R., Abdel Ghafar, A., El-din Hassouna, M.S., 2013 Valorization of two waste streams into activated carbon and studying its adsorption kinetics, equilibrium isotherms and thermodynamics for methylene blue removal. *Arabian Journal of Chemistry*.

Anirudhan, T.S., Sreekumari, S.S., 2011, Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons. *Journal of Environmental Sciences 23*(12): 1989–1998.

Ayranci, E., Hoda, N. 2005, Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth. *Chemosphere 60*(11): 1600–1607.

Baccar, R., Blánquez, P., Bouzid, J., Feki, M., Attiya, H., Sarrà, M., 2013, Modeling of adsorption isotherms and kinetics of a tannery dye onto an activated carbon prepared from an agricultural by-product. *Fuel Processing Technology 106*: 408–415.

Banerjee, S., Sharma, G.C., Chattopadhyaya, M.C., Sharma, Y.C., 2014, Kinetic and equilibrium modeling for the adsorptive removal of methylene blue from aqueous solutions on of activated fly ash (AFSH). *Journal of Environmental Chemical Engineering 2*(3): 1870–1880.

Banerjee, S., Sharma, Y.C., 2013, Equilibrium and kinetic studies for removal of malachite green from aqueous solution by a low cost activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry 19*(4): 1099–1105.

Bayazit Ş. S., 2011, Çevresel Kirletici Metallerin Adsorpsiyonunun İncelenmesi, *Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*

Bayazit, Ş.S., Kerkez, Ö., 2014, Hexavalent chromium adsorption on superparamagnetic multi-wall carbon nanotubes and activated carbon composites. *Chemical Engineering Research and Design 2*(October 2013): 2725–2733.

Bayraktar, A. K., 2012, Doğal Ve Aktifleştirilmiş Kızılağaç Talaşı İle Sulardan Kurşun(II), Nikel(II), Metilen Mavisi ve Rodamin B'nin Uzaklaştırılması, *Yüksek Lisans, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri enstitüsü, Trabzon*

Bello, O.S., Ahmad, M.A., 2012, Shell Based Activated Carbon for the Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Solutions. *Separation Science and Technology 47*(6): 903–912.

Bulut, E., Özacar, M., Şengil, I.A., 2008, Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials 115*(3): 234–246.

Cagnon, B., Chedeville, O., Cherrier, J.F., Caqueret, V., Porte, C., 2011, Evolution of adsorption kinetics and isotherms of gallic acid on an activated carbon oxidized by ozone: Comparison to the raw material. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 42*(6): 996–1003.

Ceyhan, A.A., Şahin, Ö., Saka, C.,Yalçin, A., 2013, A novel thermal process for activated carbon production from the vetch biomass with air at low temperature by two-stage procedure. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 104*: 170–175.

Chen, Z., Zhang, J., Fu, J., Wang, M., Wang, X., Han, R., Xu, Q., 2014, Adsorption of methylene blue onto poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-sulfonyldiphenol) nanotubes: Kinetics, isotherm and thermodynamics analysis. *Journal of Hazardous Materials 273*: 263–271.

Chen, C., Zhao, P., Li, Z.i, Tong, Z., 2015, Adsorption behavior of chromium(VI) on activated carbon from eucalyptus sawdust prepared by microwave-assisted activation with $ZnCl_2$. *Desalination and Water Treatment* (June 2015): 1–13.

Cherifi, H., Fatiha, B., Salah, H., 2013, Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons. *Applied Surface Science 282*: 52–59.

Çavuşoğlu H., 2010, Aktif Karbon Yardımıyla Atık Sulardan Metilen Mavisinin Biyosorpsiyon ile Giderilmesi, *Yüksek Lisans, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.*

Çakır, E. 2014, Ceviz ve Maun Ağacı Odun Talaşları İle Sentetik Atık Sudan Cu^{+2} ve Cr^{+6} Metallerinin Adsorpsiyonla Giderimi, *Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum*

Çiftçi H., 2013, Aktif Karbonla Topraktan Tuz Adsorpsiyonu Yolu İle Tuzlanmış Tarım Arazilerinin Islah Edilebileceyinin Araştırılması, Yüksek Lisans, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Şanlıurfa

Daoud, F.B.O., Kaddour, S., Sadoun, T., 2010, Adsorption of cellulase Aspergillus niger on a commercial activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 75*(1): 93–99.

De Luna, M.D.G., Flores, E.D., Genuino, D.A.D., Futalan, C.M., Wan, M.W. 2013, Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls-Optimization, isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 44*(4): 646–653.

Demiral, H., Baykul, E., Gezer, M.D., Erkoç, S., Engin, A., Baykul, M.C., 2014, Preparation and Characterization of Activated Carbon from Chestnut Shell and its Adsorption Characteristics for Lead. *Separation Science and Technology 49*(17): 2711–2720.

Demiral, İ., Aydın Şamdan, C., Demiral, H., 2015, Production and characterization of activated carbons from pumpkin seed shell by chemical activation with $ZnCl_2$. *Desalination and Water Treatment* (June): 1–9.

Demiral, H., Demiral, I., 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*(2): 188–196.

Deng, S., Nie, Y., Du, Z., Huang, Q., Meng, P., Wang, B., Yu, G., 2014, Enhanced adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate by bamboo-derived granular activated carbon. *Journal of Hazardous Materials 282*: 150–157.

Doğan, M., Alkan, M., Türkyilmaz, A., Özdemir, Y., 2004, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. *Journal of Hazardous Materials 109*(1-3): 141–148.

Dora, T.K., Mohanty, Y.K., Roy, G.K., Sarangi, B., 2013, Adsorption studies of As(III) from wastewater with a novel adsorbent in a three-phase fluidized bed by using response surface method. *Journal of Environmental Chemical Engineering 1*(3): 150–158.

Dural, M.U., Cavas, L., Papageorgiou, S.K., Katsaros, F.K., 2011, Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from Posidonia oceanica (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal 168*(1): 77–85.

Durán-Jiménez, G., Hernández-Montoya, V., Montes-Morán, M. A., Bonilla-Petriciolet, A., Rangel-Vázquez, N. A., 2014, Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method. *Microporous and Mesoporous Materials 199*: 99–107.

Duranoğlu, D., Beker, Ü., 2012, Steam and KOH Activated Carbons from Peach Stones. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects 34*(11): 1004–1015.

Ebrahimian Pirbazari, A., Saberikhah, E., Badrouh, M.,Emami, M.S., 2014, Alkali treated Foumanat tea waste as an efficient adsorbent for methylene blue adsorption from aqueous solution. *Water Resources and Industry 6*: 64–80.

El-Bindary, A., Hussien, M., Diab, M., Eessa, A.M., 2014, Adsorption of Acid Yellow 99 by polyacrylonitrile/activated carbon composite: Kinetics, thermodynamics and isotherm studies. *Journal of Molecular Liquids 197*: 236–242.

El-Hendawy, A. N. A, Samra, S.E., Girgis, B.S., 2001, Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 180*(3): 209–221.

Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2012, Adsorption characteristics of industrial solid waste derived activated carbon prepared by microwave heating for methylene blue. *Fuel Processing Technology 99*: 103–109.

Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2012, Microwave-assisted preparation and adsorption performance of activated carbon from biodiesel industry solid reside: influence of operational parameters. *Bioresource technology 103*(1): 398–404.

Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2012, Dynamic adsorption behavior of methylene blue onto oil palm shell granular activated carbon prepared by microwave heating. *Chemical Engineering Journal 203*: 81–87.

Freundlich, H.M.F., 1906, Over the adsorption in solution, J. Phys. Chem. 57 385–470.

Gao, Y., Yue, Q., Gao, B., Sun, Y., Wang, W., Li, Q., Wang, Y., 2013, Preparation of high surface area-activated carbon from lignin of papermaking black liquor by KOH activation for Ni(II) adsorption. *Chemical Engineering Journal 217*: 345–353

Ghaedi, M., Nasab, G., Khodadoust, S., Sahraei, R., Daneshfar, A., 2015, Characterization of zinc oxide nanorods loaded on activated carbon as cheap and efficient adsorbent for removal of methylene blue. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21*: 986–993.

Ghaedi, M., Nasab, G., Khodadoust, S., Rajabi, M., Azizian, S., 2013, Application of activated carbon as adsorbents for efficient removal of methylene blue: Kinetics and equilibrium study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20*(4): 2317–2324.

Ghaedi, M., Mazaheri, H., Khodadoust, S., Hajati, S., Purkait, M.K., 2014, Application of central composite design for simultaneous removal of methylene blue and Pb(2+) ions by walnut wood activated carbon. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy 135C*: 479–490.

Ghaedi, M., Ghazanfarkhani, M.D., Khodadosut, S., Sohrabi, N., Oftade, M., 2013, Acceleration of methylene blue adsorption onto activated carbon prepared from dross licorice by ultrasonic: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20*(4): 2548–2560.

Ghouma, I., Jeguirim, M., Dorge, S., Limousy, L., Ouederni, A., 2014, Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO_2 at ambient temperature ´ s obtenus a noyaux d ' olives destine *18*(2): 63–74.

Givianrad, M.H., Rabani, M., Saber-Tehrani, M., Aberoomand-Azar, P., Hosseini Sabzevari, M., 2011, Preparation and characterization of nanocomposite, silica aerogel, activated carbon and its adsorption properties for Cd (II) ions from aqueous solution. *Journal of Saudi Chemical Society 17*(3): 329–335.

González, P.G., Pliego-Cuervo, Y.B., 2014, Adsorption of Cd(II), Hg(II) and Zn(II) from aqueous solution using mesoporous activated carbon produced from Bambusa vulgaris striata. *Chemical Engineering Research and Design 92*(November 2013): 1–10.

Gökce, Y., Aktas, Z., 2014, Applied Surface Science Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol. *Applied Surface Science 313*: 352–359.

Gueye, M., Richardson, Y., Kafack, F.T., Blin, J., 2014, High efficiency activated carbons from African biomass residues for the removal of chromium(VI) from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering 2*(1): 273–281.

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 *78*: 132–137.

Gupta, V.K., Mittal, A., Krishnan, L., Gajbe, V., 2004, Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash. *Separation and Purification Technology 40*(1): 87–96.

Güngör, C., 2010, Üzüm küspesinden aktif karbon üretimi ve bakır gideriminde kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Eskişehir.

Gürses, A., Doğar, Ç., Yalçin, M., Açikyildiz, M., Bayrak, R., Karaca, S. 2006, The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials 131*(1-3): 217–228.

Güvendi, E., 2013, Saf Doğu Kayını (Fagus Orientalis Lipsky.) Ormanlarının Ekolojik Tabanlı İdare Sürelerinin Belirlenmesi (Sinop-Ayancık-Türkeli Örneği), *Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon*

Hameed, B.H., El-Khaiary, M.I., 2008, Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K_2CO_3 activation and subsequent gasification with CO_2. *Journal of Hazardous Materials 157*(2-3): 344–351.

Hameed, B.H., El-Khaiary, M.I., 2008, Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials 154*(1-3): 237–244.

Hameed, B.H., Ahmad, A. A.., 2009, Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials 164*(2-3): 870–875.

Hameed, B.H., Tan, I.W., Ahmad, L. 2008, Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal 144*(2): 235–244.

Hameed, B.H., Daud, F.B.M. (2008). Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis seed coat. *Chemical Engineering Journal 139*(1): 48–55.

Hameed, B.H., El-Khaiary, M.I., 2008, Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K_2CO_3 activation and subsequent gasification with CO_2. *Journal of Hazardous Materials 157*(2-3): 344–351.

Hamza, I. A A., Martincigh, B.S., Ngila, J.C., Nyamori, V.O., 2013, Adsorption studies of aqueous Pb(II) onto a sugarcane bagasse/multi-walled carbon nanotube composite. *Physics and Chemistry of the Earth 66*: 157–166.

Hassan, F., Abdel-Mohsen, M., Fouda, M.M.G., 2014, Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. *Carbohydrate Polymers 102*(1): 192–198.

Hirunpraditkoon, S., Srinophakun, P., Sombun, N., Moore, E.J., 2014, Synthesis of Activated Carbon From Jatropha Seed Coat and Application To Adsorption of Iodine and Methylene Blue. *Chemical Engineering Communications 202*(1): 32–47.

Ho, Y.S., McKay, G. 2000, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research 34*(3): 735–742.

Jodeh, S., Abdelwahab, F., Jaradat, N., Warad, I., Jodeh, W., 2015, Adsorption of diclofenac from aqueous solution using Cyclamen persicum tubers based activated carbon (Ctac). *Journal Of The Associatıon Of Arab Unıversıtıes For Basıc And Applıed Scıences*.

Jusoh, A., Su Shiung, L., Ali, N., Noor, M.J.M.M., 2007, A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. *Desalination 206*(1-3): 9–16.

Kadirova, Z.C., Katsumata, K.I., Isobe, T., Matsushita, N., Nakajima, A., Okada, K. 2013, Adsorption and photodegradation of methylene blue by iron oxide impregnated on granular activated carbons in an oxalate solution. *Applied Surface Science 284*(4): 72–79.

Karaçetin, G., Sivrikaya, S., Imamoğlu, M., 2014, Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 110*: 270–276.

Karagöz, S., Tay, T., Ucar, S., Erdem, M., 2008, Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology 99*(14): 6214–6222.

Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., Olama, Z., 2014, Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. *Energy Procedia 50*: 113–120.

Karimi, H., Ghaedi, M., 2014, Application of artificial neural network and genetic algorithm to modeling and optimization of removal of methylene blue using activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20*(4): 2471–2476.

Kocabıyık B., 2013, Atık Biyomateryallerden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerinde Tekstil Boyarmaddelerinin Adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*

Kumar K.V., Porkodi K., Rocha F.. 2008, Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: comparison of various error functions. J Hazard Mater 151:794.

Kumar, P., Rao, R., Chand, S., Kumar, S., Wasewar, K.L., Yoo, C.K., 2013, Adsorption of lead from aqueous solution onto coir-pith activated carbon. *Desalination and Water Treatment 51*(13-15): 2529–2535.

Kuppireddy, S.K.R., Rashid, K., Al Shoaibi, A., Srinivasakannan, C., 2014, Productıon and characterızatıon of porous carbon from date palm seeds by chemıcal actıvatıon wıth $h_3 po_4$: process optımızatıon for maxımızıng adsorptıon of methylene blue. *Chemical Engineering Communications 201*(8): 1021–1040.

Kurniawan, A., Ismadji, S., 2011, Potential utilization of Jatropha curcas L. press-cake residue as new precursor for activated carbon preparation: Application in methylene blue removal from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 42*(5): 826–836.

Lagergren, S., Svenska B. K., Ventenskapsakad Handl, 1996, 24 as cited by Wasey et al.,Water Res. 30 1143–1148.

Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 1361–1368.

Li, Y., Du, Q., Liu, T., Qi, Y., Zhang, P., Wang, Z., Xia, Y., 2011, Preparation of activated carbon from Enteromorpha prolifera and its use on cationic red X-GRL removal. *Applied Surface Science 257*(24): 10621–10627.

Li, K., Zheng, Z., Huang, X., Zhao, G., Feng, J., Zhang, J., 2009, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of 2-nitroaniline onto activated carbon prepared from cotton stalk fibre. *Journal of Hazardous Materials 166*(1): 213–220.

Liu, Y., Guo, Y., Zhu, Y., An, D., Gao, W., Wang, Z., Wang, Z., 2011, A sustainable route for the preparation of activated carbon and silica from rice husk ash. *Journal of hazardous materials 186*(2-3): 1314–9.

Liu, Q.-S., Zheng, T., Wang, P., Guo, L., 2010, Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation. *Industrial Crops and Products 31*(2): 233–238.

Liu, Q.-S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J.-P., Li, N., 2010, Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal 157*(2-3): 348–356.

Liu, W., Zhang, J., Zhang, C., Wang, Y., Li, Y., 2010, Adsorptive removal of Cr (VI) by Fe-modified activated carbon prepared from Trapa natans husk. *Chemical Engineering Journal 162*(2): 677–684.

Liu, T., Li, Y., Du, Q., Sun, J., Jiao, Y., Yang, G., Wu, D., 2012, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 90*(1): 197–203.

Liu, Y., Wang, J., Zheng, Y., Wang, A., 2012, Adsorption of methylene blue by kapok fiber treated by sodium chlorite optimized with response surface methodology. *Chemical Engineering Journal 184*: 248–255.

Liu, R.L., Liu, Y., Zhou, X.Y., Zhang, Z.Q., Zhang, J., Dang, F.Q., 2014, Biomass-derived highly porous functional carbon fabricated by using a free-standing template for efficient removal of methylene blue. *Bioresource Technology 154*: 138–147.

Maghsoudi, M., Ghaedi, M., Zinali, A., Ghaedi, A. M., Habibi, M.H., 2015, Artificial neural network (ANN) method for modeling of sunset yellow dye adsorption using zinc oxide nanorods loaded on activated carbon: Kinetic and isotherm study. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 134*: 1–9.

Malash, G.F., El-Khaiary, M.I. 2010, Methylene blue adsorption by the waste of Abu-Tartour phosphate rock. *Journal of Colloid and Interface Science 348*(2): 537–545.

Martín-González, M., González-Díaz, O., Susial, P., Araña, J., Herrera-Melián, J. A., Doña-Rodríguez, J.M., Pérez-Peña, J., 2014, Reuse of Phoenix canariensis palm frond mulch as biosorbent and as precursor of activated carbons for the adsorption of Imazalil in aqueous phase. *Chemical Engineering Journal 245*: 348–358.

Menéndez-Díaz, J., Martín-Gullón, I. 2006, Chapter 1 Types of carbon adsorbents and their production. *Interface Science and Technology 7*(C): 1–47.

Montgomery, D.C., 2001, Design and Analysis Of Experiment, John Wiley and Sons Inc., NewYork.

Mouni, L., Merabet, D., Bouzaza, A., Belkhiri, L., 2011, Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone. *Desalination 276*(1-3): 148–153.

Murugesan, A., Vidhyadevi, T., Kalaivani, S.S., Thiruvengadaravi, K. V, Ravikumar, L., Anuradha, C.D., Sivanesan, S., 2014, Modelling of lead(II) ion adsorption onto poly(thiourea imine) functionalized chelating resin using response surface methodology (RSM). *Journal of Water Process Engineering*.

Nam, S.-W., Choi, D.-J., Kim, S.-K., Her, N., Zoh, K.-D., 2014, Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. *Journal of hazardous materials 270*: 144–152.

Natale, D. F., Erto, A., Lancia, A., Musmarra, D. 2009, A descriptive model for metallic ions adsorption from aqueous solutions onto activated carbons. *Journal of Hazardous Materials 169*(1-3): 360–369.

Natale,D. F., Erto, A., Lancia, A., Musmarra, D., 2014, Equilibrium and dynamic study on hexavalent chromium adsorption onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*.

Njoku, V.O., Foo, K.Y., Asif, M., Hameed, B.H., 2014, Preparation of activated carbons from rambutan (Nephelium lappaceum) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption. *Chemical Engineering Journal 250*: 198–204.

Njoku, V.O., Islam, M.A., Asif, M., Hameed, B.H., 2014, Preparation of mesoporous activated carbon from coconut frond for the adsorption of carbofuran insecticide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 110*: 172–180.

Noorimotlagh, Z., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Khataee, R., Shahriyar, S., Nourmoradi, H., 2014, Adsorption of a textile dye in aqueous phase using mesoporous activated carbon prepared from Iranian milk vetch. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 45*(4): 1783–1791.

Obregón-Valencia, D., Sun-Kou, M.D.R. (2014). Comparative cadmium adsorption study on activated carbon prepared from aguaje (Mauritia flexuosa) and olive fruit stones (Olea europaea L.). *Journal of Environmental Chemical Engineering 2*(4): 2280–2288.

Oğuz A., 2013, Harran Ovasında Yaygın Olarak Üretilen Pamuk Ve Mısır Sapından Aktif Karbon Üretilmesi, Yüksek Lisans, *Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* Şanlıurfa

Omri, A., Benzina, M., Ammar, N., 2013, Preparation, modification and industrial application of activated carbon from almond shell. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry 19*(6): 2092–2099.

Omri, A., Wali, A., Benzina, M., 2012, Adsorption of bentazon on activated carbon prepared from Lawsonia inermis wood: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry*.

Özbay, E., 2014, Çinko Oksit Nanopartiküllerinin Üretimi, Karakterizasyonu Ve Fotokatalitik Uygulamaları, Yüksek Lisans, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya

Özdemir, I., Şahin, M., Orhan, R., Erdem, M., 2014, Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. *Fuel Processing Technology 125*: 200–206.

Özdes, D., Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H.B., 2010, Evaluation of Adsorption Characteristics of Malachite Green onto Almond Shell (Prunus dulcis). *Separation Science and Technology 45*(14): 2076–2085.

Özer, D., Dursun, G., Özer, A., 2007, Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull. *Journal of Hazardous Materials 144*(1-2): 171–179.

Ozkaya, B., 2006, Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models *129*: 158–163.

Patra, T.K., Sheeba, K.N., Augusta, P., Jaisankar, S., 2014, Experimental Study on The Adsorption of Malachite Green in Simulated and Real Effluent by Bio-Based Adsorbents. *International Journal of Green Energy 12*(11): 1189–1195.

Pendleton, P., Wu, S.H., 2003, Kinetics of dodecanoic acid adsorption from caustic solution by activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science 266*(2): 245–250.

Peydayesh, M., Rahbar-Kelishami, A., 2014, Adsorption of methylene blue onto Platanus orientalis leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21*: 1014–1019.

Pezoti, O., Cazetta, A.L., Souza, I.P. F., Bedin, K.C., Martins, A.C., Silva, T.L., Almeida, V.C., 2014, Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl2-activated carbon produced from buriti shells (Mauritia flexuosa L.). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20*: 4401–4407.

Pradhan, S. 2011, Production and characterization of Activated Carbon produced from a suitable Industrial sludge 60.

Rahman, I., Saad, B., Shaidan, S., Sya Rizal, E.S., 2005, Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process. *Bioresource Technology 96*(14): 1578–1583.

Rengaraj, S., Moon, S.H., Sivabalan, R., Arabindoo, B., Murugesan, V. 2002, Agricultural solid waste for the removal of organics: Adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. *Waste Management 22*(5): 543–548.

Saka, C., Sahin, Ö., 2011, Removal of methylene blue from aqueous solutions by using cold plasma- and formaldehyde-treated onion skins. *Coloration Technology 127*(4): 246–255.

Saka, C., 2012, BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl2. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 95*: 21–24.

Salima, A., Benaouda, B., Noureddine, B., Duclaux, L., 2013, Application of Ulva lactuca and Systoceira stricta algae-based activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents. *Water Research 47*(10): 3375–3388.

Sarıkaya Y., 2005, Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Türkiye-Ankara, 638-640

Sarici-Özdemir, Ç., 2014, Removal of Methylene Blue by Activated Carbon Prepared from Waste in a Fixed-Bed Column. *Particulate Science and Technology 32*(3): 311–318.

Sayğılı, H., Güzel, F., Önal, Y., 2015, Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production* 1–10.

Schneider, R.M., Cavalin, C.F., Barros, M. S.D., Tavares, C.R.G., 2007, Adsorption of chromium ions in activated carbon. *Chemical Engineering Journal 132*(1-3): 355–362.

Sencan, A., 2011, Fındık Kabuğu ve Fındık Kabuğundan Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Aktif Karbonun Kursun (II) Sorpsiyon Potansiyelinin Belirlenmesi, *Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversđtesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta*

Shahul Hameed, K., Muthirulan, P., Meenakshi Sundaram, M. 2013, Adsorption of chromotrope dye onto activated carbons obtained from the seeds of various plants: Equilibrium and kinetics studies. *Arabian Journal of Chemistry*.

Shrestha, S., Son, G., Lee, S.H., Lee, T.G., 2013, Isotherm and thermodynamic studies of Zn (II) adsorption on lignite and coconut shell-based activated carbon fiber. *Chemosphere 92*(8): 1053–1061.

Sivakumar, S., Muthirulan, P., Meenakshi Sundaram, M., 2014, Adsorption kinetic and isotherm studies of Azure A on various activated carbons derived from agricultural wastes. *Arabian Journal of Chemistry*.

Sreejalekshmi, K.G., Krishnan, K.A., Anirudhan, T.S., 2009, Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies. *Journal of Hazardous Materials 161*(2-3): 1506–1513.

Sugashini, S., Begum, K.M.M.S., 2013, Performance of ozone treated rice husk carbon (OTRHC) for continuous adsorption of Cr (VI) ions from synthetic effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering 1*(1-2): 79–85.

Sun, Y., Yue, Q., Gao, B., Wang, Y., Gao, Y., Li, Q., 2013, Preparation of highly developed mesoporous activated carbon by $H_4P_2O_7$ activation and its adsorption behavior for oxytetracycline. *Powder Technology 249*: 54–62.

Sun, S., Yang, J., Li, Y., Wang, K., Li, X., 2014, Ecotoxicology and Environmental Safety Optimizing adsorption of Pb (II) by modi fi ed litchi pericarp using the response surface methodology. *Ecotoxicology and Environmental Safety 108*: 29–35.

Tan, T.C., Teo, W.K., 1987, Combined effect of carbon dosage and initial adsorbate concentration on the adsorption isotherm of heavy metals on activated carbon. *Water Research 21*(10): 1183–1188.

Tan, I.W., Ahmad, L., Hameed, B.H., 2008, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials 154*(1-3): 337–346.

Tan, I.W., Ahmad, L., Hameed, B.H., 2009, Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials 164*(2-3): 473–482.

Temkin, M.I., Pyzhev, V., 1940, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, Acta Physiochim., URSS 12 327–356.

Theydan, S.K., Ahmed, M.J., 2012, Optimization of preparation conditions for activated carbons from date stones using response surface methodology. *Powder Technology 224*: 101–108.

Theydan, S.K., Ahmed, M.J., 2012, Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by $FeCl_3$ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 97*: 116–122.

Tongpoothorn, W., Sriuttha, M., Homchan, P., Chanthai, S., Ruangviriyachai, C, 2011, Preparation of activated carbon derived from Jatropha curcas fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. *Chemical Engineering Research and Design 89*(3): 335–340.

Tsibranska, I., Hristova, E., 2010, Modelling of heavy metal adsorption into activated carbon from apricot stones in fluidized bed. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 49*(10): 1122–1127.

Türkyılmaz A., 2011, Bazı Bitkisel Atıklardan Aktif Karbon Eldesi ve Yüzey Özellikleri, *Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.*

Üçer , A., Ismadji, S., 2011, Potential utilization of Jatropha curcas L. press-cake residue as new precursor for activated carbon preparation: Application in methylene blue removal from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 42*(5): 826–836.

Üçer, A, Uyanik, A., Aygün, Ş.F., 2006, Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon. *Separation and Purification Technology 47*(3): 113–118.

Vargas, M.M., Cazetta, A.L., Kunita, M.H., Silva, T.L., Almeida, V.C., 2011, Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (Delonix regia): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal 168*(2): 722–730.

Weber, T.W., Chakkravorti, R.K., 1974, Pore and solid diffusion models for fixedbed adsorbers, *AIChE* J. 20 228–238.

Weber, W.J., Morris, J.C., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanitary Eng. Div. 89* (2) 31–60.

Wu, Y., Li, B., Feng, S., Mi, X., Jiang, J., 2009, Adsorption of Cr(VI) and As(III) on coaly activated carbon in single and binary systems. *Desalination 249*(3): 1067–1073. Retrieved from http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.049

Wu, F.C., Wu, P.H., Tseng, R.L., Juang, R.S., 2014, Description of gas adsorption isotherms on activated carbons with heterogeneous micropores using the Dubinin-Astakhov equation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 45*(4): 1757–1763.

Wu, Z., Zhong, H., Yuan, X., Wang, H., Wang, L., Chen, X., Wu, Y., 2014, Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater. *Water Research 67*: 330–344.

Xu, J., Xin, P., Gao, Y., Hong, B., Jin, H., Jin, D., Wang, X., 2014, Magnetic properties and methylene blue adsorptive performance of $CoFe_2O_4$ / activated carbon nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics 147*(3): 915–919.

Xu, J., Chen, L., Qu, H., Jiao, Y., Xie, J., Xing, G., 2014, Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H_3PO_4. *Applied Surface Science*.

Yalçın, G., 2012, İğde (Elaeagnus angustifolia L.) Bitkisinin Çesitli Kısımlarının Kimyasal Bilesenlerinin Farklı Yöntemler Kullanılarak Antioksidan Kapasitesinin İncelenmesi, *Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir*

Yang, J., Yu, M., Chen, W., 2014, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21*: 414–422.

Youssef, A. M., Ahmed, A. I., Amin, M.I., El-Banna, U., 2014, Adsorption of lead by activated carbon developed from rice husk. *Desalination and Water Treatment* (June 2015): 1–14.

Yurtsever M., 2008, Değerli ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu için Valeks ve Kebrako Tanin Reçinelerinin Geliştirilmesi, *Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya*

Zhang, J., Li, Y., Zhang, C., Jing, Y., 2008, Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from Arundo donax root. *Journal of Hazardous Materials 150*(3): 774–782.

Zheng, Y., Zhu, Y., Wang, A., 2014, Highly efficient and selective adsorption of malachite green onto granular composite hydrogel. *Chemical Engineering Journal 257*: 66–73.

8. ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Orhan BAYTAR
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Gerçüş, 1983
Telefon: 0332 223 21 48
Faks : 0 332 241 06 35
e-mail : orhanbaytar@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	**Batman Lisesi, BATMAN**	**2003**
Üniversite	:	**H.Ü. Fen-Edebiyat Fak. Kimya B.**	**2007**
Yüksek Lisans	:	**H.Ü. Fen Bilimleri Enst. Kimya. ABD**	**2010**
Doktora	:	**S.Ü. Fen Bilimleri Enst. Kimya Müh. ABD**	**-**

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2009-2010	**Siirt Ünv. Müh.-Mim. Fak. Kim. Müh. B.**	**Arş.Gör.**
2010-	**Selçuk Ü. Müh. Fak. Kim. Müh. Böl.**	**Arş.Gör.**

UZMANLIK ALANI

Adsorpsiyon, Hidrojen Enerjisi, Kristalizasyon, Bor

YABANCI DİLLER

İngilizce ÜDS (62.5)

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

Projelerde Yaptığı Görevler:

Potasyum Pentaborat Tetrahidrat ve Lityum Tetraborat Trihidratın Üretimi ve Üretim Şartlarının Belirlenmesi, TUBİTAK Proje No: 108M043 2008-2010, **Araştırmacı(Bursiyer)**.

Amonyum Floroborat Üretimi ve Üretim Parametrelerinin Belirlenmesi, BOREN, Proje No: 2013.Ç0399, **Araştırmacı**.

Keçiboynuzu ve İğde Atıklarından Elde Edilen Aktif Karbonun Ağır Metal, Boyarmadde ve Gaz Adsorpsiyonunda Kullanılması ve Adsorpsiyonun Modellenmesi, S.Ü. BAP, Proje No: 13101006-Devam ediyor, **Araştırmacı**.

YAYINLAR

Yurt Dışı (SCI-expanded, SSCI, AHCI kapsamındaki) Dergilerde Yayımlanan Yayınları

Şahin Ö., **Baytar O.,** Hansu F., Saka C., "Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydridewith Ni(0) catalyst in dielectric barrier discharge method". Energy Sources,Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2014, 36(17), pp. 1886-1894

Şahin Ö., **Baytar O.,** Saka C., Hansu F., "Hydrogen generation from $NaBH_4$ solution with the high-performance Co(0) catalyst using a cold plasma method". Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2014, 36 (14), pp. 1578-1587.

Şahin Ö., Saka C., **Baytar O.,** Hansu F., "Influence of plasma treatment on electrochemical activity of Ni (o)-based catalyst for hydrogen production by hydrolysis of $NaBH_4$" Journal of Power Sources, 240, 15 2013, 729-735.

Ceyhan A. A., Şahin Ö., **Baytar O,** Saka C., "Surface and porous characterization of activated carbon prepared from pyrolysis of biomass by two-stage procedure at low activation temperature and it's the adsorption of iodine". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, (2013), 104, pp. 378-383.

Ceyhan A. A., **Baytar O.,** Gulce A., "Effect of Heavy Metals Impurıtıes Upon Nucleatıon Kınetıcs of NaCI". Journal of The Faculty af Engıneerıng and Archıtecture of Gazı Unıversıty. 2014, 29(1), 95-103.

Sahin O., Saka C., Ceyhan A. A., **Baytar O.,** "Preparation of High Surface Area Activated Carbon from Elaeagnus angustifolia Seeds by Chemical Activation with $ZnCl_2$ in One-Step Treatment and its Iodine Adsorption". Separatıon Scıence and Technology. 2015, 50(6), 886-891.

Ceyhan A. A., **Baytar O.,** Pehlivan E., "Effects of Different Gas Phases and Gas Bubbles on the Nucleation Kinetics". ACTA CHIMICA SLOVENICA. 2014, 61(2), 391-397.

Yurt İçi Dergide Yayınları

A. Abdullah Ceyhan, **Orhan Baytar,** Ahmet Güngör, Eyüp Saygınlı, Celal Söylemez, " Formaldehit İle Modifiye Edilmiş İğde Çekirdeği Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Malahit Yeşilinin Uzaklaştırılması" S.Ü. Müh. Bilim ve Tekn. Derg. 1, 2013,

Yurt Dışı Bildiriler Kitabında Yayımlanan Yayınları

A. A. Ceyhan, E. Özbay, O. Baytar, M. Akaslan, "The Analysis of Methylene Blue Adsorption With Using Factorial Design", 3rd International Conference of Ecosystems (ICE2013), Tirana, Albania, May 31 - June 5, 2013

M. E.. Baysal, A. A. Ceyhan, E. Özbay, O. Baytar, E. Demir, B. Akdeniz, "The Statistical Analysis of The Methylene Blue Removal From Aqueous Solutions by Using Core-Shell of Melon", 3rd International Conference of Ecosystems (ICE2013), Tirana, Albania, May 31 - June 5, 2013

M. E.. Baysal, A. A. Ceyhan, E. Özbay, O. Baytar, S. İçer, B. Emre, "The Statistical Analysis of Adsorption between Methylene Blue and Core-Shell of The Watermelon" 3rd International Conference of Ecosystems (ICE2013), Tirana, Albania, May 31 - June 5, 2013

A. A. Ceyhan, O. Baytar, D. Yılmaz, C.Mirad, Ö. Şahin, "Methylene Blue Adsorption Onto Formaldehyde Treated Elaegnus Angustıfalıa Seeds", 3rd International Conference of Ecosystems (ICE2013), Tirana, Albania, May 31 - June 5, 2013

Yurt İçi Bildiriler Kitabında Yayımlanan Yayınları

Orhan Baytar, A.Abdullah Ceyhan, Özkan Özgen, Demet Arı. "Boraksın Difüzyon Katsayısının Diyafram Hücrede İletkenlik Yardımıyla Belirlenmesi" 1. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, Çorum, 2011.

A.Abdullah Ceyhan, **Orhan Baytar,** Betül Kurtuluş, Begenç Roziyev" Borik Asidin Metastabil Bölge Genişliği Üzerine Boraks Katkısının Etkisi", 10'ncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi İstanbul, 2012.

A.Abdullah Ceyhan, **Orhan Baytar,** Gözde İnal, Seda Saka" Borik Asitin Difüzyon Katsayısının Diyafram Hücrede İletkenlik Yardımıyla Belirlenmesi", 10'ncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi İstanbul, 2012.

A.Abdullah Ceyhan, **Orhan Baytar,** Fatma Tangal, Seda Çora" Sol - Jel Yöntemi İle Aktif Karbon Demir Oksit Nano Parçacıkların Üretimi Ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonunda Kullanılması", 3. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, İstanbul, 2015.

A.Abdullah Ceyhan, **Orhan Baytar,** Şükrü Kekiç, Hasan Elitaşlı, Yasin Tek" Aktif Karbona İmmobilize Edilmiş FeO Sentezi Ve Deney Tasarımı İle Metilen Mavisi Adsorpsiyonunda Kullanılması", 3. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi, İstanbul, 2015.

Orhan Baytar, Ömer Şahin, Dilek Kılınç, Eşref Taş" Sodyum Bor Hidrürün Hidrolizinde Nikel/Paladyum Metal ve Komplekslerinin Katalizör Olarak Kullanılması", Ulusal Temiz Enerji Günleri, İstanbul, 2008.

Sinan Kutluay, Ömer Şahin, **Orhan Baytar**" Ni-W-B Katalizörü Varlığında Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretim", 9. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, Konya, 2013.

Mustafa Durgun, Ahmet Kılıç, Eşref Taş, Dilek Kılınç, **Orhan Baytar**" Sterik Engelli Tetradentat Salisilaldiminlerin Bazı Geçiş Metallerle Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Termal Kararlılıkları", II. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Elazığ, 2009.

Ömer Şahin, Fevzi Hansu, **Orhan Baytar,"**Kuvvetli Elektrik Alanına Tabi tutulmuş Ni(0) Katalizörünün Sodyum Borhidrür Hidrolizine Etkisi". 1. Kamu-Üniversite-Sanayi İşbirliği Sempozyumu ve Mermercilik Şurası, Diyarbakır, 2010.