

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞEFTALİ ÇEKİRDEĞİ VE POLİMER ESASLI AKTİF
KARBON İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN
KROM (VI) GİDERİMİ**

Kimya Yük. Müh. Dilek DURANOĞLU GÜLBAYIR

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 09 Temmuz 2008
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ülker BEKER (YTÜ)
İkinci Tez Danışmanı : Yard. Doç. Dr. İlknur KÜÇÜK (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN (YTÜ)
: Prof. Dr. Melek TÜTER (İTÜ)
: Prof. Dr. Neşet KADIRGAN (MÜ)
: Prof. Dr. Beyza ÜSTÜN (YTÜ)

İSTANBUL, 2008

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vi
KISALTMA LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖNSÖZ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xv
1. GİRİŞ	1
2. AKTİF KARBON.....	3
2.1 Tarihçesi.....	3
2.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
2.2.1 Kristal yapısı.....	3
2.2.2 Gözenek yapısı	5
2.2.3 Yüzey kimyası	5
2.2.3.1 Asidik fonksiyonel gruplar.....	6
2.2.3.2 Bazik fonksiyonel gruplar	7
2.3 Aktif Karbon Üretimi.....	7
2.3.1 Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler.....	8
2.3.2 Karbonizasyon.....	9
2.3.3 Aktivasyon	9
2.3.3.1 Fiziksel aktivasyon	9
2.3.3.2 Kimyasal aktivasyon.....	10
3. ADSORPSİYON	13
3.1 Adsorpsiyon İzotermi	13
3.1.1 Langmuir izotermi	15
3.1.2 Freundlich izotermi.....	16
4. KROM.....	17
4.1 Kimyası	17
4.2 Kullanım Alanları	18
4.3 İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri	19
4.4 Giderim Yöntemleri.....	19
5. KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR İNCELEMESİ.....	21

5.1	Aktif Karbonlar	21
5.2	Diğer Adsorbanlar	28
6.	AKTİF KARBON ÜRETİM DENEYLERİ	32
6.1	Kimyasal Maddeler	32
6.2	Cihazlar	32
6.3	Şeftali Çekirdeği Esaslı Aktif Karbon Üretimi	33
6.3.1	Hammaddelere uygulanan ön işlemler	33
6.3.2	Karbonizasyon deneyleri	34
6.3.3	Aktivasyon deneyleri	36
6.3.3.1	Fiziksel aktivasyon	36
6.3.3.2	Kimyasal aktivasyon	37
6.3.3.3	Fiziksel ve kimyasal aktivasyonun birlikte uygulanması	38
6.4	Polimer Esaslı Aktif Karbon Üretimi	39
6.4.1	Ham madde üretimi	39
6.4.2	Polimer malzemesinin karbonizasyonu ve aktivasyonu	41
6.5	Aktif karbon numunelerinin karakterizasyonu	42
6.5.1	Termogravimetrik analiz (TGA)	42
6.5.2	Yüzey alanı ve gözeneklilik tayini	42
6.5.3	Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	43
6.5.4	Asidik ve bazik grupların tayini	43
6.5.5	FTIR spektroskopisi ölçümleri	44
6.5.6	Krom (VI) ön sorpsiyon deneyleri	44
6.5.7	pH titrasyonu analizleri	45
6.5.8	Zeta potansiyeli ölçümleri	45
6.5.9	Elementel analiz	46
6.5.10	Kjeldahl azotu tayini	47
6.5.11	Su buharı adsorpsiyonu	47
7.	KROM (VI) SORPSİYON DENEYLERİ	48
7.1	Kimyasal Maddeler	48
7.2	Cihazlar	48
7.3	Aktif Karbon Numuneleri	49
7.4	Krom Analizi	49
7.4.1	Krom (VI) analizi	49
7.4.2	Toplam krom analizi	49
7.5	Kesikli Yöntemle Krom (VI) Sorpsiyon Deneyleri	50
7.5.1	Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbon (KSN) ile yapılan sorpsiyon deneyleri	50
7.5.2	Polimer esaslı aktif karbon (PAK) ile yapılan sorpsiyon deneyleri	51
7.5.3	Ticari aktif karbon (CPG-LF) ile yapılan sorpsiyon deneyleri	51
7.5.4	Krom (VI) sorpsiyonuna farklı anyonların etkisi	51
7.5.5	Deneysel verilerin adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanması	52
7.6	Krom (VI) Sorpsiyonunun Kinetik Olarak İncelenmesi	52
7.6.1	Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbon (KSN) ile yapılan kinetik çalışmalar	53
7.6.2	Polimer esaslı aktif karbon (PAK) ile yapılan kinetik çalışmalar	53
7.6.3	Ticari aktif karbon (CPG-LF) ile yapılan kinetik çalışmalar	53
7.6.4	Krom (VI) sorpsiyonunun kinetik modellenmesi	53
7.6.4.1	Yalancı (pseudo) birinci derece kinetik model	53
7.6.4.2	Yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik model	54
7.7	Sürekli Akış Yöntemiyle Krom (VI) Sorpsiyon Deneyleri	54

7.7.1	Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbon (KSN) ile yapılan çalışmalar.....	56
7.7.2	Polimer esaslı aktif karbon (PAK) ile yapılan çalışmalar.....	56
7.7.3	Ticari aktif karbon (CPG-LF) ile yapılan çalışmalar.....	56
7.8	Rejenerasyon Çalışmaları.....	56
7.8.1	Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonun (KSN) rejenerasyonu	56
7.8.1.1	Kesikli yöntemle rejenerasyon	56
7.8.1.2	Sürekli yöntemle rejenerasyon	58
7.8.2	Polimer esaslı aktif karbonun (PAK) kesikli yöntemle rejenerasyonu.....	58
7.9	Krom (VI) Sorpsiyonu ile İlgili Enerji Hesaplamaları	59
7.9.1	Aktivasyon enerjisi	59
7.9.2	Ortalama serbest sorpsiyon enerjisi	59
7.9.3	İzosterik adsorpsiyon ısısı	60
7.9.4	Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) hesaplamaları	61
7.10	Krom (VI) Sorpsiyon Mekanizmasının İncelenmesi.....	62
7.10.1	X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi.....	63
7.10.2	Toplam organik karbon ve çözünmüş oksijen analizleri	64
7.10.3	Krom (III) sorpsiyon çalışması.....	64
8.	AKTİF KARBON ÜRETİM ÇALIŞMALARININ DEĞERLENDİRİLMESİ ...	65
8.1	Hammadde ve Üretilen Aktif Karbon Numunelerinin Özellikleri	65
8.1.1	Termogravimetrik analiz	65
8.1.2	Yüzey alanı ve gözeneklilik	65
8.1.3	Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.....	70
8.1.4	Aktif karbon numunelerinin yapısında bulunan asidik ve bazik gruplar.....	74
8.1.5	FTIR spektroskopisi ölçümleri	75
8.2	Krom (VI) sorpsiyon kapasiteleri	82
8.2.1	pH titrasyonu analizleri.....	83
8.2.2	Zeta potansiyeli ölçümleri.....	84
8.2.3	Elementel analiz ve Kjeldahl azotu tayini.....	85
8.2.4	Su buharı adsorpsiyon kapasiteleri	86
9.	KROM (VI) SORPSİYON ÇALIŞMALARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	87
9.1	Kesikli Yöntemle Sorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi	87
9.1.1	pH etkisi	87
9.1.1.1	pH'nın Krom (VI)'nın indirgenmesine etkisi.....	92
9.1.2	Konsantrasyonun etkisi	93
9.1.3	Sıcaklığın etkisi	94
9.1.4	Farklı anyonların etkisi	96
9.1.5	DeneySEL sonuçların adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanması.....	97
9.2	Krom (VI) Sorpsiyonunun Kinetik Açından İncelenmesi	101
9.2.1	KSN ile sorpsiyonun kinetik açıdan incelenmesi	101
9.2.1.1	Konsantrasyonun etkisi	101
9.2.1.2	Aktif karbon miktarının etkisi	104
9.2.1.3	Sıcaklığın etkisi	104
9.2.2	PAK ile sorpsiyonun kinetik açıdan incelenmesi	105
9.2.3	CPG-LF ile sorpsiyonun kinetik açıdan incelenmesi	107
9.2.4	KSN, PAK ve CPG-LF aktif karbonlarının kıyaslanması	107
9.2.5	Krom (VI) Sorpsiyonunun kinetik modellenmesi	108
9.3	Sürekli Akış Yöntemiyle Sorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi.....	110
9.3.1	KSN ile yapılan sorpsiyon çalışmaları.....	110

9.3.2	PAK ile yapılan sorpsiyon çalışmaları.....	112
9.3.3	CPG-LF ile yapılan sorpsiyon çalışmaları.....	113
9.3.4	KSN, PAK ve CPG-LF aktif karbonlarının kıyaslanması	114
9.4	Rejenerasyon Deneylelerinin Değerlendirilmesi	116
9.4.1	KSN aktif karbonunun rejenerasyonu.....	116
9.4.1.1	Kesikli yöntemle rejenerasyon	116
9.4.1.2	Sürekli yöntemle rejenerasyon	119
9.4.2	PAK aktif karbonunun rejenerasyonu.....	121
9.5	Krom (VI) Sorpsiyonu ile İlgili Enerji Hesaplamaları	124
9.5.1	Aktivasyon enerjisi	124
9.5.2	Ortalama serbest sorpsiyon enerjisi	125
9.5.3	İzosterik adsorpsiyon ısısı	125
9.5.4	Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) hesaplamaları	129
9.6	Aktif Karbonla Krom (VI) Giderim Mekanizmasının İncelenmesi	130
9.6.1	X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analiz sonuçları.....	130
9.6.2	Toplam organik karbon ve çözünmüş oksijen analizi sonuçları	135
9.6.3	Krom (III) sorpsiyon kapasiteleri	136
10.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	138
KAYNAKLAR.....		144
İNTERNET KAYNAKLARI		151
EKLER.....		152
Ek 1 KSN aktif karbon numunesi ile Cr(VI) sorpsiyon çalışmaları sonucu elde edilen deneysel ve teorik adsorpsiyon izotermi.....		153
Ek 2 PAK aktif karbon numunesi ile Cr(VI) sorpsiyon çalışmaları sonucu elde edilen deneysel ve teorik adsorpsiyon izotermi.....		156
Ek 3 CPG-LF karbon numunesi ile Cr(VI) sorpsiyon çalışmaları sonucu elde edilen deneysel ve teorik adsorpsiyon izotermi		158
ÖZGEÇMİŞ.....		159

SİMGE LİSTESİ

$\text{\AA}$	Angstrom
b	Langmuir adsorpsiyon sabiti
β	Sorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabit
C_e	Dengedeki Cr(VI) konsantrasyonu
C_{rej}	Rejenerasyon çözelisindeki krom konsantrasyonu
E	Ortalama serbest sorpsiyon enerjisi
E_A	Aktivasyon enerjisi
ε	Polanyi potansiyeli
ΔH_{st}	İzosterik adsorpsiyon ısısı
ΔH°	Standart entalpi değişimi
k_0	Sıklık faktörü
k_1	Yalancı (pseudo) birinci derece hız sabiti
k_2	Yalancı (pseudo) ikinci derece hız sabiti
K	Denge sabiti
K_F	Freundlich adsorpsiyon sabiti
meq	Miliekivalen
n	Freundlich adsorpsiyon sabiti
q_e	Denge durumu için birim miktar adsorban başına tutulan Cr(VI) miktarı
q_t	Herhangi bir t zamanında birim miktar adsorban başına tutulan Cr(VI) miktarı
q_m	Maksimum sorpsiyon kapasitesi
Q	Langmuir adsorpsiyon sabiti
R	Gaz sabiti
T	Sıcaklık (K)
V_{rej}	Rejenerasyon çözeltisi hacmi

KISALTMA LİSTESİ

AN/DVB	Akrilonitril divinil benzen kopolimeri
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CPG-LF	Chemviron firması tarafından üretilen ticari aktif karbon
KKSN	KN numunesine su buharı aktivasyonu uygulanarak elde edilmiş aktif karbon
KN	Ön yıkama yapılmış şeftali çekirdeğinin karbonizasyonu sonucu elde edilmiş karbonize numune
KOH2	Şeftali çekirdeğine tek kademede KOH aktivasyonu uygulanarak elde edilmiş aktif karbon (KOH / çekirdek : 2)
KOH3	Şeftali çekirdeğine tek kademede KOH aktivasyonu uygulanarak elde edilmiş aktif karbon (KOH / çekirdek : 3)
KOHKN3	KN numunesine katı karışım yöntemiyle KOH aktivasyonu uygulanarak elde edilmiş aktif karbon (KOH / KN : 3)
KOHKS3	YKN numunesine KOH'le beraber su buharı aktivasyonu uygulanarak elde edilmiş aktif karbon (KOH / YKN : 3)
KOHS2	KSN numunesine KOH aktivasyonu uygulanarak elde edilmiş aktif karbon (KOH / KSN : 2)
KOHS3	KSN numunesine KOH aktivasyonu uygulanarak elde edilmiş aktif karbon (KOH / KSN : 3)
KOHSS3	YKN numunesine KOH'le beraber su buharı aktivasyonu uygulanarak elde edilmiş aktif karbon (KOH aktivasyonu Soxhlet Ekstraksiyon Sisteminde uygulanmıştır, KOH / YKN : 3)
KSN	Ön yıkama yapılmış şeftali çekirdeğine tek kademede su buharı aktivasyonu uygulanarak elde edilmiş aktif karbon
PAK	AN/DVB kopolimerinin hava ile aktivasyonu ile elde edilmiş aktif karbon
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
TGA	Termogravimetrik analiz
YKN	Şeftali çekirdeğinin karbonizasyonu sonucu elde edilmiş karbonize numune
YKSN	Şeftali çekirdeğine tek kademede su buharı aktivasyonu uygulanarak elde edilmiş aktif karbon

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Grafit yapının şematik gösterimi (Mattson ve Mark, 1971).....	4
Şekil 2.2 Turbostratik yapının şematik gösterimi (Mattson ve Mark, 1971)	4
Şekil 2.3 Karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).....	6
Şekil 2.4 Payron tipi grupla protonun reaksiyonu (Strelko, 1999).....	7
Şekil 3.1 Adsorpsiyon izotermi tipleri (IUPAC, 1985)	14
Şekil 4.1 Kromun Eh-pH diyagramı (EPA , 2000).....	17
Şekil 4.2 Cr(VI)'nın tür dağılım grafiği (Mohan ve Pittman, 2006)	18
Şekil 4.3 Cr(VI)'nın iyon değişimiyle giderimi ve geri kazanımı reaksiyon basamakları (Liu ve Liptak, 1999)	20
Şekil 6.1 Ön yıkama işlemleri deney düzeneği (1.mekanik karıştırıcı, 2.geri soğutucu, 3.balon ısıtıcı, 4.reaktör)	34
Şekil 6.2a Karbonizasyon deney düzeneğinin şematik gösterimi (1.Azot tüpü, 2.Gaz debisi ayar vanası, 3.Debi ölçer, 4. Fırın, 5. Kuvars boru, 6.Sıcaklık kontrol ünitesi, 7.Gaz yoğunlaştırma şişesi).....	35
Şekil 6.2b Karbonizasyon deney düzeneği	35
Şekil 6.3 Su buharı aktivasyonu deney düzeneğinin şematik gösterimi (1.Azot tüpü, 2.Gaz debisi ayar vanası, 3.Debi ölçer, 4.Fırın, 5.Kuvars boru, 6.Sıcaklık kontrol ünitesi, 7.Gaz yoğunlaştırma şişesi, 8.Su buharı üretim düzeneği)	37
Şekil 6.4 Polimerizasyon deney düzeneği (1.reaktör, 2.ısıtıcı, 3.geri soğutucu, 4.mekanik karıştırıcı).....	40
Şekil 6.5 Polimer esaslı aktif karbon üretimi deney düzeneğinin şematik gösterimi (1.Azot tüpü, 2.Gaz debisi ayar vanası, 3.Debi ölçer, 4.Fırın, 5.Kuvars boru, 6.Sıcaklık kontrol ünitesi, 7.Gaz yoğunlaştırma şişesi, 8.Kompresör, 9.Hava debisi ayar vanası, 10.Debi ölçer).....	41
Şekil 6.6 Katı taneciğin çift tabaka modeli (Woodard, 2001).....	46
Şekil 7.1 Sürekli akışlı sistemde Cr(VI) sorpsiyonu deney düzeneği.....	55
Şekil 8.1 Şeftali çekirdeğine ait TG grafiği.....	65
Şekil 8.2 Karbonize numuneler ve su buharı aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon numunelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (♦: adsorpsiyon, ◇: desorpsiyon).....	66
Şekil 8.3 KOH aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon numunelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (♦: adsorpsiyon, ◇: desorpsiyon).....	67
Şekil 8.4 KOH ve su buharı aktivasyonunun birlikte uygulanması ile üretilen aktif karbon	

numunelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (♦: adsorpsiyon, ◇: desorpsiyon).....	68
Şekil 8.5 AN /DVB kopolimeri ve polimer esaslı aktif karbon numunesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (♦: adsorpsiyon, ◇: desorpsiyon).....	68
Şekil 8.6 Ticari aktif karbonun azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (♦: adsorpsiyon, ◇: desorpsiyon).....	68
Şekil 8.7 Karbonize numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.....	70
Şekil 8.8 Su buharı aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonların taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.....	71
Şekil 8.9 KOH aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonların taramalı elektron mikroskobu görüntüleri.....	72
Şekil 8.10 KOH ve su buharı aktivasyonunun birlikte uygulanması ile üretilmiş aktif karbonların taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	73
Şekil 8.11 AN/DVB kopolimeri ve polimer esaslı aktif karbonun taramalı elektron mikroskobu görüntüleri	73
Şekil 8.12 Ticari aktif karbonun (CPF-LF) taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	74
Şekil 8.13 Karbonize numunelere ait FTIR spektrumları	76
Şekil 8.14 Su buharı aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonlara ait FTIR spektrumları	77
Şekil 8.15 KOH aktivasyonu ile tek kademede üretilmiş aktif karbonlara ait FTIR spektrumları	78
Şekil 8.16 KOH aktivasyonu ile iki kademede üretilmiş aktif karbonlara ait FTIR spektrumları	79
Şekil 8.17 KOH ve su buharı aktivasyonunun birlikte uygulanması ile üretilmiş aktif karbonlara ait FTIR spektrumları.....	80
Şekil 8.18 AN/DVB kopolimeri ve polimer esaslı aktif karbona ait FTIR spektrumları	81
Şekil 8.19 Ticari aktif karbona ait FTIR spektrumu	82
Şekil 8.20 Cr(VI) tutma kapasiteleri.....	83
Şekil 8.21 Proton bağlama eğrileri	84
Şekil 8.22 Zeta potansiyellerinin pH ile değişimi	85
Şekil 9.1 pH 2'deki Cr(VI) adsorpsiyon izotermi	87
Şekil 9.2 pH 4'teki Cr(VI) adsorpsiyon izotermi	88
Şekil 9.3 pH 6'daki Cr(VI) adsorpsiyon izotermi	89
Şekil 9.4 pH 8'deki Cr(VI) adsorpsiyon izotermi	90
Şekil 9.5 Cr(VI) giderim yüzdeleri	91

Şekil 9.6 KSN numunesi ile sorpsiyon sonucu dengedeki toplam krom ve Cr(VI) konsantrasyonları	92
Şekil 9.7 PAK numunesi ile sorpsiyon sonucu dengedeki toplam krom ve Cr(VI) konsantrasyonları	93
Şekil 9.8 KSN numunesi ile Cr(VI) sorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi	95
Şekil 9.9 PAK numunesi ile Cr(VI) sorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi	95
Şekil 9.10 Farklı anyonların Cr(VI) sorpsiyonuna etkisi	96
Şekil 9.11 KSN ile 5 ppm başlangıç konsantrasyonunda zamana karşı Cr(VI) konsantrasyonunun değişimi.....	102
Şekil 9.12 KSN ile 30 ppm başlangıç konsantrasyonunda zamana karşı Cr(VI) konsantrasyonunun değişimi.....	103
Şekil 9.13 KSN ile 60 ppm başlangıç konsantrasyonunda zamana karşı Cr(VI) konsantrasyonunun değişimi.....	103
Şekil 9.14 KSN ile 30 ppm başlangıç konsantrasyonunda zamana karşı Cr(VI) konsantrasyonunun değişimi (KSN: 0,8 g/L)	104
Şekil 9.15 Cr(VI)'nın KSN üzerine sorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi.....	105
Şekil 9.16 PAK ile kinetik çalışma sonucu zamanla Cr(VI) konsantrasyonunun değişimi...	106
Şekil 9.17 Cr(VI)'nın PAK üzerine sorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi.....	106
Şekil 9.18 CPG-LF ile kinetik çalışma sonucu zamanla Cr(VI) konsantrasyonunun değişimi	107
Şekil 9.19 KSN, PAK ve CPG-LF'nin Cr(VI) sorpsiyon hızlarının kıyaslanması	108
Şekil 9.20 KSN aktif karbonu ile farklı giriş konsantrasyonlarında dönüm noktası eğrileri .	111
Şekil 9.21 KSN aktif karbonu ile farklı akış debilerinde dönüm noktası eğrileri	112
Şekil 9.22 PAK aktif karbonu ile sorpsiyonun dönüm noktası eğrisi.....	113
Şekil 9.23 CPG-LF aktif karbonu ile sorpsiyonun dönüm noktası eğrisi	114
Şekil 9.24 KSN, PAK ve CPG-LF ile sorpsiyonun dönüm noktası eğrilerinin kıyaslanması	115
Şekil 9.25 KSN numunesinin rejenerasyonu sonucu sorpsiyon kapasitesi değişimleri.....	117
Şekil 9.26 KSN numunesinin rejenerasyon yüzdeleri	118
Şekil 9.27 KSN karbonunun rejenerasyonu sonrası elde edilen dönüm noktası eğrileri.....	120
Şekil 9.28 KSN karbonunun kolon rejenerasyonu sonuçları	121
Şekil 9.29 PAK numunesinin rejenerasyonu sonucu sorpsiyon kapasitesi değişimleri.....	122
Şekil 9.30 PAK numunesinin rejenerasyon yüzdeleri	123
Şekil 9.31 PAK numunesi ile Cr(VI) sorpsiyonu sonucu elde edilen izosterler	126
Şekil 9.32 KSN numunesi ile Cr(VI) sorpsiyonu sonucu elde edilen izosterler	126
Şekil 9.33 PAK numunesi ile Cr(VI) sorpsiyonunun izosterik adsorpsiyon ısıları.....	127

Şekil 9.34 295-305K sıcaklık aralığında KSN numunesi ile Cr(VI) sorpsiyonunun izosterik adsorpsiyon ısıları	128
Şekil 9.35 305-318K sıcaklık aralığında KSN numunesi ile Cr(VI) sorpsiyonunun izosterik adsorpsiyon ısıları	128
Şekil 9.36 Kromla doyurulmuş KSN aktif karbonuna ait XPS grafiği.....	131
Şekil 9.37 Kromla doyurulmuş PAK aktif karbonuna ait XPS grafiği.....	132
Şekil 9.38 Kromla doyurulmuş KSN aktif karbonuna ait Cr 2p spektrumu	132
Şekil 9.39 Kromla doyurulmuş PAK aktif karbonuna ait Cr 2p spektrumu	133

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Ticari aktif karbonların üretiminde kullanılan hammaddeler (Bansal, 1988).....	8
Çizelge 6.1 Şeftali çekirdeği esaslı karbon numunelerinin üretim koşulları.....	39
Çizelge 7.1 Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonun rejenerasyon deney koşulları	57
Çizelge 8.1 Numunelere ait yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri	69
Çizelge 8.2 Aktif karbon numunelerinin yapısında bulunan asidik ve bazik grupların konsantrasyonları	75
Çizelge 8.3 Kjeldahl azotu ve elementel analiz sonuçları.....	86
Çizelge 8.4 Aktif karbonların su buharı adsorpsiyon kapasiteleri.....	86
Çizelge 9.1 Farklı konsantrasyon ve pH'larda Cr(VI) sorpsiyon kapasiteleri	94
Çizelge 9.2 KSN ile Cr(VI) sorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri ve ayırma faktörleri.	98
Çizelge 9.3 KSN ile Cr(VI) sorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri.....	99
Çizelge 9.4 PAK ile Cr(VI) sorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri ve ayırma faktörleri	100
Çizelge 9.5 PAK ile Cr(VI) sorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri.....	100
Çizelge 9.6 CPG-LF ile Cr(VI) sorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri ve ayırma faktörü ..	101
Çizelge 9.7 CPG-LF ile Cr(VI) sorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri	101
Çizelge 9.8 Yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik model sabitleri	109
Çizelge 9.9 Dönüm noktası ve toplam kapasite değerleri.....	116
Çizelge 9.10 Cr(VI) sorpsiyonunun aktivasyon enerjisi.....	124
Çizelge 9.11 Ortalama serbest sorpsiyon enerjileri	125
Çizelge 9.12 PAK ile yapılan Cr(VI) sorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	129
Çizelge 9.13 KSN ile yapılan Cr(VI) sorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	129
Çizelge 9.14 XPS analizi öncesi sorpsiyon deneyleri ve sonuçları	130
Çizelge 9.15 XPS analizi sonuçları.....	134
Çizelge 9.16 Toplam Organik Karbon ve Çözünmüş Oksijen Konsantrasyonları.....	136
Çizelge 9.17 Cr(III) sorpsiyon kapasiteleri.....	136

ÖNSÖZ

Bu çalışma aktif karbon üretimi ve sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimi olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde şeftali çekirdeklerine farklı aktivasyon yöntemleri uygulanarak farklı özelliklerde aktif karbonlar üretilmiştir. Polimer esaslı aktif karbon üretimi ise akrilonitril divinil benzen kopolimerine hava aktivasyonu uygulanarak gerçekleştirilmiştir. İkinci bölümde ise şeftali çekirdeği ve polimer esaslı aktif karbon ile sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimi incelenmiştir. Akrilonitril divinil benzen üretimi ve polimer esaslı aktif karbon ile Cr(VI) sorpsiyon deneyleri Polonya'nın Wrocław şehrinde bulunan Wrocław Teknoloji Üniversitesi'nin Polimer ve Karbonlu Malzemeler Laboratuvarlarında yürütülmüştür.

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, maddi manevi desteğini eksik etmeyen tez danışmanım ve değerli Hocam Prof. Dr. Ülker BEKER'e sevgi ve saygıyla teşekkürlerimi sunarım.

Wrocław Teknoloji Üniversitesindeki çalışmalarım sırasında laboratuvarını açarak her türlü çalışma imkanımı sağlayan ve değerli bilgilerini paylaşarak bana yol gösteren Prof. Dr. Andrzej TROCHIMCZUK'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her türlü katkı ve yardımlarını esirgemeyen tez izleme komitesindeki değerli Hocalarım Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN ve Prof. Dr. Melek TÜTER'e teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin her aşamasında tecrübesiyle beni maddi ve manevi destekleyen Yard. Doç. Dr. İlknur KÜÇÜK'e, her türlü katkılarından ötürü sevgili arkadaşım Rezan DEMİR ÇAKAN'a, her istediğimde yardımını esirgemeyen aynı laboratuvar da beraber çalıştığım arkadaşım Korkut AÇIKALIN'a ve tüm çalışma arkadaşlarıma sonsuz teşekkürler.

Polonya'da kaldığım süre boyunca bana yardımcı olan arkadaşlarım Anna JAKUBIAK, Joanna WOLSKA, Sylwia RONKA, Magdalena PILSNIAK ve Wrocław Teknoloji Üniversitesi'nin Polimer ve Karbonlu Malzemeler Laboratuvarlarının tüm çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Aktif karbon numunelerinin azot adsorpsiyon analizlerini sabırla yürüten ARÇELİK firmasından Sayın Turgay ÇELİK'e, şeftali çekirdeklerinin kırılması konusunda yardımcı olan Halil DERTLİ arkadaşına ve atomik absorpsiyon cihazının kullanımı sırasında yardımlarını eksik etmeyen Yard. Doç. Dr. İnci SALT'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamda kullanmak üzere şeftali çekirdeklerini aldığım AROMA firması ve ticari aktif karbon numunesini temin eden CARGILL firmasının değerli yetkililerine teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, hiç tükenmeyen sevgi ve sabırlarıyla ihtiyaç duyduğum her an yanımda olan, üyesi olmaktan gurur ve mutluluk duyduğum sevgili AİLEME ve eşim Onur GÜLBAYIR'a en derin sevgilerimle teşekkür ederim.

Doktora tezimi çalışmalarımın son dört ayında benimle birlikte olan, her türlü sıkıntı ve sevinci beraber yaşadığımız, varlığıyla bana en büyük desteği ve mutluluğu veren, dünyaya gelmesini dört gözle beklediğim CANIM YAVRUMA ithaf ediyorum.

ÖZET

Deri, tekstil, metal kaplama, pil ve pigment üretimi gibi bir çok endüstride kullanılan krom bileşikleri sulu çözeltilerde Cr(III) ve Cr(VI) şeklinde bulunur. Cr(III) nispeten zararsızdır ve eser miktarı canlı organizmalar için gereklidir. Cr(VI) bileşikleri ise son derece toksik ve kanserojen olduğu için çevreye verilmeden önce uzaklaştırılmalıdır. Sulardan krom giderimi için aktif karbon kullanımı büyük önem taşımasına rağmen ticari aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesinin sınırlı ve fiyatının yüksek olması nedenleri ile bu konudaki uygulamalar kısıtlı kalmıştır. Bu çalışmada, farklı başlangıç maddeleri kullanılarak yüksek Cr(VI) sorpsiyon kapasitesine sahip aktif karbonlar üretilmiştir.

Deneysel çalışmalar iki farklı başlangıç maddesi kullanılarak aktif karbon üretimi ve Cr(VI) sorpsiyonu olmak üzere iki ana başlıkta gerçekleştirilmiştir. Dünya sıralamasında üretiminde beşinci sırada olduğumuz şeftali meyvesinin çekirdeği ve çapraz bağlı makro gözenekli akrilonitril divinil benzen (AN/DVB) kopolimeri aktif karbon üretiminde kullanılan başlangıç maddeleridir. Şeftali çekirdeği ile gerçekleştirilen üretim deneylerinde su buharı ve potasyum hidroksit aktivasyonu, polimer esaslı aktif karbon üretiminde ise hava aktivasyonu uygulanmıştır. Elde edilen aktif karbon numuneleri N₂ adsorpsiyon yöntemi, FTIR Spektroskopisi, Boehm titrasyonu analizi, SEM, pH titrasyonu analizi, zeta potansiyeli ölçümleri, elementel analiz ve kjeldahl azotu tayini kullanılarak karakterize edilmiştir.

Sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimi şeftali çekirdeği esaslı (KSN) ve polimer esaslı (PAK) aktif karbon ile ticari aktif karbon (Chemviron, CPG-LF) kullanılarak kesikli ve sürekli akışlı sistemlerde incelenmiştir. Sorpsiyon kapasiteleri $CPG-LF \geq KSN > PAK$ sırasıyla değişmektedir ve en iyi Cr(VI) giderimi pH 2'de elde edilmiştir. Denge adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygunluğu incelenmiş ve sorpsiyonun Freundlich modeline daha çok uyduğu görülmüştür. Sorpsiyon kinetiği yalancı (pseudo) ikinci derece denklem kullanılarak modellenmiştir. Aktif karbonların rejenerasyonu farklı konsantrasyonlardaki asit ve alkali çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve yürütülen adsorpsiyon/desorpsiyon deneyleri ile kapasitedeki değişimler beş döngü boyunca incelenmiştir. Cr(VI) sorpsiyonunun aktivasyon enerjisi, ortalama serbest sorpsiyon enerjisi, izosterik adsorpsiyon ısısı ile ΔG° , ΔH° , ΔS° gibi termodinamik parametreleri hesaplanmış ve XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi) kullanılarak Cr(VI) sorpsiyon mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Aktif karbon, krom, şeftali çekirdeği, akrilonitril divinil benzen kopolimeri, adsorpsiyon, kinetik, ortalama serbest sorpsiyon enerjisi, izosterik adsorpsiyon ısısı ve XPS.

CHROMIUM (VI) REMOVAL BY USING PEACH STONE AND POLYMER BASED ACTIVATED CARBON

ABSTRACT

Chromium compounds which are used in several industry such as leather, textile, metal plating, battery and pigments exist in two stable oxidation states as Cr(III) and Cr(VI). Cr(III) is relatively innocuous and essential trace element for living organisms. Because of its toxicity and carcinogenic nature, Cr(VI) compounds must be removed before discharging to the environment. Although the use of activated carbons for removing chromium from wastewater has been received a great attention, the application in this field is not common because of limited adsorption capacity and high cost of commercial activated carbons. In this study, activated carbons with high Cr(VI) sorption capacity were obtained by using different precursors.

Experimental studies were investigated in two main parts as activated carbon production by using two different precursors and Cr(VI) sorption. Turkey is the fifth peach producer in the world. Peach stone and crosslinked macro porous acrylonitrile divinyl benzene copolymer were used as precursor. Steam and potassium hydroxide activation were applied for production of peach stone based activated carbon while air oxidation was used for production of polymer based one. Obtained activated carbon samples were characterized by using N_2 adsorption measurements, FTIR Spectroscopy, Boehm's titration, SEM, pH titration analysis, zeta potential measurements, elemental analysis and kjeldahl nitrogen analysis.

Cr(VI) removal from aqueous solution was investigated by using peach stone based (KSN), polymer based (PAK) and commercial activated carbon (Chemviron, CPG-LF) in batch and continuous flow system. Sorption capacity alters in order by $CPG-LF \geq KSN > PAK$ and maximum Cr(VI) removal was obtained at pH 2. Equilibrium adsorption data were applied to Langmuir and Freundlich adsorption model; all data were fitted to Freundlich model. Cr(VI) uptake was described by pseudo second-order rate model. Regeneration of chromium loaded activated carbon samples was carried out by using different strength of acid and alkali solution and variation of sorption capacity was investigated during the five cycles of adsorption/desorption experiments. Activation energy, mean free sorption energy, isosteric adsorption heat and thermodynamic parameters like ΔG° , ΔH° , ΔS° were calculated. In addition, Cr(VI) sorption mechanism were explained by using XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).

Keywords: Activated carbon, chromium, peach stone, acrylonitrile divinyl benzene copolymer, adsorption, kinetics, mean free sorption energy, isosteric heat of adsorption and XPS.

1. GİRİŞ

Artan dünya nüfusu ve endüstriyel faaliyetler nedeniyle dünyadaki temiz su kaynakları giderek tükenmektedir. Su sorununun yakın geleceğin en önemli sorunu olacağı bir gerçektir. Bu nedenle, suyun ekonomik kullanılması ve kirli suların arıtılarak geri kazanılması konularında yürütülen bilimsel çalışmalar son derece önem arz etmektedir.

Demir çelik endüstrisi, metal kaplama, boya, pigment, akü ve tekstil gibi bir çok endüstride kullanılan ağır metaller su kirliliğinin başlıca kaynaklarından. Bu endüstrilerin atık sularında değişik konsantrasyonlarda ağır metaller bulunduğu gibi kullanım ve depolama sırasında meydana gelen sızıntılar sonucu yeraltı sularında da ağır metal kirliliğine rastlanabilmektedir. Kirlenmiş sahalarda kurşundan sonra bulunan en yaygın ağır metal krom metalidir (EPA, 2000).

Krom, sularda Cr(III) ve Cr(VI) olmak üzere iki farklı oksidasyon basamağında bulunur. Cr(III)'ün eser miktarı insan vücudu için gereklidir ancak Cr(VI) son derece toksik ve kanserojen olduğu için çevreye verilmeden önce arıtılarak konsantrasyonu izin verilen değerlerin altına düşürülmelidir. Sağlık Bakanlığı'nın İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliği'ne (2005) göre içme suyunda izin verilen krom konsantrasyonu maksimum 50 µg/L'dir. Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA), içme sularında izin verilebilir maksimum toplam krom konsantrasyonunu 100 µg/L olarak belirlemiştir (Lalvani vd., 1998). İSKİ'nin Atıksuların Kanalizasyona Desarjı Yönetmeliği'ne (1984) göre kanalizasyona verilmeden önce atıksulardaki toplam krom konsantrasyonu 5 mg/L'nin altında olmalıdır.

Başlıca krom giderme yöntemleri kimyasal çöktürme, iyon değiştirme ve adsorpsiyondur. Kimyasal çöktürme, ekonomik ve pratik bir yöntem olsa da, fazla miktarda atık çamur oluşturur ve düşük konsantrasyonlarda çok etkin değildir. İyon değiştiriciler ise organik kirleticilerin varlığında çok kısa sürede tıkanır. Adsorpsiyon yönteminde çeşitli mineral oksitler, aktif karbonlar veya polimerik reçineler kullanılabilir.

Sulardan krom giderimi için aktif karbon kullanımı büyük önem taşımaya rağmen ticari aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesinin sınırlı ve fiyatının yüksek olması nedenleri ile bu konudaki uygulamalar kısıtlı kalmıştır. Ticari aktif karbon üretiminde genellikle odun, kömür ve hindistan cevizi kabuğu gibi üç ana kaynak kullanılmaktadır. Ancak lignin, meyve çekirdekleri, meyve kabukları, çeşitli organik atıklar ve çeşitli polimerler gibi karbon içeriği yüksek diğer bazı malzemeler kullanılarak da aktif karbon üretebilmek mümkündür. Doğal veya sentetik herhangi bir başlangıç maddesinden üretilen aktif karbonun ekonomik

olabilmesi için kolaylıkla elde edilebilen ve bolca bulunan bir hammadde tercih edilmelidir.

Aktif karbonun pek çok alanda uygulama imkanı bulmasının nedeni, yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısının yanı sıra aktivasyon yöntemleri sayesinde yüzeyde oluşturulan fonksiyonel grupların varlığıdır. Karbon-oksijen bileşikleri, karbon yüzeyinde oluşabilecek reaksiyonları, yüzeyin hidrofilik, elektriksel ve katalitik özelliklerini etkileyen en önemli unsurdur. Sıvı ortam içinde bulunan karbon taneciklerinin yüzey yükü ve zeta potansiyelinin amaca uygun hale getirilmesi yapısındaki grupların modifikasyonu ile sağlanabilmektedir. Kullanılan hammaddenin yapısına, uygulanan karbonizasyon ve aktivasyon şartlarına bağlı olarak farklı yapısal ve fonksiyonel özelliklere sahip aktif karbonlar üretilebilir.

Bu çalışmada amaç, şeftali çekirdeği ve akrilonitril divinil benzen kopolimeri olmak üzere doğal ve sentetik iki farklı başlangıç maddesi kullanılarak üretilen aktif karbonla sulu çözeltilerden Cr(VI) gideriminin incelenmesidir. Uygulanan farklı aktivasyon yöntemlerinin aktif karbonun yapısal ve fonksiyonel özelliklerine etkisi incelenecektir.

Ülkemiz 485.000 ton ile şeftali üretiminde dünya sıralamasında beşincidir (Goktolga vd., 2006). Meyve suyu üretim tesislerinden katı atık olarak çevreye verilen şeftali çekirdeklerinin aktif karbona dönüştürülmesi ile hem çevrenin korunması sağlanacak hem de çok miktarlarda kullanılan bir adsorban malzemenin yerli kaynaklardan sağlanması ile ülkemiz ekonomisine önemli katkıda bulunulacaktır.

2. AKTİF KARBON

2.1 Tarihçesi

Aktif karbonun üretimi ve uygulamasına dair ilk kayda mısır papirüslerinde rastlanmıştır. Ayrıca Hipokrat'ın aktif karbonu tıbbi amaçlı kullandığı bilinmektedir. Aktif karbonun endüstriyel üretimi ve kullanımının temeli 18. yüzyılın sonlarında atılmıştır. Bir İngiliz şeker rafinerisi, şeker şurubunda renk giderimi için odun kömürünü başarılı bir şekilde kullanmıştır. Renk giderme amaçlı aktif karbon üretim metotları ilk olarak 1856-1863 yılları arasında İngiliz patentleri arasında yerini almıştır (Strelko, 1999).

Birinci Dünya Savaşı sırasında askerleri klor, fosgen ve hardal gazı gibi zehirli gazlara karşı korumak amacıyla gaz maskelerinde aktif karbon kullanmışlardır (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006). Gaz maskelerinde kullanılmak üzere hindistan cevizi kabuğu ve fındık kabuğu kullanılarak granül aktif kömür üretilmiştir (Davidson vd., 1968).

Avrupa'da çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılan aktif karbonun Amerika'daki ilk endüstriyel uygulaması 1923 yılında başlayan şeker rafinasyonudur. 1930'ların sonuna doğru aktif karbonun, uçucu çözücülerin geri kazanımı ve baca gazlarındaki benzen'in giderilmesi gibi uygulamalarda kullanımı giderek artmıştır (Kalpaklı ve Beker, 2002). Mükemmel bir absorban olan aktif karbon günümüzde, saflaştırma, renk, klor ve toksik madde giderme, filtrasyon, tuzların modifiye edilmesi, giderilmesi veya konsantre edilmesi amaçları ile kullanılmakla birlikte katalizör veya katalizör desteği olarak da uygulanmaktadır.

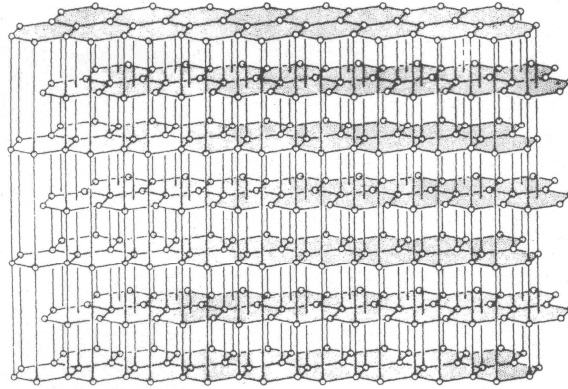
2.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

2.2.1 Kristal yapısı

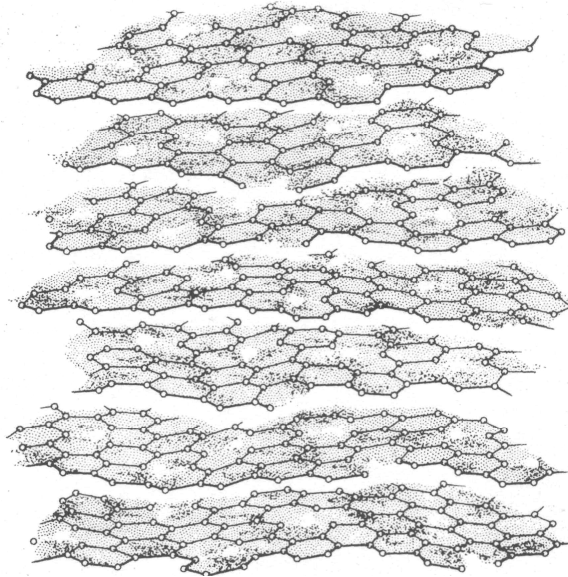
Karbonlu malzemeler genel olarak iki grupta sınıflandırılırlar. Aktif karbon, kömür ve odun kömürü gibi organik bileşenlerin piroliziyle elde edilen aktive edilmemiş ürünlerin ve karbon siyahının içinde bulunduğu "amorf karbon" grubundadır. Diğer grup "kristal karbon" olarak isimlendirilir; grafit ve elmas bu gruba dahildir. Ancak bu sınıflandırma yeterince tatmin edici değildir. XRD yöntemiyle yapılmış incelemeler, karbonlu malzemelerin amorf ve kristal halin ortasında bir yapıda olduğunu göstermiştir (Strelko, 1999).

Grafitin kristal yapısı Şekil 2.1'de görüldüğü gibi altıgen tabakalardan oluşmuştur ve tabakalar arası uzaklık yaklaşık 3,35 Å'dur. Grafiti oluşturan tabakalarda her bir karbon

atomu üç ayrı karbon atomuna kovalent bağlı olup uzaklığı 1,42 Å'dur. Bu bağ uzunluğu C=C çift bağ uzunluğu olan 1,32 Å ile C-C tek bağ uzunluğu olan 1,54 Å arasında bir değerdir. Her karbon atomunun üç elektronu tabaka üzerinde bağ yapmakta kullanılırken dördüncü elektron serbestçe hareket edebilecek durumdadır. Grafit yumuşak bir maddedir, bunun nedeni, karbon atomları arasında zayıf bir bağın bulunması ve tabakaların birbiri üzerinden kolayca kayabilmesidir. Aktif karbonun kristal yapısı grafitte benzer olarak altıgen dizilmiş karbon atomlarının paralel tabakalarından oluşur (Şekil 2.2).



Şekil 2.1 Grafit yapının şematik gösterimi (Mattson ve Mark, 1971)



Şekil 2.2 Turbostratik yapının şematik gösterimi (Mattson ve Mark, 1971)

Aktif karbonun yapısındaki paralel tabakalar grafitteki gibi dikey bir eksen üzerinde düzenli bir şekilde dizilmemiş olup, tabakaların birbirleri üzerindeki açısal konumları rastgele ve düzensizdir. Bu yapı “turbostratik” yapı olarak adlandırılır (Mattson ve Mark, 1971; Yalçın,

1996; Strelko, 1999). Bu düzensiz yapıdan dolayı oluşan boşluklar adsorpsiyonda büyük öneme sahip olan gözenekleri meydana getirmektedir. Tabakalar arası uzaklık grafitte olduğundan daha büyüktür.

2.2.2 Gözenek yapısı

Uçucu bileşenler ve grafitik karbonun bir kısmı aktif karbon üretimi esnasında yapıdan uzaklaşır ve böylece temel kristal yapılar arasında gözenek olarak adlandırılan boşluklar ve yarıklar oluşur (Hassler, 1974). Gözenekli yapı, aktif karbonun iyi bir adsorban olarak tercih edilmesinin en önemli nedenidir. Bu gözenekler sıfır elektron yoğunluğunda olmasına rağmen, adsorpsiyondan sorumlu van der Waals kuvvetlerine sahiptir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

Aktif karbonun yapısındaki gözenekler IUPAC (International Union of Pure And Applied Chemistry) (1985) tarafından mikro, mezo ve makro gözenekler olmak üzere üç grupta sınıflandırılmıştır. Mikro gözenekler çapları genel olarak 18-20 Å ve daha küçük olan gözeneklerdir. Mikro gözenekler karbonun toplam yüzey alanının yaklaşık %95'ini oluşturur ve adsorpsiyon prosesinde büyük öneme sahiptir. Kapiler kondenzasyonun meydana geldiği gözenekler mezo gözenek gruplarını oluştururlar. Bu gözeneklerin çapları 20-500 Å arasında değişmekte ve toplam yüzey alanının en fazla %5'ini oluşturmaktadırlar. Çapları 500 Å'dan daha büyük olan gözenekler kapiler kondenzasyonla doldurulamayacak kadar büyük olup makro gözenek olarak isimlendirilmiştir. Makro gözenekler geniş boşluklara sahip olduğundan dolayı difüzyonu kolaylaştırır ve adsorplanacak maddenin mezo ve mikro gözeneklere ulaşmasını sağlar. Aktif karbondaki gözenek boyut dağılımı, şekli ve hacmi büyük ölçüde karbonizasyon ve aktivasyon şartlarına bağlıdır.

2.2.3 Yüzey kimyası

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi sadece por yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal doğasıyla da ilgilidir. Çoğu karbonlu malzemede karbon atomları aromatik halkalarda dizilmişlerdir ancak genelde düzenli bir yapılaşma göstermezler. Bu düzensizlikten dolayı temel kristal yapının kenarlarında bulunan karbon atomlarının kimyasal aktivitesi temel düzlemdeki karbon atomlarına göre çok daha fazladır. Özellikle oksijen, hidrojen ve halojenler gibi birçok gazın kimyasal sorpsiyonu sonucu yüzey fonksiyonel grupları veya yüzey kompleksleri oluşur (Strelko, 1999).

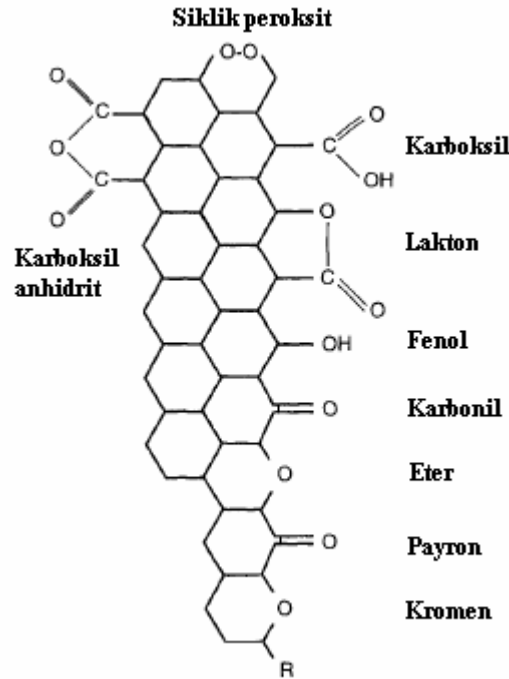
Karbon ve oksijen arasındaki reaksiyon yüksek sıcaklıklarda çok hızlıdır. Ayrıca oksijenin

aktif karbon yüzeyine kimyasal sorpsiyonunun oda sıcaklığı ve düşük sıcaklıklarda da gerçekleştiği çok eski zamanlardan beri bilinmektedir (Linsen, 1970). Kimyasal olarak bağlanmış oksijen ancak yüksek sıcaklıklarda yapıdan uzaklaştırılabilir (Mattson ve Mark, 1971).

Karbon oksijen yüzey grupları, yüzey reaksiyonlarını, yüzey davranışlarını, karbonun elektriksel ve katalitik özelliklerini etkileyen en önemli unsurdur. Yüzeydeki fonksiyonel gruplara bağlı olarak (asidik veya bazik) karbonun katyon veya anyon değiştirme kapasitesi belirlenebilir. Başlangıç maddesine, karbonizasyon şartlarına ve aktivasyon sırasında kullanılan oksitleyici maddeye bağlı olarak yapıda bulunan fonksiyonel grupların miktarı ve türü değişkenlik gösterebilir. Aktif karbonun yapısındaki fonksiyonel yüzey grupları asidik ve bazik gruplar olmak üzere iki ana grupta incelenebilir.

2.2.3.1 Asidik fonksiyonel gruplar

Asidik karakterdeki yüzey oksitleri arasında en önemlileri karboksilik, fenolik, laktonik gruplar ile kinon türünden yapı taşlarıdır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006)

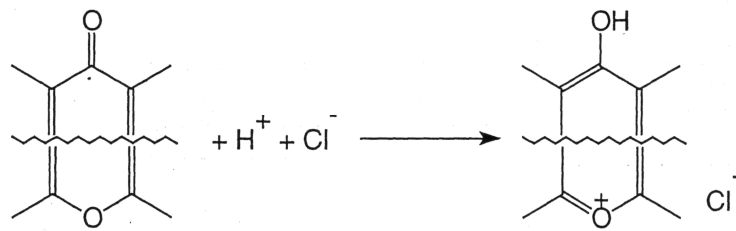
Bu grupların varlıkları potansiyometrik, FT-IR ve XPS gibi birçok farklı yöntemle belirlenebilir. Asidik yüzey gruplarının analizi için genellikle titrasyon metodu kullanılmaktadır. Farklı grupların (karboksil, fenol, lakton) asitlik sabitleri farklı

büyükölüktedir ve farklı kuvvetlerdeki bazlarla titre edilerek miktarları hakkında bilgi edinilebilir. Boehm (1966 ve 2002) asidik fonksiyonel grupların tayini için sodyum bikarbonat, sodyum karbonat ve sodyum hidroksit ile nötralizasyona dayalı bir yöntem geliştirmiştir. Boehm titrasyonu olarak da anılan bu yöntemde göre karboksilik gruplar NaHCO_3 ile, laktonlar Na_2CO_3 ile, fenoller ise NaOH ile titre edilebilir.

Asidik fonksiyonel grupların miktarı oksidasyon ile artırılabilirdiği gibi 1273 K'in üstünde vakum altında ya da inert atmosferde tutularak azaltılabilir. Yüksek sıcaklıkta oksijen içeren yüzey grupları, ısıl bozunma sonucunda karbon oksitler, su ve hidrojen şeklinde yapıdan uzaklaşırlar.

2.2.3.2 Bazik fonksiyonel gruplar

Bazik yüzey oksitlerinin varlığı asidik olanlardan çok daha önceden beri bilinmesine rağmen, yapıları yeterince anlaşılamamıştır (Boehm, 1966 ve 2002). Aktif karbon 973 K'in üzerinde ısıl işleme tabi tutulduktan sonra inert atmosferde soğutulursa bazik özellik kazanır (Strelko, 1999). Karbonun asidik özelliklerini asidik yapıdaki yüzey grupları oluştururken, bazik özellikler hem bazik yüzey gruplarından hem de karbon yüzeyine yakın elektriksel çift tabakadan kaynaklanabilir. Karbonun bazal düzlemindeki π -elektron sisteminin asidik çözeltilerden protonları bağlayabilecek yeterlilikte bazik olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, π -elektron sisteminden kaynaklanan baziklik nispeten zayıftır. Bazik yapı oksijen içeren yüzey gruplarından kaynaklanabilirdiği gibi poliaromatik tabakanın yan kenarlarındaki payron tipi (pyrone-type) yapıdan da kaynaklanır (Strelko, 1999; Boehm, 2002). Strelko (1999) payron tipi grupların proton ile reaksiyonunu şematik olarak göstermiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Payron tipi grupla protonun reaksiyonu (Strelko, 1999)

2.3 Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretimi karbonlu malzemenin karbonizasyonu ve karbonize ürünün aktivasyonu olmak üzere iki temel aşamadan oluşur. Seçilen hammaddenin yapısına, uygulanan

karbonizasyon ve aktivasyon şartlarına bağı olarak farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip aktif karbonlar üretilebilir. Aktif karbonlar en genel şekliyle L karbonlar ve H karbonlar olarak sınıflandırılırlar (Selomulya vd., 1999):

L karbonlar, düşük sıcaklıklarda (473-673 K) üretilirler ve asidik yüzey gruplarına sahiptir. Bu tür karbonlar suya girdiğinde yüzeyi negatif yüklenir ve zeta potansiyelleri negatiftir. Hidrofilik yapıda olan L karbonlar kuvvetli bazları nötrleştirirler.

H karbonlar, yüksek sıcaklıklarda (1073-1273 K) üretilirler ve bazik yüzey gruplarına sahiptir. Bu tür karbonlar suya girdiğinde yüzey pozitif yüklüdür ve zeta potansiyelleri pozitifdir. Ancak, havayla temas ettiğinde oksidasyon sonucu oluşan asidik yüzey gruplarından dolayı, zeta potansiyeli negatif değerlerde değişebilir. Hidrofobik yapıda olan H karbonlar kuvvetli asitleri nötrleştirirler.

2.3.1 Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler

Aktif karbon üretimi için odun, odun kömürü, linyit, lignin, fındık kabuğu, meyve çekirdekleri, organik atıklar ve kemik gibi karbonca zengin her türlü malzeme kullanılabilir ancak ticari aktif karbon çoğunlukla odun, kömür ve hindistan cevizi kabuğu gibi üç ana kaynak kullanılarak üretilmektedir. Aktif karbonların ticari üretiminde kullanılan hammaddeler Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Ticari aktif karbonların üretiminde kullanılan hammaddeler (Bansal, 1988)

Hammadde	Kullanım (%)
Odun	35
Kömür	28
Linyit	14
Hindistan cevizi kabuğu	10
Turbo kömürü	10
Diğer	3

Hammadde seçiminde anahtar faktör güvenilirlik ve kararlılıktır; hammadde kalitesindeki dalgalanmalar çok hassas olan üretim prosesi için kabul edilemezdir. Dolayısıyla kömür, odun, meyve çekirdekleri, fındık kabukları, hindistan cevizi kabuğu ve bazı sentetik organik polimerler gibi ancak bazı karbonlu malzemeler aktif karbon üretiminde kullanılabilir (Marsh

ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

Hammaddenin yüksek yoğunluğa ve uygun miktarda uçucu madde içeriğine sahip olması da son derece önemlidir. Yüksek yoğunluk aktif karbona yapısal bir kararlılık sağlayacağından kullanımı esnasında kırılmasını ve tozlaşmasını engeller. Odun gibi düşük yoğunluklu ve yüksek uçucu madde içeren malzemelerle geniş gözenek hacmine sahip ancak düşük yoğunlukta aktif karbonlar üretilir. Diğer yandan yüksek yoğunluğa ve uçucu maddeye sahip hindistan cevizi kabuğu, meyve çekirdeği ve benzeri malzemelerle sert, geniş gözenek hacmine sahip ve birçok uygulama için uygun granül aktif karbonlar üretilebilir (Strelko, 1999). Düşük inorganik madde içeriği, fiyatı ve depolanma ömrü de hammadde seçiminde dikkat edilmesi gereken diğer hususlardandır.

2.3.2 Karbonizasyon

Yüksek sıcaklıkta ve inert ortamda yapılan karbonizasyon işlemiyle hammadde içerisindeki nem ve uçucu maddeler yapıdan uzaklaştırılır. Karbonizasyon sırasında oksijen ve hidrojen gibi karbon dışı elementlerin gaz ürünler olarak yapıdan uzaklaşması sonrasında düzensiz aromatik tabakalar arasında boşluklar oluşur. Bu boşluklar karbonun temel gözenek yapısını oluşturur. Ancak, karbonizasyon sonucu elde edilen karbonize ürün düşük yüzey alanı ve gözenek hacmine sahiptir. Bunun nedeni, pirolitik bozunma sonucu açığa çıkan bozunma ürünlerinin bir kısmının tabakalar arasındaki boşluklara hapsolmesidir.

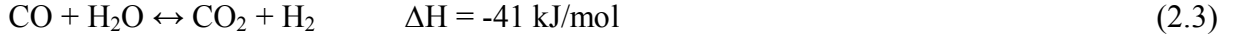
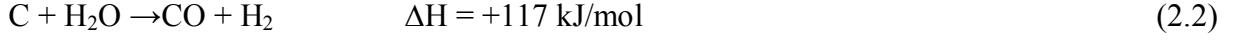
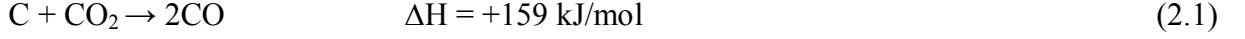
2.3.3 Aktivasyon

Aktivasyon işlemi ile karbonizasyon sırasında oluşan ve gözeneklerin içine dolmuş bozunma ürünleri temizlenerek gözenek yapısı geliştirilir. Ayrıca uygulanan aktivasyon yöntemine bağlı olarak aktif karbonun hidrofilik, elektriksel ve katalitik özellikleri iyileştirilir. Aktivasyon, fiziksel ve kimyasal olarak iki şekilde uygulanır.

2.3.3.1 Fiziksel aktivasyon

Mikro gözenekli yapıda aktif karbonlar üretmeye uygun olan fiziksel aktivasyonda su buharı, karbondioksit, hava veya oksijen kullanılır. Su buharı veya karbondioksitle yapılan aktivasyonda 1073-1173 K sıcaklıklarında çalışılırken, hava ve oksijenle gerçekleştirilen aktivasyonda 873 K'in üzerine çıkılmaz. Karbonun hava ve oksijenle reaksiyonu ekzotermik ve çok şiddetli olduğundan, reaksiyonu kontrol etmek oldukça güçtür. Bu nedenle hava ve oksijenin aktivasyon ajanı olarak kullanımı pek yaygın değildir (Davidson vd., 1968; Hassler,

1974 ve Strelko, 1999). Buna karşın, karbon ile su buharı veya karbondioksit arasındaki reaksiyonlar endotermiktir ve kontrolü kolaydır (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006). Bu reaksiyonlar;



şeklindedir. Reaksiyonu devam ettirebilmek için gerekli olan ısı, oluşan CO ve H₂ gazları yakılarak elde edilebilir. Karbondioksit, su buharı ve moleküler oksijen ile karbon arasındaki reaksiyonlar sonucunda uçucu gaz ürünler oluşabildiği gibi, oksijenin kimyasal olarak adsorplanmasıyla yüzey oksijen kompleksleri oluşur. Bunlar reaksiyon ara ürünleri olarak davranabildiği gibi reaksiyonu geciktirici işlevi de vardır. Benzer şekilde, su buharıyla yapılan aktivasyonda hidrojen karbon yüzeyinde kimyasal olarak adsorplanır. Meydana gelen yüzey kompleks oluşum reaksiyonları aşağıdaki şekilde gösterilebilir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006):



Burada C(O) ve C(H) sırasıyla kimyasal olarak adsorplanmış oksijen ve hidrojen yüzey komplekslerini ifade etmektedir. Reaksiyon koşullarında kimyasal olarak kararlı olan bu ürünler aktif merkezleri kapatarak reaksiyonu geciktirirler. C(H) yüzey kompleksleri daha kararlı olduklarından daha fazla geciktirici etkiye sahiptir. Bu geciktirme, reaksiyonun kontrolünü kolaylaştırır. Ayrıca su buharı ve karbondioksit moleküllerinin karbon ile reaksiyon hızı, gözeneklere difüzyon hızından daha yavaş olduğu için homojen bir aktivasyon sağlanır (Yang, 2003). Gonzalez ve arkadaşları (1997), fiziksel aktivasyonda sıcaklık, basınç, ısıtma hızı gibi proses parametrelerinin mikro gözenek boyut dağılımını çok fazla etkilemediğini bildirmişlerdir. Ayrıca Kestioğlu'na (1990) göre su buharına kıyasla daha büyük olan karbondioksit molekülleri gözenekli yapıya daha yavaş nüfuz eder ve böylece mikro gözenek oluşumunu sınırlandırır.

2.3.3.2 Kimyasal aktivasyon

Hammaddeye doğrudan uygulanabildiği gibi işlem karbonize ürünle de gerçekleştirilebilir. Kimyasal aktivasyonda, başlangıç maddesi ile aktivasyon kimyasalı ya katı olarak karıştırılır

ya da doayun çözeltili ile karıştırıldıktan sonra suyu uçurularak empregne edilir. Fiziksel yöntemle hazırlanan ya da empregne edilen numune 673-1073 K'e ısıtılarak kimyasal aktivasyon gerçekleştirilir. Aktivasyon sonrasında, aktif karbonun yüzeyindeki kimyasal fazlası su ve/veya asit çözeltisiyle ekstrakte edilerek uzaklaştırılır (Davidson vd., 1968). Aktivasyon kimyasalı ham maddede dehidrasyona neden olur ve böylece karbon yapı kömürleşir, aromatikleşir ve gözenekli yapı oluşur. Lignoselülozik yapıdaki ham maddeye doğrudan uygulanan kimyasal aktivasyonla genellikle toz yapıda aktif karbonlar elde edilir.

Daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi ve yüksek karbon verimi nedeniyle kimyasal aktivasyon fiziksel aktivasyona kıyasla daha avantajlıdır. Diğer yandan aktivasyon sonrası yıkama işlemi gerektirmesi ve kullanılan kimyasalların daha korozif olması kimyasal aktivasyonun dezavantajlarıdır.

En çok kullanılan kimyasal aktivasyon ajanı çinko klorür, fosforik asit ve potasyum hidroksit/karbonattır (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006 ve Radovic, 2008). Amonyum klorür veya amonyum sülfat, potasyum klorür, nitrik asit ve hidroklorik asit gibi kimyasallar da kimyasal aktivasyonda kullanılabilir.

Marsh ve Rodriguez-Reinoso (2006) KOH ve NaOH gibi alkali metal hidroksitlerle karbon arasındaki yüzey reaksiyonlarının aşağıdaki adımlarda gerçekleştiğini bildirmişlerdir:

1. Alkali hidroksitin karbon tarafından indirgenmesiyle sodyum ve potasyum metalinin serbest hale geçmesi.
2. Sodyum ve potasyum metalinin grafitik tabakalar arasına yayılması ve grafitik yapının genişlemesi.
3. Sıcaklığın artmasıyla beraber alkali metalin ani bir genişleme ve yıkımla yapıdan uzaklaşması ve böylece mikro gözenekliliğin oluşması. Bu durum alkali madde miktarına ve ısıtma hızına bağlıdır. Çok hızlı bir ısıtma daha gözenekli ancak toz aktif karbon oluşumuyla sonuçlanır.
4. Hidroksitin oksijeni ile oksidasyon sonucu fiziksel aktivasyonun meydana gelmesi ve karbondioksit, karbonmonoksit ve hidrojen gazlarının çıkışı.

Sodyum ve potasyum alkali metali gazlaştırma reaksiyonlarında etkin bir yükseltgenme/indirgenme katalizördür. Ayrıca karbon yüzey oksitlerinin uzaklaşmasını hızlandırır[ar.

Raymundo-Pinero ve arkadaşları (2005), çok duvarlı karbon nanotüplerini KOH ve NaOH kullanarak aktive ettikleri çalışmada, kimyasal aktivasyon mekanizmasını XRD kullanarak incelemişlerdir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen aktivasyon sonrası elde edilen XRD sonuçlarına göre KOH'in indirgenme reaksiyonu 673 K'den itibaren başlar:



Çalışmada, 873 K'den sonra KOH'in tamamının K_2CO_3 'e dönüştüğü ve 973 K'in üzerinde aşağıdaki reaksiyonların meydana gelebileceği bildirilmiştir.



Bu reaksiyonlar belirtilen sıcaklıkta negatif serbest enerjiye sahip olan potasyum için oldukça elverişlidir. Nihayetinde, 1073 K'de negatif serbest enerjiye sahip;



reaksiyonu meydana gelerek metalik potasyum oluşur (Raymundo-Pinero vd., 2005).

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, hareketli fazdaki belirli bir bileşenin katı yüzeye transferiyle gerçekleşen bir ayırma prosesidir (McCabe vd., 1988). Adsorplanan faza *adsorbat*, adsorplayıcı faza *adsorban* denir. Adsorpsiyon, adsorbat ve adsorban terimleri sorpsiyon, sorbat ve sorbant şeklinde de yazılabilmektedir (Benjamin, 2002).

Adsorpsiyon, bir veya bir çok fiziksel ve kimyasal olayın etki ettiği karmaşık bir prosestir. Van der Waals kuvvetlerinin ekisiyle meydana gelen adsorpsiyon olayı *fiziksel adsorpsiyon* olarak isimlendirilir. Kuvvetler güçlü değildir ve adsorpsiyon tersinirdir (Richardson vd., 2002).

Van der Waals kuvvetlerinin yanı sıra etkili olan diğer mekanizma elektrostatik çekim kuvvetleridir (Coulomb kuvvetleri). Kütlesel çekim kuvvetleri tanecikler arası mesafenin altıncı kuvveti ile ters orantılı olduğundan genelde yüzeye çok yakın mesafede etkili olurken, elektriksel çekim kuvvetleri bu mesafenin karesi ile ters orantılı olduğundan daha geniş bir alanda etkilidirler (Kestioğlu, 1990). Elektriksel çekim kuvvetleri nedeniyle gerçekleşen adsorpsiyon *değişim adsorpsiyonu* ya da *iyon değişimi* olarak ifade edilir.

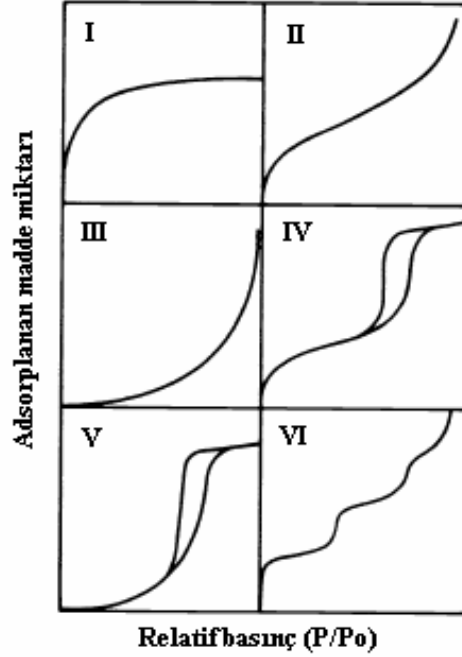
Moleküllerin katı yüzeye tutunmasında elektron değişimi ve paylaşımı, radikal oluşumu ya da kompleks oluşumu gibi kuvvetler etkili olduğunda *kimyasal sorpsiyon (chemisorption)* oluşur. Fiziksel adsorpsiyona kıyasla kimyasal sorpsiyon daha az tersinirdir ve rejenerasyonu oldukça güçtür. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilirken, kimyasal adsorpsiyon tek tabakada gerçekleşir. Ancak bazı durumlarda fiziksel adsorpsiyon sonucu ilave tabakalar oluşabilir (Richardson vd., 2002).

Moleküller yığın fazdan adsorban fazına hareket ederken serbest enerjileri azalır, ısı açığa çıkar. Fiziksel aktivasyonda bu ısı oldukça düşük ve yoğunlaşma ısısının büyüklüğündedir (1-15 kcal/mol). Benzer şekilde kimyasal sorpsiyon da ekzotermik bir reaksiyondur ancak adsorpsiyon ısısı yaklaşık 10-100 kcal/mol değerleri arasındadır (Fogler, 1999). Fiziksel adsorpsiyon daha ziyade düşük sıcaklıklarda hakimken adsorban ile adsorbat arasındaki kimyasal etkileşim yüksek sıcaklıklarda daha fazladır.

3.1 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi belirli bir sıcaklıktaki hareketli faz ve adsorban fazındaki konsantrasyonlar arasındaki denge ilişkisidir. İzotermi gazlar için, kısmi basınca karşı mol

yüzdesi şeklinde ifade edilir. Sıvılar için konsantrasyon, ppm gibi bir kütle birimiyle gösterilir, katı yüzeydeki konsantrasyon ise adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanmış madde miktarı olarak ifade edilir (McCabe vd., 1988). Deney yoluyla belirlenen adsorpsiyon izotermi genelde IUPAC tarafından sınıflandırılmış altı tip izoterm eğrisinden birine benzer (Şekil 3.1). Şekilde görülen bütün izoterm tiplerinden en çok rastlanılanları Tip I, II ve IV izotermidir (Thomas ve Crittenden, 1998).



Şekil 3.1 Adsorpsiyon izotermi tipleri (IUPAC, 1985)

Tip I izoterminde, gaz molekülleri yüzey üzerinde sadece bir ya da iki katman olarak adsorbe olur. Bu durum genelde kimyasal sorpsiyonda görülür. Grafiğin belirli bir değerden sonra sabitlenerek ilerlemesi adsorban üzerindeki bütün aktif merkezlerin dolduğunu gösterir. Fiziksel adsorpsiyonda ise Tip I izotermi, mikro gözenekli adsorbanın gözenek büyüklüğünün birkaç adsorbat molekülünün büyüklüğünden büyük olmadığı durumlarda ortaya çıkar. Bir adsorbat molekülü adsorbanın gözenekleri içerisine girdiği vakit üst üste gelme potansiyeli ile karşı karşıyadır ve bu da göreceli olarak daha düşük basınçlarda da gaz adsorpsiyonunu artırmaktadır. Basınç arttıkça gözeneklerin içleri yoğunlaşmış gaz molekülleri ve adsorplanmış gaz ile dolar ve bu da eğrideki dönüm noktası kısmını göstermektedir. Daha sonra eğri düzleşir ki bu, gözeneklerin dolduğunu ve adsorpsiyonun devam etmediğini gösterir (IUPAC, 1985).

Tip II izotermi, gözeneksiz veya makro gözenekli adsorbanlarda gözlenir. Tip II izotermi

sınırlandırılmamış tek tabaka - çok tabaka adsorpsiyonu gösterir ve bu tip adsorpsiyonda bir doygunluk noktası gözlenmez. Grafikte görülen ilk dönüm noktası, tek tabaka adsorpsiyonu tamamlandığında oluşur ve ardından adsorpsiyon ikinci ve daha sonraki katmanlarda devam eder (Thomas ve Crittenden, 1998).

Tip III izoterminde, adsorbatın relatif basıncı 1'e ulaşmaya kadar adsorplanan madde miktarı artar (Burchell, 1999). Bu izoterm tipi çok yaygın olmamakla birlikte, bu tip adsorpsiyonda adsorbat-adsorbat etkileşimi önemli rol oynar (IUPAC, 1985).

Tip IV izotermi, Tip II'ye benzer ancak relatif basınç 1'e yaklaştığında adsorpsiyon sonlanır (Thomas ve Crittenden, 1998). Mezo gözeneklerde meydana gelen kılcal yoğunlaşmadan dolayı histerisiz görülmesi bu izoterm tipinin karakteristik özelliğidir. Mezo gözenekli bir çok endüstriyel adsorbanda Tip IV izotermine rastlanır (IUPAC, 1985).

Tip V izotermine, düşük basınç bölgelerinde tip III izotermine benzer. Bu izoterm tipi pek yaygın değildir (IUPAC, 1985).

Tip VI izotermi, homojen ve gözeneksiz yüzeylerde çok basamaklı ve çok tabakalı adsorpsiyonu gösterir. Basamakların dönüm noktalarının keskinliği sistem ve sıcaklığa bağlıdır. Basamak yüksekliği her tabaka için tek tabaka kapasitesini gösterir ve bu yükseklik iki ve üç tabakadan sonra neredeyse sabit kalır. Tip VI izoterminin en iyi örneği argon veya kriptonun sıvı azot sıcaklığında grafitleşmiş karbon siyahı üzerine adsorpsiyonudur (IUPAC, 1985).

Katı yüzeyin birim kütlesi başına adsorbe olan madde miktarı dengedeki adsorbat konsantrasyonunun bir fonksiyonudur ve fonksiyonu ifade eden bir çok adsorpsiyon modeli türetilmiştir. Langmuir ve Freundlich tarafından geliştirilen modeller en yaygın kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleridir.

3.1.1 Langmuir izotermi

Langmuir teorisi, 1918 yılında kinetik bakış açısı temelinde ortaya konmuş en eski adsorpsiyon izoterm modelidir (Do, 1998) ve şu kabullere dayanır:

1. Adsorpsiyon tek tabakada gerçekleşir. Her aktif merkez ancak bir molekül adsorplar.
2. Adsorplanan moleküller arasında etkileşim yoktur.
3. Adsorpsiyon entalpisi tüm adsorbat molekülleri için eşittir (Woodard, 2001).

Langmuir adsorpsiyon izotermi model denklemi,

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3.1)$$

şeklindedir. Burada, q_e kapasite olarak bilinen birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarını, Q maksimum kapasiteyi, b entalpi ile ilgili Lagmuir sabitini ve C_e dengedeki adsorbat konsantrasyonunu ifade eder.

Denklem 3.1’de her iki tarafın tersi alınırsa;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{Q} \quad (3.2)$$

elde edilir ve bu denklem Langmuir denkleminin doğrusallaştırılmış şeklidir.

Deneysel olarak elde edilmiş $1/C_e$ değerlerine karşı çizilen $1/q_e$ grafiği bir doğru veriyorsa, adsorpsiyonun Langmuir modeline uyduğu söylenebilir. Langmuir izoterm sabitleri, Q ve b değerleri sırasıyla bu doğrunun kesim noktası ve eğiminden hesaplanabilir.

3.1.2 Freundlich izotermi

Freundlich adsorpsiyon modeli en eski amprik bağıntılardandır. Bu amprik model bir çok araştırmacı tarafından kullanılmış olsa da, 1932 yılında Freundlich tarafından kapsamlı bir şekilde kullanıldığı için bu ismi almıştır (Do, 1998).

Freundlich modelinde adsorpsiyon tek tabakayla sınırlı değildir. Heterojen yüzey ve homojen olmayan adsorpsiyon ısısı temeline dayanan Freundlich adsorpsiyon izotermi model denklemi,

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3.3)$$

şeklindedir. Burada, K ve n sıcaklığa bağlı Freundlich sabitleridir.

Denklem 3.3’te eşitliğin her iki tarafının doğal logaritması alındığında;

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (3.4)$$

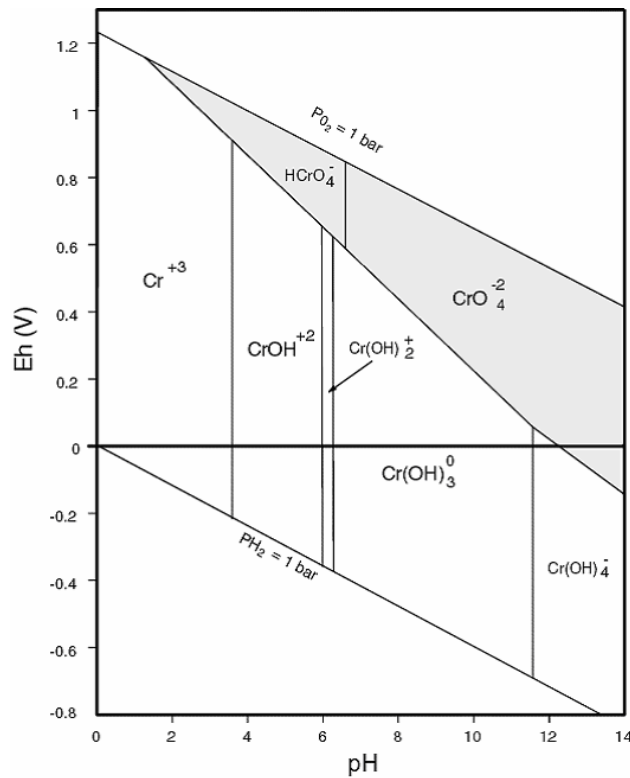
elde edilir ve bu denklem Freundlich denkleminin doğrusallaştırılmış şeklidir.

Deneysel olarak elde edilmiş $\ln C_e$ değerlerine karşı çizilen $\ln q_e$ grafiği bir doğru veriyorsa, adsorpsiyonun Freundlich modeline uyduğu söylenebilir. Freundlich izoterm sabitleri, K_F ve n değerleri sırasıyla bu doğrunun kesim noktası ve eğiminden hesaplanabilir.

4. KROM

4.1 Kimyası

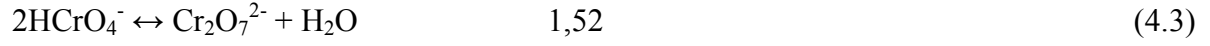
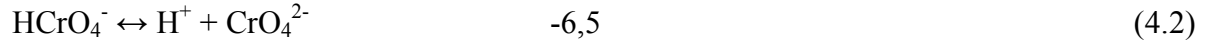
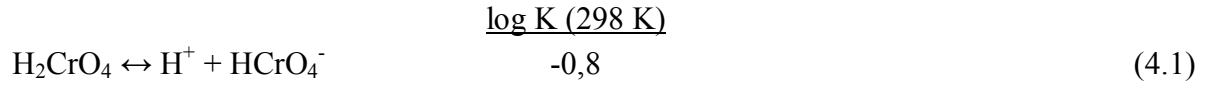
Kromun oksidasyon basamakları -2'den +6'ya kadar geniş bir aralıkta değişse de sulara ve doğal çevrede en kararlı olanları +3 ve +6 değerlikli kromdur (Woods, 1998). Kromat (CrO_4^{2-}) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) gibi negatif yüklü bileşikler halinde bulunan Cr(VI), toprak veya başka maddeler üzerinde tutunmaz ve Cr(III)'e kıyasla çok fazla hareketlidir. Güçlü bir yükseltgen olan Cr(VI), asidik ortamda organik maddelerin varlığında kolayca Cr(III)'e indirgenebilir. Ancak, organik madde yokluğunda ve özellikle aerobik koşullarda çok uzun süre kararlı halde kalabilir (Weiner, 2000). Belirli Eh ve pH bölgelerinde bulunan kromun farklı oksidasyon basamakları ve kimyasal türleri Şekil 4.1'de verilen Eh-pH diyagramlarından görülmektedir.



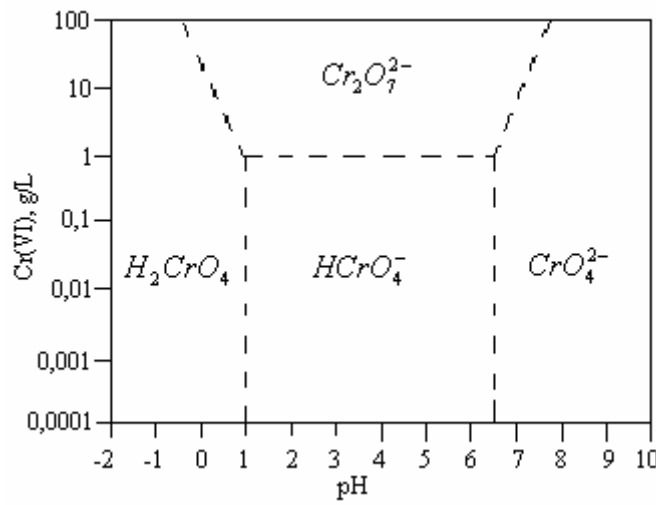
Şekil 4.1 Kromun Eh-pH diyagramı (EPA , 2000)

İndirgenme koşullarında termodinamik açıdan en kararlı oksidasyon basamağı Cr(III)'tür. Cr(VI) ise önemli bir aralıkta kararlı kalabilmektedir. pH 3'ün altındaki bölgede iyonik Cr^{3+} baskındır. pH 3,5'in üstünde ise Cr(III)'ün hidrolizi sonucu hidroksit türleri (CrOH^{2+} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3 ve Cr(OH)_4^-) oluşur (EPA , 2000).

Cr(VI) türlerinin pH ile değişim reaksiyonları (Mohan vd., 2005);



şeklindedir. Altı değerlikli krom pH'ya bağlı olarak sularda kromik asit (H_2CrO_4), hidrojen kromat (HCrO_4^-) ve kromat (CrO_4^{2-}) iyonları şeklinde bulunur (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 Cr(VI)'nın tür dağılım grafiği (Mohan ve Pittman, 2006)

Şekil 4.2'den görüldüğü gibi pH 1,0 ile 6,5 arasında baskın tür HCrO_4^- anyonları iken, 6,5'in üzerindeki pH değerlerinde ise CrO_4^{2-} anyonlarıdır. İki tane hidrojen kromat iyonundan bir su molekülünün ayrılması sonucu oluşan dikromat iyonları ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), yaklaşık 1 g/L'nin üzerindeki konsantrasyonlarda görülür.

4.2 Kullanım Alanları

Modern endüstrinin gelişimi ile birlikte krom, demir çelik endüstrisi, deri ve tekstil sanayi, metal hazırlama, metal kaplama, pil ve akü üretimi, pigment endüstrisi, kağıt ve kauçuk gibi bir çok endüstride kullanım alanı bulmuştur. Ayrıca soğutma sistemlerinde korozyon önleyici olarak da krom tuzları kullanılır (Liu ve Liptak, 1999). Doğal çevrede ise kromun ana kaynağı toprak ve kayaların aşınmasıdır. EPA'nın (2000) raporuna göre krom, kontamine olmuş sahalarda kurşundan sonra bulunan ikinci en yaygın ağır metaldir.

4.3 İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri

Üç değerlikli krom metali altı değerlikli kroma göre çok daha az toksiktir. Cr(III) ve Cr(VI) solunum sistemi için zararlı olmasına rağmen Cr(III) aynı zamanda insan vücudu için gerekli bir elementtir [1]; damar tıkanması ve diyabetin önlenmesinde rolü vardır (Weiner, 2000).

İnsan vücudu bir kısım Cr(VI)'yı Cr(III)'e çevirerek toksik etkilerini giderebilir, ancak klor ve ozon gibi yükseltgenler varlığında Cr(III) kolayca toksik Cr(VI)'ya yükseltgenebilir. Solunum sistemi kısa sürede (akut) ve uzun sürede (kronik) Cr(VI)'dan en çok etkilenen organdır. Kısa sürede maruz kalma sonucu solunum darlığı, öksürme, hırıltı gibi akut problemler ortaya çıkarken, uzun sürede delinme ve ülserleşme, bronşit, akciğer fonsiyonlarında azalma, zatürre, ve diğer kronik solunum yolları rahatsızlıkları rapor edilmiştir [1]. Krom aynı zamanda karaciğer, böbrek dolaşımı, sinir dokuları ve deri iltihabı gibi zararlara yol açabilir (Weiner, 2000). İnsanlar üzerinde yapılan çalışmalarda Cr(VI) solunmasının insanlar için kanserojen olduğu ve akciğer kanseri olma riskini artırdığı kanıtlanmıştır. Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar Cr(VI)'nın akciğerlerde tümöre neden olduğunu göstermiştir [1].

4.4 Giderim Yöntemleri

Sulardan ve atıksulardan Cr(VI) gidermek için kullanılan başlıca yöntemler; kimyasal çöktürme, iyon değişimi ve adsorpsiyon prosesleridir.

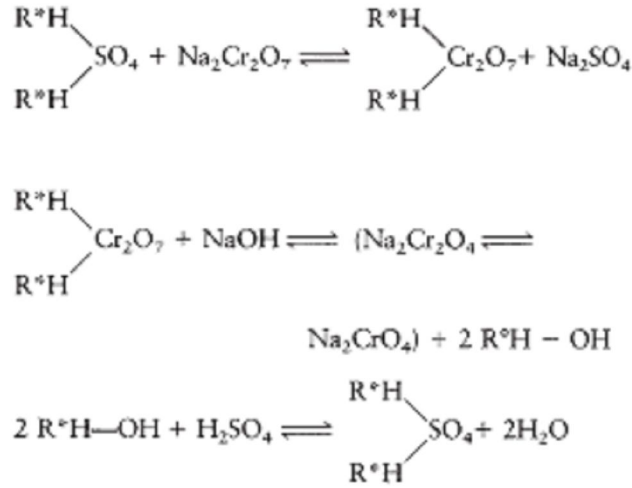
Kimyasal çöktürme yönteminde, Cr(VI) öncelikle uygun bir indirgeyici kullanılarak Cr(III)'e indirgenir. İndirgenmiş krom, hidroksitler şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılır. İndirgenme ve çöktürme reaksiyonları sırasıyla;



şeklinde dir. İndirgenme reaksiyonu pH 2 ve altında çok hızlı gerçekleşir. İndirgeyici olarak Fe^{2+} yerine sülfür dioksit (SO_2) veya sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) kimyasalları da kullanılmaktadır. Her üç indirgen madde de oldukça etkilidir. Ancak Fe^{2+} kullanıldığı durumda sitokiyometrik miktarın yaklaşık 21/2 katı kadar aşırısını kullanmak gerekir. Bu durum nötralizasyon sonrası aşırı miktarda $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çamuruyla sonuçlanacağı için küçük sistemlerde $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ kullanımı tercih edilir. Daha büyük kesikli ve sürekli sistemlerde SO_2 kullanılır. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ve SO_2 'nin hidrolizi sırasında asit açığa çıktığı için pH ayarı yapılırken

asit ilavesine gerek kalmayabilir (Liu ve Liptak, 1999).

İyon değişimi yönteminde, kromat veya hidrojen kromat iyonları halinde bulunan altı değerlikli krom, anyon değiştiriciler kullanılarak geri kazanılır. İyon değişimi ve rejenerasyon reaksiyonları Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3 Cr(VI)'nın iyon değişimiyle giderimi ve geri kazanımı reaksiyon basamakları (Liu ve Liptak, 1999)

Kromat içeren atıksu pH ayarı yapıldıktan sonra sülfat formundaki zayıf bazik anyon değiştirici kolondan geçirilir. Reçinenin rejenerasyonu sonrasında kromat iyonları sodyum kromat ve sodyum dikromat şeklinde geri kazanılabilir. Rejenerant olarak sitokiyometrik oranın %10 fazlası kadar %5'lik NaOH kullanılır. Reçine üzerindeki sodyum hidroksit sülfürik asit kullanılarak nötralize edilir ve reçine tekrar sülfat formuna getirilir (Liu ve Liptak, 1999).

Geleneksel olarak en sık kullanılan kimyasal çöktürme yöntemi sonucu çok büyük hacimlerde atık çamur ortaya çıkar ve bu çamurun sızdırmaz bir şekilde depolanması gerekmektedir. Ayrıca bu yöntem çok düşük konsantrasyonlarda başarılı değildir. İyon değiştiriciler, yüksek konsantrasyonlarda organik kirleticiler içeren sularda kullanıldığında çok kısa sürede tıkanır. İyon değişim prosesinin nispeten düşük konsantrasyonda kirlilik içeren suların temizliğinde kullanımı daha uygundur.

Adsorpsiyon yönteminde, çeşitli mineral oksitler, aktif karbonlar veya polimer reçineler kullanılabilir. Aktif karbon su arıtımında yaygın olarak kullanılan etkin bir adsorbandır.

5. KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜR İNCELEMESİ

Literatürde, aktif karbondan çeşitli organik atıklara kadar bir çok malzemenin krom adsorpsiyonunda kullanıldığı çok fazla sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Bu kısımda, aktif karbon kullanılarak yapılan çalışmalar ve diğer adsorbanların kullanıldığı çalışmalardan bir kısmı kısaca özetlenmiştir.

5.1 Aktif Karbonlar

Sulardan krom giderimi için kimyasal olarak modifiye edilmiş ticari aktif karbonlar kullanıldığı gibi, çok çeşitli başlangıç maddeleri ile laboratuvar bazında üretilmiş aktif karbonlara da rastlanmıştır.

Lalvani ve arkadaşları (1998) grafit elektrot arklamasıyla (arcing) ürettikleri aktif karbon ile sulu çözeltiden Cr(VI) ve Cr(III) giderimini incelemişlerdir. Çözeltide anyonlar şeklinde bulunan Cr(VI) iyonları başarılı bir şekilde uzaklaştırılırken, Cr(III) katyonlarının adsorpsiyonu çok düşük olmuştur.

Selomulya ve arkadaşları (1999) sudan Cr(VI) giderimi için hindistan cevizi kabuğu, odun ve kömür tozu esaslı aktif karbonlar kullanmışlardır. Odun esaslı aktif karbonlar iyonize hidroksil grupları (L-tipi karbon), hindistan cevizi ve kömür tozu aktif karbonları (H-tipi karbon) protonlanmış hidroksil grupları taşırlar. Hindistan cevizi ve kömür tozu aktif karbonları için en uygun pH yaklaşık 3-4 arası iken, odun esaslı karbon için en uygun pH 2 olarak belirlenmiştir.

Aggarwal ve arkadaşları (1999) aktif karbon fiberler ve aktif karbonlar üzerine Cr(III) ve Cr(VI)'nın adsorpsiyonunu 20-1000 mg/L konsantrasyon aralığında incelemişlerdir. Farklı sıcaklıklarda gaz giderme işlemi gördükten sonra yüzeyi nitrik asit, amonyum persülfat, hidrojen peroksitle ya da 623 K'de oksijenle okside edilerek işlenmiş aktif karbonlar kullanılmıştır. Cr(III) giderimi okside edilmiş karbonlar kullanıldığında artmış, degaz işlemiyle azalmıştır. Ters olarak, Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu okside edilmiş karbonlarla azalmış, degaz işlemiyle artmıştır. Degaz yapılmış karbonlarda Cr(III) adsorpsiyonunda düşüş Cr(VI) adsorpsiyonunda artış olmuştur, çünkü degaz işlemi ile asidik gruplar yapıdan uzaklaştırılmıştır. Okside edilmiş aktif karbonlardaki asidik yüzey grupları Cr(III) adsorpsiyonunu geliştirmiş, Cr(VI) adsorpsiyonunu baskılamıştır. Tüm oksijen içeren yüzey kompleksleri 1223 K sıcaklıkta termal olarak uzaklaştırıldığında, Cr(III) adsorpsiyonu çok az ya da hiç olmamaktadır.

Ranganathan (2000) *casurina equisetifolia* yapraklarını karbonize ettikten sonra sülfürik asit (1:1), bir fosfat tuzu (%10) ve çinko klorürle (%25) farklı sıcaklıklarda aktive etmiştir. En iyi Cr(VI) giderimi sülfürik asit ve çinko klorürle aktive edilmiş karbonlar kullanılarak pH 2,5-3,0 değerleri arasında gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon verileri Freundlich modeline uymuştur. Adsorbe olmuş krom, alkali ve sonrasında asitle muamele edilerek %65-80 oranında desorbe edilmiştir. Üç döngü boyunca sürdürülen adsorpsiyon-desorpsiyon deneylerinde kapasitede değişiklik olmaksızın karbonun yeniden kullanılması başarılmıştır.

Das ve çalışma grubunun 2000 yılında yaptıkları çalışmada inek gübresinden elde edilmiş aktif karbon ile sulu ortamdan Cr(VI) giderimini incelemiştir. Karbonize edilmiş inek gübresi H_2SO_4 ile 393 K'de 24 saat muamele görmüştür. Hazırlanan karbonla düşük pH'da (<3,5) %90 Cr(VI) giderim verimi elde edilmiştir. Artan sıcaklıkla kapasitenin arttığı gözlenmiş ve bu durum krom iyonlarıyla adsorpsiyon arasındaki çekimin kimyasal olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon kinetiğinin birinci dereceden olduğunu bildirmişlerdir.

Han ve arkadaşları (2000) Cr(VI) giderimini iki ticari granül aktif karbon ile kesikli ve sürekli sistemlerde incelemiştir. Cr(VI) giderimi pH 4 ile 7,5 arasında artan pH ile azalmıştır. Deneysel sistemlerden çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması granül aktif karbon performansını artırmıştır, fakat indirgeyicilerle yapılan ön işlem Cr(VI) giderimini iyileştirmemiştir. Kullanılan karbonun rejenerasyonu, Cr(VI)'yı almak için 0,01 M dibasik potasyom fosfat ile dengeleyerek ve arkasından Cr(III)'ü almak için 0,02 N sülfürik asitle yıkanarak başarıyla tamamlanmıştır (Mohan ve Pittman, 2006).

Hamadi ve arkadaşları (2001) atık lastikler ve talaşın pirolizinden elde edilen karbonlar ve bir ticari aktif karbon (F400) kullanarak Cr(VI) giderimini incelemiştir. Piroliz işlemi atık lastikler için 1173 K'de, talaş için 923 K'de gerçekleştirildikten sonra CO_2 ile aktive edilmiştir. Üretilen aktif karbonların Cr(VI) giderim kapasiteleri ticari karbonla kıyaslanabilir miktarlardadır. Tüm karbonlar için maksimum adsorpsiyon pH 2'de gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir izotermi kullanılarak modellenmiş ve sorpsiyonun yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modele uyduğu bildirilmiştir.

Park ve Kim (2001) yaptıkları çalışmada %35 (ağ) HCl çözeltisi ile anodik yüzey işleminin etkisini Cr(VI) adsorpsiyon özellikleri açısından incelemişlerdir. Asidik yüzey grupları artan HCl reaksiyon işlem süresiyle artmıştır. Anodik yüzey işlemi boyunca spesifik yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve net adsorpsiyon ısı hafifçe azalmıştır. Çalışmada adsorpsiyonun, gözenek yapılarından ziyade elektron verici bileşenlerle elektron alıcısı olarak asitlendirilmiş

aktif karbonlar arasındaki asit-baz etkileşimiyle kontrol edildiği bildirilmiştir.

Cordero ve arkadaşlarının (2002) yaptıkları çalışmada ökaliptus ağacı talaşı CO_2 ve hava kullanılarak aktif karbona dönüştürülmüştür. Daha sonra bu karbonlar 353 K'de %70(ağ) HNO_3 'le muamele edilerek oksitlenmiştir. Yüzey gruplarındaki önemli artıştan dolayı HNO_3 oksidasyonu karbonların Cr(III) tutma kabiliyetini artırmıştır. Ayrıca aktif karbonların oksidasyonu ortalama gözenek çapının daralmasına neden olmuştur.

Guo ve çalışma arkadaşları (2002) yaptıkları çalışmada aktivasyon ajanı olarak KOH ve NaOH kullanarak pirinç kabuğu esaslı aktif karbonlar hazırlamıştır. KOH ile hazırlanan gözenekli karbonun yüzey alanı ($3000 \text{ m}^2/\text{g}$), NaOH ile hazırlanan karbonun yüzey alanından ($2500 \text{ m}^2/\text{g}$) daha yüksektir. Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin gözenek çapı ve gözenek hacmi ile arttığını bildirmişlerdir. Kapasitenin pH 5'in altında yüksek, 8'in üzerinde ise ihmal edilebilir düzeyde olduğunu bildirmiş ve bu durumu elektrostatik kuvvetlerle açıklamışlardır. Ayrıca artan sıcaklıkla sorpsiyonun arttığı gözlenmiştir.

Park and Jang (2002) Cr(VI) indirgenmesi için hidroklorik asit ve sodyum hidroksitle muamele görmüş aktif karbonlarla çalışmışlardır. Çalışmada Cr(VI) adsorpsiyonu ve indirgenmesinin hem mikro gözenek yapıya hem de yüzey fonksiyonelliğine bağlı olduğu bildirilmiştir. Cr(VI) asitle muamele görmüş aktif karbonla daha etkin bir şekilde giderilmiştir. Bununla birlikte, alkali muamele görmüş aktif karbonun sorpsiyon kapasitesindeki düşüş, spesifik yüzey alanındaki azalma ile açıklanmıştır.

Hu ve arkadaşlarının (2003) ürettiği hindistan cevizi kabuğu esaslı yüksek yüzey alanlı aktif karbon ticari aktif karbonlardan daha yüksek Cr(VI) sorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Çalışmada sulu çözeltilerden Cr(VI) adsorpsiyonu için optimum pH'nın yaklaşık 3 olduğu, ayrıca mikro gözenekler ve mezo gözeneklerin her ikisinin de adsorpsiyona önemli katkısının bulunduğu bildirilmiştir. Hu ve arkadaşlarına (2003) göre desorpsiyon daha çok mezo gözenekliliğe bağlı olduğundan, mezo gözenekli karbonlarda rejenerasyon daha kolaydır. Cr(VI)'nın adsorpsiyon mekanizması tartışılmamıştır.

Rivera-Utrilla ve Sanchez-Polo (2003) oksijen içeren yüzey gruplarının kom(III) sorpsiyonu üzerine etkisini bir seri ozonlanmış ticari aktif karbon (Carbon F, Carbon F10, Carbon F120) kullanarak incelemiştir. Okside edilmiş karbonların adsorpsiyon kapasitesi orjinal karbonlardan daha büyüktür. Bu etkinin nedeni oksijen içeren yüzey gruplarından dolayıdır ki bu gruplar iyonlaştıklarında aktif karbonla katyonlar arasındaki elektrostatik etkileşimi artırır. pH 2'de neredeyse tüm Cr(III) $+3$ değerlikli iken, pH 12'de $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ anyonu

formundadır. Adsorpsiyon izotermlerinin elde edildiği pH 6'da baskın tür $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (%60.61) ve $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ (%38.24) iyonlarıdır. Katyonik Cr(III) türlerinin pozitif yüzey yük yoğunluğu olan bazik karbonlar yüzeyine adsorpsiyonu $\text{C}\pi$ -katyon etkileşimleriyle açıklanmıştır. Bu proseslerde, metalik katyonlar için $\text{C}\pi\text{-H}_3\text{O}^+$ -etkileşim protonlarının yer değişimi belirleyici bir rol oynar. Karbon numunelerinin sıfır yük noktalarına (pH_{PZC}) göre pH 6'da ortalama yüzey yükü carbon F için pozitif, carbon F10 için sıfıra yakın, carbon F120 için negatiftir. Cr(III) türleri ile karbon arasındaki elektrostatik etkileşim ilgisi $\text{F}<\text{F10}<\text{F120}$ sırasıyla artacaktır ki bu aynı zamanda adsorpsiyon kapasitesinin artış sırasını göstermektedir.

Bishnoi ve arkadaşları (2004) aktive edilmiş pirinç kabuğu ile yaptıkları çalışmada proton iyonlarının yüzeydeki negatif grupları nötralize ederek elektrostatik itmeyi engellemesinden dolayı düşük pH'larda Cr(VI) gideriminin daha iyi olduğu sonucuna varmışlardır. Yapılan sorpsiyon Freundlich modeline uymuştur.

Demirbas ve arkadaşları (2004) vişne ve kayısı çekirdekleri ile badem kabuklarını aktif karbona dönüştürerek sulu çözeltielerden Cr(VI) giderimi için kullanmıştır. H_2SO_4 kullanılarak 473 K'de üretilen karbonlarla Cr(VI) giderimi için en uygun pH'nın 1 olduğu belirlenmiştir. Farklı modeller uygulanarak gerçekleştirilen kinetik çalışma sonucu sorpsiyon yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik denklemle modellenmiştir.

Gonzalez-Serrano ve arkadaşları (2004) H_3PO_4 ile empregne edilmiş ligninin piroliziyle yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar üretmiştir. Yüksek aktivasyon sıcaklıkları ve empregnasyon oranları por yapısını genişletirken, mezo gözenekliliği de artırmıştır. H_3PO_4 /lignin oranı 2 ve aktivasyon sıcaklığı 698 K olduğunda Cr(VI) giderimi maksimum olmakta ve Cr(VI) adsorpsiyonu daha çok Langmuir modeline uymaktadır.

Koby (2004) sudan Cr(VI) giderimi için *Corylus avellane* türü fındık kabuğundan aktif karbon elde etmiştir. En iyi Cr(VI) adsorpsiyonu pH 1.0 ve 2.0 arasında başarılmıştır. Langmuir modeli kullanılarak hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 1'de 170mg/g olarak verilmiştir. Çalışmada asidik Cr(VI)'nın asidik koşullar altında Cr(III)'e indirgendiği bildirilmiştir.

Lyubchik ve arkadaşları (2004) harmanlanmış (co-mingled) çeşitli doğal organik atıklardan üretilmiş aktif karbonlar ve ticari karbon (Norit) ile Cr(III) giderimini incelemiştir. Karbonize edilmiş atıkların su buharı ve $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ karışımı ile aktive edilmesiyle üretilmiş aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi ticari karbondan daha yüksektir. Çalışma kapsamında üretilmiş aktif karbon için adsorpsiyon enerjisi nispeten düşük (60 kJ/mol), ticari karbon

içinse yüksek (92 kJ/mol) bulunmuştur. Bu durum üretilen karbonla Cr adsorpsiyon hızının difüzyon kontrollü olduğu, ticari karbonla yapılan adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyonun hızı kontrol ettiği sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyonun endotermik olduğu tespit edilmiş ve adsorpsiyon entalpisi 3-11 kJ/mol hesaplanmıştır. Bu sonuç Cr(III)'ün aktif karbonlara adsorpsiyonunun çok karmaşık olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Hindistan cevizi kabukları ve hindistan cevizi kabuğu lifinden düşük maliyetli bir çok aktif karbon üretilmiştir (Mohan vd., 2005; 2006). Karbonlar FAC (hindistan cevizi kabuğu lifinden üretilmiş aktif karbon), SAC (hindistan cevizi kabuğundan üretilmiş aktif karbon), ATFAC (asitle muamele görmüş hindistan cevizi kabuğu lifinden üretilmiş aktif karbon) ve ATSAC (asitle muamele görmüş hindistan cevizi kabuğundan üretilmiş aktif karbon) olarak isimlendirilmiştir. Elde edilen karbonlar ticari aktif bir karbon fiberle (ACF) test edilmiştir. Mohan ve arkadaşları (2005) ürettikleri bu aktif karbonları Cr(VI) sorpsiyonu için kullanmıştır. En uygun giderim pH'sı 2 olarak tespit edilmiş ve adsorpsiyon verilerinin Langmuir adsorpsiyon modeline daha çok uyduğu gözlenmiştir. Cr(VI) giderim kapasiteleri ACF (96.30 mg/g) > FAC (21.75 mg/g) > ATSAC (11.51 mg/g) > ATFAC(9.87 mg/g) > SAC(9.54 mg/g)'dir. Adsorpsiyon kinetik açıdan incelenmiş ve yalancı (pseudo) ikinci derece kinteik modele uyduğu bildirilmiştir.

Khezami ve Capart'ın 2005 yılında yaptıkları çalışmada, KOH aktivasyonu ile üretilmiş odun esaslı karbon (AC) ve H₃PO₄'le aktive edilmiş ticari bir aktif karbon (Acticarbhone CXV) ile Cr(VI) giderimi incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi her iki adsorban için de sıcaklıkla artmıştır. Maksimum Cr(VI) giderimi pH 3'te gerçekleşmiş ve 313 K'deki giderim kapasitesi AC ve CXV için sırasıyla 315 ve 186 mg/g olarak belirlenmiştir. Düşük pH'da adsorpsiyonun daha iyi olması negatif yüzey yüklerinin aşırı proton iyonlarıyla nötralize olmasından dolayıdır. Bu hidrojen Crat iyonlarının (HCrO₄⁻) difüzyonunu ve sonraki adsorpsiyonunu kolaylaştırır. Yazarlar ayrıca, Cr(VI)'nın asidik koşullarda ve aktif karbon varlığında Cr(III)'e indirgenebileceğini bildirmişlerdir. Çalışmada Cr(VI) adsorpsiyonu kinetik açıdan incelenmiş ve yalancı (pseudo) ikinci derece kinteik modele uyduğu bildirilmiştir. Ayrıca termodinamik parametreler hesaplanmış ve hesaplamalar sonucu adsorpsiyonun endotermik olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Mohanty ve arkadaşları (2005) çinko klorürle kimyasal aktivasyon yöntemi kullanarak bir tarımsal atık olan *terminalia arjuna* fındıklarından aktif karbonlar üretmiş ve bunları Cr(VI) giderimi için denemişlerdir. Çinko klorür/hammadde oranı 3 olacak şekilde empregne edilmiş numune 773 K'de 1 saat aktive edilerek 1260 m²/g'lık yüksek bir yüzey alana sahip aktif

karbon elde edilmiştir. Denge izoterm verileri Langmuir ve Freundlich modellerinin her ikisine de uymuştur. Maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu pH 1.0'de elde edilmiştir. Kinetik veriler Lagergren birinci derece kinetik modele uymuştur.

Karthikeyan ve çalışma arkadaşları 2005 yılında yaptıkları çalışmada, kauçuk odun talaşını fosforik asitle empregne ettikten sonra 673 K'de aktive ederek ürettikleri aktif karbonla Cr(VI) adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Giderimin pH 2'de maksimum olduğunu ve artan sıcaklıkla arttığını bildirmişlerdir. Bu durum, artan H^+ konsantrasyonu ile yüzey ve kromat iyonları arasındaki güçlü elektrostatik çekimden kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır. Çalışmada termodinamik hesaplamalar yapılmış, adsorpsiyonun endotermik yapıda ve kimyasal olarak gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Adsorpsiyon denge verilerini tanımlamak için Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi kullanılmış, diğerlerine kıyasla Langmuir modeli adsorpsiyona daha çok uymuştur.

Mohan ve arkadaşları 2006 yılında yaptıkları diğer bir çalışmada sudan Cr(III) adsorpsiyonunu ATFAC ve ACF karbonlarını kullanarak incelemişlerdir. En uygun giderim pH'sını 5 olarak tespit etmişler ve adsorpsiyon verilerinin Langmuir adsorpsiyon modeline daha çok uyduğunu bildirmişlerdir. ATFAC ve ACF için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 12,2 mg/g ve 39,6 mg/g'dır. Benzer şekilde Cr(III) adsorpsiyonunun ikinci derece kintetik modele uyduğu bildirilmiştir.

Valix ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada sülfürik asitle empregne edilmiş şeker kamışı posasını karbondioksit varlığında aktive etmişlerdir. Karbon yapısında bulunan O, H, N ve S gibi heteroatomlar yüzey asitliği ve indirgeyici ortamın sağlanmasında etkilidir. Sülfür ve azotun Lewis bazı karakterinde olmasından dolayı yüzey bazik özellik kazanır. Bu durum Cr(VI) anyonlarının pozitif yüklü yüzeye tutunmasını sağlar. Oksijen ve hidrojen içeren gruplar asidik yüzeye neden olurlar ve Cr(VI)'nın indirgenmesinde rol oynarlar. Bu çalışma yapısında azot bulunan şeker kamışı posası ile bazik karakterde aktif karbonlar üretilbileceğini göstermektedir. Sülfürik asitle empregnasyonun yapıya kükürt bağlamak için etkin bir yol olduğu ve böylece yüzeyin bazikliğine katkı sağlanacağı bildirilmiştir.

Alvarez ve çalışma grubu 2007 yılında yaptıkları çalışmada lignoselülozik atıkları $AlCl_3$, HCl, H_3PO_4 , H_2SO_4 ve NaOH kimyasallarını kullanarak 450°C ve 650°C'de aktive etmişlerdir. H_3PO_4 kullanılarak üretilen karbonlarla yüksek yüzey alanı ve etkin Cr(VI) giderimi sağlanmıştır. Sülfürik asitle yapılan rejenerasyon sonrası H_3PO_4 ile aktive edilmiş karbonlarda üçüncü döngü sonunda kapasite %95 olmuştur. Adsorpsiyon verileri Freundlich

izoterm modeline uymuştur.

Dubey ve Gopal (2007) yerfıstığı kabuğu ve gümüş empregne edilmiş yerkabuğu fıstığı esaslı karbonla Cr(VI) giderimini incelemişlerdir. Karbon numunesi yerfıstığı kabuğunun derişik sülfürik asitle 150 °C’de 24 saat muamele edilmesiyle elde edilmiştir. Bu karbona oda sıcaklığında gümüş nitrat çözeltisi emdirilerek ikinci karbon numunesi elde edilmiştir. Gümüş empregne edilerek elde edilmiş karbonun Cr(VI) tutma kapasitesi (11,4 mg/g) ham karbona (7mg/g) kıyasla daha fazladır. Bu durum, oluşan çözünmez gümüş nitratla açıklanmıştır (Denklem 5.1). Maksimum giderim pH 3’te elde edilmiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir’e kıyasla Freundlich izoterm modeline daha çok uymuştur.



El-Sikaily ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada, *Ulva Lactuca* yeşil alglerini derişik sülfürik asit buharlarıyla 5 saat muamele ettikten sonra %1 NaHCO₃ ile nötralleştirerek 160 °C’de 48 saat kurutmuşlardır. En iyi Cr(VI) tutma kapasitesi 112,4 mg/g ile pH 1’de elde edilmiştir. Denge adsorpsiyon verileri Langmuir izoterm modeline, adsorpsiyon kinetiği ise pseudo ikinci derece kinetik modele uymuştur. Ayrıca Cr(VI) sorpsiyonunun düşük konsantrasyonlarda film difüzyonu, yüksek konsantrasyonlarda ise partikül difüzyonu tarafından kontrol edildiği bildirilmiştir.

Liu ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada Jianxin firmasından temin ettikleri ticari aktif karbon ile Cr(VI) sorpsiyonunu incelemişlerdir. Ticari karbon (AC0) 363 K’deki nitrik asitle 12 saat (AC1) işlem gördükten sonra NaOH ve NaCl karışımında 48 saat (AC2) tutulmuştur. Modifiye karbonların sorpsiyon kapasitesi ve hızı AC2>AC1>AC0 sırasıyla değişmiştir.

Natale ve arkadaşları (2007) Güney Afrika Kömürü ve Aquacarb granül aktif karbonu kullanarak sulu çözeltilerden krom iyonlarını gidermeye çalışmışlardır. Adsorpsiyonun çözelti pH’sı, farklı iyonların konsantrasyonu ve ayrıca karbon yüzeyi ile Cr(VI) arasındaki redoks reaksiyonunun varlığına bağlı olduğunu bildirmiştir. Cr(VI) adsorpsiyon mekanizmasını şu şekilde açıklamışlardır: Cr(VI) anyonlarının bir kısmı protonlanmış yüzeyde tutunurken, diğer kısmı yüzeydeki fenolik gruplarla Cr(III)’e indirgenir. Cr(III) iyonlarının çözeltiye geri dönmesi veya fonksiyonel gruplarda veya sorpsiyonla yüzeye tutunması. Aktif karbonun Cr(VI) tutma kapasitesi 7 mg/g iken kömür için bu değer 0,3 mg/g’dır. Her iki numune için de adsorpsiyon verileri Langmuir modeline daha çok uymuştur.

Schneider ve arkadaşları (2007) hindistan cevizi esaslı ve su buharıyla aktive edilmiş ticari

aktif karbon ile Cr(III) adsorpsiyonunu çalışmıştır. Sorpsiyon kapasitesi sıcaklıkla artmıştır. Hidrate olmuş Cr(III) artan sıcaklıkla suyunu kaybederek daha küçük bir molekül halini alır. Bu sayede gözeneklere nüfusu kolaylaşır. Ayrıca artan sıcaklık fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerini zayıflatırken, yüzey ile Cr(III) iyonları arasındaki kimyasal etkileşimi dolayısıyla kimyasal sorpsiyonu etkin kılar. Çalışmada ayrıca hızı belirleyen adımın partikül içi difüzyon olduğu bildirilmiştir.

5.2 Diğer Adsorbanlar

Ajmal ve arkadaşları (1996) talaşı fosfatla ön işleme tabi tuttuktan sonra Cr(VI) giderimi için incelemişlerdir. En iyi sorpsiyon kapasitesi (10 mg/g) pH 2’de elde edilmiştir. 50 mg/L Cr(VI) içeren elektrokaplama atık suyundan hem kesikli hem de kolon çalışmalarında Cr(VI) giderimi %100 başarılmıştır. Fosfatla işlenmiş talaş üzerinde adsorbe olmuş Cr(VI) 0,01 M NaOH kullanılarak %87 oranında geri kazanılmıştır.

Raji ve Anirudhan (1998), sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimi için, poliakrilamid polimeri aşılınmış kauçuk ağacı talaşını kullanmıştır. Çalışmada bilinen adsorban miktarı ve başlangıç adsorbat konsantrasyonu için herhangi bir zamanda Cr(VI) giderim yüzdesini tahmin etmek için ampririk bir bağıntı türetilmiştir. Farklı iyonlar Cr(VI) sorpsiyonu üzerine çok az etkili olmuştur. Adsorpsiyondaki değişimler adsorbanın asidik pH’larda ortaya çıkan farklı Cr(VI) türlerine ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$) olan ilgisiyle açıklanmıştır. pH 8’in üzerinde sadece CrO_4^{2-} kararlıdır. pH 3-6 arasına düştüğünde denge dikromat yönüne kayar. Daha düşük pH’larda, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ ve $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ türleri oluşur. Sonuç olarak, azalan pH daha çok polimerleşmiş krom oksit türlerinin oluşumuyla sonuçlanır. En yüksek sorpsiyon veriminin olduğu pH 3’te baskın tür HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dir. Böylece, HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonları polimer aşılınmış talaş içinde bulunan periperal $-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ gruplarından Cl^- iyonları ile en kolay yer değiştirilebilen iyonlardır. $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ ve $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ fazla asidik pH’da (<2,5) oluşmuştur ancak adsorban yüzeyinden Cl^- iyonlarıyla yer değişimi güç olmuştur. Deneysel adsorpsiyon verileri Freundlich modeline ve kinetik sonuçlar birinci derece modele uymuştur. Poliakrilamid aşılınmış talaş 0,2 M NaOH ve 0,5 M NaCl kullanılarak etkili bir biçimde rejenere edilmiştir. Bu, adsorpsiyonun iyon değişimiyle olduğunun bir göstergesi olarak yorumlanmıştır. Sıcaklıktaki artışla adsorpsiyon kapasitesi azalmış ve sorpsiyonun entalpi değişimi -20,99 kJ/mol bulunmuştur. 6,22 kJ/mol hesaplanan nispeten düşük aktivasyon enerjisi Cr(VI) adsorpsiyonunun difüzyon kontrollü bir proses olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Krishna ve arkadaşları (2000) montmorillonit kilini hekzadesil trimetilamonyum bromür ile modifiye ederek sulu çözeltilerden Cr(VI) sorpsiyonunu geliştirmişlerdir. Maksimum Cr(VI) sorpsiyonunu pH 1'de elde etmişler ve pH 2 ile 6 arasında sorpsiyonun değişmediğini bildirmişlerdir. Adsorpsiyon kinetiği birinci derece kinetik modele uymuştur. Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR) denklemi kullanarak Cr(VI) sorpsiyon enerjisini (7 kJ/mol) hesaplamışlar ve bu değeri mekanizmanın iyon değişimi olmasıyla açıklamışlardır. Sorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi ve entalpi değişimi sırasıyla -39,2 kJ/mol ve -19,1 kJ/mol hesaplanmıştır. Bu değerler adsorpsiyonun spontane olduğu ve Cr(VI) anyonlarının yüzeye yeterince güçlü bir biçimde bağlandığı şeklinde yorumlanmıştır. Hekzadesil trimetilamonyum bromür ile modifiye edilmiş kil ile yapılan sorpsiyonda bromürle Cr(VI) anyonlarının yer değiştirme reaksiyonunun sorumlu olduğunu bildirmişlerdir.

Sag ve Kutsal (2000a) bir mantar türü olan *Rhizopus arrhizus* ile 288-318 K sıcaklıkları arasında yürütülen Cr(VI) sorpsiyonunun aktivasyon enerjisini 20,7 kJ/mol bulmuşlardır. Bu değeri kimyasal sorpsiyonla açıklamışlardır. Ayrıca desorpsiyonun zor olmasının kimyasal sorpsiyonun bir kanıtı olduğunu bildirmişlerdir. Sag ve Kutsal (2000b) yaptıkları diğer çalışmada *Zoogloea ramigera* (aktif çamur bakterisi) ve *Rhizopus arrhizus* (bir tür mantar) ile Cr(VI) sorpsiyonunu Langmuir modeline uygulamışlardır. Enerji ile ilgili Langmuir sabiti b'yi kullanarak sorpsiyon entalpisini hesaplamışlar ve adsorpsiyonun endotermik olduğunu bildirmişlerdir. *Zoogloea ramigera* ve *Rhizopus arrhizus* ile Cr(VI) sorpsiyon ısıları sırasıyla 16 ve 83,2 kJ/mol bulunmuştur. *Zoogloea ramigera* ile sorpsiyonda van der Waals kuvvetlerinin *Rhizopus arrhizus* ile sorpsiyonda ise kimyasal bağların sorumlu olduğu bildirilmiştir.

Unnithan ve Anirudhan 2001'de yaptıkları çalışmada, karboksillenmiş poliakrilamid-aşılı kauçuk ağacı talaşına demir(III) kompleksi bağlayarak ürettikleri adsorbanın Cr(VI) giderimi için etkili olduğunu kanıtlamıştır. Maksimum Cr(VI) giderimi (>%99), pH 2-3 aralığında gerçekleşmiştir. Polimerik Fe(III) kompleksi üzerindeki doymamış koordinasyon merkezleri Cr(VI) anyonları için adsorpsiyon merkezi olmuştur. Adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir ve Freundlich denklemleri kullanılarak modellenmiştir. 293 K'de Cr(VI) tutma kapasitesi 144,2 mg/g iken, bu değer 333 K'de 172,74 mg/g'a çıkmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ikinci derece kinetik modele uymuştur. İsosterik adsorpsiyon ısıları hesaplanmış ve adsorplanan madde miktarı ile azaldığı bulunmuştur. Bu durum enerji açısından heterojen yüzey olarak yorumlanmıştır. Adsorplanan madde miktarı ile değişen izosterik ısı adsorbe olan moleküller arasında yanal etkileşimin varlığıyla açıklanır. 0,1M NaOH kullanılarak %95'in üzerinde desorpsiyon verimi elde edilmiştir.

Lakatos ve arkadaşları (2002), bitümlü kömür, linyit ve Norit C aktif karbonuyla Cr(VI) adsorpsiyon mekanizmasını incelemişlerdir. Çalışmada Cr(VI) gideriminde redoks mekanizmasının önemli bir rol oynadığını bildirilmiştir: Asidik pH'da kömürün oksidasyonu ile ortaya çıkan fonksiyonel grupların yardımıyla, Cr(VI) Cr(III)'e indirgenir. Bir kısım Cr(III) proton iyonlarıyla yer değiştirerek çözeltiye geri döner, bir kısmı ise tersinmez biçimde yüzeye bağlanır.

Özer ve Özer (2003) sulardan Pb(II), Ni(II) ve Cr(VI)'yı uzaklaştırmak için *Saccharomyces cerevisiae* mikroorganizmalarını kullandıkları çalışmada maksimum Cr(VI) sorpsiyon kapasitesini pH 1'de 32,6 mg/g olarak belirlemişlerdir. Deneysel sorpsiyon izotermi Langmuir modeline uymuştur. Cr(VI) sorpsiyonunun fiziksel olduğu ve biosorpsiyon ısısının -2,89 kcal/mol bulunduğu bildirilmiştir.

Garg ve arkadaşları (2004) kereste endüstrisinin bir atığı olan Hint Güllü Ağacı talaşını formaldehit (SD) ve sülfürik asitle (SDC) işleme tabi tuttukten sonra Cr(VI) adsorpsiyonunu incelemiştir. SD'ye kıyasla SDC numunesinin kapasitesi daha yüksektir. Maksimum giderim pH 3'te gerçekleşmiş, bu değerin zerinde ve altında kapasitede keskin bir düşüş gözlenmiştir.

Covarrubias ve arkadaşları (2005), zeolit ve aktif karbonla dolu olan kolonlarda Cr(III) giderimini incelemişlerdir. Zeolit kullanılarak yapılan Cr(III) iyonu değişimi tanecik içine difüzyon tarafından kontrol edilir. En uygun giderim pH'sı 3,5 olarak tespit edilmiştir. Kolonlar aktif karbon ve zeolit olmak üzere seri olarak kullanıldığında sorpsiyon verimi artmıştır. Genellikle bu durum, çözünmüş organik maddenin karbon kolonunda adsorplanmasından kaynaklanmaktadır.

Sumathi ve arkadaşları (2005) talaş, pirinç kabukları, hindistan cevizi lifi özü, odun kömürü ve magnezyum mikasını (vermiculite) Cr(VI) giderimi için kullanmıştır. Cr(VI) adsorpsiyonu şu sırada gerçekleşmiştir: Talaş = hindistan cevizi lifi özü > pirinç kabukları > odun kömürü ve magnezyum mikası. Kromat anyonları ve indirgenmiş Cr(III)'ün her ikisi de adsorbe olmuştur.

Agarwal ve arkadaşları (2006) *tamarindus indica* tohumları (TS), kırılmış hindistan cevizi kabukları (CS), badem kabukları (AS), fındık kabukları (GS), ve ceviz kabuklarını (WS) 212-300µm boyut aralığına öğütüp Cr(VI) giderimi için kullanmıştır. Altı değerlikli kromun sorpsiyon kapasitesi (TS) > (WS) > (AS) > (GS) > (CS) sırasını izlemektedir. TS'la yapılan sorpsiyonda pH 2'de en iyi Cr(VI) giderim kapasitesi 90 mg/g'dır ve artan pH ile bu değer

azalmakta ve yüksek iyonik güçlerde hafifçe düşmektedir. TS ile Cr(VI) gideriminin kimyasal sorpsiyonla olduğu bildirilmiştir.

Sarin ve Pant (2006) şeker kamışı posası, kömürleşmiş pirinç kabukları, aktifleşmiş kömür ve ökaliptus ağacı kabuklarını (EB) 120-500 μm tane boyut aralığına öğütüp Cr(VI) giderimi için kullanmıştır. Ökaliptus ağacı kabuklarının sulu çözeltiye renk vermesini engellemek için sorpsiyon öncesi formaldehit ile ön işleme tabi tutulmuştur. En yüksek Cr(VI) giderim kapasitesi EB ile elde edilmiştir ve maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu pH 2’de gerçekleşmiştir. 250 mg/L konsantrasyonunda Cr(VI) içeren fabrika atığında adsorban 45 mg/g sorpsiyon kapasitesi göstermiştir. EB ile Cr(VI) adsorpsiyonu Freundlich modeline uyumuş ve sorpsiyon kinetiği birinci derece denklemle modellenmiştir.

Sarin ve arkadaşları (2006) ökaliptus ağacı kabukları ile Cr(VI) giderimini termodinamik açıdan incelemiş ve adsorpsiyonun endotermik olduğunu bildirmişlerdir. 293-343 K sıcaklıkları arasında yürütülen adsorpsiyonun entropi değişimi, entalpi değişimi ve Gibbs serbest enerjisi değişimi sırasıyla 100,97 kJ/mol, 33 kJ/mol ve -0,737 kJ/mol hesaplanmıştır.

Mungasavalli ve arkadaşları (2007) *Aspergillus niger* mantar biokütlesini bir çok farklı şekilde ön işlemiden geçirdikten sonra Cr(VI) sorpsiyonunda kullanmışlardır. En fazla sorpsiyon setil trimetil amonyum bromür ile muamele edilerek elde edilmiş numune ile pH 3’te gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon verileri Freundlich adsorpsiyon modeline daha çok uyumuştur. Cr(VI) sorpsiyon yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik denklem ile modellenmiştir. NaOH kullanılarak Cr(VI) %90 oranında geri kazanılmıştır. Adsorpsiyonun entalpi değişimi -30,50 kJ/mol bulunmuştur. Bu değer biyosorpsiyonun sıcaklık duyarlı olması ve elektrostatik çekime ilaveten kompleks oluşumu ve kimyasal etkileşimlerin Cr(VI)’nın sorpsiyonuna katkısı olabileceği şeklinde yorumlanmıştır.

Debnath ve Ghosh (2008) hidratlanmış titanyum(VI) oksit kristalleri ile yaptıkları çalışmada artan pH ile Cr(III) sorpsiyonunun arttığını, Cr(VI) sorpsiyonunun ise azaldığını bildirmiştir. Deneysel veriler Langmuir, Redlich–Peterson, and Toth izoterm modellerine uygunluk göstermiştir. Elde edilen malzeme Cr(III)’ya kıyasla Cr(VI) için daha iyi bir adsorbandır. Sorpsiyonun yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modele uyduğu bildirilmiştir. Negatif Gibbs serbest enerjisi adsorpsiyonun spontane olduğu şeklinde yorumlanmış ve sorpsiyonun endotermik olduğu bildirilmiştir. Ortalama serbest sorpsiyon enerjisi 8-16 kJ/mol arasında olduğu için mekanizmanın iyon değişimi olduğunu ve entalpi değişimini 40 kJ/mol’ün altında buldukları için sorpsiyonun fiziksel olduğunu bildirmişlerdir.

6. AKTİF KARBON ÜRETİM DENEYLERİ

Aktif karbon üretiminde başlangıç maddesi olarak şeftali çekirdeği ve akrilonitril divinil benzen kopolimeri kullanılmıştır.

6.1 Kimyasal Maddeler

Deneylede Sigma-Aldrich ve/veya Fluka-Riedel markalı, analitik saflıkta potasyum hidroksit (KOH), hidroklorik asit (HCl), sodyum hidroksit (NaOH), sodyum karbonat (Na_2CO_3), sodyum bikarbonat (NaHCO_3), akrilonitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$), divinil benzen ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}$), benzoil peroksit ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$), Gohsenol (GH23) stabilizatörü, hegzadekan ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$), toluen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), kalsiyum klorür (CaCl_2), potasyum sülfat (K_2SO_4), bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), borik asit (H_3BO_3) kimyasalları ile bromokresol yeşili, fenol fitaleyn ve metil kırmızısı indikatörleri kullanılmıştır.

Üretilen aktif karbon numunelerinin yapısal ve fonksiyonel özelliklerini karşılaştırmak amacıyla, Chemviron Carbon firması tarafından üretilen ve Cargill firmasından temin edilmiş CPG-LF kodlu kömür esaslı ticari aktif karbon numunesi kullanılmıştır.

6.2 Cihazlar

Üretim ve karakterizasyon deneylerinde aşağıda belirtilen laboratuvar ekipmanları ve analiz cihazları kullanılmıştır.

- Yatay boru fırın (Protherm ASF11/150/250)
- Sıcaklık kontrol ünitesi (Honeywell DC1020)
- Kompresör (Tiger)
- Akış Ölçer (Dwyer MMA Serisi)
- Terazı (OHAUS Adventurer)
- pH metre (WTW Inolab Level 1)
- Çalkalamalı su banyosu (MEMMERT WB14-SV1422)
- Orbital çalkalayıcı (Yamato MK 200D)
- Etüv (Binder ED115)
- Mantolu ısıtıcı (Barnstead/Electrothermal EM1000/C)
- Mekanik karıştırıcı (IKA RW 20.n)
- Zeta potansiyeli ölçüm cihazı (Zetasizer 3000 HSA)
- TGA (Setaram)

- FTIR (Unicam Mattson 1100)
- Azot adsorpsiyonu yüzey karakterizasyon cihazı (Quantachrome Autosorb-1-C)
- Taramalı Elektron mikroskobu (Jeol JSM-633SF)
- Kjeldahl azotu tayin cihazı (BÜCHI K424-K314)
- Elementel analiz cihazı (VarioEL III CHNS)

6.3 Şeftali Çekirdeği Esaslı Aktif Karbon Üretimi

Başlangıç maddesi olarak kullanılan şeftali (*prunus persica*) çekirdekleri Bursa yöresi AROMA meyve suyu üretim tesisinden temin edilmiştir. Şeftali çekirdeği, ülkemizde faaliyet gösteren meyve suyu işletmelerinin katı atıklarından biri olup, ya doğrudan çevreye atılmakta ya da ısınma amaçlı yakıt olarak kullanılmaktadır. 2006 yılı itibariyle Dünyada şeftali üretimi yaklaşık 15.782.000 ton iken, ülkemiz 485.000 ton ile Dünya sıralamasında beşincidir (Goktolga vd., 2006).

Karbonca zengin, doğal veya sentetik her türlü malzemeden aktif karbon üretebilmek mümkündür. Bununla birlikte, aktif karbon ticari olarak çoğunlukla odun, kömür ve hindistan cevizi kabuğu gibi üç ana kaynak kullanılarak üretilmektedir (Attia vd., 2008 ve Girgis vd., 2007). Kömür ve linyitten aktif karbon üretimi, yüksek oranda inorganik madde içermeleri sebebiyle üretim aşamasında ve sonrasında demineralizasyon gerektirdiğinden (Galiatsatou vd., 2001) üretim süreci uzun ve maliyetlidir.

Tarımsal atıklar yüksek karbon ve düşük inorganik madde içeriğine sahip ve kolay bulunabilir olmaları nedeniyle aktif karbon hammaddesi olarak değerlendirilebilir (Girgis vd., 2007). Ayrıca yapısında sülfür ve ağır metallerin olmaması sebebiyle aktif karbon üretim prosesinde uzun süreçli ve maliyetli işlem adımlarına gerek kalmaz. Doğal malzemeden üretilen aktif karbonlar yüksek saflık gerektiren gıda ve ilaç endüstrisinde de kullanılabilirler (Galiatsatou vd., 2001).

6.3.1 Hammaddelere uygulanan ön işlemler

Destile su ile yıkanan şeftali çekirdekleri 378 K'de 24 saat kurutulup, çeneli kırıcıda kırıldıktan sonra 2-4 mm tane boyut aralığına elenmiştir. Hazırlanan şeftali çekirdeklerinin bir kısmı lignin ve inorganik maddelerin giderilmesi amacıyla aşağıda kademeleri belirtilen ön işlemlere tabi tutulmuş, diğer kısmı ise işlenmeden doğrudan kullanılmıştır. Ön işlem görmeden ham şeftali çekirdekleri kullanılarak elde edilmiş karbon numuneleri başına “Y” harfi getirilerek kodlanmıştır.

Çekirdeklere uygulanan ön yıkama işlemleri Şekil 6.1’de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Şeftali çekirdeği/çözelti oranı hacimce 1/3 olacak şekilde çekirdekler reaktöre yerleştirilmiş ve işlem aşağıdaki adımlarda gerçekleştirilmiştir:

1. Geri soğutucu altında 1 M NaOH çözeltisinde 4 saat kaynatma
2. Kolonda pH 10’a kadar destile su ile yıkama
3. Reaktörde geri soğutucu altında 0,1 M HCl ile 1 saat kaynatma
4. Kolonda pH 4’e kadar destile su ile yıkama
5. Etüvde 378 K’de 24 saat kurutma

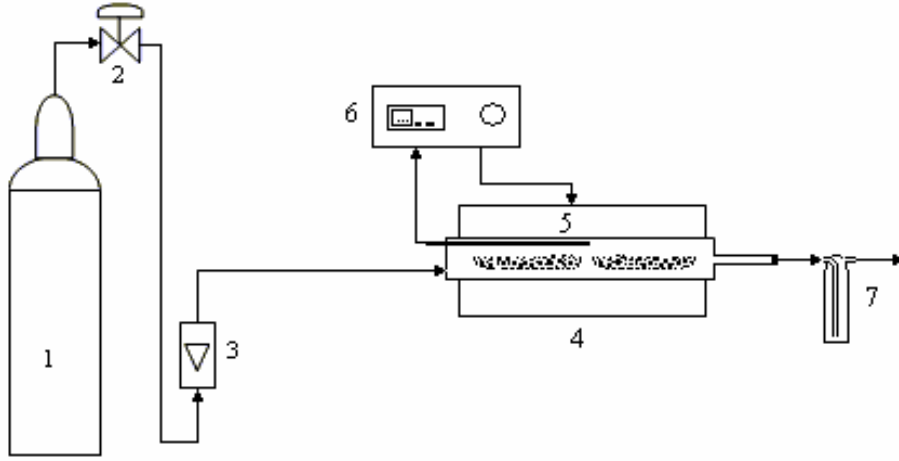
Hazırlanan şeftali çekirdekleri kapalı kaplarda desikatör içinde muhafaza edilmiştir.



Şekil 6.1 Ön yıkama işlemleri deney düzeneği (1.mekanik karıştırıcı, 2.geri soğutucu, 3.balon ısıtıcı, 4.reaktör)

6.3.2 Karbonizasyon deneyleri

Şeftali çekirdeklerinin karbonizasyonu Şekil 6.2’de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda 6 cm iç çapına ve 25 cm uzunluğunda ısıtma bölgesine sahip yatay boru fırın kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı kontrol ünitesi kullanılarak oransal integral türevsel kontrol (PID) ile kontrol edilmiştir. Karbonizasyon işlemi, fırın içine yerleştirilmiş ve gaz giriş çıkışına olanak verecek şekilde tasarlanmış, kuvars boru içinde



Şekil 6.2a Karbonizasyon deney düzeneğinin şematik gösterimi (1.Azot tüpü, 2.Gaz debisi ayar vanası, 3.Debi ölçer, 4. Fırın, 5. Kuvarz boru, 6.Sıcaklık kontrol ünitesi, 7.Gaz yoğunlaştırma şişesi)



Şekil 6.2b Karbonizasyon deney düzeneği

gerçekleştirilmiştir. İnert atmosfer azot gazı kullanılarak sağlanmıştır. Karbonizasyon başlatılmadan önce 30 dakika süreyle, karbonizasyon sırasında ve işlem bittikten sonra fırın soğuyuncaya kadar kuvarz boru içine azot gazı beslenmiştir. Azot gazı debisi 1 L/dk'dır. Karbonizasyon işlemi sırasında çıkan gaz ürünler, gaz yıkama şişesinde kısmen tutulmuştur.

Karbonizasyon koşulları Bölüm 8.1.1’de detaylı olarak anlatılan termogravimetrik analiz sonuçları ve şeftali çekirdeklerinin karbonizasyonu ile ilgili literatür bilgileri (Rodriguez-Reinoso vd., 1985; Galiatsatou vd., 2001) değerlendirilerek belirlenmiştir.

Şeftali çekirdekleri 10 cm uzunluğunda ve üzerinde 1 mm çapında delikler olan kuvars malzemeden yapılmış iki adet kayıkçıkta kuvarz boru içine yerleştirilmiştir. Her denemede 20 g çekirdek kullanılmıştır. Karbonizasyon 5 K/dak ısıtma hızı ile 1073 K’e ulaştıktan sonra bu sıcaklıkta 2 saat tutularak gerçekleştirilmiştir. Karbonize edilen numuneler çıkış suyu pH’sı nötr oluncaya sıcak destile su ile yıkandıktan sonra 378 K’de 24 saat kurutulmuş ve kapalı kaplarda desikatör içinde muhafaza edilmiştir.

Ön işlem görmemiş, ham şeftali çekirdeklerinin karbonizasyonu sonucu elde edilen karbonize ürün YKN, ön yıkama işlemi yapılmış şeftali çekirdeklerinin karbonizasyonu sonucu elde edilen ürün ise KN olarak isimlendirilmiştir.

6.3.3 Aktivasyon deneyleri

Şeftali çekirdeklerinden aktif karbon üretiminde fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı aktivasyon yöntemi kullanılmıştır. Fiziksel aktivasyon su buharı ile gerçekleştirilmiştir. Su buharı aktivasyonu ile yüksek mikro gözenek hacimine sahip aktif karbonlar üretilir (Rodriguez-Reinoso ve Molina-Sabio, 1992). Kimyasal aktivasyon ise yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar üretmek için kullanılan çok bilinen bir yöntemdir ve potasyum hidroksit bu amaçla kullanılan en etkili aktivasyon kimyasallarından biridir (Diaz-Teran vd., 2003).

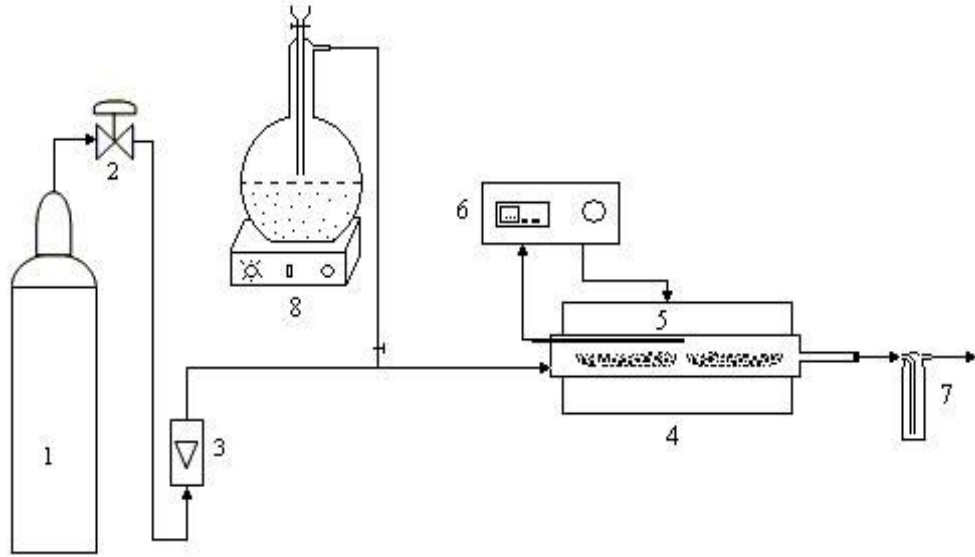
Klasik yöntemle aktif karbon üretimi hammaddenin karbonizasyonu ve karbonize ürünün aktivasyonu olmak üzere iki kademededen oluşur. Bu çalışmada aktif karbon üretimi hem klasik yöntemle hem de karbonizasyon ve aktivasyon adımları bileştirilerek tek kademedede gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon üretiminin tek kademedede gerçekleştirilmesinin zaman ve enerji açısından ekonomi sağlayacağı düşünülmüştür.

6.3.3.1 Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon deneyleri su buharı kullanılarak Şekil 6.3’te görülen deney düzeneğinde yürütülmüştür. Fırın içine su buharı beslemesi ısıtıcı üzerindeki içi su dolu balon ısıtılarak sağlanmıştır. Yaklaşık 20 g ham madde kuvars kürekler içinde reaktöre yerleştirildikten sonra, reaktöre ve su buharı üretim düzeneğindeki balon içine 30 dakika azot gazı beslemesi yapılmıştır. Daha sonra reaktör azot atmosferinde (1 L/dak) 5 K/dak ısıtma hızı ile 1073 K’e

ısıtılmıştır. Bu sıcaklığa ulaşıldığında reaktöre 2 saat süre ile azotla beraber su buharı beslemesi yapılarak su buharı aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon işlemi sonunda fırının enerjisi kesilerek ürünün azot atmosferinde soğuması sağlanmıştır. Elde edilen aktif karbon numuneleri çıkış pH'sı nötr oluncaya kadar sıcak destile su ile yıkandıktan sonra 378 K'de 24 saat kurutulmuş ve kapalı kaplarda desikatör içinde muhafaza edilmiştir.

İşlem görmemiş şeftali çekirdeklerine tek kademedede su buharı aktivasyonu uygulanarak elde edilen aktif karbon numunesi YKSN, ön yıkama yapılmış şeftali çekirdekleri kullanılarak elde edilen karbon ise KSN olarak isimlendirilmiştir. Tek kademedede gerçekleştirilen üretimle klasik yöntemi kıyaslamak amacıyla, karbonize edilmiş şeftali çekirdeğine (KN) su buharı aktivasyonu uygulanmıştır. Klasik yöntemle üretilmiş bu numune KKSAN olarak adlandırılmıştır.



Şekil 6.3 Su buharı aktivasyonu deney düzeneğinin şematik gösterimi (1.Azot tüpü, 2.Gaz debisi ayar vanası, 3.Debi ölçer, 4.Fırın, 5.Kuvars boru, 6.Sıcaklık kontrol ünitesi, 7.Gaz yoğunlaştırma şişesi, 8.Su buharı üretim düzeneği)

6.3.3.2 Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon deneyleri potasyum hidoksit ile Şekil 6.2'deki karbonizasyon deney düzeneği kullanılarak yürütülmüştür. İşlem 1 L/dak azot gazı akışı altında, 5 K/dak ısıtma hızı ile 1073 K hedef sıcaklığında 2 saat bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon işlemi sonunda fırının enerjisi kesilerek elde edilen ürünün azot atmosferinde soğuması sağlanmıştır. Numuneler sıcak destile su ile yıkandıktan sonra bir gece 0,05 M HCl içinde bekletilmiş ve arkasından çıkış pH'sı nötr oluncaya kadar sıcak destile su ile yıkanarak asit fazlalığı

uzaklaştırılmıştır. Aktif karbonlar 378 K'de 24 saat kurutularak kapalı kaplarda desikatör içinde muhafaza edilmiştir.

KOH ile aktivasyon, numunenin KOH çözeltisiyle empregnasyonu ve katı KOH ile doğrudan karıştırma olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir:

Empregnasyon yöntemi:

Numuneler 375 g/L konsantrasyonundaki KOH çözeltisi ile 3 saat karıştırıldıktan sonra süzülerek 393 K'de 24 saat kurutulmuş ve ardından aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Deneyler 2:1 ve 3:1 olmak üzere iki farklı KOH : numune oranında gerçekleştirilmiştir.

Empregnasyon yöntemiyle gerçekleştirilen aktivasyon deneylerinde; ham şeftali çekirdeği ve KSN numunesi olmak üzere iki farklı başlangıç maddesi ile çalışılmıştır. KOH : numune oranı 2:1 için elde edilen aktif karbonlar şeftali çekirdeği ve KSN numunesi için sırasıyla KOH₂ ve KOHS₂ olarak isimlendirilmiştir. Numune kodlarının sonundaki rakam KOH : numune oranını ifade etmektedir.

Katı karışım yöntemi:

KOH ve numune 3:1 oranında tartılarak katı olarak karıştırıldıktan sonra doğrudan aktivasyona tabi tutulmuştur. Deneylerde pelet halindeki KOH taneleri öğütülerek kullanılmıştır.

Katı karışım yöntemiyle gerçekleştirilen aktivasyon deneylerinde başlangıç maddesi olarak KN numunesi kullanılmış ve elde edilen aktif karbon KOHKN₃ olarak isimlendirilmiştir.

6.3.3.3 Fiziksel ve kimyasal aktivasyonun birlikte uygulanması

Başlangıç maddesi olarak şeftali çekirdeklerinin karbonize edilmesiyle elde edilmiş YKN numunesi kullanılmıştır. Aktivasyon işlemi KOH uygulamasının ardından Bölüm 6.3.3.2'de anlatıldığı gibi 1073 K hedef sıcaklığında 2 saat bekletilerek gerçekleştirilmiş, ancak sıcaklık 473 K'e ulaştığı andan itibaren sisteme azotla beraber su buharı beslemesi yapılmıştır.

Potasyum hidroksit YKN numunesine iki şekilde uygulanmıştır:

- KOH:YKN oranı 3:1 olacak şekilde empregnasyon yöntemi uygulanmıştır. Bu numunenin aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbon KOHKS₃ olarak isimlendirilmiştir.
- KOH'le 3:1 oranında katı olarak karıştırılmış YKN numunesi, soxhlet ekstraksiyon

sisteminde saf su ile 6 saat boyunca ekstrakte edildikten sonra 393K’de 24 h kurutulmuştur. Bu numunenin aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbon KOHSS3 olarak isimlendirilmiştir.

Şeftali çekirdeğinden üretilmiş tüm karbon numunelerinin üretim koşulları kodlarıyla birlikte Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Şeftali çekirdeği esaslı karbon numunelerinin üretim koşulları

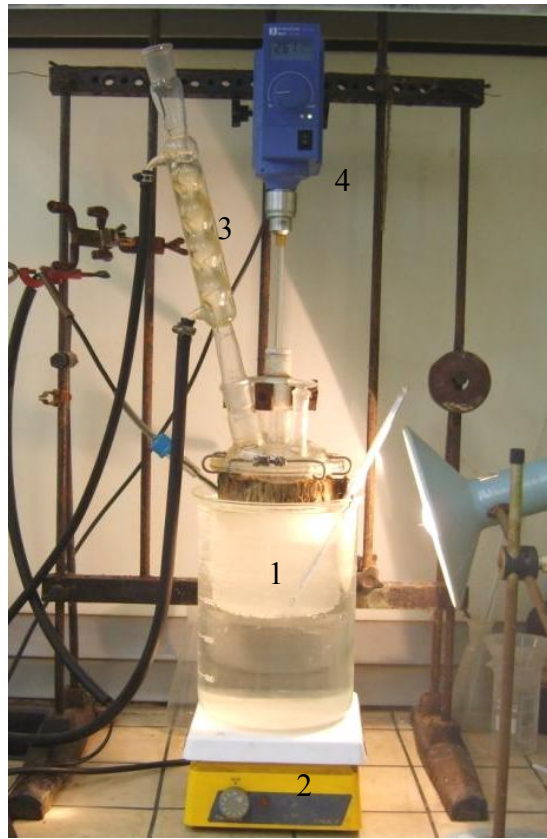
Numune	Ön yıkama	Karbonizasyon			Uygulama şekli	Aktivasyon		
		Sıcaklık (K)	Süre (saat)	Azot (L/dak)		Sıcaklık (K)	Süre (saat)	Azot (L/dak)
YKN	YOK	1073	2	1	-	-	-	-
YKSN	YOK	-	-	-	Su Buharı	1073	2	1
KN	VAR	1073	2	1	-	-	-	-
KSN	VAR	-	-	-	Su Buharı	1073	2	1
KKSN	VAR	1073	2	1	Su Buharı	1073	2	1
KOH-2	YOK	-	-	-	Empregnasyon, KOH /numune:2	1073	2	1
KOH-3	YOK	-	-	-	Empregnasyon, KOH /numune:3	1073	2	1
KOHS2	VAR	1073	2	azot/su buharı	Empregnasyon, KOH /numune:2	1073	2	1
KOHS3	VAR	1073	2	azot/su buharı	Empregnasyon, KOH /numune:3	1073	2	1
KOHKN3	VAR	1073	2	1	Katı karışım, KOH /numune:3	1073	2	1
KOHKS3	YOK	1073	2	1	Empregnasyon, KOH /numune:3 473 K’den itibaren su buharı beslemesi Soxhlet sisteminde	1073	2	1
KOHSS3	YOK	1073	2	1	KOH /numune:3 473 K’den itibaren su buharı beslemesi	1073	2	1

6.4 Polimer Esaslı Aktif Karbon Üretimi

6.4.1 Ham madde üretimi

Polimer esaslı aktif karbon üretiminde başlangıç maddesi olarak akrilonitril divinil benzen (AN/DVB) kopolimeri kullanılmıştır. AN/DVB kopolimeri Trochimczuk ve arkadaşlarının (2001 ve 2003) bildirdiği şekilde ve Şekil 6.4’te görülen deney düzeneğinde süspansiyon

polimerizasyonu tekniğiyle üretilmiştir. Süspansiyon ortamı %10 oranında CaCl_2 ve organik fazın %1'i kadar süspansiyon stabilizatörü (Gohsenol, GH-23) içerecek şekilde 700 mL destile su içinde hazırlanmıştır. Sulu çözelti fazı 323-333 K sıcaklıkta birkaç saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında bir gece bekletilerek tamamen çözünmüştür. Toplamda 200 g olarak hazırlanan organik fazın %33'ünü monomerler ve toplam monomer miktarının %40'ını çapraz bağlayıcı divinil benzen oluşturmaktadır. Organik fazda çözücü olarak 1:9 oranında hekzadekan ve toluen, polimerizasyon başlatıcısı olarak toplam monomer miktarının %0,5'i oranında benzoil peroksit kullanılmıştır. Hazırlanan organik faz, 10 dakika azot gazı geçirilerek oksijeni uzaklaştırılmış ve 333 K'de sulu faz içeren reaktöre eklenmiştir.



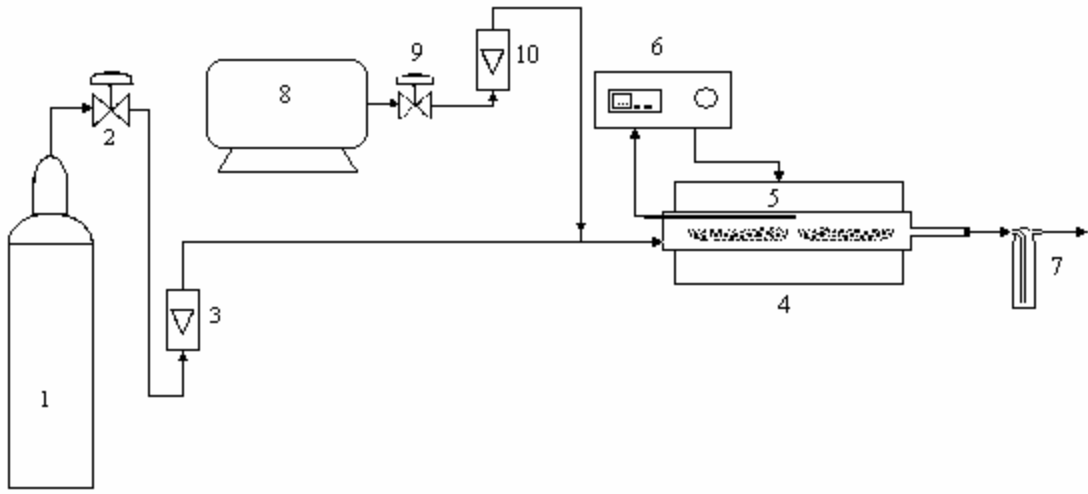
Şekil 6.4 Polimerizasyon deney düzeneği (1.reaktör, 2.ısıtıcı, 3.geri soğutucu, 4.mekanik karıştırıcı)

Polimerizasyon işlemi 260-270 devir/dakika karıştırma hızıyla ve geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Kademeli olarak arttırılan sıcaklık değerlerinde farklı sürelerle çalışılmıştır; 333 K ve 343 K sıcaklıklarında 1'er saat, 358 K'de 2 saat ve 365-368 K arasında ise 4 saat tutularak polimerizasyon işlemi tamamlanmıştır. Soğuduktan sonra reaktörden alınan ve destile su ile yıkandıktan sonra aseton içinde 1 saat bekletilen polimer tanecikleri, vakum altında 1 saat filtre edildikten sonra bir gece açık havada bekletilerek kurutulmuştur.

Reaksiyona girmemiş monomerlerin ve diğer safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla 6 saat toluenle ekstrakte edilen polimer tanecikleri 378 K'de bir gece kurutulduktan sonra kapalı kaplarda desikatör içinde muhafaza edilmiştir.

6.4.2 Polimer malzemesinin karbonizasyonu ve aktivasyonu

Polimer esaslı aktif karbonun üretim deneylerinde Şekil 6.5'de gösterilen deney düzeneği kullanılmıştır.



Şekil 6.5 Polimer esaslı aktif karbon üretimi deney düzeneğinin şematik gösterimi (1. Azot tüpü, 2. Gaz debisi ayar vanası, 3. Debi ölçer, 4. Fırın, 5. Kuvars boru, 6. Sıcaklık kontrol ünitesi, 7. Gaz yoğuşurma şişesi, 8. Kompresör, 9. Hava debisi ayar vanası, 10. Debi ölçer)

Yaklaşık 4 g AN/DVB kopolimeri iki adet porselen kayıkçık içinde kuvars reaktöre yerleştirildikten sonra hava atmosferinde 0,83 K/dak (50 K/sa) ısıtma hızı ile 573 K hedef sıcaklığına ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat boyunca hava ile aktive edilmiştir. Kompresörden üretilen ve 100 mL/dak akış debisi ile reaktöre beslenen havadaki nem CaCl_2 içeren tuzaklarda tutulmuştur. 1 saatlik bekleme süresi sonunda hava akışı kesilerek reaktöre 500 mL/dak akış debisi ile 1 saat boyunca azot gazı beslenmiştir. Daha sonra reaktörün sıcaklığı yine azot atmosferinde ve 0,83 K/dak (50 K/sa) ısıtma hızı ile 673 K'e çıkartılmıştır. Bu sıcaklıkta 4 saat işlem gördükten sonra fırının sıcaklığı 1,67 K/dak (100 K/sa) ısıtma hızı ile 1123 K'e çıkartılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat tutularak işlem tamamlanmıştır.

Üretilen aktif karbon azot atmosferinde oda sıcaklığına soğutulduktan sonra kapalı kaplarda desikatör içinde muhafaza edilmiştir. Elde edilen polimer esaslı aktif karbon PAK olarak isimlendirilmiştir.

6.5 Aktif karbon numunelerinin karakterizasyonu

Bu bölümde amaç, hammadde ve aktif karbon numunelerinin karakterizasyonunun yanı sıra, farklı yöntemlerle üretilmiş şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonlardan Cr(VI) giderimine en uygun olanını seçmektir. Tüm numunelerde öncelikle azot adsorpsiyon izotermi, χ artılmış, yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri belirlenmiş, taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılar aydınlatılmaya çalışılmış, Boehm titrasyonu ve FTIR analizleri ile fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Ayrıca yapılan ön sorpsiyon denemeleriyle aktif karbon numunelerinin Cr(VI) sorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Bu aşamada şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonlardan yapısal ve fonksiyonel özellikleri açısından en uygun olanı seçilmiş, bu seçim yapılırken aktif karbonun üretim kolaylığı ve ekonomisinin yanı sıra, ön sorpsiyon denemeleri sonunda elde edilen kapasite değerleri de dikkate alınmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasında önemli rol oynayabilecek pH titrasyonu analizleri, zeta potansiyeli ölçümleri, elementel analiz, kjeldahl azotu tayini ve su buharı adsorpsiyonu gibi karakterizasyon deneyleri seçilen şeftali çekirdeği esaslı ve polimer esaslı aktif karbon (PAK) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm karakterizasyon deneyleri sonucunda elde edilen bilgiler CPG-LF kodlu ticari karbonla kıyaslamalı olarak incelenmiştir.

6.5.1 Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz, numunenin inert atmosferde belirli bir ısıtma hızı ile ısıtılırken zamanla kütle kaybının kaydedilmesi prensibine dayanmaktadır. Kütle kaybının sebebi su ve benzeri uçucu bileşenlerin artan sıcaklıkla beraber yapıdan uzaklaşmasıdır. Gözenekli malzemelerin üretilmesi için uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaştırılması gerekir. Dolayısıyla karbonizasyon ve aktivasyon şartlarının belirlenmesinde, başlangıç maddelerinin sıcaklık-kütle değişim eğrilerinin (termogram) incelenmesi son derece önemlidir. Termogravimetrik analiz Setaram marka TGA cihazı kullanılarak, 20 mg madde miktarı ile Al₂O₃ kroze içinde ve 5 K/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

6.5.2 Yüzey alanı ve gözeneklilik tayini

Numunelerin gözenekli yapısı, Arçelik A.Ş.'nin Araştırma Geliştirme Laboratuvarları'nda bulunan Quantachrome Autosorb-1-C yüzey karakterizasyon cihazı kullanılarak azot adsorpsiyon yöntemi ile incelenmiştir. Analiz öncesinde cam tüpe tartılmış 0,3-0,5 gram numune, cihazın gaz giderme ünitesinde 473 K sıcaklıkta yaklaşık 24 saat tutularak gözenekler içindeki uçucu bileşenler uzaklaştırılmıştır. Analiz, 77 K'deki sıvı azota

daldırılmış cam tüp içerisine farklı basınçlarda saf azot uygulanarak gerçekleştirilmiştir. 0 ila 1 arasında değişen relatif basınç (P/P_0) değerlerine karşı gözeneklere adsorplanan azot miktarı belirlenmiş ve böylece azot adsorpsiyon eğrileri oluşturulmuştur. Benzer şekilde, uygulanan relatif basınç azaltılmak suretiyle adsorplanmış azot gözeneklerden uzaklaştırılmış ve böylece desorpsiyon izotermi elde edilmiştir.

Numunelerin yüzey alanı BET (Brunauer, Emet ve Teller), gözenek hacimleri ise DFT (Density Functional Theory) metodu ile azot adsorpsiyon izotermi kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar cihazın Autosorb1 yazılım programı kullanılarak otomatik gerçekleştirilmiştir.

Gözenekli katıların yüzey alanı hesabında en yaygın kullanılan ve kabul görmüş BET denklemi aşağıdaki kabullere dayanmaktadır (Toth, 2002):

1. Enerji açısından yüzey homojendir.
2. Çoklu tabaka adsorpsiyon potansiyeli kondenzasyon kuvvetlerine eşittir.
3. P/P_0 1 değerine ulaştığında kondenzasyon meydana gelir (tabakalar sınırlıdır).

BET denkleminin doğrusal hali aşağıdaki gibidir (Do, 1998).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left(\frac{C-1}{V_m \cdot C} \right) \frac{P}{P_0} \quad (6.1)$$

Burada V , adsorplanmış azot gazı hacmini (cm^3/g); V_m , yüzey monomoleküler bir tabaka ile kaplandığında adsorplanmış gaz hacmini (cm^3/g); C ise adsorpsiyon ısıyla ilgili bir sabiti gösterir.

6.5.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Üretilen malzemelerin gözenekli yapısı TÜBİTAK-MAM Malzeme Enstitüsü Elektron Mikroskobu Laboratuvarı'nda bulunan JEOL JSM-633SF marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

6.5.4 Asidik ve bazik grupların tayini

Adsorbanların iyon değişim ve adsorpsiyon özelliklerinin belirlenebilmesi için yapısındaki fonksiyonel grupların tayin edilmesi son derece önemlidir. Fonksiyonel gruplar genelde Boehm (1966 ve 2002) tarafından belirlenmiş ve kendi adıyla anılan titrasyon yöntemiyle

tain edilirler. Boehm titrasyonuna göre asidik yüzey gruplarının tayini, farklı kuvvetlerdeki alkali çözeltileri ile nötralizasyon temeline dayanır. Buna göre sodyum bikarbonat (NaHCO_3), sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) karboksilik gruplarını, Na_2CO_3 karboksilik ve laktan gruplarını, NaHCO_3 karboksilik gruplarını ve NaOH ise laktan ve fenolik gruplarını nötralize etmektedir.

Boehm titrasyonu için, öğütülerek toz formuna getirilmiş ve 378 K'de bir gece tutularak nemi giderilmiş aktif karbon numunesinden 200 mg kadarı 100 mL'lik erlenlere tartılmış ve üzerlerine 20 mL hacminde 0,1 N konsantrasyonunda NaHCO_3 , Na_2CO_3 ve NaOH çözeltilerinden eklenmiştir. Karışımlar orbital çalkalayıcıda 90 devir/dak hızla 72 saat süreyle çalkalandıktan sonra süzölmüştür. Fonksiyonel grupları tayin etmek için süzöntüden 5 mL alınarak metil kırmızı indikatörü kullanılarak 0,1 N HCl ile titre edilmiştir.

Asidik yüzey grupları çok iyi anlaşılmış olsa da karbon yüzeyindeki bazik grupların yapısı hala bir tartışma konusudur (Boehm 2002). Çalışma kapsamında üretilmiş aktif karbonların yapısındaki bazik yüzey gruplarının konsantrasyonu benzer şekilde 0,1 N HCl çözeltisi ile nötraliz edildikten sonra 0,1 N NaOH ile titre edilerek tayin edilmiştir. Hataları en aza indirebilmek için tüm analizler iki kere tekrarlanmış ve her analiz için üç ayrı titrasyon yapılmıştır.

6.5.5 FTIR spektroskopisi ölçümleri

FTIR (Fourier Transform Infra Red) spektroskopisi aktif karbon numunelerinin yapısındaki grupların belirlenebilmesi için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Ölçümler için öncelikle, yaklaşık olarak %0,5 oranında aktif karbon içerecek şekilde KBr ile peletler hazırlanmıştır. Peletlerin $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında geçirgenlik değerleri belirlenmiş ve elde edilen grafiklerden yapılar aydınlatılmaya çalışılmıştır.

6.5.6 Krom (VI) ön sorpsiyon deneyleri

Çalışma kapsamında üretilmiş numunelerin krom tutma kapasitelerini kıyaslamak amacıyla ön sorpsiyon deneyleri kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Kesikli sorpsiyon deneylerinde öğütülerek toz formuna getirilmiş ve 378 K'de bir gece tutularak nemi giderilmiş numuneler kullanılmıştır. Yaklaşık 20 mg tartılan numunelerin üzerine 50 mL hacminde Cr(VI) çözeltisi ilave edilmiş ve orbital çalkalayıcıda 130 devir/dak karıştırma hızında çalkalanarak dengeye gelmesi sağlanmıştır. Cr(VI) çözeltisi, potasyum dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ile hazırlanmış stok çözeltisinden seyreltilerek, 30 mg/L konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında

gerçekleştirilen kesikli Cr(VI) sorpsiyon deneyleri pH kontrollü çalışılmış; karışımların pH'ları 24 saatte bir kontrol edilerek 0,1 ila 1 arasında değişen normalitelerde HCl veya NaOH çözeltileri kullanılarak 3'te sabit tutulmuştur. Denge hali pH değişimiyle takip edilmiş, denemeler karışım pH'sında fark olmayıncaya kadar sürdürülmüştür. Dengeye gelen karışımlar mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzölmüş, süzöntüde Cr(VI) analizi yapılmıştır. Cr(VI) analizi Bölüm 7.4'te detaylı olarak verilmiştir.

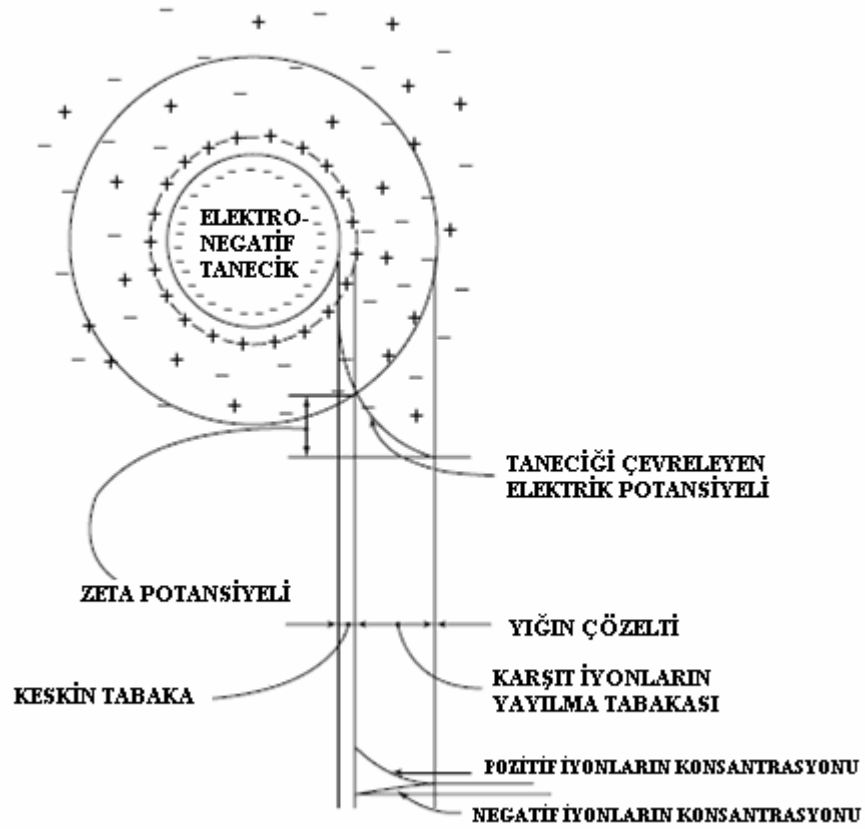
6.5.7 pH titrasyonu analizleri

Ortam pH'sı ile yüzey yükünün değişimini gösteren pH titrasyonu eğrileri ile sulu çözeltideki kolloidal parçacıkların iyon değiştirme özellikleri belirlenebileceğinden, aktif karbonun karakterizasyonunda önemli rol oynamaktadır. Proton bağlama eğrilerinin şekli ayrıca adsorban üzerindeki fonksiyonel grupların tipi ve iyonlaşma kabiliyetleri hakkında fikir verir (Tai vd., 1999).

pH titrasyonu analizleri Helfferich (1995)'de bahsedildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla her birinde 10 mL hacminde 0,1 M NaCl elektrolit çözeltisi bulunan 20 adet erlen içine 0,1 ila 4 mL arasında değişen hacimlerde 0,1 N NaOH veya 0,1 N HCl eklenmiştir. Hazırlanan çözeltilerin hacmi destile su ile 15 mL'ye tamamlandıktan sonra, çözelti pH'ları WTW Inolab Level 1 marka pH metre ile ölçölmüştür. Hazırlanan çözeltilerin içine öğütölerek toz formuna getirilmiş ve 378 K'de bir gece tutularak nemi giderilmiş numuneden 75 mg eklenmiştir. Karışımlar orbital çalkalayıcıda 90 devir/dak hızla 72 saat süreyle çalkalandıktan sonra pH'ları tekrar ölçölmüştür. Kaydedilen her iki pH değeri, eklenen asit ve baz hacimlerine karşı çizilmiş ve bu eğriler arasındaki fark alınarak pH titrasyonu eğrileri oluşturulmuştur.

6.5.8 Zeta potansiyeli ölçömleri

Zeta potansiyeli kolloidlerin elektrokinetik potansiyelini göstermek için kullanılan bir kısaltmadır ve Yunan harfi olan zeta (ζ) ifadesi ile gösterilir [2]. Zeta potansiyeli kolloid tanecik yüzeyi ile çözelti arayüzeyinde bulunan elektriksel çift tabakadaki potansiyeldir (Şekil 6.6). Elektriksel çift tabaka, tüm madde arayüzeylerinde bulunduğuna inanılan yüklü taneciklerin dizilimini belirtmek için kullanılan bir terimdir (Mattson ve Mark, 1971). Elektriksel çift tabaka teorisi, Helmholtz'un keskin ve Chapman-Gouy'un yayılmış tabaka modelinin birleşmesinden doğan Stern modeli ile tanımlanır (Berkem, 1994). Stern modeline göre yüklü katı taneciğın etrafı çözelti içinde bulunan zıt yüklü iyonlarla kaplanır (sabit tabaka), çözelti fazında ise katı yüzey yüküyle aynı işaretli yüklerden daha fazla bulunan bir tabaka (yayılmış tabaka) oluşur (Woodard, 2001).



Şekil 6.6 Katı taneciğin çift tabaka modeli (Woodard, 2001)

Partikülün zeta potansiyelini 50-500 volt arasındaki belirli bir gerilim altında doğru akım uygulandığı zamanki, elektroforetik hareketlilik olarak da bilinen çizgisel hızından belirlemek mümkündür. Zeta potansiyeli ölçümleri Malvern firması tarafından üretilmiş Zetasizer 3000 HSA marka cihazda gerçekleştirilmiştir. Bölüm 6.5.7’de anlatılan pH titrasyonu analizleri için hazırlanan örnekler son pH değerleri okunduktan sonra plastik şırınga yardımıyla cihaza enjekte edilmiş ve zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Her bir örnek için iki ayrı enjeksiyon ve her seferinde üç ayrı okuma yapılmıştır. Ölçümler arasında cihaza bir kaç porsiyon şeklinde destile su enjekte edilmiştir. pH ile zeta potansiyeli değişimi grafiksel olarak incelenmiştir.

6.5.9 Elementel analiz

Hammaddelerin ve karbon numunelerinin karbon, azot ve hidrojen içerikleri elementel analiz yöntemiyle belirlenmiştir. Bu amaçla, Wrocław Teknoloji Üniversitesi Laboratuvarları’nda bulunan VarioEL III CHNS elementel analiz cihazı kullanılmıştır.

6.5.10 Kjeldahl azotu tayini

Kjeldahl azotu tayini için Wrocław Teknoloji Üniversitesi'nin Polimer ve Karbonlu Malzemeler Laboratuvarında bulunan BÜCHI marka azot tayin cihazı kullanılmıştır. Cihaz yakma ünitesi ve destilasyon ünitesi olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Analiz yapılacak 0,2 gram numune, bakır sülfat katalizörlüğünde potasyum sülfatla beraber derişik sülfürik asit kullanılarak çözündürme işlemine tabi tutulmuştur. İşlem cihazın yakma ünitesinde ve yaklaşık 673 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Çözündürme işleminden sonra cihazın destilasyon ünitesine alınan çözeltideki amonyum iyonları %45'lik NaOH çözeltisi ile amonyağa dönüştürülerek destile edilmiştir. Destillenen amonyak, bromokresol yeşili ve metil kırmızısı indikatörü içeren borik asit çözeltisi içine alındıktan sonra 0,1 N HCl ile titre edilerek azot konsantrasyonu ve yüzdesi hesaplanmıştır. Analizler iki kere tekrarlanmıştır.

6.5.11 Su buharı adsorpsiyonu

Sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyonunda karbon yüzeyinin polar olan su moleküllerine ilgisi oldukça önemlidir. Su molekülleriyle çevrili durumdaki metal iyonlarının tamamıyla hidrofob özellikteki bir yüzeye ulaşması mümkün değildir. Karbon gerçekte hidrofobik bir yüzeye sahiptir ancak yapısında bulunan fonksiyonel gruplar sayesinde hidrofilik özellik gösterebilir. Bununla birlikte yüksek sıcaklıkta üretilmiş karbonların nispeten hidrofob yüzeye sahip olduğu bilinmektedir. Tez çalışması kapsamında yüksek sıcaklıkta üretilmiş aktif karbonların su moleküllerine ilgisini saptamak amacıyla su buharı adsorpsiyonu deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla 295 K sabit sıcaklıkta ve iki ayrı kısmi su buharı basıncında çalışılmıştır. Kısmi su buharı basınçları boş bir desikatör içinde %50 ve %10 H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak sabit tutulmuş ve sırasıyla 7,0972 ve 19,1464 mmHg kısmi buhar basınçlarında çalışılmıştır (Bondaruk, 1974). 378 K'de bir gece kurutularak nemi giderilmiş aktif karbondan geniş ağızlı bir petr kabına 1 g tartılmış ve 100 mL H₂SO₄ çözeltisi içeren desikatör içine konarak ağzı kapalı bir şekilde bekletilmiştir. 24 saat sonunda numuneler desikatörden alınarak tartılmış ve böylece adsorplanan su miktarı belirlenmiştir.

7. KROM (VI) SORPSİYON DENEYLERİ

7.1 Kimyasal Maddeler

Deneylede Sigma-Aldrich ve/veya Fluka-Riedel firmaları tarafından üretilmiş, analitik saflıkta potasyum dikromat ($K_2Krom_2O_7$), 1-5 difenil karbazid, aseton (C_2H_6CO), sülfürik asit (H_2SO_4), nitrik asit (HNO_3), hidrojen peroksit (H_2O_2), fosforik asit (H_3PO_4), hidroklorik asit (HCl), sodyum hidroksit ($NaOH$), sodyum klorür ($NaCl$) ve etil alkol (C_2H_5OH) kullanılmıştır.

7.2 Cihazlar

Sorpsiyon deneylerinde aşağıda belirtilen ekipmanlar ve analiz cihazları kullanılmıştır.

- UV Spektrofotometre (Analytic Jena Sprcord 40)
- Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (Perkin Elmer AAnalyst 200)
- Terazı (OHAUS Adventurer)
- pH metre (WTW Inolab Level 1)
- Destile su cihazı (GFL 2000)
- Çalkalamalı su banyosu (MEMMERT WB14-SV1422)
- Orbital çalkalayıcı (Yamato MK 200D)
- Fraksiyonlu numune toplayıcı (Eldex P/N 1049)
- Peristaltik pompa (ISMATEC ISM830)

Polimer esaslı aktif karbon ile yapılan sorpsiyon deneyleri Wrocław Teknoloji Üniversitesi'nin (Wrocław-Polonya), Polimer ve Karbonlu Malzemeler Laboratuarlarında, aşağıda belirtilen laboratuar ekipmanları ve analiz cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

- UV Spektrofotometre (JASCO V-530)
- Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (Perkin Elmer AAnalyst 100)
- Terazı (Precisa 125A)
- pH metre (Elmetron CX-551)
- Destile su cihazı (Millipore)
- Çalkalamalı su banyosu (EIPIN-357)
- Fraksiyonlu numune toplayıcı (BÜCHI B-684)
- Pompa (GRAF Fortuna)
- X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (VSW)

- Toplam Organik Karbon (Shimadzu TOC 5050)

7.3 Aktif Karbon Numuneleri

Cr(VI) sorpsiyon deneylerinde şeftali çekirdeği ve polimer olmak üzere iki farklı kaynaktan üretilmiş iki aktif karbon numunesi kullanılmış, üretilen numunelerin Cr(VI) sorpsiyonu ticari aktif karbon ile kıyaslamalı olarak incelenmiştir. Kullanılan aktif karbonların kodları ve açıklamaları kısaca aşağıda verilmiştir.

KSN: Şeftali çekirdeklerine tek kademede su buharı aktivasyonu uygulanarak üretilmiş aktif karbon numunesi. Bölüm 6'da anlatılan farklı aktivasyon yöntemleri uygulanarak üretilmiş şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonlardan yapısal ve fonksiyonel özellikleri açısından en uygun olanı seçilmiştir. Bu seçim yapılırken aktif karbonun üretim kolaylığı ve ekonomisinin yanı sıra, ön sorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen kapasite değerleri de dikkate alınmıştır.

PAK: Akrilonitril divinil benzen kopolimerine hava aktivasyonu uygulanarak elde edilmiş aktif karbon numunesi.

CPG-LF: Cargill firmasından temin edilmiş, Chemviron Carbon firması tarafından üretilen kömür esaslı ticari aktif karbon numunesi.

7.4 Krom Analizi

7.4.1 Krom (VI) analizi

Cr(VI) konsantrasyonu 1-5 difenil karbazid ile kompleks oluşturma yöntemi ile UV spektrofotometrede tayin edilmiştir (APHA,1998). 5 mL hacminde alınan numunenin pH'sı 0,2 N H₂SO₄ çözeltisi ile yaklaşık 1,0'e getirildikten sonra difenil karbazid çözeltisinden 2 mL eklenerek destile su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Renk gelişimi için 5-10 dakika beklendikten sonra 1 cm'lik cam küvetler kullanılarak 540 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçülmüştür. Referans çözeltisi destile su kullanılarak hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrisi 0-20 ppm konsantrasyon aralığında ve potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇) ile hazırlanmış çözeltiler ile oluşturulmuştur.

7.4.2 Toplam krom analizi

Toplam krom analizi Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak hava-asetilen

alevinde yapılmıştır (APHA,1998). Kalibrasyon eğrisi 0-4 ppm konsantrasyon aralığında hazırlanmıştır. Analizi yapılacak numune %0,15 HNO₃ çözeltisi kullanılarak belirtilen kalibrasyon aralığına seyreltilmiştir. 100 mL'lik balon jojelerde hazırlanan numune, referans ve standart çözeltilerin her birine 1 mL %30 H₂O₂ ilave edildikten sonra 357,9 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçülmüştür. Referans olarak %0,15 HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır.

7.5 Kesikli Yöntemle Krom (VI) Sorpsiyon Deneyleri

Kesikli yöntem sorpsiyon deneylerinde öğütülerek toz haline (<150 µm) getirilen ve 378 K'de bir gece tutularak nemi giderilmiş aktif karbon numuneleri kullanılmıştır. 2 mg ile 60 mg arasında değişen miktarlarda erlenlere tartılan aktif karbon numunelerinin üzerine belirli hacimlerde Cr(VI) çözeltisi ilave edilmiş ve orbital çalkalayıcıda 130 devir/dak karıştırma hızında çalkalanarak dengeye gelmesi sağlanmıştır. Cr(VI) çözeltileri, potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇) ile 1200 ppm konsantrasyonunda hazırlanmış stok çözeltisinden seyreltilerek belirlenen konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında (295 K) gerçekleştirilen kesikli Cr(VI) sorpsiyon deneyleri pH kontrollü çalışılmış; karışımların pH'ları 24 saatte bir kontrol edilerek 0,1 ile 1 arasında değişen normalitelerde HCl veya NaOH çözeltileri kullanılarak sabit tutulmuştur. Denge hali pH değişimiyle takip edilmiş, denemeler karışım pH'sında fark olmayıncaya kadar sürdürülmüştür. Dengeye gelen karışımlar mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzölmüş, süzöntüde Cr(VI) ve toplam krom analizleri yapılmıştır.

Cr(VI)'nın aktif karbonlar üzerine sorpsiyonunda çalışma pH'sı, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi proses parametrelerinin etkisi deneysel adsorpsiyon izotermi ile incelenmiştir. Adsorpsiyon izotermi denge Cr(VI) konsantrasyonlarına karşı sorpsiyon kapasitesi değerleri çizilerek elde edilmiş ve sorpsiyon kapasiteleri;

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (7.1)$$

bağıntısıyla hesaplanmıştır. Burada q_e, denge Cr(VI) sorpsiyon kapasitesini (mg/g); C₀, başlangıç konsantrasyonunu (mg/L); C_e, denge konsantrasyonunu (mg/L), V ve m ise sırasıyla çözelti hacmi (L) ve adsorban miktarını (g) ifade etmektedir.

7.5.1 Şeftali çekirdeği esash aktif karbon (KSN) ile yapılan sorpsiyon deneyleri

KSN numunesiyle yapılan kesikli denemelerde pH'nın ve konsantrasyonun Cr(VI)

sorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla çeşitli pH ve başlangıç konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Çalışma pH'ları 2, 4, 6 ve 8 ve Cr(VI) konsantrasyonları 5, 30 ve 60 ppm olarak seçilmiştir. Çözeltilerin krom miktarının aynı olabilmesi için denemeler 5, 30 ve 60 ppm konsantrasyonları için sırasıyla 300, 50 ve 25 mL çözelti hacimlerinde gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklığın sorpsiyon kapasitesine etkisini incelemek, adsorpsiyon ısı ve termodinamik parametreleri belirlemek amacıyla kesikli sorpsiyon deneyleri 295 K, 305 K ve 318 K olmak üzere üç farklı sıcaklıkta, 30 ppm Cr(VI) konsantrasyonunda ve pH 2'de çalışılmıştır.

7.5.2 Polimer esaslı aktif karbon (PAK) ile yapılan sorpsiyon deneyleri

PAK numunesiyle yapılan kesikli sorpsiyon denemelerinde çalışma pH'sının Cr(VI) sorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla 2, 4, 6 ve 8 olmak üzere dört farklı pH'da çalışılmıştır. Denemeler 30 ppm Cr(VI) konsantrasyonunda ve 50 mL çözelti hacminde gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklığın sorpsiyon kapasitesine etkisini incelemek, adsorpsiyon ısı ve termodinamik parametreleri belirlemek amacıyla kesikli sorpsiyon deneyleri 295 K, 305 K ve 318 K olmak üzere üç farklı sıcaklıkta, 30 ppm başlangıç konsantrasyonunda ve pH 2'de yürütülmüştür.

7.5.3 Ticari aktif karbon (CPG-LF) ile yapılan sorpsiyon deneyleri

CPG-LF kodlu ticari karbon numunesiyle yapılan kesikli sorpsiyon denemelerinde çalışma pH'sının Cr(VI) sorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla 2, 4, 6 ve 8 olmak üzere dört farklı pH'da çalışılmıştır. Denemeler 30 ppm Cr(VI) konsantrasyonunda ve 50 mL çözelti hacminde gerçekleştirilmiştir.

7.5.4 Krom (VI) sorpsiyonuna farklı anyonların etkisi

Şeftali çekirdeği esaslı (KSN) ve polimer esaslı (PAK) aktif karbon numuneleri kullanılarak kesikli proseste gerçekleştirilen deneylerde klorür, nitrat, sülfat ve fosfat anyonlarının Cr(VI) sorpsiyon kapasitelerine etkisi ayrı ayrı incelenmiştir. Bu amaçla HCl, HNO₃, H₂SO₄ ve fosfat tamponu kullanılarak pH'ları 2'ye ayarlanmış Cr(VI) çözeltileri ile çalışılmıştır. Erlenler içerisine tartılan aktif karbon numuneleri üzerine 30 ppm konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltilerinden 50'er mL ilave edilmiş ve orbital çalkalayıcıda 130 devir/dak karıştırma hızında çalkalanarak dengeye gelmesi sağlanmıştır. Denemelerde iki farklı adsorban miktarıyla çalışılmıştır. Bu miktarlar KSN için 8 mg ve 15 mg; PAK için 10 mg ve 30 mg olarak belirlenmiştir. Sorpsiyon deneyleri boyunca aktif karbon çözelti karışımlarının pH'ları

24 saatte bir kontrol edilmiş ve ilgili asit çözeltileri ile pH 2’de sabit tutulmuştur. Her bir durum için sorpsiyon kapasiteleri Denklem 7.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

7.5.5 Deneysel verilerin adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanması

Cr(VI) adsorpsiyonu sonucu elde edilen deneysel veriler Bölüm 3.1’de anlatılan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanmıştır. Denklem 3.2 ve 3.4 kullanılarak her bir model için teorik kapasite ve ilgili katsayılar hesaplanmıştır.

Deneysel verilerin adsorpsiyon izoterm modellerine uygunlukları korelasyon katsayısı ve yüzde hata değeri kullanılarak değerlendirilmiştir. Korelasyon katsayıları Microsoft Excel programı ile hesaplanmış, yüzde hata değeri hesaplanırken Denklem 7.2 kullanılmıştır:

$$hata(\%) = \frac{\sum_{i=1}^N \left[100 \cdot \frac{(q_e - q_{et})}{q_e} \right]}{N} \quad (7.2)$$

Burada, q_e ve q_{et} sırasıyla deneysel denge sorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve teorik denge sorpsiyon kapasitesi (mg/g) değerlerini, N ise toplam deneysel veri sayısını ifade etmektedir.

7.6 Krom (VI) Sorpsiyonunun Kinetik Olarak İncelenmesi

Sorpsiyonun bir temel işlem olarak değerlendirilebilmesi için prosesin sorpsiyon dengesi ve kinetiği gibi iki önemli fizikokimyasal açıdan incelenmesi gerekmektedir (Agarwal vd., 2006). Üretilen aktif karbon numunelerinin Cr(VI) sorpsiyon dengesi kesikli sorpsiyon denemeleriyle (Bölüm 7.5) incelenmiştir. Bu bölümde ise üretilen aktif karbonların sorpsiyonu kinetik açıdan çalışılmış; başlangıç konsantrasyonu ve madde miktarının sorpsiyon kinetiğine etkisi incelenmiştir.

Kinetik deneylerinde 378 K’de bir gece tutularak nemi giderilmiş 150 µm elek altı aktif karbon numuneleri kullanılmıştır. Cr(VI) çözeltileri potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) ile 1200 ppm konsantrasyonunda hazırlanmış stok çözeltisinden seyreltilerek, belirlenen konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Cr(VI) sorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu pH 2 değeri çalışma pH’sı olarak belirlenmiş ve denemeler oda sıcaklığında (295 K) gerçekleştirilmiştir. Kinetik denemelerde 30 ppm Cr(VI) içeren çözeltideki Cr(VI)’nın %99’unun uzaklaştırılabilmesi için gereken aktif karbon miktarı kullanılmıştır. Bu değerler her bir karbon için kesikli sorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen verilerden hesaplanmıştır. Kinetik çalışma 130 devir/dak hızla orbital çalkalayıcıda çalkalanmakta olan aktif karbon

çözelti karışımından belirli zaman aralıklarıyla örnekler alınarak gerçekleştirilmiştir. Alınan örnekler süzölmüş ve süzöntülerdeki Cr(VI) konsantrasyonları belirlenmiştir. Dengedeki ve t zamanındaki sorpsiyon kapasiteleri Denklem 7.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

7.6.1 Şeftali çekirdeği esash aktif karbon (KSN) ile yapılan kinetik çalışmalar

Cr(VI)'nın KSN numunesi üzerine sorpsiyonunun kinetik incelemesi 5, 30 ve 60 ppm olmak üzere üç farklı başlangıç konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon konsantrasyonu ve çözelti hacmi sırasıyla 0,4 g/L ve 500 mL olarak belirlenmiştir. Aktif karbon miktarı iki kat artırılarak 30 ppm Cr(VI) konsantrasyonunda bir kinetik deneme daha gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın sorpsiyon hızına etkisini incelemek ve aktivasyon enerjisini hesaplamak amacıyla 30 ppm Cr(VI) konsantrasyonu ve 0,4 g/L adsorban miktarı ile kinetik çalışmalar 295 K, 305 K ve 318 K sıcaklıklarında tekrarlanmıştır.

7.6.2 Polimer esash aktif karbon (PAK) ile yapılan kinetik çalışmalar

Cr(VI)'nın PAK numunesi üzerine sorpsiyonunun kinetik incelemesi 500 mL hacminde, 30 ppm başlangıç konsantrasyonunda ve 0,6 g/L aktif karbon miktarıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sıcaklığın sorpsiyon hızına etkisini incelemek ve aktivasyon enerjisini hesaplamak amacıyla kinetik çalışmalar 295 K, 305 K ve 318 K sıcaklıklarında tekrarlanmıştır.

7.6.3 Ticari aktif karbon (CPG-LF) ile yapılan kinetik çalışmalar

Cr(VI)'nın CPG-LF numunesi üzerine sorpsiyonunun kinetik incelemesi 500 mL hacminde, 30 ppm başlangıç konsantrasyonunda ve 0,4 g/L aktif karbon miktarıyla 295 K'de gerçekleştirilmiştir.

7.6.4 Krom (VI) sorpsiyonun kinetik modellenmesi

Sorpsiyonunun kinetik incelemesi için yalancı (pseudo) birinci derece ve yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır. Her iki model denklem de dış film difüzyonu, yüzeyde tutunma ve partikül içi difüzyon gibi adsorpsiyonun tüm adımlarını kapsamaktadır ve bu nedenle yalancı modeller olarak adlandırılır (Aksu ve Balibek, 2007).

7.6.4.1 Yalancı (pseudo) birinci derece kinetik model

Birinci derece hız bağıntısı Lagergren tarafından aşağıdaki şekilde verilmiştir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (7.3)$$

Burada k_1 , birinci derece hız sabitini (dak^{-1}), q_e ve q_t ise sırasıyla dengedeki ve t anındaki kapasiteleri (mg/g) göstermektedir.

Denklem 7.3'ün $t = 0 \Rightarrow q_t = 0$ ve $t = t \Rightarrow q_t = q_t$ sınır koşullarında entegre edilmesiyle;

$$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{k_1 \cdot t}{2,303} \quad (7.4)$$

elde edilir.

Cr(VI)'nın aktif karbon üzerine sorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci derece kinetik modele uyup uymadığı zamana karşı çizilen $\log(q_e - q_t)$ grafiği ile incelenmiştir.

7.6.4.2 Yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik model

Yalancı ikinci derece kinetik model denklemi sorpsiyonun kimyasal sorpsiyonu da kapsadığı temelindedir (Aksu ve Balibek, 2007) ve matematiksel denklemi;

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (7.5)$$

şeklindedir. Burada k_2 , ikinci derece hız sabitini (g/mg.dak), q_e ve q_t ise sırasıyla dengedeki ve t anındaki kapasiteleri (mg/g) göstermektedir.

Denklem 7.5'in $t = 0 \Rightarrow q_t = 0$ ve $t = t \Rightarrow q_t = q_t$ sınır koşullarında entegre edilmesiyle;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (7.6)$$

elde edilir. Cr(VI)'nın aktif karbon üzerine sorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modeline uyup uymadığı zamana karşı çizilen t/q_t grafiği ile incelenmiştir. İkinci derece hız sabiti ve teorik denge kapasitesi değerleri sırasıyla bu doğrunun kesim noktası ve eğiminden hesaplanmıştır.

7.7 Sürekli Akış Yöntemiyle Krom (VI) Sorpsiyon Deneyleri

Kolon deneylerinde 378 K'de bir gece tutularak nemi giderilmiş numuneler kullanılmış ve çalışma Şekil 7.1'de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Burada pH 2'de

hazırlanmış Cr(VI) çözeltisi peristaltik pompa yardımıyla sabit yataklı polietilen kolona beslenmektedir. Kolon çıkış çözeltisi zaman ayarlı fraksiyonlu numune toplayıcısı kullanılarak ayrı ayrı tüplere toplanmış ve çözeltilerde Cr(VI) analizleri yapılmıştır. Deneyler, kolondan toplanan çıkış çözeltisinin konsantrasyonu giriş çözeltisinin konsantrasyonuna eşit oluncaya kadar sürdürülmüştür.



Şekil 7.1 Sürekli akışlı sistemde Cr(VI) sorpsiyonu deney düzeneği

Dönüm noktası eğrileri, çıkış çözeltisi ve geçirilen çözelti miktarına (yatak hacmi olarak) karşı relatif konsantrasyon değerleri çizilerek elde edilmiştir. Relatif konsantrasyon ve geçirilen çözelti miktarı (yatak hacmi olarak) sırasıyla Denklem 7.7 ve 7.8 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Relatif konsantrasyon} = \frac{C}{C_0} \quad (7.7)$$

Burada, C ve C_0 sırasıyla çıkış ve giriş çözeltisindeki Cr(VI) konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

$$\text{Geçirilen çözelti miktarı [yatak hacmi]} = \frac{V}{(\pi \cdot D^2 \cdot h)/4} \quad (7.8)$$

Denklem 7.8’de verilen V, D ve h değerleri sırasıyla çıkış çözeltisi hacmi (mL), kolon çapı (cm) ve kolon içindeki aktif karbonun yüksekliğini (cm) göstermektedir.

7.7.1 Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbon (KSN) ile yapılan çalışmalar

0,14-0,56 mm tane boyut aralığındaki KSN numunesi 13 mm çapındaki iyon değiştirici kolonuna doldurulmuştur. Aktif karbonun kolondaki yüksekliği 14 mm’dir. 5 ppm, 15 ppm, 30 ppm ve 60 ppm olmak üzere dört farklı Cr(VI) konsantrasyonunda ve 5 mL/dak besleme debisi ile numune doygunluğa ulaşınca kadar çalışılmıştır. Akış debisinin dönüm noktası kapasitesine etkisini incelemek amacıyla, 30 ppm konsantrasyonunda ve 0,96 mL/dak akış debisiyle ayrı bir deneme daha yapılmıştır.

7.7.2 Polimer esaslı aktif karbon (PAK) ile yapılan çalışmalar

0,075-0,29 mm tane boyutu aralığındaki PAK numunesi 13,5 mm çapındaki iyon değiştirici kolonuna doldurulmuştur. Aktif karbonun kolondaki yüksekliği 27,5 mm’dir. 30 ppm konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltisi ile 5 mL/dak besleme debisinde numuneler doygunluğa ulaşınca kadar çalışılmıştır.

7.7.3 Ticari aktif karbon (CPG-LF) ile yapılan çalışmalar

0,14-0,56 mm tane boyut aralığındaki CPG-LF numunesi 13 mm çapındaki iyon değiştirici kolonuna doldurulmuştur. Aktif karbonun kolondaki yüksekliği 14 mm’dir. 30 ppm konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltisi ile 5 mL/dak besleme debisinde numuneler doygunluğa ulaşınca kadar çalışılmıştır.

7.8 Rejenerasyon Çalışmaları

7.8.1 Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonun (KSN) rejenerasyonu

7.8.1.1 Kesikli yöntemle rejenerasyon

Aktif karbon numuneleri rejenerasyon öncesinde, pH’ı 2 olan 200 ppm konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltisiyle doyurulmuştur. KSN aktif karbonunun kesikli yöntemle rejenerasyonu tek kademeli ve iki kademeli olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmiştir (Çizelge 7.1). Tek

kademeli yöntemde rejenerasyon çözeltisi olarak asit (%10 HCl ve %15 HCl), alkali (%10 NaOH ve %15 NaOH), tuz (%15 NaCl) ve alkali-tuz (%10 NaOH + %10 NaCl) çözeltileri kullanılmıştır.

İki kademeli yöntemde ise asit ve baz çözeltileri seri olarak uygulanmıştır. Yapılan ilk seride birinci kademedede %10 HCl çözeltisi ve ikinci kademedede %10 NaOH çözeltisi kullanılmış, ikinci seride ise birinci kademedede %10 NaOH çözeltisi ve ikinci kademedede %10 HCl çözeltisi kullanılmıştır.

Çizelge 7.1 Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonun rejenerasyon deney koşulları

Deney no	Rejenerant (1. Kademe)	Süre (sa)	Rejenerant (2. Kademe)	Süre (sa)
1	%10 HCl	18	-	-
2	%15 HCl	18	-	-
3	%10 NaOH	18	-	-
4	%15 NaOH	18	-	-
5	%15 NaCl	18	-	-
6	%10 NaOH + %10 NaCl	18	-	-
7	%10 HCl	18	%10 NaOH	18
8	%10 NaOH	18	%10 HCl	18

Doygun numuneler destile su ile nötr pH'ya yıkandıktan sonra 25 mL rejenerant çözeltisiyle 18 saat boyunca 130 dev/dak hızla çalkalanarak rejenere edilmiştir. Daha sonra çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek krom analizi yapılmıştır. Rejenere edilen aktif karbon numuneleri nötr pH'ya kadar destile su ile yıkanmış ve Cr(VI) tutma kapasitesini saptamak amacıyla tekrar sorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Rejenerasyon çalışması beş döngü boyunca devam ettirilerek her döngü için rejenerasyon yüzdeleri ve kapasitedeki değişimler incelenmiştir. Cr(VI) tutma kapasiteleri Denklem 7.1 ve rejenerasyon yüzdeleri Denklem 7.9 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%rejenerasyon = \frac{V_{rej} \cdot C_{rej} \cdot 10^{-3}}{m \cdot q_e} \cdot 100 \quad (7.9)$$

Burada, V_{rej} , C_{rej} , m ve q_e sırasıyla rejenerant hacmi (mL), rejeneranttaki krom konsantrasyonu (mg/L), aktif karbon miktarı (g) ve kapasiteyi (mg/g) ifade etmektedir.

7.8.1.2 Sürekli yöntemle rejenerasyon

KSN aktif karbon numunesinin sürekli yöntemle rejenerasyonu için %15 NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Aktif karbon numunesi rejenerasyon öncesinde, sürekli akış halindeki pH'ı 2 olan 60 ppm Cr(VI) çözeltisi ile Bölüm 7.7.1'de anlatıldığı gibi muamele edilerek doyurulmuştur.

Rejenerant çözeltisi (%15 NaOH) 0,148 mL/dak akış debisiyle doymuş KSN aktif karbon numunesi üzerinden geçirilmiştir. Kolon çıkış çözeltisi fraksiyonlu numune toplayıcısı yardımıyla ayrı ayrı tüplere toplanarak Cr(VI) konsantrasyonları belirlenmiştir.

Rejenerasyonun kapasiteye etkisini saptamak amacıyla aktif karbon numunesi Cr(VI) çözeltisiyle tekrar sorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Sürekli proseste adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışması üç döngü boyunca devam ettirilerek, her döngü için rejenerasyon verimi ve kapasitedeki değişimler incelenmiştir. Her bir sorpsiyon ve desorpsiyon işlemi sonrasında çıkış çözeltisinin pH'sı nötr oluncaya kadar aktif karbon numunesi destile su ile yıkanmıştır.

7.8.2 Polimer esaslı aktif karbonun (PAK) kesikli yöntemle rejenerasyonu

Polimer esaslı aktif karbon numuneleri rejenerasyon öncesinde, pH'ı 2 olan 200 ppm konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltisiyle muamele edilerek doyurulmuştur. PAK aktif karbonun numunesinin rejenerasyon deneylerinde rejenerasyon çözeltisi olarak asit (%5 HCl ve %10 HCl) ve alkali (%5 NaOH, %10 NaOH ve %15 NaOH) çözeltileri ile alkali-tuz (%10 NaOH + %10 NaCl), asit-etil alkol (%10 HCl + %10 C₂H₅OH), asit-aseton (%10 HCl + %10 C₂H₆CO) çözeltileri kullanılmıştır.

Doygun numuneler destile su ile nötr pH'ya yıkandıktan sonra 25 mL rejenerant çözeltisiyle 18 saat boyunca 130 dev/dak hızla çalkalanarak rejenere edilmiştir. Daha sonra çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek krom analizi yapılmıştır. Rejenere edilen aktif karbon numuneleri nötr pH'ya kadar destile su ile yıkanmış ve Cr(VI) tutma kapasitesini saptamak amacıyla tekrar sorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur.

Kullanılan rejenerant çözeltileri arasında en etkili olan %10 HCl çözeltisi ile beş döngü boyunca çalışmaya devam edilmiş ve her döngü için rejenerasyon yüzdeleri ve kapasitedeki değişimler incelenmiştir. Krom tutma kapasiteleri Denklem 7.1 ve rejenerasyon yüzdeleri Denklem 7.9 kullanılarak hesaplanmıştır.

7.9 Krom (VI) Sorpsiyonu ile İlgili Enerji Hesaplamaları

7.9.1 Aktivasyon enerjisi

İsveçli kimyacı Arrhenius reaksiyon hız sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi

$$k_{ad} = k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{R.T}} \quad (7.10)$$

denklemiyle açıklamıştır. Burada, k_{ad} adsorpsiyon hız sabitini, k_0 sıklık faktörünü, E_A aktivasyon enerjisini (J/mol), R ve T değerleri ise sırasıyla gaz sabiti (8,314 J/mol.K) ve sıcaklık (K) değerlerini göstermektedir. Aktivasyon enerjisi, bir tepkimenin başlayabilmesi için reaksiyona giren bileşenlerin sahip olması gereken minimum enerji miktarı olarak tanımlanır (Fogler, 1999).

Arrhenius denklemi olarak bilinen Denklem 7.10'un lineerleştirilmiş biçimi aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\ln k_{ad} = \ln k_0 - \frac{E_A}{R.T} \quad (7.11)$$

Reaksiyonun Arrhenius bağıntısına uyması için $1/T$ 'ye karşı çizilen $\ln k_{ad}$ grafiği bir doğru vermelidir. Farklı sıcaklıklarda yapılan kinetik deneyleri sonucu hesaplanan adsorpsiyon hız sabiti değerleri kullanılarak $1/T$ 'ye karşı $\ln k_{ad}$ grafikleri çizilmiş ve bu doğruların eğimlerinden aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

7.9.2 Ortalama serbest sorpsiyon enerjisi

Ortalama serbest sorpsiyon enerjisi, bir mol iyonun sulu fazdan katı yüzeye transfer olduğu zamanki serbest enerji değişimidir ve aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanır (Krishna vd., 2000; El-Kamash vd., 2005):

$$E = \frac{1}{\sqrt{(-2\beta)}} \quad (7.12)$$

Burada, β sorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabittir ve birimi mol^2/kJ^2 'dir. β sabiti, deneysel sorpsiyon verilerinin Dubinin–Radushkevich (D–R) adsorpsiyon izoterm modeline uygulanmasıyla hesaplanmıştır. Dubinin-Radushkevich (D-R) denkleminin lineer şekli,

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (7.13)$$

bağıntısıyla verilir. Burada, q_e ve q_m sırasıyla denge kapasitesi (mol/g) ve karbonun birim miktar başına adsorplayabileceği maksimum miktarı (mol/g), ε ise polanyi potansiyelini belirtir. Polanyi potansiyelleri Denklem 7.14 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (7.14)$$

Cr(VI)'nın aktif karbon üzerine sorpsiyonundan elde edilen deneysel veriler kullanılarak hesaplanan ε^2 değerlerine karşı $\ln q_e$ grafikleri çizilmiş ve β değerleri bu doğrunun eğiminden hesaplanmıştır.

7.9.3 İzosterik adsorpsiyon ısısı

Bir gaz karışımındaki bileşenlerin izosterik adsorpsiyon ısıları, adsorpsiyon gibi ayırma proseslerinin tasarımında önemli bir termodinamik parametredir (Sircar vd., 1999). İzosterik, yüzeyde adsorbe edilmiş madde miktarının sabit olması anlamında kullanılmaktadır. Adsorban enerji açısından heterojense, adsorpsiyon ısısının yüzeydeki adsorbat miktarıyla değişimi çok güçlü ve karmaşık olabilir. Bu özelliğin proses tasarımında ihmal edilmesi ciddi hatalara yol açabilir (Sircar, 2005). Literatürde çok farklı türde diferansiyel ve integral adsorpsiyon ısısı tanımlanmış olmasına karşın diferansiyel isosterik adsorpsiyon ısısının proses tasarımı açısından en kullanışlı olduğu kabul görmüştür (Sircar vd., 1999).

Sabit miktarda adsorplanmış madde için hesaplanan adsorpsiyon ısısı izosterik adsorpsiyon ısısı (ΔH_{st}) olarak bilinir ve Clausius-Clapeyron eşitliğiyle verilir (Unnithan ve Anirudhan, 2001):

$$\frac{d(\ln C_e)}{dT} = -\frac{\Delta H_{st}}{R \cdot T^2} \quad (7.15)$$

Adsorpsiyon ısısının adsorplanan madde miktarıyla değişimi, yüzeyin heterojenliği ve adsorplanmış moleküller arasındaki yanal etkileşimler hakkında bilgi verir. Deneysel veriler kullanılarak $1/T$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafikleri çizilmiş ve böylece birim miktarda aktif karbon başına adsorplanan krom miktarları için izosterler elde edilmiştir. Sabit miktarda adsorplanan krom miktarına karşı denge konsantrasyonu değerleri Freundlich modeli kullanılarak, isosterik adsorpsiyon ısıları (ΔH_{st}) ise elde edilen izosterlerin eğiminden hesaplanmıştır. Yüzeydeki adsorplanmış madde miktarının değişimine karşı isosterik adsorpsiyon ısısının (ΔH_{st}) değişimi grafik üzerinde incelenmiştir.

7.9.4 Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) hesaplamaları

Denge sabitinin (K) sıcaklıkla değişimi;

$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln K \quad (7.16)$$

denklemleriyle verilir. Burada, R (8,314 kJ/mol.K) ve T (K) sırasıyla gaz sabiti ve mutlak sıcaklık değerlerini gösterirken, ΔG° (kJ/mol) Gibbs serbest enerjisi değişimini ifade eder.

Gibbs serbest enerjisi değişimi bir reaksiyonun kendiliğinden olmasının bir ölçütüdür ve değeri negatif ise reaksiyon kendiliğinden gerçekleşir (Mungasavalli vd., 2007). Gibbs serbest enerjisi değişimi, entalpi değişimi ve entropi değişimi ile ilgilidir ve aralarındaki ilişki;

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (7.17)$$

denklemleriyle verilir. Burada, ΔH° (kJ/mol) ve ΔS° (kJ/mol/K) değerleri sırasıyla standart entalpi ve standart entropi değişimini gösterir. Entalpi değişiminin negatif veya pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik veya ekzotermik olup olmadığı hakkında, nümerik değeri ise adsorpsiyon prosesinin türü hakkında fikir verir.

Denklem 7.16 ve 7.17'nin birleştirilmesiyle, Van't Hoff bağıntısı olarak bilinen;

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (7.18)$$

bağıntısı elde edilir.

1/T'ye karşı çizilen $\ln K$ Van't Hoff grafiği bir doğru verir ve bu doğrunun eğimi ve kesim noktasından sırasıyla, adsorpsiyon prosesinin entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) değerleri hesaplanabilir.

Cr(VI)'nın aktif karbon üzerine sorpsiyon prosesindeki termodinamik parametrelerin hesaplanmasında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kesikli sorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen deneysel adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Adsorpsiyon prosesinin termodinamik denge sabiti,

$$K = \frac{C_{Ae}}{C_e} \quad (7.19)$$

bağıntısıyla hesaplanmıştır. Burada, C_{Ae} dengede birim adsorban başına adsorplanan Cr(VI) miktarını (mg/g) ve C_e ise denge halinde çözeltideki Cr(VI) konsantrasyonunu (mg/g) ifade

etmektedir. Hesaplamalarda kullanılan C_{Ae} ve C_e değerleri Freundlich adsorpsiyon modeli ile hesaplanmış teorik değerlerdir. Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) değerleri Denklem 7.16-7.18 kullanılarak hesaplanmıştır.

7.10 Krom (VI) Sorpsiyon Mekanizmasının İncelenmesi

Natale ve arkadaşları (2007), aktif karbon ile Cr(VI) giderim mekanizmasını aşağıda verilen aşamalarla açıklamıştır:

- Potasyum dikromat tuzunun çözünmesi ve Cr(VI) anyonlarının oluşumu.
- Cr(VI) anyonlarının protonlanmış bazik yüzey gruplarında ve elektrofilik yüzey gruplarında adsorplanması ve OH^- iyonlarıyla rekabet durumunun oluşması.
- Paralel olarak Cr(VI)'nın fenolik yüzey gruplarında Cr(III)'e indirgenmesi. Bu reaksiyon adımı asidik pH'da daha baskındır.
- Cr(III) katyonlarının çözeltiye geri dönmesi.
- Cr(III) katyonlarının zayıf asidik gruplarda iyon değişimiyle ve sorpsiyonla tutunması ve H^+ iyonlarıyla rekabet durumunun oluşması.

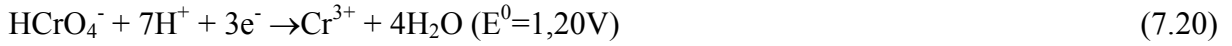
Park ve arkadaşları (2006), Cr(VI)'nın biyokütle veya biyokütle esaslı aktif karbonlarla giderilmesinde mekanizmanın “anyon adsorpsiyonu” değil “indirgemeyle birlikte adsorpsiyon” olduğunu savunmaktadır. Cr(VI) sorpsiyonunu iki mekanizmayla açıklamışlardır:

Mekanizma I (direkt mekanizma): Çözeltideki Cr(VI) iyonları adsorbant yüzeyindeki elektron verici gruplar tarafından doğrudan Cr(III)'e indirgenir. Cr(III) ya sulu fazda kalır ya da krom bağlayıcı gruplarla kompleks oluşturur.

Mekanizma II (dolaylı mekanizma): üç adımdan oluşur; i) anyonik Cr(VI) yüzeyde bulunan pozitif yüklü gruplara bağlanır, ii) bu gruplara komşu elektron verici gruplar tarafından Cr(III)'e indirgenir, iii) Cr(III), pozitif yüklü gruplarla arasındaki elektriksel itmeden dolayı sulu faza geri döner ya da komşu gruplarla kompleks oluşturarak yüzeyde tutunur.

Karbon yüzeyindeki fenol (Lakatos vd., 2002; Natale vd., 2007) ve kinon (Park ve Jang, 2002) gibi grupların indirgeme özelliği bilinmekle beraber, Tsuruhara ve arkadaşları (2007) doğal sularda Cr(VI)'nın indirgenme kinetiğini inceledikleri çalışmada çözünebilen organik maddelerin de Cr(VI)'nın indirgenmesinde rol oynadığını tespit etmişlerdir.

Hidrojen kromat asidik ortamda aşağıdaki redoks reaksiyonunu verir (Selomulya vd., 1999):



Hidrojen kromat anyonları, sulu fazdaki çözünmüş organik karbon ve/veya karbon yüzeyindeki okside edilebilir gruplar yardımıyla;



reaksiyonunu vererek Cr(III)'e indirgenebilir.

Tez kapsamında yapılan tüm kesikli ve sürekli sorpsiyon ve desorpsiyon çalışmaları ile yapılan enerji ve ısı hesaplamaları Cr(VI)'nın aktif karbon üzerine sorpsiyon mekanizması hakkında bir takım fikirler vermiştir. Ancak bu bulgular mekanizmayı net bir biçimde açıklamaya yetmemiştir. Mekanizmanın daha net anlaşılabilmesi için sorpsiyon sonrası aktif karbonların yapısı X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi ile incelenmiş ve ayrıca indirgenme reaksiyonunda rol oynayabilecek çözünmüş organik karbon konsantrasyonları ölçülmüştür. Yapılan Cr(III) sorpsiyon deneyleri ile aktif karbonun olası indirgenme reaksiyonu sonucu oluşabilecek Cr(III) katyonlarına ilgisi belirlenmiştir.

7.10.1 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi ile yüzeyin 3-4 nm altındaki yüzey kimyası (yüzey grupları, element içeriği, dağılımı ve kimyasal durumu) belirlenebilir (Diaz-Teran vd., 2003). Kendi orbital sistemlerinde bulunan elektronlar karakteristik bir bağ enerjisine sahiptirler. Bu bağ enerjisi orbital tipine, atomun tipine (yük ve boyut) ve komşu atomların doğasına bağlıdır. XPS analizi numune yüzeyinden koparılan bu bağ enerjisinin ölçümüne dayanır (Milling, 1999).

Sorpsiyon mekanizmasını araştırmak için Cr(VI) ile doyurulmuş KSN ve PAK aktif karbon numunelerinde XPS incelemesi yapılmıştır. Bu amaçla, pH 2'de hazırlanmış 30 ppm Cr(VI) içeren çözeltilerden 200 mL alınmış ve 300 mL'lik erlenler içerisinde aktif karbonla karıştırılarak 130 devir/dak hızla çalkalanması sağlanmıştır. KSN ve PAK miktarları sırasıyla 80 mg ve 120 mg olarak belirlenmiştir. Dengeye geldikten sonra karışımlar süzülerek süzüntüde Cr(VI) ve toplam krom analizleri yapılmıştır. Karbon numuneleri bir miktar 0,01 M HCl (pH 2) çözeltisi ile yıkanarak kromun fazlası uzaklaştırılmıştır. Kromla doyurulmuş KSN ve PAK numuneleri analiz öncesinde 378 K'de kurutulmuştur.

XPS analizleri Krakov'da bulunan AGH Teknoloji ve Bilim Üniversitesi'nde VSW marka XPS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X ışınları Mg anot lambası ile üretilmiş ve

grafikler SPECSLAB Origin 7.0 yazılım programı kullanılarak çizilmiştir. Aktif karbon numuneleri kırılmadan olduğu gibi kullanılmış, daha iyi iletim sağlamak için numuneler grafitleşmiş çubuk bant üzerine yerleştirilerek analiz edilmiştir.

7.10.2 Toplam organik karbon ve çözünmüş oksijen analizleri

Aktif karbonun yapısındaki çözünebilen organik karbon ve oksijen miktarını belirlemek için KSN ve PAK numunelerinde toplam organik karbon ve çözünmüş oksijen analizleri yapılmıştır. Toplam organik karbon analizi Wrocław Teknoloji Üniversitesi Laboratuvarlarında bulunan Shimadzu TOC 5050 analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş, çözünmüş oksijen konsantrasyonu ise Cole-Palmer oksijen seçimli elektrod ile ölçülmüştür. HCl ve NaOH kullanılarak destile su içinde dört farklı pH'da (2, 4, 6 ve 8) iki seri çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden 50 mL alınmış ve her birine 40 mg aktif karbon eklenmiştir. Hazırlanan karışımlar 3 gün boyunca sabit pH'da çalkalandıktan sonra süzölmüş ve süzöntülerde toplam organik karbon ve çözünmüş oksijen konsantrasyonları belirlenmiştir.

7.10.3 Krom (III) sorpsiyon çalışması

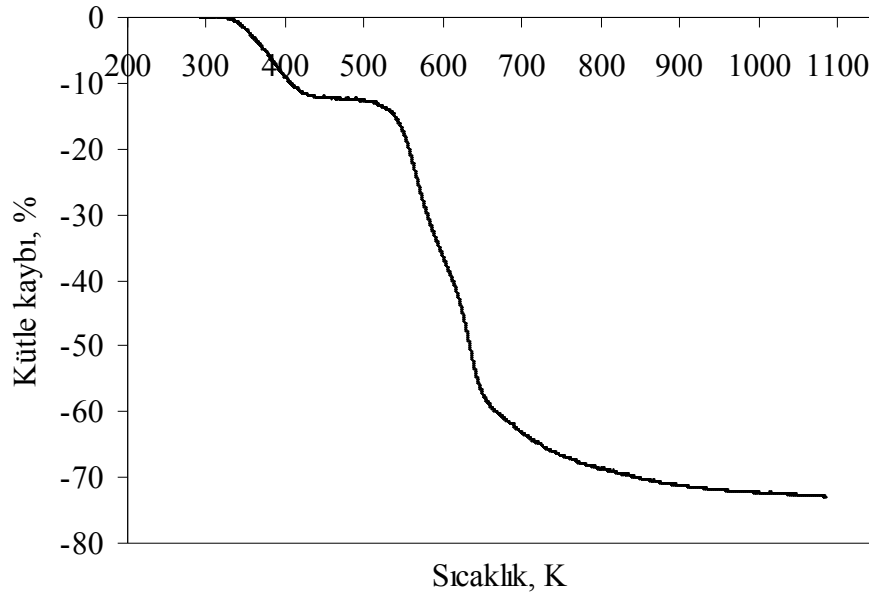
Burada amaç, üretilmiş aktif karbon numunelerinin asidik ortamda olası indirgenme reaksiyonu sonucu ortaya çıkabilecek Cr(III)'ü adsorplama kapasitesinin incelenmesidir. Deneyler Cr(VI) gideriminin en fazla olduğu pH 2 değerinde gerçekleştirilmiştir. Cr(III) çözeltisi, sülfat tuzu ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) ile 30 ppm konsantrasyonunda hazırlanmıştır. KSN ve PAK numuneleri ile 0,2 g/L ve 0,8 g/L olmak üzere iki farklı adsorban konsantrasyonunda çalışılmıştır. Aktif karbon ve Cr(III) çözeltisi karışımları 130 devir/dak hızla çalkalanmış ve NaOH çözeltisi kullanılarak 24 saatte bir pH ayarı yapılmıştır. Çözeltiler dengeye geldikten sonra süzülerek Cr(III) konsantrasyonları belirlenmiştir. Cr(III) konsantrasyonu, toplam krom konsantrasyonundan Cr(VI) konsantrasyonu çıkarılarak elde edilmiştir.

8. AKTİF KARBON ÜRETİM ÇALIŞMALARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

8.1 Hammadde ve Üretilen Aktif Karbon Numunelerinin Özellikleri

8.1.1 Termogravimetrik analiz

Şeftali çekirdeğine ait TG grafiği incelendiğinde uçucu maddelerin büyük oranda 523 K ile 673 K arasında yapıdan uzaklaştığı görülmektedir (Şekil 8.1). Bu sıcaklıktan sonra ise yaklaşık 1023 K'e kadar madde kaybının devam ettiği görülmektedir.



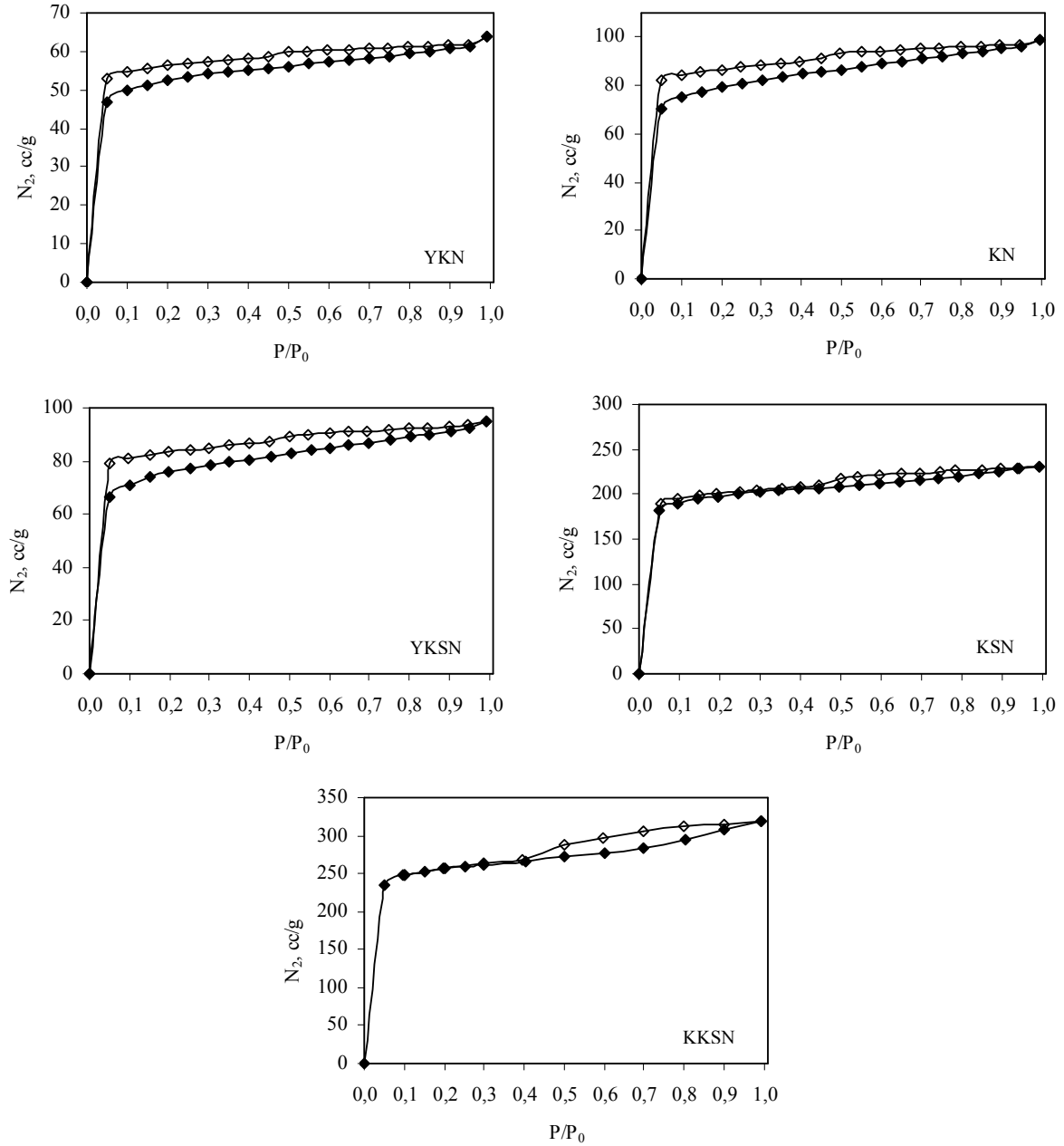
Şekil 8.1 Şeftali çekirdeğine ait TG grafiği

8.1.2 Yüzey alanı ve gözeneklilik

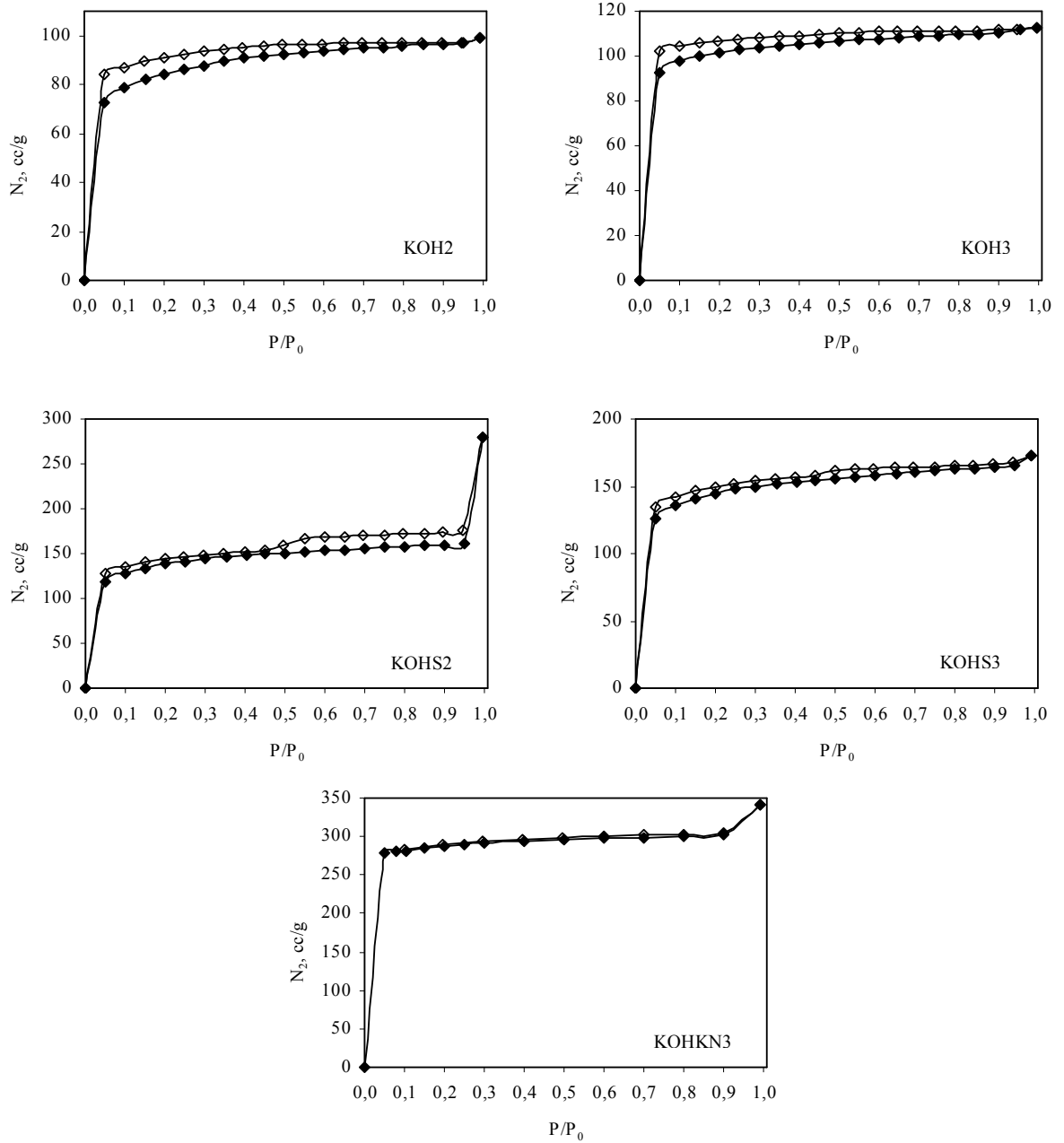
Çalışma kapsamında üretilmiş numunelere ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 8.2-8.5'de verilmiştir. Ayrıca kıyaslama yapmak amacıyla CPG-LF kodlu ticari aktif karbona ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 8.6'da verilmiştir.

Adsorpsiyon izotermi'nin görsel olarak incelenmesi adsorpsiyon ve adsorbanın gözenek yapısı hakkında faydalı bilgiler sağlar. Şekiller incelendiğinde tüm karbon numunelerinin azot adsorpsiyonlarının Tip I izotermine uyduğu görülmektedir. Tip I izotermi mikro gözenekli adsorbanlarda görülür (IUPAC, 1985). P/P_0 'ın küçük değerlerinde mikro gözenekler adsorplanmış gaz ile dolar ve daha sonra eğri düzleşir. Bu durum mikro gözeneklerin dolmasından sonra adsorpsiyonun devam etmediğini gösterir. Tip 1 izotermi malzemenin

yüzeyinin geniş bir kısmının mikro gözeneklerle kaplı olduğunu, gazın mikro gözeneklere dolduktan sonra katının yüzeyinde daha fazla adsorpsiyon için çok az ya da hiçbir bölge kalmadığını göstermektedir. Karbon numunelerinden farklı olarak, akrilonitril divinilbenzen kopolimerine ait azot adsorpsiyonu Tip II izoterminde uygunluk göstermektedir (Şekil 8.5). IUPAC'a göre (1985) bu izoterm tipi gözenekli olmayan veya makro gözenekli adsorbanlarda görülür.



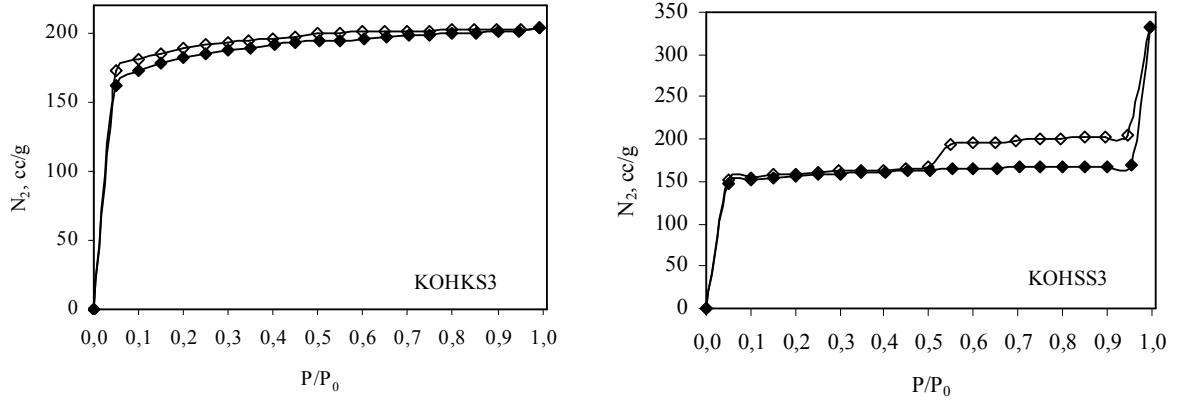
Şekil 8.2 Karbonize numuneler ve su buharı aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon numunelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (♦: adsorpsiyon, ◇: desorpsiyon)



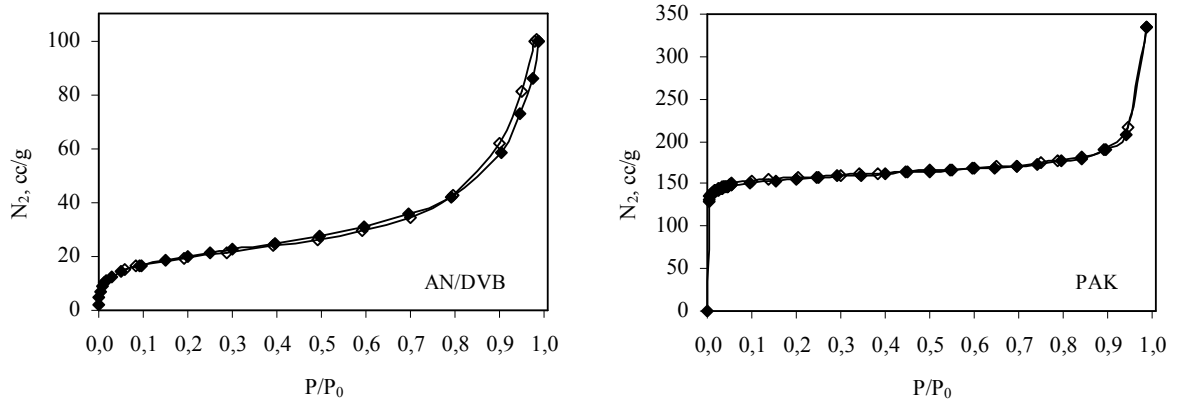
Şekil 8.3 KOH aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon numunelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (◆: adsorpsiyon, ◇: desorpsiyon)

KKSN, KOHS2 ve KOHS3 numunelerinde yüksek relatif basınç bölgelerinde adsorpsiyon ile desorpsiyon eğrisi arasında histerisiz gözlenmektedir. Yüksek relatif basınç bölgelerindeki histerisiz genellikle mezo gözeneklerdeki kapiler yoğunlaşma ile açıklanır (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006). YKN, KN, YKSN, KOH2, KOH3 ve KOHS3 numunelerinde ise düşük relatif basınç bölgelerinde dahi histerisiz görülmektedir. Özellikle mikro gözenek içeren birçok sistemde düşük basınç bölgelerinde histerisiz görülebilir (IUPAC, 1985). Bunun sebebi tersinmez kimyasal etkileşimle ve/veya dar yarık şeklindeki gözeneklerden dolayı

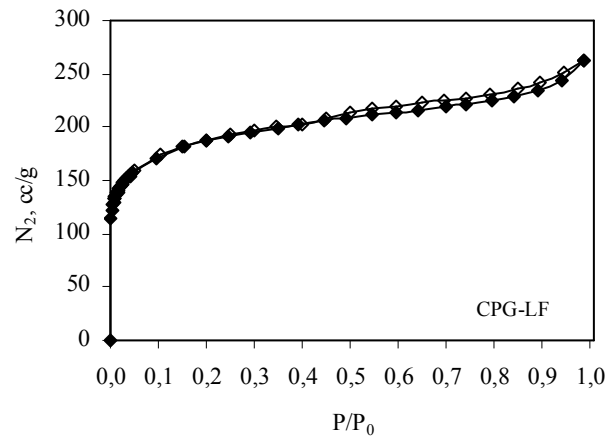
desorpsiyonun zor olması şeklinde açıklanabilir.



Şekil 8.4 KOH ve su buharı aktivasyonunun birlikte uygulanması ile üretilen aktif karbon numunelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (♦: adsorpsiyon, ◇: desorpsiyon)



Şekil 8.5 AN /DVB kopolimeri ve polimer esaslı aktif karbon numunesinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (♦: adsorpsiyon, ◇: desorpsiyon)



Şekil 8.6 Ticari aktif karbonun azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (♦: adsorpsiyon, ◇: desorpsiyon)

Yüzey karakterizasyon cihazının Autosorbl yazılım programından elde edilmiş yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri üretim verimleriyle birlikte Çizelge 8.1’de verilmiştir. Çizelgede hemen hemen tüm karbon numunelerinde yapıdaki gözenekliliğin büyük bölümünü 0-20 Å arasındaki mikro gözeneklerin oluşturduğu görülmektedir. Adsorpsiyonun mikro gözeneklerde meydana geldiği düşünüldüğünde, tüm numunelerde istenen mikro gözenekli yapı elde edilmiştir.

Çizelge 8.1 Numunelere ait yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri

Numune	Verim, %	Yüzey alanı ^a , m ² /g	Gözenek hacmi ^b , cm ³ /g	Mikro gözenek hacmi ^b , cm ³ /g
YKN	30	163	0,0867	0,0786
KN	30	247	0,1360	0,1198
YKSN	20	237	0,1305	0,1153
KSN	17	608	0,3410	0,3310
KKSN	15	755	0,4453	0,3484
KOH2	10	266	0,1352	0,1240
KOH3	20	312	0,1552	0,1512
KOHS2	15	437	0,2951	0,1888
KOHS3	14	456	0,2348	0,2061
KOHKN3	15	835	0,4583	0,4119
KOHKS3	17	569	0,2806	0,2579
KOHSS3	22	479	0,3414	0,2079
AN/DVB	82	70	0,1430	0,0260
PAK	46	579	0,3000	0,2340
CPG-LF	-	693	0,3510	0,3179

^aBET (Braunuer Emet Teller) Metodu

^bDFT (Differential Functional Theory) Metodu

YKN, KN, YKSN ve KSN numuneleri için verilen değerler incelendiğinde çekirdeklere uygulanan ön yıkama işlemlerinin ve su buharı aktivasyonunun yüzey alanı ve gözenek hacminde artışa neden olduğu görülmektedir.

Potasyum hidroksit aktivasyonunun katı karışım yöntemi ile uygulanması gerek yüzey alanı gerekse gözeneklilik açısından empregnasyon yöntemine kıyasla daha etkili olmuştur. Ayrıca KOH:numune oranının yüksek tutulması yüzey alanı ve gözenek hacminde artışa neden

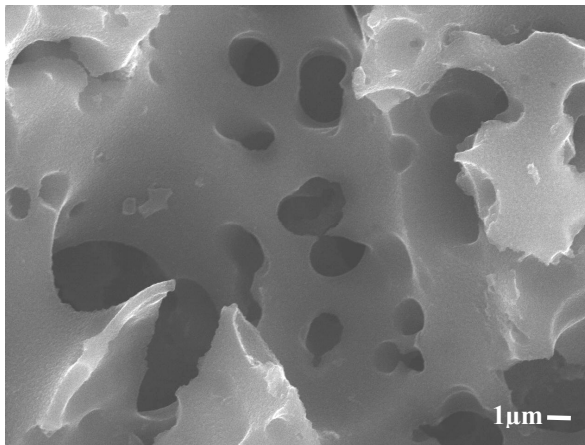
olmuştur.

En büyük yüzey alanı ve gözeneklilik değeri ($835 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $0,4583 \text{ cm}^3/\text{g}$) KN numunesine katı karışım yöntemiyle KOH aktivasyonu uygulanarak üretilmiş KOHKN3 numunesinde gözlenmiştir. Bu numunenin hemen ardından $755 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanı ve $0,4453 \text{ cm}^3/\text{g}$ gözenek hacmi ile su buharı aktivasyonu ile iki kademedeki üretilmiş KKSNN numunesi göze çarpmaktadır. Çekirdeklere tek kademedeki KOH aktivasyonu uygulanarak üretilmiş numunelerde en fazla $312 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına ulaşılırken, bu değer tek kademedeki su buharı aktivasyonu ile üretilmiş KSN numunesinde $608 \text{ m}^2/\text{g}$ olmuştur.

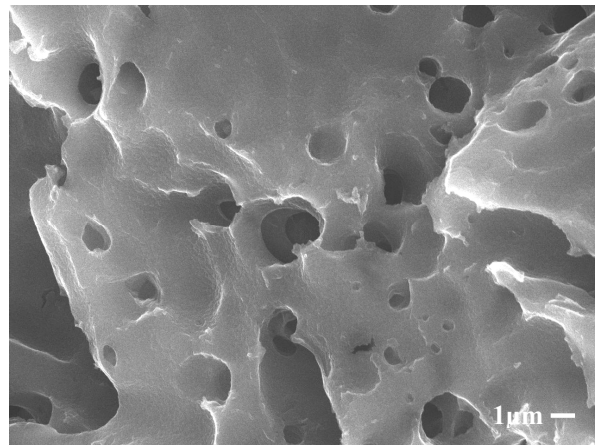
Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonlardan KSN, KKSNN ve KOHKN3 numuneleri gerek yüzey alanı gerekse gözenek hacmi açısından gelişmiş ve CPG-LF kodlu ticari aktif karbonla kıyaslanabilir özelliklere sahiptir. Tek kademedeki su buharı aktivasyonu uygulanarak üretilmiş KSN numunesi ise üretim kolaylığı açısından diğerlerinin arasından öne çıkmaktadır. Başlangıç maddesi olarak AN/DVB kopolimeri kullanılarak üretilmiş PAK karbonunun da yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça yüksek değerlerdedir.

8.1.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

Üretilen numuneler ve ticari aktif karbona ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 8.7-8.12’de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, çekirdeklere uygulanan ön yıkama işleminin aktif karbonun gözenek yapısını geliştirdiği açıkça görülmektedir. Ayrıca

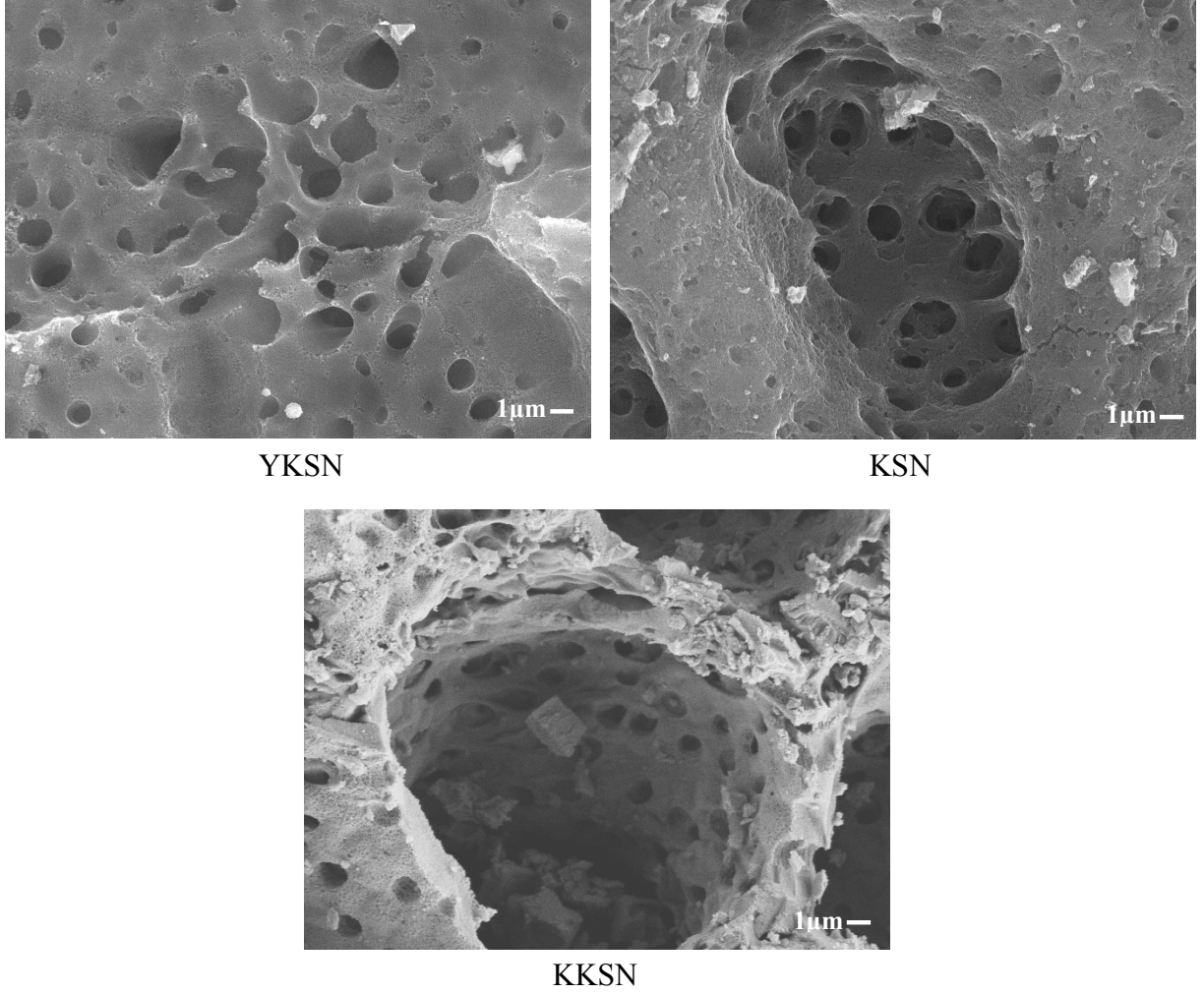


YKN



KN

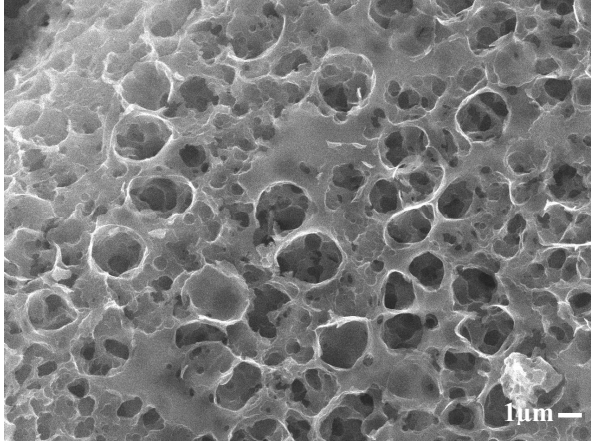
Şekil 8.7 Karbonize numunelerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri



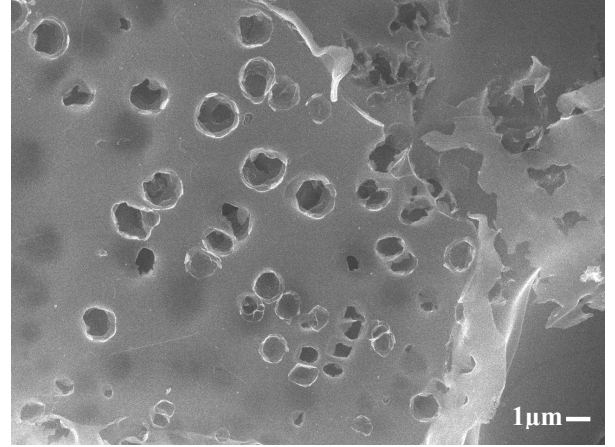
Şekil 8.8 Su buharı aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonların taramalı elektron mikroskobu görüntüleri

gözenek yapısının geliştirilmesinde iki kademeli su buharı aktivasyonunun çok daha etkili olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 8.8).

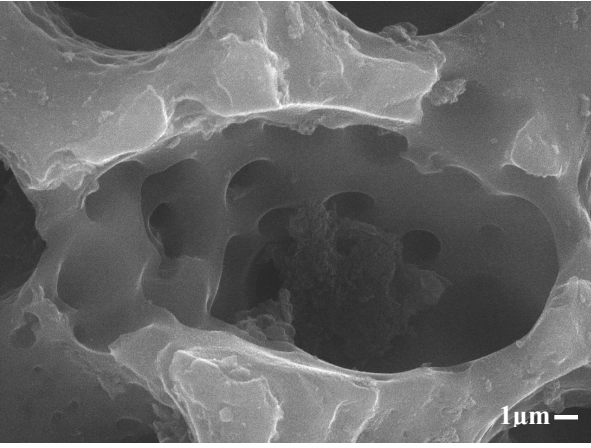
KOH aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbon numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil 8.9’da görülmektedir. Şeftali çekirdeğine doğrudan uygulanan KOH aktivasyonu sonucu elde edilen KOH2 ve KOH3 numunelerinde gözenek oluşumu oldukça azdır. KSN numunesine KOH aktivasyonu uygulanarak elde edilmiş KOHS2 ve KOHS3 numunelerinde mikro gözenekler büyüyerek kırılmış ve düzensiz bir yapı elde edilmiştir. KOH aktivasyonu ile üretilmiş numuneler arasında en gözenekli yapı, katı karışım yöntemi uygulanarak aktive edilmiş KOHKN3 numunesinde görülmüştür.



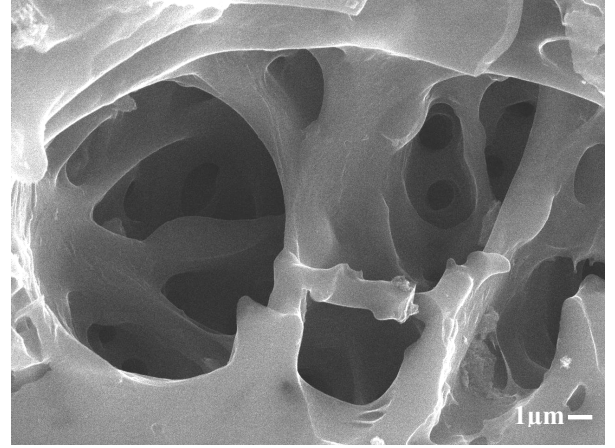
KOH2



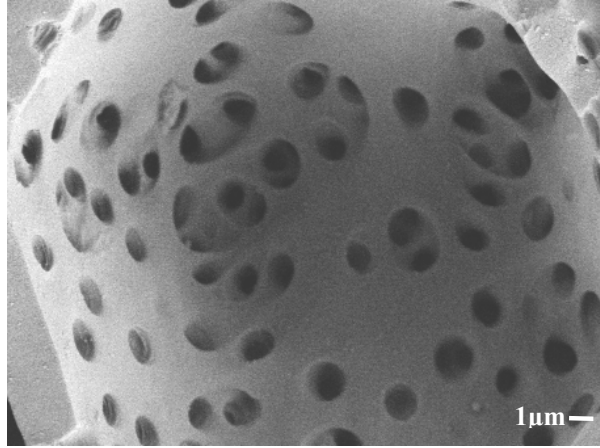
KOH3



KOHS2



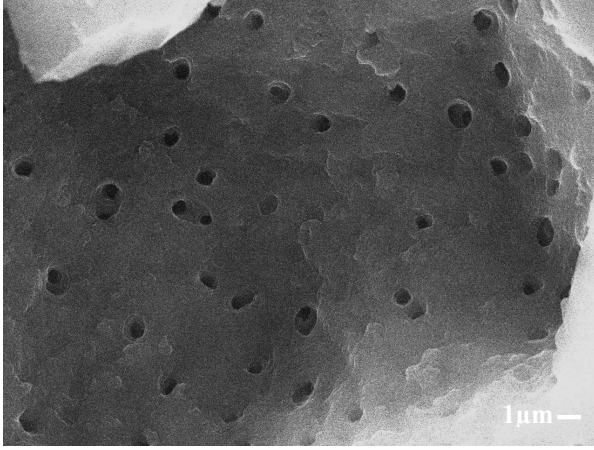
KOHS3



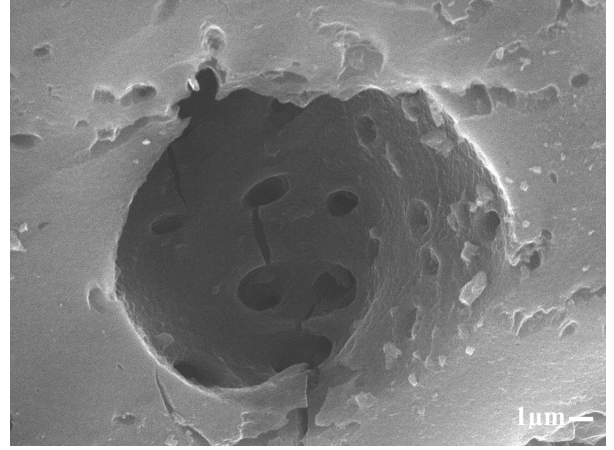
KOHKN3

Şekil 8.9 KOH aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonların taramalı elektron mikroskobu görüntüleri

KOH ve su buharının beraber uygulandığı KOHKS3 ve KOHSS3 numunelerinde beklenen gözenek gelişimi sağlanamamıştır (Şekil 8.10).

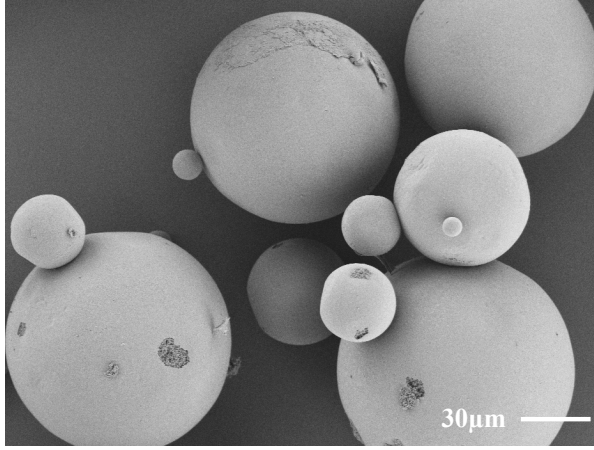


KOHKS3

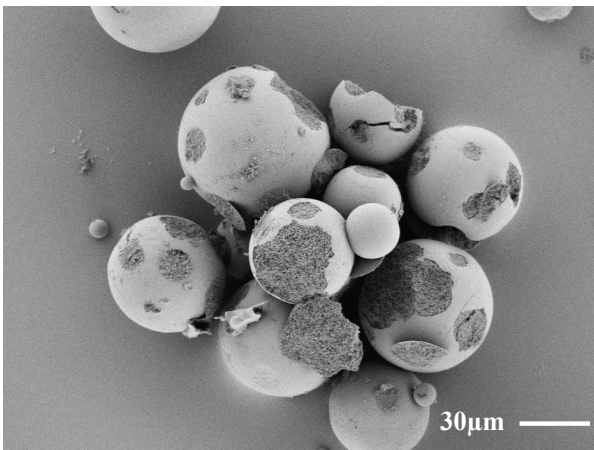
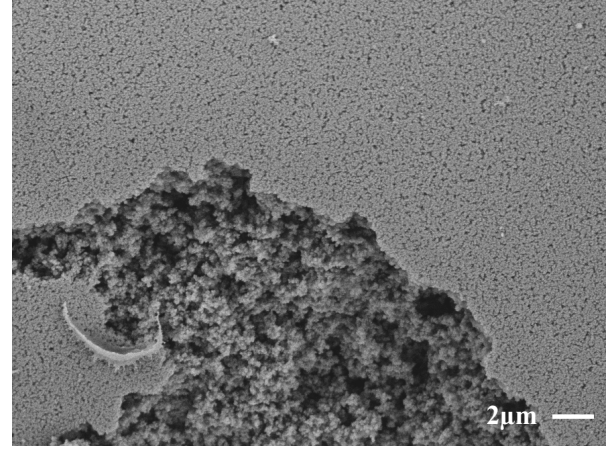


KOHSS3

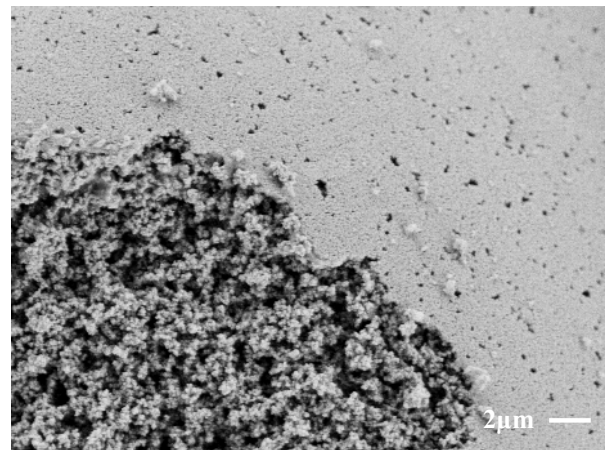
Şekil 8.10 KOH ve su buharı aktivasyonunun birlikte uygulanması ile üretilmiş aktif karbonların taramalı elektron mikroskobu görüntüleri



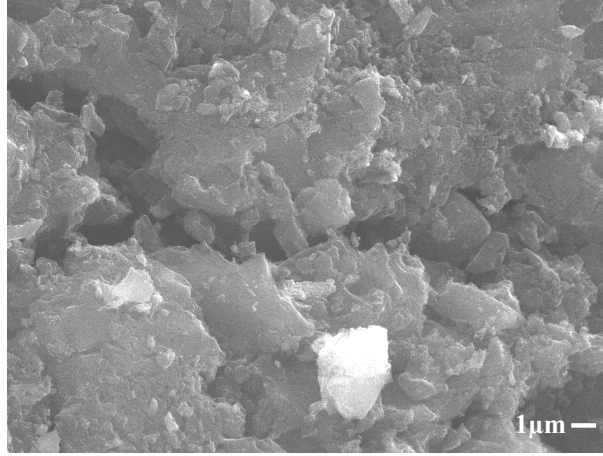
AN/DVB



PAK



Şekil 8.11 AN/DVB kopolimeri ve polimer esaslı aktif karbonun taramalı elektron mikroskobu görüntüleri



Şekil 8.12 Ticari aktif karbonun (CPF-LF) taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

AN/DVB kopolimerinin gözenek yapısının uygulanan karbonizasyon işlemiyle nasıl geliştirildiği Şekil 8.11’de görülmektedir. Nispeten gözeneksiz yapıda olan AN/DVB kopolimeri gözenekli PAK aktif karbonuna dönüştürülmüştür.

8.1.4 Aktif karbon numunelerinin yapısında bulunan asidik ve bazik gruplar

Boehm titrasyonu sonucu elde edilen fonksiyonel grupların konsantrasyon değerleri incelendiğinde, çalışılan tüm aktif karbon numunelerinde yapıdaki asidik fonksiyonel grupların çok büyük kısmını fenolik yüzey oksit gruplarının oluşturduğu görülmektedir (Çizelge 8.2). Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonların yapısında karboksil grubuna rastlanmamıştır, laktonik gruplar ise sadece su bazı numunelerde ve oldukça düşük konsantrasyonlardadır. Benzer şekilde Shen ve arkadaşları (2008) gaz fazı oksidasyonunun hidroksil ve karbonil yüzey gruplarını artırdığını, sıvı fazda yapılan aktivasyonun ise özellikle karboksil gruplarında artışa neden olduğunu bildirmişlerdir. Çekirdeklere yapılan ön işlemler ve su buharı uygulaması asidik grupların miktarında artışa sebep olurken bazik gruplarda pek etkili olmamıştır. Empregnasyon yöntemiyle potasyum hidroksit aktivasyonu uygulanmış KOH2, KOH3, KOHS2 ve KOHS3 numunelerinde bazik gruplarda artış gözlenirken asidik gruplarda azalma meydana gelmiştir. Bununla birlikte potasyum hidroksit ile fiziksel karışım yöntemiyle gerçekleştirilen aktivasyon, toplam asidik fonksiyonel gruplarda çok şiddetli olmakla beraber her iki tip fonksiyonel grup konsantrasyonunda da artışa neden olmuştur.

Polimer esaslı aktif karbonda (PAK) şeftali çekirdeği esaslı karbonlardan farklı olarak fenolik grupların yanı sıra düşük konsantrasyonlarda karboksilik ve laktonik yüzey gruplarına rastlanmıştır. Çizelge 8.2 incelendiğinde hemen hemen tüm numuneler için toplam asidik

yüzey gruplarının konsantrasyonu bazik gruplara kıyasla daha fazladır. Çok yüksek ve çok düşük pH'larda suyun tamponlayıcı etkisinden dolayı, bu yöntem ile pK değeri ancak 3,5 ile 10,5 arasında olan gruplar belirlenebilir (Boehm 2002). Dolayısıyla belirtilen pH değerleri dışında iyonlaşabilen grupların varlığının Boehm titrasyonu ile belirlenemeyeceği unutulmamalıdır.

Çizelge 8.2 Aktif karbon numunelerinin yapısında bulunan asidik ve bazik grupların konsantrasyonları

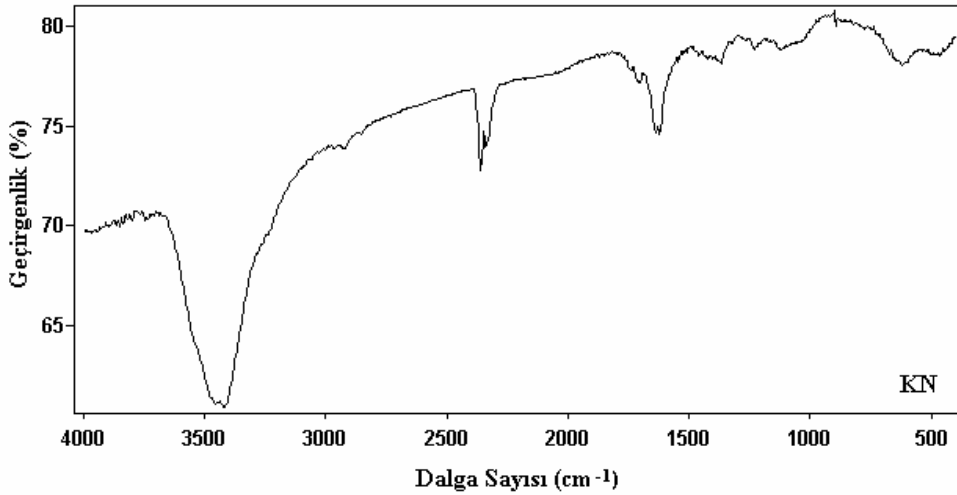
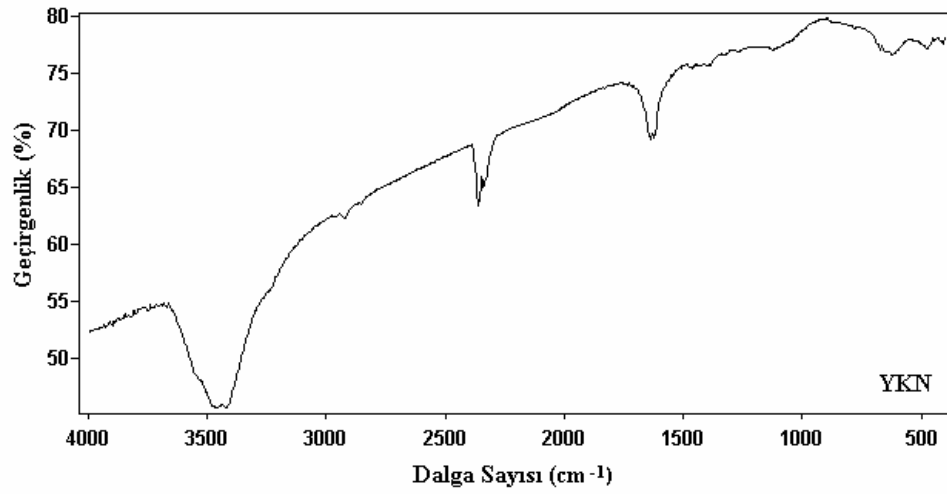
Numune	Karboksil Grupları (meq/g)	Laktonik Gruplar (meq/g)	Fenolik Gruplar (meq/g)	Toplam asidik gruplar (meq/g)	Toplam bazik gruplar (meq/g)
YKN	*	*	0,2183	0,2183	0,3273
KN	*	*	0,4632	0,4632	0,1212
YKSN	*	*	0,5390	0,5390	0,2960
KSN	*	0,0617	0,2539	0,3156	0,3189
KKSN	0,0435	0,1028	0,6305	0,7768	0,3599
KOH2	*	0,0058	0,2487	0,2545	0,5501
KOH3	*	0,0081	0,2178	0,2259	0,5685
KOHS2	*	*	0,3968	0,3968	0,3387
KOHS3	*	*	0,5258	0,5258	0,3023
KOHKN3	*	0,0982	0,9709	1,0691	0,4421
KOHKS3	*	*	0,6579	0,6579	0,1628
KOHSS3	*	*	0,5954	0,5954	0,0239
AN/DVB	**	**	**	0,5499	*
PAK	0,0976	0,0036	0,7789	0,8802	0,4918
CPG-LF	0,1572	*	0,5193	0,6765	0,1848

* bulunamadı, ** analiz yapılmadı

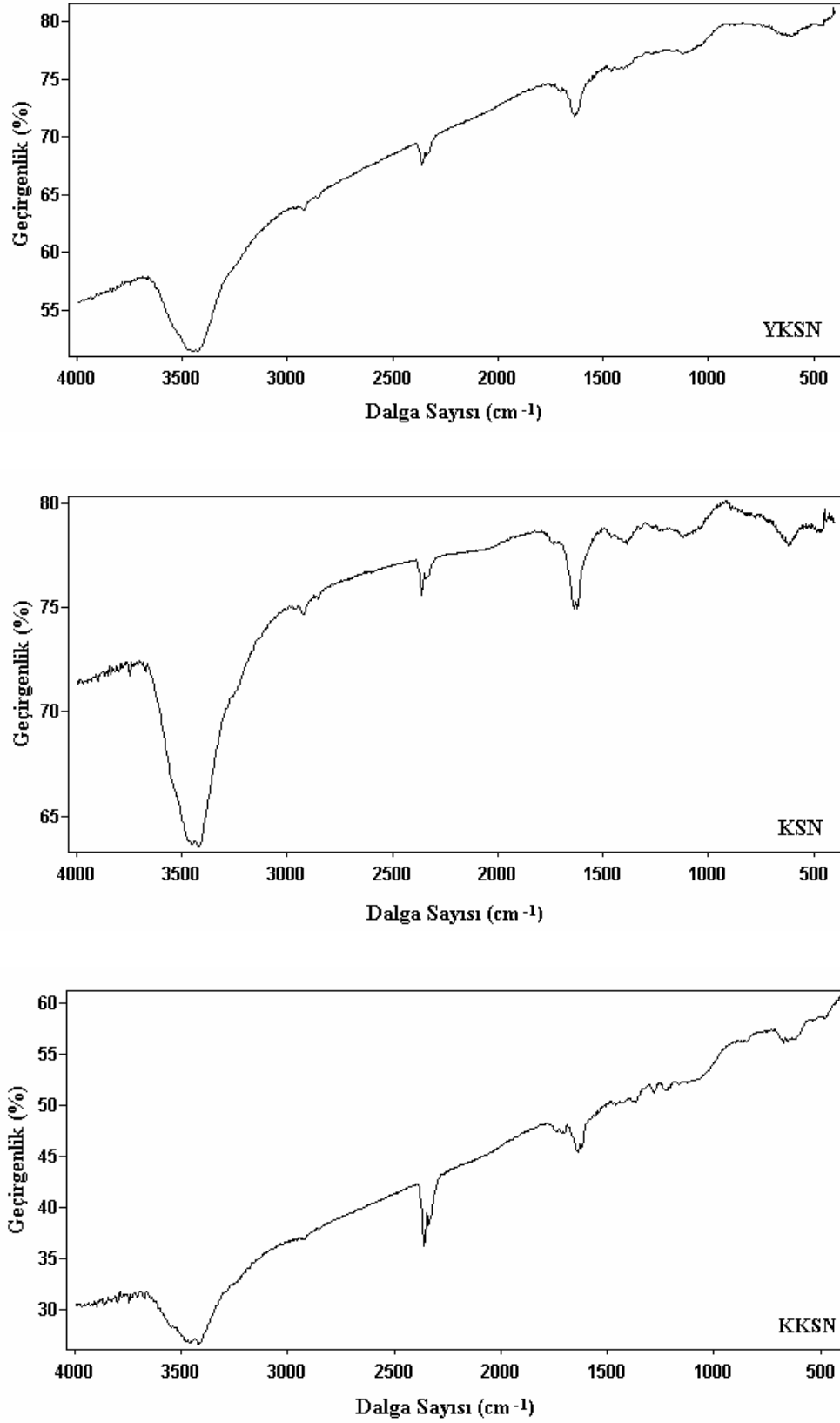
8.1.5 FTIR spektroskopisi ölçümleri

Çalışma kapsamında üretilmiş tüm numunelerin FTIR analizi sonucu elde edilen grafikler Şekil 8.13-8.19'da verilmiştir. FTIR spektrumları incelendiğinde karbonize ürünler ve tüm aktif karbon numunelerinde benzer yapıların olduğu görülmektedir. Bu durum benzer dalga sayılarında görülen piklerden anlaşılmaktadır.

Hemen hemen tüm numunlerde yaklaşık olarak 3400, 2900, 2350, 1600, 1700, 1350-1400, 1100-1200 cm^{-1} dalga sayılarında geçirgenlik pikleri görülmektedir. 3400 cm^{-1} civarında görülen pikler fenolik gruplardaki O-H geriliminden kaynaklanmaktadır (Gomez-Serrano vd., 1999; Chunlan vd., 2005; Radovic, 2008; Shen vd., 2008; Tan vd., 2008). Her iki yöne doğru yaygın olan bu büyük pik karboksilik asitlerin (2500-3300 cm^{-1}) ve alkollerin (3200-3640 cm^{-1}) varlığının da göstergesi olabilir (Radovic, 2008; Shen vd., 2008). Ayrıca yapıya bağlı nemin de bu dalga sayıları etrafında geçirgenliği etkileyebileceği düşünülmektedir.

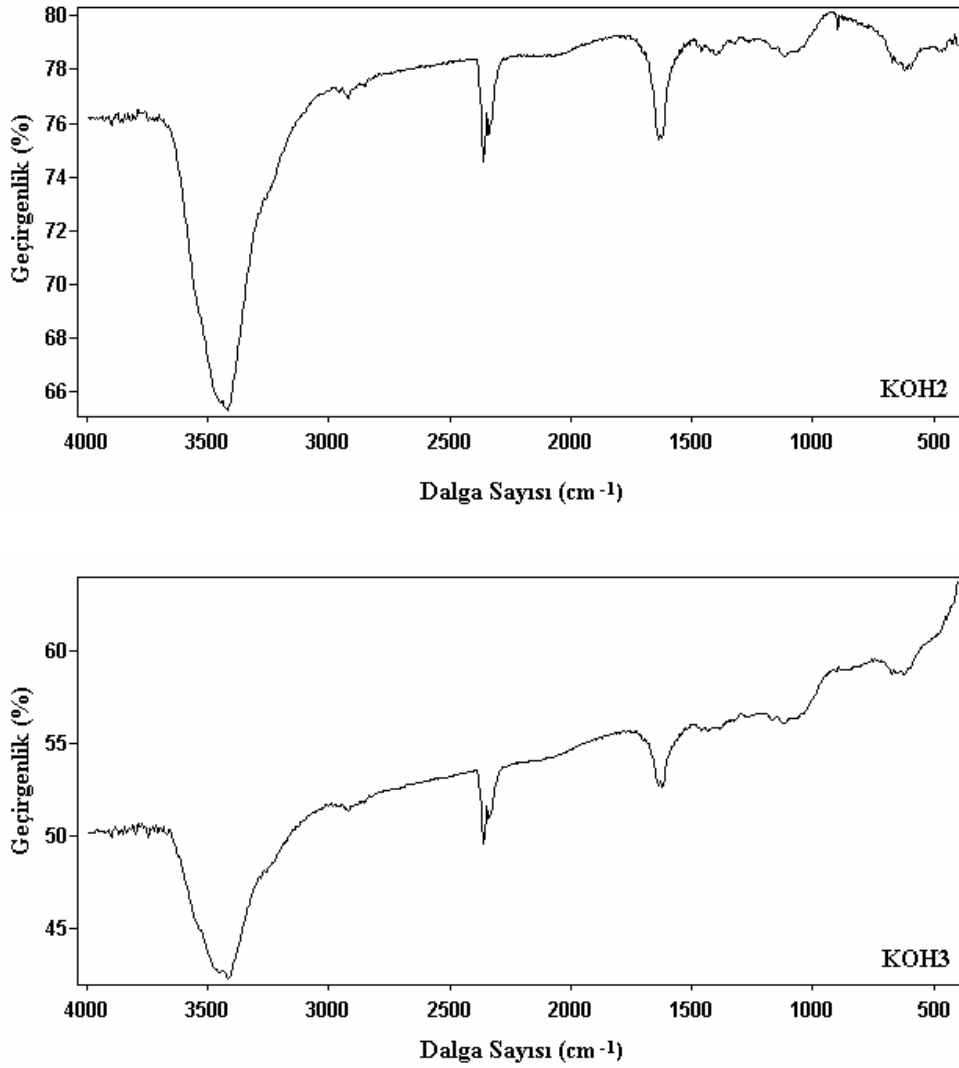


Şekil 8.13 Karbonize numunelere ait FTIR spektrumları

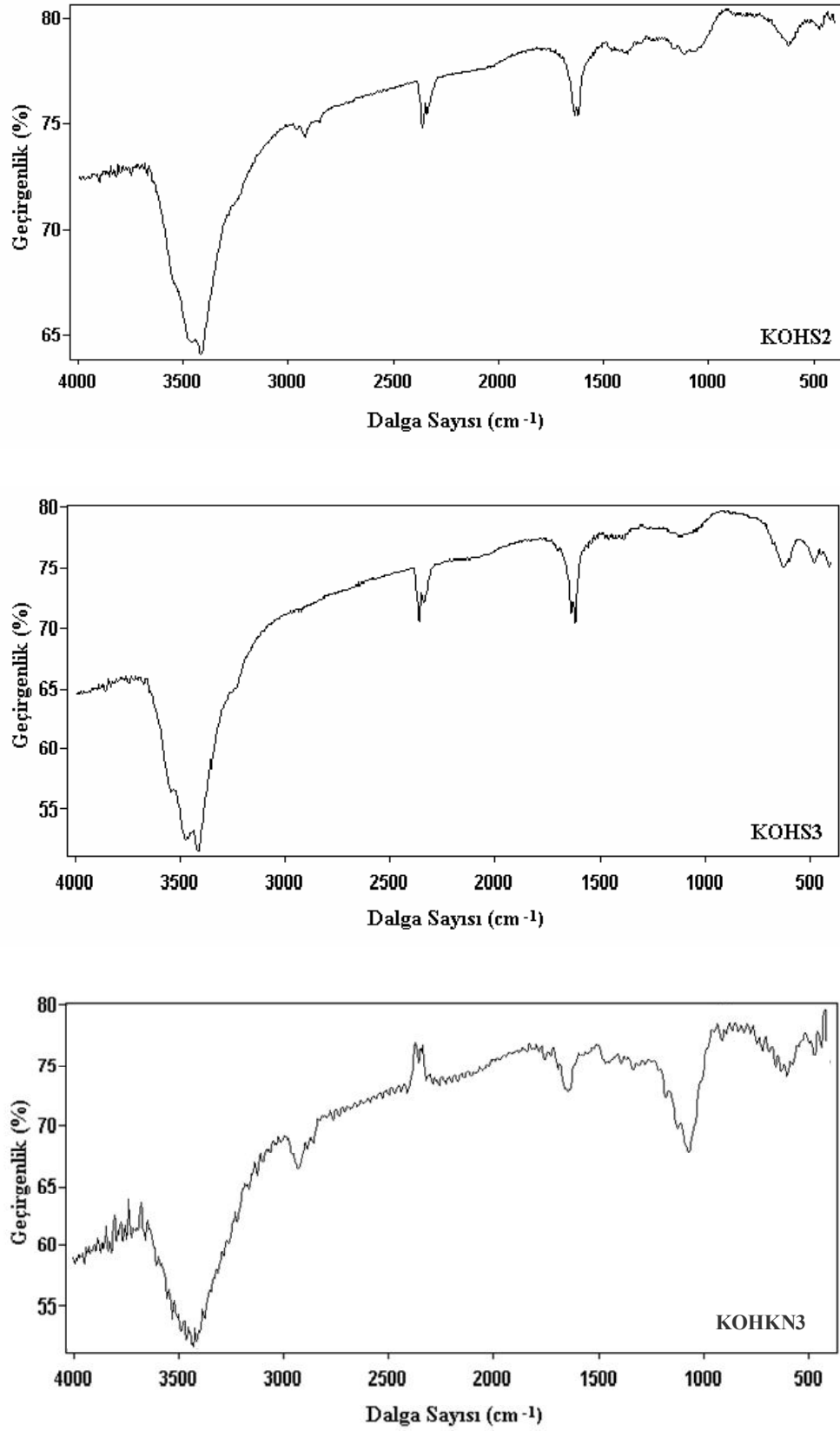


Şekil 8.14 Su buharı aktivasyonu ile üretilmiş aktif karbonlara ait FTIR spektrumları

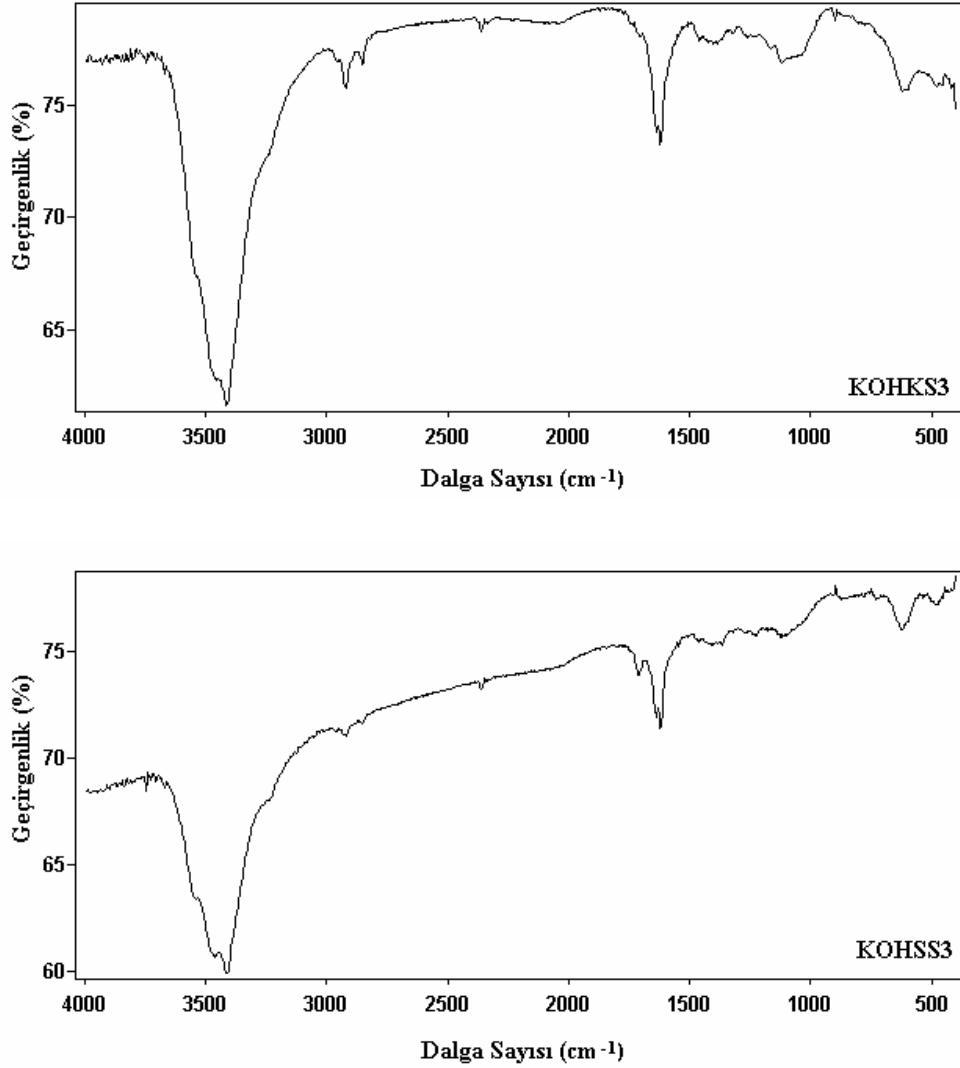
Yaklaşık 2900 cm^{-1} dalga sayısı etrafında görülen küçük pikler C-H gerilimini gösterirken (Gomez-Serrano vd., 1999; Radovic, 2008; Shen vd., 2008), Gomez-Serrano ve arkadaşları (1999) 2925 cm^{-1} 'deki geniş spektrumlu ve çoklu piklerin metil ve metilen gruplarının vibrasyonundan kaynaklanabileceğini göstermiştir. Benzer şekilde Chunlan ve arkadaşları (2005) 2900 cm^{-1} civarındaki piklerin $-\text{CH}_3$, $=\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ gibi alkil gruplarından kaynaklandığını belirtmişlerdir. 2350 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler ise $\text{C}\equiv\text{C}$ gerilimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 8.15 KOH aktivasyonu ile tek kademedeki üretilmiş aktif karbonlara ait FTIR spektrumları



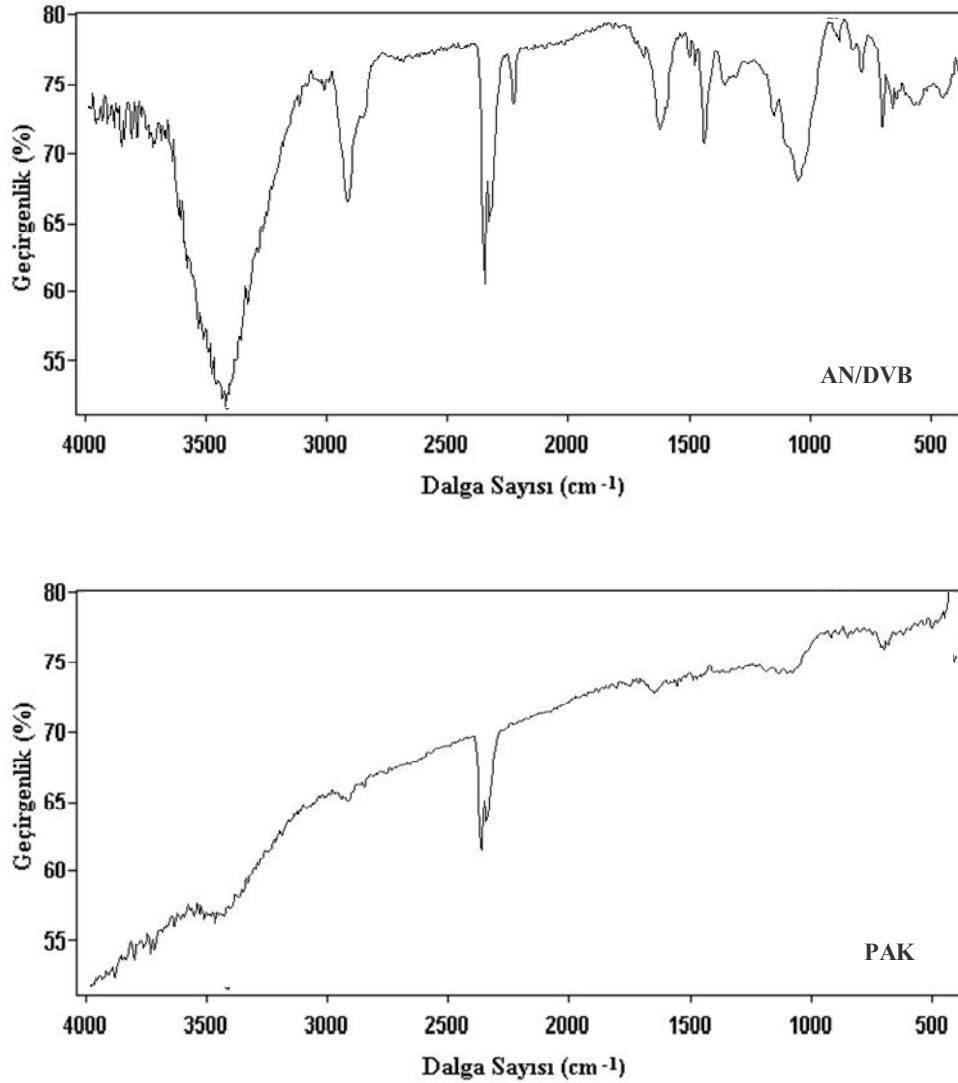
Şekil 8.16 KOH aktivasyonu ile iki kademedeki üretilmiş aktif karbonlara ait FTIR spektrumları



Şekil 8.17 KOH ve su buharı aktivasyonunun birlikte uygulanması ile üretilmiş aktif karbonlara ait FTIR spektrumları

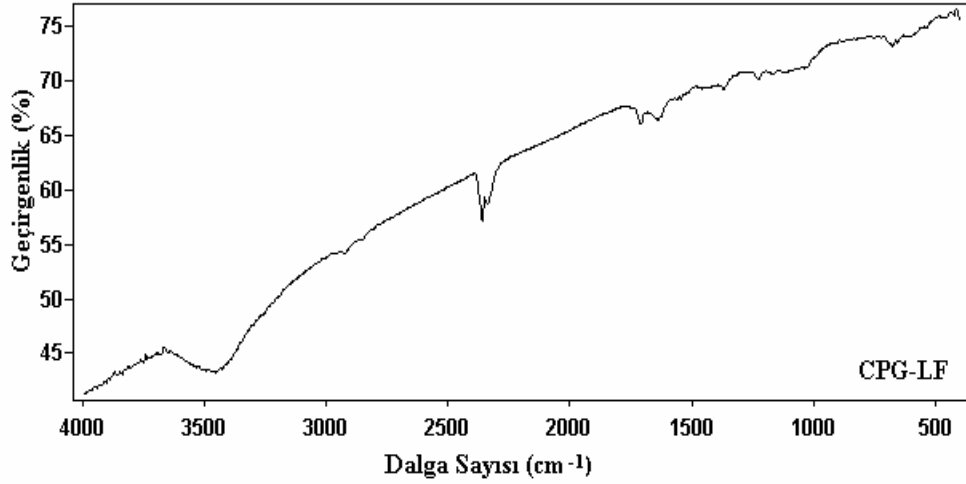
Tüm karbon numunelerinde görülen 1600 cm^{-1} bölgesindeki bant bir çok araştırmacı tarafından daha önce gözlenmiş ancak tam olarak açıklanamamış bir tartışma konusu (Strelko, 1999; Tan vd., 2008) olsa da, bazı araştırmacılar çoğu karbonlu malzemenin aromatik C=C gerilimlerinin bu bölgede absorpsiyon yaptığını bildirmiştir (Figueiredo vd., 1999; Gomez-Serrano vd., 1999; Chunlan vd., 2005; Radovic, 2008; Shen vd., 2008; Tan vd., 2008). Ancak bazı karbon numunelerinde ayırt edilebilen, 1700 cm^{-1} 'deki küçük pik ise C=O gerilimlerinden kaynaklanır (Gomez-Serrano vd., 1999). $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bu piklerin geniş bant vermesinin nedeni C=C pikleriyle C=O piklerinin üst üste gelmesinden kaynaklanmaktadır. Kinonik gruplar ($1550\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$), karboksilik asit ($1665\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$) ve laktonlar ($1675\text{-}1790\text{ cm}^{-1}$) da yine bu bölgede absorbans gösterirler.

1350-1400 cm^{-1} 'de görülen pikler karbonatlar, karboksil karbonatlar ve laktonların belirtisi olabilirken, 1100-1200 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki küçük pikler ise alkoller, eter içindeki C-O ve fenolik gruplardaki C-OH ve O-H gerilmelerini işaret eder (Figueiredo vd., 1999; Radovic, 2008; Shen vd., 2008). Gomez-Serrano ve arkadaşları (1999) C-O-C, Tan ve arkadaşları ise C-O-H gerilmelerinin bu bölgedeki piklerin nedeni olabileceğini bildirmişlerdir.



Şekil 8.18 AN/DVB kopolimeri ve polimer esaslı aktif karbona ait FTIR spektrumları

AN/DVB kopolimerinin FTIR spektrumunda görülen piklerin çoğu karbonizasyon sonucu ortadan kaybolmuş ya da oldukça küçülmüştür (Şekil 8.18). Bu durum yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen karbonizasyonun beklenen sonucudur. 2220 cm^{-1} 'de görülen pik akrilonitril divinil benzenin yapısındaki nitril ($\text{C}\equiv\text{N}$) gruplarını göstermektedir [3]. Aktif karbon üretimi sırasında hava ile oksidasyon sonucu bozunarak pridin gruplarına dönüştüğü için nitril



Şekil 8.19 Ticari aktif karbona ait FTIR spektrumu

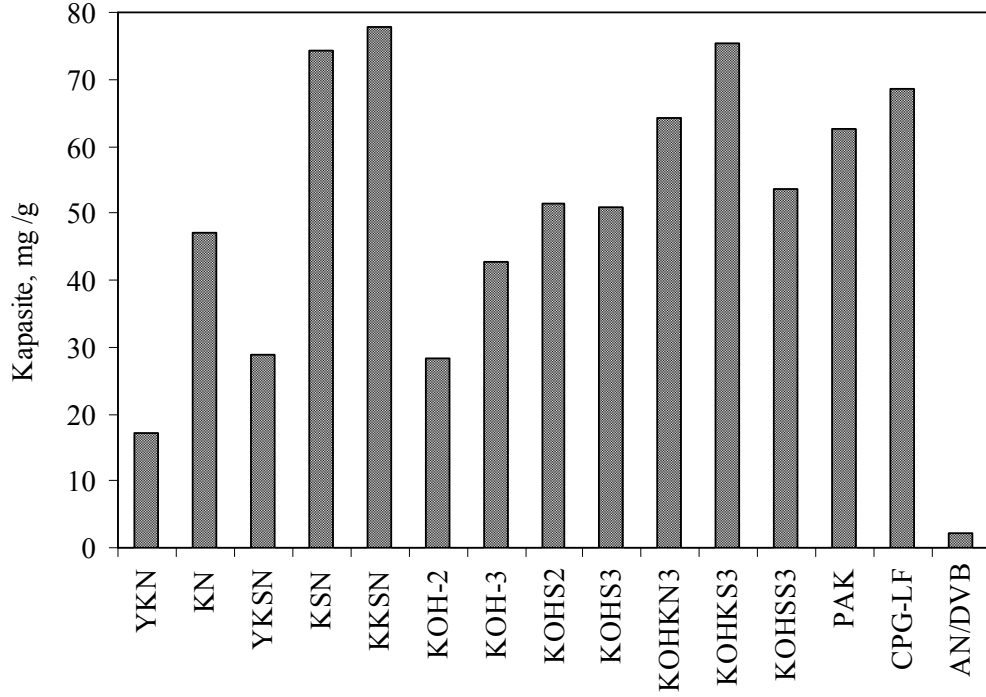
gruplarına ait pik PAK numunesinde görülmemiştir. Yaklaşık 1400 cm^{-1} 'de görülen pikin ise PAK numunesindeki pridin gruplarının $\text{C}=\text{N}$ titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

8.2 Krom (VI) sorpsiyon kapasiteleri

Karbonize numune, aktif karbon numuneleri ve AN/DVB kopolimerinin Cr(VI) tutma kapasiteleri (Şekil 8.20) incelendiğinde, şeftali çekirdeklerine uygulanan ön yıkama işlemlerinin ve su buharı uygulamasının sorpsiyon kapasitelerini arttırdığı görülmüştür. Buna karşılık, KOH aktivasyonu karbon numunelerinin Cr(VI) tutma kapasitesini artırmada pek etkili olmamıştır. KSN numunesine empregnasyon yöntemiyle KOH aktivasyonu uygulanarak elde edilen KOHS2 ve KOHS3 numunelerinde kapasite düşmektedir.

En yüksek yüzey alanına ($835\text{ m}^2/\text{g}$) sahip KOHKN3 numunesi ile yüksek Cr(VI) sorpsiyon kapasitesi beklenirken, KKSND ve nispeten düşük yüzey alanına ($569\text{ m}^2/\text{g}$) sahip KOHKS3 karbon numuneleri için daha yüksek kapasite değerleri elde edilmiştir. Bu değerler sırasıyla KOHKN3 numunesi için 64 mg/g , KKSND ve KOHKS3 için ise sırasıyla 78 mg/g ve 75 mg/g 'dir. KSN numunesi ise 74 mg/g 'lık kapasite ile şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonlar arasında üçüncü sırada en yüksek Cr(VI) sorpsiyon kapasitesi değerine sahiptir.

Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbon numunelerinin bir çoğunun CPG-LF kodlu ticari karbon numunesinden daha iyi veya benzer kapasitelere sahip olduğu görülmektedir. Yüksek sorpsiyon kapasitesinin yanı sıra, gerek üretim kolaylığı gerekse ekonomik olması açısından tek kademede su buharı aktivasyonu ile üretilen KSN numunesi şeftali çekirdeği esaslı diğer aktif karbonlar arasında öne çıkmaktadır.



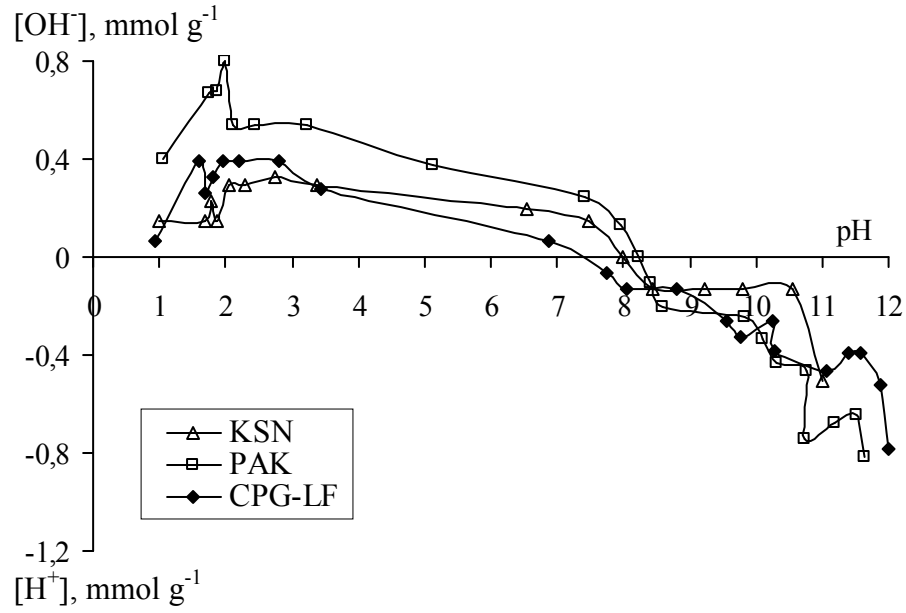
Şekil 8.20 Cr(VI) tutma kapasiteleri

Polimer esaslı aktif karbonun (PAK) Cr(VI) sorpsiyon kapasitesi de (63 mg/g) oldukça yüksek ve ticari karbonla rekabet edebilecek durumdadır.

8.2.1 pH titrasyonu analizleri

Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonlardan su buharıyla tek kademede üretilmiş KSN ve polimer esaslı PAK aktif karbonlarına ait proton bağlama eğrileri CPG-LF kodlu ticari karbonla kıyaslamalı olarak Şekil 8.21’de verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi üretilen iki aktif karbon numunesi de proton bağlama özellikleri açısından ticari olana oldukça benzemektedir. Proton bağlama eğrisinin absisi kestiği noktada karbon taneciklerinin yüzeyi nötr durumdadır ve bu noktadaki pH değeri “sıfır yük noktası” (point of zero charge, PZC) olarak isimlendirilir. Sıfır yük noktasındaki pH değerinin altında yüzey pozitif yüklüdür ve bu değer üzerinde çıkıldıkça adsorban yüzeyi negatif olur.

CPG-LF, KSN ve PAK aktif karbonlarının sıfır yük noktaları sırasıyla 7,4; 8,0 ve 8,2’dir. Dolayısıyla aktif karbonların yüzeyleri bu pH değerlerine kadar protonlanmış yani pozitif yüklüdür ve anyonlara karşı çekiciliği fazladır. Sıfır yük noktasının üzerindeki pH’larda ise yapıdaki asidik yüzey gruplarının iyonlaşması nedeniyle karbon yüzeyi negatif yüklenir ve katyonlara karşı ilgisi artar.



Şekil 8.21 Proton bağlama eğrileri

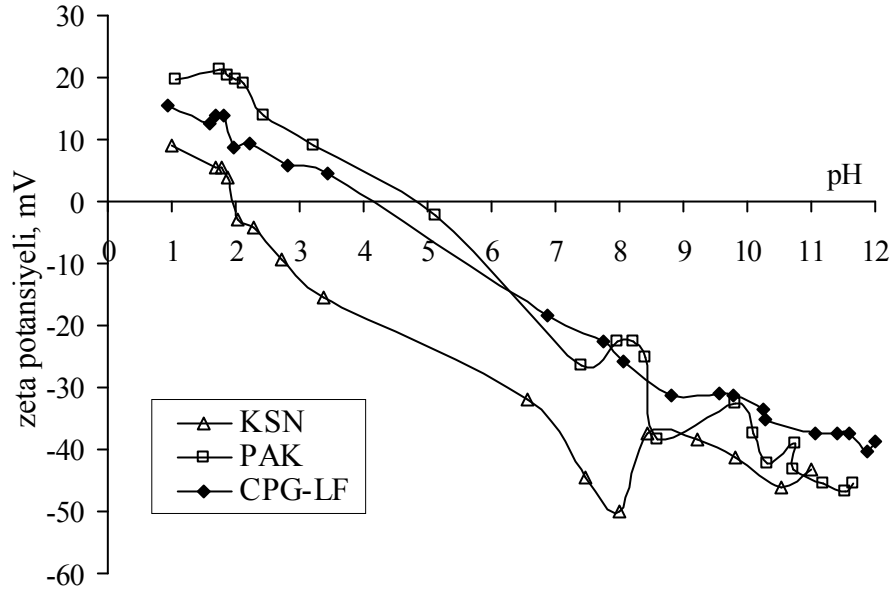
Strelko ve arkadaşları (2002) pH 3-6 aralığında karboksilik gruplarının, bu aralığın üzerindeki pH'larda ise fenolik grupların disosiyasyonunu belirtmişlerdir. Her üç numunede de sıfır yük noktasının pH 7'nin üstünde olması yapıdaki fenolik grupların varlığının bir göstergesi olarak da yorumlanabilir.

8.2.2 Zeta potansiyeli ölçümleri

pH'ya karşı çizilen zeta potansiyeli grafikleri incelendiğinde her üç karbon numunesi içinde artan pH değeriyle zeta potansiyelinin pozitif değerlerden negatif değerlere doğru azaldığı görülmektedir (Şekil 8.22). Zeta potansiyeli eğrilerinin pH eksenini kestiği nokta “izoelektrik nokta” (isoelectric point, IEP) olarak adlandırılır ve bu noktada katı sıvı arasındaki ara yüzeyi yüksüzdür. İzoelektrik noktadan büyük pH değerlerinde ara yüzey negatif yüklü, tersi durumunda ise yüzey pozitif yüklüdür.

Çoğu aktif karbon tanecikleri destile su içinde elektriksel akım uygulandığında pozitif kutba doğru göç ederler ki bu durum net negatif yük taşıdıklarını gösterir. Göç etme hızı ve yük şiddeti karbonun hazırlanma yöntemine bağlıdır. Tüm araştırmacılarca doğrulanmamış olsa da 1223 K'in üstünde hidrojen veya karbondioksit varlığında aktive edilerek hazırlanmış karbonlar destile su içinde pozitif yük gösterirler (Hassler, 1974). Yüksek sıcaklıkta (1073 K) üretilmiş aktif karbon numunelerinin de benzer şekilde destile su içinde pozitif zeta potansiyeli göstermesi ya da izoelektrik noktanın nötr pH civarında olması beklenmiştir.

Ancak elde edilen izoelektrik nokta değerleri CPG-LF, KSN ve PAK için sırasıyla 4,1; 2,0 ve 4,9 olmuştur.



Şekil 8.22 Zeta potansiyellerinin pH ile değişimi

İzoelektrik nokta karbon parçacıklarının dış yüzey yükünün nötr olduğu pH değerini gösterirken, sıfır yük noktası karbonun iç ve dış toplam yükünün nötr olduğu pH değerini ifade eder. Bu iki pH değeri arasındaki fark yüzey yük dağılımının ölçümünü verir, bu fark ne kadar büyükse dış yüzey iç yüzeyden daha fazla negatif yük içerir. Farkın az olduğu durumda ise yük dağılımı homojendir (Strelko, 2002). Aktif karbon numunelerinin sıfır yük noktası ve izoelektrik nokta değerleri arasındaki büyük fark karbon numunelerinin yüzey yük dağılımının homojen olmadığını göstermektedir. Numuneler havasız ortamda saklanmadığı için bulunduğu ortamdaki oksijenle oksidasyona maruz kalmaktadırlar. Bu oksidasyondan karbon numunelerinin dış yüzeyi çok daha fazla etkileneceğinden dolayı, dış yüzeyde asidik yapıda fonksiyonel gruplar oluşabilir. Aktif karbon numunelerindeki homojen olmayan yük dağılımı bu şekilde açıklanabilir.

8.2.3 Elementel analiz ve Kjeldahl azotu tayini

Elementel analiz sonuçları ve Kjeldahl azotu değerleri Çizelge 8.3'te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde en yüksek karbon ve en düşük oksijen içeriğine sahip aktif karbonun KSN olduğu görülmektedir. Çok büyük oranda oksijen içeren şeftali çekirdeği yüksek sıcaklıkta uygulanan su buharı aktivasyonu sonucu oksijeninin büyük kısmını kaybetmiştir.

Çizelge 8.3 Kjeldahl azotu ve elementel analiz sonuçları

Numune	Kjeldahl N, mmol/g	Kjeldahl %N	%N	%C	%H	%O
Şeftali çekirdeği	0,40	0,57	0,22	50,04	6,13	43,65
KSN	0,11	0,15	0,22	93,18	0,94	5,67
AN/DVB	7,12	9,97	11,36	79,76	6,86	2,02
PAK	3,35	4,69	4,49	82,29	1,38	11,85
CPG-LF	0,42	0,50	0,86	91,37	0,73	7,04

AN/DVB kopolimeri ve polimer esaslı aktif karbon dışındaki numunelerde azot elementi eser miktardayken, AN/DVB kopolimeri yapıdaki nitril gruplarından dolayı en fazla azota sahip numunedir. Başlangıç maddesiyle (AN/DVB) kıyaslandığında PAK numunesinde azot miktarı azalmıştır. Bu durum azotun bir kısmının yüksek sıcaklıkta azot oksitler şeklinde yapıdan uzaklaşmasıyla açıklanmaktadır. Oksijen miktarındaki ciddi artış ise uygulanan hava oksidasyonundan kaynaklanmaktadır. En fazla oksijen içeren aktif karbonun PAK olması Boehm titrasyonu sonuçlarını da (Çizelge 8.2) desteklemektedir.

8.2.4 Su buharı adsorpsiyon kapasiteleri

Şeftali çekirdeği ve polimer esaslı aktif karbonların su buharı adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 8.4'te verilmiştir.

Çizelge 8.4 Aktif karbonların su buharı adsorpsiyon kapasiteleri

	KSN	PAK
Kısmi buhar basıncı, mmHg	Kapasite, mg/g	
7,0972	157	145
19,1464	233	177

Çizelge incelendiğinde KSN numunesinin su buharı adsorpsiyon kapasitesinin daha fazla olduğu ve artan kısmi buhar basıncıyla her iki aktif karbonun da kapasitesinin arttığı görülmektedir. Diğer bir deyişle polimer esaslı aktif karbon yüzeyinin şeftali çekirdeği esaslı olana kıyasla daha hidrofob olduğu söylenebilir.

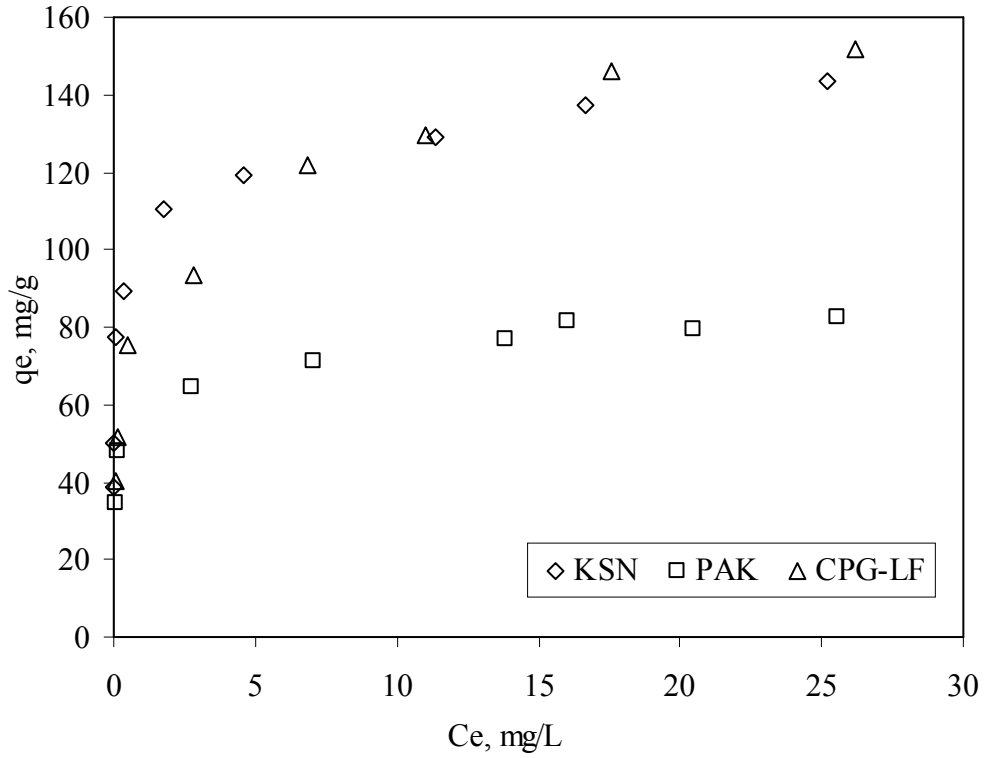
9. KROM (VI) SORPSİYON ÇALIŞMALARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

9.1 Kesikli Yöntemle Sorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi

Şeftali çekirdeğinden su buharı aktivasyonu ile üretilen aktif karbon (KSN) ve polimer esaslı aktif karbon (PAK) numuneleriyle yapılan Cr(VI) sorpsiyonu pH, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve farklı anyonların etkisi açısından incelenmiştir. Deney sonuçları ticari aktif karbon (CPG-LF) numunesiyle karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

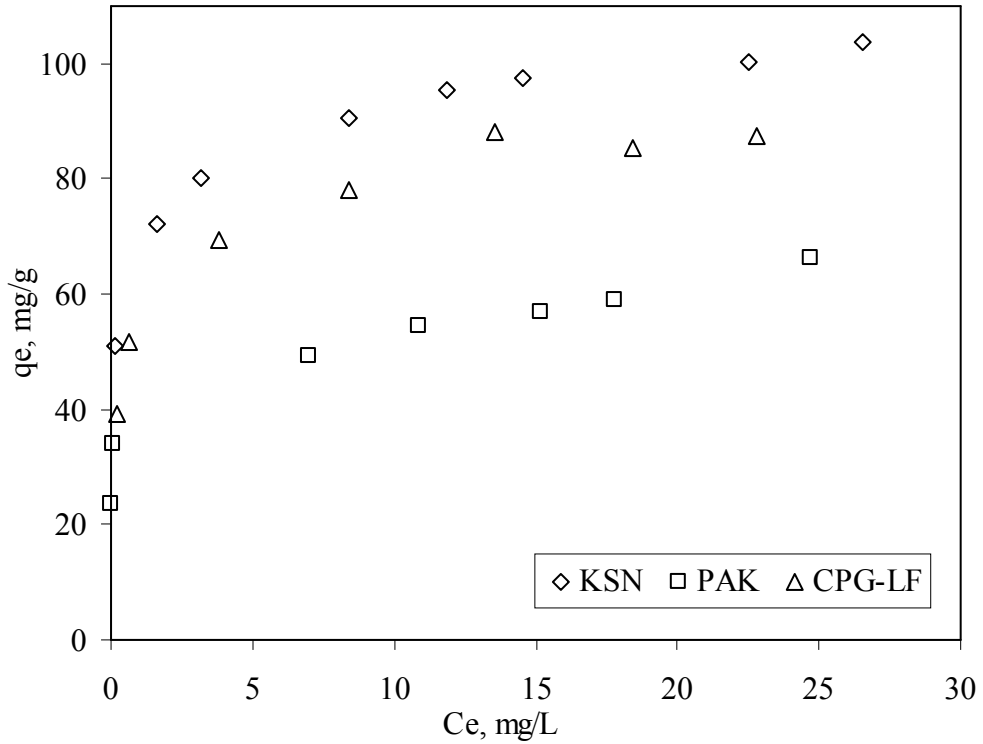
9.1.1 pH etkisi

KSN, PAK ve CPG-LF ile 30 ppm başlangıç konsantrasyonunda ve farklı pH'larda yürütülen sorpsiyon deneylerine ait adsorpsiyon izotermi Şekil 9.1-9.4'te verilmiştir.



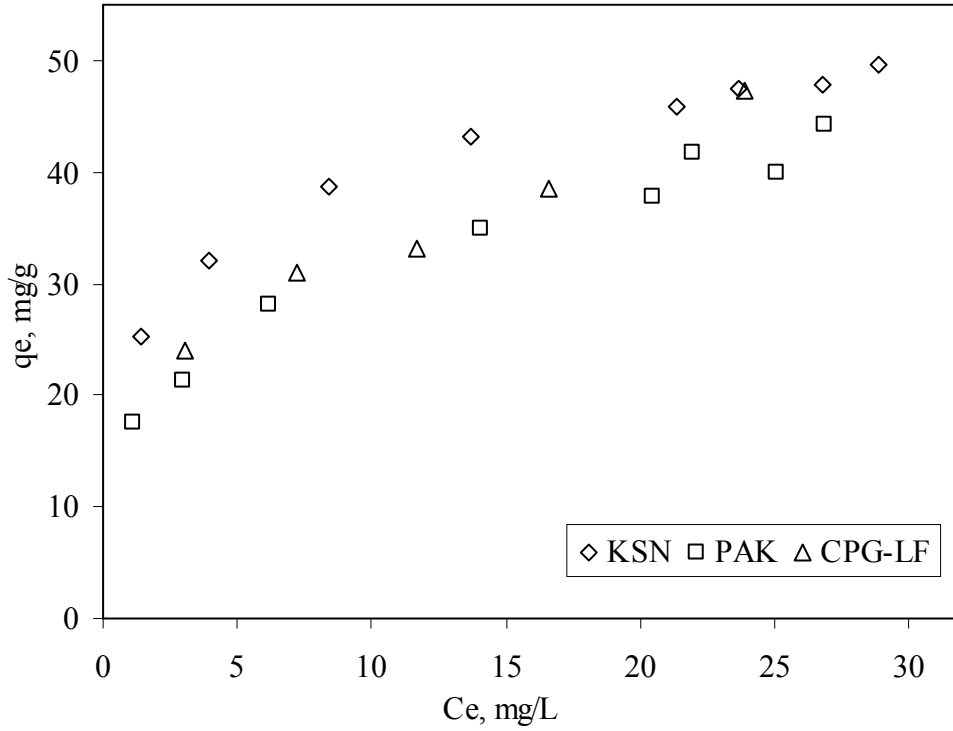
Şekil 9.1 pH 2'deki Cr(VI) adsorpsiyon izotermi

Şekil 9.1'den görüldüğü gibi KSN, PAK ve CPG-LF numunelerinin pH 2'deki en yüksek Cr(VI) tutma kapasiteleri sırasıyla 130, 80 ve 140 mg/g'dir. Şeftali çekirdeğinden su buharı aktivasyonu ile üretilen KSN numunesinin sorpsiyon kapasitesi ticari aktif karbonun (CPG-LF) kapasitesine çok yakındır. Ancak AN/DVB kopolimerinden üretilen PAK numunesinin sorpsiyon kapasitesi diğerlerine kıyasla oldukça düşüktür.



Şekil 9.2 pH 4'teki Cr(VI) adsorpsiyon izotermi

KSN, PAK ve CPG-LF numunelerinin pH 4'teki en yüksek Cr(VI) tutma kapasiteleri sırasıyla 100, 60 ve 87 mg/g'dır (Şekil 9.2). Şekil 9.1 ve Şekil 9.2 beraber incelendiğinde artan pH'yla beraber tüm aktif karbon numunelerinin sorpsiyon kapasitelerinde bir azalma olduğu görülmektedir. Literatürde de çeşitli aktif karbon ve tarımsal atıklarla yapılmış Cr(VI) sorpsiyon çalışmalarında da benzer şekilde artan pH değeriyle giderim kapasitesinin azaldığı bildirilmektedir (Selomulya vd., 1999; Hu vd., 2003; Garg vd., 2004; Ko vd., 2004; Mohanty vd., 2005; Mohan ve Pittman, 2006). Khezami ve Capart (2005) KOH aktivasyonu ile ürettikleri odun esaslı aktif karbon ve Acticarbhone CXV kodlu ticari aktif karbon numuneleriyle yaptıkları Cr(VI) giderim çalışmasında pH'daki artışla giderim yüzdesinin azaldığını ve en fazla sorpsiyonun pH 3 değerinde gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Kobyay (2004) fındık kabuğu esaslı aktif karbonla yaptığı kesikli sorpsiyon çalışmasında en uygun Cr(VI) giderim pH'sının 1 olduğunu bildirmiştir. Mungasavalli ve arkadaşları (2007), *Aspergillus Niger*'le Cr(VI) biyosorpsiyonunda en uygun pH değerini 3 olarak bildirmişlerdir. Agarwal ve arkadaşlarının (2006) *Tamarindus Indica* tohumlarıyla yaptıkları çalışmada, artan pH ile krom tutma kapasitesinin düştüğü ve en yüksek kapasitenin pH 2'de elde edildiği bildirilmiştir.



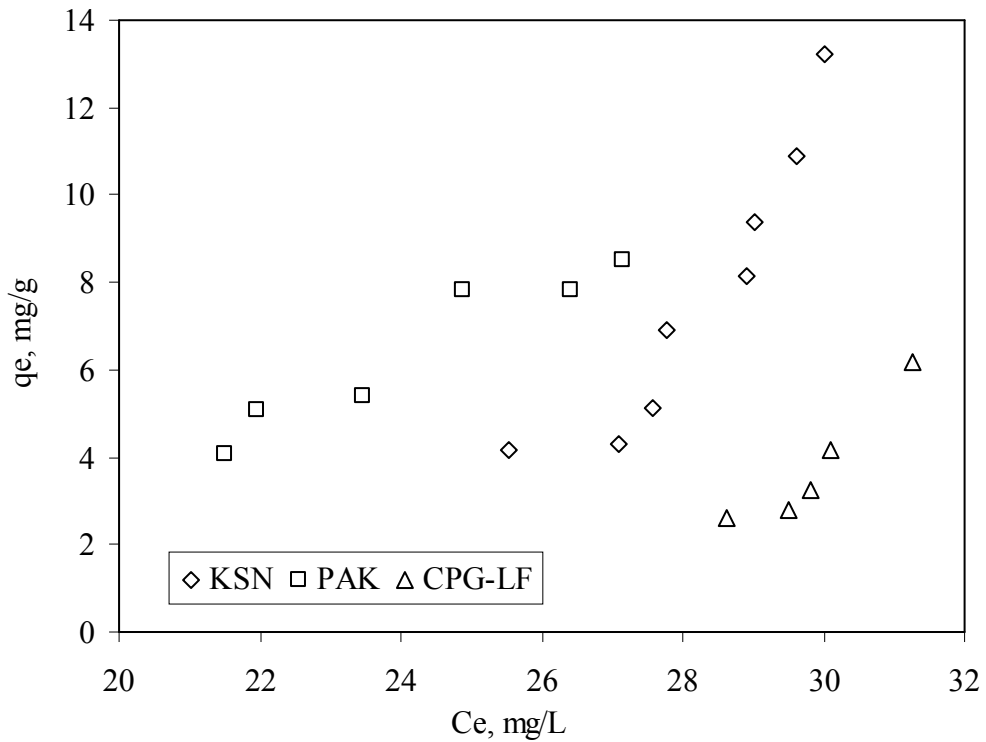
Şekil 9.3 pH 6'daki Cr(VI) adsorpsiyon izotermi

Şekil 9.3'ten görüldüğü gibi KSN, PAK ve CPG-LF numunelerinin pH 6'daki krom tutma kapasiteleri sırasıyla 48, 42 ve 46 mg/g'dir. Üretilen her iki aktif karbon numunesi de (KSN ve PAK) pH 6'da ticari aktif karbonla (CPG-LF) benzer Cr(VI) sorpsiyon kapasitesine sahiptir.

Şekil 9.1, 9.2 ve 9.3 beraber incelendiğinde artan pH ile CPG-LF ve KSN numunelerinde önemli miktarda kapasite düşüşü gözlenirken, PAK numunesinde bu düşüş daha azdır. pH'nın 2'den 6'ya çıkarılmasıyla meydana gelen kapasite düşüşü CPG-LF, KSN ve PAK karbonları için sırasıyla yaklaşık %66, %64, %48'dir. Cr(VI)'nın karbon yüzeyine tutunmasında, sadece hidrojen kromat ile protonlanmış yüzey grupları arasındaki etkileşim etkili olsaydı, elektrostatik çekim teorisine göre, tüm karbon numuneleri için artan pH'yla beraber benzer kapasite düşüşleri gözlenmesi gerekirdi. Ancak PAK numunesindeki kapasite düşüşü diğerlerine kıyasla oldukça azdır. Dolayısıyla, Cr(VI)'nın PAK üzerine sorpsiyonunda elektrostatik çekimden daha güçlü bir etkileşimin olabileceği düşünülebilir. Bu duruma, farklı aktif karbonların değişik pH'larda iyonlaşan farklı fonksiyonel gruplara sahip olması da neden olabilir.

Şekil 9.4 incelendiğinde KSN, PAK ve CPG-LF numunelerinin pH 8'teki Cr(VI) tutma

kapasitelerinin oldukça az olduğu görülmektedir. Numunelere ait proton bağlama eğrilerinden pH 8'den sonra karbon yüzeyindeki grupların iyonlaştığı bilinmektedir (Şekil 8.21). Dolayısıyla negatif yüklü yüzey grupları ile aynı yüke sahip kromat iyonları elektrostatik olarak birbirlerini iterler. Bunun yanı sıra, yüksek pH'da kromat anyonlarıyla rekabet edebilecek OH^- iyonu konsantrasyonunun fazla olması da Cr(VI) kapasitesinde düşüşe neden olur. Ayrıca pH 8'de Cr(VI)'nın eksi iki yüklü kromat anyonu (CrO_4^{2-}) formunda çözeltide bulunması sorpsiyon kapasitesinin düşmesinin bir başka nedeni olabilir; hidrojen kromatın yüzeye tutunması için bir tek aktif merkez yeterliyken, eksi iki yüklü kromat anyonu için iki aktif merkezin gerekli olduğu düşünülmektedir.

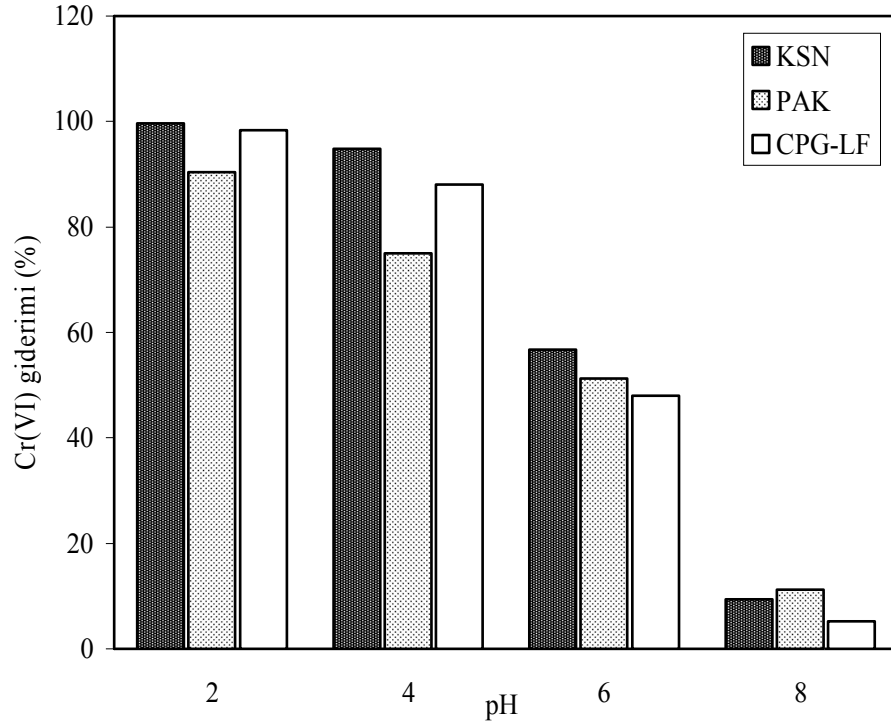


Şekil 9.4 pH 8'deki Cr(VI) adsorpsiyon izotermi

KSN, PAK ve CPG-LF numuneleri için 30 ppm Cr(VI) konsantrasyonu ve 20 mg adsorban miktarı ile elde edilen giderim yüzdeleri grafiği Şekil 9.5'te verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi 20 mg KSN ve 20 mg CPG-LF numuneleri ile pH 2'de Cr(VI)'nın neredeyse tamamı giderilirken, aynı miktar PAK ile Cr(VI)'nın ancak %90'ı giderilebilmiştir.

Çalışılan tüm aktif karbon numunelerinin Cr(VI) tutma kapasiteleri artan pH değerleriyle düşmektedir (Şekil 9.1-9.4). İncelenen çalışma koşullarında her üç aktif karbon numunesi (KSN, PAK ve CPG-LF) için de, en iyi sorpsiyon kapasitesi pH 2'de elde edilmiştir ve

pH'nın artmasıyla sorpsiyon verimi azalmaktadır.



Şekil 9.5 Cr(VI) giderim yüzdeleri

Çözelti pH'sı aktif karbonun yüzey özelliklerini ve adsorbatın çözeltideki iyonik formunu etkiler (Zhao vd., 2005). Hidratasyonla birlikte aktif karbon yüzeyindeki hidroksil grupları Brönsted asidi gibi davranır ve pH'nın artmasıyla;

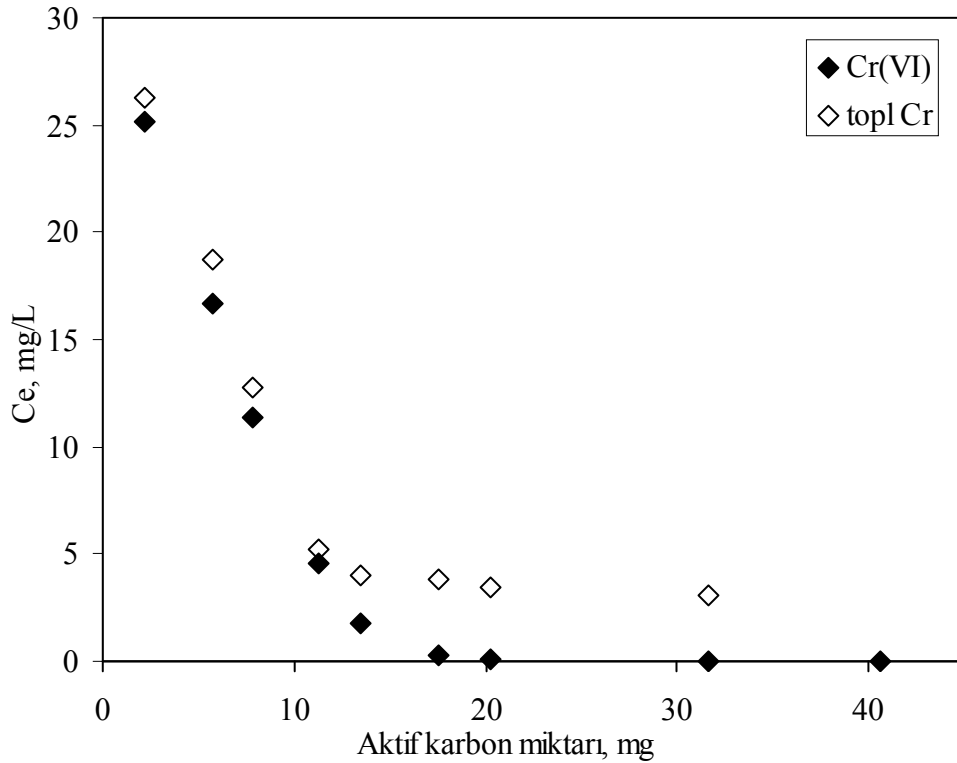


yüzey reaksiyonları gerçekleşir. AC-OH_2^+ , AC-(OH)^0 ve AC-O^- sırasıyla protonlanmış, nötral ve iyonize olmuş yüzey hidroksil gruplarını gösterir (Park ve Jang, 2002).

Cr(VI) suda, hidrojen kromat (HCrO_4^-), kromat (CrO_4^{2-}) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) iyonları şeklinde bulunur (Şekil 4.1). Çalışılan konsantrasyon aralığında ve pH 2, 4, 6 değerlerinde hakim tür HCrO_4^- anyonu iken, pH 8'de CrO_4^{2-} anyonudur. Düşük pH değerlerinde, protonlanmış yüzey gruplarının negatif yüklü HCrO_4^- iyonlarına ilgisi fazladır. pH'nın artmasıyla ortamdaki hidroksil iyonlarında artış meydana gelir ve artan OH^- iyonları negatif yüklü HCrO_4^- iyonlarıyla rekabet ederek kromun karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplara tutunmasını engeller.

9.1.1.1 pH'ın Krom (VI)'nın indirgenmesine etkisi

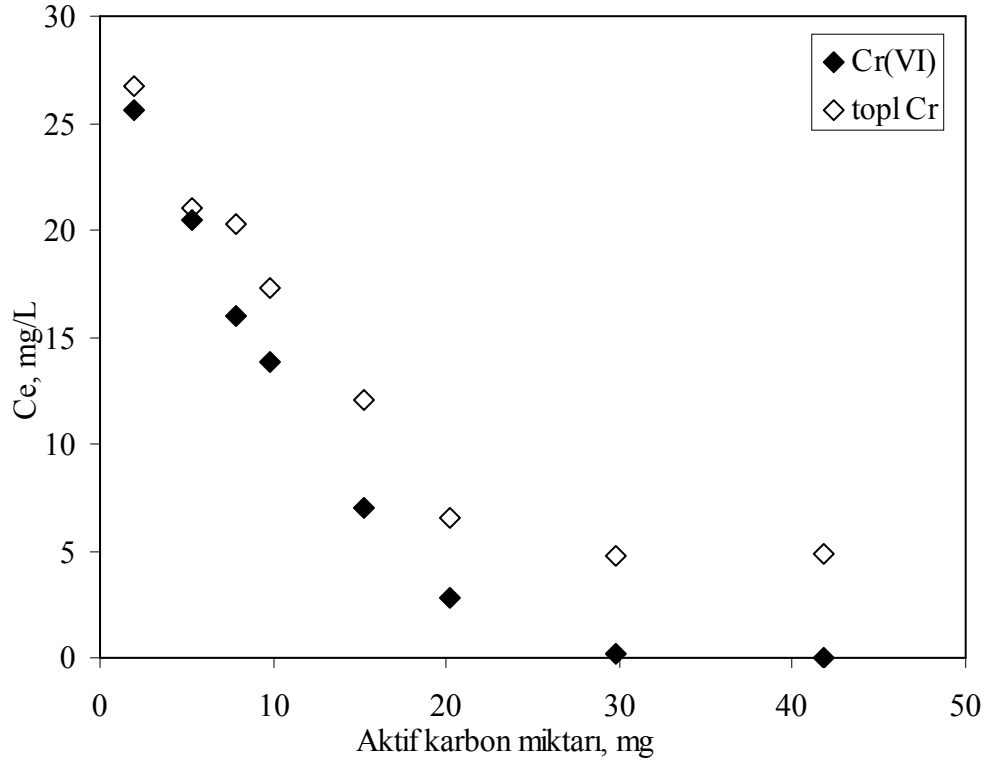
Hidrojen kromat iyonları organik maddelerin varlığında Denklem 7.20 ve 7.21'de verilen reaksiyonlarla Cr(III)'e indirgenebilir. Cr(VI)'nın Cr(III)'e dönüşüp dönüşmediği dengedeki toplam krom ve Cr(VI) konsantrasyonları arasındaki farktan saptanmıştır. Farklı pH'larda yürütülen sorpsiyon deneylerinde, sorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu pH 2 dışındaki diğer pH'larda çözeltide Cr(III)'e rastlanmamıştır. KSN ve PAK aktif karbonları ile pH 2'de yürütülen sorpsiyon deneyleri sonucu Cr(VI) ve toplam krom denge konsantrasyonları sırasıyla Şekil 9.6 ve 9.7'de verilmiştir.



Şekil 9.6 KSN numunesi ile sorpsiyon sonucu dengedeki toplam krom ve Cr(VI) konsantrasyonları

pH 2'de çalışıldığında, her iki aktif karbondaki da çözeltideki Cr(VI) tamamen giderilmiş görünse de Cr(VI) ile toplam krom konsantrasyonları arasında bir fark vardır. Bu fark, bir kısım indirgenmiş hidrojen kromatın Cr(III) formunda adsorplanmamış olarak çözeltide bulunduğunu göstermektedir (Şekil 9.6 ve 9.7). Toplam krom konsantrasyonu ile Cr(VI) konsantrasyonu arasındaki fark düşük aktif karbon miktarlarında çok az iken artan adsorban miktarıyla artmaktadır. Ayrıca PAK numunesi ile çalışıldığında, KSN'ye göre çözeltide daha fazla miktarda Cr(III) tespit edilmiştir. Bu durum iki şekilde açıklanabilir; i) PAK numunesi

KSN'ye kıyasla daha fazla hidrojen kromatı Cr(III)'e indirgeme özelliğine sahiptir veya ii) KSN numunesi Cr(III) iyonlarını adsorplamada PAK numunesine kıyasla daha iyidir.



Şekil 9.7 PAK numunesi ile sorpsiyon sonucu dengedeki toplam krom ve Cr(VI) konsantrasyonları

İncelenen diğer pH değerlerinde (pH 4, 6 ve 8) toplam krom ve Cr(VI) denge konsantrasyonları arasında belirgin bir fark göze çarpmamıştır. Bu durum ortamdaki proton konsantrasyonunun indirgenme reaksiyonu için yetersiz olması dolayısıyla Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmediği şeklinde açıklanmıştır. Ancak, indirgenme reaksiyonunun gerçekleşmiş olabileceği ve sonrasında rekabet edecek proton miktarının az olması nedeniyle Cr(III)'ün aktif karbon tarafından kolayca adsorplanmış olabileceği de unutulmamalıdır. Nitekim, Tsuruhara ve arkadaşlarına göre (2007) doğal sularda, nötr pH'larda dahi çok yavaş da olsa Cr(VI) Cr(III)'e indirgenebilir.

9.1.2 Konsantrasyonun etkisi

Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbon (KSN) ile farklı başlangıç konsantrasyonlarında yapılan sorpsiyon deneyleri sonucu %95 giderim için elde edilen Cr(VI) sorpsiyon kapasiteleri Çizelge 9.1'de verilmiştir.

Çizelge 9.1 Farklı konsantrasyon ve pH'larda Cr(VI) sorpsiyon kapasiteleri

Cr(VI) Sorpsiyon Kapasitesi (mg/g)			pH
5ppm	30ppm	60ppm	
62,9	89,1	111,7	2
42,6	72,2	86,7	4
19,9*	25,3	35,0	6

(*) % 90 verim

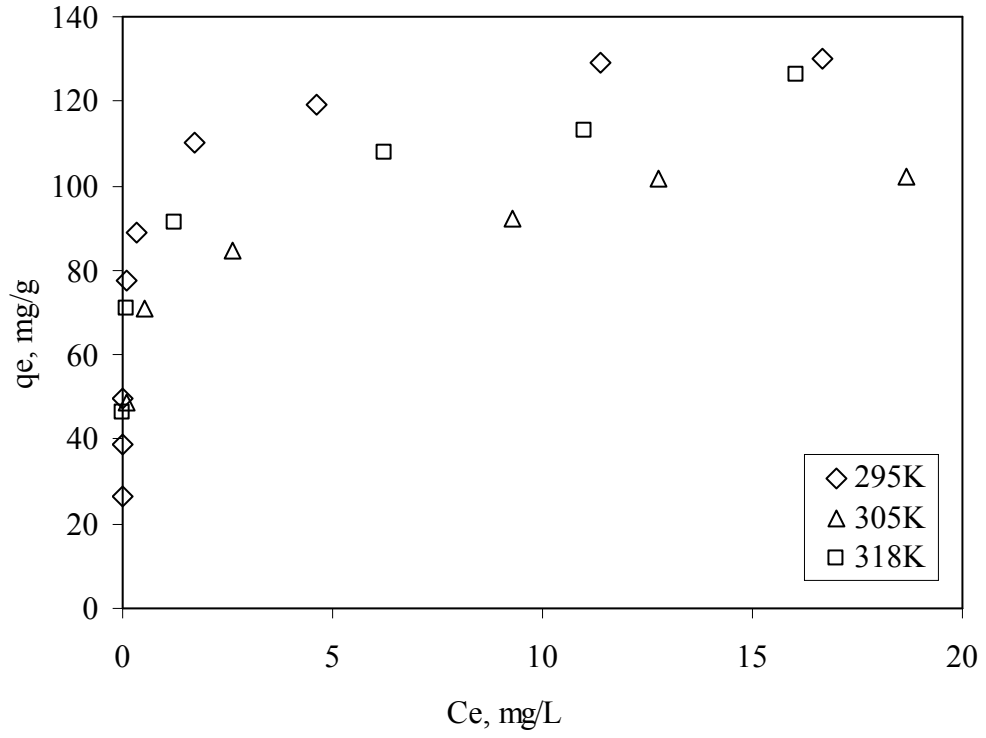
Çizelge incelendiğinde %95 Cr(VI) giderimi için sorpsiyon kapasitelerinin artan başlangıç konsantrasyonu ile artmakta olduğu görülmektedir. Çözeltide krom konsantrasyonunun yüksek olması Cr(VI) iyonlarının aktif karbonun yüzeyine difüzyonunu kolaylaştırmaktadır. Yüksek başlangıç konsantrasyonu sulu fazla katı faz arasındaki kütle transfer direncinin üstesinden gelmek için bir itici kuvvet oluşturur (Malkoc ve Nuhoglu, 2007).

9.1.3 Sıcaklığın etkisi

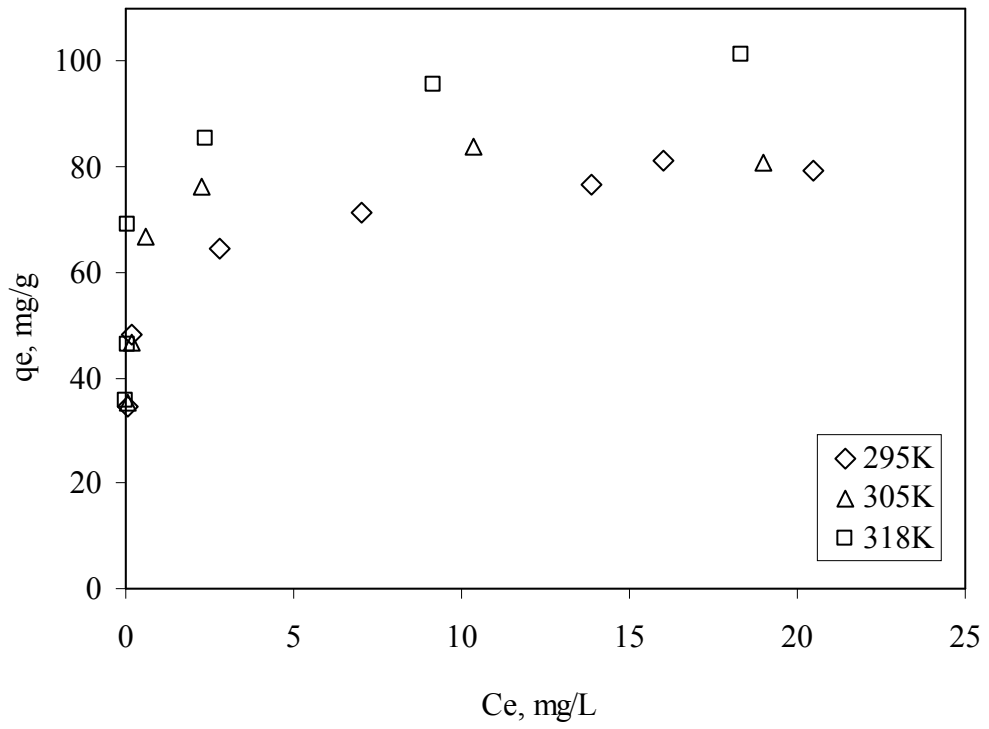
KSN ve PAK aktif karbon numuneleri ile 295, 305 ve 318 K sıcaklıklarında yürütülen Cr(VI) sorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen deneysel adsorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 9.8 ve 9.9'da verilmiştir. Sorpsiyon deneyleri pH 2'de ve 30 ppm başlangıç konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. PAK numunesinin Cr(VI) tutma kapasitesinin sıcaklıkla artmasına rağmen, KSN'nin kapasitesinde artan sıcaklıkla önce bir düşüş, daha sonra artış meydana gelmiştir.

İyon değişimi ve fiziksel adsorpsiyon reaksiyonları ekzotermik olduğundan, bu iki durumun hakim olduğu sorpsiyonda artan sıcaklıkla kapasitenin düşmesi beklenir. Buna karşılık, Cr(VI)'nın indirgenme verimi sıcaklıkla artar ve ayrıca artan sıcaklık hidrojen kromat iyonlarının hidratasyonunu azaltarak hidrofobik karbon yüzeyine ulaşmasını kolaylaştırır.

PAK ile Cr(VI) sorpsiyonunda artan sıcaklıkla kapasitenin artması durumu sorpsiyon mekanizmasında indirgenme reaksiyonu ve/veya hidrofobik etkinin hakim olduğu şeklinde açıklanabilir. Bununla birlikte, hidrojen kromat veya Cr(III) iyonlarıyla karbon yüzeyindeki gruplar arasındaki olası kompleks oluşum reaksiyonları da dikkate alınmalıdır. Kompleks oluşum reaksiyonları yüksek sıcaklıklarda daha baskındır.



Şekil 9.8 KSN numunesi ile Cr(VI) sorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi

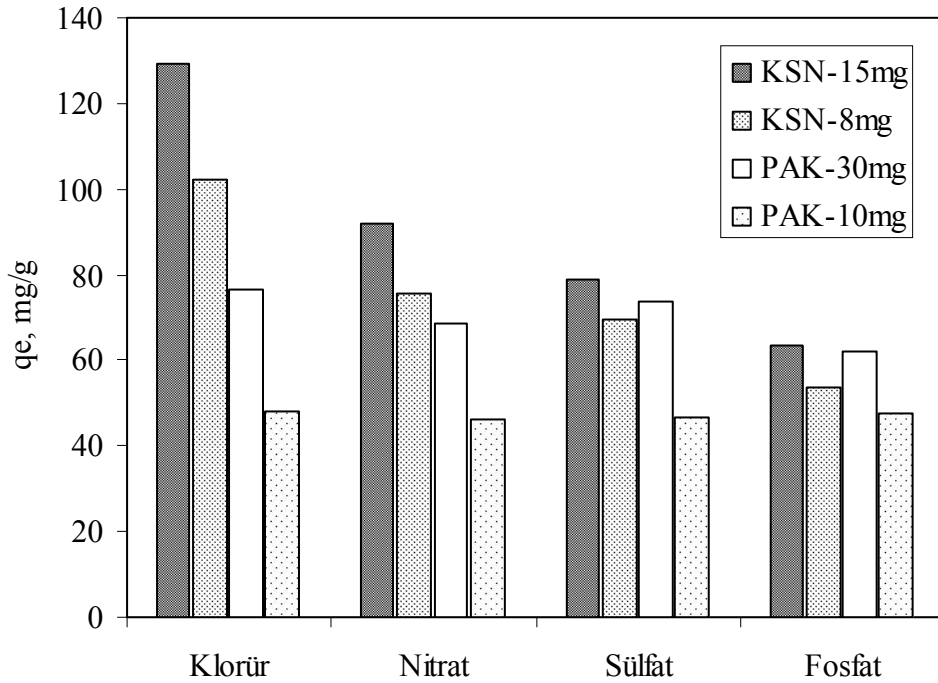


Şekil 9.9 PAK numunesi ile Cr(VI) sorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi

KSN ile Cr(VI) sorpsiyonunda 305 K'e kadar iyon değişimi ve/veya fiziksel adsorpsiyon prosesinin etkili olduğu, daha yüksek sıcaklıklarda ise indirgenme reaksiyonu ve/veya hidrofobik etkinin daha baskın olduğu söylenbilir. Benzer şekilde, hidrojen kromat veya Cr(III) iyonlarıyla karbon yüzeyindeki gruplar arasındaki olası kompleks oluşum reaksiyonları da dikkate alınmalıdır.

9.1.4 Farklı anyonların etkisi

Farklı anyonlar varlığında yapılan sorpsiyon çalışmaları sonucu elde edilen Cr(VI) sorpsiyon kapasiteleri şekil 9.10'da verilmiştir.



şekil 9.10 Farklı anyonların Cr(VI) sorpsiyonuna etkisi

şeftali çekirdeği esaslı aktif karbon (KSN) kullanıldığında sorpsiyon kapasitesinde oldukça ciddi değişimler gözlenirken, polimer esaslı karbon (PAK) kullanıldığında kapasitedeki düşüş o kadar etkili olmamıştır. Bu durum, KSN ile Cr(VI) sorpsiyon mekanizmasında iyon değişimi ve elektrostatik çekim prosesinin büyük rol oynadığı şeklinde yorumlanmıştır. Buna karşılık PAK kullanıldığında iyon değişimi ve elektrostatik çekim dışında karbon yüzeyi ve hidrojen kromat iyonları arasında çok daha spesifik bir etkileşimin baskın olduğu söylenbilir.

KSN numunesi ile 15 mg madde miktarıyla çalışıldığında maksimum kapasite

129 mg/g ile klorür iyonları varlığında, minimum kapasite ise 63 mg/g ile fosfat iyonları varlığında gerçekleşmiştir. Fosfat iyonlarının varlığı KSN numunesinin Cr(VI) sorpsiyon kapasitesinde %50'yi aşan oranlarda düşüşe neden olmuştur. PAK numunesinin Cr(VI) sorpsiyon kapasitesi çok fazla değişmemekle birlikte en düşük kapasite 62 mg/g ile fosfat tamponu kullanıldığında, en yüksek kapasite ise 77 mg/g ile yine klorür iyonları varlığında elde edilmiştir. Fosfat iyonlarının varlığı PAK'nın Cr(VI) sorpsiyon kapasitesinde yaklaşık %20'lik bir azalmaya neden olmuştur.

KSN numunesinin Cr(VI) sorpsiyon kapasitesi Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} sırasıyla azalmaktadır. Farklı iyonlar farklı moleküler yapı ve farklı yük yoğunluklarına sahiptir. Cl^- ve HCrO_4^- iyonları aynı sayıda negatif yüke sahip olsalar da moleküler yapıları ve dolayısıyla yük yoğunlukları farklıdır. Çok atomlu tetrahedral yapıdaki HCrO_4^- molekülleri tek atomlu küresel yapıdaki Cl^- moleküllerine kıyasla daha büyüktürler. Dolayısıyla Cl^- iyonları HCrO_4^- kıyasla daha fazla miktarda su molekülleri tarafından çevrelenmiş, daha fazla hidrate olmuştur. Daha küçük bir molekül olan klorür iyonlarının yük yoğunluğu daha büyük olsa da, klorüre göre daha az hidrate olmuş hidrojen kromat iyonları hidrofobik karbon yüzeyi için daha çekicidir. Aynı sayıda negatif yüke sahip olsalar da, daha büyük bir molekül olan NO_3^- iyonları Cl^- iyonlarına kıyasla daha az hidratedir. Dolayısıyla hidrojen kromat iyonlarıyla daha güçlü rekabet edebilmiş ve sorpsiyon kapasitesini düşürmüştür. Çok atomlu tetrahedral yapıdaki SO_4^{2-} ve/veya HSO_4^{2-} iyonları ile HCrO_4^- iyonları benzer molekül boyutlarına sahip olsalar da karbon yüzeyindeki protonlanmış pozitif yüklü gruplar yük yoğunluğu daha büyük olan sülfat iyonlarını tercih ederler. Çok atomlu tetrahedral yapıda olan PO_4^{3-} iyonları ile HCrO_4^- iyonları benzer molekül boyutları dolayısıyla benzer hidratasyon derecesine sahip olmalarına rağmen, eksi üç yüklü fosfat iyonları protonlanmış karbon yüzeyi için çok daha çekicidir.

9.1.5 Deneyisel sonuçların adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanması

Ağır metal iyonlarının adsorban yüzeyine tutunması adsorpsiyon izotermi ile gösterilebilen bir taşınım olayıdır. Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta birim adsorbant kütlesinde adsorplanmış metal miktarı (q_e) ve çözeltide kalan metal iyonu konsantrasyonu (C_e) arasındaki denge ilişkisini gösterir.

KSN, PAK ve CPG-LF aktif karbon numuneleri ile yapılmış Cr(VI) sorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanmıştır. Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri KSN, PAK ve CPG-LF için sırasıyla

Çizelge 9.2, 9.4 ve 9.6’da verilmiştir. Q adsorplayıcı yüzeyin tek tabaka halinde tamamen kaplanması durumunda birim adsorplayıcı kütlesine adsorplanan miktarı, b ise adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir sabiti verir (Özer ve Özer, 2003). R_L ise boyutsuz ayırma faktörüdür ve aşağıdaki bağıntıyla hesaplanabilir (Debnath ve Ghosh, 2008):

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (9.1)$$

Burada b, Langmuir sabitini (L/mg); C_0 ise Cr(VI)’nın başlangıç konsantrasyonunu (mg/L) göstermektedir.

Çizelge 9.2 KSN ile Cr(VI) sorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri ve ayırma faktörleri

T, K	C_0 , mg/L	pH	Q, mg/g	b, L/mg	R^2	Hata (%)	R_L
295	5	2	100,219	14,422	0,936	8,599	0,01301
295	5	4	73,392	11,435	0,928	4,652	0,01623
295	5	6	34,978	3,109	0,917	4,851	0,05723
295	5	8	-2,371	-0,145	0,806	10,534	4,22181
295	30	2	112,167	97,453	0,843	13,880	0,00033
295	30	4	89,106	17,331	0,862	10,233	0,00183
295	30	6	47,960	0,743	0,939	5,067	0,04079
295	30	8	-1,041	-0,031	0,885	9,473	36,3553
295	60	2	123,436	84,386	0,865	14,781	0,00019
295	60	4	99,618	9,599	0,908	7,459	0,00163
295	60	6	53,373	35,983	0,759	16,076	0,00046
295	60	8	-2,624	-0,014	0,878	7,393	8,00448
305	30	2	92,302	13,705	0,926	7,110	0,00254
318	30	2	101,079	103,184	0,883	12,512	0,00034

C_0 : başlangıç konsantrasyonu, R_L : ayırma faktörü

Ayırma faktörünün değeri, izotermin şekli ve tipi hakkında bilgi verir. $R_L > 1$ ise sorpsiyon elverişsiz olarak nitelendirilebilir. $R_L = 1$ ise sorpsiyon doğrusaldır ve elde edilen izoterm eğrisi doğrusal bir eğri olacaktır. $R_L < 1$ olması durumu sorpsiyonun uygun olduğunun göstergesidir. $R_L = 0$ olması ise sorpsiyonun tamamıyla tersinmez olduğunu ifade eder.

Her üç karbon numunesi için de hesaplanan boyutsuz ayırma faktörü (R_L) değerleri pH 8

dışında sıfır ile bir arasında bulunmuştur ve bu durum Cr(VI)'nın çalışılan aktif karbonlar üzerine sorpsiyonunun elverişli olduğunu ifade etmektedir. Sorpsiyonun uygunluk derecesi prosesin tersinmezliğiyle ilgilidir. Hesaplanan ayırma faktörü değerlerinin sıfıra yakın olması sorpsiyonun büyük ölçüde tersinmez olduğunun bir göstergesidir.

Cr(VI) sorpsiyonu sonucu elde edilen Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri KSN, PAK ve CPG-LF için sırasıyla Çizelge 9.3, 9.5 ve 9.7'de verilmiştir. K adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini, n ise (adsorpsiyon şiddeti) adsorpsiyon kapasitesi üzerine derişimin etkisini gösterir.

Çizelge 9.3 KSN ile Cr(VI) sorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri

T, K	C ₀ , mg/L	pH	K _F , mg/g	n	R ²	Hata (%)
295	5	2	89,203	4,566	0,981	3,277
295	5	4	61,780	6,024	0,992	1,371
295	5	6	24,302	4,386	0,991	1,722
295	5	8	0,022	0,283	0,736	11,609
295	30	2	97,597	8,122	0,979	4,160
295	30	4	65,655	6,793	0,986	2,997
295	30	6	23,772	4,578	0,995	1,159
295	30	8	6,14.10 ⁻¹¹	0,131	0,884	11,982
295	60	2	105,026	8,849	0,942	7,247
295	60	4	60,663	5,814	0,964	9,886
295	60	6	37,629	7,874	0,951	5,859
295	60	8	1,52.10 ⁻⁷	0,224	0,899	8,817
305	30	2	71,769	7,675	0,970	4,086
318	30	2	88,146	8,288	0,979	4,005

Sorpsiyonun Freundlich veya Langmuir izotermine uyup uymadığı korelasyon katsayısı (R²) ve yüzde hata değerleriyle incelenmiştir. KSN ile yapılan Cr(VI) sorpsiyonuna Langmuir izoterm modeli uygulandığında elde edilen korelasyon katsayısı değerleri 0,843 ila 0,939 arasında, yüzde hata değerleri ise 4,652 ila 16,076 arasında bulunmuştur (Çizelge 9.2) Freundlich modeli uygulandığında ise (pH 8 dışında) bu değerler sırasıyla 0,942-0,995 ve 1,159-9,886 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 9.3). Yüksek korelasyon katsayıları ve düşük yüzde hata değerleri nedeniyle, KSN numunesi ile yapılan Cr(VI) sorpsiyonunun Freundlich

adsorpsiyon modeline daha fazla uyduğu söylenebilir.

Çizelge 9.4 PAK ile Cr(VI) sorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri ve ayırma faktörleri

T, K	C ₀ , mg/L	pH	Q, mg/g	b, L/mg	R ²	Hata (%)	R _L
295	30	2	73,897	20,822	0,931	8,135	0,00166
295	30	4	53,894	74,507	0,904	10,207	0,00047
295	30	6	39,634	0,646	0,880	9,827	0,05096
295	30	8	-3,004	-0,028	0,897	7,890	4,47234
305	30	2	74,306	21,042	0,903	8,877	0,00166
318	30	2	81,516	71,884	0,828	13,628	0,00049

C₀: başlangıç konsantrasyonu, R_L: ayırma faktörü

Çizelge 9.5 PAK ile Cr(VI) sorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri

T, K	C ₀ , mg/L	pH	K _F , mg/g	n	R ²	Hata (%)
295	30	2	55,849	7,970	0,975	3,364
295	30	4	42,696	8,861	0,964	5,289
295	30	6	16,442	3,476	0,986	3,392
295	30	8	5,1.10 ⁻⁴	0,338	0,914	7,099
305	30	2	61,314	7,279	0,887	9,027
318	30	2	73,649	7,750	0,891	9,601

PAK ile yapılan Cr(VI) sorpsiyonuna Langmuir izoterm modeli uygulandığında elde edilen korelasyon katsayısı değerleri 0,828 ile 0,931 arasında, yüzde hata değerleri ise 7,890 ile 13,628 arasında bulunmuştur (Çizelge 9.4). Freundlich modeli uygulandığında ise (pH 8 dışında) bu değerler sırasıyla 0,887-0,986 ve 3,364-9,601 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 9.5). Benzer şekilde yüksek korelasyon katsayıları ve düşük yüzde hata değerleri nedeniyle, PAK numunesi ile yapılan Cr(VI) sorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon modeline daha fazla uyduğu söylenebilir.

CPG-LF ile yapılan Cr(VI) sorpsiyonuna Langmuir izoterm modeli uygulandığında elde edilen korelasyon katsayısı değerleri 0,885 ile 0,959 arasında, yüzde hata değerleri ise 6,289 ile 21,601 arasında bulunmuştur (Çizelge 9.6). Freundlich modeli uygulandığında ise (pH 8 dışında) bu değerler sırasıyla 0,975-0,965 ve 4,263-5,968 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 9.7). Yüksek korelasyon katsayıları ve düşük yüzde hata değerleri nedeniyle, ticari aktif

karbon (CPG-LF) ile yapılan Cr(VI) sorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon modeline daha fazla uyduğu söylenebilir.

Çizelge 9.6 CPG-LF ile Cr(VI) sorpsiyonunda Langmuir izoterm sabitleri ve ayırma faktörü

T, K	C ₀ , mg/L	pH	Q, mg/g	b, L/mg	R ²	Hata (%)	R _L
295	30	2	104,184	12,088	0,918	21,601	0,00269
295	30	4	82,413	3,511	0,959	6,289	0,00895
295	30	6	48,642	0,297	0,885	8,886	0,09563
295	30	8	-0,427	-0,0298	0,936	7,105	18,4172

C₀: başlangıç konsantrasyonu, R_L: ayırma faktörü

Çizelge 9.7 CPG-LF ile Cr(VI) sorpsiyonunda Freundlich izoterm sabitleri

T, K	C ₀ , mg/L	pH	K _F , mg/g	n	R ²	Hata (%)
295	30	2	74,707	4,167	0,971	5,968
295	30	4	53,344	5,747	0,975	4,263
295	30	6	16,057	3,049	0,965	4,289
295	30	8	1,83.10 ⁻¹⁵	0,096	0,937	7,949

Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrileri ve deneysel izoterm eğrileri KSN, PAK ve CPG-LF için sırasıyla Ek1, Ek2 ve Ek3'te verilmiştir. Teorik ve deneysel izoterm eğrileri incelendiğinde her üç karbon numunesi için de Freundlich modelinin Cr(VI) sorpsiyonunu daha iyi yansıttığı görülmektedir.

9.2 Krom (VI) Sorpsiyonunun Kinetik Açidan İncelenmesi

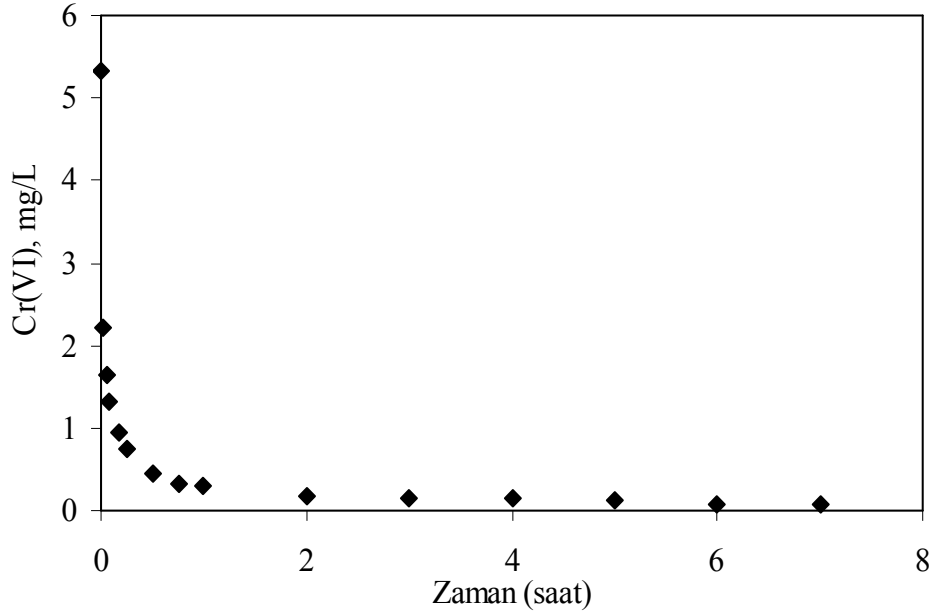
9.2.1 KSN ile sorpsiyonun kinetik açıdan incelenmesi

Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonla (KSN) yapılan kinetik sorpsiyon çalışmalarında başlangıç konsantrasyonu, adsorban miktarı ve sıcaklık etkisi ayrı ayrı incelenmiştir.

9.2.1.1 Konsantrasyonun etkisi

Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbon (KSN) ile pH 2'de yapılan kinetik sorpsiyon çalışmaları sonucu elde edilen, zamanla Cr(VI) konsantrasyonunun değişim grafikleri, 5 ppm, 30 ppm ve

60 ppm başlangıç konsantrasyonları için sırasıyla Şekil 9.11, 9.12 ve 9.13'te verilmiştir. Çalışılan başlangıç konsantrasyonlarında aktif karbonun Cr(VI) tutma hızının başlangıçta oldukça yüksek olduğu ve zamanla azaldığı gözlenmiştir.

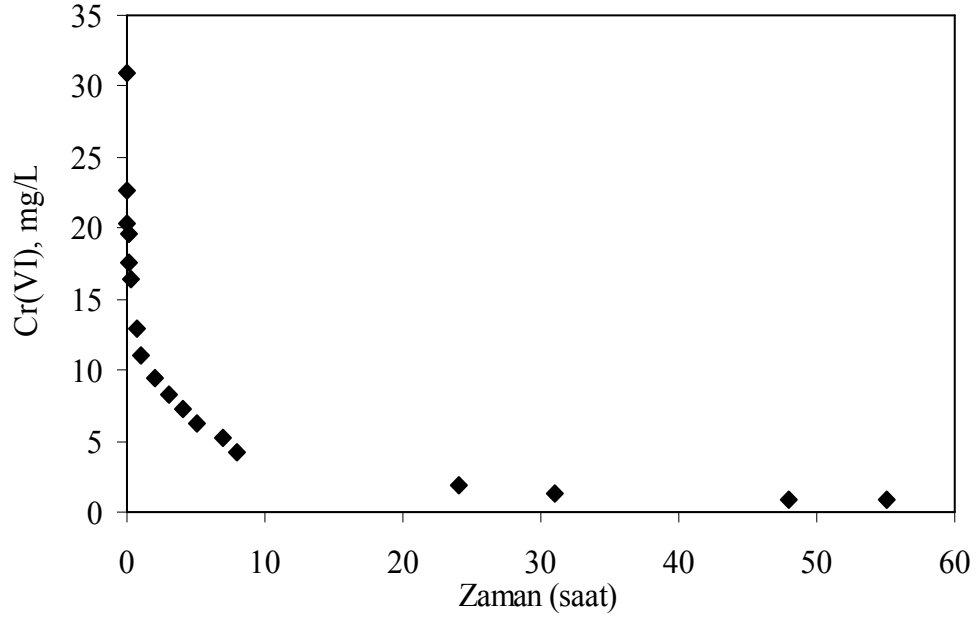


Şekil 9.11 KSN ile 5 ppm başlangıç konsantrasyonunda zamana karşı Cr(VI) konsantrasyonunun değişimi

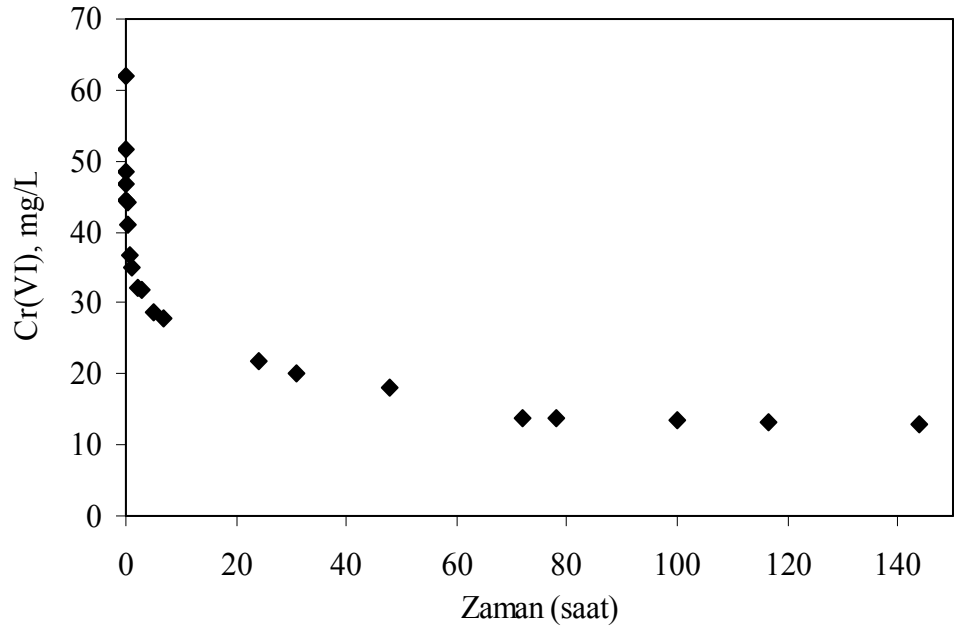
Şekil 9.11 incelendiğinde birinci dakika sonunda %50 sorpsiyon gerçekleşirken, ilk yarım saat içinde yaklaşık %90 giderim olduğu ve 2 saat sonunda ise çözeltideki kromun hemen hemen tamamının uzaklaştırıldığı görülmektedir.

Başlangıç konsantrasyonu 30 ppm seçildiğinde ilk dakika sonunda çözeltideki kromun %27'si uzaklaştırılırken, %90 giderim için yaklaşık 10 saat gerekirken, 40 saatlik işlem süresi sonunda ise çözeltideki Cr(VI) konsantrasyonu 1 ppm değerinin altına düşmektedir (Şekil 9.12). Şekil 9.13 incelendiğinde ilk 2 saatlik işlem süresinin sonunda %50 sorpsiyon verimi elde edilirken, 140 saatin sonunda dahi maksimum verim %80'i geçememiştir.

Kullanılan KSN miktarı 60 ppm konsantrasyonundaki kromun tamamını tutmak için yetersiz kalmıştır. Kullanılan adsorban miktarı (0,4 g/L) 30 ppm başlangıç konsantrasyonu için çözeltideki Cr(VI)'nın tümünü adsorplamaya yetecek miktarda iken, bu miktar 5 ppm için 5 kat fazla ve 60 ppm içinse %35 oranında eksiktir. Dolayısıyla aynı miktarda adsorban kullanıldığında başlangıç konsantrasyonu arttıkça Cr(VI) tutma hızı azalmıştır.



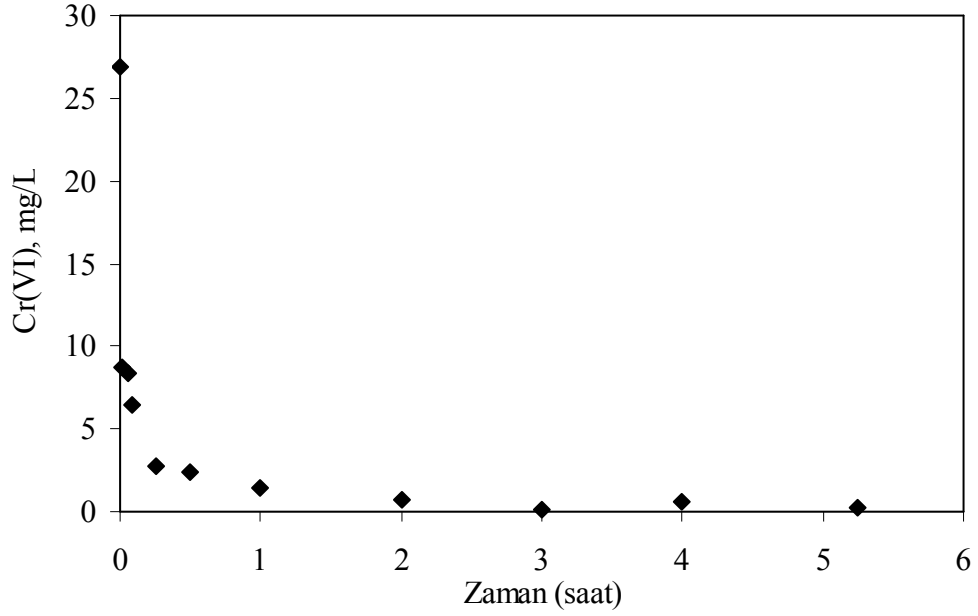
Şekil 9.12 KSN ile 30 ppm başlangıç konsantrasyonunda zamana karşı Cr(VI) konsantrasyonunun değişimi



Şekil 9.13 KSN ile 60 ppm başlangıç konsantrasyonunda zamana karşı Cr(VI) konsantrasyonunun değişimi

9.2.1.2 Aktif karbon miktarının etkisi

Aktif karbon miktarının sorpsiyon hızına etkisini incelemek amacıyla gereken aktif karbon miktarının iki katı (0,8 g KSN/L) ve 30 ppm Cr(VI) çözeltisi kullanılarak yürütülen kinetik çalışma sonucu zamanla Cr(VI) konsantrasyonu değişim grafiği Şekil 9.14'te verilmiştir.

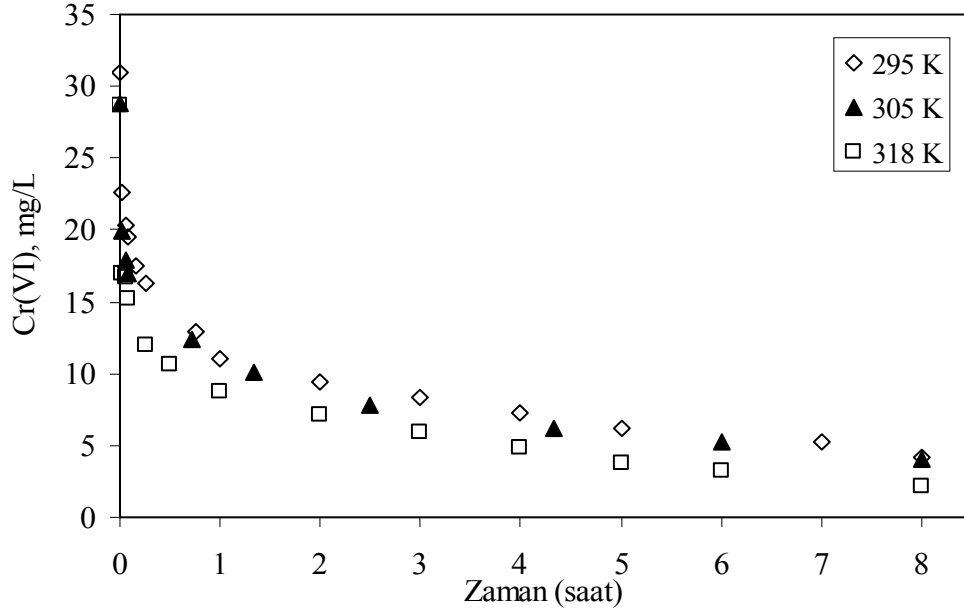


Şekil 9.14 KSN ile 30 ppm başlangıç konsantrasyonunda zamana karşı Cr(VI) konsantrasyonunun değişimi (KSN: 0,8 g/L)

Birinci dakika sonunda %65'in üzerinde sorpsiyon verimi elde edilirken, bu değer ilk yarım saat içinde %90'a ulaştığı ve 3 saat sonunda ise çözeltideki kromun hemen hemen tamamının uzaklaştırıldığı görülmektedir (Şekil 9.14). Gerekli KSN miktarının iki katının kullanılması sorpsiyon hızını artırmada çok etkili olmaktadır ancak bu durum sorpsiyon kapasitesinin yarıdan fazla düşmesine neden olmaktadır.

9.2.1.3 Sıcaklığın etkisi

Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbon (KSN) ile farklı sıcaklıklarda yapılan kinetik çalışma sonucu zamanla konsantrasyon değişim grafiği Şekil 9.15'de verilmiştir.



Şekil 9.15 Cr(VI)'nın KSN üzerine sorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi

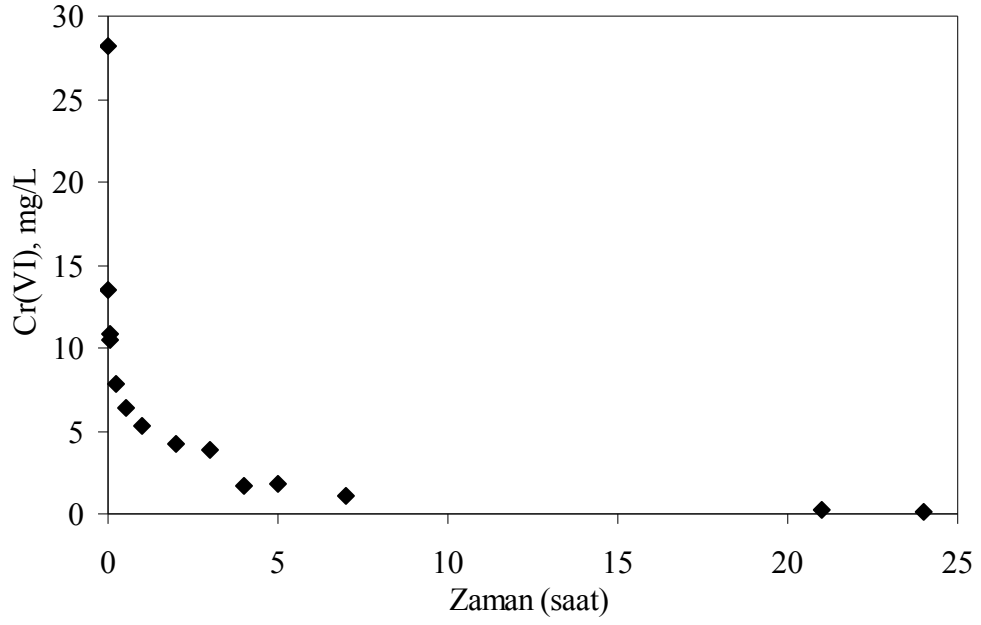
pH 2'de 30 ppm başlangıç konsantrasyonunda 0,4 g/L adsorban konsantrasyonu ile yapılan sorpsiyon çalışması sonucu artan sıcaklıkla Cr(VI) sorpsiyon hızının bir miktar arttığı görülmektedir (Şekil 9.15). Artan sıcaklıkla sorpsiyon hızının artması Cr(VI) moleküllerinin kinetik enerjilerinin artmasının doğal bir sonucudur.

9.2.2 PAK ile sorpsiyonun kinetik açıdan incelenmesi

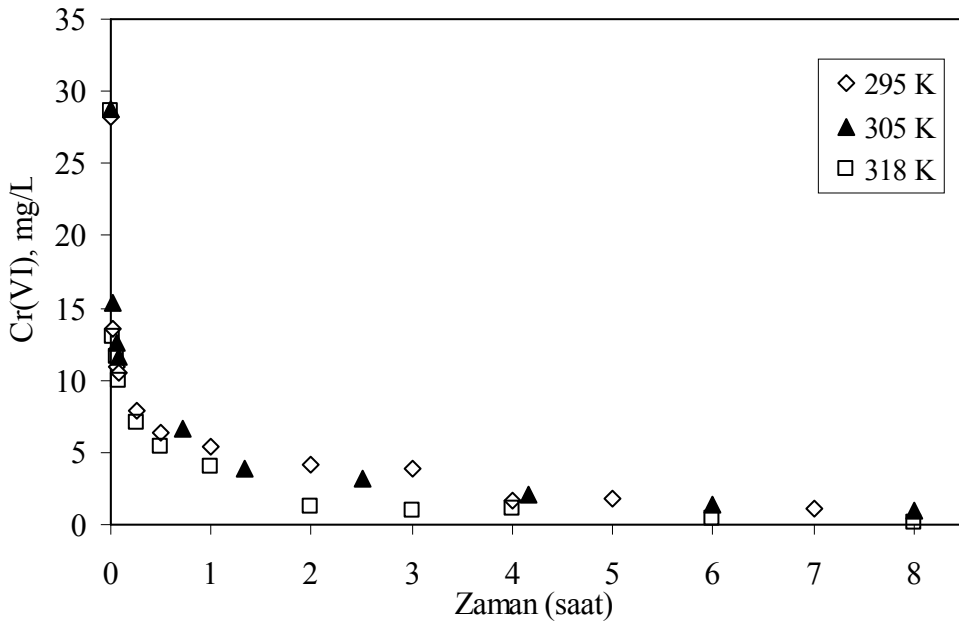
Polimer esaslı aktif karbonla (PAK) kinetik sorpsiyon çalışmaları pH 2'de, 30 ppm başlangıç konsantrasyonu ve 0,6 g/L aktif karbon miktarı ile gerçekleştirilmiştir. Seçilen adsorban miktarı (0,6 g/L) 30 ppm Cr(VI) içeren çözeltideki Cr(VI)'nın %99'unun uzaklaştırılması için gereken karbon miktarıdır. KSN numunesine benzer şekilde polimer esaslı aktif karbonun Cr(VI) tutma hızı başlangıçta oldukça yüksek ve zamanla azalmaktadır.

Şekil 9.16 incelendiğinde birinci dakika sonunda %50'nin üzerinde sorpsiyon verimi elde edildiği, bu değer ilk yarım saat içinde %75'e, 7 saatin sonunda ise %95'e ulaştığı görülmektedir. Çözeltideki kromun hemen hemen tamamının uzaklaştırılabilmesi için gerekli işlem süresi ise 20 saatin üzerindedir.

Polimer esaslı aktif karbon (PAK) ile farklı sıcaklıklarda yapılan kinetik çalışmalar sonucu elde edilen zamanla konsantrasyon değişim grafikleri Şekil 9.17'de verilmiştir.



Şekil 9.16 PAK ile kinetik çalışma sonucu zamanla Cr(VI) konsantrasyonunun değişimi

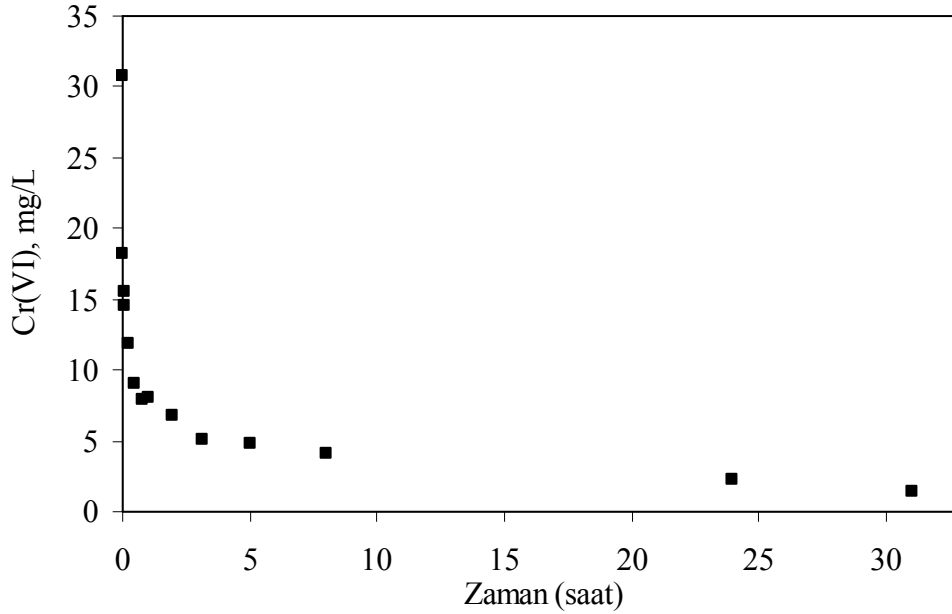


Şekil 9.17 Cr(VI)'nın PAK üzerine sorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi

Şekil 9.17 incelendiğinde, artan sıcaklıkla Cr(VI) sorpsiyon hızının arttığı görülmektedir. Sıcaklığın sorpsiyon hızını artırmadaki etkisi KSN numunesine kıyasla daha belirgin olmuştur.

9.2.3 CPG-LF ile sorpsiyonun kinetik açıdan incelenmesi

Ticari aktif karbon (CPG-LF) ile kinetik sorpsiyon çalışmaları pH2’de, 30 ppm başlangıç konsantrasyonu ve 0,4 g/L adsorban miktarı ile gerçekleştirilmiştir. Seçilen adsorban miktarı (0,4 g/L) 30 ppm Cr(VI) içeren çözeltideki Cr(VI)’nın %99’unun uzaklaştırılması için gereken karbon miktarıdır. Kinetik sorpsiyon çalışması sonucu elde edilen, zamanla Cr(VI) konsantrasyonunun değişim grafiği Şekil 9.18’de verilmiştir.

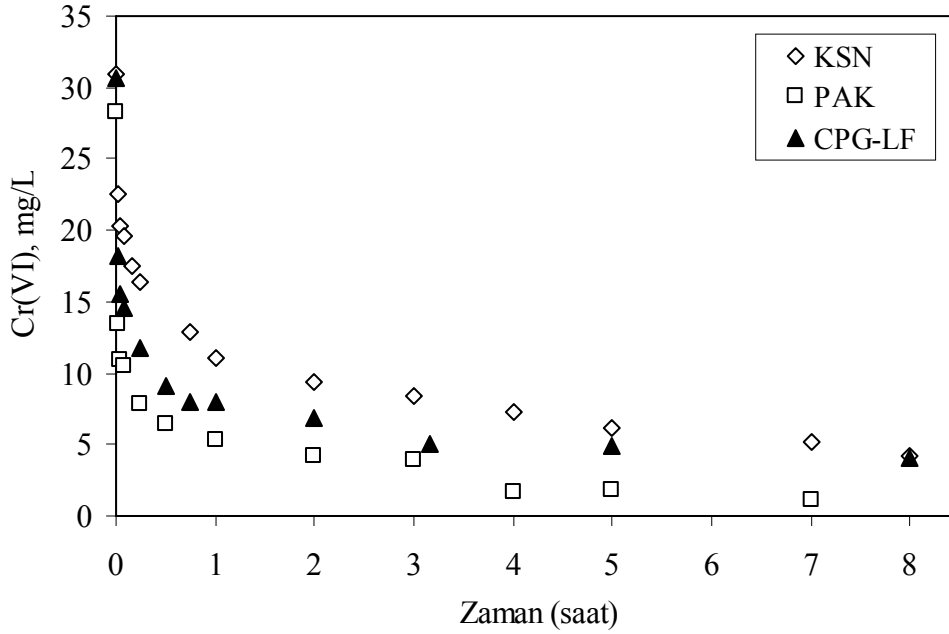


Şekil 9.18 CPG-LF ile kinetik çalışma sonucu zamanla Cr(VI) konsantrasyonunun değişimi

Diğer aktif karbon numunelerine benzer şekilde, aktif karbonun Cr(VI) tutma hızının başlangıçta oldukça yüksek olduğu ancak zamanla azaldığı gözlenmiştir. Bir dakikalık işlem süresi sonunda çözeltideki kromun %30’u uzaklaştırılırken, %90 giderim için en az 8 saat gerekmekte, yaklaşık 40 saatlik işlem süresi sonunda ise çözeltideki Cr(VI) konsantrasyonu 1ppm değerinin altına düşmektedir (Şekil 9.18).

9.2.4 KSN, PAK ve CPG-LF aktif karbonlarının kıyaslanması

KSN, PAK ve CPG-LF ticari aktif karbonlarının sorpsiyon hızlarını kıyaslayabilmek için pH 2’de, 30 ppm başlangıç konsantrasyonunda, 295 K sıcaklığında gerçekleştirilmiş kinetik çalışma sonuçları ilk 8 saat için aynı grafikte gösterilmiştir (Şekil 9.19).



Şekil 9.19 KSN, PAK ve CPG-LF'nin Cr(VI) sorpsiyon hızlarının kıyaslanması

Aktif karbonların Cr(VI) sorpsiyon hızları KSN, CPG-LF ve PAK sırasıyla artmaktadır. PAK numunesinin Cr(VI) sorpsiyon kapasitesi (47 mg/g) CPG-LF (73 mg/g) ve KSN (73 mg/g) numunelerine göre çok daha düşük olsa da, kinetik açıdan en hızlı sorpsiyon PAK numunesi ile sağlanmıştır.

9.2.5 Krom (VI) Sorpsiyonunun kinetik modellenmesi

Adsorpsiyonun mekanizması adsorbantın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olduğu kadar taşınım prosesine de bağlıdır (Mohanty vd., 2005). Kinetik sorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen deneysel veriler yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellere uygulanmıştır.

Cr(VI)'nın aktif karbonlar üzerine sorpsiyon kinetiğinin yalancı (pseudo) birinci derece kinetik modele uyup uymadığı zamana karşı $\log (q_e - q_t)$ grafikleri çizilerek incelenmiştir. Ancak tüm deneysel koşullar ve farklı aktif karbon numuneleri için ayrı ayrı çizilen eğrilerin hiç biri bir doğru denklemi vermemiştir. Çizelge 9.8'de verilen doğrusallaştırılmış Lagergren denklemine ait korelasyon katsayısı değerleri incelendiğinde deneysel sonuçların birinci derece kinetik modele kesinlikle uymadığı görülmektedir.

Cr(VI)'nın aktif karbon üzerine sorpsiyon kinetiğinin yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modele uygunluğu zamana karşı çizilen t/q_t grafiği ile incelenmiştir. Tüm deneysel koşullar

Çizelge 9.8 Yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik model sabitleri

Aktif karbon	Sıcaklık, K	Aktif karbon kons., g/L	Başlangıç Cr(VI) kons., mg/L	Deneysel kapasite q_e , mg/g	Teorik kapasite q_e , mg/g	Hız sabiti k_2 , g/mg.sa	Başlangıç hızı h^* , mg/g.dak	Korelasyon katsayısı R^2	Korelasyon katsayısı R^{2**}
KSN	295	0,4	5	13,02	13,02	2,3275	6,572	0,999	0,757
KSN	295	0,4	30	72,93	73,10	0,0290	2,584	0,997	0,892
KSN	295	0,8	30	33,56	33,57	0,8464	15,894	0,999	0,731
KSN	295	0,4	60	122,14	122,09	0,0052	1,300	0,998	0,957
KSN	305	0,4	30	67,52	67,96	0,0304	2,339	0,998	0,881
KSN	318	0,4	30	69,56	70,09	0,0319	2,615	0,998	0,900
PAK	295	0,6	30	46,69	48,86	0,1085	4,316	0,999	0,857
PAK	305	0,6	30	47,79	47,97	0,1240	4,756	0,999	0,877
PAK	318	0,6	30	47,53	47,68	0,2319	8,788	0,999	0,828
CPG-LF	295	0,4	30	73,25	72,75	0,0489	4,319	0,999	0,770

* $h=k_2.q_e^2$ (El-Kamash vd., 2005) ; ** yalancı (pseudo) birinci derece kinetik model için korelasyon katsayıları

ve farklı aktif karbon numuneleri için çizilen eğrilerin her biri ayrı bir doğru denklemi vermiştir. Bu doğru denklemlerinden hesaplanan ikinci derece hız sabiti (k_2) ve teorik denge kapasitesi (q_e) değerleri ile korelasyon katsayıları Çizelge 9.8’de verilmiştir. İkinci derece kinetik model için hesaplanan tüm korelasyon katsayıları 0,998 değerinin üzerindedir. KSN, PAK ve CPG-LF aktif karbonlarının Cr(VI) sorpsiyon kinetiği ikinci derece kinetik modele uymaktadır.

KSN’nin ikinci derece hız sabiti başlangıç krom konsantrasyonuyla azalmakta, artan karbon miktarıyla artmaktadır. Aynı adsorban miktarıyla 30 ppm’de çalışıldığında elde edilen hız sabiti ve başlangıç hızı değerleri 5 ppm giriş konsantrasyonunda çalışıldığında sırasıyla 80 kat ve 2,5 kat artış göstermektedir. Aktif karbon miktarının iki katına çıkarılması durumunda ise hız sabitinde yaklaşık 30 kat, başlangıç hızında ise 6 kattan fazla bir artış görülmektedir. Çizelge 9.8 incelendiğinde, her iki aktif karbon numunesi (KSN ve PAK) için de artan sıcaklıkla hız sabiti ve başlangıç hızının arttığı görülmektedir. Ancak bu artış polimer esaslı aktif karbondaki (PAK) çok belirginken, şeftali çekirdeği esaslı aktif karbondaki (KSN) o kadar etkili olmamıştır. Sıcaklığın 295 K’den 318 K’e çıkarılmasıyla hız sabiti ve başlangıç hızı değerleri PAK kullanıldığında iki katından fazla yükselirken, KSN kullanıldığında bu artış en fazla %10 olmuştur.

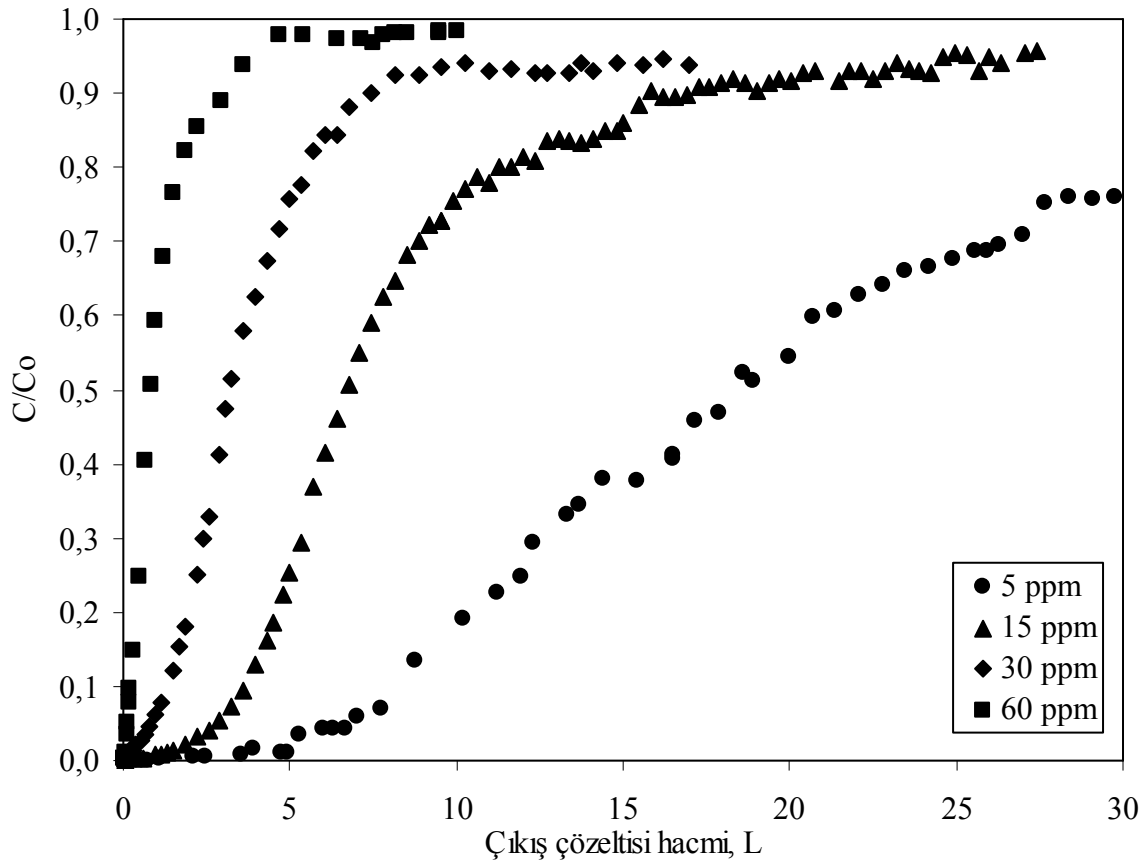
9.3 Sürekli Akış Yöntemiyle Sorpsiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi

9.3.1 KSN ile yapılan sorpsiyon çalışmaları

Bir adsorpsiyon kolonunun dinamik davranışını belirlemek için dönüm noktasının görülme zamanı ve dönüm noktası eğrilerinin şekli çok önemlidir. Dönüm noktası eğrileri genellikle kolon çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonuna oranı olarak tanımlanan indirgenmiş konsantrasyonun (C/C_0) zamanın veya geçen çözelti hacminin bir fonksiyonu olarak çizilmesiyle oluşturulur (Malkoc vd., 2006). Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonla (KSN) yapılan kolon sorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen dönüm noktası eğrileri Şekil 9.20’de görülmektedir.

Deneylerde pH’ı 2 olan ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler, 5 mL/dak debiyle 0,8 g KSN içeren kolona beslenmiştir. Aynı yatak hacmi (1,86 mL) ve çözelti debisi koşullarında giriş Cr(VI) konsantrasyonu arttırıldığında dönüm noktaları daha önce görülmeye başlanmıştır. 5 ppm başlangıç konsantrasyonunda çalışıldığında yaklaşık 5,3 L çözelti (2800 yatak hacmi) kolondan geçtikten sonra dönüm noktası görülürken, 15 ppm,

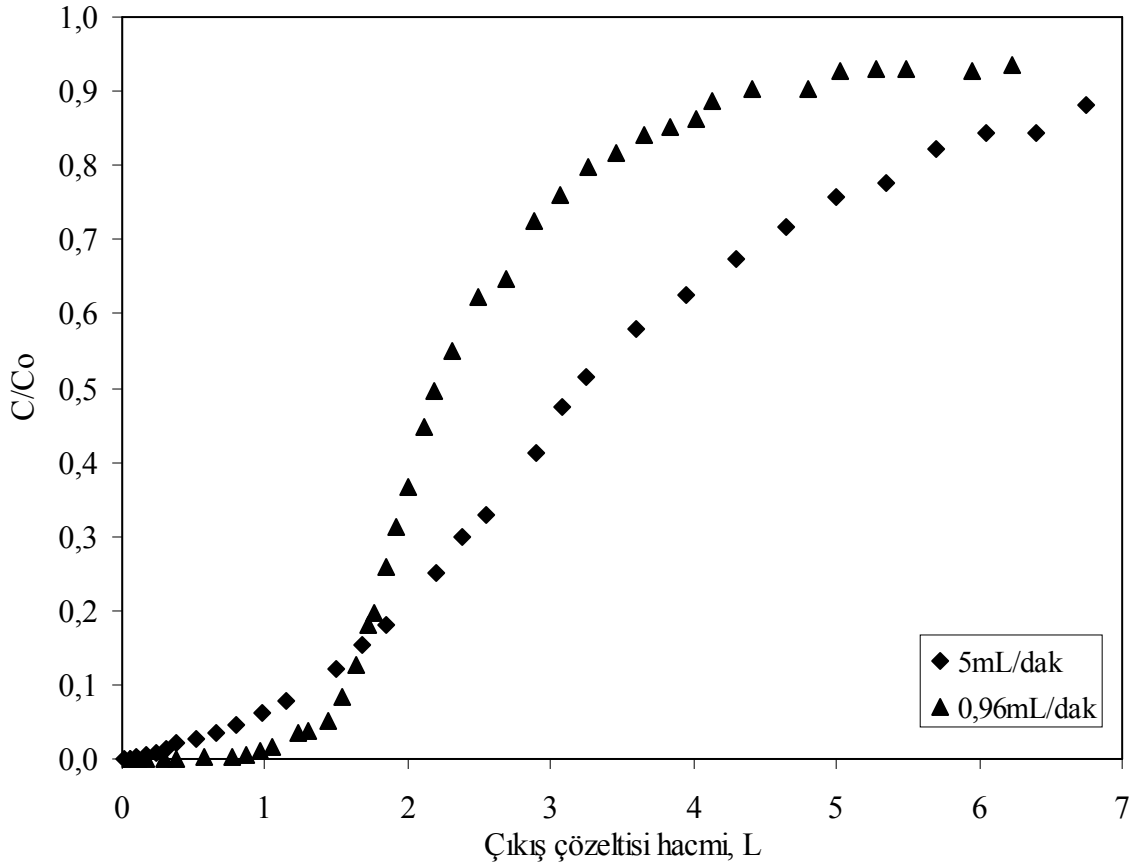
30 ppm ve 60 ppm başlangıç konsantrasyonları için dönüm noktaları sırasıyla 2,2 L, 660 mL ve 100 mL çözelti (1200, 360 ve 55 yatak hacimlerinde) kullanıldığında gerçekleşmiştir.



Şekil 9.20 KSN aktif karbonu ile farklı giriş konsantrasyonlarında dönüm noktası eğrileri

Yüksek giriş konsantrasyonlarında çok daha dik dönüm noktası eğrileri elde edilmiştir. 60 ppm başlangıç konsantrasyonuyla çalışıldığında 4 L, 30 ppm'de 8 L, 15 ppm'de 13 L ve 5 ppm'de çalışıldığında yaklaşık 40 L Cr(VI) çözeltisi kolondan geçtiğinde aktif karbon numunesi tamamen doygunluğa ulaşmıştır.

Akış debisinin sorpsiyona etkisini incelemek amacıyla 30 ppm giriş konsantrasyonunda, 0,96 mL/dak ve 5 mL/dak akış debilerinde elde edilmiş dönüm noktası eğrileri Şekil 9.21'de verilmiştir. Akış debisi 5 mL/dak iken 660 mL'de (360 yatak hacmi) görülen dönüm noktası 0,96 mL/dak'lık akış debisinde 1250 mL (670 yatak hacmi) çözelti kolondan geçtikten sonra görülmüştür.

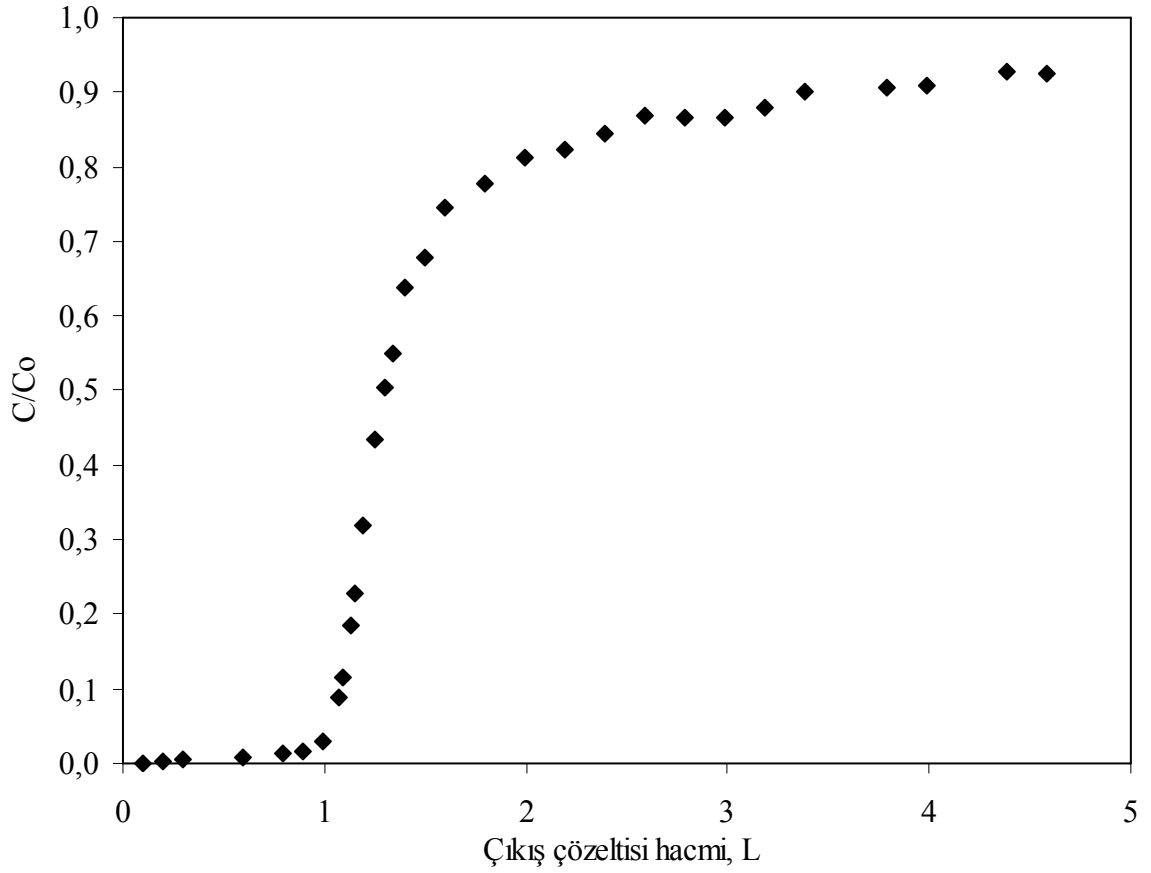


Şekil 9.21 KSN aktif karbonu ile farklı akış debilerinde dönüm noktası eğrileri

Düşük akış hızında elde edilen dönüm noktası eğrisi çok daha dik olmuş, kolon dönüm noktasından sonra hızla doygunluğa ulaşmıştır. Bu durum çözelti ile aktif karbonun temas süresi ile açıklanabilir. Yüksek akış debisinde (5 mL/dak) kolonda temas süresi 22 saniye iken, düşük akış hızında (0,96 mL/dak) bu süre 116 saniyedir. Aktif karbon ile çözeltinin temas süresinin 5 kat arttırılması ile kolondaki aktif karbon çok daha etkin kullanılabilmektedir.

9.3.2 PAK ile yapılan sorpsiyon çalışmaları

Polimer esaslı aktif karbonla (PAK) yapılan kolon sorpsiyon çalışması sonucu elde edilen dönüm noktası eğrisi Şekil 9.22'de görülmektedir. 0,8 g PAK kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde yatak hacmi 3,94 mL olarak belirlenmiştir. pH'ı 2 olan 30 ppm konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltisi 5 mL/dak debiyle kolona beslenmiştir. 1 L çözelti (yaklaşık 250 yatak hacmi) kolondan geçirildikten sonra dönüm noktasına ulaşılmıştır. Yaklaşık 2 L çözelti geçtikten sonra ise PAK aktif karbonu doygunluğa ulaşmıştır.

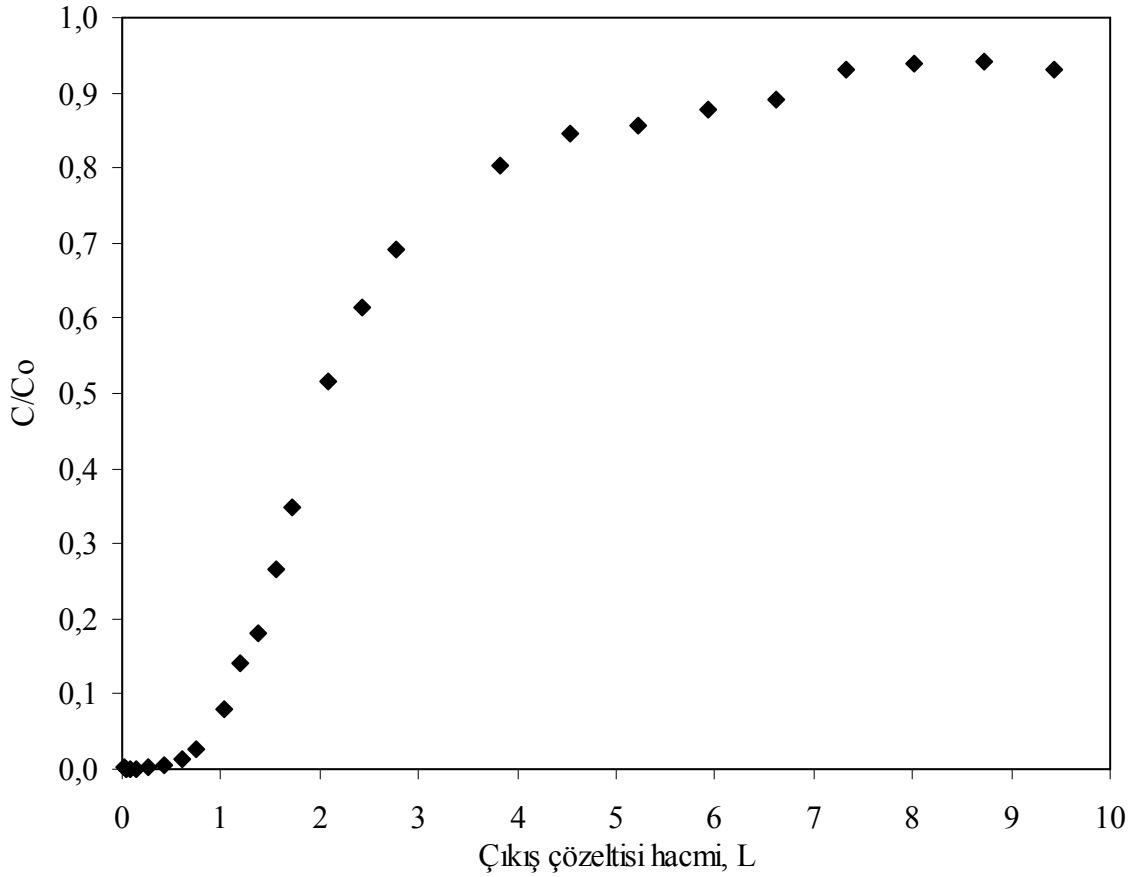


Şekil 9.22 PAK aktif karbonu ile sorpsiyonun dönüm noktası eğrisi

9.3.3 CPG-LF ile yapılan sorpsiyon çalışmaları

Ticari aktif karbonla (CPG-LF) yapılan kolon sorpsiyon çalışması sonucu elde edilen dönüm noktası eğrisi Şekil 9.23'de görülmektedir. 0,8 g CPG-LF kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde yatak hacmi 1,86 mL olarak belirlenmiştir. pH'ı 2 olan 30 ppm konsantrasyonundaki Cr(VI) çözeltisi 5 mL/dak debiyle kolona beslenmiştir. 800 mL çözelti (yaklaşık 430 yatak hacmi) kolondan geçirildikten sonra dönüm noktasına ulaşılmıştır.

Ticari aktif karbon içeren kolon yaklaşık 4,5 L çözelti geçtikten sonra doygunluğa ulaşmıştır. Yaklaşık 800 mL çözelti (yaklaşık 430 yatak hacmi) CPG-LF içeren kolondan geçirildikten sonra dönüm noktasına ulaşılmıştır. Kolon, yaklaşık 4,5 L Cr(VI) çözeltisi geçtikten sonra doygunluğa ulaşmıştır.

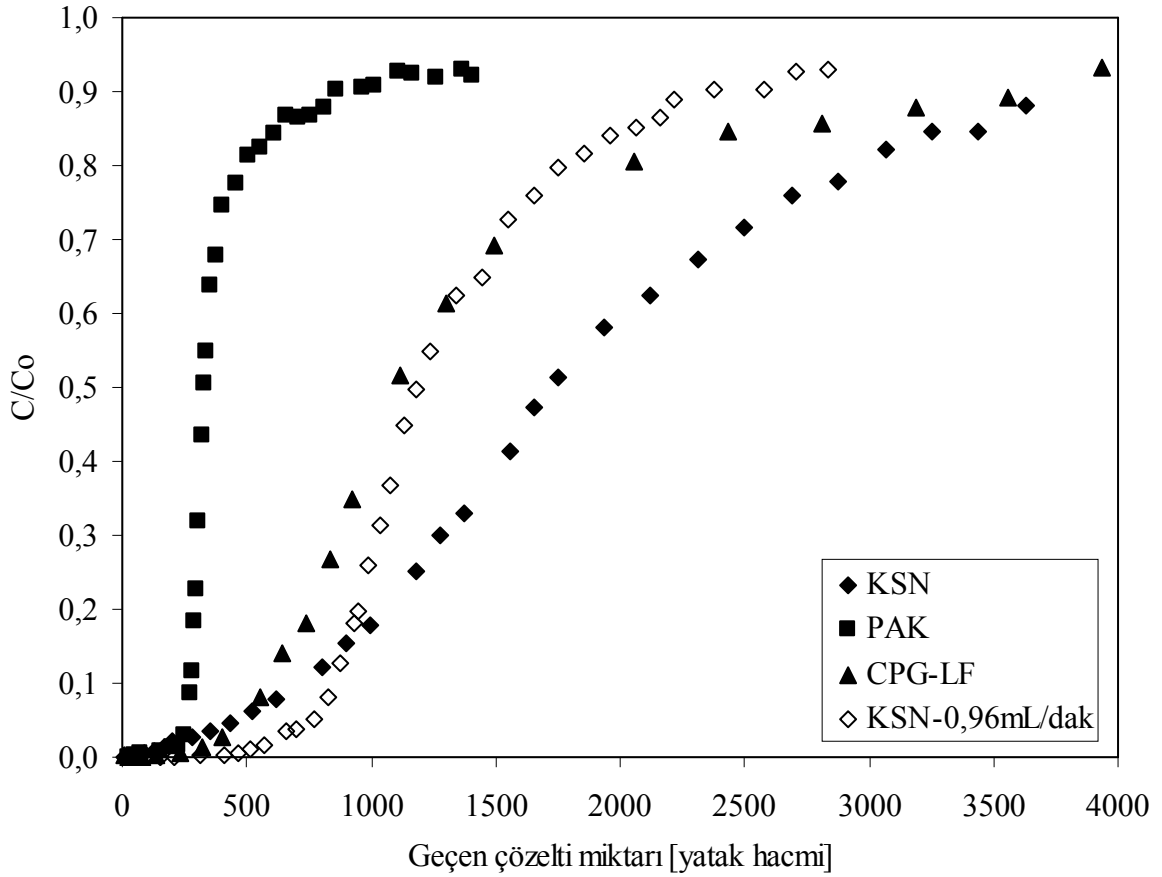


Şekil 9.23 CPG-LF aktif karbonu ile sorpsiyonun dönüm noktası eğrisi

9.3.4 KSN, PAK ve CPG-LF aktif karbonlarının kıyaslanması

KSN, PAK ve CPG-LF aktif karbonlarına ait dönüm noktası eğrileri toplu olarak Şekil 9.24’te gösterilmektedir. Aynı koşullarda çalışıldığında ticari aktif karbon numunesinin dönüm noktası 430 yatak hacminde çözelti geçirildiğinde gerçekleşirken, şeftali çekirdeği ve polimer esaslı aktif karbonların dönüm noktaları sırasıyla 360 ve 250 yatak hacmine karşılık gelen miktarda çözelti geçtiğinde görülmüştür.

Dönüm noktasında adsorbanın birim miktarı başına adsorpladığı madde miktarı dönüm noktası kapasitesi olarak adlandırılır ve bu değer toplam kapasite değerinden küçüktür. Dönüm noktası kapasitesi işlem koşullarına bağlıdır ve bu koşullar belirtilmeden verildiğinde anlamsızdır. Toplam kapasite kolonun doyumluğa ulaşınca kadar adsorpladığı toplam madde miktarını ifade eder ve adsorban miktarına bağlıdır (Helfferich, 1995). Çizelge 9.9’da verilen toplam ve dönüm noktası kapasiteleri dönüm noktası grafiklerinden hesaplanmıştır.



Şekil 9.24 KSN, PAK ve CPG-LF ile sorpsiyonun dönüm noktası eğrilerinin kıyaslanması

Belirtilen operasyon koşullarına en uygun profil (Şekil 9.24) polimer esaslı aktif karbon (PAK) kullanıldığı durumda gözlenmiştir. KSN ve CPG-LF karbonlarıyla karşılaştırıldığında PAK numunesinin toplam kapasitesinin çok düşük olmasına rağmen dönüm noktası kapasitesi fazladır. Polimer esaslı aktif karbon kullanıldığında kapasitenin %60'ı etkin kullanılabilirken, şeftali çekirdeği esaslı aktif karbon kullanıldığında ancak %20'si etkin bir şekilde kullanılabilmiştir (Çizelge 9.9). Bu çözeltinin aktif karbonla temas süresiyle yakında ilgilidir. Aynı akış hızında PAK kullanıldığında çözeltinin aktif karbonla temas süresi 47 saniye olurken, KSN ve CPG-LF numunesi kullanıldığında bu süre 22 saniye olmaktadır. KSN numunesinin çözelti ile temas süresinin 22 saniyeden 116 saniyeye çıkarılmasıyla dönüm noktası kapasitesi %80 oranında artırılabilmiş, etkin kapasite kullanım oranı ise %47'lere çıkarılabilmiştir. Ancak yine de elde edilen dönüm noktası eğrisi profili olması gereken şekilde değildir; dönüm noktası ile doyma noktası arasındaki süre PAK numunesinde olduğu kadar kısa olmamıştır. Bu durum KSN numunesinin yüksek denge kapasitelerine sahip olmasına karşın sorpsiyon hızının düşük olmasıyla açıklanmaktadır.

Çizelge 9.9 Dönüm noktası ve toplam kapasite değerleri

Aktif karbon	Akış hızı (mL/dak)	Temas süresi ^a (saniye)	Dönüm noktası kapasitesi ^b (mg/mL)	Toplam kapasite ^b (mg/mL)	Dönüm noktası kapasitesi ^c (mg/g)	Toplam kapasite ^c (mg/g)	Etkin Kapasite kullanımı ^d (%)
KSN	5	22	10,8	52,5	25,0	122	21
PAK	5	47	7,1	11,8	35,2	58	60
CPG-LF	5	22	12,9	44,3	30,0	103	30
KSN	0,96	116	19,2	41,2	44,6	96	47

^aKalma zamanı=Yatak hacmi/Akış hızı ; ^baktif karbon hacmi temelinde; ^caktif karbon ağırlığı temelinde

^dKapasite kullanımı=(Dönüm noktası kapasitesi/Toplam kapasite)x100

İyon değiştiricilerin ticari uygulamalarında dönüm noktası kapasitesi genellikle toplam kapasitenin kuvvetli asidik ve bazik reçineler için %50'si, zayıf asidik ve zayıf bazik reçineler içinse %80'i veya daha fazlası kadardır. İyon değiştiricilerde iyon değişimi kapasitesi genellikle birim reçine hacmi başına verilir (Nachad and Schubert, 1965). Kolon çalışmaları sonucu hesaplanan kapasite değerleri Çizelge 9.9'da hem hacim hem de ağırlık temelinde verilmiştir. 5 mL/dak akış hızında, ağırlık temelinde hesaplanan dönüm noktası kapasiteleri kıyaslandığında polimer esaslı aktif karbon şeftali çekirdeği esaslı karbona üstünlük sağlasa da, hacimsel temelde hesaplanan dönüm noktası incelendiğinde şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonun daha başarılı olduğu görülmektedir. Ancak her iki temelde de ticari aktif karbonun dönüm noktası kapasitesi şeftali çekirdeği esaslı aktif karbondan daha büyüktür.

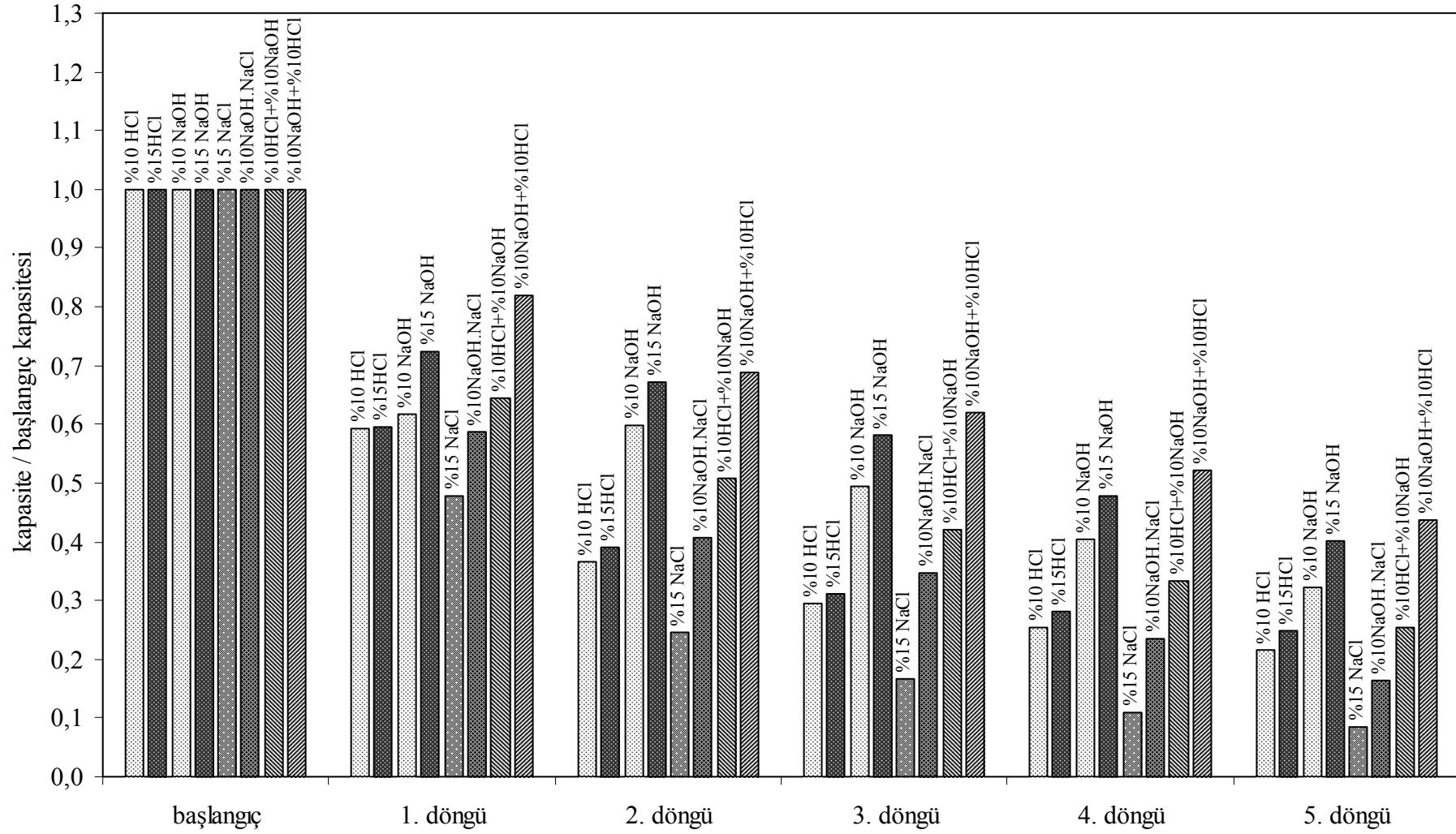
9.4 Rejenerasyon Deneylerinin Değerlendirilmesi

9.4.1 KSN aktif karbonunun rejenerasyonu

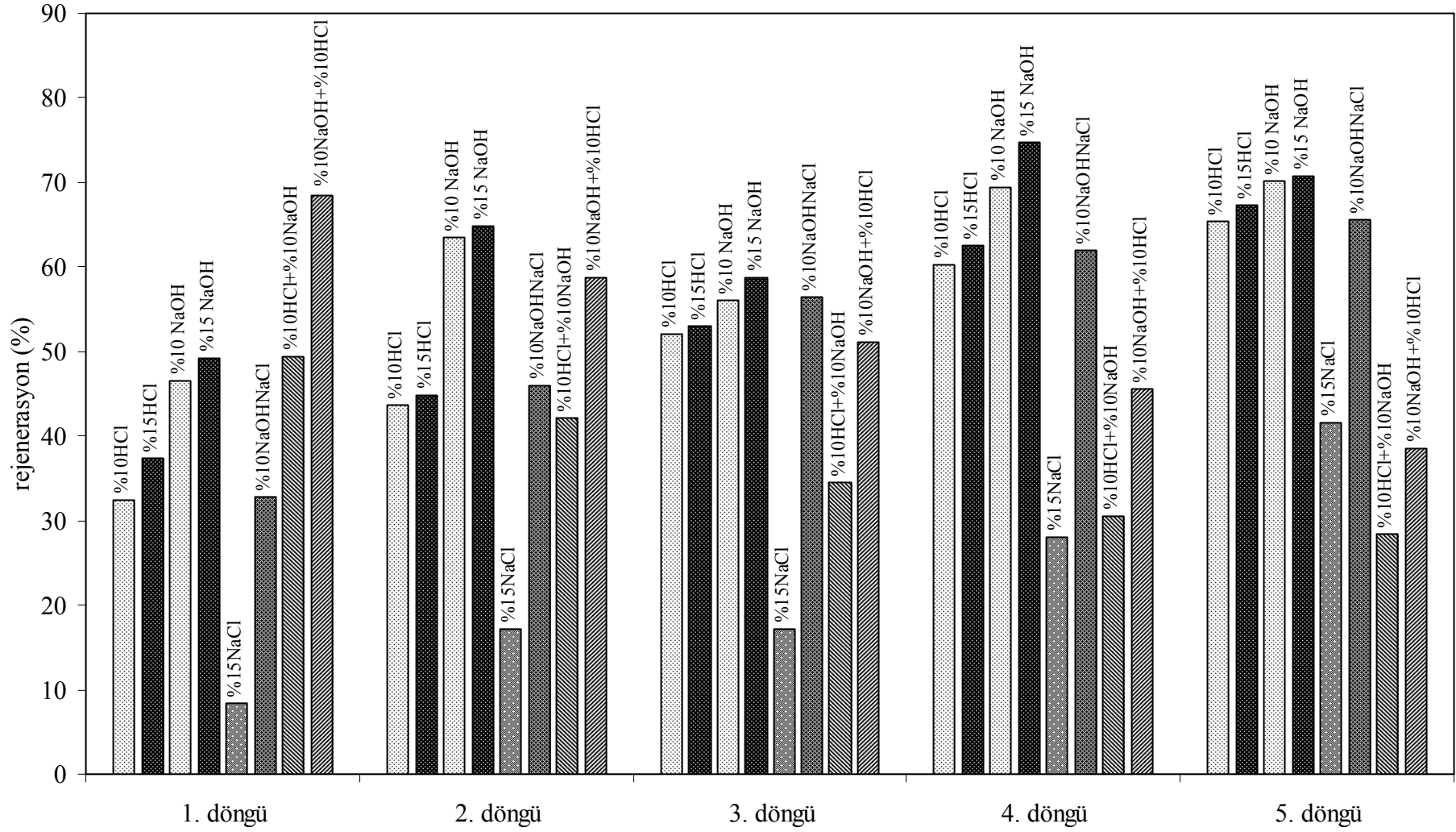
Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonun rejenerasyonu kesikli ve sürekli olmak üzere iki ayrı proseste incelenmiştir.

9.4.1.1 Kesikli yöntemle rejenerasyon

Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonun rejenerasyon çalışmaları sonucu elde edilen kapasite değişimleri Şekil 9.25'de gösterilmektedir. Soğutma sularının arıtılmasında anyon değiştirici reçinelerden kromat geri kazanımı için tuz (NaCl) ve kostik tuz karışımı (NaOH.NaCl) çözeltilerinin kullanılmasının çok tipik olmasına (Letterman, 1999) karşın, bu maddeler KSN aktif karbonunun rejenerasyonunda etkili olmamıştır. Bu iki çözeltinin rejenerant olarak



Şekil 9.25 KSN numunesinin rejenerasyonu sonucu sorpsiyon kapasitesi değişimleri



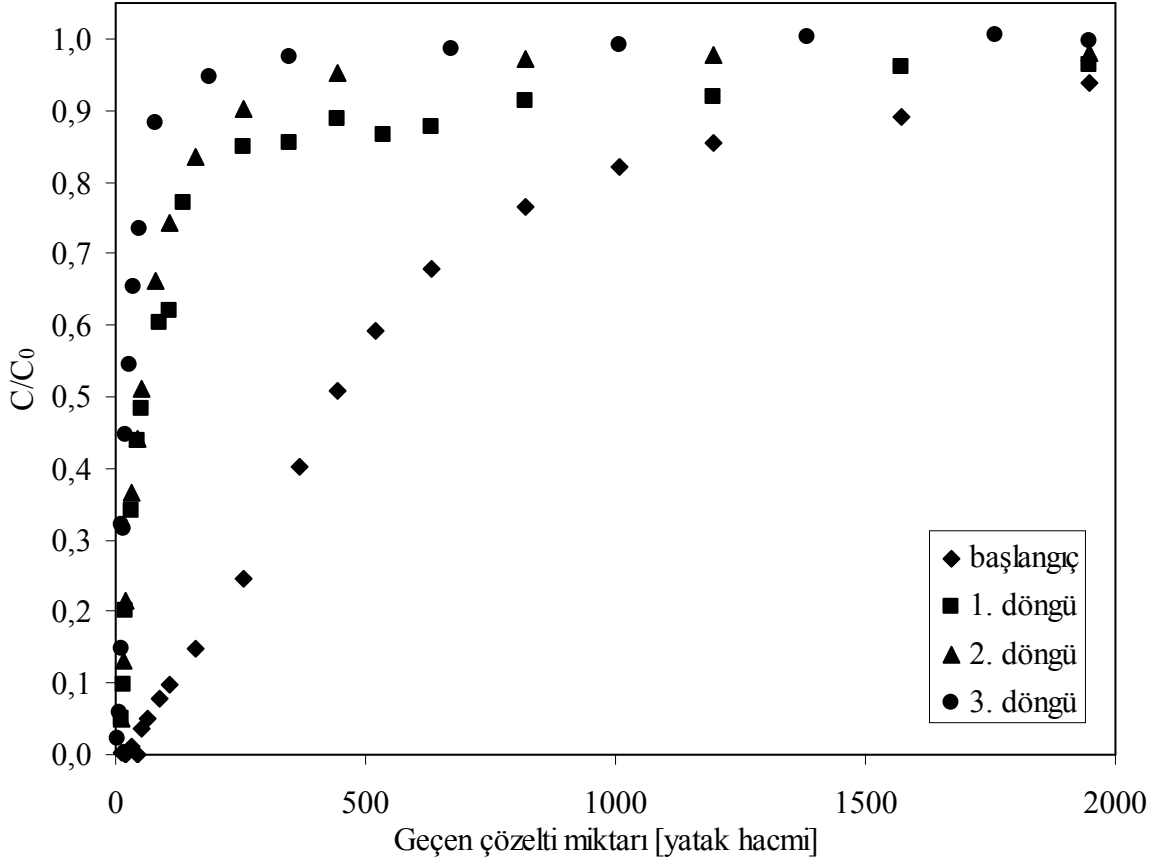
Şekil 9.26 KSN numunesinin rejenerasyon yüzdeleri

kullanıldığı döngülerde aktif karbonun kapasitesi en düşük değerlerde olmuştur. En başarılı sonuçlar %10 NaOH ve arkasından %10 HCl çözeltisinin kullanıldığı iki kademeli rejenerasyonla ve %15 NaOH çözeltisi ile elde edilmiştir. Şekil 9.25 incelendiğinde tuz, asit ve alkali sırasıyla kapasitenin giderek daha az düştüğü yani rejenerantların etkin olduğu söylenebilir. Tüm rejenerant çözeltileri için ilk döngü sonunda aktif karbon kapasiteleri çok ciddi düşüşler göstermiş daha sonra bu düşüşler azalan ivmelerle devam etmiştir. %15 NaOH çözeltisi kullanıldığında ilk döngü sonunda %72 kapasite ile çalışılırken beşinci döngü sonunda kapasitesi %40'a düşmüştür. %10 NaOH ve arkasından %10 HCl çözeltisinin kullanıldığı iki kademeli rejenerasyonda ise beşinci döngü sonunda kapasite %44'e düşmüştür. Rejenerasyonun bu kadar güç olması Cr(VI) ile karbon arasında van der Waals bağları veya iyon değişiminden çok daha güçlü bir etkileşimin varlığını düşündürmektedir. İlerleyen döngüler boyunca Cr(VI) kapasitesi düşerken rejenerasyon yüzdeleri artmaktadır (Şekil 9.26). Bu durum şu şekilde açıklanmıştır: tersinmez olarak yüzeye tutunmuş ve rejenere edilemeyen aktif merkezler rejenerasyonla boşaltılamadığı için bir sonraki döngünün adsorpsiyon adımı sadece boşalmış ve rejenere edilebilir aktif merkezlere tutunma gerçekleşmiş, dolayısıyla bu döngünün desorpsiyon adımı daha yüksek rejenerasyon verimi elde edilmiştir.

9.4.1.2 Sürekli yöntemle rejenerasyon

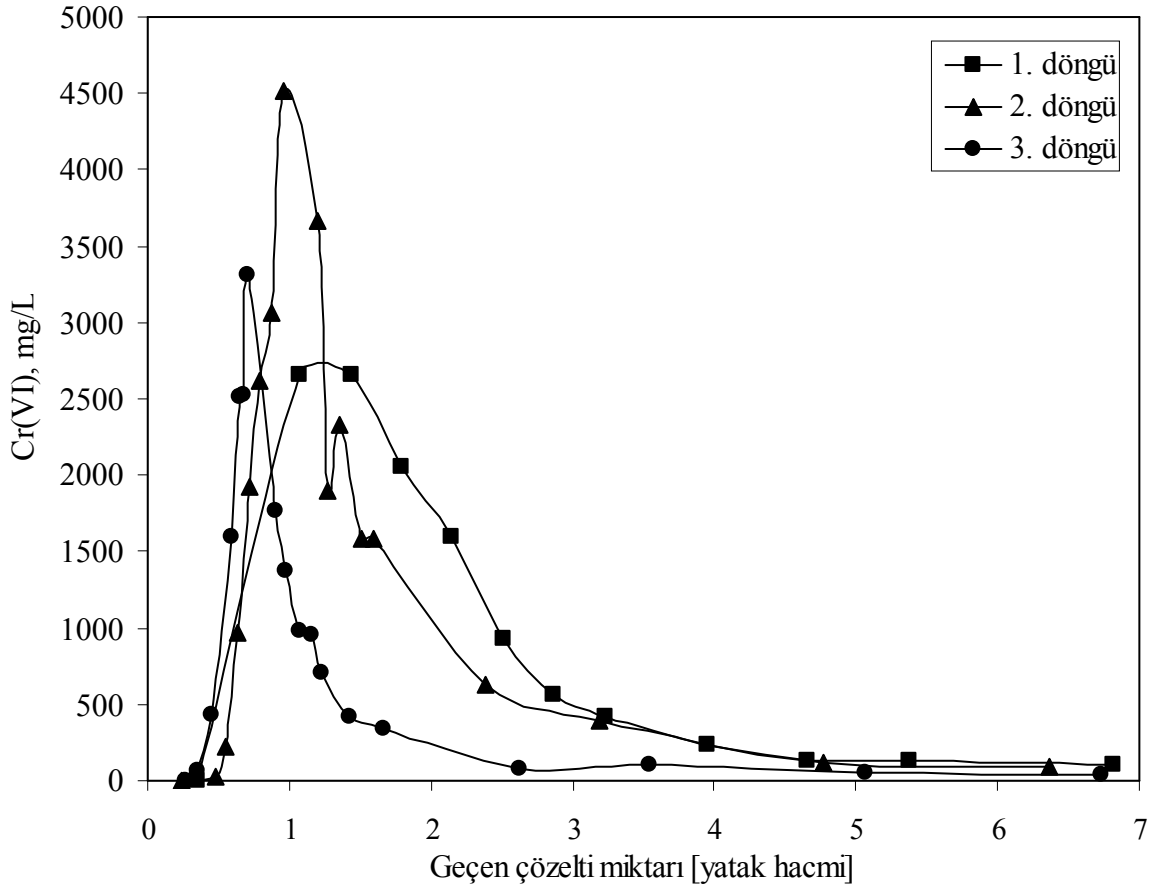
Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonun (KSN) kesikli rejenerasyon çalışmalarında en başarılı sonuçlar %10 NaOH ve arkasından %10 HCl çözeltisinin kullanıldığı iki kademeli rejenerasyonda ve %15 NaOH çözeltisi kullanıldığında elde edilmiştir. Bu iki rejenerasyon yöntemi arasında çok önemli farklar bulunmaması ve iki kademeli rejenerasyonun uygulama zorlukları nedeniyle kolonda yapılan rejenerasyon deneylerinde rejenerant olarak %15 NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Üç döngü boyunca sürdürülen adsorpsiyon desorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen dönüm noktası grafikleri Şekil 9.27'de görülmektedir. Başlangıçta 55 yatak hacminde çözelti geçtiğinde meydana gelen dönüm noktası; birinci, ikinci ve üçüncü döngüler sonunda sırayla yaklaşık 16, 11 ve 8 yatak hacimlerinde çözelti geçtiğinde görülmeye başlanmıştır. İlk döngüde meydana gelen kapasite düşüşü ilerleyen döngülerde azalan bir ivmeyle devam etmiştir.

Yatak hacmi cinsinden geçirilen çözelti miktarına karşı çizilen rejenerant çıkış çözeltisindeki Cr(VI) konsantrasyonu grafikleri incelendiğinde en fazla 5 yatak hacmine karşılık gelen miktarda çözelti (yaklaşık 9 mL rejenerant çözeltisi) kullanılarak rejenerasyonun



Şekil 9.27 KSN karbonunun rejenerasyonu sonrası elde edilen dönüm noktası eğrileri

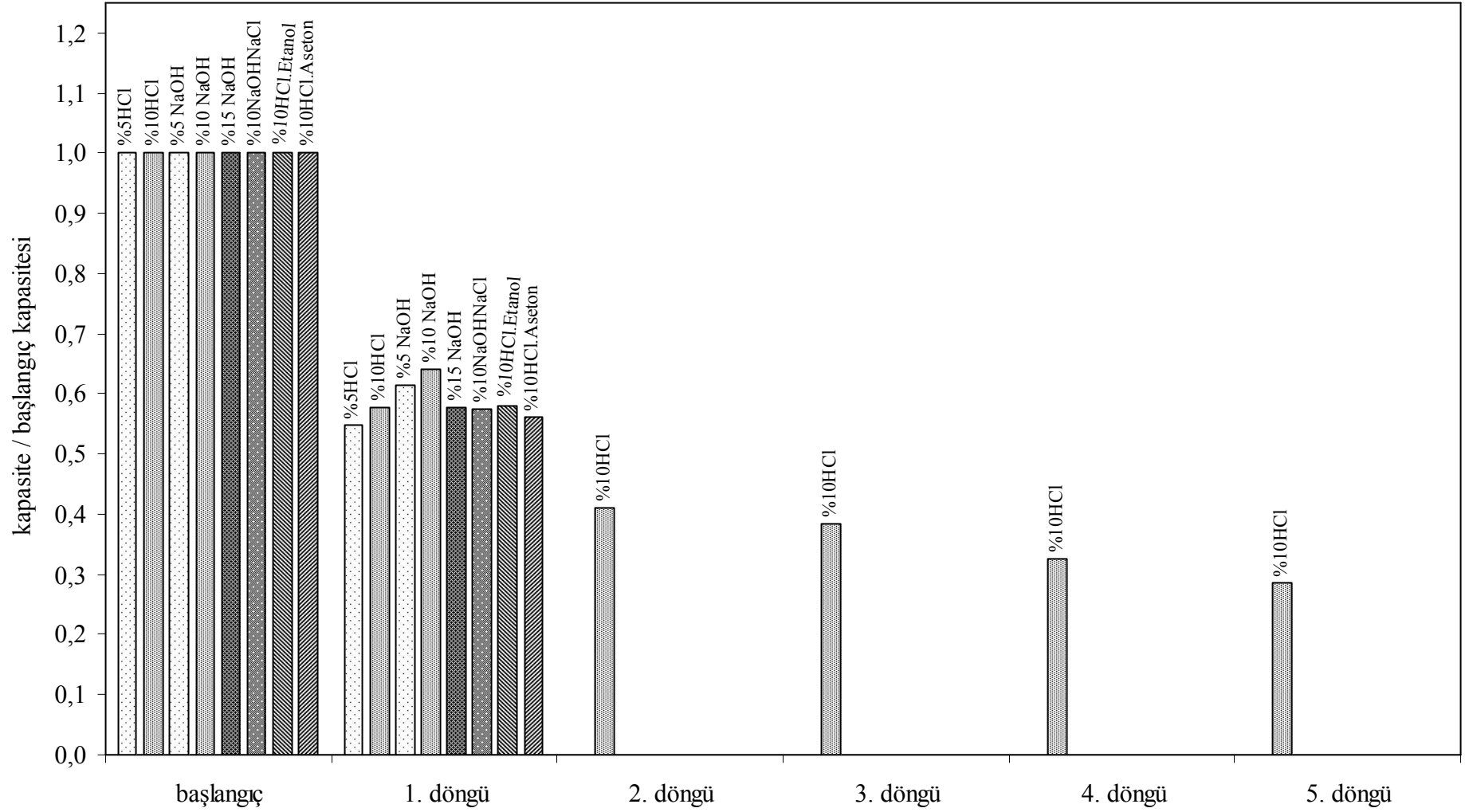
tamamlandığı görülmektedir (Şekil 9.28). İlk döngüde elde edilen rejenerasyon eğrisi diğerlerine kıyasla daha yayvan bir görünümdeyken, ikinci ve üçüncü döngülerde daha dik bir görünüm sergilemiştir. Yani daha az miktarda rejenerant kullanarak ve çok daha kolay bir şekilde rejenerasyon sağlanmıştır. Bu durum rejener edilemeyen merkezlerin tamamen dolması dolayısıyla ikinci ve üçüncü döngülerde kromun ancak iyon değişimi ve/veya van der Waals bağlarıyla yapıya tutunmuş olabileceğini gösterir. Nispeten zayıf kuvvetlerle yapıya bağlı krom ikinci ve üçüncü rejenerasyonlarda çok daha kolay bir biçimde yapıdan uzaklaştırılabilmektedir.



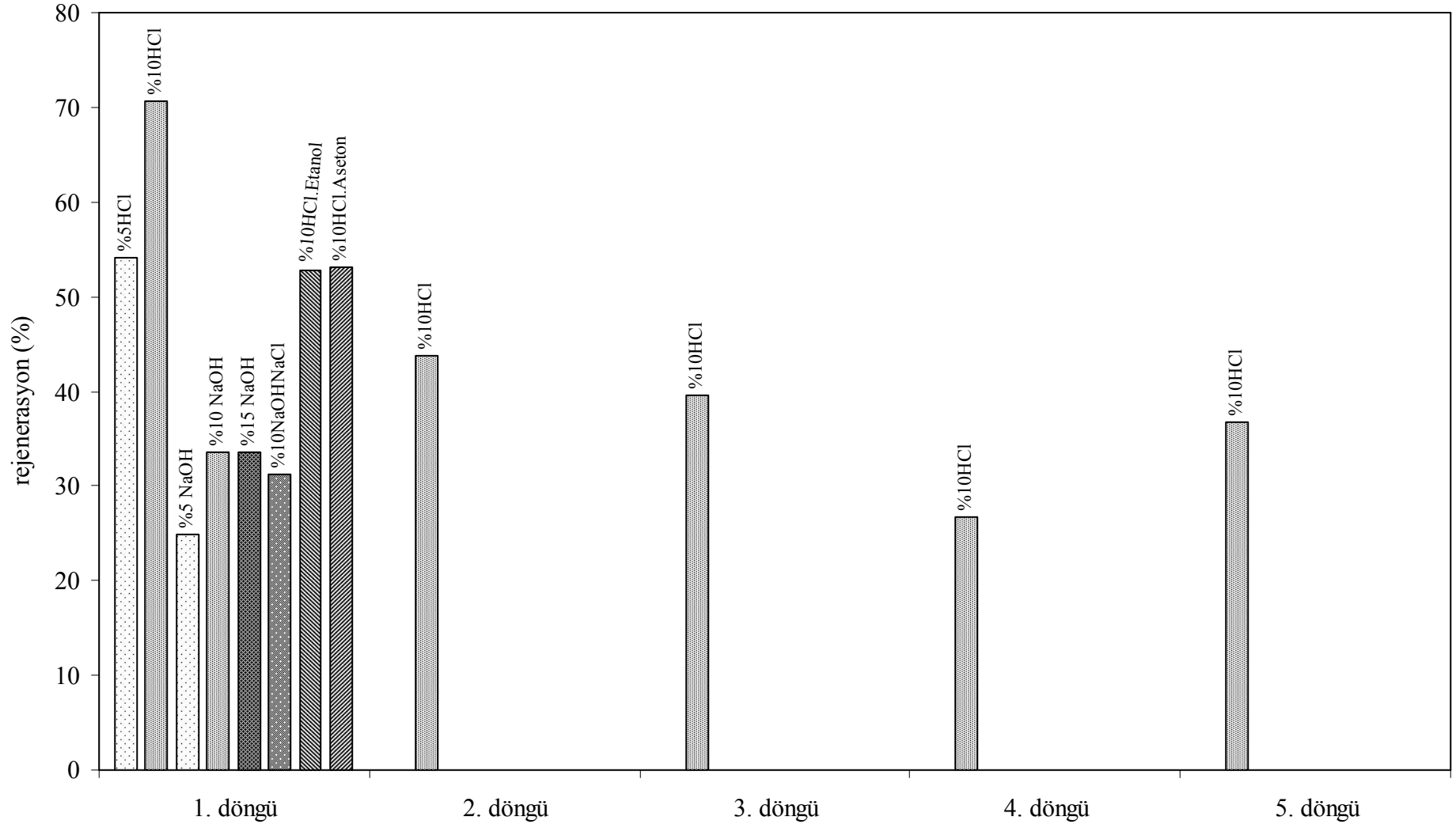
Şekil 9.28 KSN karbonunun kolon rejenerasyonu sonuçları

9.4.2 PAK aktif karbonunun rejenerasyonu

Polimer esaslı aktif karbonun rejenerasyon çalışmaları sonucu elde edilen kapasite değişimleri ve rejenerasyon yüzdeleri sırasıyla Şekil 9.29 ve 9.30'da gösterilmektedir. İlk döngü sonunda kapasite değerleri birbirinden çok farklı olmamış; %55 ila %64 arasında değişen değerlerde kapasiteler elde edilmiştir (Şekil 9.29). Rejenerasyon yüzdelere bakıldığında ise HCl kullanıldığı zaman diğer rejenerantlara kıyasla çok daha yüksek rejenerasyon verimi elde edilmiştir (Şekil 9.30). Bu nedenle %10 HCl rejenerant çözeltisi kullanılarak adsorpsiyon desorpsiyon deneyleri 5 döngü boyunca sürdürülmüştür. İlk döngü sonunda aktif karbon kapasitesi çok ciddi bir düşüş göstermiş daha sonra bu düşüş azalan bir ivme ile devam etmiştir. İlk döngü sonunda %58 kapasite ile çalışılırken beşinci döngü sonunda aktif karbonun kapasitesi %29'a düşmüştür. KSN numunesine benzer şekilde rejenerasyonun bu kadar güç olması Cr(VI) ile karbon arasında van der Waals veya iyon değişim kuvvetlerinden daha güçlü bir etkileşimin varlığını düşündürmektedir.



Şekil 9.29 PAK numunesinin rejenerasyonu sonucu sorpsiyon kapasitesi değişimleri



Şekil 9.30 PAK numunesinin rejenereasyon yüzdeleri

9.5 Krom (VI) Sorpsiyonu ile İlgili Enerji Hesaplamaları

9.5.1 Aktivasyon enerjisi

Şeftali çekirdeği (KSN) ve polimer (PAK) esaslı aktif karbonun Cr(VI) sorpsiyonu için Arrhenius denklemi kullanılarak hesaplanmış aktivasyon enerjileri Çizelge 9.10'da verilmiştir. Zayıf van der Waals kuvvetlerinin sorumlu olduğu fiziksel adsorpsiyonun enerji gereksiniminin düşük olması sebebiyle, aktivasyon enerjisi genelde 4,184 kJ/mol değerinden büyük değildir (Sag ve Kutsal, 2000a). KSN numunesi için hesaplanmış aktivasyon enerjisi (3,25 kJ/mol) fiziksel adsorpsiyonu işaret etse de rejenerasyonunun oldukça güç olması, KSN ile hidrojen kromat iyonları arasında fiziksel adsorpsiyondan daha güçlü, kimyasal bir etkileşimin varlığının göstergesidir.

Çizelge 9.10 Cr(VI) sorpsiyonunun aktivasyon enerjisi

Aktif karbon	E_A , kJ/mol	R^2
KSN	3,25	0,999
PAK	26,21	0,910

Sag ve Kutsal (2000) iki tür kimyasal sorpsiyondan bahsetmişlerdir: Aktif ve daha az sıklıkla karşılaşılan aktif olmayan. Aktif kimyasal sorpsiyonda kimyasal sorpsiyon hızı Arrhenius denklemindeki aktivasyon enerjisine göre sıcaklıkla değişir (yüksek E_A). Ancak bazı proseslerde kimyasal sorpsiyon çok hızlı olur ve böylece aktivasyon enerjisi sıfıra yakın bulunur. Gerçekte, kimyasal sorpsiyonda reaksiyon hız sabiti değeri sıcaklıkla artar ve aktivasyon enerjisi nispeten yüksek bulunur. Ancak, heterojen proseslerde porlara difüzyon hızı düşükse, görünür hız sıcaklıkla önemli bir artış göstermeyebilir. Böylece sıcaklığa karşı çizilen hız sabiti grafiğinin eğiminden hesaplanan görünür aktivasyon enerjisi çok daha düşük hesaplanabilir (Levenspiel, 1989). Raji ve Anirudhan (1998) poliakrilamidle aşılınmış kauçuk odunu talaşı kullanarak 303-333 K sıcaklık aralığında yaptıkları Cr(VI) sorpsiyon çalışmalarında aktivasyon enerjisini 6,22 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Nispeten düşük aktivasyon enerjisi değerini Cr(VI) adsorpsiyonunun difüzyon kontrollü bir proses olmasıyla yorumlamışlardır. Benzer şekilde KSN numunesi ile yapılan sorpsiyonun aktivasyon enerjisi değerinin düşük hesaplanması, por difüzyon direncinin yüksek olmasıyla açıklanmıştır.

PAK numunesi için hesaplanmış aktivasyon enerjisi (26,21 kJ/mol) değeri ise beklendiği şekilde oldukça yüksektir ve kimyasal sorpsiyonu işaret etmektedir.

9.5.2 Ortalama serbest sorpsiyon enerjisi

Dubinnin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm denklemi kullanılarak hesaplanmış ortalama serbest sorpsiyon enerjileri Çizelge 9.11’de verilmiştir. Çalışılan sıcaklık aralığında ve pH 2’de yapılan Cr(VI) sorpsiyonunun ortalama serbest sorpsiyon enerjileri her iki karbon için de 22 kJ/mol değerinin üstündedir. Sorpsiyon ortamının pH’sının artırılmasıyla serbest sorpsiyon enerjilerinde azalma gözlenmiştir.

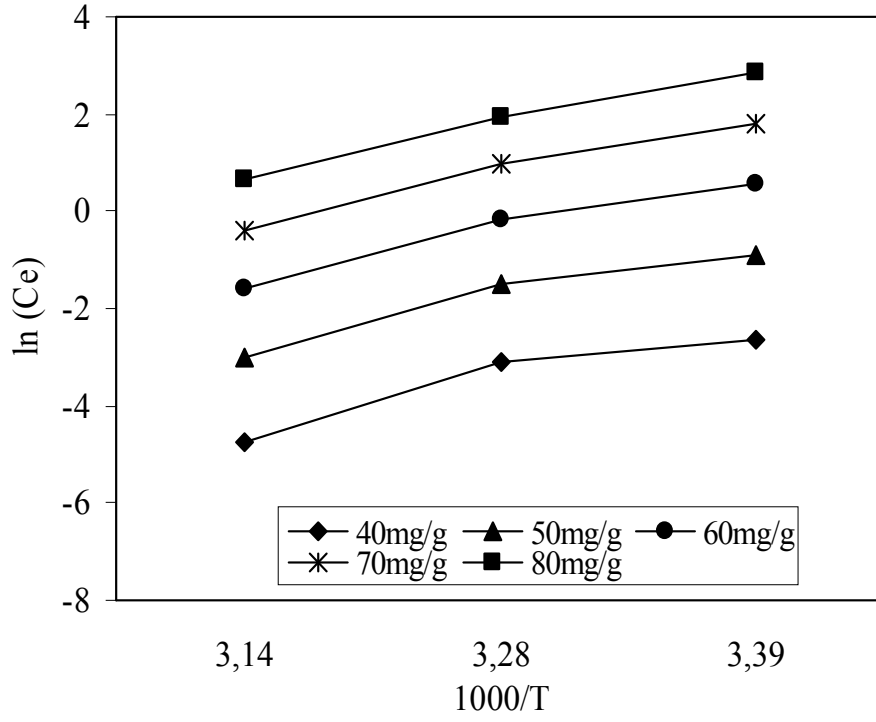
Çizelge 9.11 Ortalama serbest sorpsiyon enerjileri

pH	T, K	KSN		PAK	
		E, kJ/mol	R ²	E, kJ/mol	R ²
2	295	23,63	0,995	22,71	0,984
2	305	22,81	0,985	22,38	0,929
2	318	26,12	0,987	24,91	0,917
4	295	20,98	0,993	19,38	0,988
6	295	15,68	0,998	13,80	0,980
8	295	2,10	0,956	3,95	0,915

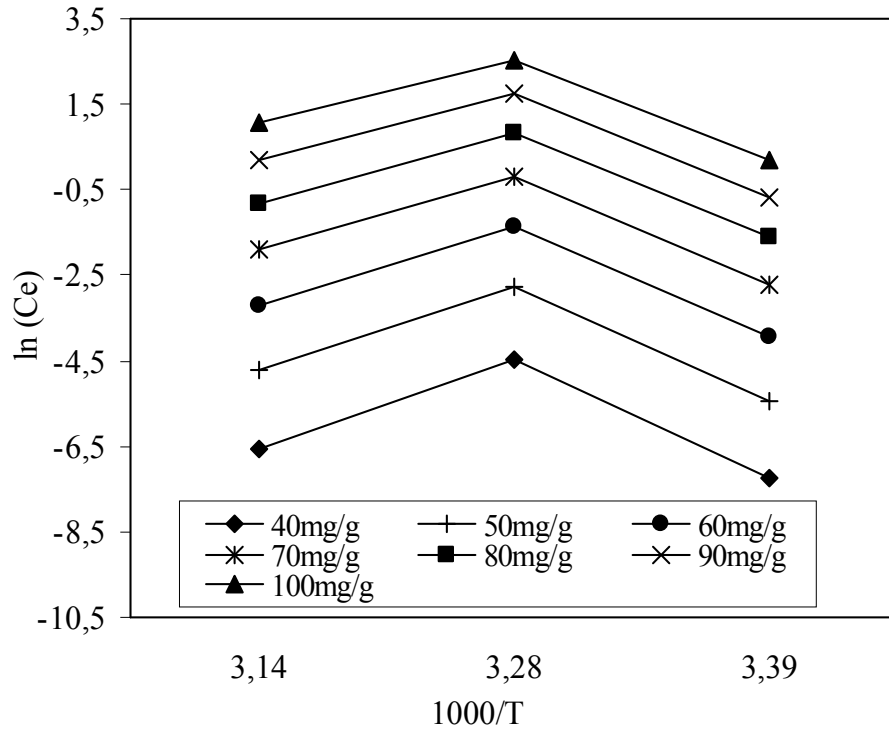
İyon değişim proseslerinde ortalama sorpsiyon enerjisi değerleri 8-16 kJ/mol arasında değişmektedir (Krishna vd., 2000; El-Kamash vd., 2005; Debnath ve Ghosh, 2008). Üretilen KSN ve PAK numuneleri için hesaplanmış yüksek sorpsiyon enerjileri karbon yüzeyi ve hidrojen kromat iyonları arasında iyon değişiminden daha kuvvetli bir etkileşimin göstergesi olarak yorumlanmıştır. pH değeri 6’ya yükseltildiğinde ortalama sorpsiyon enerjileri oldukça düşmüş ve 8-16 kJ/mol aralığına ulaşmıştır. Dolayısıyla bu pH değerinde hidrojen kromatla yüzey grupları arasında iyon değişimi ya da van der Waals kuvvetleri etkili olabilir.

9.5.3 İzosterik adsorpsiyon ısı

Polimer esaslı (PAK) ve şeftali çekirdeği esaslı (KSN) aktif karbonlar için 1/T’ye karşı lnCe değerleri çizilerek elde edilmiş izosterler sırasıyla Şekil 9.31 ve 9.32’de verilmiştir.



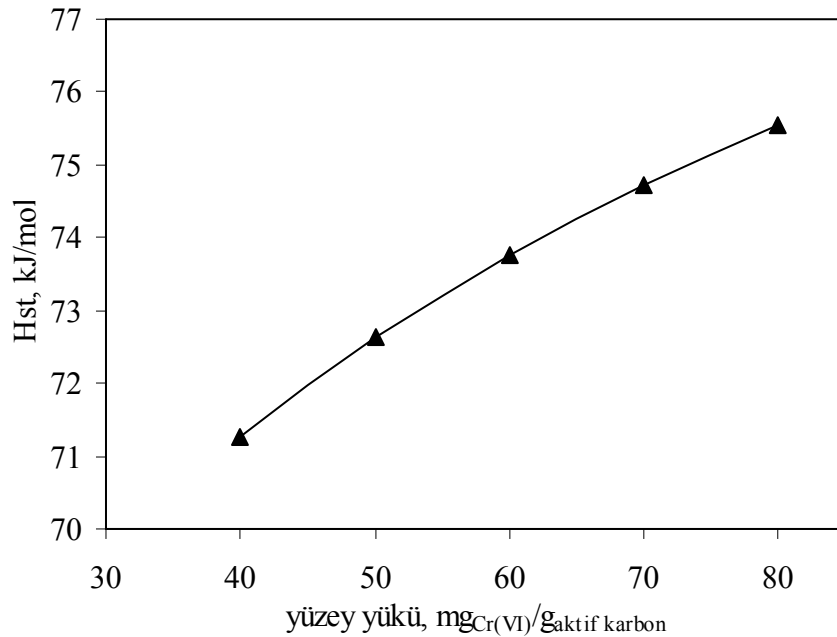
Şekil 9.31 PAK numunesi ile Cr(VI) sorpsiyonu sonucu elde edilen izosterler



Şekil 9.32 KSN numunesi ile Cr(VI) sorpsiyonu sonucu elde edilen izosterler

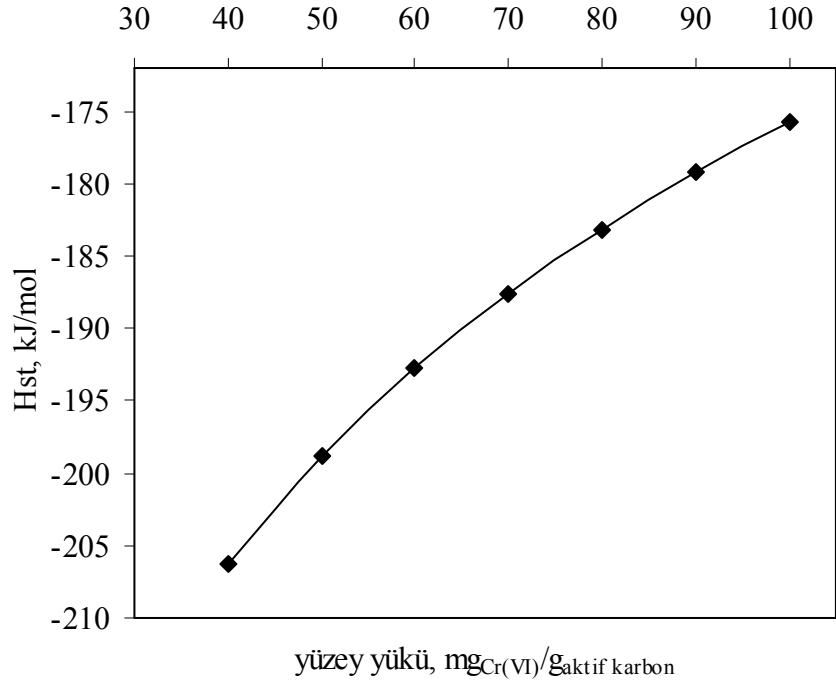
İzosterik adsorpsiyon ısıları (ΔH_{st}) birim adsorban başına adsorplanan madde miktarları için çizilmiş izosterlerin eğimlerinden hesaplanmıştır. Sıcaklığın 295 K'den 305 K'e artırılması ile şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonun Cr(VI) sorpsiyon kapasitesi azalmakta, 305 K ile 318 K sıcaklık aralığında ise kapasitede artış gözlenmektedir (Şekil 9.32). Dolayısıyla Cr(VI)'nın KSN aktif karbonuna tutunmasındaki izosterik adsorpsiyon ısıları iki farklı sıcaklık bölgesi için ayrı ayrı belirlenmiştir. Hesaplamalar ikişer nokta kullanılarak yapıldığı için çok güvenilir olmasa da, yüzeyin enerjik açıdan heterojenliği hakkında bilgi vermesi sebebiyle önemlidir.

Yüzey yüklenmesi ile adsorpsiyon ısının artışı enerjik açıdan heterojen olmayan adsorbanlar için karakteristiktir. Bu artış adsorplanmış moleküller arasındaki yanal etkileşimden kaynaklanır. Adsorplanan madde miktarındaki, yani yüzey yükündeki artışla sorpsiyon ısının düşüşü ise enerjik açıdan heterojen adsorbanlar için karakteristiktir. Yüzey yükü ile değişmeyen adsorpsiyon ısısı ise adsorplanmış moleküller arasındaki etkileşimin şiddeti ile heterojenlik derecesi arasındaki dengenin göstergesidir (Nieszporek ve Rudzinski 2002).

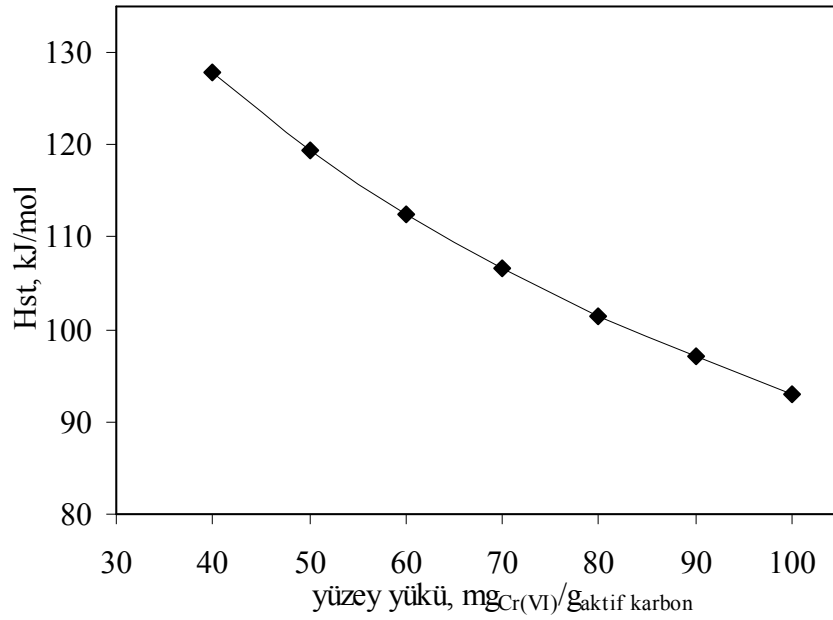


Şekil 9.33 PAK numunesi ile Cr(VI) sorpsiyonunun izosterik adsorpsiyon ısıları

PAK numunesi için Şekil 9.33'de verilen yüzey yüküyle adsorpsiyon ısının değişim grafiği incelendiğinde, izosterik adsorpsiyon ısının adsorplanmış madde miktarının artmasıyla arttığı görülmektedir. Böylece PAK aktif karbonunun yüzeyinin enerjik açıdan homojen olduğu



Şekil 9.34 295-305K sıcaklık aralığında KSN numunesi ile Cr(VI) sorpsiyonunun izosterik adsorpsiyon ısıları



Şekil 9.35 305-318K sıcaklık aralığında KSN numunesi ile Cr(VI) sorpsiyonunun izosterik adsorpsiyon ısıları

ve adsorplanan Cr(VI) molekülleri arasında yanal etkileşimlerin olduğu söylenebilir.

KSN numunesinde izosterik adsorpsiyon ısısı adsorplanmış madde miktarının artmasıyla azalmaktadır (Şekil 9.34 ve 9.35). Polimer esaslı aktif karbondan (PAK) farklı olarak şeftali çekirdeği esaslı aktif karbon (KSN) enerjik açıdan heterojen bir yüzeye sahiptir.

Verilen yüzey yükü aralığı için Cr(VI)'nın PAK üzerine adsorpsiyon ısısı ortalama 73,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Cr(VI)'nın KSN üzerine adsorpsiyon ısısı ise 295-305 K sıcaklık aralığı için ortalama -189,1 kJ/mol, 305-318 K sıcaklık aralığı için 108,3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Kimyasal sorpsiyon ısısı genelde 80-200 kJ/mol aralığında değişir (Sag ve Kutsal, 2000b) ve her iki karbon numunesi için de hesaplanan izosterik adsorpsiyon ısısı değerleri bu aralığa yakın büyüklüklerdedir.

9.5.4 Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) hesaplamaları

Polimer esaslı (PAK) ve şeftali çekirdeği esaslı (KSN) aktif karbon üzerine Cr(VI) sorpsiyonu için hesaplanmış termodinamik parametreler sırasıyla Çizelge 9.12 ve 9.13'de verilmiştir.

Çizelge 9.12 PAK ile yapılan Cr(VI) sorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Sıcaklık, K	$K_e (10^4)$	ΔG° , kJ/mol	ΔH° , kJ/mol	ΔS° , kJ/mol	R^2
295	3,388	-25,583	73,766	0,334	0,998
305	7,024	-28,298			
318	29,378	-33,288			

Çizelge 9.13 KSN ile yapılan Cr(VI) sorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Sıcaklık, K	$K_e (10^5)$	ΔG° , kJ/mol
295	4,022	-31,650
305	0,348	-26,515
318	1,787	-31,973

PAK numunesinde Gibbs serbest enerjileri negatiftir ve adsorpsiyona paralel olarak artan sıcaklıkla artmaktadır (Çizelge 9.12). KSN numunesi ile yapılan sorpsiyonda da Gibbs serbest enerjileri negatiftir ve bu değerler sorpsiyon kapasitesiyle orantılı olarak artan sıcaklıkla önce azalmış ve sonra tekrar artış göstermiştir. Negatif Gibbs serbest enerjisi sorpsiyonun kendiliğinden olduğunun bir göstergesidir ve kendiliğinden olma derecesi artan sıcaklıkla artmaktadır. Benzer şekilde, Debnath ve Ghosh (2008) hidratlanmış titanyum(VI) oksit kristalleri ile yaptıkları çalışmada Cr(VI) ve Cr(III) sorpsiyonunu termodinamik açıdan

incelemişler ve buldukları negatif serbest enerji değerlerini adsorpsiyonun kendiliğinden olmasıyla yorumlamışlardır. Titanyum oksitle yapılan Cr(VI) adsorpsiyonun entalpi değeri 40 kJ/mol'ün altındadır ve yazarlar bu değeri fiziksel adsorpsiyonla açıklamışlardır. Karthikeyan ve arkadaşları (2005) kauçuk odun talaşından elde edilmiş aktif karbonla Cr(VI) adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Adsorpsiyon entalpisini 35,144 kJ/mol bulmuşlar ve artan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinin artmasını kimyasal sorpsiyon ile açıklamışlardır.

PAK numunesinde adsorpsiyon entalpisi 70 kJ/mol'ün üzerindedir. Bu kadar yüksek bir entalpi değeri PAK numunesi ile Cr(VI) adsorpsiyonun kimyasal olduğu şeklinde açıklanmıştır. KSN numunesinin Cr(VI) sorpsiyon kapasitesi artan sıcaklıkla önce bir azalma sonra bir yükselme gösterdiğinden, entalpi değeri hesaplanamamıştır.

9.6 Aktif Karbonla Krom (VI) Giderim Mekanizmasının İncelenmesi

9.6.1 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analiz sonuçları

Şeftali çekirdeği (KSN) ve polimer esaslı (PAK) aktif karbon numuneleri, XPS analizi öncesinde Cr(VI) ile doyurulmuştur. Sorpsiyon deneyleri sonunda Cr(VI) ve toplam krom analizleri yapılarak kapasiteler belirlenmiştir. XPS analizi öncesi yapılan sorpsiyonun şartları ve sonuçları Çizelge 9.14'te özetlenmiştir.

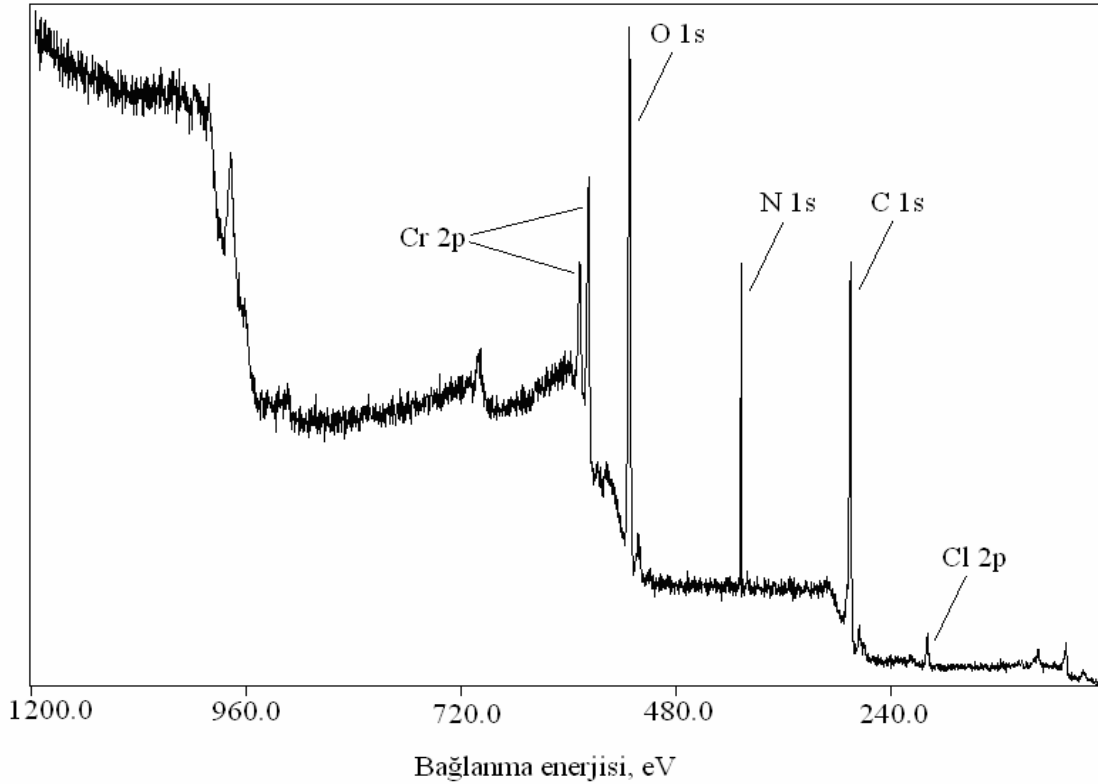
Çizelge 9.14 XPS analizi öncesi sorpsiyon deneyleri ve sonuçları

	Miktar	C_0 , mg _{Cr(VI)} /L	pH	C_e , mg _{Cr(VI)} /L	q_e , mg _{Cr(VI)} /g	C_e , mg _{toplCr} /L	q_e , mg _{toplCr} /g	C_e , mg _{Cr(III)} /L
KSN	80,4	31,15	2	4,21	67,02	9,45	53,11	5,24
PAK	120,8	31,15	2	0,16	51,31	9,40	35,43	9,24

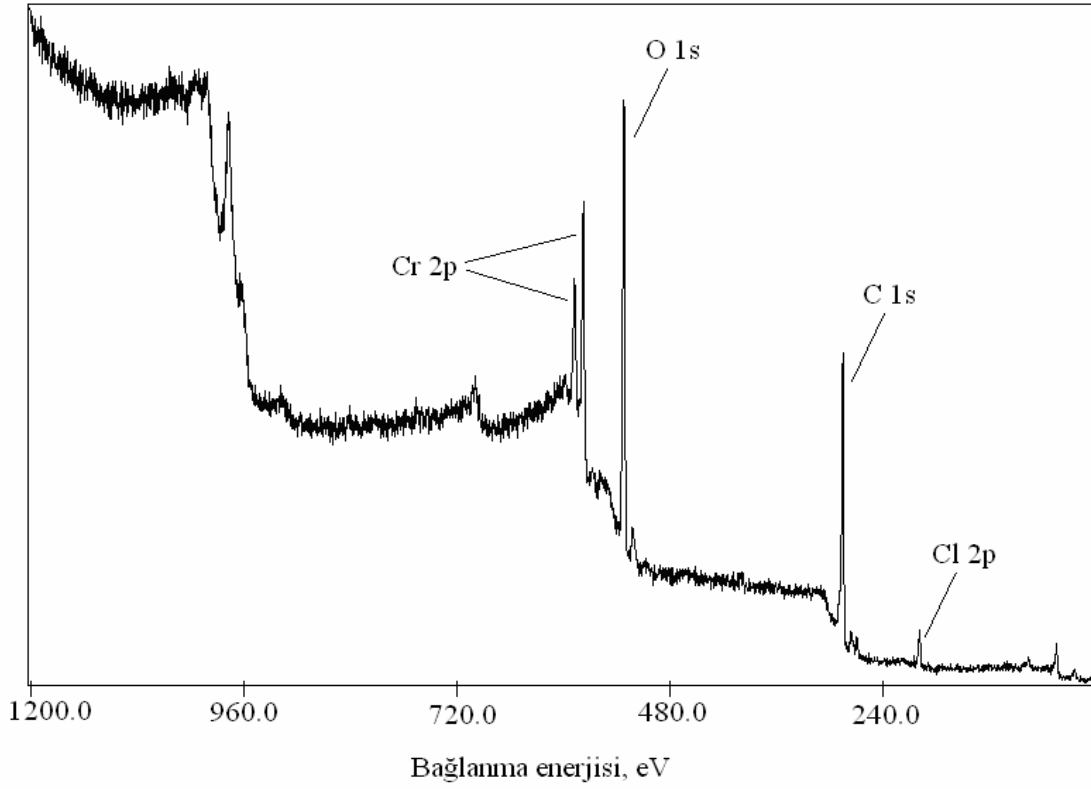
Kromla doyurulmuş aktif karbon numunelerine ait XPS spektrumları KSN ve PAK aktif karbon numuneleri için sırasıyla Şekil 9.36 ve 9.37'de verilmiştir. X ışınları gönderilerek farklı enerjilerde yapıdaki elektronların koparılması esasına dayanan XPS analizi sonucu elde edilen spektrumlarda aktif karbonların yapısında bulunan C, O, N, Cr ve Cl atomlarına ait pikler görülmektedir. XPS spektrumlarının değerlendirilmesi sonucu bağlanma enerjileri ve atomik konsantrasyon yüzdeleri Çizelge 9.15'de topluca verilmiştir. XPS analizi ile karbon yüzeyinin ancak birkaç nanometre altındaki gruplar ölçülebilmektedir. Bu yöntemle karbon tarafından adsorplanmış kromun türü ve miktarı hakkında fikir edinilebileceği gibi yapıda

bulunan diğer elementlerin bağlanma şekli ve konsantrasyonu hakkında bilgi edinmek de mümkündür.

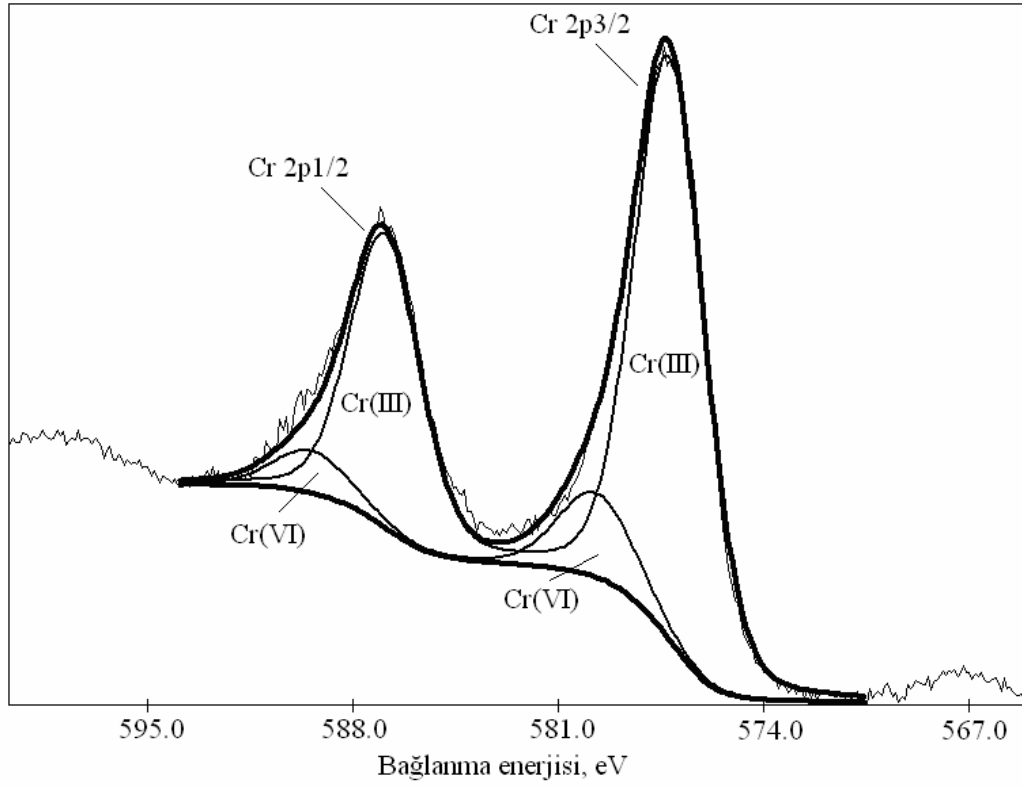
Her iki aktif karbon için de C 1s spektrumunda üç farklı pik görülmektedir. Bağlanma enerjisi 284,6 eV olan karbon piki grafitik düzlemdeki karbonu gösterir. İkinci karbon piki KSN numunesinde 285,7 eV bağ enerjisinde görülürken PAK numunesinde 286,3 eV'da görülmüştür. 285,7 eV bağ enerjisinde görülen karbon piki fenolik grupları, C-N ve C-Cl bağlarını gösterirken, 286,3 eV bağ enerjisinde görülen karbon piki fenolik gruplar, C-N, C-Cl bağlarının yanı sıra alkol ve eter gruplarının da varlığının işaretçisi olabilir. Son karbon piki ise KSN ve PAK numuneleri için sırasıyla 288,0 ve 288,1 bağ enerjilerinde görülmüştür ki bunlar karboksil grupları, C=O ve O-C-O bağlarıyla ilgilidir.



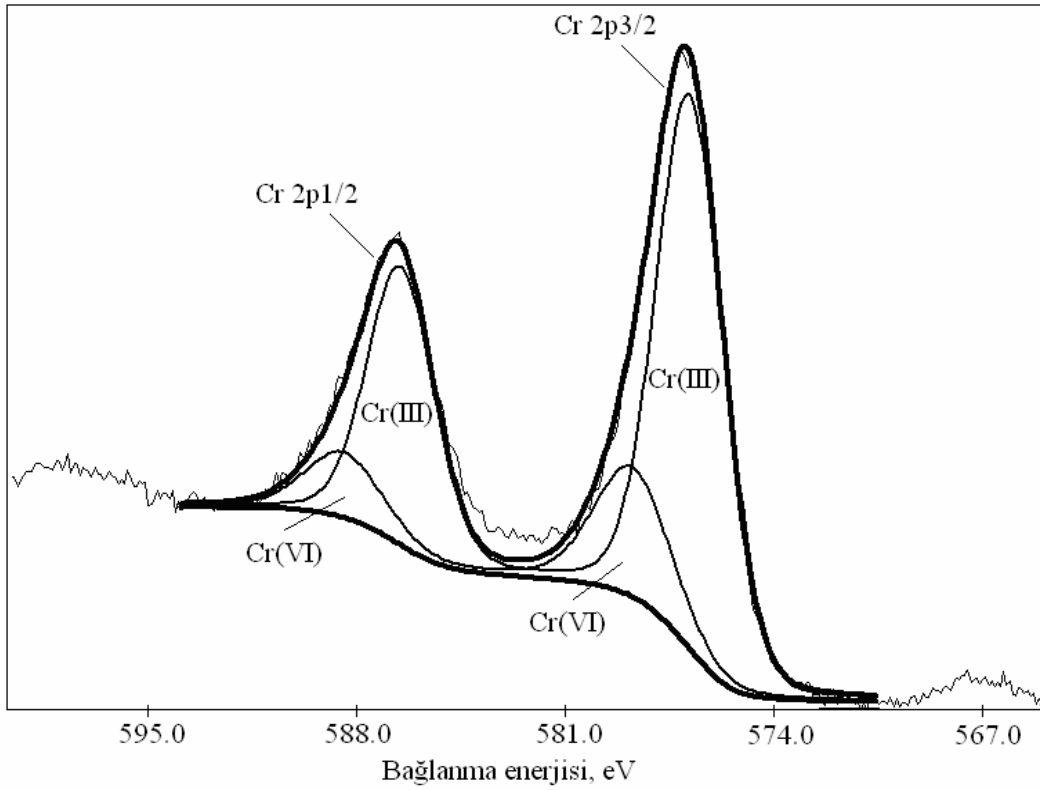
Şekil 9.36 Kromla doyurulmuş KSN aktif karbonuna ait XPS grafiği



Şekil 9.37 Kromla doyurulmuş PAK aktif karbonuna ait XPS grafiği



Şekil 9.38 Kromla doyurulmuş KSN aktif karbonuna ait Cr 2p spektrumu



Şekil 9.39 Kromla doyurulmuş PAK aktif karbonuna ait Cr 2p spektrumu

Çizelge 9.15 incelendiğinde KSN numunesine kıyasla PAK numunesinde grafitik yapıya bağlı karbon konsantrasyonu daha fazladır. Buna karşılık KSN aktif karbonunda fonksiyonel gruplara bağlı karbon konsantrasyonu PAK'nın neredeyse iki katı kadardır.

KSN numunesinde 400,2 eV bağ enerjisinde sadece bir adet azot piki görülürken, PAK karbonunda 397,5, 399,0 ve 400,4 eV bağ enerjilerinde üç adet azot piki gözlenmiştir. 400 eV bağ enerjisi etrafındaki pikler organik matriks içindeki azotla ilgiliyken 399,0 eV'daki azot piki ise nitril gruplarını ($C\equiv N$) belirtir [4]. Polimer esaslı aktif karbondaki nitril grupları, akrilonitril divinil benzen kopolimerinden kaynaklanmaktadır. Polimerin yapısındaki nitril gruplarının bir kısmı yüksek sıcaklıktaki oksidasyonla piridin gruplarına dönüşmeden kalmış olabilir. Polimer esaslı aktif karbonda 397,5 eV bağ enerjisinde görülen azot piki ile ilgili herhangi bir literatür bilgisine ulaşılamamıştır. Ancak bu pikin piridin gruplarıyla krom iyonları arasındaki bağlardan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Dambies ve arkadaşları (2001) XPS analiziyle geçiş metal komplekslerindeki ligand etkisinin karakterize edilebileceğini bildirmişlerdir. Elektron verici ligandlar çekirdek düzeyindeki bağlanma enerjisini düşürür, elektron alıcılar ise arttırırlar.

Çizelge 9.15 XPS analizi sonuçları

	C 1s			O 1s		N 1s			Cl 2p		Cr 2p	
KSN												
Bağlanma enerjisi, eV	284,6	285,7	288,0	531,5	533,3	400,2	-	-	198,1	199,7	577,3	579,8
Pik alanı	23426	10987	4015	91418	17442	3091	-	-	3174	2838	75088	11779
Relatif kons., (%)	60,96	28,59	10,45	83,98	16,02	100	-	-	52,79	47,21	86,44	13,56
Atomik kons., (%)		41,32		44,34			1,98		2,21		10,15	
PAK												
Bağlanma enerjisi, eV	284,6	286,3	288,1	531,4	533,3	397,5	399,0	400,4	197,9	199,5	577,0	579,0
Pik alanı	28997	4678	2681	85889	13005	1193	2205	3412	4801	3462	67548	19019
Relatif kons., (%)	79,76	12,87	7,37	86,85	13,15	17,52	32,38	50,1	58,1	41,9	78,03	21,97
Atomik kons., (%)		40,35		41,57			4,5		3,14		10,44	

198 ve 199,5 eV bağlanma enerjisinde görülen klor pikleri pH ayarı için kullanılan HCl çözeltisinden kaynaklanmaktadır. Klorür iyonlarının bir kısmı sorpsiyon sırasında protonlanmış yüzeyde tutunmuş olabilir.

Üç değerlikli krom içeren Cr_2O_3 ve Cr(III)-asetatın bağlanma enerjileri Cr 2p_{3/2} orbitali için 577,0–578,0 eV ve Cr 2p_{1/2} orbitali için 586,0–588,0 eV değerleri arasındadır. Üç değerlikli kroma kıyasla altı değerlikli krom elektronları daha kuvvetli çektiği için, CrO_3 daha yüksek bir bağlanma enerjisiyle karakterize edilir: Cr 2p_{3/2} orbitali için 580,0–580,5 eV ve Cr 2p_{1/2} orbitali için 589,0–590,0 eV (Park vd., 2008).

Şekil 9.38 ve 9.39’da verilen Cr 2p orbitalleri için elde edilen XPS sonuçları incelendiğinde, her iki karbon numunesi için de yapıya bağlı kromun büyük bir kısmının Cr(III) formunda olduğu görülmektedir. Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonda (KSN) yapıya tutunmuş kromun %86,44’ü, polimer esaslı aktif karbonda (PAK) ise %78’i Cr(III) formundadır. Sorpsiyon işlemi boyunca hidrojen kromatın bir kısmı Cr(VI) formunda yapıya adsorplanırken, Cr(VI)’nın büyük bir kısmı Cr(III)’e indirgenerek adsorplanmıştır. Çizelge 9.14’ten görüleceği gibi Cr(III)’ün bir kısmı karbon tarafından tutulamamış ve çözeltiliye geri dönmüştür. Çözeltideki adsorplanmamış Cr(III) konsantrasyonu KSN numunesinin kullanılması durumunda yaklaşık 5 ppm, PAK numunesi kullanılması durumunda ise yaklaşık 9 ppm’dir. Buradan şeftali çekirdeği esaslı aktif karbon (KSN) yüzeyinin artı değerlikli Cr(III) iyonlarını tutmada daha başarılı olduğu sonucu çıkarılabilir.

9.6.2 Toplam organik karbon ve çözünmüş oksijen analizi sonuçları

Şeftali çekirdeği esaslı (KSN) ve polimer esaslı aktif karbon (PAK) numunelerinin farklı pH değerlerinde sulu çözeltiliye verdikleri organik karbon ve oksijen konsantrasyonları Çizelge 9.16’da verilmiştir. pH 2’de çalışıldığında KSN numunesi için toplam organik karbon ile hidrojen kromat iyonları reaksiyon 7.21’e göre stokiyometrik oranlarda iken PAK numunesinde toplam organik karbon stokiyometrik orandan biraz daha azdır. Ortamdaki proton konsantrasyonları ise pH 2’de stokiyometrik oranın üstündeyken, pH 4’te ise çok altındadır. Toplam organik karbon konsantrasyonları ve pH değerleri dikkate alındığında bu reaksiyonun pH 4’e kıyasla pH 2’de çalışıldığında ve PAK numunesine kıyasla KSN numunesi ile daha favori olduğu söylenebilir.

Çizelge 9.16 Toplam Organik Karbon ve Çözünmüş Oksijen Konsantrasyonları

Numune	pH	Toplam Organik Karbon, mg/L	Çözünmüş Oksijen, mg/L (298 K, 1017 mbar)
KSN	2	9,1	7,62
	4	9,5	7,75
	6	6,2	7,73
	8	10,0	7,87
PAK	2	7,5	7,83
	4	6,1	7,92
	6	8,4	7,99
	8	4,8	7,74

9.6.3 Krom (III) sorpsiyon kapasiteleri

Üretilmiş aktif karbon numuneleri ile yapılmış Cr(III) sorpsiyonu deney sonuçları Çizelge 9.17’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde polimer esaslı aktif karbonun Cr(III) adsorpsiyonunda daha başarılı olduğu görülmektedir.

Çizelge 9.17 Cr(III) sorpsiyon kapasiteleri

	pH	Adsorban miktarı, g/L	Sorpsiyon kapasitesi, mg/g	Giderim yüzdesi, %
KSN	2	0,2	6,8	4,9
	2	0,8	2,8	7,9
PAK	2	0,2	27,9	20,4
	2	0,8	7,7	21,9

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak yapılan sorpsiyon çalışmaları PAK numunesinin Cr(III) tutma kapasitesinin daha yüksek olduğunu göstermiştir. Ancak XPS analizi sonucunda elde edilen bilgiler KSN numunesi kullanıldığında daha fazla Cr(VI)’nın Cr(III)’e indirgendiğini ve daha sonra yüzeye tutunduğunu buna karşılık indirgenme sonrası Cr(III)’e ilginin PAK numunesinde daha az olduğunu göstermiştir. Gerçekte, artı değerlikli Cr(III) iyonları ile düşük pH değerinde (pH 2) ortamda bulunan proton iyonları arasındaki rekabet ve elektrostatik itme nedeniyle, her iki aktif karbonun da Cr(III) iyonlarına çekiciliğinin az

olması beklenir. Sorpsiyon esnasında karbon yüzeyindeki gruplar bir yandan hidrojen kromat iyonlarının Cr(III)'e indirgenmesini sağlarken bir yandan da okside olurlar. Önceki duruma kıyasla okside olmuş grupların artı değerlikli Cr(III)'e ilgisi daha fazla olabilir. Dolayısıyla Cr(VI) anyonlarının büyük bir kısmı aktif karbon yüzeyindeki gruplar ve/veya çözünebilir organik karbon yardımıyla Cr(III)'e indirgenmiş, eş zamanlı olarak yüzey katyon tutma yönünde modifikasyona uğramış ve Cr(III) iyonlarını yapıya bağlamıştır. Bir miktar adsorplanmamış Cr(III) iyonları ise çözeltiye geri dönmüştür.

10. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Çalışmada farklı aktivasyon yöntemleri ile üretilmiş şeftali çekirdeği ve polimer esaslı aktif karbonlar ile Cr(VI) giderimi kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmiştir. Çalışmanın genel sonuçları maddeler halinde aşağıda özetlenmiştir.

1. Şeftali çekirdeklerine su buharı ve potasyum hidroksit aktivasyonu uygulanarak farklı özelliklerde aktif karbonlar üretilmiştir. AN/DVB esaslı kopolimerden aktif karbon üretimi (PAK) ise hava aktivasyonu uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Tüm karbon numuneleri 1073 K sıcaklıkta üretilmiş H tipi karbonlardır.
2. Tüm aktif karbon numunelerinin N₂ adsorpsiyon izotermi Tip I izotermine uymaktadır ve istenen mikro gözenekli yapı elde edilmiştir. Şeftali çekirdeklerine uygulanan ön yıkama işlemleri yüzey alanı ve gözenek hacminde artış sağlamıştır. Su buharı aktivasyonu ile gözenek hacmi ve yüzey alanı gelişmekle beraber KOH aktivasyonu ile beklenen sonuçlar elde edilememiştir. KOH aktivasyonunun katı karışım yöntemi ile uygulanması gerek yüzey alanı gerekse gözeneklilik açısından empregnasyon yöntemine kıyasla daha etkili olmuştur. Ayrıca, KOH : numune oranı yüksek tutulduğunda daha büyük yüzey alanı ve gözenek hacmi elde edilmiştir. Üretilen aktif karbon numunelerinin BET yüzey alanı değerleri 163 ila 835 m²/g ve gözenek hacimleri 0,087 ila 0,458 cm³/g arasında değişmektedir.
3. Aktif karbon numunelerinde yapıdaki asidik fonksiyonel grupların çok büyük kısmını fenolik yüzey grupları oluşturmaktadır. FTIR analizine göre tüm aktif karbon numunelerinde benzer yapılar mevcuttur.
4. CPG-LF, KSN ve PAK aktif karbonlarının pH titrasyonu analizi sonucu sıfır yük noktaları sırasıyla 7,4; 8,0 ve 8,2 bulunmuştur. Dolayısıyla aktif karbonların yüzeyleri bu pH değerlerine kadar protonlanmış yani pozitif yüklüdür ve anyonlara karşı ilgisi fazladır. Sıfır yük noktasının pH 7'nin üstünde olması yapıdaki fenolik grupların varlığının bir göstergesidir. İzoelektrik nokta değerleri CPG-LF, KSN ve PAK için sırasıyla 4,1; 2,0 ve 4,9'dir. Sıfır yük noktası ve izoelektrik nokta arasındaki fark numunelerin yüzey yük dağılımının homojen olmadığını göstermektedir. Bu durum, oda sıcaklığında havadaki oksijenle oksidasyon sonucu numunelerin dış yüzeyinde asidik yapıda yüzey gruplarının oluşumuyla açıklanmaktadır.
5. Cr(VI) sorpsiyon deneyleri, şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonlar arasından seçilen KSN numunesi, polimer esaslı (PAK) ve ticari (CPG-LF) aktif karbon numuneleri ile

- yürütülmüştür. Su buharı aktivasyonu ile tek kademe üretilen KSN numunesinin adsorban olarak seçilmesinin nedeni yapısal ve fonksiyonel özelliklerinin yanı sıra KSN'nin üretiminin kolay ve ekonomik olmasıdır.
6. KSN, PAK ve CPG-LF numunelerinin Cr(VI) tutma kapasiteleri pH 2'de ve 30 ppm konsantrasyonunda sırasıyla maksimum 130, 80 ve 140 mg/g'dır. Numunelerin yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerine benzer şekilde, sorpsiyon kapasiteleri de $CPG-LF \geq KSN > PAK$ sırasıyla değişmektedir. Numunelerin yüzey alanları sırasıyla 693, 608 ve 579 m²/g ve gözenek hacimleri sırasıyla 0,351; 0,341 ve 0,300 cm³/g'dır.
 7. Her üç aktif karbon numunesi (KSN, PAK ve CPG-LF) için de, en iyi sorpsiyon kapasitesi pH 2'dedir. pH'nın artmasıyla sorpsiyon verimi azalmaktadır. Bu durum, düşük pH değerlerinde protonlanmış yüzey gruplarının negatif yüklü HCrO₄⁻ iyonlarına karşı çekiciliğinin fazla olmasından kaynaklanmaktadır. pH'nın artmasıyla ortamdaki OH⁻ iyonlarında artış meydana gelmekte ve artan OH⁻ iyonları negatif yüklü HCrO₄⁻ iyonlarıyla rekabet ederek kromun karbon yapısındaki fonksiyonel gruplara tutunmasını engellemektedir.
 8. HCrO₄⁻ iyonları asidik ortamda organik maddelerin varlığında Cr(III)'e indirgenebilir. Farklı pH'larda yürütülen sorpsiyon deneylerinde, sorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu pH 2 dışındaki diğer pH'larda çözeltide Cr(III)'e rastlanmamıştır. Bu durum, ortamdaki proton konsantrasyonunun indirgenme reaksiyonu için yetersiz olmasıyla açıklanmaktadır.
 9. Başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla Cr(VI) sorpsiyon kapasitelerinde artış gözlenmesi, yüksek konsantrasyonun kütle transfer direncini yenerek HCrO₄⁻ iyonlarının aktif karbon yüzeyine difüzyonunu kolaylaştırmasıyla açıklanmaktadır.
 10. KSN numunesinin sorpsiyon kapasitesinde artan sıcaklıkla önce bir düşüş, sonra bir artış meydana gelmesi, HCrO₄⁻ iyonlarının KSN üzerine sorpsiyonunda 305 K'e kadar iyon değişimi ve/veya fiziksel adsorpsiyonun etkili olduğu, daha yüksek sıcaklıklarda ise indirgenme reaksiyonu ve/veya hidrofobik etkinin baskın olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Adsorpsiyon ekzotermik bir reaksiyon olduğu için PAK numunesinin sorpsiyon kapasitesinin yükselen sıcaklıkla artması, HCrO₄⁻ iyonlarının PAK üzerine sorpsiyonunda indirgenme reaksiyonu ve/veya hidrofobik etkinin hakim olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Ayrıca, HCrO₄⁻ veya indirgenme

sonucu oluşan Cr^{3+} iyonlarıyla PAK ve KSN karbonlarının yüzeyindeki gruplar arasında kompleks oluşumunun da meydana gelebileceği düşünülmektedir.

11. Klorür, sülfat, nitrat ve fosfat iyonlarının Cr(VI) sorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Farklı iyonların varlığında KSN numunesinin sorpsiyon kapasitesinde belirgin bir azalma gözlenirken, PAK numunesinde daha az etkili olmuştur. Bu durum, KSN ile sorpsiyonda iyon değişimi ve elektrostatik çekim prosesinin daha etkili olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Buna karşılık, PAK ile yapılan sorpsiyonda karbon yüzeyi ve hidrojen kromat iyonları arasında daha spesifik bir etkileşimin baskın olduğu düşünülmektedir.
12. Her üç karbon numunesi için hesaplanan boyutsuz ayırma faktörü (R_L) değerleri pH 8 dışındaki tüm pH'lar için sıfır ile bir arasında bulunmuştur. Ayırma faktörlerinin sıfıra yakın olması sorpsiyonun büyük ölçüde tersinmez olduğunu göstermektedir.
13. Sorpsiyonun Freundlich ve Langmuir izotermlerine uygunluğu korelasyon katsayısı (R^2) ve yüzde hata değerleriyle incelenmiştir. KSN ile yapılan Cr(VI) sorpsiyonuna Langmuir izoterm modeli uygulandığında elde edilen korelasyon katsayısı değerleri 0,843 ile 0,939 arasında, yüzde hata değerleri ise 4,652 ile 16,076 arasında bulunmuştur. Freundlich modeli uygulandığında ise bu değerler sırasıyla 0,942-0,995 ve 1,159-9,886'dır. PAK ile yapılan Cr(VI) sorpsiyonuna Langmuir izoterm modeli uygulandığında elde edilen korelasyon katsayısı değerleri 0,828 ile 0,931 arasında, yüzde hata değerleri ise 7,890 ile 13,628 arasında bulunmuştur. Freundlich modeli uygulandığında ise bu değerler sırasıyla 0,887-0,986 ve 3,364-9,601'dir. CPG-LF ile yapılan Cr(VI) sorpsiyonuna Langmuir izoterm modeli uygulandığında elde edilen korelasyon katsayısı değerleri 0,885 ile 0,959 arasında, yüzde hata değerleri ise 6,289 ile 21,601 arasında bulunmuştur. Freundlich modeli uygulandığında ise bu değerler sırasıyla 0,975-0,965 ve 4,263-5,968'dir. Yüksek korelasyon katsayıları ve düşük yüzde hata değerleri nedeniyle, Freundlich modelinin aktif karbon numuneleri üzerine Cr(VI) sorpsiyonunu daha iyi yansıttığı sonucuna varılmıştır.
14. Aktif karbonların Cr(VI) sorpsiyon hızları KSN, CPG-LF ve PAK sırasıyla artmaktadır. Sorpsiyon hızları tüm numuneler için başlangıçta yüksektir ve zamanla azalmaktadır. Sorpsiyon kinetiği yalancı (pseudo) birinci derece ve ikinci derece kinetik modeller uygulanarak incelenmiştir. Cr(VI) sorpsiyonunun yalancı (pseudo) ikinci derece kinetik modele uyduğu, 0,998'in üzerinde hesaplanan korelasyon

katsayıları değerleri ile saptanmıştır. 295 K'de 30 ppm başlangıç konsantrasyonunda ve pH 2'de yapılan sorpsiyonun ikinci derece hız sabitleri KSN, PAK ve CPG-LF için sırasıyla 0,0290; 0,1085 ve 0,0489 g/mg.sa bulunmuştur. Başlangıç hızları ise KSN, PAK ve CPG-LF için sırasıyla 2,584; 4,316 ve 4,319 mg/g.dak'dır. Artan sıcaklıkla KSN ve PAK numunelerinin hız sabiti ve başlangıç hızının arttığı görülmektedir. 318 K'de hız sabiti ve başlangıç hızı değerleri PAK için 0,2319 g/mg.sa ve 8,788 mg/g.dak; KSN için 0,0319 g/mg.sa ve 2,615 mg/g.dak olmaktadır. Sıcaklığın 295 K'den 318 K'e çıkarılmasıyla hız sabiti ve başlangıç hızı değerleri PAK kullanıldığında iki katından fazla, KSN kullanıldığında ise en fazla %10 artmaktadır.

15. İyon değiştirme kolonunda sürekli çözelti beslemesi ile gerçekleştirilen Cr(VI) sorpsiyonu sonucunda KSN, PAK ve CPG-LF numuneleri için dönüm noktası kapasiteleri sırasıyla; 25,0; 35,2 ve 30,0 mg/g olarak saptanmıştır. Dönüm noktası kapasiteleri aktif karbon hacmi temelinde hesaplandığında ise KSN, PAK ve CPG-LF numuneleri için sırasıyla 10,8; 7,1 ve 12,9 mg/mL bulunmuştur. PAK kullanıldığında kapasitenin %60'ı etkin kullanılırken, KSN ile ancak %20'si etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Bu durum, KSN aktif karbonuyla çözeltinin kolonda temas süresinin kısa ve KSN numunesinin sorpsiyon kinetiğinin yavaş olması ile ilgilidir.
16. Farklı konsantrasyonlardaki asit ve alkali çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilen rejenerasyon deneylerinde KSN numunesi için en iyi sonuç %15 NaOH çözeltisi kullanıldığında elde edilmiştir. Beş döngü boyuca yürütülen adsorpsiyon desorpsiyon deneylerinde, ilk döngü sonunda %72 kapasite ile çalışılırken beşinci döngü sonunda kapasite %40'a düşmektedir. PAK numunesi için en iyi rejenerasyon sonucu %10 HCl çözeltisi kullanıldığında elde edilmiştir. Beş döngü boyuca yürütülen adsorpsiyon desorpsiyon deneylerinde, ilk döngü sonunda %58 kapasite ile çalışılırken beşinci döngü sonunda aktif karbonun kapasitesi %29'a düşmektedir. Her iki aktif karbon için de rejenerasyonun bu kadar güç olması Cr(VI) ile karbon arasında van der Waals bağları veya iyon değişiminden daha güçlü ve tersinmez bir etkileşimin varlığıyla açıklanabilir.
17. Sorpsiyonun aktivasyon enerjileri KSN ve PAK numuneleri için sırasıyla 3,25 kJ/mol ve 26,21 kJ/mol'dür. PAK numunesi için hesaplanan aktivasyon enerjisi kimyasal sorpsiyonu göstermektedir. KSN numunesi için hesaplanan aktivasyon enerjisi fiziksel adsorpsiyonu işaret etse de rejenerasyonunun güç olması, KSN ile hidrojen kromat iyonları arasında fiziksel adsorpsiyondan daha güçlü, kimyasal bir etkileşimin

varlığının göstergesidir. Heterojen proseslerde porlara difüzyon hızı düşükse görünür hız sıcaklıkla çok artmaz ve böylece görünür aktivasyon enerjisi gerçek değerinden düşük hesaplanır.

18. Çalışılan sıcaklık aralığında ve pH 2’de yapılan Cr(VI) sorpsiyonunun ortalama serbest sorpsiyon enerjileri KSN ve PAK karbon numuneleri için 22 kJ/mol değerinin üstündedir. pH’nın artırılmasıyla serbest sorpsiyon enerjilerinde azalma gözlenmektedir. İyon değişim proseslerinde ortalama serbest sorpsiyon enerjisi değerleri 8-16 kJ/mol arasında değişmektedir. Üretilen KSN ve PAK numuneleri için hesaplanan yüksek serbest sorpsiyon enerjileri, karbon yüzeyi ve hidrojen kromat iyonları arasında kompleks oluşumu gibi kuvvetli bir ilişkinin varlığıyla açıklanabilir.
19. Adsorpsiyon ısısının adsorplanan madde miktarıyla değişimi, yüzeyin heterojenliği ve adsorplanmış moleküller arasındaki yanıl etkileşimler hakkında bilgi verir. 295-318 K sıcaklıkları arasında PAK numunesi için izosterik adsorpsiyon ısısı adsorplanmış madde miktarıyla artmaktadır. Bu durum, PAK numunesinin yüzeyinin enerjik açıdan homojen ve adsorplanan Cr(VI) molekülleri arasında yanıl etkileşimlerin olduğunu göstermektedir. KSN numunesi için izosterik adsorpsiyon ısısı adsorplanmış madde miktarının artmasıyla azalmaktadır. Dolayısıyla KSN numunesi enerjik açıdan heterojen bir yüzeye sahiptir.
20. Krom yüklenmiş karbonlarla yapılan XPS analizi sonucu KSN ve PAK numunelerinde yapıya bağılı kromun büyük bir kısmının Cr(III) formunda olduğu görülmektedir. KSN numunesinde yapıya tutunmuş kromun %86,44’ü, PAK numunesinde ise %78’i Cr(III) formundadır. Sorpsiyon işlemi boyunca hidrojen kromatın bir kısmı Cr(VI) formunda yapıya adsorplanırken, Cr(VI)’nın büyük bir kısmı Cr(III)’e indirgenerek adsorplanmaktadır.

Sonuç olarak, şeftali çekirdeğı ve akrilonitril divinil benzen kopolimeri kullanılarak sulardan Cr(VI) iyonlarının giderimi için yüksek kapasiteye sahip aktif karbonlar geliştirilmiştir. Özellikle, şeftali çekirdeğine tek kademedede su buharı aktivasyonu uygulanarak sorpsiyon kapasitesi açısından ticari aktif karbona oldukça benzer bir aktif karbon elde edilmiştir. Üretiminde Dünyada beşinci sırada olduğumuz şeftali meyvesinin çekirdeğı katı atık olarak atılmakta ya da yakacak olarak kullanılmaktadır. Bu atığın aktif karbona dönüştürülmesi ile hem çevrenin korunması sağlanacak hem de çok miktarlarda kullanılan bir adsorban malzemenin yerli kaynaklardan sağlanması ile ülkemiz ekonomisine önemli katkıda

bulunulacaktır. Ayrıca su buharının tek kademede uygulanması ile ciddi bir enerji tasarufu sağlanacak ve böylece üretim maliyeti de düşürülmüş olacaktır.

Bundan sonraki aşamada, şeftali çekirdeği esaslı aktif karbonun sorpsiyon hızının iyileştirilmesine yönelik çalışmalar yapılabilir. Ayrıca, orijinal su ve atıksu numuneleri kullanılarak üretilen aktif karbonların sorpsiyon kapasitelerinin incelenmesi de oldukça anlamlı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Aggarwal, D., Goyal M. ve Bansal, R.C., (1999), "Adsorption of Chromium by Activated Carbon From Aqueous Solution", *Carbon*, 37:1989-1997.
- Agarwal, G.S., Bhuptawat, H.K. ve Chaudhari, S., (2006), "Biosorption of Aqueous Chromium(VI) by Tamarindus Indica Seeds" *Bioresource Technology*, 97:949-956.
- Aksu, Z. ve Balibek, E., (2007), "Chromium(VI) Biosorption by Dried Rhizopus Arrhizus: Effect of Salt (NaCl) Concentration on Equilibrium and Kinetic Parameters", *Journal of Hazardous Materials*, 145:210-220.
- Alvarez, P., Blanco, C. ve Granda, M., (2007), "The Adsorption of Chromium (VI) From Industrial Wastewater by Acid and Base-Activated Lignocellulosic Residues", *Journal of Hazardous Materials*, 144:400-405.
- APHA, (1998), *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, United Book Press, Baltimore.
- Attia, A.A., Girgis, B.S. ve Fathy, N.A., (2008), "Removal of Methylene Blue by Carbons Derived from Peach Stones by H₃PO₄ Activation: Batch and Column Studies", *Dyes and Pigments*, 76: 282-289.
- Bansal, R.C., Donnet, D.B. ve Stoeckli, F., (1988), *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York.
- Benjamin, M.M., (2002), *Water Chemistry*, Mc Graw-Hill, Boston.
- Berkem, A.R., Baykut, S. ve Berkem, M.L., (1994), *Fizikokimya*, İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi, İstanbul.
- Bishnoi, N.R., Bajaj, M., Sharma, N. ve Gupta, A., (2004), "Adsorption of Cr(VI) on Activated Rice Husk Carbon and Activated Alumina" *Bioresource Technology*, 91(3):305-307.
- Boehm, H. P. (1966), *Advances in Catalyst*, Academic Press, New York.
- Boehm, H.P., (2002), "Surface Oxides on Carbon and Their Analysis: A Critical Assessment", *Carbon*, 40:145-149.
- Bondaruk, F., (1974), *Fizyko Chemiczny*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Burchell, T.D., (1999), *Carbon Materials for Advanced Technologies*, Pergamon, Amsterdam.
- Chunlan, L, Shaoping, X., Yixiong, G., Shuqin, L. ve Changhou, L., (2005), "Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH", *Carbon*, 43:2295-2301.
- Cordero, T., Rodriguez-Mirasol, J., Tancredi, N., Piriz, J., Vivo, G., ve Rodriguez, J.J., (2002), "Influence of Surface Composition and Pore Structure on Cr(III) Adsorption onto Activated Carbons" *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 41(24):6042-6048.
- Covarrubias, C., Arriagada, R., Yanez, J., Garcia, R., Angelica, M., Barros, S.D., Arroyo, P. ve Sousa-Aguiar, E.F., (2005) "Removal of Chromium (III) from Tannery Effluents, Using A System of Packed Columns of Zeolite and Activated Carbon", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80(8):899-908.

- Dambies, L., Guimon, C., Yiacoumi, S. ve Guibal, E., (2001), "Characterization of Metal Ion Interactions with Chitosan by X-Ray Photoelectron Spectroscopy", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 177:203-214.
- Das, D.D., Mahapatra, R., Pradhan, J., Das, S.N., ve Thakur, R.S., (2000), "Removal of Cr(VI) From Aqueous Solution Using Activated Cow Dung Carbon", *Journal of Colloid and Interface Science*, 232(2):235-240.
- Davidson, H.W., Wiggs, P.K.C., Churchouse, A.H., Maggs, F.A.P. ve Bradley, R.S., (1968), *Manufactured Carbon*, Pergamon Press, Oxford.
- Debnath, S. ve Ghosh, U.C., (2008), "Kinetics, Isotherm and Thermodynamics for Cr(III) and Cr(VI) Adsorption From Aqueous Solutions by Crystalline Hydrous Titanium Oxide" *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 40:67-77.
- Demirbas, E., Kobya, M., Senturk, E. ve Ozkan, T., (2004), "Adsorption Kinetics For Removal of Chromium (VI) From Aqueous Solutions on The Activated Carbons Prepared From Agricultural Wastes", *Water SA*, 30(4):533-539.
- Diaz-Teran, J., Nevskaia, D.M., Fierro, J.L.G., Lopez-Peinado, A.J. ve Jerez, A., (2003), "Study of Chemical Activation Process of a Lignocellulosic Material with KOH by XPS and XRD", *Microporous and Mesoporous Materials*, 60:173-181.
- Do, D.D., (1998), *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College, Singapore.
- Dubey, S.P. ve Gopal K., (2007), "Adsorption of Chromium (VI) on Low Cost Adsorbents Derived From Agricultural Waste Material: A Comparative Study", *Journal of Hazardous Materials*, 145:465-470.
- El-Kamash, A.M., Zaki, A.A. ve El-Geleel, M.A., (2005), "Modeling Batch Kinetics and Thermodynamics of Zinc and Cadmium Ions Removal From Waste Solutions Using Synthetic Zeolite A", *Journal of Hazardous Materials*, B127: 211-220.
- El-Sikaily, A., Nemr, A.E., Khaled, A. ve Abdelwehab, O., (2007), "Removal of Toxic Chromium From Wastewater Using Gren Alga *Ulva Lactuca* And Its Activated Carbon", *Journal of Hazardous Materials*, 148:216-228.
- EPA, (2000), "In Situ Treatment of Soil and Groundwater Contaminated with Chromium", Teknik rapor:EPA/625/R-00/005, Washington.
- Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A. ve Orfao, J.J.M., (1999), "Modification of The Surface Chemistry of Activated Carbons", *Carbon*, 37:1379-1389.
- Fogler, H.S., (1999), *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice-Hall, New Jersey.
- Galiatsatou, P., Metaxas, M. ve Kasselouri-Rigopoulou, V., (2001), "Mesoporous Activated Carbon from Agricultural Byproducts", *Mikrochimica Acta*, 136:147-152.
- Garg, V.K., Gupta, R., Kumar, R. ve Gupta, R.K., (2004), "Adsorption of Chromium From Aqueous Solution on Treated Sawdust", *Bioresource Technology*, 92:79-81.
- Girgis, B.S., Attia, A.A. ve Fathy, N.A., (2007), "Modification in Adsorption Characteristics of Activated Carbon Produced by H₃PO₄ Under Flowing Gases", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 299: 79–87.
- Gomez-Serrano, V., Piriz-Almeida, F., Duran-Valle, C.J. ve Pastor-Villegas, J., (1999), "Formation of Oxygen Structures by Air Activation. A study by FT-IR Spectroscopy",

Carbon, 37:1517-1528.

Gonzalez-Serrano, E., Cordero, T., Rodriguez-Mirasol, J., Cotoruelo, L. ve Rodriguez, J.J., (2004), "Removal of Water Pollutants with Activated Carbons Prepared From H_3PO_4 Activation of Lignin From Kraft Black Liquors", Water Research ,38:3043-3050.

Göktolga, Z.G., Gözener, B. ve Karkacier, O., (2006), "Şeftali Üretiminde Enerji Kullanımı: Tokat İli Örneği", G.O.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi, 23(2):39-44.

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

Hamadi, N.K., Chen, X.D., Farid, M.M. ve Lu, M.G.Q., (2001), "Adsorption Kinetics For The Removal of Chromium(VI) From Aqueous Solution by Adsorbents Derived From Used Tyres and Sawdust" Chemical Engineering Journal, 84:(2):95-105.

Hassler, J.W., (1974), Purification with Activated Carbon: Industrial Commercial Environmental, Chemical Publishing Co., New York.

Helfferrich, F., (1995), Ion Exchange, Dover Publications, New York.

Hu, Z., Lei, L., Li, Y. ve Ni, Y., (2003), "Chromium Adsorption on High-Performance Activated Carbons From Aqueous Solution", Separation and Purification Technology, 31:13-18.

IUPAC, (1985), "Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems With Special Reference to The Determination of Surface Area And Porosity", Pure & Applied Chemistry, 57(4):603-619.

İSKİ, (1984), Atıksuların Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliği, Resmi Gazete, Sayı:18340, 13 Mart 1984.

Kalpaklı, Y. ve Beker, Ü., (2002), "Aktif Karbon ve Kullanım Alanları", Kimya Teknolojileri, 14:70-74.

Karthikeyan, T., Rajgopal, S. ve Miranda, L.R., (2005), "Chromium(VI) Adsorption From Aqueous Solution by *Hevea Brasilensis* Sawdust Activated Carbon", Journal of Hazardous Materials, B124:192–199.

Kestioğlu, K., (1990), Fındık Kabuğundan Üretilen Aktif Karbonun Atıksu Arıtımına Uygulanması, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

Khezami, L. ve Capart R., (2005) "Removal of Chromium(VI) From Aqueous Solution by Activated Carbons: Kinetic and Equilibrium Studies", Journal of Hazardous Materials, B123:223-231.

Ko, K.R., Ryu, S.K. ve Park, S.J., (2004), "Effect of Ozone Treatment on Cr(VI) and Cu(II) Adsorption Behaviors of Activated Carbon Fibers", Carbon, 42:1864-1867.

Koby, M., (2004), "Removal of Cr(VI) From Aqueous Solutions by Adsorption Onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies", Bioresource Technology, 91:317-321.

Krishna, B.S., Murty, D.S.R. ve Jai Prakash, B.S., (2000), "Thermodynamics of Chromium(VI) Anionic Species Sorption onto Surfactant-Modified Montmorillonite Clay" Journal of Colloid and Interface Science, 229: 230-236.

- Lakatos, J., Brown, S.D. ve Snape, C.E., (2002), "Coals as Sorbents For The Removal and Reduction of Hexavalent Chromium From Aqueous Waste Streams", *Fuel* 81(5):691-698.
- Lalvani, S.B., Wiltowski, T., Hübner, A.H., Weston, A., ve Mandich, N., (1998), "Removal of Hexavalent Chromium and Metal Cations by a Selective and Novel Carbon Adsorbent", *Carbon*, 36:1219-1226.
- Letterman R.D., (1999), *Water Quality and Treatment*, McGraw-Hill, New York.
- Levenspiel, O., (1989), *The Chemical Reactor Omnibook*, OSU Book Stores, Oregon.
- Linsen, J.H., (1970), *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, Academic Press, London.
- Liu, D.H.F. ve Liptak, B.G., (1999), *Environmental Engineers' Handbook*, CRC Press, New Jersey.
- Liu, S.X., Chen, X., Chen, X.Y., Liu, Z.F. ve Wang, H.L., (2007), "Activated Carbon with Excellent Chromium (VI) Adsorption Performance Prepared by Acid-Base Surface Modification", *Journal of Hazardous Materials*, 141:315-319.
- Lyubchik, S.I., Lyubchik, A.I., Galushko, O.L., Tikhonova, L.P., Vital, J., Fonseca, I.M. ve Lyubchik, S.B., (2004), "Kinetics and Thermodynamics of The Cr(III) Adsorption on The Activated Carbon From Comingled Wastes", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 242(1-3):151-158.
- Malkoc, E., Nuhoglu, Y. ve Dunder, M., (2006), "Adsorption of Chromium (VI) on Pomace-An Olive Oil Industry Waste: Batch and Column Studies", *Journal of Hazardous Materials*, B138:142-151.
- Malkoc, E. ve Nuhoglu, Y., (2007), "Potential of Tea Factory Waste for Chromium (VI) Removal from Aqueous Solutions: Thermodynamic and Kinetic Studies", *Separation and Purification Technology*, 54:291-298.
- Marsh, H., ve Rodriguez-Reinoso, F., (2006), *Activated Carbon*, Elsevier Science & Technology Books, Oxford.
- Mattson, J.S., ve Mark, H.B. Jr., (1971), *Activated Carbon*, Marcel Dekker, New York.
- McCabe, S.H., Smith, J.C. ve Harriott, P., (1988), *Unit Operations of Chemical Engineering*, Mc Graw-Hill, Singapore.
- Milling, A.J., (1999), *Surface Characterization Methods Principles, Techniques and Applications*, Marcel Dekker, New York.
- Mohan, D. ve Pittman, U., (2006), "Activated Carbons and Low Cost Adsorbents For Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium From Water", *Journal of Hazardous Materials*, B137:762-811.
- Mohan, D., Singh, K.P. ve Singh, V.K., (2005), "Removal of Hexavalent Chromium From Aqueous Solution Using Low-Cost Activated Carbons Derived From Agricultural Waste Materials and Activated Carbon Fabric Cloth", *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 44:1027-1042.
- Mohan, D., Singh, K.P. ve Singh, V.K., (2006), "Trivalent Chromium Removal From Wastewater Using Low Cost Activated Carbon Derived From Agricultural Waste Material and Activated Carbon Fabric Cloth", *Journal of Hazardous Materials*, 135:280-295.

- Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B.C. ve Biswas, M.N., (2005), "Removal of Chromium (VI) From Dilute Aqueous Solutions by Activated Carbon Developed From Terminalia Arjuna Nuts Activated With Zinc Chloride", *Chemical Engineering Science*, 60:3049-3059.
- Mungasavalli, D.P., Viraraghavan, T. ve Jin, Y.C., (2007), "Biosorption of Chromium from Aqueous Solutions by Pretreated *Aspergillus Niger*: Batch and Column Studies", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 301: 214-223.
- Nachad, F.C. ve Schubert, J., (1965), *Ion Exchange Technology*, Academic Press, New York.
- Natale, F.D., Lancia, A., Molino, A. ve Musmarra, D., (2007), "Removal of Chromium Ions from Aqueous Solutions by Adsorption on Activated Carbon and Char", *Journal of Hazardous Materials*, 145:381-390.
- Nieszporek, K. ve Rudzinski, W., (2002), "On The Enthalpic Effects Accompanying The Mixed-Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces: A Theoretical Description Based on The Integral Equation Approach" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 196:51-61.
- Özer, A. ve Özer, D., (2003), "Comparative Study of The Biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) Ions onto *S. Cerevisiae*: Determination of Biosorption Heats", *Journal of Hazardous Materials*, B100:219-229.
- Park, D., Park, J.M. ve Yun, Y..S., (2006), "Mechanisms of The Removal of Hexavalent Chromium by Biomaterials or Biomaterial-Based Activated Carbons", *Journal of Hazardous Materials*, B137:1254-1257.
- Park, D., Yun, Y.S. ve Park, J.M., (2008), "XAS and XPS Studies on Chromium-Binding Groups of Biomaterial During Cr(VI) Biosorption", *Journal of Colloid and Interface Science*, 317:54-61.
- Park, S.J. ve Kim, J.S., (2001), "Anodic Surface Treatment on Activated Carbons For Removal of Chromium (VI)", *Journal of Colloid and Interface Science*, 239(2):380-384.
- Park, S.J. ve Jang, Y.S., (2002) "Pore Structure and Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons For Adsorption Mechanism and Rate of Cr(VI)", *Journal of Colloid Interface Science*, 249(2):458-463.
- Radovic, L.R., (2008), *Chemistry and Physics of Carbon*, CRC Press, Boca Raton Florida.
- Raji, C. ve Anirudhan, T.S., (1998), "Batch Cr(VI) Removal by Polyacrylamide-Grafted Sawdust: Kinetics and Thermodynamics", *Water Research*, 32:3772-3780.
- Ranganathan, K., (2000), "Chromium Removal by Activated Carbons Prepared From *Casurina Equisetifolia* Leaves", *Bioresource Technology*, 73(2):99-103.
- Raymundo-Pinero, E., Azais, P., Cacciaguerra, T., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., Beguin, F., (2005), "KOH and NaOH Activation Mechanisms of Multiwalled Carbon Nanotubes with Different Structural Organisation", *Carbon*, 43:786-795.
- Richardson, J.F., Harker, J.H. ve Backhurst, J.R., (2002), *Coulson and Richardson's Chemical Engineering Particle Technology and Separation Processes*, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Rivera-Utrilla, J. ve Sanchez-Polo, M., (2003), "Adsorption of Cr(III) on Ozonised Activated Carbon Importance of C π -cation Interactions" *Water Research*, 37:3335-3340.
- Rodriguez-Reinoso, F., Martin-Martinez, J.M., Molina-Sabio, M., Perez-Lledo, I. ve Prado-

- Burguete, C., (1985), "A Comparision of The Porous Texture of Two CO₂ Activated Botanic Materials", *Carbon*, 23(1):19-24.
- Rodriguez-Reinoso, F., ve Molina-Sabio, M., (1992), "Activated Carbons From Lignocellulosic Materials by Chemical and/or Physical Activation: an Overview", *Carbon*, 30(7):1111-1118.
- Sag, Y. ve Kutsal, T., (2000a), "Determination of The Biosorption Activation Energies of Heavy Metal Ions on Zoogloea Ramigera and Rhizopus Arrhizus" *Process Biochemistry*, 35:801-807.
- Sag, Y. ve Kutsal, T., (2000b), "Determination of The Biosorption Heats of Heavy Metal Ions on Zoogloea Ramigera and Rhizopus Arrhizus" *Biochemical Engineering Journal*, 6:145-151.
- Sağlık Bakanlığı, (2005), İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, Resmi Gazete, Sayı:25730, 17 Şubat 2005.
- Sarin V. ve Pant, K.K., (2006), "Removal of Chromium From Industrial Waste by Using Eucalyptus Bark", *Bioresource Technology*, 97:15-20.
- Sarin, V., Singh, T.S., Pant, K.K., (2006), "Thermodynamic and Breakthrough Column Studies For The Selective Sorption of Chromium From Industrial Effluent on Activated Eucalyptus Bark", *Bioresource Technology*, 97:1986-1993.
- Schneider, R.M., Cavalin, C.F., Barros, M.A.S.D. ve Tavares, C.R.G., (2007), "Adsorption of Chromium Ions in Activated Carbon", *Chemical Engineering Journal*, 132:355-362.
- Selomulya, C., Meeyoo, V. ve Amal, R., (1999), "Mechanisms of Cr(VI) Removal from Water by Various Types of Activated Carbons", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74:111-122.
- Shen, W., Li, Z. ve Liu, Y., (2008), Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon", *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1:27-40.
- Sircar, S., Mohr, R., Ristic, C. ve Rao, M.B., (1999), "Isosteric Heat of Adsorption: Theory and Experiment", *Journal Physical Chemistry*, 103: 6539-6546.
- Sircar, S., (2005), "Heat of adsorption on heterogeneous adsorbents", *Applied Surface Science*, 252:647-653
- Strelko, V., (1999), "Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Active Carbons", Doktora Tezi, Loughborough Üniversitesi, İngiltere.
- Strelko, V. Jr., Malik, D.J. ve Streat, M., (2002), "Characterization of the Surface of Oxidised Carbon Adsorbents", *Carbon*, 40:95-104.
- Sumathi, K.M.S., Mahimairaja, S. ve Naidu, R., (2005), "Use of Low-Cost Biological Wastes and Vermiculite For Removal of Chromium From Tannery Effluent", *Bioresource Technology*, 96:pp.309-316.
- Tai, M.H., Saha, B. ve Streat, M., (1999), "Characterisation and Sorption Performance of a Hypersol-Macronet Polymer and An Activated Carbon", *Reactive & Functional Polymer* 41, 149-161.
- Tan, I.A.W., Ahmad, A.L. ve Hameed, B.H., (2008), "Preparation of Activated Carbon from Coconut Husk: Optimization Study on Removal of 2,4,6-Trichlorophenol Using Response Surface Methodology", *Journal of Hazardous Materials*, 153:709-717.

Thomas, W.J. ve Crittenden, B., (1998), Adsorption Technology and Design, Butterworth-Heinemann, USA.

Toth, J., (2002), Adsorption Theory Modeling and Analysis, Marcel Dekker, New York..

Trochimczuk, A.W., Streat, M., Kolarz, B.N., (2001), "Highly Polar Polymeric Sorbents Characterization and Sorptive Properties Towards Phenol and Its Derivatives", *Reactive&Functional Polymers*, 46:259-271.

Trochimczuk, A.W., Streat, M., Malik, D.J., (2003), "Sorption of Pesticides and Herbicides on Highly Polar Polymeric Sorbents", *Separation Science and Technology*, 38(8):1813-1827.

Tsuruhara, T., Takehara, K., Yoshimura, K., Matsuoka, S., Saputro, S., Aizawa, J., (2007), "Kinetic study on Cr(VI) reduction in natural water by means of flow injection-solid phase spectrometry (FI-SPS)", *The 4th International Conference on Ion Exchange*, 15-19 October 2007, Chiba, Japan.

Unnithan, M.R. ve Anirudhan, T.S., (2001), "The Kinetics and Thermodynamics of Sorption of Chromium(VI) onto The Iron(III) Complex of A Carboxylated Polyacrylamide-Grafted Sawdust", *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 40:2693-2701.

Valix, M., Cheung, W.H. ve Zhang, K., (2006), "Role of Heteroatoms in Activated Carbon for Removal of Hexavalent Chromium from Wastewaters", *Journal of Hazardous Materials*, B135:395-405.

Weiner, E.R., (2000), Applications of Environmental Chemistry, A Practical Guide For Environmental Professionals, CRC Press, Florida.

Woodard, F., (2001), Industrial Waste Treatment Handbook, Butterworth-Heinemann, USA.

Woods, A.L., (1998), "Kinetics of Chromium (VI) Reduction by Ferrous Ion", *Teknik rapor:ANRCP-1998-13*, Texas.

Yalçın, M., (1996), "Use of Activated Carbons Produced From Indigenous Raw Materials in Gold Metallurgy As An Alternative to Coconut Shell Carbons", *Doktora Tezi*, ODTÜ, Ankara.

Yang, R.T., (2003), Adsorbents: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, New Jersey.

Zhao, N., Wei, N., Li, J., Qiao, Z., Cui, J. ve He, F., (2005), "Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons For Adsorption Rate of Cr (VI)", *Chemical Engineering Journal*, 115:133-138.

İNTERNET KAYNAKLARI

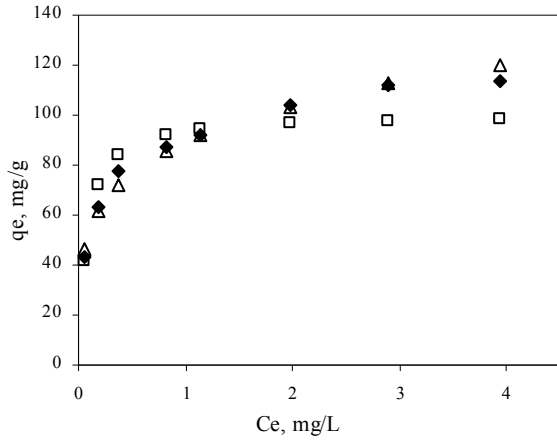
- [1] <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/chromium.html> (20 Ekim 2005).
- [2] http://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential (17 Nisan 2008).
- [3] http://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_Spectroscopy_Correlation_Table (30 mayıs 2008).
- [4] <http://techdb.podzone.net/xpsstate-e/index.cgi?element=N> (12 Şubat 2008).

EKLER

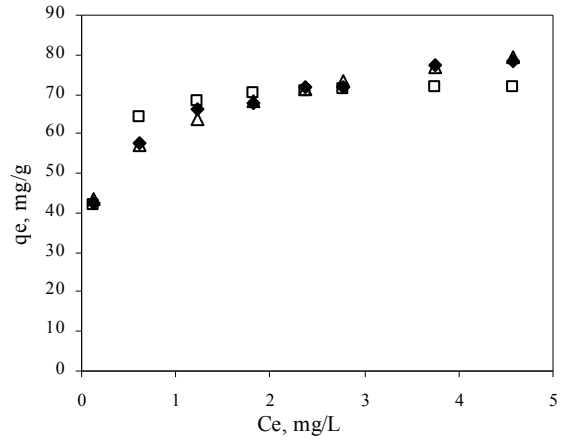
- Ek 1 KSN aktif karbon numunesi ile Cr(VI) sorpsiyon çalışmaları sonucu elde edilen deneysel ve teorik adsorpsiyon izotermeleri
- Ek 2 PAK aktif karbon numunesi ile Cr(VI) sorpsiyon çalışmaları sonucu elde edilen deneysel ve teorik adsorpsiyon izotermeleri
- Ek 3 CPG-LF karbon numunesi ile Cr(VI) sorpsiyon çalışmaları sonucu elde edilen deneysel ve teorik adsorpsiyon izotermeleri

Ek 1 KSN aktif karbon numunesi ile Cr(VI) sorpsiyon çalışmaları sonucu elde edilen deneysel ve teorik adsorpsiyon izotermi

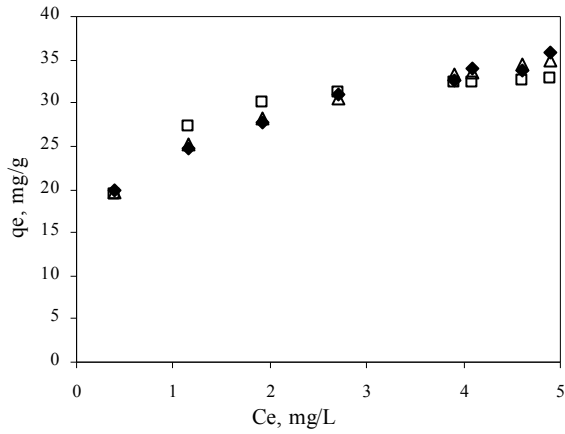
(a) 5 ppm, pH 2, 295 K; (b) 5 ppm, pH 4, 295 K; (c) 5 ppm, pH 6, 295 K; (d) 5 ppm, pH 8, 295 K; (e) 30 ppm, pH 2, 295 K; (f) 30 ppm, pH 4, 295 K; (g) 30 ppm, pH 6, 295 K; (h) 30 ppm, pH 8, 295 K; (i) 60 ppm, pH 2, 295 K; (j) 60 ppm, pH 4, 295 K; (k) 60 ppm, pH 6, 295 K; (l) 60 ppm, pH 8, 295 K; (m) 30 ppm, pH 2, 305 K; (n) 30 ppm, pH 2, 318 K (♦:Deneysel, □:Langmuir modeli, Δ:Freundlich modeli)



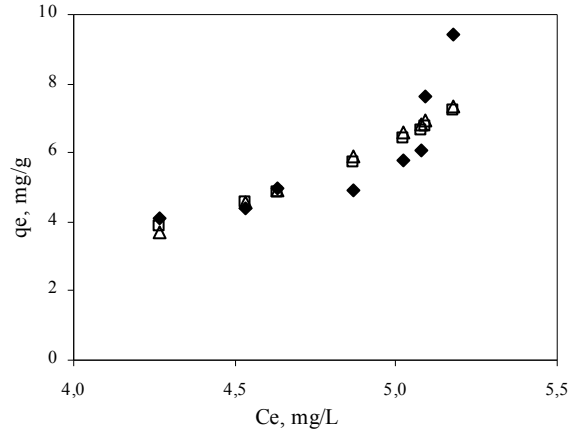
(a)



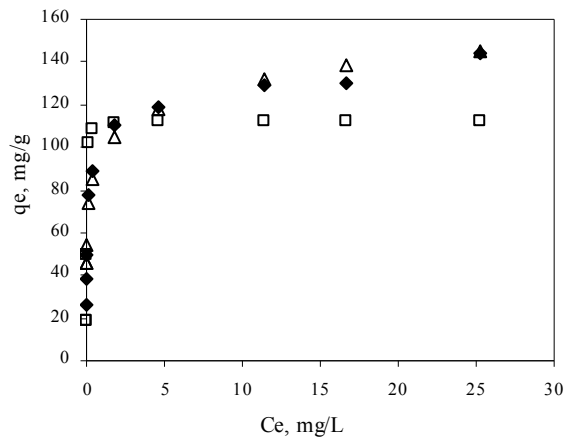
(b)



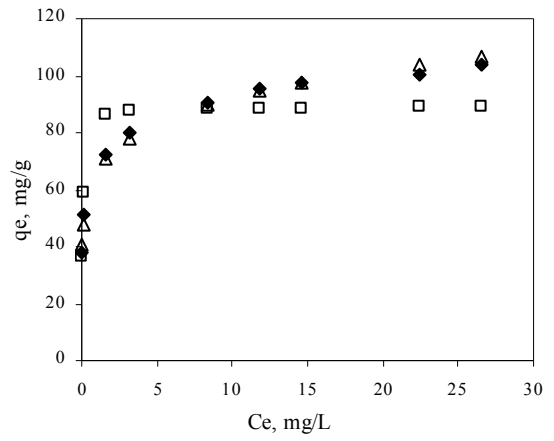
(c)



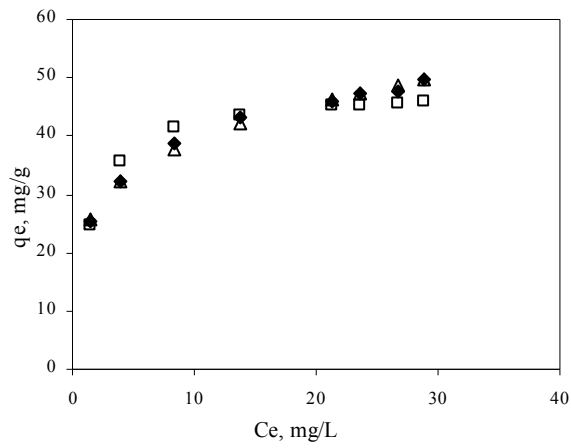
(d)



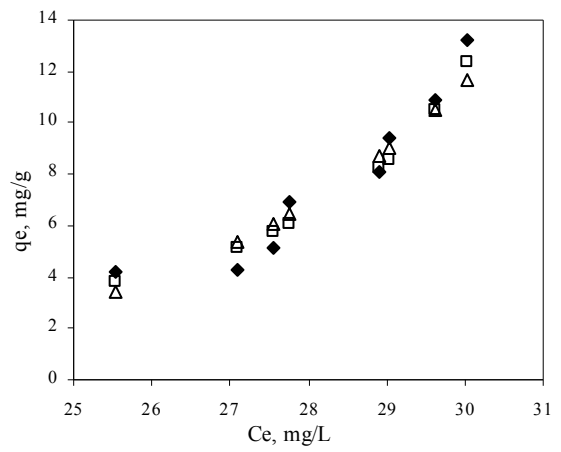
(e)



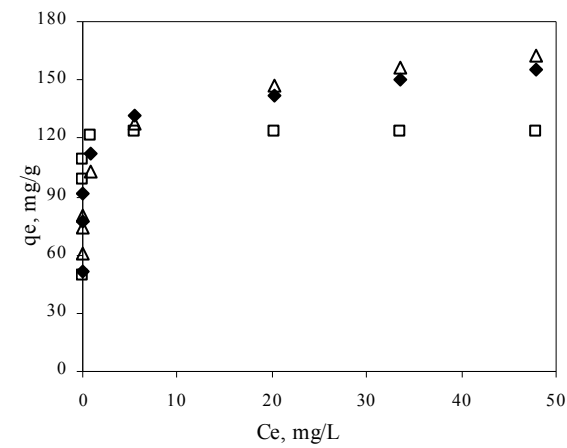
(f)



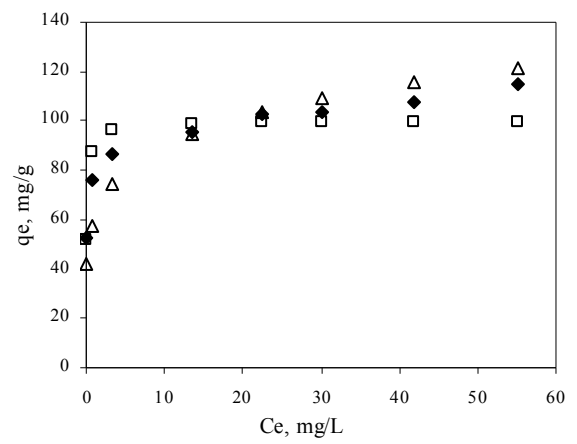
(g)



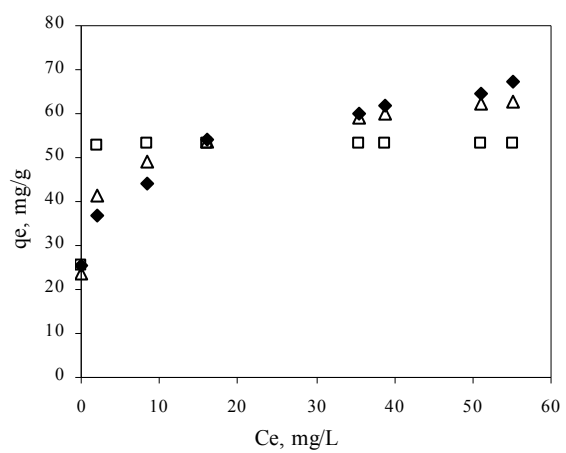
(h)



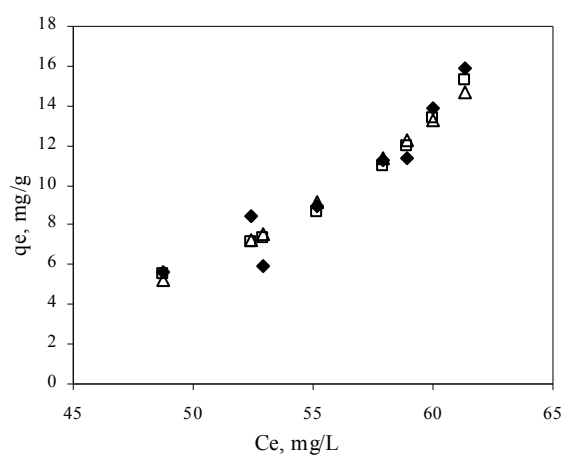
(i)



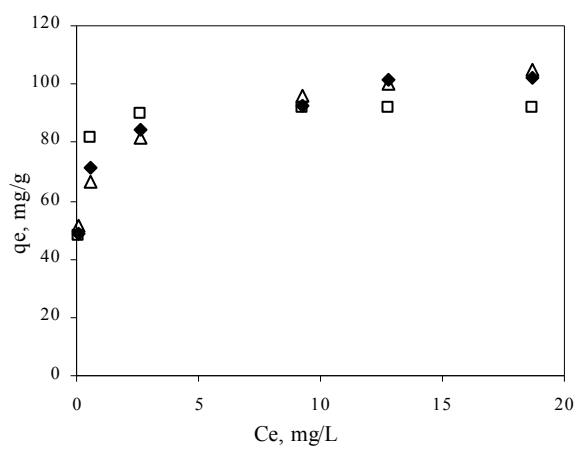
(j)



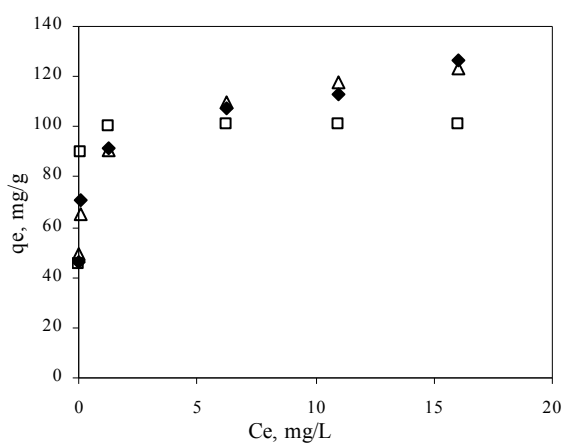
(k)



(l)



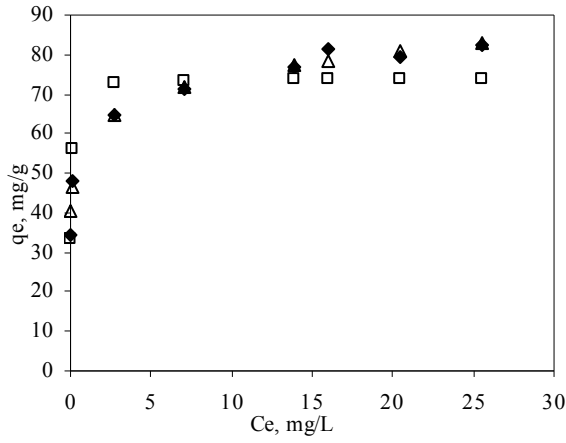
(m)



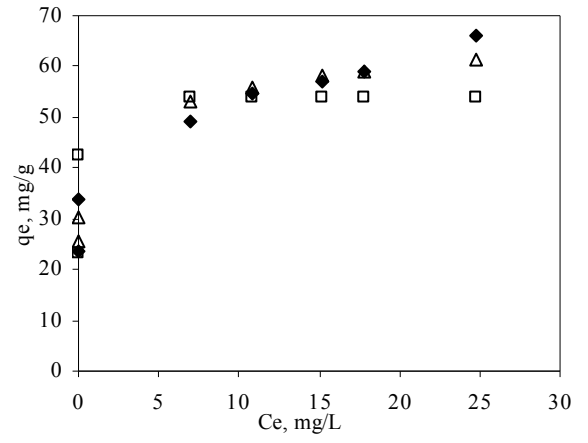
(n)

Ek 2 PAK aktif karbon numunesi ile Cr(VI) sorpsiyon çalışmaları sonucu elde edilen deneysel ve teorik adsorpsiyon izotermi

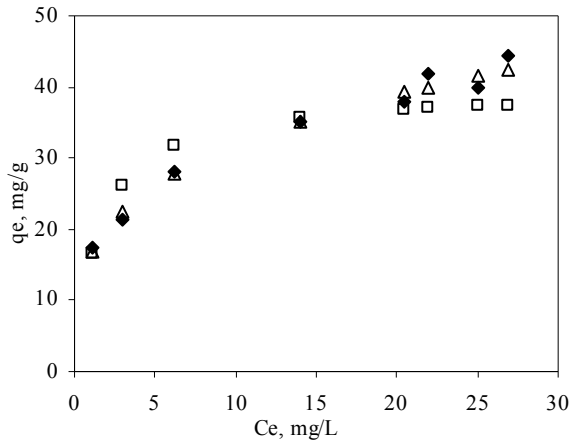
(a) 30 ppm, pH 2, 295 K; (b) 30 ppm, pH 4, 295 K; (c) 30 ppm, pH 6, 295 K; (d) 30 ppm, pH 8, 295 K; (e) 30 ppm, pH 2, 305 K; (f) 30 ppm, pH 2, 318 K (◆:Deneysel, □:Langmuir modeli, Δ:Freundlich modeli)



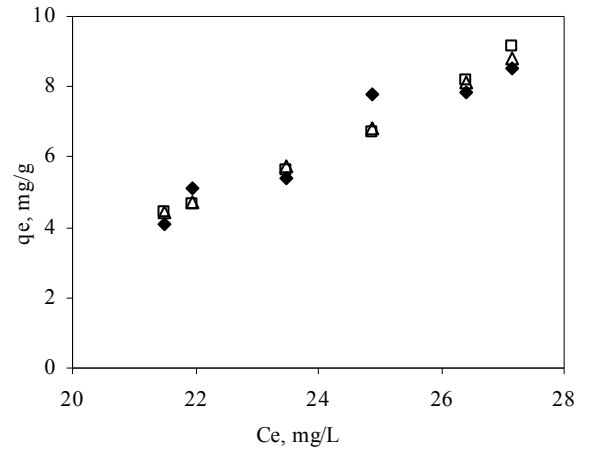
(a)



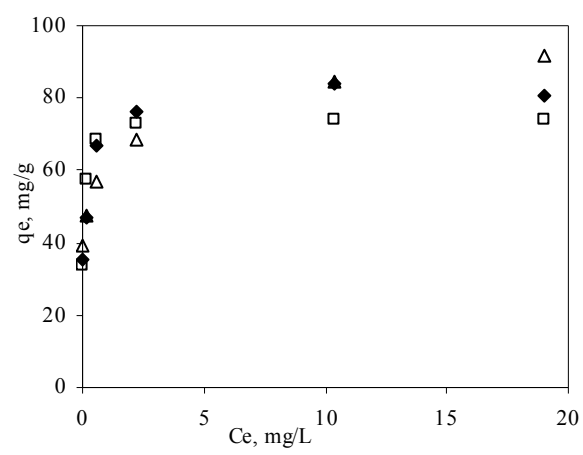
(b)



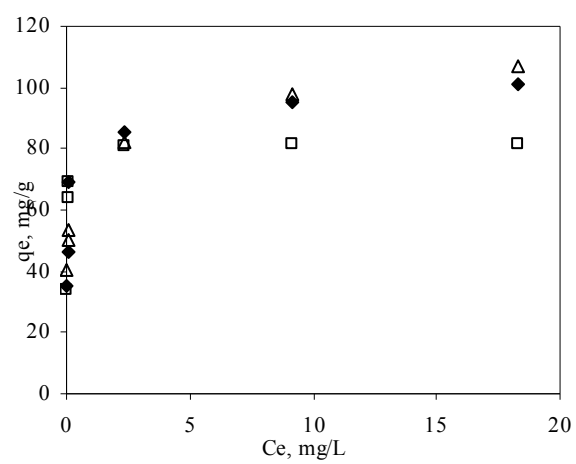
(c)



(d)



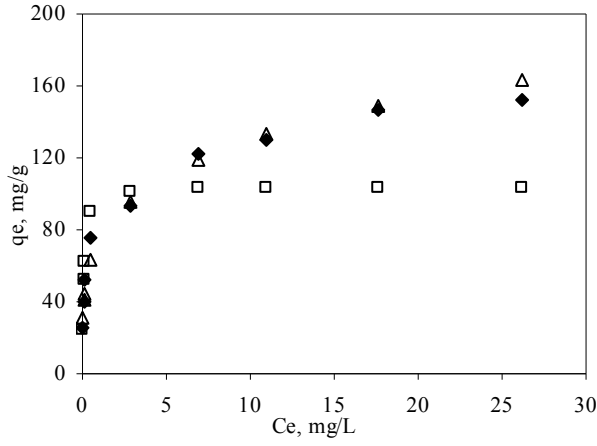
(e)



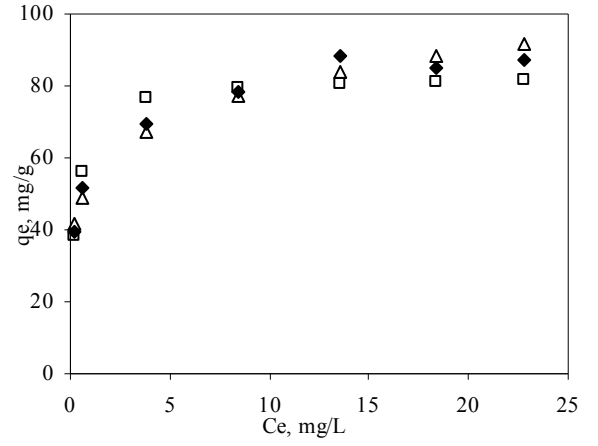
(f)

Ek 3 CPG-LF karbon numunesi ile Cr(VI) sorpsiyon çalışmaları sonucu elde edilen deneysel ve teorik adsorpsiyon izotermi

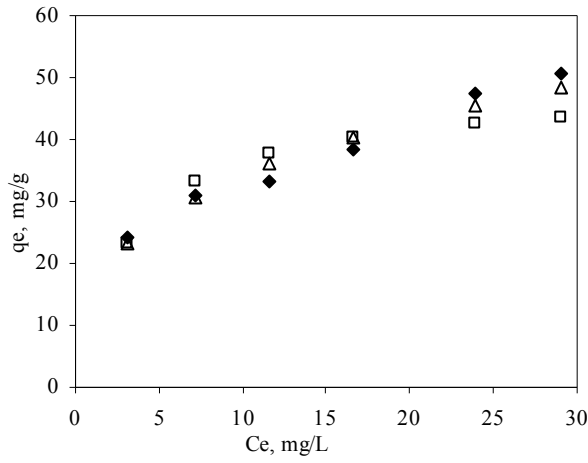
(a) 30 ppm, pH 2, 295 K; (b) 30 ppm, pH 4, 295 K; (c) 30 ppm, pH 6, 295 K; d) 30 ppm, pH 8, 295 K (♦:Deneysel, □:Langmuir modeli, Δ:Freundlich modeli)



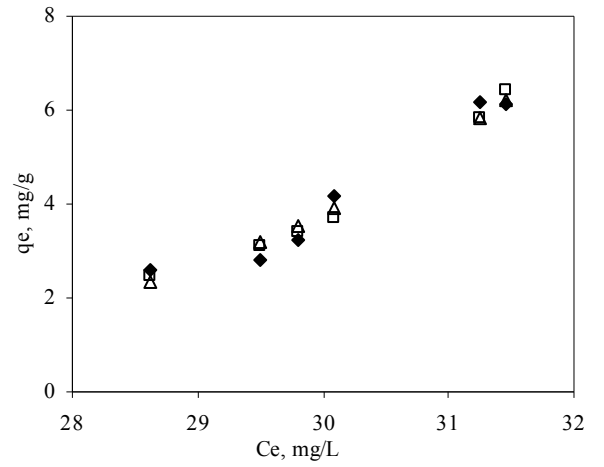
(a)



(b)



(c)



(d)

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 12.02.1978

Doğum yeri İstanbul

Lise 1991-1994 Beylerbeyi Lisesi

Lisans 1994-1998 Yıldız Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 1999-2001 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora 2001-2008 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Çalıştığı kurumlar

1998-1999 YAN-MA-DAN Danış. ve Ltd. Şti.

2000-Devam ediyor YTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya
Mühendisliği Bölümü, Araştırma Görevlisi