

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KAYISI ÇEKİRDEĞİNDEN ÜRETİLEN
AKTİF KARBON İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN
KROM (VI) GİDERİMİ**

Kimya Mühendisi Aslı Özge AVCI

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ülker BEKER

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Göksel AKÇİN

Yrd. Doç. Dr. Yasemen KALPAKLI

İSTANBUL, 2008

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTIMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
2. AKTİF KARBON ve ÖZELLİKLERİ	3
2.1 Aktif Karbon	3
2.2 Aktif Karbonun Genel Özellikleri	3
2.2.1 Fiziksel özellikleri	4
2.2.1.1 Molekül ve kristal yapısı	4
2.2.1.2 Yüzey alanı	5
2.2.1.3 Gözenek büyüklüğü (Porozite)	6
2.2.2 Kimyasal özellikleri	9
2.3 Aktif karbonun formları	11
2.3.1 Toz aktif karbon	12
2.3.2 Granül aktif karbon	12
2.3.3 Küresel aktif karbon	12
2.3.4 Emprenye aktif karbon	12
2.3.5 Polimer kaplanmış aktif karbon	13
2.3.6 Aktif karbon lifi	13
2.4 Aktif Karbon Üretimi	13
2.4.1 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılabilen Hammaddeler	13
2.4.2 Aktif Karbon Üretimindeki Aşamalar	16
2.4.3 Karbonizasyon	17
2.4.4 Aktivasyon	17
2.4.4.1 Fiziksel aktivasyon	18
2.4.4.2 Kimyasal aktivasyon	19
2.4.4.3 Elektrokimyasal aktivasyon	20
2.5 Aktif Karbonun Uygulama Alanları	20
3. ADSORPSİYON	23
3.1 Adsorpsiyon Çeşitleri	23
3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon	23
3.1.2 Kimyasal adsorpsiyon	23

3.1.3	Elektrostatik adsorpsiyon	23
3.2	Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	24
3.2.1	Adsorban.....	24
3.2.2	Sıcaklık	24
3.2.3	pH	25
3.2.4	Adsorbat.....	25
3.3	Aktif Karbonun Adsorplama Prensipleri	25
3.4	Adsorpsiyon İzotermi	26
3.4.1	Langmuir izotermi	26
3.4.2	Freundlich izotermi.....	28
4.	KROM ve ÖZELLİKLERİ.....	30
4.1	Kimyası.....	30
4.2	Kullanım Alanları	32
4.3	İnsan ve Çevre Sağlığına Etkileri	33
5.	AKTİF KARBON ÜRETİMİ ve KROM (VI) GİDERİMİ KONUSUNDA YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	35
5.1	Aktif Karbon Üretimi	35
5.2	Krom (VI) Giderimi ve Giderim Mekanizması	37
6.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	44
6.1	Aktif Karbon Üretimi	44
6.1.1	Hammaddeler ve kullanılan kimyasallar	44
6.1.2	Kullanılan Cihazlar	44
6.1.3	Kayısı çekideklerine karbonizasyon öncesi uygulanan ön işlemler	44
6.1.4	Kayısı çekirdeklerinin karbonizasyonu	45
6.2	Aktif Karbon Numunelerinin Karakterizasyonu	46
6.2.1	Termogravimetrik analiz (TGA)	47
6.2.2	Yüzey alanı ve gözeneklilik tayini	47
6.2.3	Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	48
6.2.4	Asidik ve bazik grupların tayini	48
6.2.5	FT-IR spektroskopisi ölçümleri.....	49
6.2.6	pH titrasyonu analizi.....	49
6.2.7	Zeta potansiyeli ölçümü.....	49
6.3	Krom (VI) sorpsiyonu	50
6.3.1	Kullanılan kimyasal maddeler	50
6.3.2	Kullanılan cihazlar	51
6.3.3	Krom (VI) sorpsiyondeneyleleri.....	51
6.3.4	Krom (VI) analizi	52
6.3.5	Kinetik çalışma	52
7.	DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	53
7.1	Aktif Karbon Numunesi Karakterizasyon Sonuçları	53
7.1.1	Termogravimetrik analiz (TGA)	53

7.1.2	Yüzey alanı ve gözeneklilik	53
7.1.3	Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	54
7.1.4	Asidik ve bazik gruplar.....	55
7.1.5	FT-IR spektroskopisi ölçümleri.....	56
7.1.6	pH titrasyonu	58
7.1.7	Zeta potansiyeli.....	60
7.2	Krom (VI) Sorpsiyon Sonuçları	61
7.2.1	pH etkisi.....	61
7.2.2	Konsantrasyonun etkisi.....	64
7.2.3	Farklı pH ve başlangıç konsantrasyonlarında çalışılan Cr (VI) sorpsiyonlarının kıyaslanması	68
7.2.4	Deneysel sonuçların adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanması.....	70
7.2.5	Kinetik çalışma	71
8.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER	73
	KAYNAKLAR.....	75
	ÖZGEÇMİŞ.....	80

SİMGE LİSTESİ

\AA	Angstrom
b	Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir Langmuir sabiti
C_0	Başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu
C_e	Dengedeki Cr(VI) konsantrasyonu
K_F	Freundlich adsorpsiyon sabiti
meq	Miliekivalen
n	Adsorpsiyon üzerine derişimin şiddetini gösteren Freundlich sabiti
Q	Langmuir adsorpsiyon sabiti
q_e	Denge durumu için birim miktar adsorban başına tutulan Cr(VI) miktarı
S_{BET}	Brunauer, Emet ve Teller adsorpsiyon izotermine göre adsorban yüzey alanı
T	Sıcaklık (K)
V_{mez}	Mezogözenek hacmi
V_{mic}	Mikrogözenek hacmi
V_{tot}	Toplam gözenek hacmi

KISALTMA LİSTESİ

AC	Kayıslı çekirdeğinden elde edilen aktif karbon
BET	Brunauer-Emmet-Teller
FT-IR	Fourier Transform Infra Red
IAC	Kayıslı çekirdeğine fosforik asit emdirilmesi ile elde edilen aktif karbon
IEP	İzoelektrik nokta (Isoelectric Point)
PZC	Sıfır yük noktası (Point of Zero Charge)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
TGA	Termogravimetrik analiz

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Grafit kristallerinin yapısı 4
Şekil 2.2	Grafit ve aktif karbonun yapısı 5
Şekil 2.3	Aktif karbonun TEM ile alınan gözenek yapısı 7
Şekil 2.4	Aktif karbonda bulunan gözeneklerin dağılımı 7
Şekil 2.5	Aktif karbonun por yapısı 8
Şekil 2.6	Karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar 10
Şekil 2.7	Payron tipi grupla protonun reaksiyonu 11
Şekil 2.8	Aktif karbonun üretim şeması 16
Şekil 3.1	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar adsorpsiyon eğrisi 24
Şekil 3.2	Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı 27
Şekil 3.3	Langmuir izotermi 28
Şekil 3.4	Freundlich izotermi 29
Şekil 1.1	Kromun Eh-pH diyagramı Palmer ve Puls 31
Şekil 1.2	Cr(VI)'nın gelişim (<i>Speciation</i>) diyagramı 31
Şekil 4.3	Kromun değişik endüstri dallarında kullanımı 32
Şekil 4.4	Krom bileşiklerinin genel olarak canlı bünyesine alınması ve birikme yolları 34
Şekil 6.1a	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) 45
Şekil 6.1b	Karbonizasyon deney düzeneği 46
Şekil 6.2	Partikül zeta potansiyelinin şematik gösterimi 50
Şekil 7.1	Kayıslı çekirdeğine ait TG grafiği 53
Şekil 7.2a	AC ve IAC numunelerinin 500 kat büyütülmüş görüntüleri 54
Şekil 7.2b	AC ve IAC numunelerinin 1000 kat büyütülmüş görüntüleri 54
Şekil 7.2c	AC ve IAC numunelerinin 2500 kat büyütülmüş görüntüleri 55
Şekil 7.2d	AC ve IAC numunelerinin 5000 kat büyütülmüş görüntüleri 55
Şekil 7.3	Aktif karbon numunesine (AC) ait FT-IR grafiği 56
Şekil 7.4	Fosforik asitle empregne edilen aktif karbon numunesine (IAC) ait FT-IR grafiği 57
Şekil 7.5	AC numunesine ait proton bağlama eğrisi 58
Şekil 7.6	IAC numunesine ait proton bağlama eğrisi 59
Şekil 7.7	AC numunesi için zeta potansiyeli eğrisi 60
Şekil 7.8	IAC numunesi için zeta potansiyeli eğrisi 60
Şekil 7.9	AC numunesine ait pH 2'deki Cr (VI) adsorpsiyon izotermi 61
Şekil 7.10	IAC numunesine ait pH 2'deki Cr (VI) adsorpsiyon izotermi 61
Şekil 7.11	AC numunesine ait pH 4'teki Cr (VI) adsorpsiyon izotermi 62
Şekil 7.12	IAC numunesine ait pH 4'teki Cr (VI) adsorpsiyon izotermi 63
Şekil 7.13	AC numunesine ait pH 6'daki Cr (VI) adsorpsiyon izotermi 63
Şekil 7.14	IAC numunesine ait pH 6'daki Cr (VI) adsorpsiyon izotermi 64
Şekil 7.15	AC numunesine ait pH 2'deki Cr (VI) adsorpsiyon izotermi 65
Şekil 7.16	IAC numunesine ait pH 2'deki Cr (VI) adsorpsiyon izotermi 65
Şekil 7.17	AC numunesine ait pH 4'teki Cr (VI) adsorpsiyon izotermi 66
Şekil 7.18	IAC numunesine ait pH 4'teki Cr (VI) adsorpsiyon izotermi 66
Şekil 7.19	AC numunesine ait pH 6'daki Cr (VI) adsorpsiyon izotermi 67
Şekil 7.20	IAC numunesine ait pH 6'daki Cr (VI) adsorpsiyon izotermi 67
Şekil 7.21	AC ve IAC numunelerinin farklı pH ve konsantrasyon değerlerindeki

	kapasiteleri	68
Şekil 7.22	Sabit miktardaki AC ve IAC adsorbanlarının farklı pH ve konsantrasyon değerlerindeki % Cr (VI) giderimleri	69
Şekil 7.23	IAC numunesi ile 30 ppm başlangıç konsantrasyonunda Cr(VI) iyon giderimi	72

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı (Kirk Othmer, 1971) 6
Çizelge 2.2	Tipik bir aktif karbondaki gözenek boyutları (Henning ve ark., 1990)..... 8
Çizelge 2.3	Endüstriyel ölçekte kullanılan aktif karbon kaynakları (Gür, 1994) 14
Çizelge 2.4	Aktif karbon üretmek için kullanılan hammaddeler (Gür, 1994) 15
Çizelge 7.1	AC ve IAC aktif karbon numunelerinin yüzey alanı ve por çapı dağılımları... 53
Çizelge 7.2	AC ve IAC aktif karbon numunelerinin mezogözenek hacmi dağılımları 54
Çizelge 7.3	Aktif karbon numunelerinin yapısında bulunan asidik ve bazik grupların konsantrasyonları 56
Çizelge 7.4	AC ile Cr(VI) sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri..... 70
Çizelge 7.5	IAC ile Cr(VI) sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri 71

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca gerek bilgi, emek ve tecrübesiyle gerekse sabır ve hoşgörüsüyle beni yönlendiren tez danışmanım ve değerli Hocam Prof. Dr. Ülker BEKER'e sonsuz saygı ve sevgi ile teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım süresince bana her konuda yardımcı olan, Arş. Gör. Dilek DURANOĞLU GÜLBAYIR'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim süresince TÜBİTAK-BİDEB'e katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Güler yüzü ve samimiyetiyle her konuda yanımda olan sevgili arkadaşım Burcu EREN AYTAS'a yürekten teşekkürler.

Ayrıca bu tezin tamamlanmasında maddi ve manevi destekleri ile iyi ve kötü günlerimde daima yanımda olan, attığım her adımda büyük payı olan sevgili anneme, babama, kardeşime ve Cüneyd TUNA'ya en derin sevgilerimi sunarım.

ÖZET

Krom, pek çok endüstriyel uygulamada yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Çevrede bulunan krom, Cr (VI) ya da Cr (III) formunda bulunmaktadır. Cr (VI)'nın, Cr (III)'e kıyasla daha toksik özellikte olması sebebiyle çevre numunelerindeki analizi daha önemlidir. 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. Bu çalışmada, kayısı çekirdeğinden yüksek Cr(VI) sorpsiyon kapasitesine sahip aktif karbonlar üretilmiştir.

Deneysel çalışmalar kayısı çekirdeği kullanılarak aktif karbon üretimi ve Cr(VI) sorpsiyonu olmak üzere iki ana başlıkta gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon numuneleri doğrudan ve fosforik asit aktivasyonu uygulandıktan sonra karbonize edilerek iki farklı şekilde üretilmiştir. Aktif karbon numunelerinin karakterizasyonu N₂ adsorpsiyon yöntemi, FT-IR analizi, Boehm titrasyonu, SEM ölçümleri, pH titrasyonu analizi ve zeta potansiyeli ölçümleri tayini ile gerçekleştirilmiştir.

Kesikli gerçekleştirilen sorpsiyon deneylerinde üretilen adsorbanların krom (VI) tutma kapasiteleri belirlenmiş, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerine uygunluğu izlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Aktif karbon, krom, kayısı çekirdeği, adsorpsiyon, atık su.

ABSTRACT

Chromium is used for several industrial applications extensively. Chromium in environment which exists in two stable oxidation states as Cr(III) or Cr(VI). Analysing Cr (VI) is more important than Cr (III) due to its toxicity and carcinogenic nature. 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 chromium sorption capacity were obtained by using apricot stone as a precursor.

Experimental studies were investigated in two main parts as activated carbon production by using apricot stone and Cr (VI) sorption. Activated carbon samples are produced in two different ways. One of them is using directly and the other one is activating by phosphoric acid before carbonization. Activated carbon samples were characterized N₂ adsorption measurements, FT-IR measurements, Boehm's titration, SEM analysis, pH titration and zeta potential measurements.

The effect of the chromium (VI) adsorption capacity with obtained adsorbents were investigated in an agitated batch reactor and the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms were developed.

Keywords: Activated carbon, chromium, apricot stone, adsorption, wastewater.

1. GİRİŞ

Bulduğumuz teknoloji çağı hızlı nüfus artışı, tüketim alışkanlıklarının değişmesi, insan ihtiyaçlarını karşılamak için çeşitli tarım ve endüstriyel ürün üretiminin artması ekolojik dengenin bozulmasına yol açabilecek çevre sorunlarını karşımıza çıkarmıştır. Özellikle nüfus ve endüstri tesislerinin yoğun olduğu bölgelerde hava, su ve toprak kirlenmesi çok daha fazla görülmektedir. Çevre kirlenmesine neden olan atıklar içinde organik menşeli kirleticiler bulunduğu gibi inorganik menşeli kirleticiler de bulunmaktadır. İnorganik kirleticilerden ağır metaller (Cu, Cd, Cr, Pb, Hg, Ni, Zn gibi) ortamda düşük miktarda bulunsalar bile canlılar üzerine olumsuz tesirlere sahiptirler ve belli bir değerin üzerinde bulunurlarsa toksik etki gösterirler.

Ağır metal iyonlarının su ortamında giderilmesinde başlıca çöktürme, birlikte çöktürme, çelat oluşumu, elektroliz, membran, adsorpsiyon, biyosorpsiyon teknikleri kullanılabilir. Bu amaçla biyopolimerler, iyon değiştiriciler, aktif karbon, linyit, kömür, bazı oksitler, kil, uçucu kül, bakteriyel materyal vb. laboratuvar ve endüstride başarıyla kullanılabilir. Bu yöntemler içerisinde en yaygın olan kimyasal çöktürmedir. Kimyasal çöktürme, ekonomik ve pratik bir yöntem olmasına rağmen, atık çamur hacmini arttırması ve metallerin ekonomik olarak geri kazanımını zorlaştırılması nedenleriyle fazla tercih edilmez. Bu nedenle atık sularındaki ağır metal iyonlarının ekonomik olarak giderimi ve geri kazanımında iyon değiştirme yöntemi ve aktif karbon kullanımı yaygınlaşmıştır.

Krom, pek çok endüstriyel uygulamada yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Endüstride atık suların arıtılmadan çevreye bırakılması, toprakta, yüzey ve yer altı su kaynaklarında önemli miktarda krom artışına sebep olmaktadır. Çevrede bulunan krom, ya Cr (VI) ya da Cr (III) formunda bulunmaktadır. Cr (VI)'nın, Cr (III)'e kıyasla daha toksik özellikte olması sebebiyle çevre numunelerindeki analizi daha önemlidir. Cr (VI)'nın geri kazanımı ile, ekonomik açıdan elde edilecek fayda yanında, halk sağlığı açısından meydana gelebilecek olumsuz etkiler de kendiliğinden yok olacaktır. Cr (VI)'nın gıda ve havaya göre, su ortamında bulunma potansiyelinin daha fazla olmasından dolayı yapmış olduğumuz çalışmada Cr (VI)'nın su ortamından uzaklaştırılması amaçlanmıştır.

Aktif karbonun, yüzey alanının diğer adsorbanlara göre daha yüksek değerlerde olması, yapısındaki gözeneklerin dağılımının ve boyutunun kontrol edilebilmesi, çeşitli aktivasyon yöntemleri ile yüzeyinde farklı fonksiyonel gruplar oluşturularak hem organik hem de inorganik kimyasalları seçici olarak tutması nedeniyle, su arıtımından gaz adsorpsiyonuna

kadar birçok uygulamada yaygın kullanım alanı bulunmaktadır. Son yıllarda ise ürünlerin saflaştırılması ve çevre kirliliği önleme teknolojisinin geniş kullanım alanları nedeniyle aktif karbon talebi hızla artmaktadır.

Su ortamında bulunan kromun uzaklaştırılmasında klasik yöntemlerin kullanılması sonucunda elde edilen arıtım verimi düşük olduğu için pratikteki uygulamaları oldukça sınırlı olmaktadır. Bu sebepten dolayı, çalışmamızda, su ortamındaki kromun uzaklaştırılmasında aktif karbon kullanılmıştır. Kayısı çekirdeklerinin yakacak olarak kullanılması yerine aktif karbona dönüştürerek ağır metal giderilmesinde kullanılması ile hem çevrenin korunmasına ve hem de çok tüketilen bir adsorbanın yerli kaynaklardan sağlanmış olması ile ülkemiz ekonomisine önemli katkıda bulunulacaktır.

2. AKTİF KARBON ve ÖZELLİKLERİ

2.1 Aktif Karbon

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler. Aktif karbonlar, çözeltideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorban olarak adlandırılırlar.

Günümüzde kullanılan adsorbanların en önemlisi, yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlardır. Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, Hindistan cevizi kabuğu, fındikkabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler.

1900'lü yılların başında, şu anki aktif karbon üretiminin temelini oluşturan patentler yayınlanmıştır. Bu patentler, bugün bile hala geçerli olan aktif karbon üretiminin iki temel prensibini açıklamaktadır. Bunlar kimyasal aktivasyon ve gaz aktivasyonudur. 1920 yılından sonra, ilk olarak, aktif kömür su arıtılmasında kullanılmaya başlanmış, fakat yaygın bir kullanım sağlanamamıştır. Ancak, 1927 yılında Almanya'da içme suyundaki klofenol kokusu büyük problem yarattığından, şehir suyunun hazırlanması sırasında aktif karbon kullanımı da büyük önem kazanmıştır. Aktif karbon, 1929 yılında Hamm Water Works'da granüler formda, bundan bağımsız olarak 1930'da Harrison tarafından Michigan Bay City'de, yine 1929 yılında Spalding tarafından içme suyundaki kokuların uzaklaştırılması amacıyla toz halinde kullanılmıştır. 1932 yılına gelindiğinde Amerika'da 400 fabrika, 1943 yılında ise yaklaşık 1200 fabrika istenmeyen kokuların kontrolünde aktif karbonu kullanmıştır (Kirk Othmer, 1971).

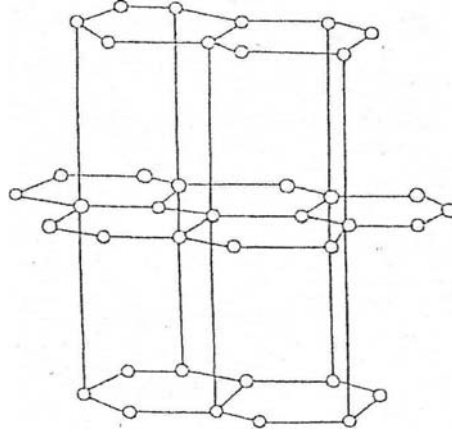
2.2 Aktif Karbonun Genel Özellikleri

Aktif karbonun hem endüstride hem de güncel hayatta birçok uygulamada yer almasını sağlayan farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri bulunmaktadır.

2.2.1 Fiziksel özellikleri

2.2.1.1 Molekül ve kristal yapısı

Aktif karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbonla, karbon siyahı arasındaki fark karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde edilmektedir. Karbon siyahı ve aktif karbonun temel birim yapısı saf grafitin yapısına benzemektedir. Karbon siyahı, boyama amacıyla kullanılan bir çeşit renk pigmentidir. Grafit kristalleri (Şekil 2.1) birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3.354 Å uzaklıkta zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır.

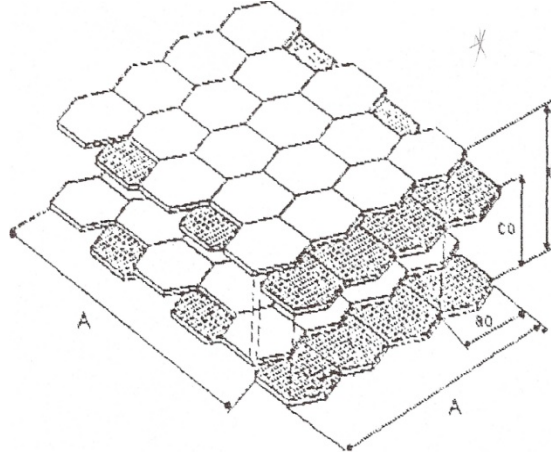


Şekil 2.1 Grafit kristallerinin yapısı (Cheremisinoff ve ark., 1978)

Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık 1.415 Å'dır. Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çifte bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu, grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, bir çok aromatik çekirdek (grafitteki benzer) oluşmaktadır. X-ışını ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak, bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristalin yapısında olduğunu, göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı 150 Å'dır. Mikrokristaller arasındaki uzaklık 20-50 Å'dır (Cheremisinoff ve ark., 1978).

Hazırlama metodundan ve safsızlıkların olmasından dolayı mikrokristalin yapıda bazı boşluklar oluşmaktadır. Hazırlama işlemi veya hammaddenin doğasından dolayı, düzlemin kenarındaki halka yapılar heterosiklidir. Heterosiklik gruplar, adsorpsiyon, desorpsiyon

özelliklerini ve komşu düzlemin uzaklığını etkilemektedir (Cheremisinoff ve ark., 1978).



Şekil 2.2 Grafit ve aktif karbonun yapısı (Snell ve ark., 1973)

Aktif karbonun yapısı, grafitte göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkaları, bazı molekül kırılmasına uğramış, rast gele sıralanmış, biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla ‘turbo ince tabakalı’ olarak belirtilebilmektedir. Aktif karbonlardaki yüksek mertebeden yapısal bozukluklar nedeniyle, düzlemsel katmanların. köşelerindeki karbon atomları için birçok reaksiyon olasılığı vardır. Sonuç olarak, genellikle kırık grafitik halka sistemlerinin kenarlarında mevzilenmiş oksijen içeren organik fonksiyonel guruplar karbonun yüzeyinde bulunmaktadır (McDouGall, 1991).

2.2.1.2 Yüzey alanı

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının en az 1000 m²/g olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür. Literatürde bulunan aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler aşağıda verilmiştir (Kirk Othmer, 1971).

Çizelde 2.1 Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı (Kirk Othmer, 1971)

Yüzey alanı	400-1600 m ² /g (BET N ₂)
Gözenek hacmi	>30 m ³ /100g
Gözenek genişliği	0,3 nm-1000 nm

Karbon taneciğinin yüzeyi gaz, sıvı ve katı maddeleri çeker ve yüzeyde ince bir film tabakası oluşturur. Aktif karbonun adsorban olarak tercih edilmesinin başlıca nedenleri;

- belirli maddeleri çekebilmesi için reaktif bir yüzeye,
- fazla miktarda maddeyi tutabilmesi için geniş bir yüzeye sahip olmasıdır.

2.2.1.3 Gözenek büyüklüğü (Porozite)

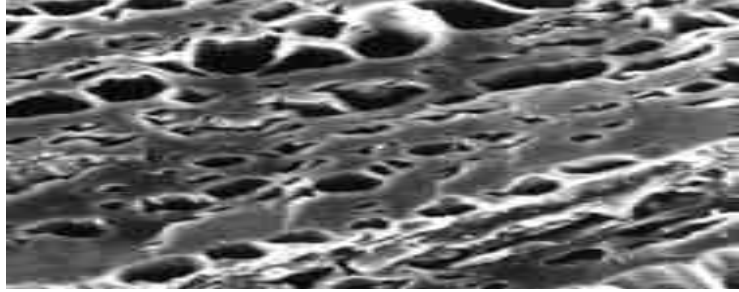
Aktif karbonun uygulama alanlarında tercih edilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür (Kirk Othmer, 1971). Aktif karbon oluşumu sırasında; karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H₂O, CO₂, CH₄, CH₃OH gibi küçük moleküller uzaklaşmaktadır ve bu sırada çıkan küçük moleküllerin yerine mikroporlar oluşmaktadır. Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikrokannalar açarlar. Bu esnada çapraz bağlı selülozik ana yapı asla erimez (Patrick, 1995).

Sıcaklık artışı ile selüloz yapısı karbon yapısına dönüştüğünden karbon olmayan atomların sistematik olarak uzaklaştırılmasıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitik yapıya dönüşür. Fakat bu proses mükemmellikten uzaktır ve karbon yapısı ilk şekillendiğinde birçok hata içermektedir. Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir ve bu yüzden paralelliği yoktur. Bundan dolayı aktif karbon yapısı hala modellenememiştir.

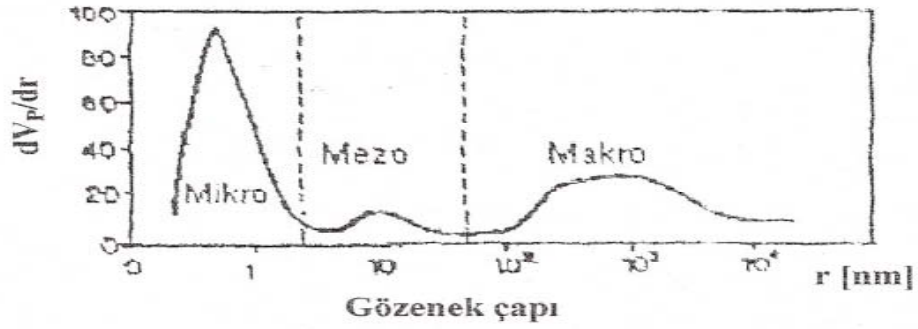
Aktif karbondaki gözenek boyutu aralığı moleküler boyuttan büyük granüllerde nm boyutuna kadar değişebilmektedir (Patrick, 1995). Mikroporlar (<2 nm) aktif karbonların daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına katkıda bulunmakta, gazlar ve yaygın kullanılan çözücüler gibi küçük boyutlu moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Bu sayede bir gaz karışımından küçük moleküllü gaz fraksiyonunu seçimli olarak filtre etmek mümkündür.

Mezoporlar (2-50 nm) renkli moleküller gibi daha geniş moleküllerin adsorplanması için

önemlidir ve aktif karbon yapısında büyük oranda bulunmaktadır. Makroporların (>50nm) adsorpsiyon için önemsiz olduğu düşünülür. Makroporların asıl görevleri adsorplanan moleküllerin geçişini sağlayan ana yollar olarak hizmet etmektedir (Patrick, 1995).



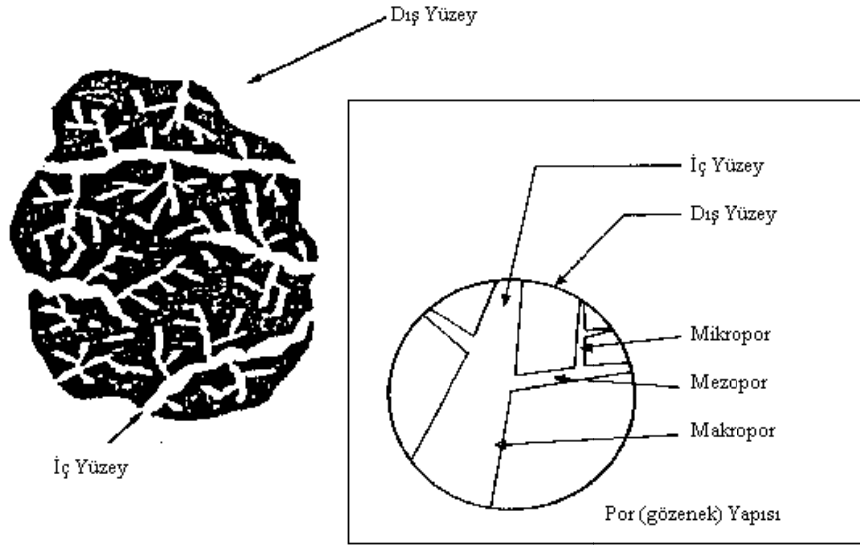
Şekil 2.3 Aktif karbonun TEM ile alınan gözenek yapısı (Marsh ve ark., 1997)



Şekil 2.4 Aktif karbonda bulunan gözeneklerin dağılımı (Henning ve Degel, 1990)

Adsorpsiyon için gözenek yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü, karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyüktür.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon için önemli olan aktif karbon gözenek sistemi, Şekil 2.5' de şematik olarak görülmektedir (Marsh ve ark., 1997).



Şekil 2.5 Aktif karbonun por yapısı (Marsh ve ark., 1997)

Gözenek yapısı, yani adsorbanın gözenekleri başlıca üç sınıfa ayrılır; makro gözenek, mezo gözenek (geçiş gözenekleri) ve mikro gözenek (Sing ve ark., 1987).

Çizelge 2.2 Tipik bir aktif karbondaki gözenek boyutları (Henning ve ark., 1990)

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

Yüksek sıcaklıklarda oksidasyon gazları ile gerçekleştirilen, aktivasyon sürecinde iki aşama gözlenmektedir (Dubinin vd., 1964). Birincisi makro gözenekler, mikrokristalitin kenar gruplarının kütle azalımı (burn off) ile oluşmaktadır. İkincisi, mikro gözenekler, mikrokristalit düzlemin kütle azalımı ile oluşmaktadır.

Aktif karbondaki makro gözeneklerin, büyük moleküllerin adsorpsiyonu dışında önemli bir görevi yoktur. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için karbon tanelerinin içlerine doğru moleküllerin ilerleyebileceği arterlerdir. Mezo gözenekler ise orta büyüklükteki moleküllerin adsorpsiyonunda rol oynamaktadırlar. Mikro gözenekler ise genellikle toplam yüzey alanının en az %95'ini oluşturmaktadır.

Genellikle aktif karbonlarda her üç tip gözenek yapısı bulunmaktadır. Bu bir kuraldır. Makro gözenekler dış yüzeye doğrudan açılmaktadır. Mezo gözenekler, makro gözeneklerin; mikro gözenekler de mezo gözeneklerin birer dalıdır (Cheremisinoff vd., 1978).

2.2.2 Kimyasal özellikleri

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

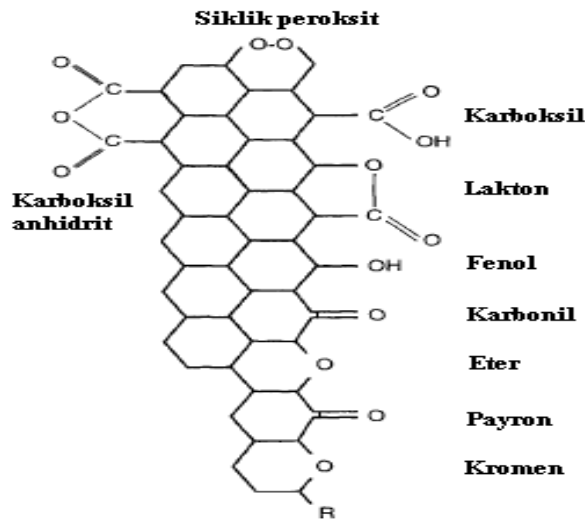
Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi sadece por yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal doğasıyla da ilgilidir. Çoğu karbonlu malzemede karbon atomları aromatik halkalarda dizilmişlerdir ancak genelde düzenli bir yapılaşma göstermezler. Bu düzensizlikten dolayı temel kristal yapının kenarlarında bulunan 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. Kimyasal olarak bağlanmış oksijen ancak yüksek sıcaklıklarda yapıdan uzaklaştırılabilir (Strelko, 1999).

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.

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 büyüklüktedir ve farklı kuvvetlerdeki bazlar ile titre edilerek miktarları hakkında bilgi edinilebilir.



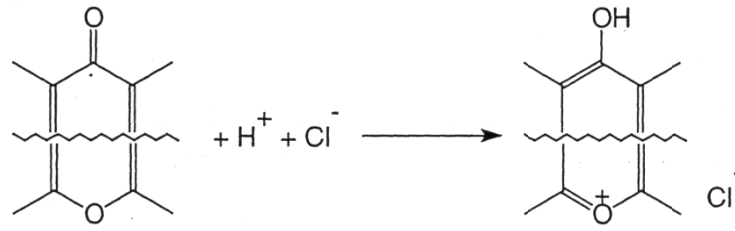
Şekil 2.6 Karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006)

Asidik karakterdeki yüzey oksitleri arasında en önemlileri karboksilik, fenolik, laktonik gruplar ile kinon türünden yapı taşlarıdır (Şekil 2.6).

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.

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 kaynaklanabildiği 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 2.7).



Şekil 2.7 Payron tipi grupla protonun reaksiyonu (Strelko, 1999)

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 yönteme göre karboksilik gruplar NaHCO₃ ile, laktonlar Na₂CO₃ ile, fenoller ise NaOH ile titre edilebilir.

2.3 Aktif Karbon Formları

Atık su işlemleri için günümüzde kullanılan en iyi aktif karbonlar çeşitli kömürlerden ve doğal materyallerden elde edilir. Bunlar; taş kömürü, mangal kömürü, turba, linyit, odun, kemik, hindistan cevizi, fındık, pirinç kabuğu, meyve çekirdekleri ve yağ ürünleridir. Bu materyallerden elde edilen aktif karbonlar genellikle sert ve yoğundur. Suda bozunmadan uzun süre kullanılabilirler. Aktif karbonlar değişik özelliklere sahip şekillerde üretilebilirler.

Aktif karbon özellikleri; yüzey karakteristikleri ve davranışları göz önünde bulundurularak sınıflandırılması karmaşık bir işlemdir. Örneğin; BET alanı aktif karbonun kalitesi hakkında yeterli fikir vermez. Çünkü adsorplanan molekülün büyüklüğü değiştikçe, kullanılabilir yüzey alanı da değişmektedir. Buna rağmen, yüzey alanı ve gözenek yapısı ile ilgili bilgiler, karşılaştırma amacıyla kullanılabilir. Aslında adsorpsiyon kapasitesi, aktif karbonun kalitesi hakkında fikir verebilecek tek parametre olarak değerlendirilebilmektedir. Burada aktif karbon tanecik boyutu ve tanecik şekline göre

sınıflandırılmıştır.

2.3.1 Toz aktif karbon

100 µm'den daha küçük tane boyutuna sahip aktif karbonlardır. Ortalama yarı çap 15-25 µm aralığındadır. Bu tip aktif karbonun geniş yüze yalancı ve küçük difüzyon mesafesi vardır. Çözelti fazı adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Kullanımı oldukça kolaydır. Karbon, çözeltiye eklenir, karıştırılır, kısa bir süre temas ettirilir (5-30 dak.) ve filtrasyonla ayrılır. Bu gruba giren aktif karbonlar, tıbbi amaçlar ve renk giderme için kullanılmaktadır.

2.3.2 Granül aktif karbon

Toz aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutu ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptir. Gaz ve sıvı adsorpsiyonu uygulamalarında tercih edilmektedir. Difüzyon hızı yüksektir. Karbon granüllerinin boyutu önemlidir. Adsorplanacak gaz aktif karbon yatağından geçirilir. Parçacık boyutu küçükse, yatak boyunca basınç düşüşü görülür ve gaz, karbon parçacıklarını sürükler. Parçacıkların boyutu, kullanılan yatağın yüksekliğine bağlı olarak seçilir. Yüksekliğin fazla olması, granüllerin de boyutunu artırır. Bu tip aktif karbonlar, suların saflaştırılmasında, renk giderme ve akış sistemlerinin bileşenlerinin ayırımında kullanılmaktadır.

2.3.3 Küresel aktif karbon

Katran, naftalin ve tetralin içerisinde eritilerek küreler elde edilmektedir. Bu küreler nafta çözücüsü ile temas ettirilmekte ve naftalin ekstrakte edilmektedir. Bu şekilde gözenek yapısı oluşturulmaktadır. Bu gözenekli küreler ağırlıkça % 30 oksijen içeren oksidasyon gazlarının varlığında 373-673 K arasındaki bir sıcaklığa ısıtılmaktadır. Katran küreler, oksijenin % 10'unu kimyasal olarak adsorblar. Okside küreler, amonyak ile 423-973 K sıcaklıkları arasında ısıtılır. Daha sonra CO₂ veya buharla aktive edilir. Bu karbonların yüksek mekanik dayanıklılığı vardır ve SO₂, NO₂ adsorpsiyon kapasitesi çok yüksektir (Katori ve ark., 1977).

2.3.4 Emprenye aktif karbonlar

İyot, gümüş, alüminyum, magnezyum, çinko, demir, lityum, kalsiyum, ketonlar, tersiyer aminler içeren karbonlar kullanılarak hazırlanırlar. Örneğin; iyotla emrenye edilmiş aktif karbonlar, gazlardan SO₂ ve H₂S'in uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılmaktadır.

2.3.5 Polimer kaplanmış aktif karbon

Pürüzsüz ve geçirgen bir "biocompatible" polimeri, gözenekli karbonların etrafına ince tabaka halinde kaplayarak elde ettikleri aktif karbondur.

2.3.6 Aktif karbon lifi

Fenolik reçine, poliakrilik reçine ve viskoz suni ipekli kumaş gibi sentetik lifler, yüksek sıcaklıkta inert atmosferde karbonize edilir ve uygun bir aktivasyon süreci ile aktif karbon lifi hazırlanır. Bu lifler 7 -15 µm çapında olup, toz aktif karbondan daha küçüktür. Aktif karbon lifi, lifli hasır ve kumaş formunda sağlanır ve çeşitli boyutlarda kesilir. Bu şekilde hazırlanan aktif karbon lifi, çözücünün geri kazanımı, hava temizleme gibi işlemlerde kullanılmaktadır (Stavitskaya, 2000).

2.4 Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretimi, karbonlu ham malzemelerin havasız ortamda karbonizasyonu ve karbonize ürünün aktivasyonu olmak üzere iki temel adımı kapsar. Böylece tüm karbon içeren malzemeler, kullanılan hammaddenin yapısına, aktivasyon ajanının özelliğine ve aktivasyon işleminin şartlarına bağlı olarak farklı özelliklerde hedef ürünlere çevrilirler. Hammaddeye ve kullanılan farklı aktivasyon yöntemlerine bağlı olarak hidrofilik, elektriksel ve katalitik özellikleri iyileştirilebilir. Bu sayede, hem sıvı hem de gaz ortamlardaki adsorblama özellikleri geliştirilmektedir.

2.4.1 Aktif karbon üretiminde kullanılabilen hammaddeler

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 ve ark., 2008 ve Girgis ve ark., 2007). Kömür ve linyitten aktif karbon üretimi, yüksek oranda inorganik madde içermeleri sebebiyle üretim aşamasında ve sonrasında demineralizasyon için yıkama işlemi gerektirdiğinden (Galiatsatou ve ark., 2001) üretim süreci olarak uzun ve maliyetlidir. Tarımsal atıklar yüksek karbon ve düşük inorganik madde içeriğine sahip ve kolay bulunabilir olmaları nedeniyle aktif karbon hammaddesi olarak değerlendirilebilir (Girgis ve ark., 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 ve ark., 2001).

Düşük inorganik bileşenli, yüksek karbon içeriğine sahip ucuz maddeler aktif karbon üretmek için uygun hammaddelerdir. Hammaddeyi aktif karbon haline getirirken uygulanan karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sonucunda elde edilen ürünün mineral madde içeriği göreceli olarak artmaktadır. Hammaddenin yoğunluk ve uçucu madde içeriği önemlidir. Yüksek yoğunluk, karbonun yapısal dayanımını artırmaktadır. Yani, kullanım süresince parçacıkların ufalanmaya karşı dayanımını artırmaktadır. Kolay bulunabilmesi ve ucuz olması nedeniyle kömür çeşitleri, en sık kullanılan aktif karbon hammaddeleridir. Bununla birlikte, yenilenebilir bazı kaynaklardan da aktif karbon üretilebilmektedir. Aktif karbon üretiminde kullanılacak hammaddeyi seçerken göz önünde bulundurulacak kriterler şunlardır;

- Yüksek kaliteli aktif karbon eldesi için potansiyel
- Minimum inorganik bileşen içeriği
- Hammaddenin fiyatı ve temin edilebilecek miktarı
- Hammaddenin depolama ömrü
- Hammaddenin işlenebilirliği

Fosil ve bitkisel kaynaklı hammadde için mineral madde içeriğinin %3 'ten fazla olması tercih edilmemektedir. Tercih edilen mineral madde içerikleri odun ve kömür için %2, turba için %1-2'dir. Endüstriyel ölçekli aktif karbon üretimine baktığımızda, karşımıza beş farklı tipte karbonlu madde çıkmaktadır. Bunlar önem sırasına göre şöyledir;

Çizelge 2.3 Endüstriyel ölçekte kullanılan aktif karbon kaynakları (Gür, 1994)

Odun	130,000 ton/yıl
Kömür	100,000 ton/yıl
Linyit	50,000 ton/yıl
Hindistan cevizi kabuğu	35,000 ton/yıl
Turba	35,000 ton/yıl
Diğerleri	10,000 ton/yıl

Odun hammaddesi içerisinde çam, yıllık 70,000 ton ile en büyük paya sahiptir. Bitümlü ve yarı bitümlü kömür, kömürden aktif karbon üretiminin %90'nını oluşturmaktadır (Gür, 1994). Aktif karbon üretimi amacıyla kullanılabilen hammaddeler Çizelge 2.4 'de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Aktif karbon üretmek için kullanılan hammaddeler (Gür, 1994)

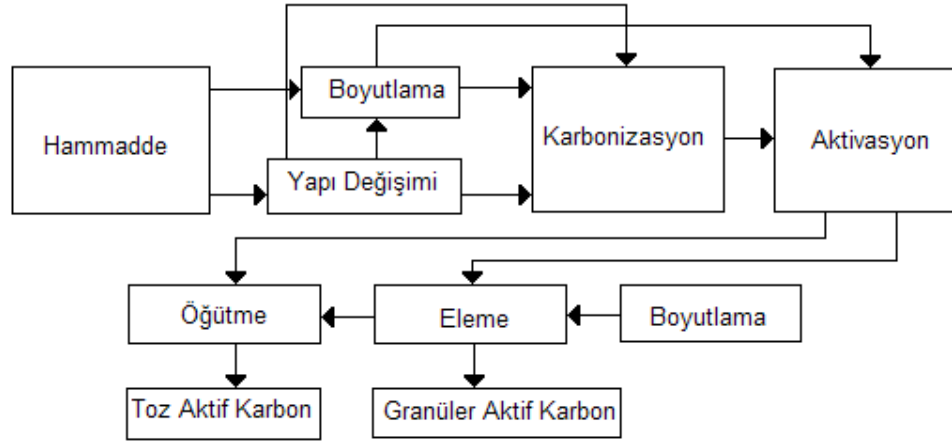
Susuz şeker kamışı	Damıtık atıklar	Yağ taşı
Şeker pancarı çamuru	Balık	Pirinç kabuğu
Kan	İs	Odun
Kemik	Meyve çekirdeği	Turba
Karbonhidratlar	Grafit	Petrol asit çamuru
Hububatlar	Esmer su yosunu	Petrol koku
Kömür	Su yosunu	Kauçuk atıkları
Hindistan cevizi kabuğu	Deri atıkları	Testere talaş!
Kahve tanesi	Linyit	Lignin
Mısır koçanı	Selüloz	Mısır sapı
Pamuk çekirdeği kabuğu	Fındık kabuğu	Melas

Kullanılan hammaddeye göre elde edilen aktif karbonun özellikleri değişmektedir. Hammaddenin uçucu madde içeriği ve yoğunluğu elde edilen aktif karbonun özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Odun ve lignin gibi düşük yoğunluklu maddeler yüksek uçucu madde içermektedir. Bunlardan üretilen aktif karbon, düşük yoğunluklu ve büyük gözenek hacimli olması nedeniyle, gaz adsorpsiyonu için uygun olmamaktadır. Karbonizasyon süresince daha az karbon kaybı görülür. Hindistan cevizi kabuğu, meyve çekirdeği ve fındık kabukları, odundan daha yüksek yoğunluğa ve sert kömürden daha yüksek uçucu madde içeriğine sahiptir. Granül halindeki aktif karbonların büyük mikro gözenek hacmine sahip olması nedeniyle, sıvı faz uygulamaları yanında gaz faz için de uygundur. Linyitten üretilen sert karbonların mikro gözenek hacimleri düşüktür. Bunlar genellikle su arıtılması için uygundur.

Yumuşak kömürler, karbonizasyondan önce yeniden yapılandırılmalıdır. Yumuşak kömürlerden elde edilen aktif karbonların, linyit ve hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbonlara göre daha yoğun ve serttir. Petrol kokundan elde edilen aktif karbon, yumuşak kömürden elde edilene benzemektedir. Yarı sert ve sert kömürden üretilenler ise, hindistan cevizi kabuğu ile üretilenlere benzer özellikler göstermektedir.

2.4.2 Aktif Karbon Üretimindeki Aşamalar

Aktif karbon üretimi karbonizasyon ve aktivasyon olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmektedir. Aktif karbonun en genel üretim şeması Şekil 2.8' de görülmektedir. Bu üretim özellikleri, hammaddenin özelliklerine veya uygulanan aktivasyon özelliklerine göre değişiklikler gösterebilmektedir.



Şekil 2.8 Aktif karbonun üretim şeması (Gür, 1994)

Aktif karbon toz ve granül haldeki formlarda üretilir. Toz aktif karbonun partikül büyüklüğü 100 µm'den daha küçük, ortalama 5-25 µm arasındaki çaplarda ince toz halindedir. Bu nedenle, geniş bir dış yüzeye ve kısa bir difüzyon mesafesine sahiptir. Adsorpsiyon hızı oldukça yüksektir ve uygulamaları oldukça basittir. Çözeltiye doğrudan katılır, karıştırılır ve 5-30 dk kadar kısa bir temas süresinde bekletilip süzülür ve çözülden ayrılır. Genel olarak renk giderme ve tıbbi amaçlarla kullanılır ve odun talaşının kimyasal yöntemlerle aktivasyonu sayesinde üretilir.

Granül aktif karbon, düzensiz partiküller halinde toz formdakine göre geniş por çapına sahiptir. Aktivasyonu için kullanılan kimyasalın hammaddenin içine kolaylıkla girebilmesini sağlamak için ezme, birikitleme, kırma gibi ardışık işlemler uygulandığından düzensiz formdadır. Bitümlü, yarı bitümlü kömür, bitkisel atıklar, sentetik ve doğal kauçuk, atık araba lastiğinin pirolizi ile elde edilen karbon kütlenin aktivasyonu ile üretilir.

2.4.3 Karbonizasyon

Karbonizasyon, hammadde içerisindeki nemin ve uçucu maddenin inert ortamda giderilmesi sonucunda temel gözenek yapısının oluştuğu bir işlemdir. Karbonizasyon sonucunda, ürünün karbon içeriği ve mineral maddenin özelliğine göre kül içeriği göreceli olarak artmaktadır. Kalsiyum klorür, magnezyum klorür ve çinko klorür gibi nem alıcı tuzlar, karbonizasyon işleminde katalizör görevi görmektedir. Tuzun hammaddeye oranı,

ürünün karakteristik özelliklerini etkileyebilmektedir. Çinko klorür ve fosforik asit, karbon hidratların pirolitik yoğunlaşmasında katalitik etkiye sahiptir. Karbonizasyon sıcaklığı gözenek hacmini etkileyebilmektedir. Kaliteli ve verimli karbonize ürün elde etmek için önemli parametreler; ısıtma hızı, sonuç sıcaklık, sonuç sıcaklıkta kalma süresi, hammaddenin doğal ve fiziksel durumudur. Düşük ısıtma hızı ile piroliz sonucunda, düşük uçucu madde giderme ve yüksek kömürleşme (char) verimi elde edilebilmektedir. Çünkü dehidrasyon artmakta ve polimerik bileşenler daha kararlı olmaktadır. Char'ın mikro gözenekliliğinin, piroliz işlerindeki ısıtma hızından ve hammaddenin bileşiminden bağımsız olduğu görülmüştür (Mackay ve ark., 1982). Temel mikro yapı, 773 K'de oluşmaktadır. Bu gözeneklerin bazıları oluşan piroliz ürünleri yüzünden başlangıçta kullanılamaz hale gelmekte, ancak yüksek sıcaklık uygulanarak tekrar kullanılabilir hale getirilebilmektedir. Yukarıda bahsedilen faktörler sonuç ürünün kalitesini ve aktivasyonunu etkilemektedir.

Karbonizasyon iki önemli adımda gerçekleşmektedir. İlk adım, yumuşama sürecidir. Bu süreçte sıcaklık kontrolü elde edilen charın özelliklerini etkiler. Bu süreçten sonra char sertleşir. Sertleşmiş char gözeneklilik gelişiminde önemli rol oynar. Yumuşak kömür kullanıldığında, yumuşama adımı süresince sıcaklık oldukça yavaş artırılmalıdır. Çünkü, gaz çıkışı granüllerdeki gözeneklerin bozulmasına sebep olur. Petrol koku, hindistan cevizi, lignin ve odun kullanıldığında ise düşüle ısıtma hızıyla yoğun ve sert char elde edilir. Düşük yoğunluklu maddeler kullanıldığında, hindistan cevizinden elde edilen karbona benzer mikro gözenek hacmine sahip aktif karbon elde edilir. Odundan elde edilen char da düşük ısıtma hızıyla yeterli gözenek hacmi elde edilir; fakat, yarı sert ve sert kömürde bu durum gözenek yapısının bozulmasına sebep olur. Bu durumda yavaş karbonizasyon adımı atlanmalı ve aktivasyon yapılmalıdır.

2.4.4 Aktivasyon

Aktivasyon işleminde, karbonizasyon süresince oluşmuş gözeneklerin hacmi ve yarı çapı artar ve yeni gözenekler oluşur. Gözeneklerin yapısını ve gözeneklerin boyut dağılımını karbonizasyonun şartları ve hammaddenin yapısı belirler. Aktivasyon işleminde, düzgün yapıdaki karbon tabakalar, aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal maddelerce deforme edilerek gözenek yapısının oluşumu sağlanmaktadır. Reaksiyon devam ettikçe gözeneklerin gelişmesi ve komşu gözenekler arasındaki duvarların yıkılması sonucunda daha büyük gözeneklerin oluşması söz konusu olabilmektedir. Aktivasyon işleminde

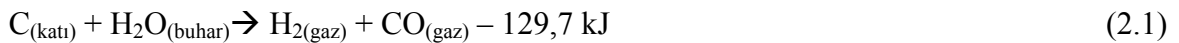
kullanılan maddeye, aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeye ve aktivasyon süresine bağlı olarak, mikro, mezo ve makro gözenek yapısı değişiklikler göstermektedir. Aktivasyon derecesi (yani kütle azalımı), aktivasyon işlemi esnasında, karbonize edilmiş maddenin ağırlığındaki yüzde azalma olarak tanımlanmaktadır. Aktivasyon işleminin mekanizması tam olarak anlaşılammıştır. Aktivasyon işlemi genellikle 15 dakika ile birkaç saat arasında değişmektedir. Aktivasyon işleminin karbon içeriğinde bir kayıba sebep olması nedeniyle, aktivasyonun ekonomik olmaktan çıktığı bir aktivasyon süresi söz konusudur. Aktivasyon işlemi iki şekilde gerçekleştirilmektedir: fiziksel ve kimyasal aktivasyon.

2.4.4.1 Fiziksel aktivasyon

Aktivasyon amacıyla kullanılan maddenin aktif oksijen içeriği, karbon iskeletin reaktif kısmını etkilemektedir. Aktivasyon işleminde sağlanan aktivasyon derecesi, aktivasyon sıcaklığına ve kullanılan gazın yapısına bağlıdır. Karbon iskeletin bozunması, söz konusu yüzeyin farklı bölümlerinde farklı hızlarda meydana gelmektedir.

Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive edici maddeler genellikle buhar, CO₂ veya yanma gazı ürünleri olmakla beraber klor, kükürt buharları, SO₂, amonyak ve diğer bazı gazlar da nadiren de olsa aktivasyon amacıyla kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda buhar ve CO₂ en çok karşılaşılan fiziksel aktive edici maddelerdir.

Buhar ile gerçekleştirilen aktivasyonda, karbonun su buharı ile olan en temel tepkimesi endotermiktir ve stokiometrik tepkime denklemi şu şekilde yazılabilir:



Bu tepkime, sadece aktivasyon açısından değil, su gazı üretimini ele kapsamaması nedeniyle oldukça geniş ölçüde incelenmiştir. Ancak, mekanizma tam olarak aydınlatılamamıştır. Karbonlu maddenin önemli ölçüde farklılıklar gösterebilmesi ve karbonlu malzeme içerisindeki safsızlıkların katalitik etkiler yapması, maddenin gözenekliliğinin farklı olması gibi sebeplerden ötürü, bu konu ile ilgili elde edilen sonuçlar önemli ölçüde farklılıklar göstermektedir.

Karbon ile su buharı reaksiyonu, H₂ gazının mevcudiyetinden olumsuz yönde etkilenmektedir. Bununla birlikte CO gazının ortamdaki varlığının önemli olmadığı belirtilmektedir (Bansal vd., 1988). Buharla gerçekleştirilen reaksiyonda ürün olarak açığa çıkan H₂ gazı karbon yüzeylerin aktif merkezleri tarafından adsorblanması nedeniyle,

reaksiyon hızını yavaşlatmaktadır.

Buhar ile aktivasyon, oksijensiz ortamda 1023-1223 K sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Ortamda oksijen olmasının istenmemesinin nedeni, bu sıcaklıklarda oksijenin karbon yüzeyine şiddetle hücum etmesi ve yüzey kütle azalımı ile ürün miktarını azaltmasıdır. Karbonun buhar ile reaksiyonu, alkali metal oksit ve karbonatlar (demir, bakır ve diğer metallerin) ile katalizlenebilmektedir.

Karbondioksit ile gerçekleştirilen aktivasyonda ise, karbonun CO₂ ile olan en temel tepkimesi endotermiktir ve stokiometrik tepkime denklemi şu şekilde yazılabilir:



CO₂ ile aktivasyon, buhar ile gerçekleştirilen aktivasyondan daha yüksek sıcaklık gerektirmektedir (1123-1373 K). CO₂ ile reaksiyon için kullanılacak katalizörler alkali metal karbonatlardır. CO₂ ile aktivasyonun endüstriyel uygulamalarında, aktivasyonda kullanılan gaz, içerisine bir miktar buhar ilave edilmiş baca gazı karışımıdır.

2.4.4.2 Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işlemi, genel olarak, kimyasal aktifleyici bir madde ile hammaddenin belirli bir sıcaklıkta bozundurulması esasına dayanmaktadır. Kimyasal aktivasyon işleminde önemli bir faktör, impregnasyon derecesidir (susuz aktivasyon maddesinin, başlangıç kuru maddeye ağırlıkça oranı). Hammadde ile aktive edici madde, karbonizasyon sürecinden önce aşağıdaki şekillerde muamele edilebilmektedir:

- Hammadde ile aktive edici maddenin fiziksel olarak doğrudan karıştırılması,
- Hammadde ile aktive edici maddenin belirli bir derişimdeki çözeltisinin karıştırılması,
- Hammadde ile aktive edici maddenin birlikte yoğrularak hamur haline getirilmesinden sonra 383 K' de kurutulması.

Hammaddenin, aktive edici maddenin derişik çözeltisi ile karıştırılması suretiyle gerçekleştirilen hazırlanma aşamasında, selülozik yapı ve diğer bazı bileşenler parçalanmaktadır. Çinko klorür, potasyum sülfat, potasyum tiyosiyonat, fosforik asit, sülfürik asit, alkali metal hidroksitler, magnezyum klorür, kalsiyum klorür gibi kimyasal maddeler en yaygın olarak kullanılan aktive edici maddelerdir.

Kimyasal aktivasyon genellikle 673-1273 K arasındaki sıcaklıklarda

gerçekleştirilmektedir; çinko klorürün aktive edici madde olarak kullanılması durumunda optimum aktivasyon sıcaklığının 873-973 K, fosforik asitle aktivasyon için ise 648-773 K olduğu belirtilmektedir (McDouGall, 1991). Bu maddeler, aromatik yapıdaki karbon iskeleti parçalayarak gözenekli yapının oluşmasını sağlamaktadır.

Kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyon işlemine göre üstünlükleri şunlardır (Nevskaia ve ark., 2000);

- 1- Aktivasyon işlemi tek bir kademedeyle gerçekleştirilebilmektedir.
- 2- Aktivasyon işlemindeki kütle kaybı daha düşüktür.
- 3- Aktivasyon işlemi daha az ısı harcanarak gerçekleştirilebilmektedir.

2.4.4.3 Elektrokimyasal aktivasyon

Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle kimyasal bağ yapmış yapıları içermektedir. Bu yapılar hammaddeden gelebilmekte veya ideal olarak gerçekleştirilemeyen karbonizasyon sonucunda ortaya çıkmakta ve aktivasyon süresince yüzeyle kimyasal bağ yapmaktadır. Aktivasyonun temel amacı daha çok oksijen içeren yüzeye sahip olması sağlanmaktadır. Karbon-oksijen grupları, aktif karbonun yüzey reaksiyonlarını, yüzey davranışını, hidrofiliğini, elektriksel ve katalitik özelliklerini etkilemektedir. Sıvı süspansiyonlarındaki karbon taneciklerinin yüzey yükü yine yüzeyindeki fonksiyonel gruplar tarafından etkilenmektedir. Oksijen, karbon ile C_xO_y gibi çeşitli kompleksler yapmaktadır. Bu kompleksler yeterince yüksek sıcaklığa ısıtıldıklarında, karbondioksit ve karbon monoksit gazlarını verecek şekilde bozunmaktadır. Oksijen içeren yüzey komplekslerini oluşturmanın çeşitli yöntemleri vardır. Bunlardan biri de literatürde uygulaması çok yeni olan elektrokimyasal aktivasyon yöntemidir (Mendez ve ark., 2000).

2.5 Aktif Karbonun Uygulama Alanları

Aktif karbon mikro gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve oldukça yüksek reaktivitesi sayesinde eşsiz ve çok amaçlı bir adsorbandır. Önemli uygulama alanları; renk koku, tat ve diğer arzu edilmeyen organik ve inorganik safsızlıkların içme sularından giderilmesi, çözücü geri kazanma, yiyecek işleme, kimya endüstrileri ve restoran gibi kapalı alanlarda koku giderme, çözeltilerden renk giderme, hava kirliliği kontrolü, kimyasal ve farmasotik ilaçların saflaştırılması, altın ve gümüşün geri kazanılması gibi uygulamalardır.

Toz ve granül aktif karbonların kullanımı tamamen farklıdır. Toz aktif karbon, sıvı faz adsorpsiyon işlemlerinde saflaştırma amacıyla kullanılır. Safsızlıklar toz aktif karbon tarafından adsorplanır ve çözültüden filtrasyon veya sedimentasyon ile uzaklaştırılır. Partikül büyüklüğü, adsorpsiyon hızı, filtrasyon ve sedimentasyon verimi için önemlidir. Granül aktif karbon, sıvı veya gaz akımının saflaştırılmasının söz konusu olduğu durumlarda adsorban olarak kullanılmaktadır. Özellikle gaz faz adsorpsiyonunda, karbon yatağı boyunca basınç düşüşünü önlemek için granül aktif karbon kullanılır. Genel olarak, granül aktif karbon sürekli ve büyük miktarda üretim yapıldığı veya tek bir çeşit ürünün çıktığı sistemlerde kullanılır. Granül aktif karbonun tatbik edilebilirliği birim hacim başına adsorpsiyon kapasitesi ile saptanır (Figueiredo ve Moulojin, 1986).

Pek çok gıda maddesinin tat ve renk veren maddelerinin giderilmesinde aktif karbonun kullanımı oldukça yaygındır. Gıda ürünlerinin saflaştırılmasında kristalizasyon ve distilasyon gibi yöntemlerin uygulanmadığı hallerde aktif karbon kullanılmasıyla içerdikleri safsızlıkların giderilmesi mümkündür. Böylece ürünün başka değerlerine zarar verilmez. Örneğin, viskinin ilk distillendiği zaman hoş olmayan tadı, aktif karbon ile yapılan saflaştırma sonucunda bu tadı veren maddelerin çoğunun uzaklaştırılmasıyla giderilir. Bu yöntem şarap, bira, kanyak gibi diğer alkollü içeceklerde de kullanılmaktadır (Kirk, 1971).

Aktif karbon, yenilebilir yağın rafinasyonunda karşılaşılan problemlerin giderilmesinde özellikle renk ve koku giderme işlemlerinde kullanılır. Hindistan cevizi, palm çekirdeği ve diğer hayvansal yağlardan kırmızı, mavi, yeşil pigmentlerin uzaklaştırılmasında ağartma toprağı ve aktif karbon kullanılır (Bailey, 1990). Bu iki adsorbanın kıyaslaması yapılacak olursa, aktif karbon ağırlığının %70'i kadar pigment uzaklaştırır, ağartma toprağında ise bu durum %30 dur. Ancak aktif karbon ağartma toprağına kıyasla daha pahalıdır. Bu nedenlerden ötürü bu iki adsorbanın çeşitli oranlarda karışımlarının kullanımı tercih edilir (Patterson, 1992).

Aktif karbon daha öncede belirtildiği gibi sadece renk giderme değil, yağlardan koku veren maddelerin uzaklaştırılmasında da kullanılır. Yağlarda koku oluşmasına neden olan maddelere polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH) hafif olanları buharla koku giderim yöntemiyle yağdan uzaklaştırılabilir. Ancak, ağır PAR (5, 6 ve 7 aromatik halka içeren) giderilmesinde başarılı olmadığı bu yöntem karşın aktif karbon ile oldukça iyi sonuçlar alınmaktadır (Kirk, 1971).

Pek çok kimyasal ve ilaç üretim proseslerinde kullanılan aktif karbon, kolay depolanma ve düşük maliyetle üretim olanağı sağlamaktadır. Kimyasal madde üretiminde, örneğin, kristalizasyon öncesi çözeltiden renk veren safsızlıkların uzaklaştırılmasında aktif karbon kullanımı daha tek düze kristal oluşumuna olanak verir. Bazı organik bileşiklerin erime noktaları da yine aktif karbonla saflaştırma işlemiyle iyileştirilmektedir.

Çözücü kullanılan pek çok proseste operasyon boyunca birtakım kirlenmeler meydana gelir. Kuru temizlemede kullanılan çözeltilerin yeniden kazanılması gibi işlemlerde, kirliliklerin aktif karbon adsorbsiyonu ile uzaklaştırılması oldukça basittir ve düşük maliyetlidir (Kirk, 1971).

Katı partiküller, organizmalar (plankton, bakteri, mantar), çeşitli inorganik tuzlar (sodyum, kalsiyum, demir ve mangan sülfürleri ve klorürleri) organik kimyasallar, pestisitler, endüstriyel çözücüler hem yeraltı sularında hem de yüzey sularında bulunabilir ve suda tat değişikliğine neden olurlar. 20. yy 'ın ilk yıllarında, içme suyu temininde dezenfeksiyon için kullanılan klorun daha fazla kullanılması suyun özelliklerini daha da kötüleştirmiştir (Gray, 1994). Su, 1 mg/L den daha az konsantrasyona sahip doğal ya da olmayan organik bileşikleri içerebilir. Bu bileşikler dezenfektasyon aşamasında klorla reaksiyona girerek oldukça kompleks ve tehlikeli bileşikler oluşturur. Örneğin amonyak ve hümik asitlerin sebep olduğu sudaki kahverengi rengi uzaklaştırmak için yapılan klorla dezenfeksiyonda; fenol klorla reaksiyona girerek klorofenollere dönüşür. Bu da suda aynı bir tat problemi yaratır. Fazla klor beslemesi yüksek sıcaklık ve pH değerlerinde trihalometan oluşumu artırır ki bunlar oldukça tehlikeli kompleks bileşiklerdir (Hammer, 1996).

Toz aktif karbon, kısa dönem çalışmaları için granül aktif karbondan daha etkilidir. Organik bileşiklerin konsantrasyonunun fazla olmadığı durumda, çözelti içerisinde koagülant işlevi de göreceğinden toz aktif karbon tercih edilmektedir. Eğer koku problemi sürekli ve baskınsa o zaman granül aktif karbon içeren sistemlere ihtiyaç duyulur. Ancak A.B.D' de aktif karbon kullanımında rejenerasyonu boyunca dioksin oluşumu gözlemlendiğinden bir kısıtlama getirilmiştir. Koku veren bileşiklerin uzaklaştırılmasında aktif karbonun verimi, mevcut ortamda var olan organik bileşiklerin miktarından etkilenebilir ve böyle bir durumda işlemin maliyeti artabilir (Gray, 1994).

3. ADSORPSİYON

Gaz veya sıvı buharı, bir katı yüzeyi ile temas halinde bulunduğu zaman belirli bir kesimi yüzey üzerinde adsorbe edilmiş duruma geçer. Dolayısıyla adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon veya moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması olarak tanımlanabilir.

Atık su arıtımı ile ilgili olarak adsorpsiyon, atık sularda çözülmüş bazı türlerin uygun bir katı yüzey üzerinde tutulması olarak tanımlanabilir. Herhangi bir katının kristal örgüsü içindeki iyonlar, diğer tanecikler tarafından sarıldığı için dengelenmiştir. Bu nedenle katı yüzeylerin değmekte oldukları sıvılar içerisinde bir kısım maddeleri yüzeylerine çekerler.

Çözünmüş bir maddenin katı yüzeyine tutunabilmesi için; çözünmüş maddenin çözüldüğü ortamdan alınması, çözücünün katı yüzeyine yaklaşması, çözünmüş maddenin yüzeye bağlanması gerekmektedir. Bu bağlamda yüzeye tutunma için en önemli yürütücü kuvvetler, çözünmüş moleküllerin hidrofilik özellikleri ve çözünmüş moleküller ile adsorplayan yüzey arasındaki çekimdir. Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa, yani hidrofilik özelliği ne kadar fazla ise yüzeye tutunma eğilimi o kadar az olur.

3.1 Adsorpsiyon Çeşitleri

Aktif karbon üzerinde meydana gelen adsorpsiyonun üç farklı süreçte olabileceği belirtilmektedir.

3.1.1 Fiziksel adsorpsiyon

Eğer adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş Van der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır.

3.1.2 Kimyasal adsorpsiyon

Yüzey moleküllerin değerlik kuvvetleri nedeniyle yüzey üzerinde adsorplanan maddenin monomoleküler tabakası ile bir kimyasal bağın oluşmasından kaynaklanır. Adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir ve termodinamik anlamda tersinir değildir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir.

3.1.3 Elektrostatik adsorpsiyon

Aktif karbon üzerine çözüldüklerinin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim

kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır. Ayrıca negatif yüklü karbon partikülleri ile pozitif yüklü adsorplanan moleküller veya iyonlar arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır.

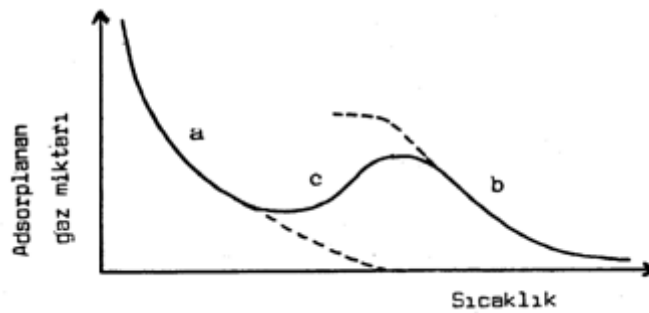
3.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

3.2.1 Adsorban

Adsorplanan madde miktarı yüzey alanı arttıkça artar. Bu bakımdan adsorplayan yüzeyin gözenekli olması veya ince öğütülmüş olması yüzeye tutulmayı olumlu yönde etkiler. Her karbon farklı boyutlarda gözenekler içerirler. Bu da gözenek büyüklüğü dağılımı ile ifade edilir. Aktif karbonun gözenek büyüklüğü dağılımı adsorpsiyon izotermi etkiler. Ayrıca aktif karbon pH'ı ve gözenek hacmi de adsorplanan miktarı etkiler.

3.2.2 Sıcaklık

Katı yüzeylerindeki gaz veya buhar adsorpsiyonu ekzotermik bir olaydır. Genellikle herhangi bir adsorpsiyon sıcaklık yükselirken azalmalıdır. Adsorpsiyon, ısı yayılması ile elele gider. Yüksek sıcaklıkta olan adsorpsiyon düşük sıcaklıkta olandan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel adsorpsiyondur. Fiziksel kuvvetler yapıya bağlı olmadığından, fiziksel adsorpsiyon bütün hallerde meydana gelir.



Şekil 3.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar adsorpsiyon eğrisi (Beyhan, 2003)

Şekil 3.1 a eğrisi fiziksel adsorpsiyonu, b eğrisi ise kimyasal adsorpsiyon göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon hızının düşük fakat göz ardı edilmeyeceği duruma dengeye ulaşamayan bölgeye ilişkin kesimi de c eğrisi ile gösterilmektedir.

Kimyasal adsorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etki olanağı bulunduğu zaman meydana gelir. Katı yüzeyinde belirli basınçta gaz adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde görülmektedir.

Sudaki birçok organik maddenin adsorpsiyonu için adsorpsiyon izotermelerinin sıcaklıkla değişimi çok küçüktür. Ancak bir tekstil boyası ile yapılan çalışmada sıcaklığın artması ile giderme yüzdesinin azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni de sıcaklık arttığında boyanın yüzeyden ayrılma eğiliminin artmasıdır.

3.2.3 pH

Atık suların pH'ı iyonlara ayrışma ve dengesi üzerinde etkin olduğu için adsorpsiyon şiddetini etkiler. Adsorbatın asidliği adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde önemli bir faktördür. Adsorpsiyon, pK_a değerinin artmasıyla azalır. Buharla aktive edilmiş karbonu, yüzeyinin bazikliği karakterize eder. Aktif karbonun sulu süspansiyonunun pH değeri bazik aralıkta düşer ve böylece adsorbatın asitlik kuvveti azaldıkça adsorblama yeteneği azalır. Karbonun bazik özelliği şu şekilde açıklanabilir. Karbon yüzeyi, oksijenin fiziksel sorpsiyonu ile oksitlenir. Karbon yüzeyi ile su molekülleri arasındaki etkileşme aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Bu reaksiyona göre karbon yüzeyi pozitif yüklenir ve çözeltide hidroksil iyonlarının fazlası oluşur.

3.2.4 Adsorbat

Adsorplanan maddenin çözelti fazındaki çözünürlüğü arttıkça adsorpsiyon şiddeti azalmaktadır. Genel olarak bir organik maddenin su içerisindeki çözünürlüğü, karbon zincirinin uzunluğu arttıkça azalır.

Bazı durumlarda atık sular içerisinde birden fazla adsorplanabilir madde olabilir. Bu durumda adsorpsiyon hızları, maddelere bağlı olarak etkilemeyebilir ya da olumlu veya olumsuz yönde etkilenebilir. Genel olarak, çözelti birden fazla adsorplanabilir bileşik içerdiğinde her bileşiğin adsorpsiyonu azalmaktadır. Ayrıca, adsorbat konsantrasyonu arttıkça birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı artmaktadır.

3.3 Aktif Karbonun Adsorplama Prensipleri

İşletim akıntısından kirleticilerin alınması öncelikle kirleticilerin karbon yüzeyine fiziksel

olarak adsorplanmasıyla olur. Bu adsorplama karbon yüzeyi ve solüsyondaki moleküllerin arasındaki çekim kuvvetiyle doğal olarak ortaya çıkar. Fiziksel adsorplama solüsyondaki kirleticilerin molekülleri arasında çekim gücü azsa daha çabuk olur.

Aktif karbon yapısı çok gözeneklidir. Moleküler boyuta ulaşan çatlaklar ve gözeneklere sahiptir. (Herbir parçacık hacminin % 25 civarını oluşturan) daha büyük açıklıklar iletim gözenekleri gibi işlev yapar. Bu gözeneklerden kirleticisi, (parçacığın % 40 hacmini oluşturan) adsorbe bölgelerine ya da deliklerine difüze olur (geçer). Adsorplama en küçük açıklıkta ya da boşlukta gerçekleşir. Bu boşluklar genelde sadece birkaç molekül büyüklüğündedir. Organik bileşiklerin fiziksel adsorplamasının yanı sıra aktif karbon yüzey reaksiyonuyla adsorplama gerçekleşebilir.

3.4 Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorbat konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorban fazındaki adsorbat konsantrasyonlarına karşı noktalanır.

Uygulamada en çok kullanılan izotermi Langmuir ve Freundlich izotermidir.

3.4.1 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi adsorbanın yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu kabul eder. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplama yapacağı kabul edilmiştir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olmaz.

Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermilere göre daha iyi açıklamaktadır.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer

olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır (Şekil 3.2). Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.



Şekil 3.2 Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı (Beyhan, 2003)

Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği çıkarmıştır;

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

Burada;

Q ve b = Langmuir izotermi sabiti

C_e = Adsorpsiyon tamamlandıktan sonra çözeltilde kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

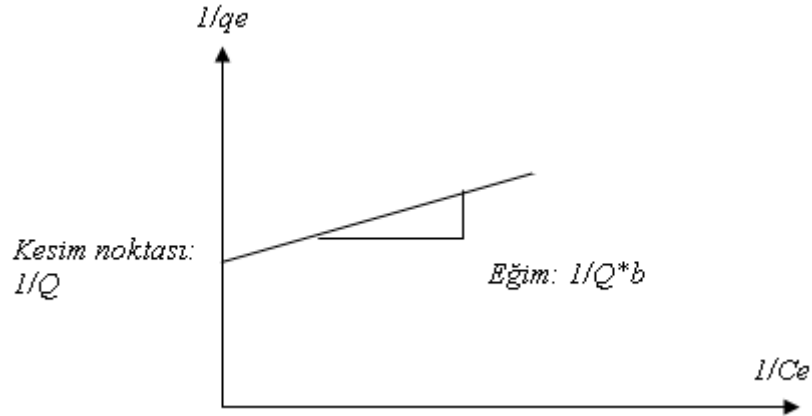
q_e = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

yukarıdaki eşitlikte her iki taraf C_e 'ye bölünürse;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{Q} \quad (3.3)$$

elde edilir.

Eğer adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa $1/q_e$ değerine karşı $1/C_e$ değerleri noktalandığında Şekil 3.3'deki gibi bir doğru elde edilir. Buradan da sabit değerleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksen kesim noktasıdır.



Şekil 3.3 Langmuir izotermi (Benefield ve ark. 1982; Beyhan, 2003)

Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır;

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur,
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim, rekabet yoktur,
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile olur ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahip kabul edilir,
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir mono moleküler tabakadan büyük olamaz (Smith, 1981; Beyhan, 2003).

3.4.2 Freundlich İzotermi

Freundlich (1926), adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir.

Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$q_e = K * C_e^{(1/n)} \quad (3.4)$$

q_e = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

K = Freundlich izotermi sabiti

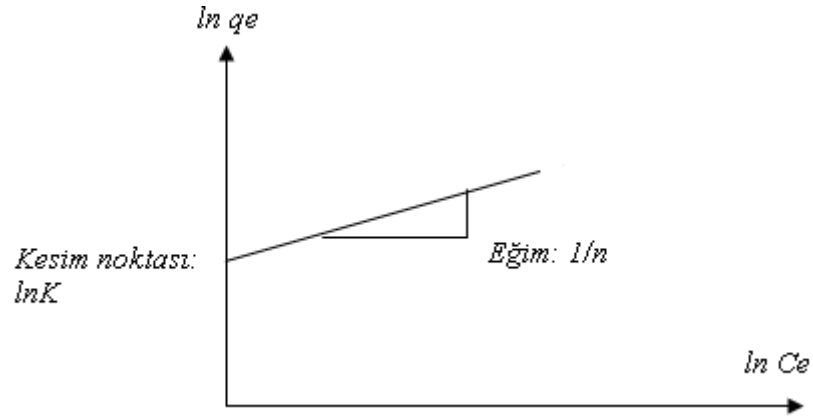
C_e = Denge halindeki çözültide adsorban konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)

n = Freundlich izotermi sabiti

Freundlich denkleminin her iki tarafının \ln 'i alınırsa, denklem;

$$\ln qe = \ln K + (1/n) \ln Ce \quad (3.5)$$

şekline girer. Böylece, $\ln qe$ 'ye karşı $\ln Ce$ noktalandığında eğer izoterm Freundlich izotermine uyuyorsa Şekil 3.4'deki gibi bir doğru elde edilir. Burada $1/n$ ve $\ln K$ sabitleri doğrunun eğimi ve eksen kesim noktalarından belirlenir (Benefield ve ark., 1982; Beyhan, 2003).



Şekil 3.4 Freundlich izotermi (Benefield ve ark., 1982; Beyhan, 2003)

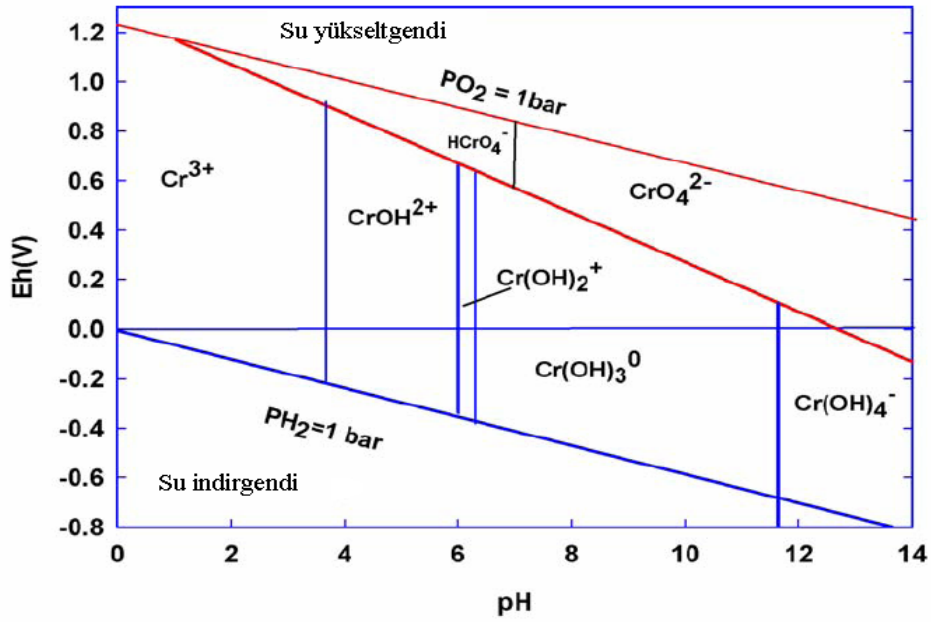
4. KROM ve ÖZELLİKLERİ

4.1 Kromun Kimyası

Atom numarası 24, atom ağırlığı 51,996 olan krom, periyodik tablonun VI-B grubunda bulunmaktadır. Geçiş elementlerinden olup, elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ şeklindedir (Baykut, 1979).

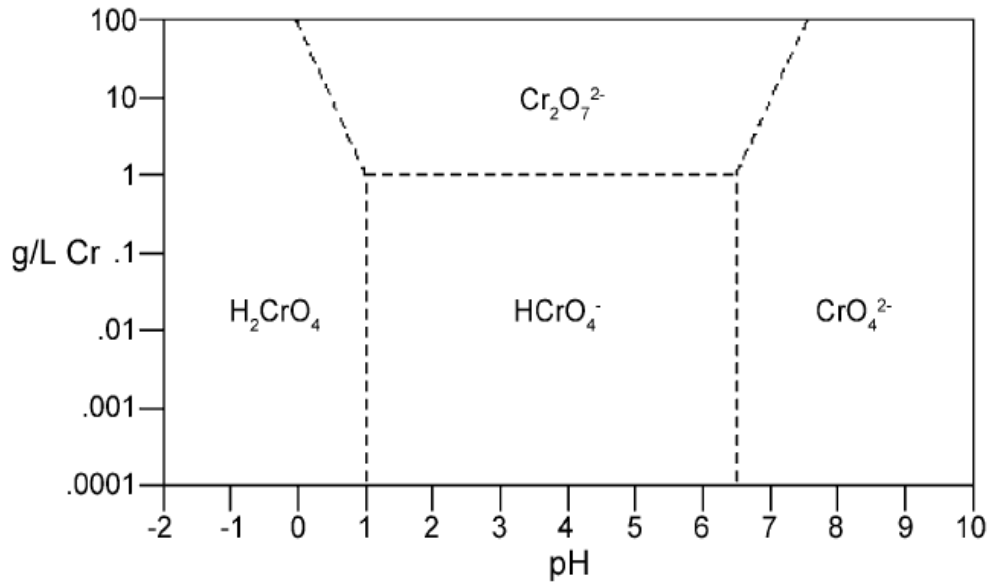
Krom dünyada en çok bulunan (yaklaşık 122 ppm) 21. elementtir. Yer kabuğunda en fazla bulunan elementler açısından sıralama yapıldığında, Al, Mg, Fe, Ti gibi elementlerden sonra gelerek 6. sırada yer alan krom, tabiatta genellikle oksit ve sülfat bileşikleri halinde bulunur (Kimbrough ve ark., 1999). Krom elde edilmesinde en yaygın halde kullanılan mineral kromittir ($FeO.Cr_2O_3$) ve bu cevher yüksek miktarda (%50'den fazla) krom oksit içermektedir. Tabiatta bulunan krom bileşikleri genellikle koyu kırmızı, yeşil ya da sarı renklidir. En çok bilinen krom bileşikleri, alkali kromat ve bikromatlar ($NaCrO_4$, $Na_2Cr_2O_5.2H_2O$, $K_2Cr_2O_7$), çeşitli kromsülfatlar ($Cr_2(SO_4)_3.H_2O$) ve kromik asit anhidritidir (CrO_3). Daha az yaygın olan kaynaklar arasında krokoyit ($PbCrO_4$) ve krom *ochre* (Cr_2O_3) bulunur. Değerli taşlardan olan zümrüt ve yakut, renklerini krom zerrelerinden alırlar.

Krom, "0" dan "VI" ya kadar olan yükseltgenme basamaklarının herhangi birinde bulunabilir. Bulduğu bileşiklerde genellikle, +2, +3 ve +6 değerlikli olmakla birlikte, +1, +4 ve +5 değerlikli krom ihtiva eden bileşikleri de vardır. Örneğin; $CrClO_4$ 'de, krom, +1, CrF_4 , $CrCl_4$, CrO_2 ve CrO_4 'de +4 ve CrF_5 , Na_3CrO_4 'de +5 oksidasyon basamağında bulunmaktadır (Göde, 2002). Değişik oksidasyon basamaklarındaki bu krom türlerinden yalnızca Cr (III) ve Cr (VI) çevrede bulunabilecek kararlılığa sahiptir. Cr (II), kuvvetli bir indirgendir ve hava ya da sulu ortamda diğer krom bileşiklerine nazaran daha hızlı bir şekilde bozunur. Cr (III), daha düşük ya da yüksek oksidasyon basamaklarına geçerken oldukça fazla enerjiye ihtiyaç duymasından dolayı oksidasyon basamağı en kararlı krom formudur. Cr (VI), oksidasyon basamakları arasında ikinci kararlı haldir ve özellikle asidik ortamlarda kuvvetli yükseltgendir. Cr (IV) ve Cr (V), doğada nadir olarak bulunurlar ve kararsızdırlar.



Şekil 4.1 Kromun Eh-pH diyagramı Palmer ve Puls (Dinesh ve ark., 2006)

Sulardaki Cr (VI) iyonu farklı iyon formlarında ($HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$) bulunabilmektedir. pH 1-6 değerleri arasında, asidik şartlarda $Cr_2O_7^{2-}$ iyonları ortamda daha fazla bulunur iken, pH 6'ya yaklaştıkça $HCrO_4^-$ iyonu ortamda daha baskın hale gelmektedir.



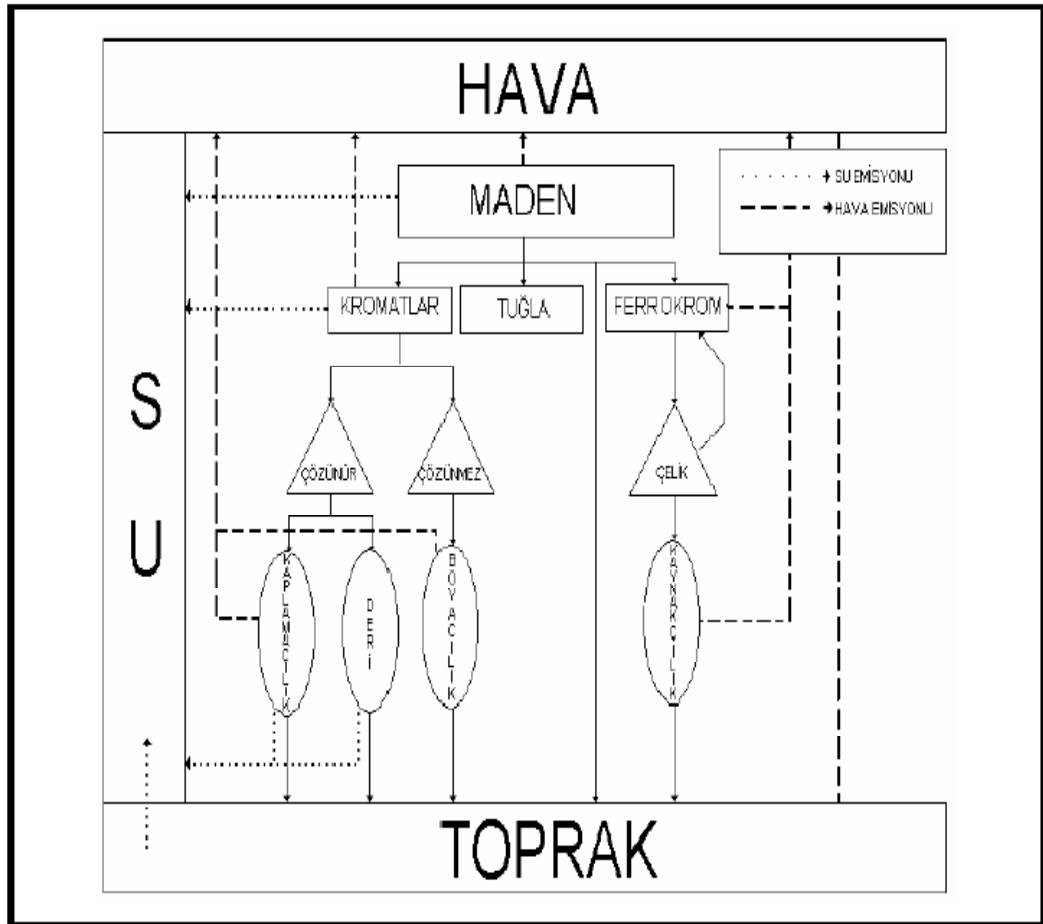
Şekil 4.2 Cr(VI)'nın gelişim (*Speciation*) diyagramı (Dinesh ve ark., 2006)

pH ≥ 6 olan ortamlarda ise Cr (VI)'nın tamamen CrO_4^{2-} iyonu halinde bulunmaktadır (Stasinakis ve ark., 2003; Wen ve ark., 2002). Cr (III)'ün sudaki mevcudiyeti, ortamdaki oksijen miktarına bağlıdır. Oksijenin yok denecek kadar az olduğu çözelti sistemlerinde, Cr (III) tamamen ortamda baskın halde bulunmakla birlikte, alkali şartlarda $\text{Cr}(\text{OH})_3$ halinde çökerek çözelti ortamından ayrılmaktadır (Rai ve ark., 1987).

4.2 Kullanım Alanları

Doğada hiçbir zaman saf halde bulunmayan krom, kromit cevherinden ya da kromitle karışık bir demir cevherinden ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) elde edilir.

Krom, pek çok endüstri dalında kullanılmaktadır. Isı değiştiricilerde korozyon inhibitörü olarak, soğutma sularında pompaları korumak için, bir çok alaşımın yapısında ve metal kaplamada, tekstil boyalarında, dericilikte, cam eşya temizliğinde, ahşap koruma kimyasallarının üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Kimbrough ve ark., 1999).



Şekil 4.3 Kromun değişik endüstri dallarında kullanımı (Kimbrough ve ark., 1999)

Krom bileşiklerinin kullanıldığı endüstri türleri genel olarak üç ana başlık altında toplamak mümkündür. Bunlar; metalürji endüstrisi, refraktör madde üretim endüstrisi ve kimya endüstrisidir. Metalürji endüstrisinde krom, ferrokrom, ferro-siliko-krom ve krom metali şeklinde kullanılarak, metal ve silah endüstrisinin çok önemli bir maddesi olan paslanmaz çelik imalatı gerçekleştirilmektedir. Krom, çeliğe sertlik kazandırarak, kırılmalara, darbelere, aşınma ve oksitlenmeye karşı koruma sağlar. % 11-30 oranında krom içeren alaşımların sertlikleri ve aşınmaya karşı dirençleri artmaktadır. Bu kapsamda kromun çeşitli alaşımları, mermi, denizaltı, gemi, uçak, top ve silahlarla ilgili destek sistemlerinde kullanılmaktadır. Krom sahip olduğu yüksek erime noktası (2130 K) sayesinde, asit ve alkalilere, ısıya ve elektriğe karşı dayanıklı refraktör malzeme üretiminde de önemli bir kullanım alanı bulmaktadır. Kromun değişik endüstri dallarında kullanımı genel olarak Şekil 4.3’de verilmiştir (Kimbrough ve ark., 1999).

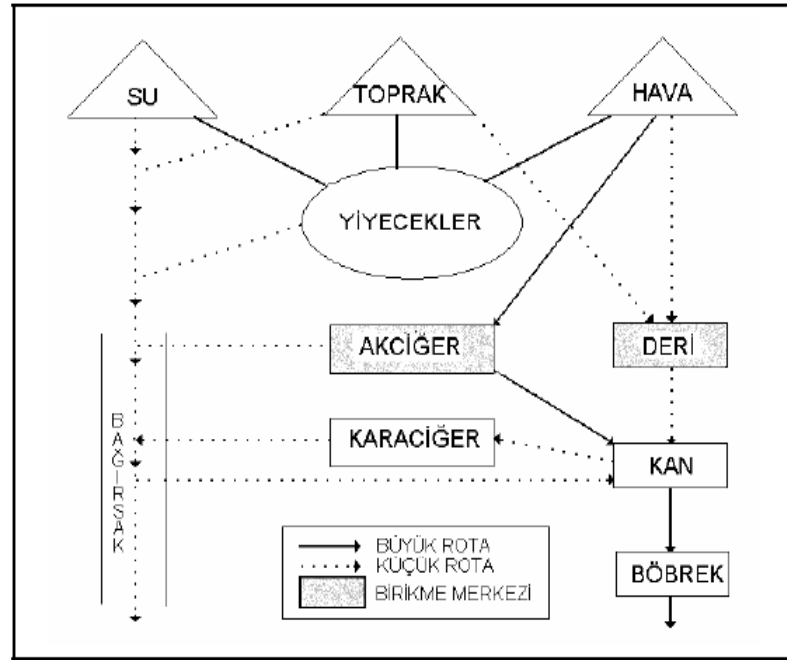
Krom, kimya endüstrisinde de sodyum kromat, kromik asit ve boya hammaddesi yapımında, deri tabaklama, boya maddeleri (pigment), seramikler, parlatici kimyasallar ve organik sentetiklerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

4.3 Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri

Krom, canlı bünyesine, genel olarak, deri absorpsiyonu, yutma ve solunum yoluyla girmekte ve olumsuz etkisini göstermektedir. Krom bileşiklerinin canlı bünyesine alınması ve birikme yolları genel olarak Şekil 4.4’de verilmiştir (Kimbrough ve ark., 1999).

Cr (III) ve Cr (VI) türleri arasındaki en önemli farklardan biri, Cr (VI)’nın kuvvetli bir yükseltgen olmasına karşılık Cr(III)’ün yükseltgen özellik göstermemesidir. İkinci önemli fark ise, Cr⁺⁶ iyonlarının Cr⁺³’e kıyasla, hücre zarından daha hızlı bir şekilde geçebilmesidir. Bu iki özellik, Cr (VI) bileşiklerini Cr (III) bileşiklerine göre daha toksik, dolayısıyla canlı sağlığı açısından daha önemli hale getirmektedir (Kimbrough ve ark., 1999).

Günlük 1 mg seviyesine kadar alınan Cr (III)’ün toksik etkisinin olmadığı, hatta +3 değerlikli Cr’un bazı bitkiler, hayvanlar ve insanlar için mikro besin maddesi olarak günlük 50-200 µg arasında alınması gerektiği Barceloux (1999) tarafından belirtilmektedir. Buna karşılık Cr (VI)’nın bakteri, bitki ve diğer canlılar için toksik özellikte olduğu bilinmektedir.



Şekil 4.4 Krom bileşiklerinin genel olarak canlı bünyesine alınması ve birikme yolları (Kimbrough ve ark. 1999)

İnsanda akciğer kanserine, karaciğer, böbrek ve mide hastalıklarına, gastrit ve epidermal rahatsızlıklara yol açmaktadır (Wass ve ark., 1991). Kromun, özellikle Cr (VI)'nın bu tür zararlı etkilerinin minimuma indirilebilmesi için, çeşitli otoriteler tarafından su ve gıdalarda bulunabilecek toplam krom miktarına bir sınır değer konulmuştur. WHO' ya göre Cr(VI) konsantrasyonu içme sularında en fazla 0,05 mg/L olmalıdır.

5. AKTİF KARBON ÜRETİMİ ve KROM(VI) GİDERİMİ KONUSUNDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

5.1 Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon adsorbanlar içerisinde kullanım alanı ve miktar olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Genel olarak çevre, kimya, gıda, tıp ve elektronik endüstrilerinde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Aktif karbonlar birçok ekonomik sektörlerin ve gıda işletmeciliğinde, kozmetik, kimyasal, petrol, madencilik, nükleer, otomobil ve vakum fabrikasyonu gibi çok çeşitli endüstrilerde ilgi çekici olmuştur. Bu endüstriler içerisinde atık suların arıtılmasında, havanın temizlenmesinde, gıdaların işlenmesinde, saf kimyasalların üretiminde, askeri amaçlı maskelerin üretiminde, hidrojen ve metan depolanmasında, electric double-polar material hazırlanmasında ve katalizör olarak kullanılmaktadır. Olağan aktif karbonların yüzey alanı 1000-1500 m²/gr aralığında değişmektedir. Teknolojinin ve endüstrinin gelişmesine bağlı olarak ordinary aktif karbonlar kullanımda ihtiyaca cevap vermemektedir. Bu nedenle sorpsiyon kapasitesi, seçiciliği, yüzey kimyası, yüzey karakteristiği ve partiküldeki kütle transferi yüksek aktif karbon üretimi önem kazanmaktadır (Patrick, 1995; Abdel-Nasser ve ark., 2001; Hayashi ve ark., 2002).

Daifullah ve arkadaşları (1997) ağırlıkça değişik yüzdelerde H₃PO₄ kullanılarak aktive edilen kayısı çekirdeklerinin 573-773 K arasında karbonize edilmesi sonucunda en yüksek yüzey alanını %50'lik H₃PO₄ kullandıkları çalışmada 1.306 m²/g olarak gözlemlemişlerdir.

El Handavy ve arkadaşları (2001) mısır koçanına değişik işlemler uygulayarak farklı aktif karbonlar elde etmişlerdir. Bunlar; 773 K'de hiçbir işlem görmeden karbonize edilmiş numune, 873 ve 973 K'lerde buhar pirolizi ile karbonize edilmiş numuneler, 1123 K'de buhar aktivasyonu ile karbonize edilmiş numune ve %50'lik H₃PO₄ ile 773 K'de karbonize edilmiş numunelerdir. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki; %50'lik H₃PO₄ ile aktive edilerek üretilen aktif karbon diğer elde edilen numunelere oranla çok daha yüksek gözenekliliğe, en yüksek yüzey alanına (960 m²/g) ve organik-inorganik substratlar için en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.

Galiatsatou ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, su buharı ile aktivasyon uygulanarak azot atmosferinde 10 K/dak ısıtma hızı ile 1123 K'ye kadar ısıtılan ve bu sıcaklıkta 1 saat 30 dakika tutularak elde edilen aktif karbon makropor hacmi 0,38 cm³/g

olarak elde edilmiştir (Galiatsatou ve ark., 2002).

Bir diğer çalışmada ise tek adımda su buharı aktivasyonu ile 1023 K'de karbonizasyon sonucunda 1000 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbon üretimi gerçekleştirmişlerdir (Ekinci ve ark., 2002).

Yalçın ve Arol (2002) su buharıyla 923 K'de aktivasyon ile gerçekleştirilen karbonizasyonda ise 850 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbon elde etmişlerdir.

Daifullah ve Girgis (2002) hurma, şeftali ve zeytin çekirdeklerinden, badem kabuğu ve pamuk sapından üretilen aktif karbonların yüzey karakteristiklerini incelemiş, benzen, toluen, etilbenzen ve p-ksilen (BTEX) adsorpsiyonu üzerine etkisini araştırmışlardır. Bitkisel numunelere %50 'lik H₃PO₄ emdirilmiş 773 K'de ısı işleme tabi tutmuşlardır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesini şeftali çekirdeklerinde elde etmiş, daha sonra azalan sırayla badem kabuğu> pamuk sapı> zeytin çekirdeği> hurma çekirdeği olarak gözlemlemişlerdir. Numunelerin asidik/bazik karakteristiği ise Boehm titrasyon metoduyla ölçülmüş ve bütün karbonların fosfat fazlası içerdiğini, yüzeyinde ise yüksek oranda asidik tipte oksijen komplekslerinin varlığını gözlemlemişlerdir.

Savova ve arkadaşları (2003) ise hava ortamında 673 K'de ve azot ortamında 873 K'de gerçekleştirdikleri karbonizasyonlar sonucunda, en yüksek yüzey alanını azot atmosferinde yaptığı çalışmada elde etmiş ve 1.175 m²/g olarak ölçmüştür.

Bir diğer çalışmada ceviz, badem ve yer kabukları ile 40 mL/dak azot atmosferinde 1023, 1073 ve 1123 K'lerde 2 saat süre ile gerçekleştirilen karbonizasyon sonucunda elde edilen aktif karbon 783 m²/g yüzey alanına sahiptir (Aygün ve ark., 2003).

Değişik konsantrasyonlarda ağırlıkça %25- 75 H₃PO₄ ve % 33-66 ZnCl₂ aktivasyon ajanları ile 1173 K'de % 25-35 verimle elde edilen aktif karbonun yüzey alanı 728 m²/g olarak ölçülmüştür (Youssef ve ark., 2005). Diğer bir başka çalışmada ise, 1:1 oranında H₂SO₄ kullanılarak gerçekleştirilen aktivasyon ile 473 K'de 24 saat süreyle karbonizasyon sonucunda 566 m²/g yüzey alanına sahip aktif karbon üretilmiştir (Kobyta ve ark., 2005).

Değişik kükürt içerikli kayısların farklı sıcaklıklardaki karakterizasyonunu inceleyen Şentorun ve arkadaşları (2006) tek adımda aktivasyon işlemini su buharıyla gerçekleştirerek, 923-1073 K'de 1,2-4 saat ve 1123 K'de 4 saat sürdürdükleri karbonizasyon sonrasında 1123 K'de elde ettikleri aktif karbonun yüzey alanını 1.092 m²/g olarak gözlemlemişlerdir.

Alexander ve arkadaşları (2008) H_3PO_4 veya KOH ile kimyasal aktivasyon ve buhar pirolizi ile termal aktivasyon kullanarak tek adımda pamuk sapından aktif karbon üretmişlerdir. Elde edilen aktif karbon için gözeneklilik büyüklük sırası kullanılan aktivasyon ajanına göre $KOH > H_3PO_4 > Su$ buharı şeklindedir. Asit ile aktive edilmiş olan seride en iyi gözenekliliği 823 K'de karbonize edilmiş, 3:4 (asit: pamuk sapı) oranının kullanıldığı numunede elde etmişler, yüzey alanını $841 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçmüşlerdir. 3:1 oranında KOH ile aktive edilen karbonda ise en yüksek mikro gözenekliliği ve yüzey alanını elde etmişlerdir ($1.307 \text{ m}^2/\text{g}$). Termogravimetrik çalışmaları ile asit ile uygulanan aktivasyonun pamuk saplarının temel dekompozisyonunu daha yüksek sıcaklıklara kaydırmasına ve termal kararlılığının artmasına neden olduğunu belirtmişlerdir.

Patnukao ve Pavasant (2008) kimyasal aktivasyon ajanı olarak fosforik asit (H_3PO_4) kullanmışlar ve asit ile aktif karbon miktarı arasındaki oranın, elde edilen numunelerin özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Ökalyptüs ağacı kabuğundan ürettikleri aktif karbon numuneleri için en yüksek yüzey alanını ve adsorpsiyon kapasitesini, 773 K'de karbonizasyon ve 1:1 oranındaki asit aktivasyonu sonucunda elde etmişlerdir.

Klijanienko ve arkadaşları (2008) 753 K'de, 30 dakika süre buhar atmosferinde karbonize edilen meşe ağacına H_3PO_4 ile yapılan kimyasal aktivasyonun, numune gözenek yapısına etkisini araştırmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda asit emdirilme süresi ve aktivasyon ajanını miktarı arttırıldıkça yapıda mezoporların geliştiğini, aksi durumda ise karbonun mikropor yapısında olduğunu belirtmişlerdir.

5.2 Krom (VI) Giderimi ve Giderim Mekanizması

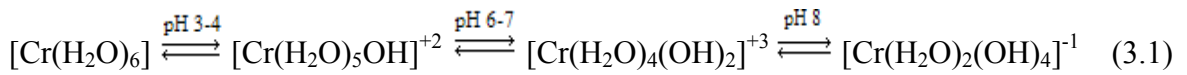
Su ve atık sudan krom gidermek için çeşitli arıtım teknolojileri geliştirilmiştir. Yaygın olarak kullanılan yöntemler şunlardır: Kimyasal çöktürme, iyon değişimi, membranla ayırma, ultrafiltrasyon, yüzdürme, elektrikle pıhtılaştırma, çözücüyle özütleme, tortulaştırma, çöktürme, elektrokimyasal çöktürme, toprak akıtma/yıkama, elektro kinetik özütleme, bitkisel ıslah etme, indirgeme, ters ozmoz, diyaliz/elektrodiyaliz, adsorpsiyon/süzme, buharlaştırma, çimentolama, seyreltme, hava ile sıyırma, buharla sıyırma, yumaklaştırma ve çelatlama. Kimyasal çöktürme, geleneksel olarak en çok kullanılan yöntemdir. En sık kullanılan çöktürme işlemleri arasında hidroksitle çöktürme, sülfitle çöktürme, karbonatla çöktürme ve fosfatla çöktürme bulunmaktadır. Çöktürmenin mahzuru sulu çamur oluşturmasıdır. Bu da elden çıkarılması gereken bir katı atık teşkil

eder. İyon deęiřimi daha iyi bir seçenek olarak dūřunūlmektedir. Ancak yūksel iřletme maliyeti nedeniyle ekonomik açıdan cazip deęildir.

Cr(VI) ve Cr(III) adsorpsiyonunda pek çok aktif karbon, elde edildiği halde veya kimyasal işlemlerden geçirildikten sonra kullanılmıştır. Huang ve çalışma arkadaşlarının ve diğer grupların bu konuda önemli katkıları olmuştur. Cr(VI)'nın giderimindeki baskın mekanizma, Cr(VI)'nın Cr(III)'e yūzeyde indirgenmesi ve takiben Cr(III)'ūn adsorpsiyonudur.

Hindistancevizi kabuęu, tahta ve kōmūr tozu esaslı aktif karbonlarla sudan Cr(VI) giderimi incelenmiřtir. Hindistancevizi kabuęu ve kōmūr tozu aktif karbonları, H-tipi karbon yūzeyinde protonlanmış hidroksil gruplarına sahipken; tahta esaslı aktif karbon iyonlařmıř hidroksil gruplarına sahiptir (L-tipi karbonlar). Tahta esaslı aktif karbon için en uygun pH, 2,0 iken hindistancevizi kabuęu ve kōmūr tozu aktif karbonları için en uygun pH ~3,0–4,0 olmuřtur (Amal ve ark., 1999).

Oksitlenmiř karbonlarda Cr(III) giderimi artarken Cr(VI) giderimi azalmaktadır. Bunun sebebi karbon yūzeyindeki asidik gruplardır. Gazdan arındırılan karbonlarda bu asidik gruplar da giderildiğinden Cr(III) giderimi azalmakta, Cr(VI) giderimi ise artmaktadır. Asidik yūzey grupları Cr(III) adsorpsiyonunu artırmakta, Cr(VI) adsorpsiyonunu ise önlemektedir. Krom iyonları sulu ozeltelerde $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ şeklinde bulunurlar. Yapıdaki bu su molekūlleri hidroksil iyonlarıyla yer değiştirirler. Deęiřen molekul sayısı aşağıdaki gibi ozeltinin pH'ına bağlıdır.



pH deęiřimleri, asidik karbon-oksijen yūzey gruplarının miktarındaki deęiřimden kaynaklanmaktadır. Bu da kromik iyondaki pozitif yūk miktarını deęiřtirmektedir. Oksidasyon sonucu yūzey negatif yūkūn deęiřimi ve ozeltideki Cr(III) iyonlarının pozitif yūkūndeki deęiřim Cr(III) adsorpsiyonunu desteklemektedir. ūnkū, karbon yūzeyi ile ozeltide bulunan krom iyonları arasındaki elektrostatik çekim kuvveti artmaktadır. Gaz giderimi, elektrostatik çekim kuvvetini ve dolayısıyla da Cr(III) adsorpsiyonunu azaltmaktadır. Yūzeydeki tūm oksijen bileřikleri ısıl yolla, 1223 K'de gaz giderimiyle uzaklařtırıldıęında neredeyse hiç Cr(III) adsorplanmamaktadır (Aggarwal ve ark., 1999).

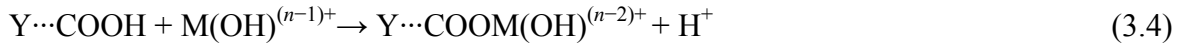
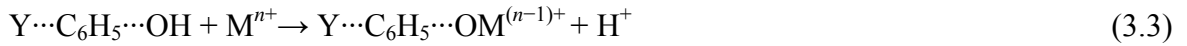
Bir başka çalışmada, pH 2,0–6,0 arasında ticari aktif karbonlarda Cr(III) adsorpsiyonunu incelenmiştir. pH<2,0 iken Cr(III) adsorplanmamış ve pH>6,4 olduğunda ise Cr(III),

Cr(OH)₃ şeklinde çökmüştür. En yüksek adsorpsiyon değerine pH 5,0'de ulaşılmıştır. Sıcaklık 298 K'den 313 K'e yükseldiğinde adsorpsiyon kapasitesi de yaklaşık olarak %20 artmıştır. İki adet ticari tanecikli (granular) aktif karbonla (TAK) kesikli ve sürekli akışlı sistemlerde Cr(VI) giderimi araştırılmıştır. pH 4,0'den 7,5'a artarken Cr(VI) giderimi azalmıştır. Deney sisteminden çözünmüş oksijenin (ÇO) giderimi TAK verimini artırmış; ancak TAK'lerin indirgenlerle (demir(II) veya ditiyonit) ön işlenmesi Cr(VI) giderimini artırmamıştır. Kullanılan karbonların rejenerasyonu için önce 0,01 M dibezik potasyum fosfatla dengelenir ve adsorbe olmuş olan Cr(VI) giderilir. Sonra 0,02 N sülfürik asitle yıkanarak çökmüş ve adsorbe olmuş olan Cr(III) giderilir (Leyva-Ramos ve ark., 1995).

Cr(III) gideriminde, doğal organik atıkların karışımından hazırlanan aktif karbonlar ve ticari karbon (Norit) kullanılmıştır. Benzer koşullarda (303 K'de, sırasıyla 1,09 ve 1,0 mmol/g) karıştırılmış atıktan elde edilen aktif karbonun giderdiği toplam krom, Norit aktif karbonundan daha fazladır. pH 3,7'deki adsorpsiyon mekanizması şu şekilde gerçekleşmiştir: Sudaki krom iyonu hızla iyon değişimi ile tutulmuş, sonra yüzey hidrolizi ve yavaş kimyasal sorpsiyon ve/veya dış-küre kompleksleşmesi oluşmuştur (Das ve ark., 2000).

Hidroklorik asit ve sodyum hidroksit ile işlem görmüş aktif karbonlarla Cr(VI) indirgenmesi Park ve Jang (2002) tarafından incelenmiştir. Yüzeyin pH'ı ve asit-baz değerleri ölçülmüş; FT-IR ve X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) analizleri yapılmıştır. Gözeneklilik, 77 K'de N₂ adsorpsiyonuyla belirlenmiştir (N₂/77K). Cr(VI)'nın adsorpsiyonu ve indirgenmesi, hem mikro gözenekli yapıya hem de yüzeyin işlevselliğine bağlıdır. Cr(VI), asitle işlem görmüş aktif karbonlarla çok daha etkin biçimde adsorplanmıştır. Ancak, bazla işlem görmüş aktif karbonlar Cr(VI) adsorpsiyonunda pek verimli olmamıştır. Bunun sebebi özgül yüzey alanındaki azalma olabilir.

Yu ve arkadaşları (2003) Cr(VI) gideriminde akçaağaç talaşını kullanılmışlardır. pH 3,0-10,0 arasında adsorpsiyon artmıştır. Sorpsiyon, adsorbanın pH_{SYN}'ına (sıfır yük noktası) göre açıklanmıştır. Talaşın pH_{SYN}'ı 6,0'dır. Adsorbanın yüzey yükü pH<6,0 olduğunda pozitifdir. pH< pH_{SYN} olduğunda baskın metal türleri [Mⁿ⁺ ve M(OH)⁽ⁿ⁻¹⁾⁺] pozitif yüklenir. Bu nedenle, metallerin pH 2,0 ve 6,0 arasında giderimi bir H⁺-Mⁿ⁺ değişimi işlemidir. Talaşta özel adsorpsiyon olabilecek bölgeler, H⁺ iyonu kaynağı olan gruplar (···C₆H₅, ···OH ve ···COOH fonksiyonel grupları) içerirler. Bu bölgelerde protonlar katyonlarla değiştirilebilir:



“Y” yüzeyi simgelemektedir. Adsorpsiyon sadece “...COOH” ve fenolik “-OH” gruplarına bağlı değildir. Başka bölgeler de katılmaktadır. Asidik bir ortamda talaşın amid grupları protonlanır ve net pozitif yüzey yükü oluşturur. Yüzey protonları ayrıca pozitif yüklü türlerle değiştirilir ve metal iyonu bağları oluşur. $\text{pH} > \text{pH}_{\text{SYN}}$ olduğunda adsorpsiyonda küçük bir artış olmuştur. Tutulan türler hâlâ pozitif yüklüken yüzey negatif yüklü hale gelir. Böylece, tutulanla adsorban arasındaki elektrostatik çekim, metal iyonunun adsorpsiyonuna sebep olmaktadır. Düşük pH’larda yüksek derişimdeki protonla M^{2+} iyonları adsorpsiyon bölgeleri için yarış halindedir. Bu da metal iyonunun sorpsiyonunu düşürür. Bununla beraber yüksek pH’larda adsorpsiyonda meydana gelen azalma, çözünür hidroksil komplekslerinin oluşumundan kaynaklanmaktadır.

Ozonlaştırılmış aktif karbon dizileri kullanarak [carbon F, carbon F10, carbon F120 (Calgon Carbon Corp.)] oksijenli yüzey gruplarının Cr(III) sorpsiyonu üzerindeki etkisi Sanchez-Polo ve Rivera-Utrilla (2003) tarafından incelenmiştir. Oksitlenmiş karbonun adsorpsiyon kapasitesi, özgün karbondan daha büyüktür. Buna sebep olan etken, yüzeyde oluşmuş olan oksijen gruplarının iyonlaşması ve aktif karbon yüzeyi ile metalik katyonlar arasındaki elektrostatik çekim kuvvetini artırmasıdır. pH 2,0’de neredeyse tüm Cr(III), Cr^{3+} katyonu (heksahidrat) halinde bulunurken; pH 12,0’de $\text{Cr}(\text{OH})^{4-}$ anyonu halinde bulunur. Adsorpsiyon izotermelerinin elde edildiği pH 6,0’da baskın olan türler şunlardır: $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (%60,61) ve $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (%38,24). Pozitif yüzey yük yoğunluğuna sahip basit karbonlarda katyonik Cr(III) türlerinin adsorpsiyonu, $C\pi$ -katyon etkileşimleriyle açıklanmaktadır. Bu işlemlerde, $C\pi\text{--H}_3\text{O}^+$ (metalik katyonlarla etkileşimdeki proton) baskın rol aynamaktadır. Karbon örneklerinin pH_{SYN} (sıfır yük noktası) değerlerine göre pH 6,0’daki ortalama yüzey yük yoğunluğu pozitif (carbon F), yaklaşık sıfır (carbon F10) veya negatiftir (carbon F120). Karbonla Cr(III) türleri arasındaki elektrostatik çekim ve adsorpsiyon kapasitesi şu sırayla artmaktadır: $F < F10 < F120$.

Formaldehit ile hazırlanmış talaş karbonu (SD) ile H_2SO_4 ile hazırlanmış talaş karbonu (SDC) nın Cr(VI) adsorpsiyonu, ticari olarak mevcut hindistan cevizi kabuğu kökenli aktif karbon (ACR) ile karşılaştırılmıştır. pH 3’de maksimum giderimin belirlendiği çalışmada

Cr(VI) giderimleri ACR, SDC ve SD için sırası ile % 99,7, %86,6 ve % 62,2 olarak belirlenmiştir. Bunun dışında aktive edilen pirinç kabuğu ile aktif alumina üzerine Cr(VI) adsorpsiyonunun incelendiği çalışmada deneysel sonuçlar, aktive edilmiş pirinç kabuğunun (ARH) adsorpsiyon kapasitesinin, ticari aktive edilmiş alumina (AA) ile mukayese edilebilir ölçüde olduğunu göstermiştir. Örneğin 90 dakikada Cr(VI) giderimi ARH (0,3 mm partikül boyutu) için %94,86, ARH (1,0 mm partikül boyutu için) %85,02 ve AA için %97,44 olarak saptanmıştır. Düşük pH'da (2,0) kromun iyi giderilmesinin sebebinin Cr(VI)'nin Cr(III)'e indirgenmesi olduğunu belirtmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi verilmemiştir (Bishnoi ve ark., 2004).

Koby ve arkadaşları (2004) sudan Cr(VI) giderimi için "Corylus avellane" türü hindistan cevizi kabuğundan aktif karbon elde etmişlerdir. En iyi Cr(VI) adsorpsiyonu pH 1,0–2,0 arasında gerçekleşmiştir. Langmuir modeli kullanılarak hesaplanan en yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 1,0'de 170 mg/g'dır. Asidik koşullarda Cr(VI), Cr(III)'e indirgenir. Kızılcık, kayısı çekirdeği (KÇ) ve badem kabuğundan (BK) elde edilen aktif karbonlar sulu çözeltilerden Cr(VI) gideriminde kullanılmıştır. En uygun pH 1,0 olmuştur. Çeşitli aktif karbonların sorpsiyon kapasiteleri bildirilmemiştir.

Babel ve Kurniawan (2004) Cr(VI) gideriminde hindistancevizi kabuğu odunkömürünü (HKO) ve ticari hindistancevizi kabuğu aktif karbonunu (TAK) araştırmışlardır. HKO ve TAK'nin yüzeyleri çitosan ve/veya yükseltgen maddelerle (sülfürik asit ve nitrik asit gibi) farklılaştırılmıştır. Yükseltgenen adsorbanların verimi artmıştır. Nitrik asitle yükseltgenen HKO ve TAK'nin Cr adsorplama kapasitesi (HKO: 10,88 mg/g, TKA: 15,47 mg/g), sülfürik asitle yükseltgenenden (HKO: 4,05 mg/g, TKA: 8,94 mg/g) ve çitosanla kaplanmış HKO'dan (ÇKHKO: 3,65 mg/g) daha fazladır. Krom giderimi sırasında aşağıdaki fizikokimyasal etkileşimlerin gerçekleştiği varsayılmaktadır:



Burada (-COOH) HKO yüzeyinin işlevsel grubunu gösterir ve n tepkime bileşeni katsayısı olup metal iyonunun yükseltgenme basamağına bağlıdır. M^{n+} ve H^+ sırasıyla Cr(III) ve hidrojen iyonlarıdır. Dolayısıyla, Cr(VI) oksianyonlarının indirgenmesi, asidik çözeltilerde büyük miktarda proton harcanmasıyla gerçekleşir. Bu da Cr(VI) gideriminde H^+ 'nin oynadığı rolü kesinlikle desteklemektedir. Ayrıca Cr(VI)/Cr(III) redoks potansiyelinin çoğunlukla pH'a bağlı olduğu bildirilmiştir. $pH \approx 1,0$ iken $E^0 \approx 1,3V$ ve $pH \approx 5,0$ iken $E^0 \approx 0,68V$ 'dir. Buna göre, yükseltgenin redoks potansiyelini artırmak, yükseltgenmenin

yüzeyin çok daha dirençli işlevsellerine doğru yayılmasını sağlar. Sentetik atık suyun pH'ı 5,0-6,0 arasındadır; Cr(III) bu pH'da daha çok $[\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$ şeklindedir. Cr(III)'ün hidrolizi aşağıdaki gibidir:



Cr(III)'ün HKO'daki karbon yüzeyine adsorpsiyonunu kontrol eden ikinci mekanizma şu şekildedir:



Burada A, HKO'nun asidik yüzeyindeki adsorpsiyon bölgesini gösterir. Bu iki denklemi birleştirilerek Cr(III)'ün toplam adsorpsiyon tepkimesi elde edilir:



Nötr pH değerlerinde seyreltik çözeltilerden farklılaştırılmış aktif karbonlara Krom(VI) adsorpsiyonu sağlanmıştır. Beklendiği gibi, çalışılan aktif karbonda krom tutulmasının prensibi, Cr(VI)'nın Cr(III)'e yüzeyde indirgenmesi olmuştur. Yükseltgeyici bileşenler, karbondaki Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesini değiştirmiştir. Sudan ticari aktif karbonla Cr(VI) giderimi, Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi ve adsorpsiyonla gerçekleşmiş, baskın olarak Cr(VI) türleri adsorplanmış, Cr(III) türleri az adsorplanmıştır (Mohan ve Pittman, 2006).

Karthikeyan ve arkadaşları (2005) "Hevea brasiliensis" (kağuşuk ağacı) talaşından elde edilen aktif karbonda Cr(VI) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. En iyi Cr(VI) giderimi pH 2,0'de gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon denge verilerini tanımlamada Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi kullanılmıştır. En yüksek adsorpsiyon asidik pH'larda gerçekleşmiştir. Bu da göstermiştir ki yüzey H^+ iyonu derişimindeki artış, yüzeyle kromat iyonları arasında kuvvetli bir elektrostatik çekim oluşturmaya neden olmuştur. İndirgenen Cr(III) dikkate alınmamıştır.

Tahtadan elde edilmiş olan aktif karbonlarla (AK) sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimi incelenmiştir (Khezami ve Capart, 2005). KOH ile aktive edilmiş karbonla, H_3PO_4 ile aktive edilmiş ticari karbon (Acticarbone CXV) kullanılmıştır. En iyi Cr(VI) giderimi pH 3,0'de gerçekleşmiş ve her iki adsorban için de sıcaklıkla birlikte artmıştır. KOH ile aktifleştirilmiş karbonun Cr(VI) sorpsiyon kapasitesi Acticarbone'dan daha fazla olmuştur. Uygun adsorpsiyonun düşük pH'da olmuş olmasının nedeni, negatif yüzey yüklerinin

hidrojen iyonunun aşırısıyla n t rleşmesindedir. Bu durum hidrojen kromat iyonlarının (HCrO_4^-) difüzyonunu ve sonrasında adsorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır. HCrO_4^- , pH 1,0 ile 4,0 arasında baskın olan Cr(VI) anyonudur. Bu iyon karbon yüzeyinde öncelikli olarak adsorplanmıştır. Negatif yükler, gözenek yüzeyinde kimyasal olarak adsorbe olmuş olan bazik oksijenli fonksiyonellerden kaynaklanmış olabilir. Asidik koşullarda, aktif karbon varlığında Cr(VI), Cr(III)'e indirgenmiş olabilir. Yazarlar baskın mekanizmayı araştırmada yetersiz kalmışlardır.

Alvarez ve arkadaşları (2007) lignoselülozik atıkları AlCl_3 , HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 ve NaOH kimyasallarını kullanarak 723 K ve 923 K'de aktive etmişlerdir. H_3PO_4 kullanılarak üretilen karbonlarla yüksek yüzey alanı ve etkin Cr(VI) giderimi sağlanmıştır. Sülfirik asitle yapılan rejenerasyon sonrası H_3PO_4 ile aktive edilmiş karbonlarda  c nc  döngü sonunda kapasite %95 olmuştur. Adsorpsiyon verileri Freundlich izoterm modeline uymuştur.

Wang ve arkadaşları (2008) ceviz kabuğundan üretikleri aktif karbon ile sulu  ozeltilerden Cr (VI) gidermişlerdir. pH'ın,  ozelti ve adsorban konsantrasyonunun sorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini incelemişlerdir. En yüksek sorpsiyonun pH 1'de gerçekleştiğini,  ozelti konsantrasyonu ve pH arttıka giderim yüzdesinin düştüğünü belirtmişlerdir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Aktif Karbon Üretimi

6.1.1 Hammaddeler ve kullanılan kimyasallar

Aktif karbon üretiminde ilkel madde olarak kullanılan kayısı çekirdekleri Bursa yöresi AROMA meyve suyu üretim tesisinden temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda Sigma-Aldrich ve/veya Fluka-Riedel markalı, analitik saflıkta fosforik asit (H_3PO_4), hidroklorik asit (HCl), sodyum hidroksit (NaOH), sodyum karbonat (Na_2CO_3), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$), sodyum klorür (NaCl) kimyasalları ve fenol fitaleyn, metil kırmızısı indikatörleri kullanılmıştır. Tüm çözeltiler destile su ile hazırlanmıştır.

6.1.2 Kullanılan cihazlar

Üretim ve karakterizasyon deneylerinde kullanılan laboratuvar ekipmanları ve analiz cihazları:

- Yatay boru fırın (Protherm ASF11/150/250)
- Sıcaklık kontrol ünitesi (Honeywell DC1020)
- Akış Ölçer (Dwyer MMA Serisi)
- Terazî (OHAUS Adventurer)
- pH metre (WTW Inolab Level 1)
- Orbital çalkalayıcı (Yamato MK 200D)
- Etüv (Binder ED115)
- Zeta potansiyeli ölçüm cihazı (Zetasizer 3000 HSA)
- TGA (Setaram)
- FT-IR (Fourier Transform Infra Red) spektroskopisi (Unicam Mattson 1100)
- Taramalı elektron mikroskopu (JOEL 5410LV)
- Yüzey karakterizasyon cihazı (Quantachrome NOVA 2200)
- TGA (Setaram)

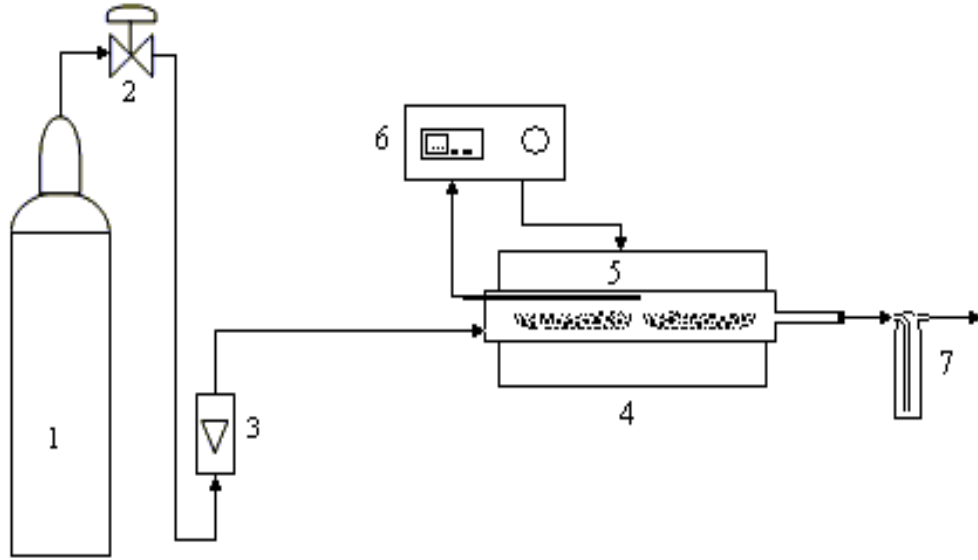
6.1.3 Kayısı çekirdeklerine karbonizasyon öncesi uygulanan ön işlemler

Destile su ile yıkanan kayısı çekirdekleri 378 K'de 24 saat kurutulup, çeneli kırıcıda kırıldıktan sonra 2-4 mm tane boyut aralığına elenmiştir. Hazırlanan kayısı çekirdekleri kapalı kaplarda desikatör içinde muhafaza edilmiştir.

6.1.4 Kayısı çekirdeklerinin karbonizasyonu

Kimyasal aktivasyon yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar üretmede kullanılan bir yöntemdir. Fosforik asit (H_3PO_4), nitrik asit (HNO_3), hidrojen peroksit (H_2O_2), çinko klorür ($ZnCl_2$), potasyum hidroksit (KOH) gibi kimyasallar bu amaçla kullanılan en etkili aktivasyon kimyasallarından biridir.

Kayısı çekirdeklerinin karbonizasyonu Şekil 6.1a ve 6.1b’de gösterilen deney düzeneğinde, 6 cm iç çapında ve 25 cm uzunluğunda ısıtma bölgesine sahip yatay kuvars boru içinde gerçekleştirilmiştir. 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 ve inert atmosfer azot gazı kullanılarak yürütülmüştür. Karbonizasyon başlatılmadan önce 30 dakika süreyle, karbonizasyon sırasında ve işlem bittikten sonra fırın soğuyuncaya kadar kuvarz boru içine azot gazı beslenmiştir. Azot gazı debisi 500 ml/dk’dır. Karbonizasyon işlemi sırasında çıkan gaz ürünler, gaz yıkama şişesinde kısmen tutulmuştur.



Şekil 6.1a 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 yoğuşurma şişesi)



Şekil 6.1b Karbonizasyon deney düzeneği

Ön işlem uygulanmış kayısı çekirdekleri kuvars malzemedan yapılmış 10 cm uzunluğunda ve üzerinde 1 mm çapında delikler olan iki adet kayıkçıkta kuvarz boru içine yerleştirilmiştir. Her denemede 20 g çekirdek kullanılmıştır. Karbonizasyon önce 3 K/dak ısıtma hızı ile 573 K'e, sonra 1 K/dak ısıtma hızı ile 673 K'e kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Karbonize edilen numuneler kolona doldurulup üzerinden önce 2 L 0,1N NaOH ile muamele edilerek yapıda bulunabilecek hümik asitlerin giderimi ve H₂SO₄ fazlasının nötralizasyonu sağlanmıştır. Çıkış suyu pH'sı nötr oluncaya kadar sıcak destile su ile yıkanmıştır. Daha sonra inorganik safsızlıkların giderilmesi ve yapının protonlanmasını sağlamak için 2 L 0,1N HCl muamele edilmiş ardından yine çıkış suyu pH'sı nötr oluncaya sıcak destile su ile yıkanmıştır. Daha sonra 378 K'de 24 saat kurutulmuş ve kapalı kaplarda desikatör içinde muhafaza edilmiştir.

Kayısı çekirdeklerinden aktif karbon üretimi, doğrudan karbonizasyon ve fosforik asit kullanılarak kimyasal aktivasyonlu karbonizasyon olarak gerçekleştirilmiştir.

Fosforik asit (%50'lik) kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyonlu aktif karbon üretiminde ise ön işlem uygulanmış kayısı çekirdekleri önce 1,5:1 oranında fosforik asit:kayısı çekirdeği olacak şekilde yarım saat orbital çalkalayıcıda karıştırıldıktan sonra bir gece boyunca 353 K'de bekletilmiş, sonrasında yukarıda bahsedildiği gibi aynı şartlarda karbonize edilmiştir.

6.2 Aktif Karbon Numunelerinin Karakterizasyonu

Aktif karbon numunelerini öncelikle azot adsorpsiyon izotermleri çıkartılmış, yüzey alanı

ve gözeneklilik değerleri belirlenmiş, Boehm titrasyonu ve FT-IR analizleri ile fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasında önemli rol oynayabilecek pH titrasyonu analizleri, zeta potansiyeli ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin isimlendirilmeleri:

- AC → Kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbon
- IAC → Kayısı çekirdeğine fosforik asit emdirilmesi ile elde edilen aktif karbon

6.2.1 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.

6.2.2 Yüzey alanı ve gözeneklilik tayini

Numunelerin gözenekli yapısı, Quantachrome NOVA 2200 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 ile 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.

6.2.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Üretilen numunelerin gözenekli yapısı JOEL 5410LV marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile 20,0 kV'de görüntülenmiştir.

6.2.4 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 tayin 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 numuneleri sırasıyla ayrı ayrı 0,1 N konsantrasyonunda NaHCO_3 , Na_2CO_3 ve NaOH çözeltilerinde bekletilmiştir. Karışımlar 72 saat süreyle çalkalandıktan sonra süzülmüştür. Fonksiyonel grupları tayin etmek için süzüntüden alınarak metil kırmızı indikatörü kullanılarak 0,1 N HCl ile titre edilmiştir.

Asidik yüzey grupları çok iyi anlaşılabilir 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 nötralize edildikten sonra 0,1 N NaOH ile titre edilerek tayin edilmiştir. Hataları en aza

indirebilmek tüm analizler iki kere tekrarlanmış ve her analiz için üç ayrı titrasyon yapılmıştır.

6.2.5 FT-IR spektroskopisi ölçümleri

FT-IR (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 $400-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında geçirgenlik değerleri belirlenmiş ve elde edilen grafiklerden yapılar aydınlatılmaya çalışılmıştır.

6.2.6 pH titrasyonu analizi

Ortam pH'sı ile yüzey yükünün değişimini gösteren pH titrasyonu eğrileri ile sulu çözeltilerdeki 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 ve ark., 1999).

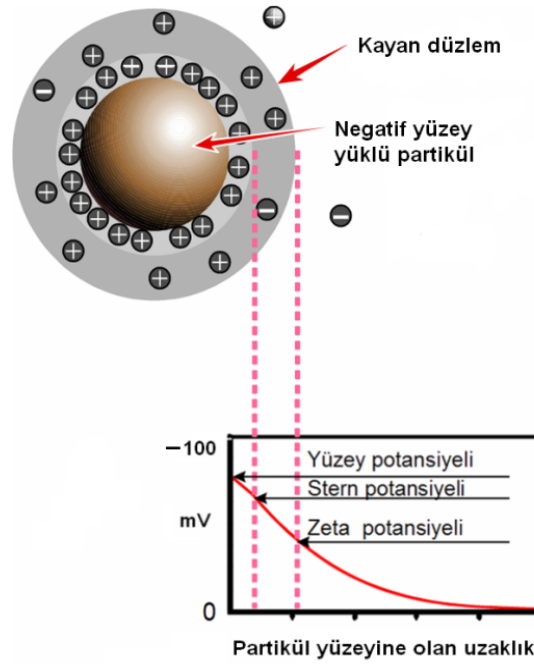
pH titrasyonu analizleri Helfferich (1995)'de bahsedildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla her birinde 10 mL hacminde 0,1 M NaCl elektrolit çözeltisi bulunan 21 adet erlen içine 0,1 ila 4 mL arasında değişen hacimlerde 0,1 N NaOH veya 0,1 N HCl eklenmiştir. Hazırlanan çözeltilerin hacmi destile su ile 15 mL'ye tamamlandıktan sonra, çözelti pH'ları ölçülmüştür. Hazırlanan çözeltilerin içine öğütülerek toz formuna getirilmiş ve 378 K'de bir gece tutularak nemi giderilmiş numuneden 75 mg eklenmiştir. Karışımlar orbital çalkalayıcıda 130 devir/dak hızla 72 saat süreyle çalkalandıktan sonra pH'ları tekrar ölçülmüştür. Kaydedilen her iki pH değeri, eklenen asit ve baz hacimlerine karşı çizilmiş ve bu eğriler arasındaki fark alınarak pH titrasyonu eğrileri oluşturulmuştur.

6.2.7 Zeta potansiyeli ölçümü

Zeta potansiyeli kolloidlerin elektrokinetik potansiyelini göstermek için kullanılan bir kısaltmadır ve Yunan harfi olan zeta (ζ) ifadesi ile gösterilir. Zeta potansiyeli kolloid tanecik yüzeyi ile çözelti ara yüzeyinde bulunan elektriksel çift tabakadaki potansiyeldir (Şekil 6.2).

Elektriksel çift tabaka, tüm madde ara yüzeylerinde bulunduğu 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 taneciğin 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 6.2 Partikül zeta potansiyelinin şematik gösterimi (Gürbüz, 2007)

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. pH değişimiyle zeta potansiyeli değerleri grafiksel olarak incelenmiştir.

6.3 Krom (VI) Sorpsiyonu

6.3.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Deneylerde Sigma-Aldrich ve/veya Fluka-Riedel firmaları tarafından üretilmiş, analitik saflıkta potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$), 1-5 difenil karbazid, aseton (C_2H_6CO), sülfürik asit (H_2SO_4), hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır.

6.3.2 Kullanılan cihazlar

Sorpsiyon deneylerinde aşağıda belirtilen ekipmanlar ve analiz cihazları kullanılmıştır.

- Terazi (OHAUS Adventurer)
- pH metre (WTW Inolab Level 1)
- Orbital çalkalayıcı (Yamato MK 200D)
- UV Spektrofotometre (Analytic Jena Specord 40)

6.3.3 Krom (VI) sorpsiyon deneyleri

Bu çalışmada Cr(VI) iyonunun sorpsiyonu kesikli çalışan sistemde farklı pH ve farklı adsorban (AC-IAC) miktarları parametreleri esas alınarak incelenmiştir. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu 30 ve 60 mg/L olacak şekilde $K_2Cr_2O_7$ kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışma pH'ları sırasıyla 2, 4 ve 6 olarak seçilmiştir. Sorpsiyon çalışmalarından önce AC ve IAC adsorbanları havanda öğütülerek toz haline getirilmiş ve 378 K'de 24 saat kurutulması sağlanmıştır. 2mg-100mg arasında değişen miktarlarda numuneler 100 mL erlenlere tartılmış ve hazırlanan Cr (VI) çözeltisinden 50 mL ilave edilerek ve orbital çalkalayıcıda 130 devir/dak karıştırma hızında çalkalanmıştır. Cr(VI) çözeltileri, potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) ile 1200 ppm konsantrasyonunda hazırlanmış stok çözeltisinden seyreltilerek, belirlenen konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Deneyler oda sıcaklığında (295 K) yürütülmüştür.

Deneylerde çözelti pH'sını sabit tutabilmek için 24 saatte bir çözeltilerin pH'ları kontrol edilmiş ve 0,1 ile 1 arasında değişen normalitelerde HCl veya 0,1N NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltilerin pH'ları sabit tutulmuştur. Sorpsiyon deneylerine çözelti pH'ları sabit kalana kadar devam edilmiştir. Daha sonra çözeltiler mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzölmüş ve dengedeki Cr (VI) konsantrasyonları Analytic Jena Specord 40 UV spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon ortamının pH'sı, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametredir (Özer ve Özer, 1998). Bu çalışmada numunelerin Cr(VI) tutma kapasiteleri farklı pH değerlerinde incelenmiş ve sonuçlar aşağıda verilmiştir. Sorpsiyon kapasitesi Denklem 6.2' de verildiği gibi hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (6.2)$$

Bu denklemde q_e , sorpsiyon kapasitesini (mg/g); C_0 , başlangıç konsantrasyonunu (mg/L);

C_e , denge konsantrasyonunu (mg/L); V, Çözelti hacmini (L); m ise adsorban miktarını (g) ifade etmektedir.

6.3.4 Krom (VI) Analizi

Cr(VI) konsantrasyonu 1-5 difenil karbazid ile kompleks oluşturma yöntemi ile UV spektrofotometrede tayin edilmiştir (APHA,1998). Cr (VI) analizi için çözeltilerinden 5 mL alınarak 100 mL'lik balon jöje içerisine konmuştur. Daha sonra sırasıyla 25 mL 0,2 N HCl ve 2 mL 1-5 difenilkarbazid çözeltisi eklenerek destile suyla 100 mL'ye tamamlanmıştır. Renk gelişimi için 10 dakika beklendikten sonra cam küvetler kullanılarak 540 nm dalga boyunda absorbans değerleri ölçülmüştür.

6.3.5 Kinetik çalışma

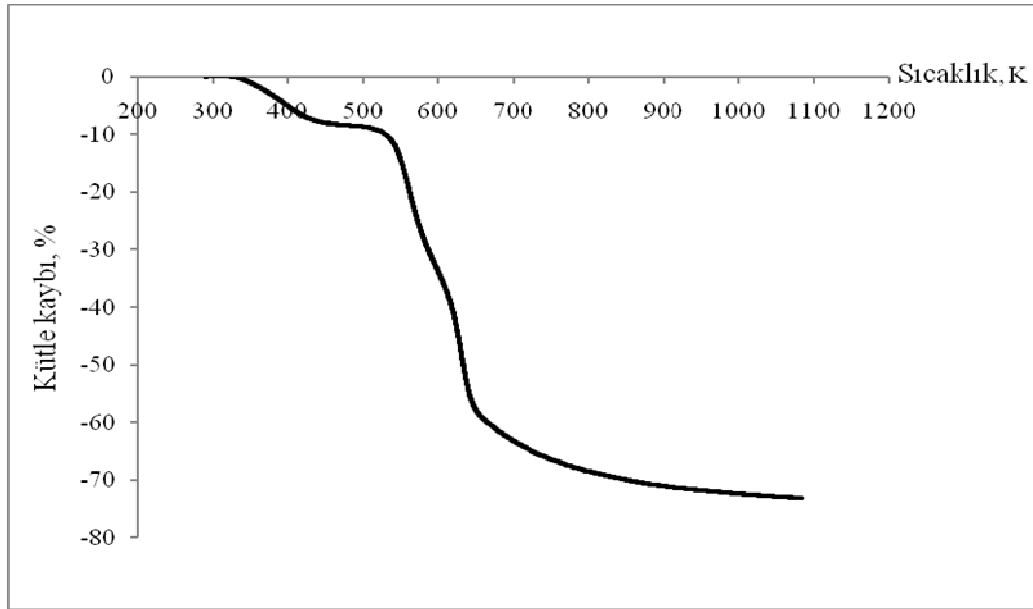
Cr(VI) sorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğu pH 2 değeri çalışma pH'sı olarak belirlenmiş ve denemeler oda sıcaklığında (295 K) gerçekleştirilmiştir. Kinetik denemelerde 30 ppm Cr(VI) içeren çözeltideki Cr(VI)'nın %99'unun uzaklaştırılabilmesi için gereken aktif karbon miktarı kullanılmıştır. Bu değerler 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 mavi bantlı süzgeç kağıdında süzölmüş ve süzöntülerdeki Cr(VI) konsantrasyonları UV Spektrofotometre ile ölçölmüştür.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

7.1 Aktif Karbon Numunesi Karakterizasyon Sonuçları

7.1.1 Termogravimetrik analiz (TGA)

Kayısı çekirdeğine ait TG grafiği incelendiğinde 510 K ile 722 K arasında uçucu maddelerin büyük oranda yapıdan uzaklaştığı görülmektedir (Şekil 7.1). Bu sıcaklıktan sonra ise yaklaşık 1017 K'e kadar madde kaybının devam ettiği görülmektedir.



Şekil 7.1 Kayıslı çekirdeğine ait TG grafiği

7.1.2 Yüzey alanı ve gözeneklilik

Çizelge 7.1'de görüldüğü gibi kayıslı çekirdeğinden üretilen aktif karbon (AC) nin yüzey alanı 25 m²/g olduğu halde fosforik asit ile yapılan aktivasyon sonucu üretilen aktif karbonun (IAC) yüzey alanı 1.462 m²/g'ye çıkarılmıştır. Bu sayede yüzey alanının yaklaşık olarak 58 kat daha büyümesi sağlanmıştır.

Çizelge 7.1 AC ve IAC aktif karbon numunelerinin yüzey alanı ve por çapı dağılımları

Numune	S _{BET} (m ² /g)	V _{tot} (cm ³ /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	V _{mez} (cm ³ /g)
AC	25	0,017	0,017	-
IAC	1.462	0,638	0,552	0,086

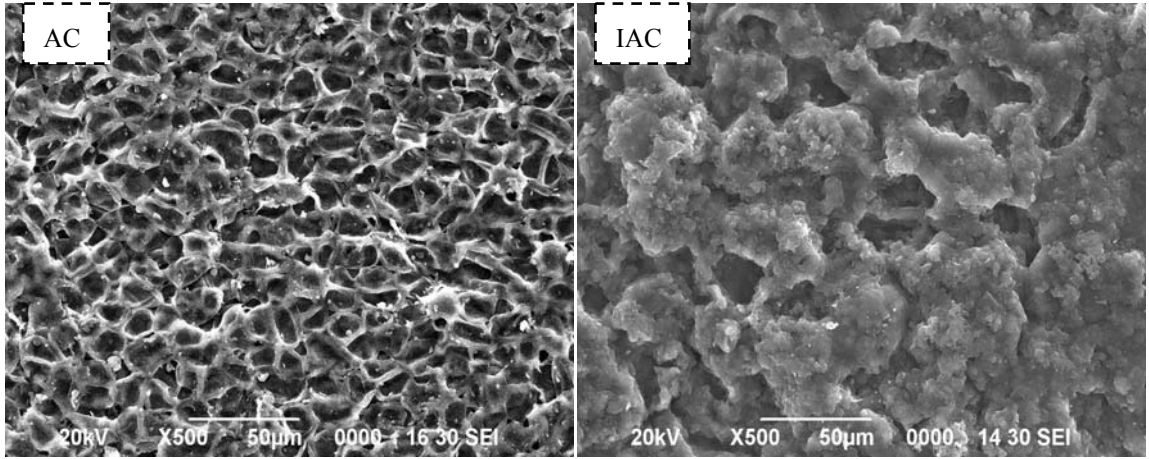
Üretilen IAC aktif karbon numunesi mikrogözenek yapısındadır. Fosforik asitle yapılan empregnasyon sayesinde bir miktar mezogözenek yapıda elde edilmiştir. Toplam gözenek hacminde ise $0,017 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan $0,638 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a bir artış sağlanmıştır.

Çizelge 7.2 AC ve IAC aktif karbon numunelerinin mezogözenek hacmi dağılımları

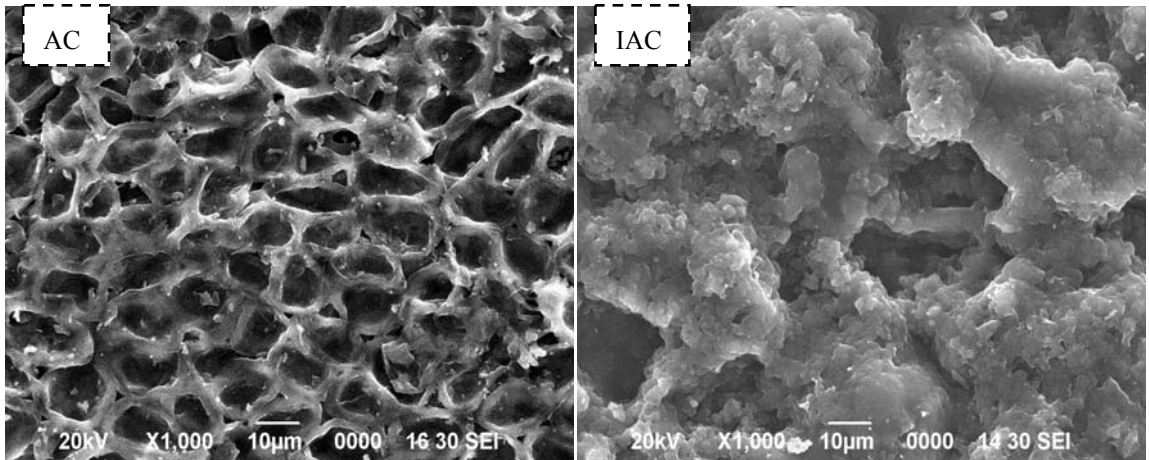
Numune	Gözenek Hacmi Dağılımı (cm^3/g)			
	2-3 nm	3-5 nm	5-10 nm	10-50 nm
AC	-	-	-	-
IAC	0,055	0,018	0,008	0,005

7.1.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

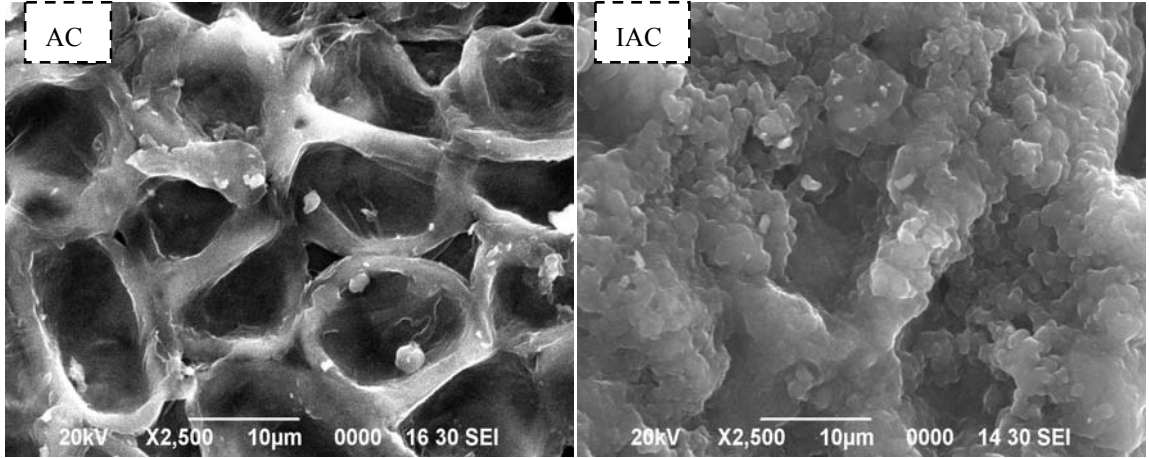
Üretilen numunelere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 7.2a-d'de verilmiştir.



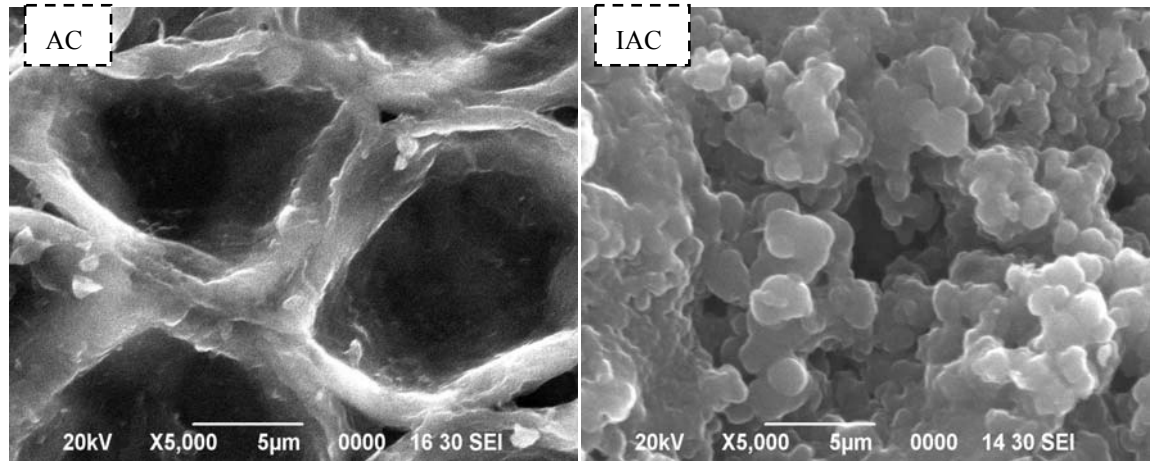
Şekil 7.2a AC ve IAC numunelerinin 500 kat büyütülmüş görüntüleri



Şekil 7.2b AC ve IAC numunelerinin 1000 kat büyütülmüş görüntüleri



Şekil 7.2c AC ve IAC numunelerinin 2500 kat büyütülmüş görüntüleri



Şekil 7.2c AC ve IAC numunelerinin 5000 kat büyütülmüş görüntüleri

Şekil 7.2a-d incelendiğinde, kayısı çekirdeklerine doğrudan uygulanan H_3PO_4 aktivasyonu sonucu elde edilen IAC numunesindeki gözenek oluşumunun, herhangi bir aktivasyon yapılmadan elde edilen AC numunesine oranla daha fazla gelişmiş olduğu görülmektedir.

7.1.4 Asidik ve bazik gruplar

Boehm titrasyonu sonucu elde edilen fonksiyonel grupları incelendiğinde, kayısı çekirdeği esaslı aktif karbonların yapısında karboksil grupları 0,0605 meq/g, laktonik gruplar ise 0,24432 meq/g olarak oldukça düşük miktardadır (Çizelge 7.3). AC numunesinin yapısındaki asidik fonksiyonel grupların büyük kısmını fenolik yüzey oksit grupları oluştururken, IAC numunesinde karboksilik gruplar, fenolik yüzey oksit gruplarına göre daha fazladır.

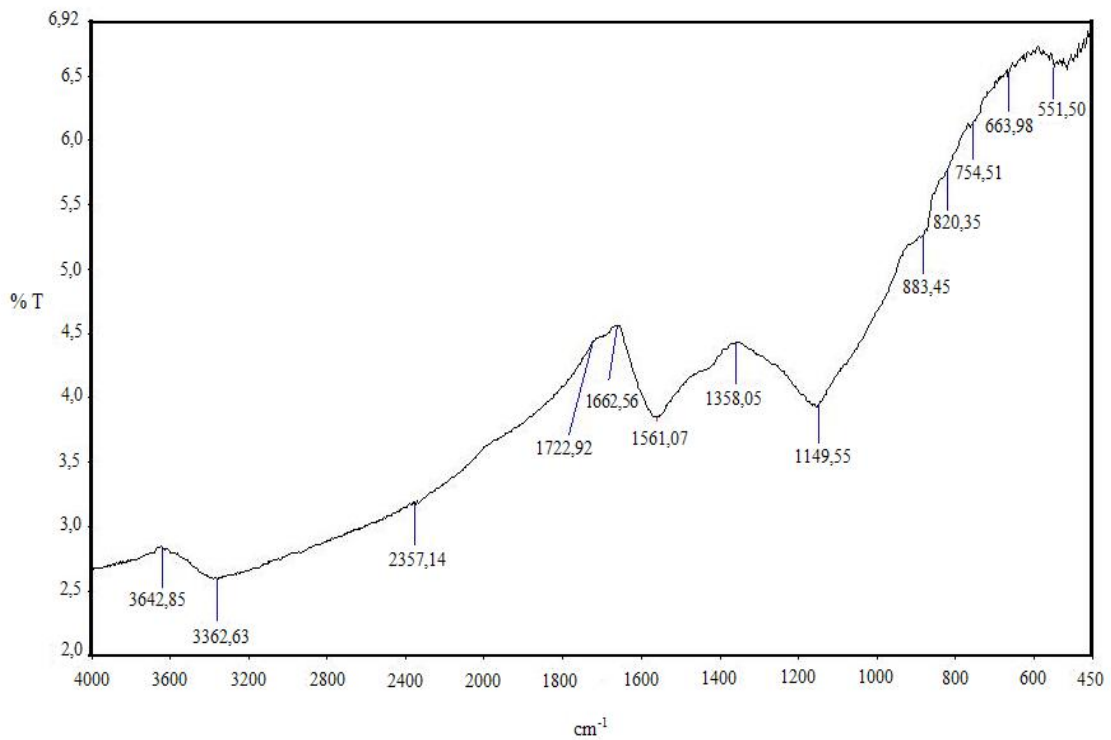
Çizelge 7.3 Aktif karbon numunelerinin yapısında bulunan asidik ve bazik grupların konsantrasyonları

Numune	Karboksil Grupları meq/g	Laktonik Gruplar meq/g	Fenolik Gruplar meq/g	Toplam Kapasite meq/g
AC	0,0605	0,24432	0,8898	1,1947
IAC	0,7632	0,3054	0,6323	1,7008

Fosforik asitle empregnasyon uygulaması asidik grupların miktarında artışa sebep olurken bazik gruplarda pek etkili olmamıştır. Çok yüksek ve çok düşük pH'larda suyun tamponlayıcı etkisinden dolayı, bu yöntem ile pK değeri ancak 3,5 ila 10,5 arasında olan gruplar belirlenebilir (Boehm 2002).

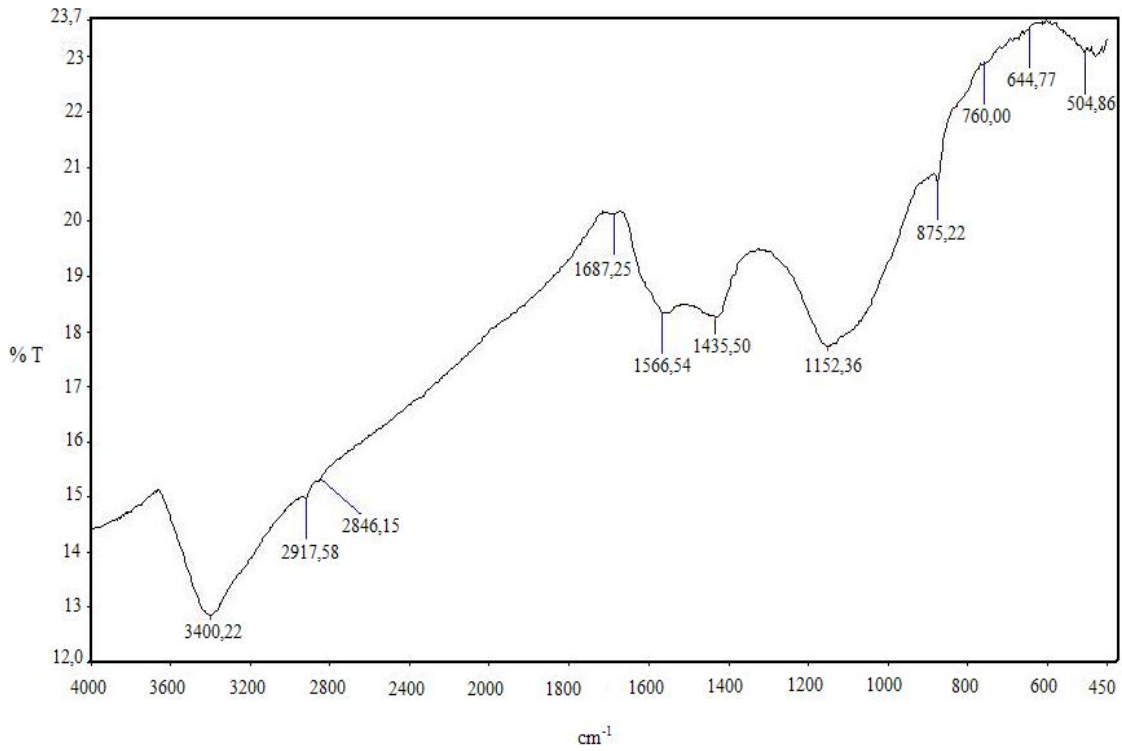
7.1.5 FT-IR spektroskopisi ölçümü

Çalışma kapsamında üretilmiş tüm numunelerin FT-IR analizi sonucu elde edilen grafikler Şekil 7.3-7.4'de verilmiştir. FT-IR spektrumları incelendiğinde AC ve IAC aktif karbon numunelerinde benzer yapıların olduğu görülmektedir. Bu durum benzer dalga sayılarında gözlemlenen piklerden anlaşılmaktadır.



Şekil 7.3 Aktif karbon numunesine (AC) ait FT-IR grafiği

Şekil 7.3 ve 7.4 birlikte incelendiğinde her iki numunede de yaklaşık olarak 3400, 2900, 2350, 1600, 1700, 1350-1400, 1100-1200 cm^{-1} değerlerinde geçirgenlik pikleri görülmektedir. 3400 cm^{-1} civarında görülen pikler fenolik gruplardaki O-H geriliminden kaynaklanmaktadır (Gomez-Serrano ve ark., 1999; Chunlan ve ark., 2005; Radovic, 2008; Shen ve ark., 2008; Tan ve ark., 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 ve ark., 2008). Ayrıca yapıya bağlı nemin de bu dalga sayıları etrafında geçirgenliği etkileyebileceği düşünülmektedir.



Şekil 7.4 Fosforik asitle empregne edilen aktif karbon numunesine (IAC) ait FT-IR grafiği

Yaklaşık 2900 cm^{-1} dalga sayısı etrafında görülen küçük pikler C-H gerilimini gösterirken (Gomez-Serrano ve ark., 1999; Radovic, 2008; Shen ve ark., 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.

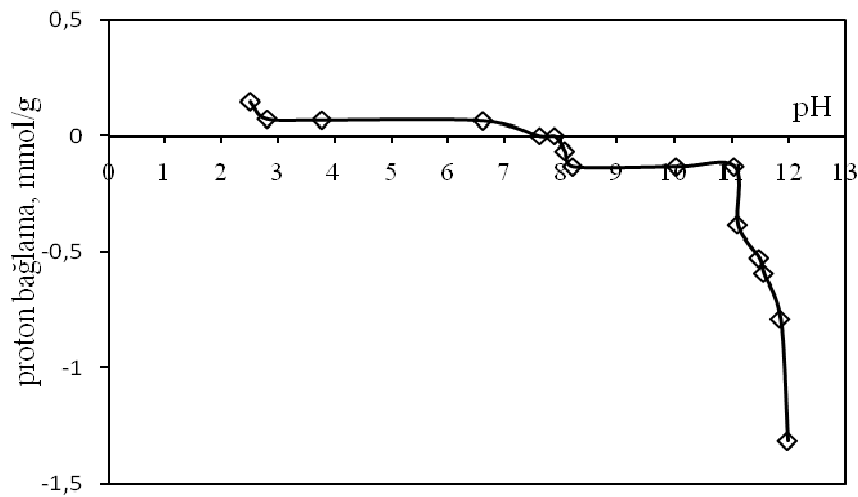
Tüm karbon numunelerinde görülen 1600 cm^{-1} bölgesindeki bant bir çok araştırmacı tarafından daha önce gözlenmiş ancak tam olarak açıklanamamış bir tartışma konusu

(Strelko, 1999; Tan ve ark., 2008) olsa da, bazı araştırmacılar çoğu karbonlu malzemenin aromatik C=C gerilimlerinin bu bölgede absorpsiyon yaptığını bildirmiştir. Ancak bazı karbon numunelerinde ayırt edilebilen, 1700 cm⁻¹'deki küçük pik ise C=O gerilimlerinden kaynaklanır (Gomez-Serrano ve ark., 1999). 1600-1700 cm⁻¹ aralığındaki bu piklerin geniş bant vermesinin nedeni C=C pikleriyle C=O piklerinin üst üste gelmesinden kaynaklanmıştır. Kinonik gruplar (1550-1680 cm⁻¹), karboksilik asit (1665-1760 cm⁻¹) ve laktonlar (1675-1790 cm⁻¹) da yine bu bölgede absorbands gösterirler.

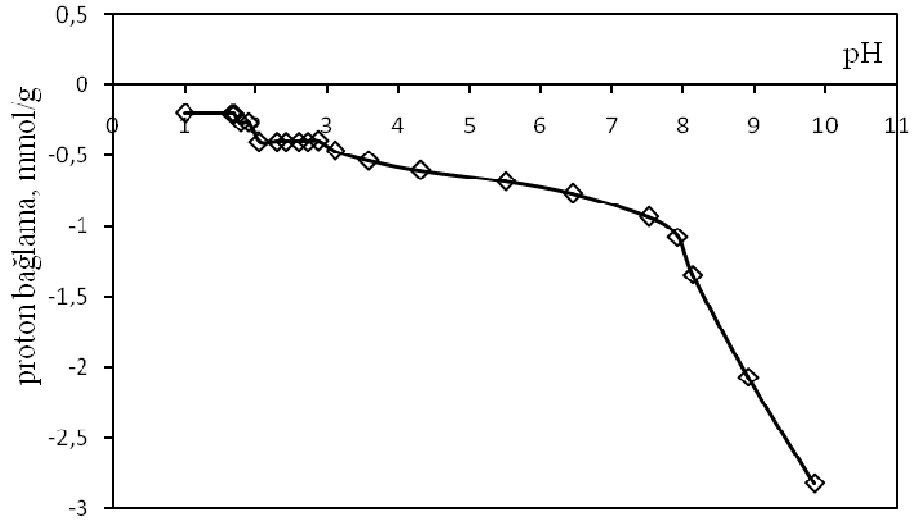
1350-1400 cm⁻¹'de görülen pikler karbonatlar, karboksil karbonatlar ve laktonların belirtisi olabilirken, 1100-1200 cm⁻¹ dalga sayıları arasındaki küçük pikler ise alkoller, eter içindeki C-O ve fenolik gruplardaki C-OH ve O-H gerilimlerini işaret eder (Radovic, 2008; Shen ve ark., 2008). Gomez-Serrano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

7.1.6 pH titrasyonu

Elde edilen tüm numunelere ait proton bağlama eğrileri Şekil 7.5 ve 7.6'da verilmiştir. 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. Tanecik yüzeyi pH < pH_{PZC} olduğunda pozitif, pH > pH_{PZC} ise negatiftir.



Şekil 7.5 AC numunesine ait proton bağlama eğrisi



Şekil 7.6 IAC numunesine ait proton bağlama eğrisi

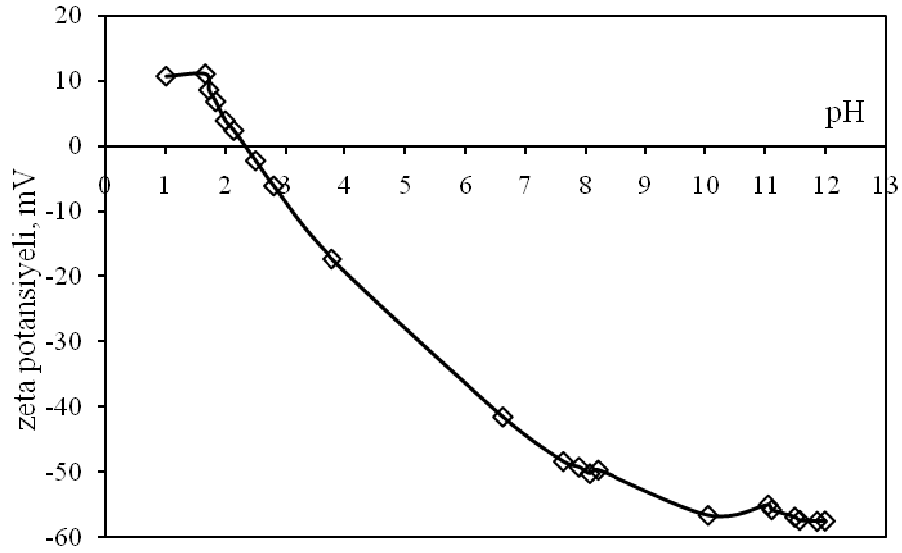
Şekil 7.5 ve 7.6 incelendiğinde AC numunesinin sıfır yük noktası 7,62 iken, IAC numunesinin ise pH 1'in altındadır. AC numunesinde sıfır yük noktasının pH 7'nin civarında olması yapıdaki fenolik grupların, IAC numunesinde ise sıfır noktasının pH 1'in altında olması yapıdaki karboksilik grupların varlığının bir göstergesi olarak da yorumlanabilir. Bundan dolayı düşük pH değerlerinde AC aktif karbon yüzeyi pozitif iken, IAC aktif karbon yüzeyi negatiftir. Strelko ve arkadaşları (2002) pH 3-6 aralığında karboksilik gruplarının, bu aralığın üzerindeki pH'larda ise fenolik grupların disosiyasyonu olduğunu belirtmişlerdir. Dolayısıyla aktif karbonların yüzeyleri sıfır yük noktasının altındaki değerlerde protonlanmış yani pozitif yüklüdür ve anyonlara karşı çekiciliği fazladır. Sıfır yük noktasının üzerindeki pH'larda ise yapıdaki asidik yüzey gruplarının iyonlaşması nedeniyle yüzey negatif yüklenir ve katyonlara karşı çekicilik kazanır.

7.1.7 Zeta potansiyeli

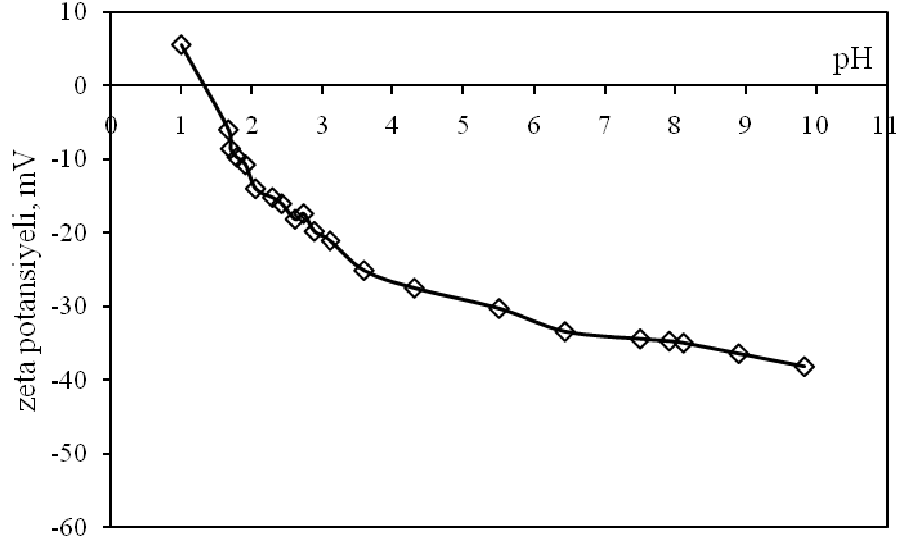
Zeta potansiyeli eğrilerinin pH eksenini kestiği nokta izoelektrik nokta (isoelectric point, IEP) olarak adlandırılır ve bu noktada katı sıvı arasındaki ara yüzeyi yüksüzdür. İzoelektrik noktadan büyük pH değerlerinde ara yüzey negatif yüklü, tersi durumunda ise yüzey pozitif yüklüdür.

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).



Şekil 7.7 AC numunesi için zeta potansiyeli eğrisi



Şekil 7.8 IAC numunesine ait zeta potansiyeli eğrisi

AC ve IAC numuneleri için elde edilen izoelektrik nokta değerleri sırasıyla 2,14 ve 1,67 olarak saptanmıştır (Şekil 7.7-7.8). Sıfır yük noktası ile izoelektrik nokta değerleri arasındaki fark ($pH_{PZC} - pH_{IEP}$), AC numunesinde oldukça fazla iken, IAC numunesinde azdır. Bu durum IAC numunesinin dış yüzey yükünün negatif, AC numunesinin dış

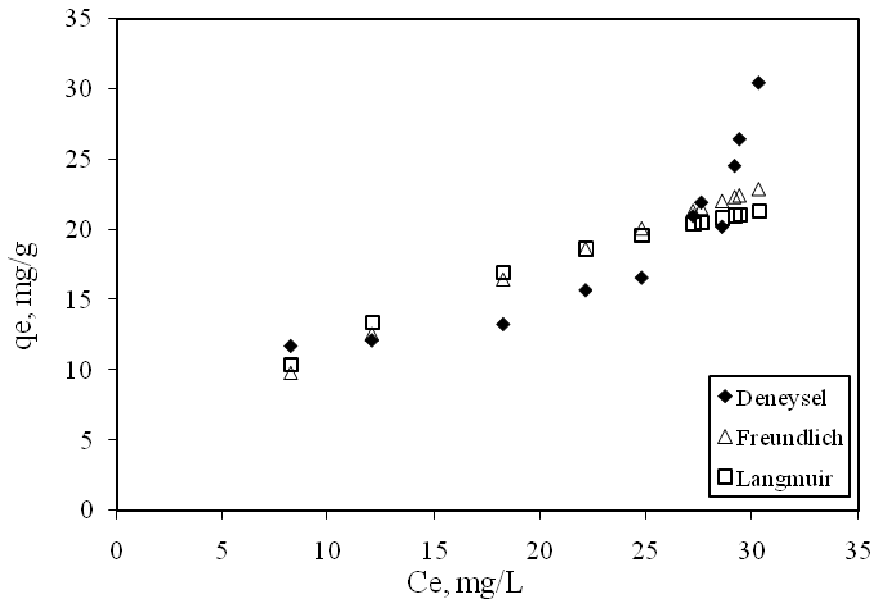
yüzeyinin ise yüklerin homojen dağılmasından dolayı nõtüre yakın olduğunu göstermektedir.

7.2 Krom (VI) Sorpsiyon Sonuçları

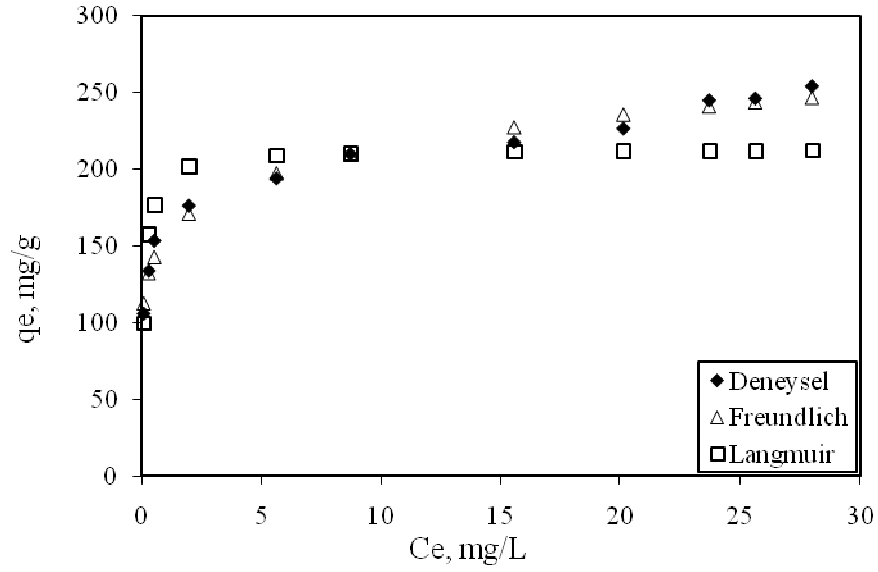
Kayısı çekirdeğinin doğrudan karbonize edilmesi ile elde edilen aktif karbon (AC) ve çekirdeklere asit emdirildikten sonra karbonize edilen aktif karbon (IAC) numuneleriyle yapılan Cr(VI) sorpsiyonu farklı pH ve başlangıç konsantrasyon değerlerinde incelenmiştir.

7.2.1 pH etkisi

AC ve IAC ile 30 ppm başlangıç konsantrasyonunda, farklı pH'larda yürütülen sorpsiyon deneylerine ait adsorpsiyon izotermi Şekil 7.9- 7.14 'de verilmiştir.

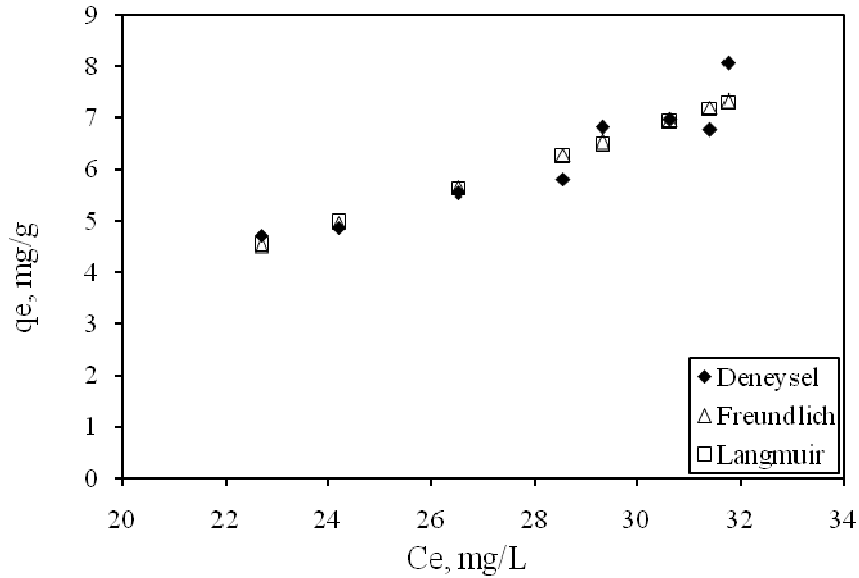


Şekil 7.9 AC numunesine ait pH 2'deki Cr (VI) adsorpsiyon izotermi

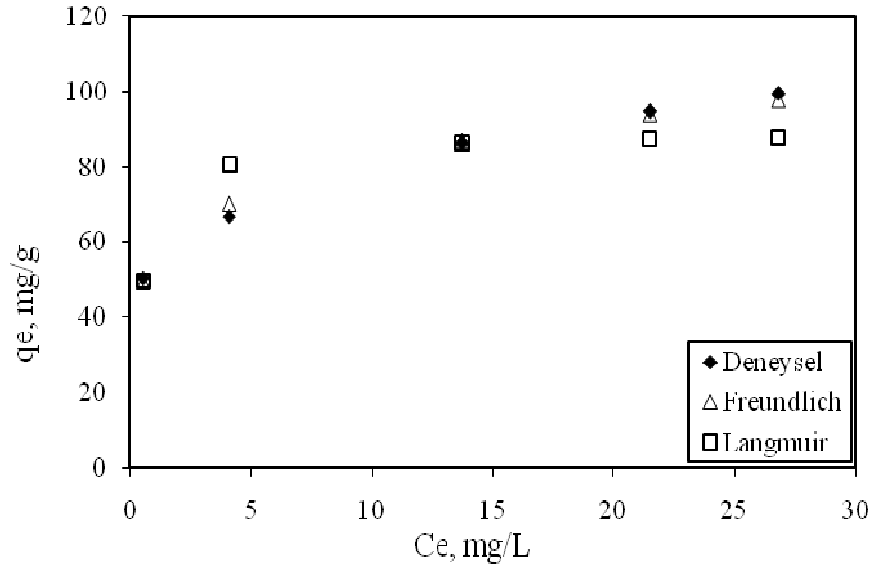


Şekil 7.10 IAC numunesine ait pH 2'deki Cr (VI) adsorpsiyon izotermleri

Şekil 7.9 ve 7.10'da görüldüğü gibi AC ve IAC numunelerinin pH 2'deki en yüksek Cr (VI) iyonu tutma kapasiteleri sırasıyla 12 ve 155 mg Cr/g_{aktif karbon}'dur. IAC numunesinin, AC numunesine oranla daha yüksek yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip olması ile birlikte, yüzeyindeki fonksiyonel gruplarının da özellikle karboksilik grupların (COOH⁻) fazla olması, fosforik asitle yapılan aktivasyon sayesinde (Çizelge 7.1, 7.2 ve 7.3). Bu nedenle IAC numunesinin kapasitesi AC numunesine göre daha yüksek olarak saptanmıştır.

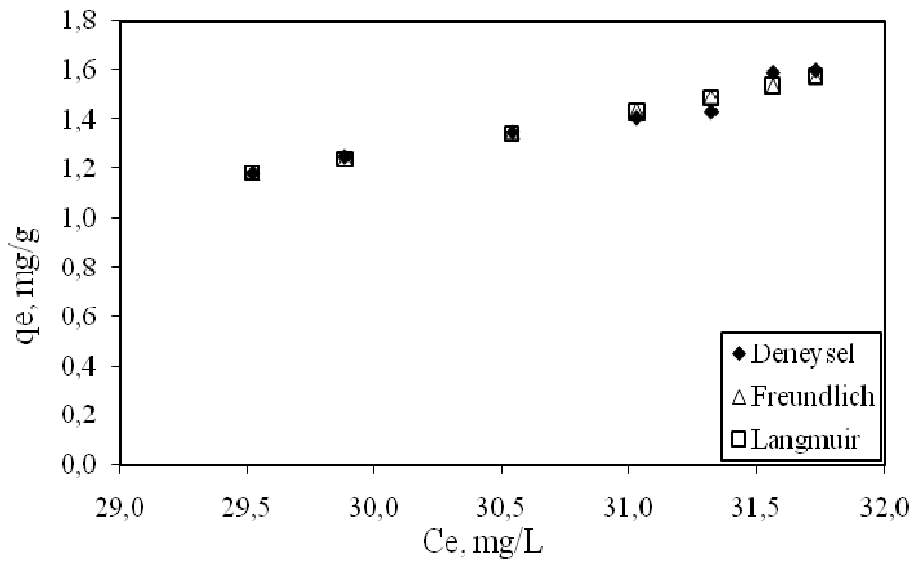


Şekil 7.11 AC numunesine ait pH 4'teki Cr (VI) adsorpsiyon izotermleri

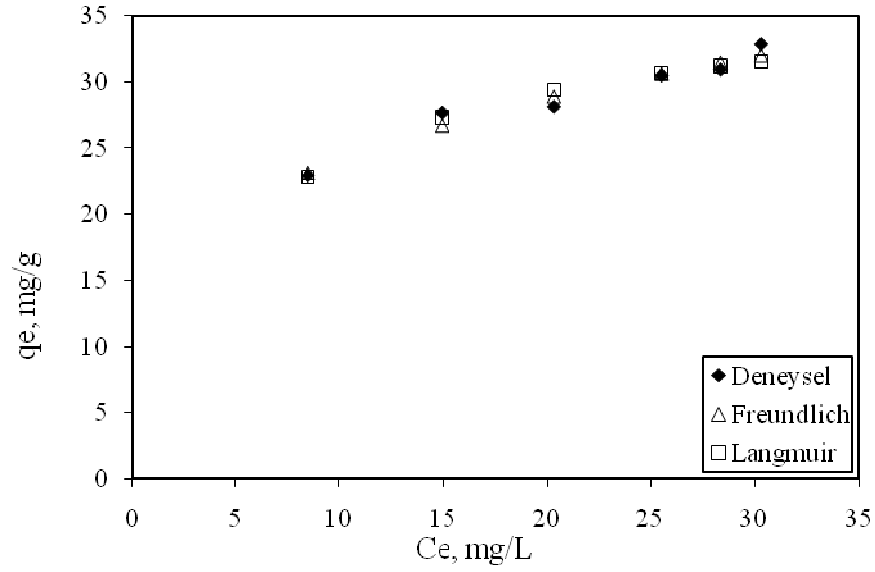


Şekil 7.12 IAC numunesine ait pH 4'teki Cr (VI) adsorpsiyon izotermleri

AC ve IAC numunelerinin pH 4'teki Cr (VI) iyonu tutma kapasiteleri sırasıyla 5 ve 50 mg Cr/g_{aktif karbon}'dur (Şekil 7.11 ve 7.12). Her iki numunede de artan pH'a bağlı olarak, sorpsiyon kapasitelerinde azalma gözlenmiştir. Literatür de çeşitli aktif karbonlarla yapılan Cr (VI) sorpsiyon çalışmalarında da artan pH değerlerinde sorpsiyon kapasitesinin azaldığı ve en yüksek sorpsiyonun, yüzey H⁺ iyonu derişiminin artması ile yüzeyle kromat iyonları arasında kuvvetli bir elektrostatik çekim oluşması nedeniyle asidik pH'larda gerçekleştiğini bildirmiştir (Karthikeyan ve ark., 2005).



Şekil 7.13 AC numunesine ait pH 6'daki Cr (VI) adsorpsiyon izotermleri

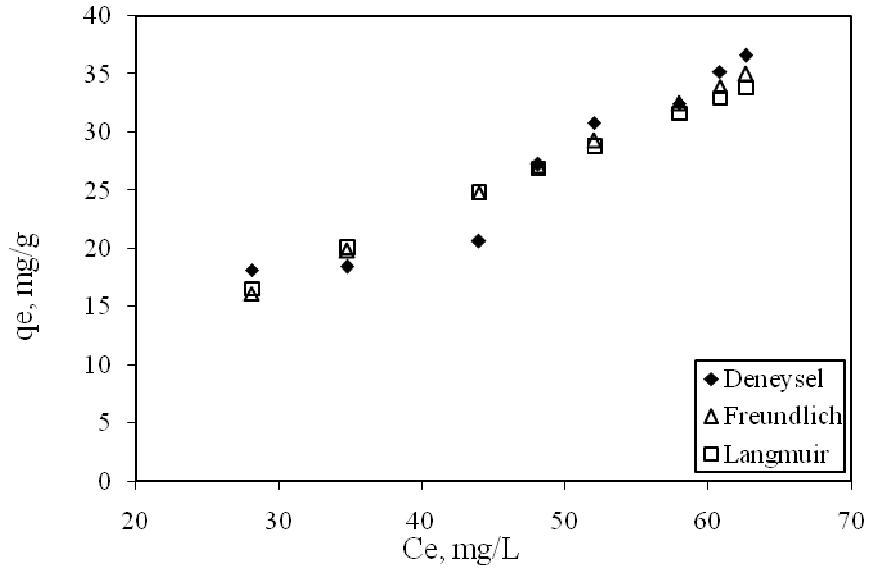


Şekil 7.14 IAC numunesine ait pH 6'daki Cr (VI) adsorpsiyon izotermi

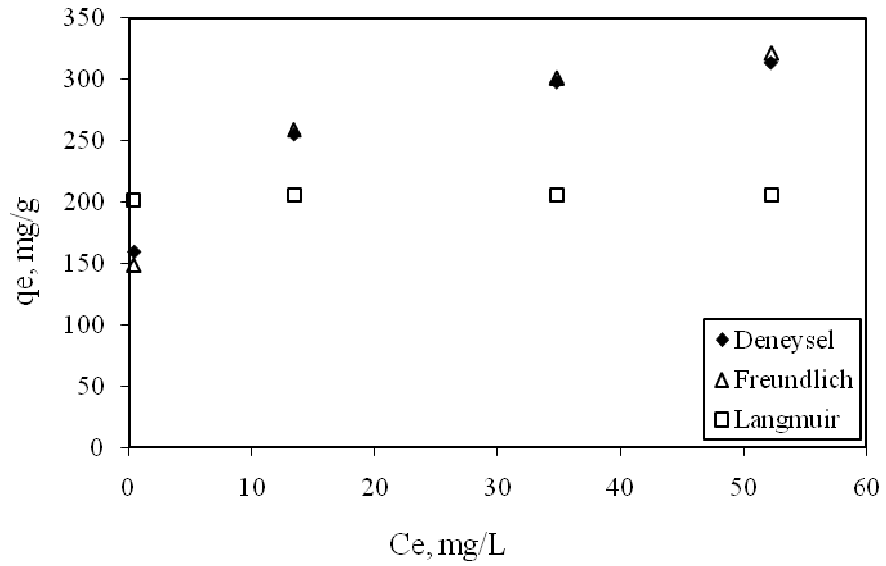
Şekil 7.13 ve 7.14'de görüldüğü gibi AC ve IAC numunelerinin pH 6'daki en yüksek Cr (VI) iyonu tutma kapasiteleri sırasıyla 1,5 ve 25 mg Cr/g_{aktif karbon}'dur. Şekil 7.11-7.14 birlikte incelendiğinde AC numunesinin kapasitesinde %70'lik bir düşüş gözlenirken, IAC numunesinde bu düşüş %50 olarak belirlenmiştir. Khezami ve Capart'a (2005) göre yüksek sorpsiyonun kapasitesinin düşük pH'da yüksek olmasının sebebi, düşük pH değerlerinde potonlanmış yüzey gruplarının negatif yüklü HCrO_4^- iyonlarına karşı çekiciliğinin fazla olmasındandır. pH'nın artmasıyla ortamdaki OH^- iyonlarında artış meydana gelmekte ve artan OH^- iyonları negatif yüklü HCrO_4^- iyonlarıyla rekabet ederek kromun karbon yapısındaki fonksiyonel gruplara tutunmasını engellemektedir. Kobyta ve ark., (2004) sudan Cr(VI) giderimi için "Corylus avellane" türü hindistan cevizi kabuğundan aktif karbon elde etmişlerdir. En iyi Cr(VI) adsorpsiyonu pH 1,0–2,0 arasında gerçekleşmiş olması elde edilen deneysel verileri desteklemektedir.

7.2.2 Konsantrasyonun etkisi

AC ve IAC ile 60 ppm başlangıç konsantrasyonunda, farklı pH'larda yürütülen sorpsiyon deneylerine ait adsorpsiyon izotermi Şekil 7.15- 7.20'de verilmiştir.

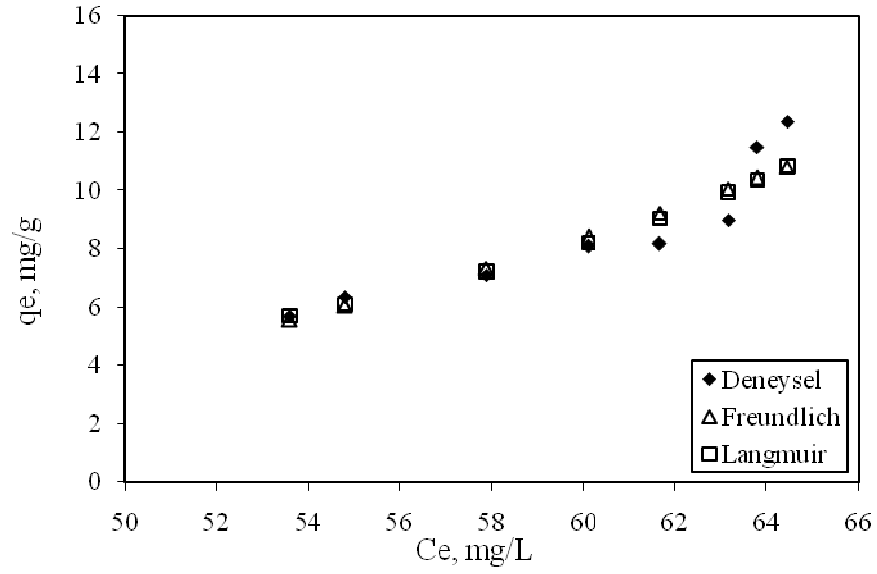


Şekil 7.15 AC numunesine ait pH 2'deki Cr (VI) adsorpsiyon izotermi

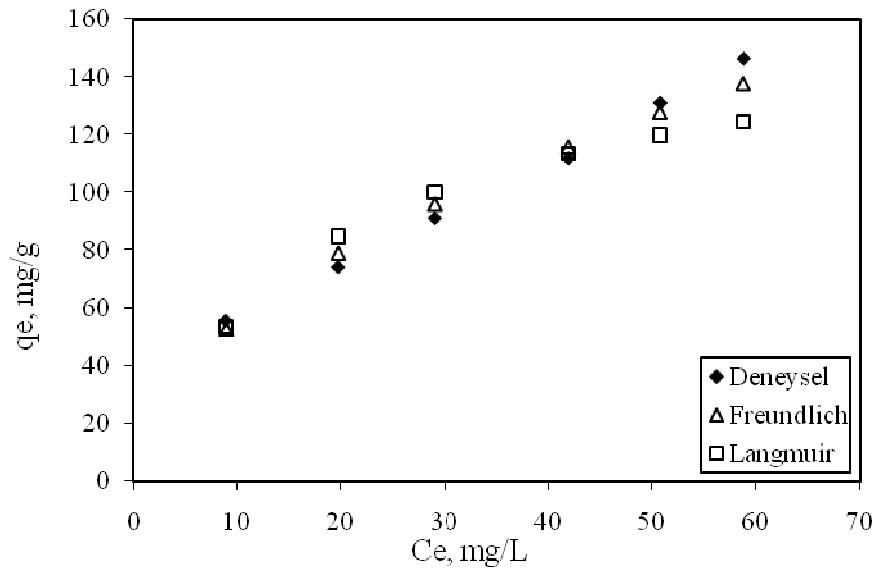


Şekil 7.16 IAC numunesine ait pH 2'deki Cr (VI) adsorpsiyon izotermi

Şekil 7.15 ve 7.16'da görüldüğü gibi AC ve IAC numunelerinin pH 2'deki en yüksek Cr (VI) iyonu tutma kapasiteleri sırasıyla 20 ve 160 mg Cr/g_{aktif karbon}'dur. Elde edilen bu verilerden her iki aktif karbon numunesi için krom tutma kapasitesinin çözeltideki krom konsantrasyonunun artmasıyla yükseldiği görülmektedir (Şekil 7.9 ve 7.10). Dönmez ve Aksu, (2002) artan başlangıç konsantrasyonunun sıvı ve katı fazlar arasındaki metal iyonlarının kütle transfer direncini aşmak için önemli bir itici güç olduğunu belirtmiştir.

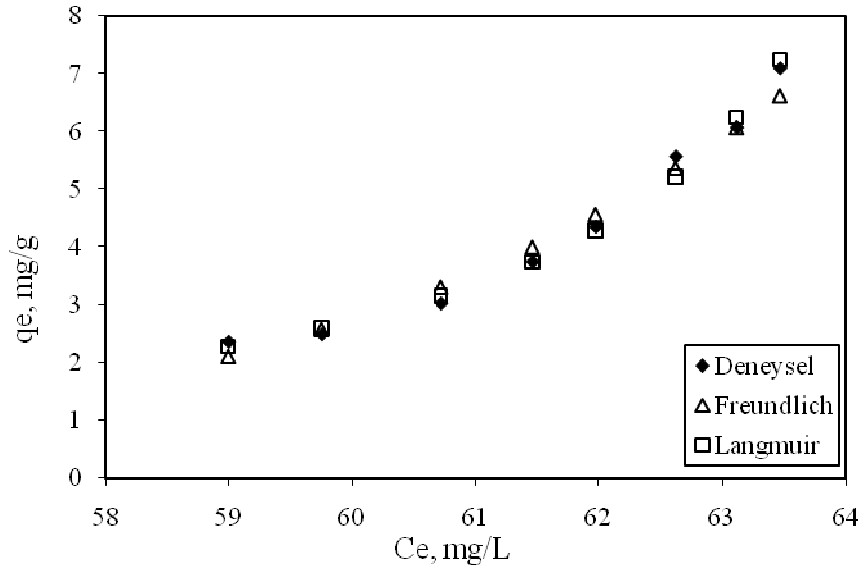


Şekil 7.17 AC numunesine ait pH 4'teki Cr (VI) adsorpsiyon izotermleri

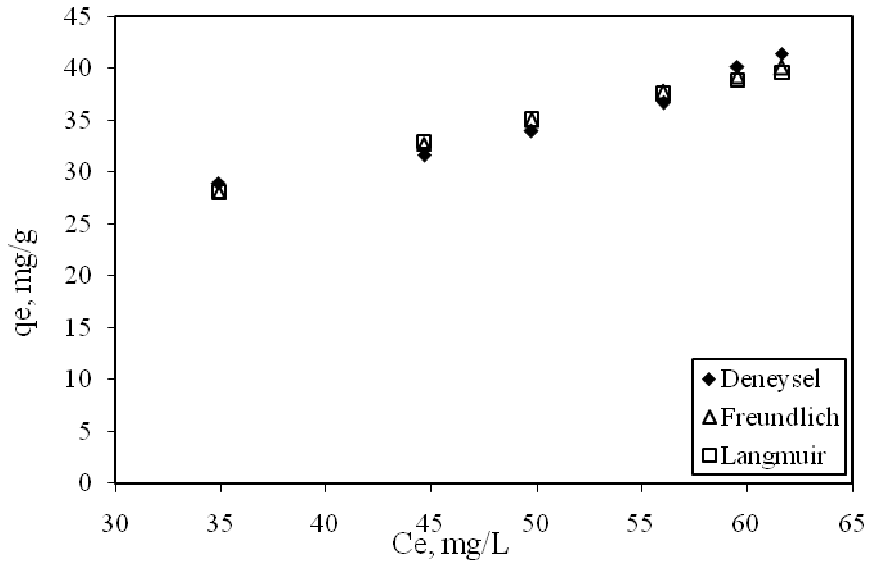


Şekil 7.18 IAC numunesine ait pH 4'teki Cr (VI) adsorpsiyon izotermleri

AC ve IAC numunelerinin pH 4'teki en yüksek Cr (VI) iyonu tutma kapasiteleri sırasıyla 6 ve 57 mg Cr/g_{aktif karbon}'dur. (Şekil 7.17 ve 7.18). Buna göre, her iki numune için de artan pH'a bağlı olarak sorpsiyon kapasitelerinde azalma gözlenmiştir.



Şekil 7.19 AC numunesine ait pH 6'daki Cr (VI) adsorpsiyon izotermi

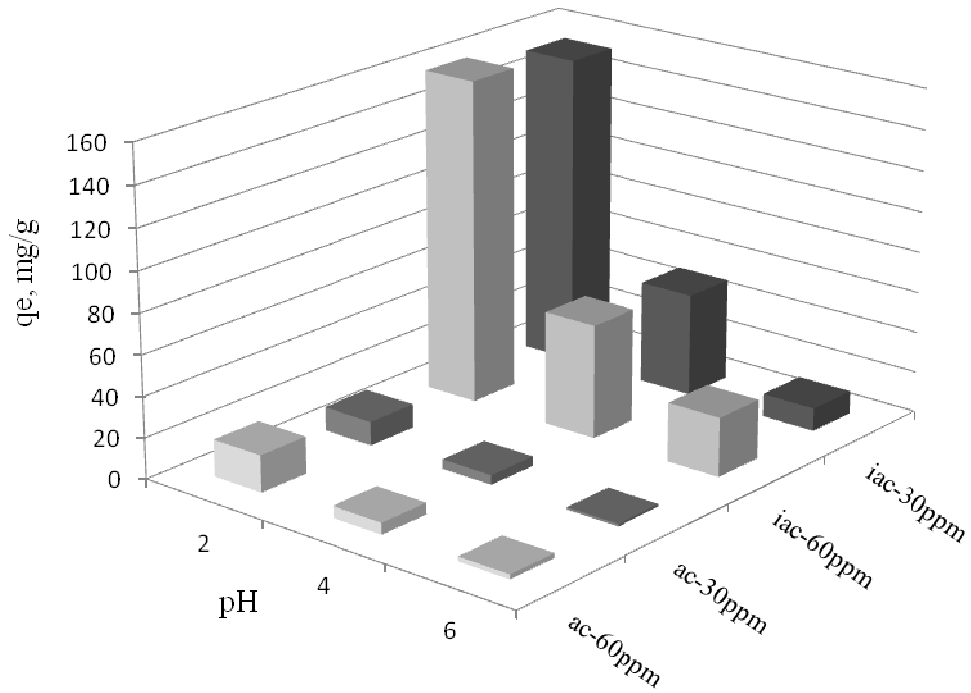


Şekil 7.20 IAC numunesine ait pH 6'daki Cr (VI) adsorpsiyon izotermi

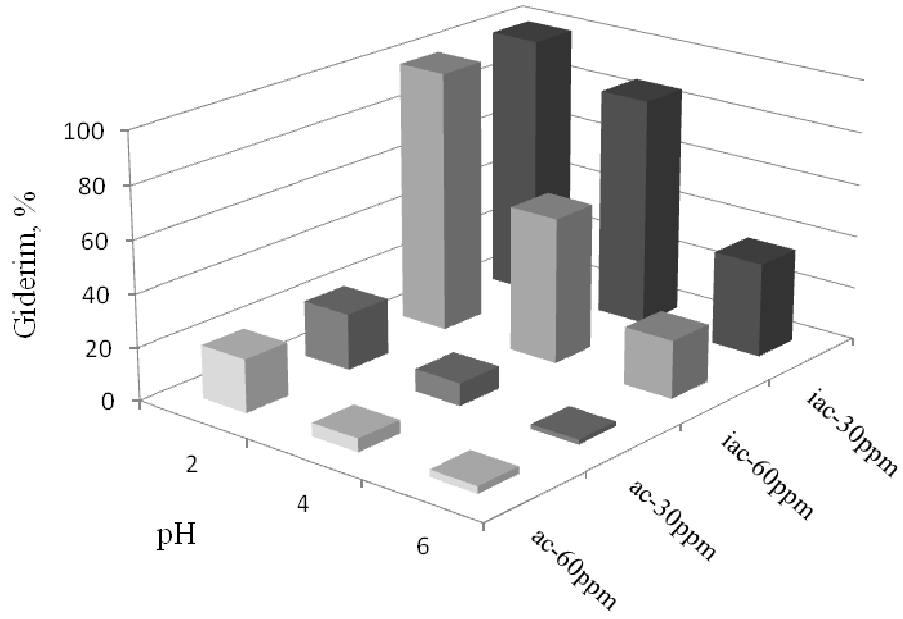
Şekil 7.19 ve 7.20'de görüldüğü gibi AC ve IAC numunelerinin pH 6'daki en yüksek Cr (VI) iyonu tutma kapasiteleri sırasıyla 2,4 ve 30 mg Cr/g_{aktif karbon}'dur. Çözelti pH'ının artmasına bağlı olarak sorpsiyon kapasitesinde meydana gelen düşüş, adsorban ile adsorbat arasındaki elektrostatik çekim kuvvetinin azalmasından ve krom oksianyonları ile OH⁻ iyonlarının birbirleri ile yarış halinde olmasından kaynaklanmaktadır (Wang ve ark., 2008).

7.2.3 Farklı pH ve başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleştirilen Cr (VI) iyonu sorpsiyonlarının kıyaslanması

Cr (VI)'nın karbon yüzeyine tutunmasında etkili olan elektrostatik çekim teorisine (Van der Waals) göre, HCrO_4^- ile protonlanmış yüzey grupları arasındaki etkileşim sonucunda artan pH ile beraber kapasitelerde büyük oranda düşüş gözlenmiştir. Numunelerin kapasitelerindeki bu düşüşün bir diğer sebebi de yüksek pH değerlerinde ortamda bulunan OH^- iyonlarının hidrojen kromat iyonlarıyla rekabet etmesi ve karbon yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar tarafından tutunmasının engellenmesidir.



Şekil 7.21 AC ve IAC numunelerinin farklı pH ve konsantrasyon değerlerindeki kapasiteleri



Şekil 7.22 Sabit miktardaki AC ve IAC adsorbanlarının farklı pH ve konsantrasyon değerlerindeki % Cr (VI) giderimleri

AC ve IAC numunelerinin 30 ve 60 ppm Cr (VI) konsantrasyonlarında, 20 mg sabit adsorban miktarı ile farklı pH değerlerindeki sorpsiyon yüzdeleri Şekil 7.22’de verilmiştir. Bu verilere göre, AC numunesi için 30 ppm başlangıç konsantrasyonu için pH 2, 4 ve 6’daki yüzde giderim değerleri sırasıyla, 21; 8,5 ve 1,8 iken, 60 ppm başlangıç konsantrasyonunda sırasıyla, 20; 5 ve 1,6 olarak saptanmıştır. IAC numunesi için ise 30 ve 60 ppm başlangıç konsantrasyonu için pH 2, 4 ve 6’daki yüzde giderim değerleri; 99,99; 89; 36 ve 99; 55; 22’dir. Her iki numune için de, en yüksek giderim yüzdesi pH 2’de ve 30ppm başlangıç Cr (VI) iyonu konsantrasyonunda gözlenmiştir.

Şekil 7.22’den de görüldüğü gibi, çözeltildeki Cr (VI) konsantrasyonunun 30 ppm’den, 60 ppm’e artmasıyla krom giderimi yüzdesi azalmaktadır. Wang ve arkadaşlarına (2008) göre, Cr (VI) giderme yüzdesindeki bu düşüşün nedeni; çözeltildeki Cr (VI) konsantrasyonun artmasına rağmen, adsorbanın kromu tutacak olan aktif sorpsiyon bölgelerinin (iyon değişimi yapan aktif gruplar ve porlar) miktarının sabit kalmasıdır. Diğer taraftan Şekil 7.21’e göre, Cr (VI) konsantrasyonu arttıkça sorpsiyon kapasitesi de artmaktadır. Bunun nedeni, aktif karbon numunelerinin yüzeyindeki mümkün olan karboksil grupları için çözeltilde birbirleri ile yarış halinde bulunan Cr (VI) iyonlarının sayısındaki artıştır (Wang ve ark., 2008).



Babel ve Kurniawan (2004) krom giderimi sırasında Denklem 7.1'deki fizikokimyasal etkileşimin de gerçekleşebileceğini belirtmiştir. IAC numunesinin AC numunesine oranla daha yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olmasının nedenleri; IAC numunesinin yapısında kimyasal aktivasyon sayesinde daha fazla miktarda karboksilik gruplarının bulunması ve IAC numunesinin gözenekliliğinin daha fazla olması nedeniyle krom iyonlarının porlarda da tutulmasıdır. Dolayısıyla AC numunesinin Cr (VI) sorpsiyonu IAC numunesine göre daha düşük olduğu saptanmıştır.

7.2.4 Deneysel sonuçların adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanması

Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. AC ve IAC aktif karbon numuneleri ile Cr (VI) sorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri uygunluğu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri sırasıyla Çizelge 7.4 ve 7.5'de verilmiştir. Çizelgelerde gösterilen b, adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabiti; Q, adsorban yüzeyinin tek tabaka halinde tamamen kaplanması durumunda, birim adsorban kütlesi başına tutulan adsorbat miktarını; n, (adsorpsiyon şiddetini) adsorpsiyon kapasitesi üzerine derişimin etkisini ve K_F , adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini belirtir (Özer ve Özer, 2003). Sorpsiyonun hangi tip izoterm uyuymadığı ise korelasyon katsayısı (R^2) değerlerine bakılarak incelenmiştir.

Çizelge 7.4 AC ile Cr(VI) sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

C_0 , mg/L	pH	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
		Q, mg/g	b, L/mg	R^2	K_F , mg/g	1/n	R^2
30	2	34,787	0,052	0,704	2,464	0,654	0,873
30	4	-14,569	-0,011	0,908	0,051	1,438	0,882
30	6	-0,461	-0,024	0,963	$161 \cdot 10^{-6}$	3,989	0,953
60	2	224,969	0,002	0,860	0,635	0,969	0,898
60	4	-3,175	-0,012	0,929	$3,305 \cdot 10^{-6}$	3,601	0,881
60	6	-0,260	-0,015	0,989	$3,946 \cdot 10^{-28}$	15,658	0,971

AC ile yapılan Cr (VI) sorpsiyonuna Langmuir izoterm modeli uygulandığında elde edilen korelasyon katsayı değerleri 30 ppm başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu için 0,704 ile 0,963

arasında, 60 ppm başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu için 0,860 ile 0,989 arasında değişmektedir. Freundlich izoterm modeli uygulandığında ise bu değerler sırasıyla 0,873-0,953 ve 0,898-0,971 olarak gözlenmiştir. Korelasyon katsayıları incelendiğinde AC aktif karbon numunesinin iki farklı başlangıç konsantrasyon değerinde de pH 2’de Freundlich izotermine uyduğu, pH 4 ve 6’da Langmuir izotermine daha fazla uyduğu görülmüştür.

Çizelge 7.5 IAC ile Cr(VI) sorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

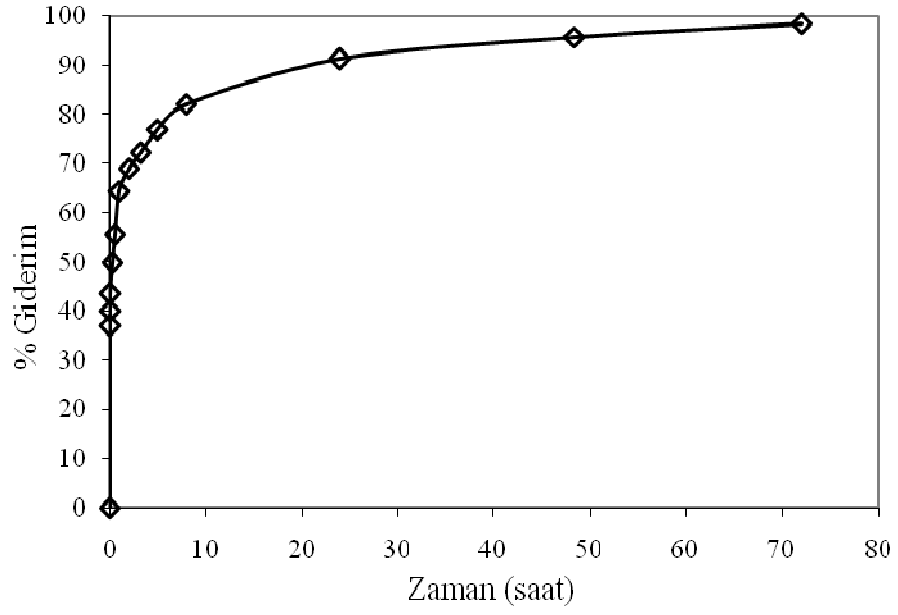
C ₀ , mg/L	pH	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
		Q, mg/g	b, L/mg	R ²	K _F , mg/g	1/n	R ²
30	2	212,586	9,136	0,847	155,291	0,139	0,981
30	4	89,132	2,301	0,859	54,724	0,176	0,989
30	6	36,929	0,192	0,960	18,395	0,256	0,961
60	2	205,959	110,329	0,846	170,823	0,160	0,990
60	4	162,986	0,054	0,928	17,099	0,512	0,977
60	6	84,167	0,014	0,925	3,004	0,628	0,941

IAC ile yapılan Cr (VI) sorpsiyonuna Langmuir izoterm modeli uygulandığında ise elde edilen korelasyon katsayı değerleri 30 ppm başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu için 0,847 ile 0,960 arasında değişirken, 60 ppm başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu için 0,846 ile 0,925 arasında değişmektedir. Freundlich izoterm modeli uygulandığında ise bu değerler sırasıyla 0,961-0,981 ve 0,941-0,990 olarak gözlenmiştir. Korelasyon katsayıları incelendiğinde IAC aktif karbon numunesi ile yapılan Cr (VI) sorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon modeline daha fazla uyduğu söylenebilir.

Deneysel ve teorik izoterm eğrileri incelendiğinde her iki aktif karbon numunesi için de düşük pH’larda Cr (VI) sorpsiyonu için Freundlich modelinin daha uygun olduğu, dolayısıyla Cr(VI) sorpsiyonunun mono moleküler tabakada olmadığı sonucu çıkarılmıştır (Şekil 7.9-7.20).

7.2.5 Kinetik çalışma

IAC aktif karbon numunesi ile 30 ppm başlangıç konsantrasyonunda ve pH 2’de yapılan Cr (VI) kinetik sorpsiyon çalışması sonucu zamana bağlı elde edilen giderim değerleri Şekil 7.23’de verilmiştir. Bu verilere göre, aktif karbonun Cr (VI) sorpsiyon hızı başlangıçta oldukça yüksek iken, zamanla azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 7.23 IAC numunesi ile 30 ppm başlangıç konsantrasyonunda Cr(VI) iyon giderimi

Şekil 7.23 incelendiğinde 15 dk sonunda %50, ilk yarım saat içinde yaklaşık %75 ve bir saat sonunda ise %85 giderimin sağlandığı gözlenmiştir. %90'lık giderim için ise yaklaşık 24 saat gerekmektedir.

8. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, doğrudan ve kimyasal aktivasyonlu karbonizasyon olmak üzere iki farklı yöntemle üretilen kayısı çekirdeği esaslı aktif karbonlar ile kesikli sistemde Cr (VI) sorpsiyonu incelenmiştir. Genel sonuçlar;

- Fosforik asit (H_3PO_4) aktivasyonu üretilen aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek hacminde artış sağlamıştır. AC ve IAC numunelerinin BET yüzey alanı değerleri 25-1.462 m²/g ve gözenek hacimleri 0,017-0,638 cm³/g arasında değişmektedir.
- pH titrasyonu analizi sonucu AC numunesinin sıfır yük noktası 7,62 iken, IAC numunesinin ise pH 1'in altında olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla aktif karbonların yüzeyleri sıfır yük noktasının altındaki değerlerde protonlanmış yani pozitif yüklüdür ve anyonlara karşı çekiciliği fazladır. Sıfır yük noktasının üzerindeki pH'larda ise yapıdaki asidik yüzey gruplarının iyonlaşması nedeniyle yüzey negatif yüklenir ve katyonlara karşı çekicilik kazanır. AC ve IAC numuneleri için elde edilen izoelektrik nokta değerleri sırasıyla 2,14 ve 1,67 olarak saptanmıştır. Sıfır yük noktası ile izoelektrik nokta değerleri arasındaki fark ($pH_{PZC} - pH_{IEP}$), AC numunesinde oldukça fazla iken, IAC numunesinde azdır. Bu durum IAC numunesinin dış yüzey yükünün negatif, AC numunesinin dış yüzeyinin ise yüklerin homojen dağılmasından dolayı nötre yakın olduğunu göstermektedir.
- AC ve IAC numuneleri için en iyi sorpsiyon kapasitesi pH 2'dedir. pH'nın artmasıyla sorpsiyon verimi azalmaktadır. Bu durum, düşük pH değerlerinde yüzey H^+ iyonu derişiminin artması ile yüzeyle $HCrO_4^-$ iyonları arasında kuvvetli bir elektrostatik çekim oluşmasındandır. pH'nın artmasıyla ortamdaki OH^- iyonlarında artış meydana gelmekte ve artan OH^- iyonları negatif yüklü $HCrO_4^-$ iyonlarıyla rekabet ederek kromun karbon yapısındaki fonksiyonel gruplara tutunmasını engellemektedir.
- Başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla Cr(VI) sorpsiyon kapasitelerinde artış gözlenmesi, yüksek konsantrasyonun kütle transfer direncini yenerek $HCrO_4^-$ iyonlarının aktif karbon yüzeyine difüzyonunu kolaylaştırmasıyla açıklanmaktadır.
- Sorpsiyonun Freundlich ve Langmuir izotermlerine uygunluğu korelasyon katsayısı (R^2) değerleriyle incelenmiştir. AC ile yapılan Cr (VI) sorpsiyonuna Langmuir izoterm modeli uygulandığında elde edilen korelasyon katsayı değerleri 30 ppm

başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu için 0,704 ile 0,963 arasında, 60 ppm başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu için 0,860 ile 0,989 arasında değişmektedir. Freundlich izoterm modeli uygulandığında ise bu değerler sırasıyla 0,873-0,953 ve 0,898-0,971 olarak gözlenmiştir. Korelasyon katsayıları incelendiğinde AC aktif karbon numunesinin iki farklı başlangıç konsantrasyon değerinde de pH 2’de Freundlich izotermine uyduğu, pH 4 ve 6’da Langmuir izotermine daha fazla uyduğu görülmüştür. IAC ile yapılan Cr (VI) sorpsiyonuna Langmuir izoterm modeli uygulandığında ise elde edilen korelasyon katsayı değerleri 30 ppm başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu için 0,847 ile 0,960 arasında değişirken, 60 ppm başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu için 0,846 ile 0,925 arasında değişmektedir. Freundlich izoterm modeli uygulandığında ise bu değerler sırasıyla 0,961-0,981 ve 0,941-0,990 olarak gözlenmiştir. IAC aktif karbon için korelasyon katsayıları incelendiğinde Freundlich adsorpsiyon modelinin Cr (VI) sorpsiyonunu daha iyi yansıttığı görülmüştür.

- Sorpsiyon hızının belirlenmesinde, yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olması nedeniyle adsorban olarak IAC numunesi kullanılmıştır. Sorpsiyon hızı başlangıçta yüksek iken zamanla azalmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda kayısı çekirdeği kullanılarak sulardan Cr(VI) iyonlarının giderimi için yüksek kapasiteye sahip bir aktif karbon üretilmiştir. Aktif karbon üretimi için gerekli kayısı çekirdeği kolaylıkla elde edilebilir veya her zaman bulunabilir nitelikte olup, gıda işleme proseslerinden de işlem artığı olarak çok fazla miktarda ve topluca çıkmaktadır. Bu maddenin yakacak olarak kullanılması yerine aktif karbona dönüştürülmesi önemli bir katma değer artışı yaratacak ve çok tüketilen bir endüstri girdisinin yerli kaynaklardan sağlanmış olması ülkemiz ekonomisine önemli katkıda bulunacaktır.

KAYNAKLAR

- Aggarwal, D., Goyal, M. ve Bansal, R.C. (1999), "Adsorption of Chromium by Activated Carbon from Aqueous Solution", *Carbon*, 37 (12), 1989-1997.
- Alexander, A.J., El-Hendawy, A.A., Adrews, R.J. ve Forest, G., (2008), "Effects of Activation Schemes on Porous, Surface and Thermal Properties of Activated Carbons Prepared from Cotton Stalks", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 32: 272-278.
- 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.
- Amal, R., Selomulya, C. ve Meeyoo, V. (1999), "Mechanism of Cr (VI) Removal from Water by Various Types of Activated Carbons", *J. Chemical Technology & Biotechnology*, 74 (2), 111-122.
- 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.
- Aygün, A., Yenisoay-Karakaş, S. ve Duman, I., (2003), "Production of Granular Activated Carbon from Fruit Stones and Nutshells and Evaluation of Their Physical, Chemical and Adsorption Properties", *Microporous and Mesoporous Materials*, 66: 189-195.
- Babel, S. ve Kurniawan, T. A., (2004), "Cr(VI) Removal from Synthetic Wastewater Using Coconut Shell Charcoal and Commercial Activated Carbon Modified with Oxidizing Agents and/or Chitosan", *Chemosphere*, 54: 951.
- Bailey, H., (1990), "Industrial Oil and Fat Products", *Mercel Decker Inc. Vol. 2*, 294-295.
- Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F., (1988), *Active Carbon*, Marcel Dekker, Inc. New York.
- Baykut, F., (1979), "Modern Genel Anorganik Kimya", *I.Ü.*, 735-736.
- Benfield, L. D., Judkins, J. F., Weand, B. L., (1982), "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment", *Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, New Jersey*.
- Berkem, A.R., Baykut, S. ve Berkem, M.L., (1994), *Fizikokimya, İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul*.
- Beyhan, M., (2003), "Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Giderilmesinin Araştırılması", *Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- 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.
- Cheremisinoff, P.N., Ellerbusch F., (1978), *Carbon Adsorption Handbook*, Ann Arbor Science Publishers, Inc., New York.
- 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.

Daifullah, A.A.M ve Girgis, B.S., (1997), "Removal of Substituted Phenols by Activated Carbon Obtained from Agricultural Waste", PII: S0043-1354 (97) 00310-2.

Daifullah, A.A.M. ve Girgis, B.S., (2002), "Impact of Surface Characteristics of Activated Carbon on Adsorption of BTEX", *Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects*, 214: 181-193.

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.

Dinesh, M., Charles, U., Pittman, J., (2006) "Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water." 762-811.

Do, D.D., (1998), *Adsorption Analysis: Equilibria And Kinetics*, Imperial College, Singapore.

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

Dubin, M.M., Plavnik, G.M., Zaverina, E.F., (1964),"Integrated Study of the Porous Structure of Activated Carbons from Carbonized Sucrose", *Carbon*, 2: 261-265.

Ekinci, E., Budinova, T., Yardim, F., Petrov, N., Razvigorova, M. ve Minkova, V., (2002), " Removal of Mercury Ion from Aqueous Solution by Activated Carbons Obtained from Biomass and Coals", *Fuel Processing Technology*, 77-78: 437-443.

El Handawy, A.A., Abdel-Nasser, A., Samra, S.E. ve Girgis, B.S., (2001), "Adsorption Characteristic of Activated Carbons Obtained from Corncoobs", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 180: 209-221.

Figueiredo, J., Moulojin, A.J., (1986), *Carbon and Coal Gasification Science and Technology*, Nato ASI Series, MartinusNijhoff Publishers, 559-585.

Galiatsatou, P., Metaxas, M. ve Kasselouri-Rigopoulou, V., (2001), "Mesoporous Activated Carbon from Agricultural Byproducts", *Mikrochimica Acta*, 136: 147-152.

Girgis, B.S., Attia, A.A. ve Fathy, N.A., (2007), "Modification in Adsorption Characteristics of Activated Carbon Produced by H_3PO_4 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.

Gray, N.F., (1994),"Drinking Water Quality", John-Wiley& Sons Ltd, 100-196.

Gür, N., (1994), "Pestisitlerin bentonitle adsorpsiyonu", Bitirme Tezi, İTÜ Kimya-Metalürji Fakültesi, İstanbul.

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

Hayashi, J., Uchibayashi, M., Horikawa, T., Muroyama, K. ve Gomes, V.G., (2002), "Activated Carbon from Chickpea Husk by Chemical Activation with K_2CO_3 : Preparation and Characterization Microporous and Mesoporous Materials", 55: 63-68.

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

- Henning, K.D. ve Degel, J., (1990), Activated Carbon for Solvent Recovery.
- İleri, R., Sümer, B. ve Şengörür, B., (1993), Biyosorpsiyon Kinetiği ve İzotermlerinin Araştırılması. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 7: 39-45.
- Karthikeyan, T., Rajgopal, S. ve Miranda, L.R., (2005), "Chromium(VI) Adsorption from Aqueous Solution by *Hevea Brasiliensis* Sawdust Activated Carbon", *Journal of Hazardous Materials*, 124 (1-3):192-199.
- Katori, K., Nagai, H., Shüki, Z., (1977), U.S Patent 4, 045, 368, 30 Aug.
- Khezami, L. ve Capart, R., (2005), "Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Activated Carbons: Kinetic and Equilibrium Studies", *Journal of Hazardous Materials*, 123 (1-3): 223-231.
- Kimbrough, D.E, Cohen, Y., Winer, A.M., Creelman, L., Mabuni, C. A., (1999), "Critical Assessment of Chromium in the Environment". *Crit. Rev. Env. Sci. Thecnol.*, 29 (1): 1-46.
- Kirk, O., (1971), *Encyclopedia of Chemical Technology*, Mercei Decker Inc., Vol II, 880-920.
- Klijanienko, A., Lorenc-Grabowska, E. ve Gryglewicz, G., (2008), "Development of Mesoporosity During Phosphoric Acid Activation of Wood in Steam Atmosphere", *Bioresource Technology*, 99: 7208-7214.
- Kobyta, M., Demirbaş, E., Şentürk, E. ve İnce, M., (2005), "Adsorption of Heavy Metals Ions From Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared From Apricot Stone", *Bioresource Technology* , 96: 1518-1521.
- Leyva-Ramos, R., Fuentes-Rubio, L., Guerrero-Coronado, R.M. ve Mendoza-Barron, J., (1995), "Adsorption of Trivalent Chromium from Aqueous Solution onto Activated Carbon", *Journal of Chemical Technology-Biotechnology*, 62 (1): 64-67.
- Mackay, D.M., Roberts, P.V., (1982), "Carbon", 20: 95-98.
- 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.
- McDouGall, G.J., (1991), "The Physical Nature And Manufacture of Activated Carbon", *Journal of The Sounth African Institute of Mining and Metallurgy*, 109-120.
- Mendez Rangel, J.R., Tai, M. H., Streat, M., (2000), "Removal of Cadmium Usign Electrochemically Oxidized Carbon", *Institution of Chemical Engineers Trans ChemE. Vol 78, Part B*, 143-148.
- Mohan, D. ve Pittman, C. U., (2006), "Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium From Water", *Journal of Hazardous Materials B137*: 762-811.
- Nevskaia, D.M., Lopez-Peinado, A., Lopez-Gonzales, J.D., Jerez, A., (2000), "Preparation of Activated Carbon from Sisal by Chemical Activation", *1st Carbon Conference on Carbon, Vol II*, Berlin-Germany.
- 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, 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)", *J. Colloid Interface Sci.*, 249 (2): 458–463.

Patnukao, P. ve Pavasant, P., (2008), "Activated Carbon from Eucalyptus Camaldulensis Dehn Bark using Phosphoric Acid Activation", *Bioresource Technology*, 99: 8540-854.

Patrick, P.J., (1995) "Porosity in Carbons", Edward Arnold, ISBN: 0340544732, 209-253, Great Britain.

Patterson, H.B.W., (1992), "Bleaching and Purifying Fats and Oils Theory and Practice", American Oil Chemists Society, 44-46.

Radovic, L.R., (2008), *Chemistry and Physics of Carbon*, CRC Press, Boca Raton Florida.

Rai, D., Sass, B.M., Moore, D.A., 1987, "Chromium (III) Hydrolysis Constant and Solubility of Chromium (III) Hydroxide", *Inorg. Chem.*, 26 (3): 345-349.

Sanchez-Polo, M. ve Rivera-Utrilla, J., (2003), "Adsorption of Cr(III) on Ozonised Activated Carbon. Importance of $C\pi$ -cation Interactions", *Water Research*, 37: 3335–3340.

Savova, D., Petrov, N., Yardim, M.F., Ekinçi, E., Budinova, T., Razrigorova, M ve Minkova, V., (2003), "The Influence of the Texture and Surface Properties of Carbon Adsorbents Obtained from Biomass Products on the Adsorption of Manganese Ions from Aqueous Solution", *Carbon*, 41: 1897-1903.

Shen, W., Li, Z. ve Liu, Y., (2008), "Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon", *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1: 27-40.

Smith, J.M., (1981), "Chemical Engineering Kinetics", McGraw-Hill International Book, London.

Snell, D.F., Entre, K., (1973), *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, Vol 17: 25-48, Jhon Wiley and Sons, New York.

Stasinakis, A. S., Thomaidis, N. S., Lekkas, T. D., (2003), "Speciation of Chromium in Wastewater and Sludge by Extraction with Liquid Anion Exchanger Amberlite LA-2 and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, 478: 119-127.

Stavitskaya, S.S., (2000), "Catalytical Properties of Active Carbon and The Mean Factors Determining Them", 1st Carbon Conference on Carbon, Vol II, Berlin-Germany.

Strelko, V., (1999), "Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Active Carbons", *Doktora Tezi*, Loughborough Üniversitesi, İngiltere.

Şentorun-Shalaby, Ç., Uçak-Astarlıoğlu, M., Artok, L. ve Sarıcı, Ç., (2006), "Preparation and Characterization of Activated Carbons by One-step Steam Pyrolysis/Activation From Apricot Stones", *Microporous and Mesoporous Materials*, 88: 126-134.

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.

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

- Wang, X.S., Li, Z.Z. ve Tao, S.R., (2009), "Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solution using Walnut Hull", *Journal of Environmental Management*, 90: 721-729.
- Wass, U. ve Wahlberg, J.E., (1991), "Chromated Steel and Contact Allergy Recommendation Concerning a Streshold Limit Value for the Release of Hexavalent Chromium", *Contact Dermatitis*, 24: 114-118.
- Wen, B., Shan, X.-Q., Lian, J., (2002), "Separation of Cr(III) and Cr(VI) in River and Reservoir Water with 8-hydroxyquinoline Immobilized Polyacrylonitrile Fiber for Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", *Talanta*, 56: 681-687.
- Woodard, F., (2001), *Industrial Waste Treatment Handbook*, Butterworth-Heinemann, USA.
- Yalçın, M. ve Arol, A.I., (2002), "Gold Cyanide Adsorption Characteristics of Activated Carbon of Non-coconut Shell Origin", *Hydrometallurgy*, 63: 201-206.
- Youssef, A.M., Radwan N.R.E., Abdel-Gawad, I. ve Singer, G.A.A., (2005), "Textural Properties of Activated Carbons From Apricot Stones", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 252: 143-151.
- Yu, L. J., Shukla, S. S., Dorris, K. L., Shukla, A. ve Margrave, J. L., (2003), "Adsorption of Chromium from Aqueous Solution by Maple Sawdust", *Journal of Hazardous Materials*, 100 (1-3): 53-63.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	17.07.1985	
Doğum yeri	Maden	
Lise	1999-2002	Eskişehir Hoca Ahmed Yesevi Lisesi (Y.D.A.L)
Lisans	2003-2007	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2007-2008	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı