

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KONYA VE ÇEVRESİ LİNYİTLERİNİN
AKTİFLEŞTİRİLMESİ VE ORGANİK
BİLEŞİKLERİN ADSORPSİYONUNDA
KULLANILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI

SÜHEYLA (YILDIZ) TONGUR

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KONYA, 2010

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KONYA VE ÇEVRESİ LİNYİTLERİNİN AKTİFLEŞTİRİLMESİ VE
ORGANİK MADDELERİN ADSORBSİYONUNDA
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

SÜHEYLA (YILDIZ) TONGUR

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez , 07.04.2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği /oy çokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN
(Danışman)



Prof. Dr. M. Talha GÖNÜLLÜ
(Üye)



Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
(Üye)



Prof. Dr. Kemal GÖKAY
(Üye)



Doç. Dr. Ali TOR
(Üye)

ÖZET**Doktora Tezi****KONYA VE ÇEVRESİ LİNYİTLERİNİN AKTİFLEŞTİRİLMESİ VE
ORGANİK BİLEŞİKLERİN ADSORPSİYONUNDA
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI****Süheyla (YILDIZ) TONGUR****Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı****Danışman :Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN****2010, 220 Sayfa****Juri:****Prof Dr. Talha GÖNÜLLÜ****Prof. Dr. Erol PEHLİVAN****Prof. Dr. Kemal GÖKAY****Doç. Dr. Ali TOR**

Bu çalışmada üretilen aktif karbonun organikleri adsorplama kapasitesi ve fizikokimyasal özellikleri sunulmaktadır. Çalışmanın amacı; Konya ve çevresinde yaygın bir biçimde rastlanan doğal adsorban olan linyitlerin, bu linyitlerden elde edilen aktif karbonunun organik bileşikleri adsorplama özelliklerini incelemektir. Böylece bu çalışmanın, eser miktarlarda alınması halinde bile kanserojen etkiye sahip olan uçucu organik bileşikler ile kirlenmiş içme ve kullanma sularının uygun

bir biçimde arıtılmasında ve arıtma tesislerinin işletilmesinde yardımcı olacağı düşünülmektedir. Çalışma kapsamında seçilen hedef bileşikler arasında yer alan organikler tarafından suyun kirlenmesi genel bir çevre problemidir. Bu nedenle organik kirlenmenin belirlenmesi için belirli sıklıkta su, hava ve toprak örneklerinin analizi gereklidir. Organik bileşiklerin genel özellikleri teknik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmalarına izin verir. En bilinen etkileri doğada uzun yıllar parçalanmadan kalabilmeleri ve kanserojen özellik taşımalarıdır. Bu nedenle bu bileşiklerin arıtımı oldukça önemlidir. Sonuç olarak; hedef çalışma içme suyu ve atıksu sistemlerinde bulunması muhtemel ve çevre açısından risk teşkil eden kirleticilerin arıtımına olanak sağlamaktadır. Avrupa’da bu bileşikler üzerinde kapsamlı bir şekilde çalışılarak limit değerler belirtilmesine karşın, ülkemizde bu tür çalışmalar son yıllarda önem kazanmaya başlamıştır. Avrupa Birliği sürecine girilmesi ile bu bileşiklerin öneminin daha da artarak, analizlerinin zorunlu bir hal alacağı düşünülmektedir.

Linyit kömürlerden aktif karbon hazırlanmasında modifiye metot kullanılmıştır. Linyitler toz KOH ile aşılanmış, aktivasyonun ardından HCl ile yıkanmıştır. KOH dozajı, toz aktif karbon kullanımı ve HCl ile yıkama işlemi adsorbanın aktivitesine önemli ölçüde katkıda bulunmuştur. Ermenek aktif karbonu için giderim verimleri Kloroform, Bromodiklorometan, Dibromoklorometan, Bromoform, 1,4 Diklorobenzen, 1,2,3 Triklorobenzen, Aldrin için sırasıyla %97, %97, %98, %98, %75, %98, %92 olarak belirlenmiştir. Ilgın aktif karbonu için verimler sırasıyla %92, %80,3, %84,5, %93,17, %71, %97, %92 olarak tespit edilmiştir. Beyşehir aktif karbon için ise verimler sırasıyla %85, %74, %81, %90, %63, %93, %93 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon büyük ölçüde Freundlich > D-R > Tempkin izotermine uyum göstermiştir. Aktivasyon prosesinin maliyeti 65\$/kg olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Linyit, Aktif karbon, Organik bileşikler, Adsorpsiyon

ABSTRACT**PhD Thesis****AN INVESTIGATION ON ACTIVATION OF KONYA REGION LIGNITES
AND EVALUATION OF THEIR USABILITY IN ADSORPTION OF
ORGANIC COMPOUNDS****Süheyla (YILDIZ) TONGUR****Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department Environmental Engineering****Supervisor :Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN****2010, page:220****Jury:****Prof Dr. Talha GÖNÜLLÜ****Prof. Dr. Erol PEHLİVAN****Prof. Dr. Kemal GÖKAY****Assoc. Prof. Dr. Ali TOR**

In this paper adsorption capacity and physical-chemical characteristics of activated carbon product are discussed. The aim of this work is to investigate organic compounds adsorption capacity of the natural lignite found around Konya, activated carbons obtained from Konya lignite's and commercially available activated carbons. This work will help the understanding and application of the treatment of volatile organic compounds which have carcinogenic effect even in trace levels in waters.

Selected target compounds in this work are common environmental pollutants in waters. Therefore in order to determine the amount and the extent of organic pollutants analyses should be carried out periodically with water soil and air samples.

These organic compounds are used in various industrial activities. Commonly known effects of these organic compounds are their persistence in environment for years and their carcinogenic effects. Therefore removal of these compounds from waters are important considerably. As a result this work investigates possible hazardous compounds removal from water and wastewater. These compounds are investigated in Europe and limit values for drinking waters were established. However in Turkey attentions were paid in recent years to these compounds. In the excession period of Turkey to the EU regulations about these compounds will be adopted and the analyses and control of these compounds will be mandatory.

Activated carbon from lignite were produced using modified method. The combination of the factors, namely KOH dosage and the HCl washing enhanced significantly the sorbent activity. Removal of, %97, %97, %98, %98, %75, %98, %92; for Chloroform, Bromodichloromethane, Dibromochloromethane, Bromoform, 1,4 Dichlorobenzene, 1,2,3 Trichlorobenzene and Aldrin respectively were achieved by the use of Ermenek activated carbon. Removal of, %92, %80,3, %84,5, %93,17, %71, %97, %92 for Chloroform, Bromodichloromethane, Dibromochloromethane, Bromoform, 1,4 Dichlorobenzene, 1,2,3 Trichlorobenzene and Aldrin respectively were achieved by the use of Ilgın activated carbon. And Removal of, %85, %74, %81, %90, %63, %93, %93 for Chloroform, Bromodichloromethane, Dibromochloromethane, Bromoform, 1,4 Dichlorobenzene, 1,2,3 Trichlorobenzene and Aldrin respectively were achieved by the use of Beyşehir activated carbon. Adsorption isotherm data were fitted to both Freundlich > D-R > Tempkin models. Coast of activation process was determined as 65 \$/kg.

Key words: *Lignite, activated carbon, organic compounds, Adsorption.*

ÖNSÖZ

Gün geçtikçe artan çevre kirliliği, ileri arıtım tekniklerinin uygulanmasını zorunlu hale getirmiştir. Bu nedenlerle, çeşitli ekonomik arıtma materyallerinin kullanımına yönelik çalışmalar yapılmaktadır. S.Ü BAP koordinatörlüğü tarafından da desteklenen çalışmamız kapsamında, Konya bölgesi Linyitleri aktifleştirilerek alternatif bir alanda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu kapsamda çalışmalarım boyunca yardım ve desteklerini esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet Emin AYDIN'a saygı ve şükranlarımı sunarım. Tez süresince çalışmalarımı izleyen ve yönlendiren Sayın Prof. Dr. Erol PEHLİVAN ve Sayın Prof. Dr. Kemal GÖKAY hocalarıma teşekkür ederim.

Analizler esnasında laboratuvar olanaklarını esirgemeyen Anadolu Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümünden Sayın Yrd. Doç. Dr. Emrah DÖLEKÇEKİÇ ve Dr. Göktuğ GÜNKAYA hocalarıma ve Anadolu Üniversitesi öğrencisi kardeşim Emre YILDIZ'a teşekkür ederim.

Yine bu tez çalışmasının yürütülebilmesi için gerekli maddi olanakları sağlayan S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Daire Başkanlığına teşekkür ederim.

Ayrıca sabır ve moral desteği ile beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan eşime, eğitim ve öğretimim süresince benden maddi ve manevi desteklerini hiç eksik etmeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	III
ÖNSÖZ.....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLOLAR DİZİNİ.....	XIV
1.GİRİŞ.....	1
2.KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1.Kömür Oluşumu ve Özellikleri.....	3
2.1.1. Kömürün tanımı ve sınıflandırılması.....	3
2.1.2. Kömürün Özellikleri.....	4
2.1.2.1.Kömürün Fiziksel Özellikleri.....	6
2.1.2.2.Kömürün Kimyasal Özellikleri.....	6
2.1.3. Konya Bölgesi Linyitleri ve Özellikleri.....	9
2.2. Aktif Karbon Oluşumu ve Özellikleri.....	10
2.2.1.Aktif karbon üretimi.....	12
2.2.2.Aktif karbonun uygulama alanları.....	14
2.3. Adsorpsiyon.....	15
2.3.1. Adsorban olarak kullanılan maddeler.....	15
2.3.2. Adsorpsiyon türleri.....	16
2.3.3. Adsorpsiyon sistemlerinde uygulanan kinetik hesaplamalar ve difüzyon modellerinin seçimi.....	19
2.3.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	25
2.3.4.1. Freundlich izoterm denklemi.....	25
2.3.4.2. Langmuir izoterm denklemi.....	26
2.3.4.3. D-R izoterm denklemi.....	28

2.3.4.4. Temkin İzoterm Denklemi.....	29
2.3.5. Kolon kinetiği.....	29
2.4. Zeta Potansiyeli.....	31
2.4.1. Zeta Potansiyeli Uygulama Alanları.....	32
2.4.3. Zeta Potansiyeli-Adsorpsiyon İlişkisi.....	32
2.4.4. Sıfır Yük Noktası.....	33
2.5. Organik Bileşiklerin yapıları, özellikleri ve toksik etkileri.....	33
2.5.1. Trihalometanların (THMs) yapıları ve kaynakları	34
2.5.2. Benzenlerin yapıları ve kaynakları	35
2.5.3. Pestisitlerin yapıları ve kaynakları	36
2.6. Organik Kirleticileri içeren Sular ve Arıtım Yöntemleri.....	43
2.7. Çalışmanın Amacı ve Özgün Değeri	43
2.8. Önceki Çalışmalar.....	44
2.8.1. Linyit ve kömür kullanılarak yapılan aktif karbon üretim çalışmaları.....	44
2.8.2. Farklı Materyaller kullanılarak yapılan aktif karbon üretim çalışmaları	49
2.8.3. Organik bileşiklerin adsorpsiyonu çalışmaları.....	54
3. MATERYAL VE METOT.....	65
3.1. Kullanılan malzeme ve cihazlar.....	65
3.2. Organik bileşiklerin metot çalışmaları.....	68
3.3. Üretilen Aktif Karbonun Karakterizasyonu.....	74
3.3.1. Zeta Potansiyeli Ölçümleri.....	74
3.3.2. BET Yüzey Alanı Ölçümü.....	74
3.3.3. Fourier Transform Infrared (FTIR) Ölçümleri.....	75
3.3.4. Linyit Kömürleri ve Üretilen Aktif Karbonların SEM Fotoğrafları.....	75
3.3.5. Toksisite Testleri.....	75

3.4. Organik bileşiklerin adsorpsiyon çalışmaları.....	77
3.4.1.Trihalometanların (THMs) aktifleştirilmiş linyit üzerine adsorpsiyon çalışmaları.....	77
3.4.1.1. THM adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	77
3.4.1.2.THM adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	77
3.4.1.3.THM adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....	77
3.4.2. Benzenlerin aktifleştirilmiş linyit üzerine adsorpsiyon çalışmaları.....	78
3.4.2.1. Benzen adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	78
3.4.2.2. Benzen adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	78
3.4.2.3. Benzen adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....	78
3.4.3. Pestisitlerin adsorpsiyon çalışmaları.....	79
3.4.3.1. Pestisit adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	79
3.4.3.2. Pestisit adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	79
3.4.3.3. Pestisit adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....	79
3.4.4. Kesikli kap adsorpsiyon çalışmaları.....	80
3.4.5..Kolon adsorpsiyon çalışmaları.....	80
3.4.6. İzoterm Hesaplamaları.....	81
3.4.7. Kinetik Hesaplamaları.....	81
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	81
4.1. İşlem Görmemiş Linyitlerin ve Aktifleştirilen Linyitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	81
4.2. Aktifleştirilmiş Linyitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	82
4.3. BET Yüzey Alanı Sonuçları.....	83
4.4. Aktifleştirme metodu uygulandıktan sonra elde edilen aktif karbon miktarı.....	85

4.5. Aktivasyon Koşullarının Optimizasyonu.....	87
4.6. Adsorpsiyona Aktivasyon Sıcaklığının Etkisi.....	92
4.7. Adsorpsiyona Aktivasyon süresinin Etkisi.....	93
4.8. Aktifleştirilen numuneler için pH _{zpc} değerleri ve Zeta Potansiyelleri.....	94
4.9. Aktifleştirilen numunelerin IR Spektrumlarının İncelenmesi.....	96
4.10 Aktifleştirme İşleminde Önce ve Sonra Linyitlerin SEM Görüntüleri.....	101
4.11. Trihalometanların Metot Optimizasyon Çalışmalarının İncelenmesi.....	104
4.12. Benzenlerin Metot Optimizasyon Çalışmalarının İncelenmesi.....	106
4.13. Pestisitlerin Metot Optimizasyon Çalışmalarının İncelenmesi.....	109
4.14. Bileşiklere Matriks Etkisinin İncelenmesi.....	111
4.15. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları.....	115
4.16. Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarı Etkisinin İncelenmesi.....	115
4.17. Adsorpsiyonuna Temas Süresi ve Konsantrasyon Etkisinin İncelenmesi.....	119
4.18. Adsorpsiyona pH Etkisinin İncelenmesi.....	124
4.19. Single ve mix bileşiklerin adsorpsiyon verimlerinin incelenmesi.....	128
4.20. Kinetik Parametrelerin Hesaplanması.....	129
4.21. Aktifleştirilen Linyitler Kullanılarak Organik Bileşiklerin Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon İzotermelerinin Belirlenmesi.....	138
4.22. Kolon Adsorpsiyon Çalışması.....	147
4.23. Rejenerasyon Çalışmaları.....	148
4.24. Üretilen Aktif karbonun Adsorpsiyon Özelliklerinin Ticari Aktif Karbon ve Ham kömür numunesi ile kıyaslanması.....	149
4.25. Adsorpsiyona Matriks Etkisinin İncelenmesi.....	151
4.26. Toksikite Testleri.....	152
4.27. Aktivasyon Maliyet Hesapları.....	154
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	156
6. KAYNAKLAR.....	160
7. ÖZGEÇMİŞ.....	169
Ekler ve Fotoğraflar	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kömürün Organik Olgunluk Türleri.....	4
Şekil 2.2. Bir kömür makromolekülü	9
Şekil 2.3. Şematik olarak aktif karbon modeli.....	11
Şekil 2.4. Aktif karbonun gözenek yapısı.....	12
Şekil 2.5. Aktif kömür heterosiklik monomer çekirdeklerden oluşmuş fonksiyonel oksijen grupları içerir.....	14
Sekil 2. 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri.....	18
Sekil 2. 3. 2. Negatif yüklü bir koloidin etrafındaki tabakalar.....	18
Şekil 2.5. 1. Trihalometanların bağ yapıları.....	37
Şekil 2.5.2. Benzenlerin bağ yapıları.....	38
Şekil 2.5.3. Pestisitlerin bağ yapıları.....	39
Şekil 3.1. Kömür aktivasyon prosesi için oluşturulan ekipman.....	66
Şekil 3.2.- <i>Lepidium sativum</i> deney düzeneği.....	76
Şekil 3.3 Kesikli kap adsorpsiyon çalışmaları işlem basamakları.....	80
Şekil 4.1. Sıcaklı-BET yüzey alanı ilişkisi.....	85
Şekil 4.5.1. Linyit aktivasyonunda kullanılan farklı aktivatörlerin organik bileşiklerin giderimi üzerine etkisi.....	89
Şekil 4.5.2. Aktivatör çeşidinin ürün aktivasyonu üzerine etkisi.....	90
Şekil 4.5.3 Asit ile yıkama işleminin aktivasyon üzerine etkisi.....	90
Şekil 4.5.4 KOH ile aşılama oranının aktivasyon üzerine etkisi.....	91
Şekil 4.6.1. Aktivasyon sıcaklığının aktivasyon ürününün organik bileşikleri giderim verimi üzerine etkisi.....	92
Şekil. 4.8.1. Numunelerin sıfır yük noktası değerler.....	95
Şekil 4.9.1 Ermenek linyit kömürü ve aktif karbonunun IR Spektrumları.....	96
Şekil 4.9.2 Ilgın linyit kömürü ve aktif karbonunun IR spektrumları.....	97
Şekil 4.9.3 Beyşehir linyit kömürü ve aktif karbonunun IR spektrumları.....	98

Şekil 4.9.4.1,2,3 Ermenek, Ilgın, Beyşehir linyit kömürü ve Aktif karbonlarının çakıştırılmalı IR spektrumları.....	98
Şekil 4.10.1 Ermenek linyit kömürü ve aktif karbonuna ait farklı boyutlarda çekilen Sem Görüntüleri.....	101
Şekil 4.10.2. Ilgın linyit kömürü ve aktif karbonuna ait farklı boyutlarda çekilen Sem Görüntüleri.....	102
Şekil 4.10.3 Beyşehir linyit kömürü ve aktif karbonuna ait farklı boyutlarda çekilen Sem Görüntüleri.....	103
Şekil 4.11.1. Trihalometanlar için DIN 38407 metot ve farklı iki solvent kullanılarak elde edilen geri kazanım yüzdeleri.....	104
Şekil 4.11.2. Trihalometanlar için EPA metot 551 ve farklı iki solvent kullanılarak elde edilen geri kazanım yüzdeleri.....	105
Şekil 4.11.3 GC/ECD ile elde edilen 1 ng/µL mix standardın kromatogramı.....	106
Şekil 4.12.1. Benzenler için EPA 504 metot ve farklı iki solvent kullanılarak elde edilen geri kazanım yüzdeleri.....	107
Şekil 4.12.2. Benzenler için DIN 38407 metot ve farklı iki solvent kullanılarak elde edilen geri kazanım yüzdeleri.....	107
Şekil 4.12.3. 1 ng/µL mix benzen standardın kromatogramı.....	108
Şekil 4.13. 1 ng/µL mix pestisit standardın kromatogramı.....	110
Şekil 4.16.1. Ermenek yöresi linyitinden elde edilen aktif karbon için kesikli sistemde organik bileşiklerin gideriminde adsorban miktarı etkisinin incelenmesi.....	116
Şekil 4.16.2 Ilgın yöresi linyitinden elde edilen aktif karbon için kesikli sistemde organik bileşiklerin gideriminde adsorban miktarı etkisinin incelenmesi.....	117
Şekil 4.16.3 Beyşehir yöresi linyitinden elde edilen aktif karbon için kesikli sistemde organik bileşiklerin gideriminde adsorban miktarı etkisinin incelenmesi.....	118
Şekil 4.17.1 Ermenek yöresi linyitinden elde edilen aktif karbon için kesikli sistemde organik bileşiklerin gideriminde temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisinin incelenmesini gösteren grafikler.....	121
Şekil 4.17.2 Ilgın yöresi linyitinden elde edilen aktif karbon için kesikli sistemde organik bileşiklerin gideriminde temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisinin incelenmesini gösteren grafikler.....	122

Şekil 4.17.3 Beyşehir yöresi linyitinden elde edilen aktif karbon için kesikli sistemde organik bileşiklerin gideriminde temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisinin incelenmesini gösteren grafikler.....	123
Şekil 4.18.1. Ermenek aktif karbon kullanılarak organik bileşiklerin adsorpsiyonuna çözelti pH'nın etkisi.....	125
Şekil 4.18.2. Ilgın aktif karbon kullanılarak organik bileşiklerin adsorpsiyonuna çözelti pH'nın etkisi.....	126
Şekil 4.18.3. Beyşehir aktif karbon kullanılarak organik bileşiklerin adsorpsiyonuna çözelti pH'nın etkisi.....	127
Şekil 4.19.1. Ermenek aktif karbon için single ve mix bileşiklerin giderim verimlerinin kıyaslanması.....	128
Şekil 4.20.1. Aktifleştirilen Ermenek linyit kömürü kullanılarak kesikli sistemde organik bileşiklerin adsorpsiyonunda kinetik verilerin elde edilmesi için çizilen grafikler.....	131
Şekil 4.20.2. Aktifleştirilen Ermenek Linyit kömürü kullanılarak kesikli sistemde organik bileşiklerin adsorpsiyonunda kinetik verilerin elde edilmesi için çizilen grafikler.....	132
Şekil 4.20.2. Aktifleştirilen Ermenek Linyit kömürü kullanılarak kesikli sistemde organik bileşiklerin adsorpsiyonunda kinetik verilerin elde edilmesi için çizilen grafikler.....	133
Şekil 4.20.4. Aktifleştirilen Ilgın Linyit kömürü kullanılarak kesikli sistemde organik bileşiklerin adsorpsiyonunda kinetik verilerin elde edilmesi için çizilen grafikler.....	134
Şekil 4.20.5. Aktifleştirilen Beyşehir linyit kömürü kullanılarak kesikli sistemde organik bileşiklerin adsorpsiyonunda kinetik verilerin elde edilmesi için çizilen grafikler.....	135
Şekil 4.20.6. Aktifleştirilen Beyşehir Linyit kömürü kullanılarak kesikli sistemde organik bileşiklerin adsorpsiyonunda kinetik verilerin elde edilmesi için çizilen grafikler.....	136
Şekil 4.21.1,2. Aktifleştirilen Ermenek Linyit kömürü kullanılarak kesikli sistemde organik bileşiklerin adsorpsiyonunda izotermilerin hesaplanması için çizilen grafikler.....	140
Şekil 4.21.3,4 Aktifleştirilen Ilgın Linyit kömürü kullanılarak kesikli sistemde organik bileşiklerin adsorpsiyonunda izotermilerin hesaplanması için çizilen grafikler.....	142

Şekil 4.21.5,6 Aktifleştirilen Beyşehir Linyit kömürü kullanılarak kesikli sistemde organik bileşiklerin adsorpsiyonunda izotermelerin hesaplanması için çizilen grafikler.....	144
Şekil 4.22.1. Aktifleştirilen Ermenek Linyiti kullanılarak organik bileşiklerin adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri.....	147
Şekil 4.24.1. Ermenek, Ilgın, Beyşehir aktif karbonları ile ticari aktif karbonun organik bileşikleri adsorplama verimlerinin kıyaslanması.....	150
Şekil 4.24.2. Ermenek, Ilgın, Beyşehir aktif karbonları ve linyit kömürlerinin organik bileşikleri adsorplama verimlerinin kıyaslanması.....	151
Şekil 4.25.1. Ermenek aktif karbonun farklı matrikslerde organikleri giderme verimleri.....	151
Şekil 4.25.2. Ilgın aktif karbonun farklı matrikslerde organikleri giderme verimleri.....	152
Şekil 4.25.3. Beyşehir aktif karbonun farklı matrikslerde organikleri giderme verimleri.....	152
Şekil 4.26.1. Kömür eluatı ile gerçekleştirilen <i>L. Sativum</i> toksisite testi için kök uzunluğu, ve gövde uzunluğu için % inhibasyon değerleri.....	153
Şekil 4.26.2. Kömür eluatı ile gerçekleştirilen <i>Vibrio Fischeri</i> toksisite testi için % inhibasyon değerleri.....	153

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Çeşitli kömür türlerinin kimyasal bileşimleri	7
Tablo 2.2. Konya Bölgesi Linyitlerinin Özellikleri.....	10
Tablo 2.5.1. Trihalometanların fiziko-kimyasal özellikleri.....	37
Tablo 2.5.2. Benzenlerin fiziko-kimyasal özellikleri.....	38
Tablo 2.5.3. Pestisitlerin fiziko-kimyasal özellikleri.....	39
Tablo 2.5.4. Çalışılan bileşikler için verilen sınır değerler ($\mu\text{g/L}$).....	40
Tablo 2.5.5. Hedef bileşiklere maruz kalma ve kanser/Fareler üzerinde yapılan çalışmalar.....	41
Tablo 2.8.1. 2000 yılı Türkiye linyit rezervi ve kimyasal özellikleri	45
Tablo 2.8.2. Organik bileşikler için Freundlich Parametreleri.....	58
Tablo 2. 8. 3. Farklı aktivasyon metotları kullanılarak aktifleştirilen materyallerin BET(m^2/g) yüzey alanı değerleri.....	61
Tablo-4.1. Linyitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	81
Tablo 4.2. Aktifleştirilmiş Linyitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	82
Tablo 4.3. Linyit kömürlerinin BET yüzey alanı sonuçları, m^2/g	83
Tablo 4.4. Aktifleştirilmiş Linyit Kömürlerinin BET değerleri.....	84
Tablo 4.5. Ermenek numunesi için farklı sıcaklıklarda BET değerleri.....	86
Tablo 4.6. Ürün miktarına aktivatör dozajının etkisi.....	87
Tablo 4.7.1. Aktivasyon ve Karbonizasyon Süresinin Ürün Aktivasyonu ve Organik Bileşikleri % Giderim Verimi Üzerine Etkisi.....	92
Tablo 4.8.1. Aktifleştirilen Linyitlerin Zeta potansiyeli ve sıfır yük noktası değerleri.....	94
Tablo 4.9.1 IR spektrumlarından elde edilen piklerin ait oldukları fonksiyonel gruplar ve muhtemel bileşikler.....	99
Tablo 4.11.1. Kalibrasyon verileri ve hedef bileşiklerin dedeksiyon limitleri (LOD) ve (LOQ).....	105

Tablo 4.12.1. Kalibrasyon verileri ve hedef bileşiklerin dedeksiyon limitleri (LOD) ve (LOQ).....	108
Tablo 4.13.1. Pestisitlerin Kalibrasyon verileri ve hedef bileşiklerin dedeksiyon limitleri (LOD) ve (LOQ).....	109
Tablo 4.14.1. THM’ler için kuyu suyu numunesinden geri kazanım yüzdeleri	110
Tablo 4.14.2. THM’ler için safsu numunesinden geri kazanım yüzdeleri.....	111
Tablo 4.14.3. THM’ler için çeşmesuyu numunesinden geri kazanım yüzdeleri ...	111
Tablo 4.14. 4. THM’ler için Baraj suyu numunesinden geri kazanım yüzdeleri.....	111
Tablo 4.14.5. Benzenler için çeşmesuyu numunesinden geri kazanım yüzdeleri ...	112
Tablo 4.14.6. Benzenler için kuyu suyu numunesinden geri kazanım yüzdeleri....	112
Tablo 4.14.7. Benzenler için Baraj suyu numunesinden geri kazanım yüzdeleri...	112
Tablo 4.14.8. Pestisitler için safsu numunesinden geri kazanım yüzdeleri.....	113
Tablo 4.14.9. Pestisitler için kuyu suyu numunesinden geri kazanım yüzdeleri....	113
Tablo 4.14.10. Pestisitler için çeşmesuyu numunesinden geri kazanım yüzdeleri .	113
Tablo 4.14.11. THM’ler için farklı matrikslerdeki geri kazanım verimlerinin kıyaslanması.....	114
Tablo 4.14.12. Benzenler için farklı matrikslerdeki geri kazanım verimlerinin kıyaslanması.....	114
Tablo 4.14.13. Pestisitler için farklı matrikslerdeki geri kazanım verimlerinin kıyaslanması.....	114
Tablo 4.16.1. Aktifleştirilen linyitler ile organik bileşiklerin giderimi için kesikli sistemde bulunan adsorban dozları.....	118
Tablo 4.17.1. Aktifleştirilen Linyitler için kesikli sistemde elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g) ve dengeye ulaşma süreleri (dakika).....	120
Tablo 4.18.1. Aktifleştirilen Linyitlerin organikleri adsorpsiyonunda tespit edilen optimum pH değerleri.....	124
Tablo 4.20.1. Aktifleştirilmiş Linyitler kullanılarak kesikli sistemde Trihalometanlar, Benzenler ve Aldrinin adsorpsiyonunda 293 K’de elde edilen kinetik sonuçları....	137

Tablo 4.21.1.Aktifleştirilmiş Linyitler kullanılarak kesikli sistemde Trihalometanlar, Benzenler ve Aldrinin adsorpsiyonunda 293 K’de elde edilen izotermeler.....146

Tablo 4.22.1.Dolgulu kolonlarda aktifleştirilmiş linyit kömürü kullanılarak organik bileşiklerin adsorpsiyonunda Thomas denkleminde elde edilen kinetik veriler....148

Tablo 4.23.1.Isıl desorpsiyonun aktifleştirilmiş linyitin rejenerasyonunda kullanılmasıyla elde edilen rejenerasyon verimleri ve rejenere edilmiş aktif karbonun organikleri giderme verimleri.....149

Tablo 4.27.1.Farklı arıtım teknikleri ile çeşitli kireticilerin giderimi için hesaplanmış adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g^{-1}) ve birim maliyet ile giderilecek kirletici miktarları ($\text{mg}\$^{-1}$).....155

SİMGELER DİZİNİ

EAK:Ermenek bölgesi linyitinden elde edilen Aktif karbon

IAK:İlgın bölgesi linyitinden elde edilen Aktif karbon

BAK:Beyşehir bölgesi linyitinden elde edilen Aktif karbon

BDKM:Bromodiklorometan

DBKM: Dibromoklorometan

Ald.: Aldrin

1,4 DKB: 1,4 Diklorobenzen

1,2,3 TKB: 1,2,3 Triklorobenzen

k_1 :Lagergren yalancı 1. dereceden adsorpsiyon hız sabiti (min^{-1})

k_2 :Ho Yalancı 2. dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg min)

pH :Potansiyel Hidrojen

SEM :Taramalı elektron mikroskopu

C_t : Her bir temas zamanında çözeltide kalan adsorbat değişimi (mg/L)

C_o : Başlangıçtaki adsorbat değişimi (mg/L)

k : sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman^{-1})

q_t : t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

t : zaman (dakika)

k_d : parçacık içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg/g dakika}^{0.5}$)

C_e : Hesaplanan, işlem sonrası çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

M : kullanılan adsorban kütlesi (g)

V : çözelti toplam hacmi (L)

q : Sistem dengede iken adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan bileşen miktarı

K_f :Sıcaklığa, adsorbente ve adsorblanan bileşene bağlı, adsorbsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorbsiyon sabiti

n :Adsorbsiyon şiddetini gösteren adsorbsiyon derecesidir.

K:Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan bileşen miktarı

b:Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabittir.

X'_m : adsorpsiyon kapasitesi (mg/g^{-1})

K' :adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ($\text{mol}^2\text{kJ}^{-2}$)

R: İdeal gaz sabiti ($\text{kJK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

T:Sıcaklık (K)

β : RT/b , (lg^{-1}) adsorpsiyon ısısı hakkında bilgi veren sabittir.

b :Temkin izotermi adsorpsiyon enerjisi(J mol^{-1})

A:Temkin izoterm sabiti

ε :Polonyi potansiyeli

X :kolondaki toplam kuru adsorban ağırlığı (g)'dır.

W_{top} : Kolondan geçen toplam miktar ,

UOB: Uçucu Organik Bileşikler

1. GİRİŞ

Su kaynakları evsel ve endüstriyel deşarjlarla kirletilirken içme suyunun temiz ve güvenilir olması istenmektedir. Günümüzde sanayileşmeye paralel olarak su ihtiyacı önemli ölçüde artmıştır. Su yoluyla bulaşan salgın hastalık tehlikesine karşı sular, klor ile veya ozon, kloraminler, klordioksit, potasyum permanganat gibi dezenfektanlar ile dezenfekte edilmektedir. Ayrıca dezenfektan olarak brom, iyot, gümüş, hidrojen peroksit ve UV ışığı da kullanılmaktadır. Uygulanan dezenfektan türü ve dozu, temas süresi gibi pek çok faktöre bağlı olarak dezenfeksiyon yan ürünü bileşikler meydana gelmekte ve konsantrasyonları bu parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Örneğin sudaki trihalometan konsantrasyonu toplam organik karbon (TOK) konsantrasyonunun artması ile artmaktadır. Hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalar, dezenfeksiyon yan ürünü olarak bilinen bu bileşiklerin kanser ve diğer toksik etkilere neden olduklarını göstermiştir. İçme sularında bu bileşiklerin konsantrasyonunun yükselmesi halk sağlığını tehlikeye sokmaktadır. İçme suyunda organik bileşikler için EPA tarafından ve Dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından belirlenen hedef konsantrasyon seviyeleri mevcuttur. İçme sularının salgın hastalıklara karşı dezenfekte edilmesi vazgeçilmez bir uygulamadır. Klor kullanımında maliyet ve bakiye bırakması yönüyle yaygın olarak kullanılan bir dezenfektandır. Bu nedenle klorlu organik bileşiklerin oluşumu kaçınılmazdır. Oluşan bu organik bileşiklerin arıtımında oldukça önemlidir. Organik bileşiklerin arıtımında en yaygın olarak kullanılan metot aktif karbonun kullanıldığı adsorpsiyondur. Aktif karbon, büyük kristal formu ve geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Karbonun kimyasal aktivasyonu sonucu aktif karbonlar elde edilirler. Bu karbonlar, günümüzde atık suların temizlenmesi işlemlerinde en çok kullanılan adsorbanlardır. Gaz aktivasyonu ile yapılan granüle ürünler ve peletler daha ziyade gazların saflaştırılmasında kullanılırlar. Ancak granüle haldeki aktif karbonların da atık su sistemlerinde iyi sonuçlar verdiği belirtilmektedir. Aktif karbon üretimi için kullanılan aktifleştirme yöntemleri kimyasal aktivasyon ve gaz aktivasyonu olmak üzere ikiye ayrılır. Kimyasal aktivasyon tekniği genellikle turba ve odun temel kaynaklı ham materyallerin aktivasyonu için kullanılır. Ham materyal çinko klorür, fosforik asit veya potasyum hidroksit ile doyurulur. Daha sonra karbonu aktive

etmek için 500-800 °C sıcaklığa kadar ısıtılır. Aktive edilen karbon yıkanır, kurutulur ve öğütülerek toz haline getirilir. Kimyasal aktivasyon sonucu oluşturulan aktif karbonlar, genellikle büyük moleküllerin adsorpsiyonu için kullanılırlar.

Gaz aktivasyonu ise genellikle kömür ve meyve kabuklarının aktivasyonunda kullanılır. Ham materyal öncelikle karbonizasyon olarak adlandırılan ısıl bir işleme tabi tutulur. Bu işlem gözenekleri küçük olan karbonlu bir ürün oluşmasına yardımcı olur. Daha sonra bir inert gaz atmosferinde ve 800-1100°C sıcaklık aralığında aktivasyon işlemi gerçekleştirilir. Böylece, başlangıçta karbonizasyon ile oluşturulan ara materyal, aşağıda verilen su-gaz reaksiyonu ile gaz fazına dönüştürülerek mevcut gözenekler genişletilir ve sayıları artırılır.

Bu şekilde çeşitli yöntemler kullanılarak elde edilen aktif karbonlar organik bileşikler dahil olmak üzere pek çok kirleticinin arıtımında başarı ile kullanılır. Su içerisindeki seyreltik organik maddelerin gideriminde standart uygulama toz aktif karbonun bir kesikli (batch) reaktör içindeki suya eklenip karıştırıldıktan sonra önce çöktürülüp sonra filtre edilerek ayrılmasıdır. Bazı durumlarda suya koagülant eklenerek çökelme verimini artırmak gerekir. Uçucu organik bileşiklerin en önemli kaynağı ham petrolün destilasyonu ile elde edilen doymuş ve doymamış hidrokarbonlar ve onların türevleridir. Uçucu organik bileşiklerin genel özellikleri teknik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmalarına izin verir. Genellikle endüstride solvent olarak kullanılırlar. Ayrıca boyalar, yapıştırıcılar, deodorantlar, soğutucular, yakıtlar dahil çeşitli ürünlerde de kullanılırlar. Yer altı sularına uçucu organik bileşiklerin karışması genelde yakıt veya solvent depo tanklarından sızıntılarla, katı atık deponi alanlarından sızıntılarla, tarım faaliyetleri ve atık su deşarjları ile olmaktadır. Uçucu halojenli hidrokarbonlar özellikle içme suyu kaynağı olarak yüzey sularının kullanıldığı içme suyu arıtma tesislerinin son klorlama ünitelerinde oluşmaktadır. Atık suda bulunan organik bileşiklerin tür ve konsantrasyonları zamana ve atık su karakteristiklerine göre değişir. Kentsel atık sulardaki uçucu organik bileşiklerin büyük kısmı endüstriyel ve ticari kaynaklardan gelir. Uçucu organik bileşiklerin suda, havada ve yiyeceklerde belirlenmeleri için headspace analizleri ve farklı dedektörlerin kullanıldığı gaz kromatografi metodu önerilir.

Çalışmanın en önemli amacı; Konya ve çevresinde yaygın bir biçimde rastlanan doğal adsorban olan linyitlerden elde edilen aktif karbonunun organik bileşikleri

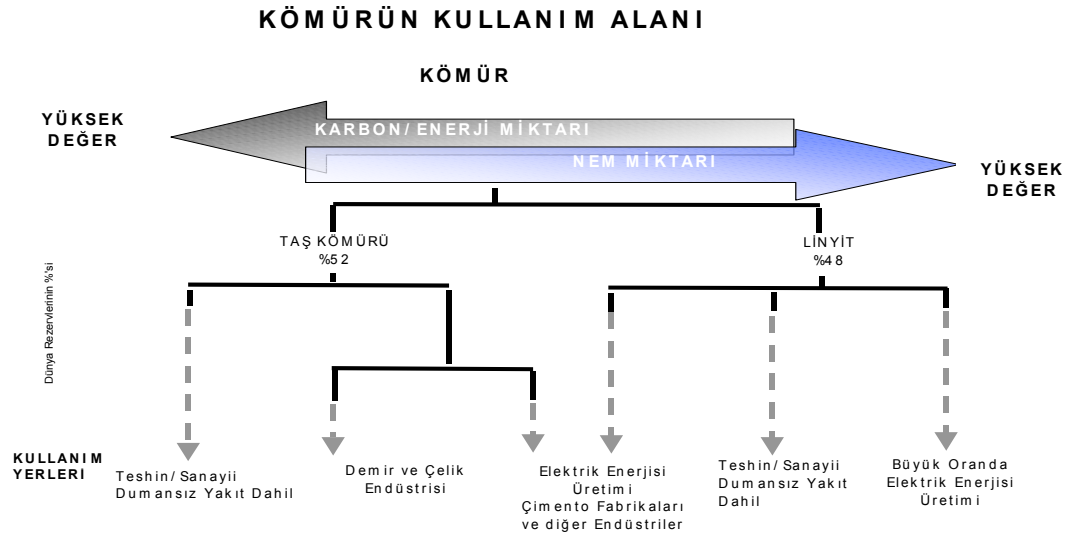
adsorplama özelliklerini incelemektir. Bu çalışmanın, eser miktarlarda alınması halinde bile kanserojen etkiye sahip olan organik bileşikler ile kirlenmiş içme ve kullanma sularının uygun bir biçimde arıtılmasında ve arıtma tesislerinin işletilmesinde yardımcı olacağı düşünülmektedir. Ayrıca çalışma bölge linyitlerinin arıtım gibi alternatif bir alanda değerlendirilmesinin sağlanması açısından da oldukça önemlidir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Kömür Oluşumu ve Özellikleri

2.1.1. Kömürün tanımı ve sınıflandırılması

Kömür, uygun ortamlarda bataklıklarda bitki kalıntılarının silt ve sedimanlarla birlikte derinlere gömülmesi sonucu sıcaklık, basınç gibi etkilerle değişiminden oluşur. Kömürleşmede temel olan iki evreden bahsedilebilir bunlar biyokimyasal evre ve başkalaşma evresidir. Biyokimyasal evre turbalaşma olarak da adlandırılır. Turbadan kömür oluşumunda tektonik olaylar, üst katmanların basıncı ve dağ oluşumları rol oynar. Organik olgunluklarına göre kömürler Linyit, Altbitümlü kömür, Bitümlü kömür ve Antrasit tiplerine ayrılırlar. İlk olarak turba oluşur daha sonrada Linyit meydana gelir. Milyonlarca yıl sonra sıcaklık basıncın etkisiyle Linyitin kömürleşme derecesi yükselir ve alt Bitümlü kömürler oluşur. Zamanla bu süreçler devam ederek Bitümlü kömür ve daha sonrada Antrasit oluşur. Kömürün uğradığı metamorfizma veya kömürleşme, kömürü turbadan antrasite doğru olgunlaştırır. Kömürleşmenin kömürün kimyasal ve fiziksel özelliklerine önemli etkisi olduğundan buna kömürleşme derecesi (rank) denir. Linyit ve yarı bitümlü kömürler yumuşak ve gevrek olup esmer görünümlüdürler. Bunlar yüksek rutubetli düşük karbon ve enerji içeriklidirler. Bitümlü kömürler ve Antrasit ise sert ve sağlam yapılı olup siyah camsı parlaklığa sahiptir. Kömürleşme derecesinin artması karbon ve enerji içeriğinde artışı ve kömürün rutubetinin azalmasını gösterir. Kömür çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanıldığı alanlar Şekil 2.1 de verilmiştir (Çallı, 2008).



Şekil 2.1. Kömürün Organik Olgunluk Türleri

2.1.2. Kömürün Özellikleri

2.1.2.1. Kömürün Fiziksel Özellikleri

Gözeneklilik (Porozite)

Kömürler, tamamen masif bir yapıya sahip olmayıp, boyutları birkaç mikron ile birkaç milimetre arasında değişen boşluklar içerirler. Bu mikroskopik boşluklar, kılcal kanallar halinde olabildikleri gibi küresel veya gayet düzensiz şekillerde de olabilir. Kömürün gözenekliliğinin fazla olması halinde atmosferik oksijenle temas yüzeyi artacağından depolandığında oksitlenmelere yol açar. Bu sebeple gözenekliliğin tetkik ve tayini ekonomik ve emniyet bakımından önemlidir.

Gaz Emme (Absorpsiyon)

Oda sıcaklığında bir kömür; su, alkol, benzen, hexan gibi sıvıların buharlarını emer. Emme olayı, kömürün gözenekliliği, uçucu madde ve karbon miktarıyla deney sırasındaki basınç ve buharın cinsiyle yakından ilgilidir. Kömürleşme derecesi arttıkça emilen gaz miktarı artmaktadır.

Özgül Ağırlık

Bir kömürün özgül ağırlığı kömürleşme derecesinin (karbon ve uçucu madde miktarı, nemliliğinin ve kül miktarının) bir fonksiyonudur. Genellikle karbon miktarı %60'dan %96'ya kadar artarken, özgül ağırlıkta 1.2'den 1.7 g/cm³'e kadar yükselir. Linyitlerin özgül ağırlığı 1-1.3g/cm³ arasındadır. Turbaların özgül ağırlığı genel olarak 1.0 g/cm³ kabul edilir. Bitümlü kömürlerin 1.15-1.5 g/cm³, antrasitin özgül ağırlığı ise 1.4-1.7 g/cm³'tür. Kül miktarı arttıkça özgül ağırlıkta artar. Dolayısıyla bir kömür havzasının ekonomik potansiyelinin tespit edilmesinde kömürlerin külsüz olarak özgül ağırlıklarının bilinmesi gerekebilir.

Mikro Sertlik

Mikro sertlik, kömürlerin kömürleşme derecelerini belirlemek için temel kabul edilen faktörlerden biridir. Kömürlerin sertliği, Mohs ölçeğinden ziyade belirli yük altında bir iz bırakıcının kömür üzerinde meydana getirdiği izin alanının ölçülmesi ile hesaplanmaktadır.

Yansıtma (Refleksiyon)

Kömürlerin ışığı yansıtma özellikleri doğrudan doğruya kömürleşme derecesine bağlıdır. Yansıtma indeksi, kömürleşme derecesiyle doğrudan orantılıdır. Son zamanlarda yansıtma değeri, kömürleşme derecesini belirlemek için en çok kullanılan parametredir.

Yansıtma değerleri; kömür havzalarında jeolojik problemlerin çözümünde, kömür damarlarının korelasyonunda ve bu damarların teknolojik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca, sedimanter kayalar içinde bulunan organik kökenli maddelerin (özellikle hüminit/vitrinit) yansıtma miktarları, bölgede petrol olup olmadığı hakkında önemli bilgiler verebilmektedir.

2.1.2.2. Kömürün Kimyasal Özellikleri

Kömürün sınıflandırılmasında esas olan kömürün kimyasal özellikleridir. Bunlar; sabit karbon miktarı, kalori değeri, nem, uçucu madde, hidrojen ve oksijen miktarlarıdır. Bu özellikler kömürün kalitesini ortaya koyan başlıca özelliklerdir. Tablo 2.1.de çeşitli kömür türlerinin kimyasal bileşimleri verilmektedir.

Oksidasyon

Kömürler, havanın oksijeni etkisinde oldukça yavaş gelişen bir oksitlenmeye uğrarlar. Gözenekliliği fazla olan ve büyük oranlarda kükürt ihtiva eden kömürler kolayca oksitlenirler. Kömürleşme derecesi arttıkça kömürlerin oksitlenmeye karşı dirençleri de artar.

Çözücülerde Erime

Kömürler, bazı organik çözücülerde eriyerek değişik kimyasal özellikler gösteren bileşiklere ayrılırlar. Bu özelliklerinden kömürleri meydana getiren maddelerin incelenmesinde çok yararlanılmaktadır. Çözücü olarak en çok piridin kullanılmaktadır. Ekstraksiyon sonunda katı parafinler ($C_{21}H_{44}$... $C_{27}H_{56}$ gibi), doymuş hidrokarbonlar (C_nH_{2n+2}) elde edilmektedir.

Hidrojenasyon

Hidrojenasyon olayının mekanizmasını araştıran yazarlar, bunun kömürün termik olarak reaktif parçalara ayrılmasından ibaret olduğunu, bu ayırma işleminde de

halojen oksitler gibi katalizörlerin işlemi kolaylaştırdığını öne sürmektedirler. Hidrojenasyon yolu ile kömürün sıvılaştırılabilmesi petrol sıkıntısı çekilen zamanlarda akaryakıt için iyi bir alternatif olarak ortaya konulabilecek bir niteliktedir.

Koklaşma

Kömürleşmesi belirli bir düzeye erişmiş olan kömürler ısıtılınca önce yumuşarlar sonra şişerek gaz çıkartırlar ve daha sonra tekrar sertleşirler. Sertleşme sonucunda oluşan çok gözenekli, oldukça hafif ve gri renkli kütleye *kok* kömürü; kömürün kok haline geçmesi olayına da *koklaşma* denilmektedir. Her kömür cinsi koklaşmaya elverişli değildir. Genellikle taşkömürleri seviyesinde olgunlaşmış ve ampirik olarak H/O oranı 0.59'a eşit veya bu değerden büyük kömürler ısı tesiriyle şişer ve koklaşırlar (Nakoman, 1971).

Tablo 2.1. Çeşitli kömür türlerinin kimyasal bileşimleri (Aslan,2004)

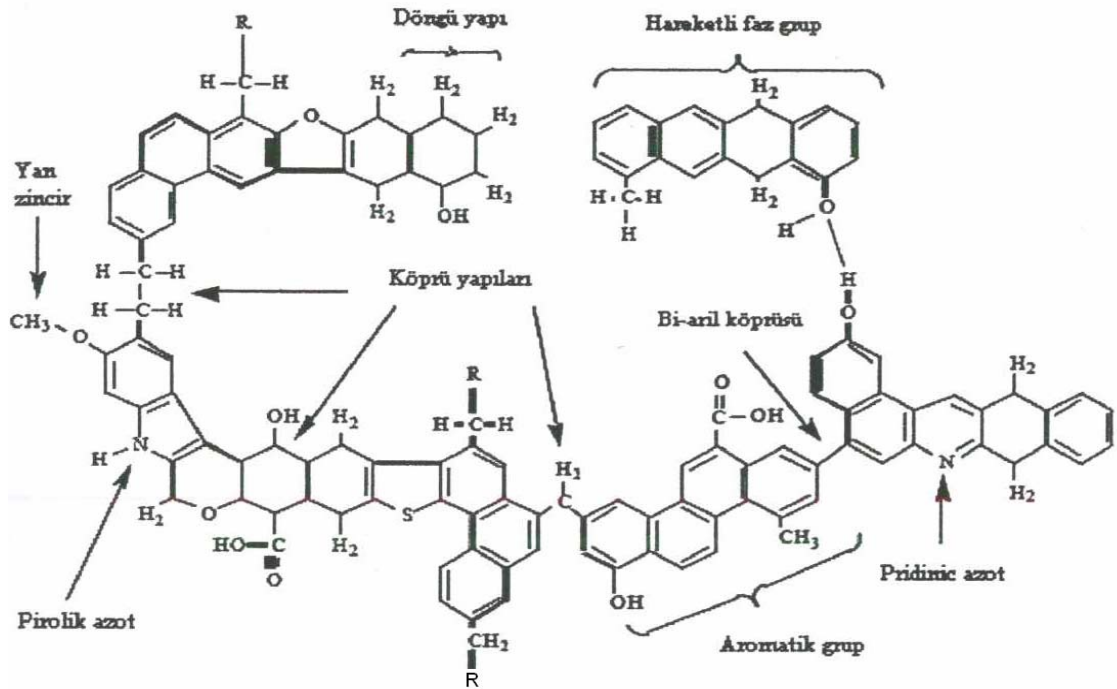
	Ham durumdaki rutubet, %	% Karbon	% Hidrojen	% Oksijen	% Uçucu Madde
Odun	20	50	6,0	42,5	75
Turba	90	60	5,5	32,3	65
Kahverengi kömür	60-40	60-70	5,0	>25	>50
Linyit	40-20	65-75	5,0	16-25	40-50
Alt bitümlü	20-10	75-80	4,5-5,5	12-21	45
Bitümlü	10	75-90	4,5-5,5	5-20	18-40
Yarı Bitümlü	<5	90-92	4,0-4,5	4-5	5-20
Antrasit	<5	92-94	3,0-4,0	3-4	1-5

*Kuru ve külsüz bazına göre, 900°C'de

2.1.2.3. Kömürün Kimyasal Bileşimi

Kömür oduna nispetle daha apolar ve aromatik bir yapıya sahiptir. Bu yapısından dolayı piridin gibi aromatik bir bileşikte, oduna kıyasla daha çok çözünmektedir. Kömürde organik ve anorganik kısımlar mevcuttur. Organik kısım kömürün yanabilen kısmını anorganik kısım ise kömürün külünü teşkil eder (Demirbaş, 1984).

Kömürün yapısında organik olarak bağlı oksijen, azot, kükürt gibi hetero atomların bulunduğu moleküller vardır. Oksijen kömürün oluşum devresine göre; hidroksil, karbonil, karboksil oksijeni olarak veya oluşumu daha ileri kömürlerde heterosiklik karbon-oksijen halkaları veya eter köprüleri şeklinde bulunur. Kömürlerde azot da bulunur. Oysa ne selülöz nede lignin azot içermez. Azot bitkisel proteinlerde çok az bulunur. Buna karşılık kömürdeki azot miktarı çoğu bitkilere göre daha fazladır. Direkt olarak bitkilerde bulunan proteinler içinde azot bulunmaktadır ve bakterilerin bunu alması ile bakterilerde kömür içinde kalacağından, büyük miktarda azot oluşumunu sağlamaktadır. Azot kömüre bitkinalkoloid, protein ve klorofil gibi bileşiklerden geçmiş olup daha ziyade heterosiklik büyük moleküllerde rastlanır. Linyitlerde azot miktarı çok değişik olup genellikle % 1-5 civarındadır (Van Krevelen, 1993). Kükürt ise bitki proteinlerinden geçmiştir. Kükürt miktarı %1'in üstünde olan kömürlerde kükürt'ün bir kısmı, anorganik pirit kükürdü halinde de bulunabilir. Linyitlerde kükürt miktarı %1-10 arasında değişebilir. Hidrojen, hem aromatik molekül hidrojeni hemde alisiklik ve alifatik olefin hidrojeni halinde bulunur. Kömürler benzen, naftalin, piridin ve kinolin gibi aromatik yapıların; alifatik, eterik, olefinik, tiyoeterik ve karbonil bağlarının köprü teşkil ettiği; hidroksil, metoksil, karboksil ve karbonil gibi fonksiyonel grupların bulunduğu çok kompleks polimerik yapılar olarak bilinmektedir. Kömürün kimyasal yapısını aydınlatmak için çeşitli çalışmalar yapılmıştır, bunlar oksidasyon, ekstraksiyon, piroliz, halojenasyon, hidroliz ürünlerinin incelenmesidir. Kömürün oksitlenmesi çok farklı oksitleyicilerde gerçekleştirilmiş elde edilen sonuçlarda kömür organik çözücülerde kolayca çözünen düşük molekül ağırlıklı yapılara dönüşmüştür (Arslan, 2004; Van Krevelen, 1993). Oksitleyiciler genellikle kömürü parçalayarak önce hümitik asitlere, sonrada suda kısmen çözünebilen subhumik asitlere oradan da CO, CO₂, ve küçük molekül ağırlıklı aromatik ve alifatik bileşiklere dönüştürürler. Araştırmacılar kömürün büyük moleküllu aromatik, alifatik, heterosiklik, yapıda karmaşık bir bileşimden oluştuğunu ileri sürmektedir (Kara, 1988).



Şekil 2.2. Bir kömür makromolekülü (Hambly, 1998; Aslan 2004)

2.1.3. Konya Bölgesi Linyitleri ve Özellikleri

Konya ve civarı linyit üretimi bakımından 661 milyon ton rezerv ile büyük bir potansiyeldir. Beyşehir gölü ve civarında 440 milyon ton 1100 kalorilik rezerv mevcuttur. Ermenek'ten 40000, Ilgın'dan 356000 ton/yıl'lık üretimler yapılmaktadır. Yapılan çeşitli araştırmalara göre bölge linyitlerinde ısı değeri 1100-3000 kalori arasında değişir. Kükürt miktarı %1.5-1 arasında olan bölgede kül miktarı %10-30 arasında, nem miktarı ise %43-50 arasında değişmektedir. Ermenek linyitlerinin ısı değerinin 5000 kalorilere çıkabildiği bilinmektedir.

Konya bölgesi linyitlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri TUBITAK-Ankara Test ve Analiz laboratuvarında yapılan (Perkin Elmer Elemental Analyzer Model 240) elemental analiz ile tespit edilmiştir. Bu değerler Tablo 3.2'de verilmiştir (Arslan, 2004).

Tablo 2.2. Konya Bölgesi Linyitlerinin Özellikleri (Aslan, 2004)

Özellikler	İlgın	Beyşehir	Ermenek
Nem (%)	20,00	28,50	11,31
Kül (%)	11,00	25,00	23,00
Uçucu Madde (%)	26,00	17,00	23,00
Isı Değeri (kcal/kg)	2,18	1,11	3,33
C (%)	62,50	60,50	65,50
H (%)	5,75	5,60	5,50
N (%)	1,88	1,87	1,80
O (%)	28,80	31,40	26,50
S (%)	1,98	1,55	2,10
-OH (%)	8,20	10,30	6,80
-COOH (%)	4,80	5,10	3,70
O/C (Atomik) (%)	0,35	0,39	0,30
meg KOH /g (%)	1,48	1,53	1,23
IR spektrum (cm ⁻¹)	3388, 2362, 1615, 1507, 1419, 1269,1029	3405, 2921, 1595, 1429, 1037	3751, 3649, 3419,2363,2343, 1616,1558, 1507, 1457, 1030

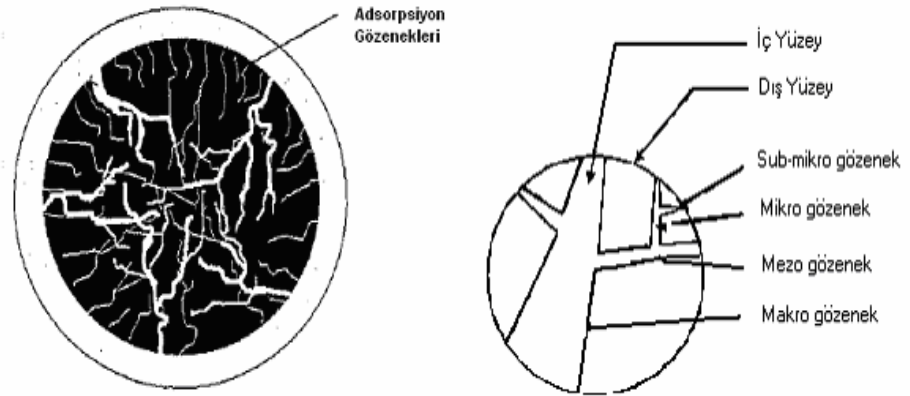
2.2. Aktif Karbon Oluşumu ve Özellikleri

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.

Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m²/g) ifade edilir. Yüzey alanı azot (N₂) gazı kullanılarak ölçülür. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının yaklaşık 1000 m²/g olması istenmektedir. 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.

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre dörde ayırmıştır: Makro gözenekler(r > 25

nm), Mezo gözenekler ($1 < r < 25$ nm), Mikro gözenekler ($0,4 < r < 1$ nm), Submikro gözenekler ($r < 0,4$ nm) olarak sınıflandırılabilirler. Şekil 1’de şematik olarak bir aktif karbon modeli verilmiştir.

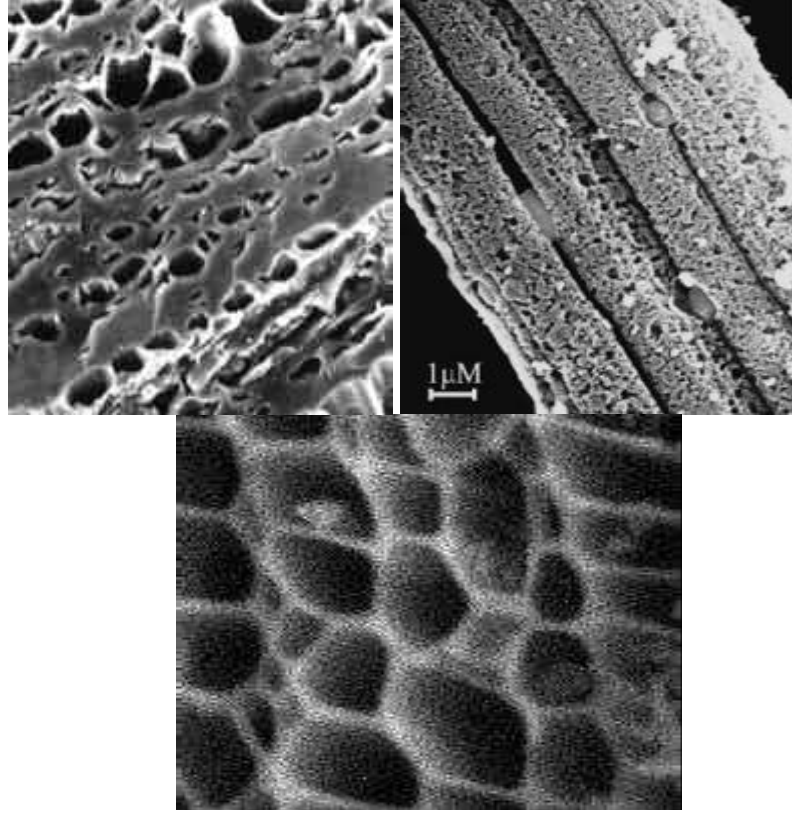


Şekil 2.3. Şematik olarak aktif karbon modeli

Aktif karbonlar değişik özelliklere sahip şekillerde üretilebilirler. Bunlar;

1. Toz halindeki aktif karbonlar,
2. Granüle aktif karbonlar,
3. Pelet halindeki aktif karbonlardır.,

Gözenek büyüklüğünün belirlenmesi, karbonun özelliklerinin anlaşılmasında oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Gözenekler silindirik veya konik şekilli olabilir. Aktif karbonun gözenek yapısını gösteren ve Taramalı Elektron Mikroskobu ile çekilen fotoğraf Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4 Aktif karbonun gözenek yapısı

Aktifleştirmede hidrokarbonların uzaklaştırılması ile karbonun yüzeyi artırılmış olur. Aktif karbon üretiminde kullanılan ham maddeler gözenek dağılımı ve yüzey alanında büyük öneme sahiptir. Aktif karbonlardaki aktif gruplar oksijen içerikli fonksiyonel gruplar (karboksil, karbonil, lakton, pirin) kimyasal bağlanma oluştururlar. Farklı ham maddelerden farklı adsorban kalitesine sahip adsorbanlar üretilir. Fındık, hindistan cevizi kabuklarından üretilen aktif karbonlar büyük mikrogözenek hacimleri içerirler. İyi adsorblayıcıdır ancak ham madde miktarları kömür ve oduna nazaran oldukça sınırlayıcıdır.

2.2.1 Aktif karbon üretimi

Petrol koku, testere talaşı, linyit, taş kömürü, odun, odun kömürü, fındık kabukları ve meyve çekirdekleri gibi pek çok madde aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Fakat üretilen aktif karbonun özellikleri yalnız kullanılacak maddeye bağımlı olmayıp, aktifleştirme yönteminde bağımlıdır. Aktifleştirme konusunda çeşitli yöntemler vardır. En yaygın kullanılanı, karbonlu maddelerin hava, subuharı veya karbondioksit gibi yükseltgen bir gazla işleme sokulması ve hammaddenin,

çinkoklorür ve fosforik asit gibi kimyasal bir maddenin var olduğu ortamda karbonizasyona uğratılmasıdır.

Aktif karbon üretimi için, kullanılan aktifleştirme yöntemleri kimyasal aktivasyon ve gaz aktivasyonu olmak üzere ikiye ayrılır.

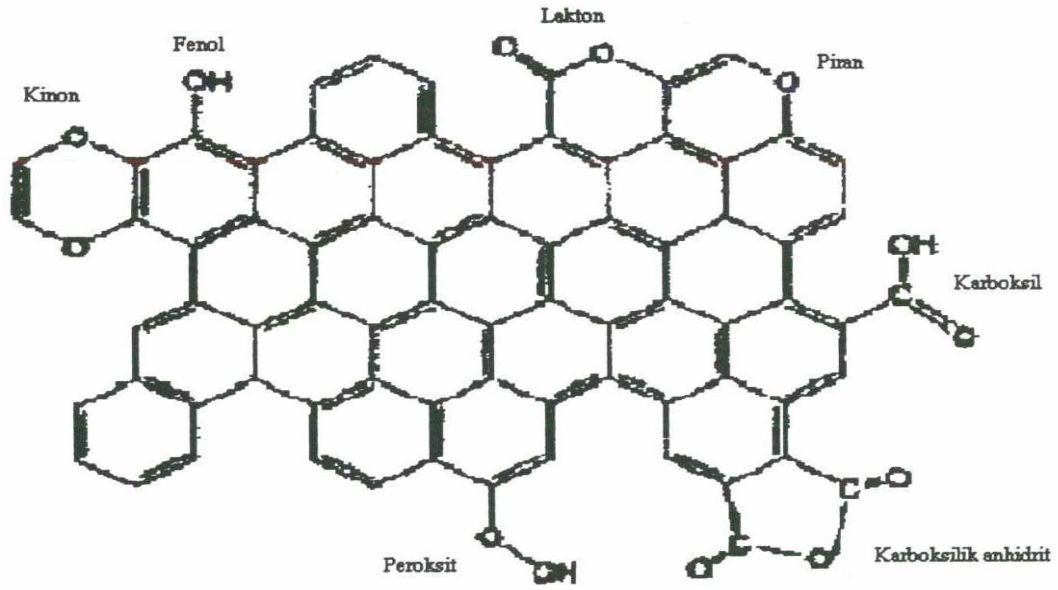
Kimyasal Aktivasyon

Bu teknik genellikle turba ve odun temel kaynaklı çiğ materyallerin aktivasyonu için kullanılır. Çiğ materyal çinko klorür, fosforik asit veya potasyum hidroksit ile doyurulur. Daha sonra karbonu aktive etmek için 500-800 °C sıcaklığa kadar ısıtılır. Aktive edilen karbon yıkanır, kurutulur ve öğütülerek toz haline getirilir. Kimyasal aktivasyon sonucu oluşturulan aktif karbonlar, genellikle büyük moleküllerin adsorpsiyonu için kullanılırlar ve oldukça geniş gözenek yapısı sergilerler.

Gaz Aktivasyonu

Bu aktivasyon tekniği genellikle kömür ve meyve kabuklarının aktivasyonunda kullanılır. Çiğ materyal öncelikle karbonizasyon olarak adlandırılan ısıtıl bir işleme tabi tutulur. Bu işlem gözenekleri küçük olan karbonlu bir ürün oluşmasına yardımcı olur. Daha sonra bir inert gaz atmosferinde ve 800-1100°C sıcaklık aralığında aktivasyon işlemi gerçekleştirilir. Böylece, başlangıçta karbonizasyon ile oluşturulan ara materyal, aşağıda verilen su-gaz reaksiyonu ile gaz fazına dönüştürülerek mevcut gözenekler genişletilir ve sayıları artırılır.

Gazlarda oksidasyon uygulayan aktiveleştirme yöntemi, uçucu maddelerin çoğunluğunu uzaklaştırmaya yeterli olan, fakat oluşan gazları parçalamak için yeterli olmayan bir sıcaklıkta, karbonizasyon reaksiyonu veren karbonlu maddeler kullanılır. Karbonize olan madde, 800-900°C de fırında yükseltgen gazların etkisine bırakılır. Koşullar, adsorplanmış hidrokarbonların tümünün uzaklaştırılmasına izin verecek yönde kontrol edilir ve böylelikle, bir kısım karbonun yüzey alanı büyür. Kimyasal madde kullanılması karbonizasyon prosesinin, karbon yüzeyinde hidrokarbonların birikmesini önleyecek koşullar altında ilerlemesini sağlar. Karbonizasyon tamamlandığında arta kalan kimyasal emdirme maddesi su ile ekstrakte edilerek uzaklaştırılır.



Şekil 2.5 Aktif kömür heterosiklik monomer çekirdeklerden oluşmuş fonksiyonel oksijen grupları içerir (Arslan, 2004).

2.2.2 Aktif karbonun uygulama alanları

Aktif karbon gaz ve buharların adsorpsiyonu (askeri ve endüstriyel amaçlı gaz maskelerinde, doğalgazdan benzinin kazanılmasında, Rayon, lastik ürünleri suni deri ve plastikler gibi maddelerin üretilmesi, kuru temizleme, metallerin yağlardan temizlenmesi, çözücü ekstraksiyonu, fermantasyon gibi prosesler esnasında oluşan çözücü buharlarının geri kazanılması, havalandırma esnasında havadaki kokunun giderilmesi, hoş olmayan kokuların ortamdan giderilmesi vb.), sıvılardan renk giderme ve saflaştırma (şeker kamışı, şeker pancarı, glukoz ve diğer şurupların rafinasyonu, su arıtımında renk, koku tat giderimi, çözeltilerden metallerin altın, gümüş vb.giderilmesi), ilaç sanayinde (gazlar, toksinler, ve zehirlerin adsorpsiyonu, ülser ve yaralardan oluşan kokular için adsorplayıcı madde olarak kullanılır. Karbonun kimyasal aktivasyonu sonucu, toz haldeki aktif karbonlar elde edilirler. Bu karbonlar, günümüzde atık suların temizlenmesi işlemlerinde en çok kullanılan aktif karbonlardır. Gaz aktivasyonu ile yapılan granüle ürünler ve peletler daha ziyade gazların saflaştırılmasında kullanılırlar. Ancak granüle haldeki aktif karbonların da atık su işleme sistemlerinde oldukça iyi sonuçlar verdiği belirtilmektedir.

2.3 Adsorpsiyon

2.3.1 Adsorban olarak kullanılan maddeler

Çözeltide çözülmüş ürünlerin ayrılması için en etkili yöntemlerden birisi de adsorpsiyondur. Adsorpsiyon, çözülmüş halde bulunan maddelerin uygun bir ara yüzeyde toplanması temeline dayanmaktadır. Genellikle ara yüzey bir katı olmaktadır. Adsorpsiyon bir akışkan içindeki moleküllerin bir katı ya da sıvı yüzeyi üzerinde, kendiliğinden toplanması olayı olarak da tarif edilebilir. Bir katı-sıvı veya katı-gaz ara yüzeyindeki konsantrasyon değişimine adsorpsiyon denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan cisme adsorplanmış madde, adsorplayan maddeye de adsorban ya da adsorplayıcı madde adı verilir. Sıvıların, yüzeydeki mikroskopik çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kılcal adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon, taneciklerin tüm yüzeylerinde ve kenar çizgileri üzerinde gerçekleşmesi halinde yüzey doymuştur denilir. Gazlar için aynı durum yüksek basınç ve düşük sıcaklık hallerinde görülür. Belirli bir adsorpsiyondan sonra, adsorplanan madde etrafındaki ortamla bir dengeye ulaşmaktadır (Kara, 1999). Adsorpsiyon olayı, maddenin ara yüzeyinde bulunan moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından ve Van der Waals kuvvetlerinden ileri gelir. Adsorpsiyon ile absorpsiyon olayını karıştırmamak gerekir. Absorpsiyon olayında, sorplanan madde absorplayıcı maddenin içine doğru yayılır (örneğin suyun bir sünger tarafından, su buharının kalsiyum klorür tarafından sogurulması absorpsiyon olayıdır). Absorpsiyonda madde cismin içine doğru yayılır, adsorpsiyonda ise ara yüzeyde bir birikme oluşmaktadır. Herhangi bir katı örgüsü içindeki atom veya moleküller fiziksel ya da kimyasal etkileşimlerden dolayı kuvvetli iyonik bağlarla veya zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetlerin etkisi altında bir arada bulunmaktadır (Kara, 1999). Bir adsorpsiyon işlemini etkileyen faktörler şunlardır:

1. Adsorbentin fiziksel ve kimyasal özellikleri; yüzey alanı, gözenek boyutu, kimyasal bileşimi. vb.
2. Adsorplanan bileşenin fiziksel ve kimyasal özellikleri; moleküler boyut moleküler polarite, kimyasal bileşimi vb.

3. Akışkan derişimi
4. Akışkanın özellikleri: pH, sıcaklık
5. Sistemin alıkonma süresi.

Bütün katıların adsorplayabilme özelliğinin yanı sıra verilen kütleye göre büyük yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle bazı adsorplayıcı maddeler: silika jel aktif kömür, moleküler elekler (zeolit), alüminyum temelli bileşenler ve dogal kil mineralleri (sepiyolit) özellikle daha etkilidir. Bu maddeler çok gözenekli bir yapıya ve büyük yüzey alanına sahiptirler. Adsorpsiyon kapasitesi çeşitli aktifleştirme işlemleriyle arttırılabilir. Isıl işlem, asitle muamele, damıtma ve kurutma gibi işlemler kullanılmaktadır.

Adsorbent için verilen aşağıdaki özellikler adsorpsiyon hızını etkiler.

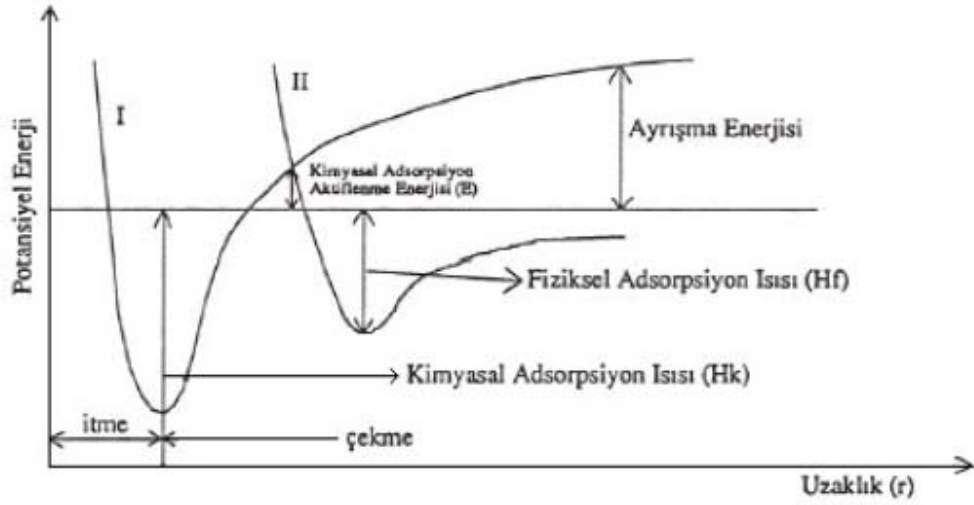
1. Büyük yüzey alanı adsorpsiyon kapasitesini artırır.
2. Büyük gözenek boyutu, büyük moleküller için adsorpsiyon kapasitesini artırır.
3. Çözünen maddenin çözünürlüğü azaldıkça adsorpsiyon kapasitesinde artış olur. Bu nedenle hidrokarbonlar için moleköl ağırlığı arttıkça adsorpsiyon hızı da artar.
4. Sıcaklık değışimleri adsorpsiyon kapasitesini etkiler.

Adsorpsiyon yöntemleriyle ayırma, maddelerin bu özelliklerinden faydalanarak gazların gazlardan, sıvıların sıvılardan ve çözünenlerin çözeltilerden ayrılmasını kapsar.

2.3.2 Adsorpsiyon türleri

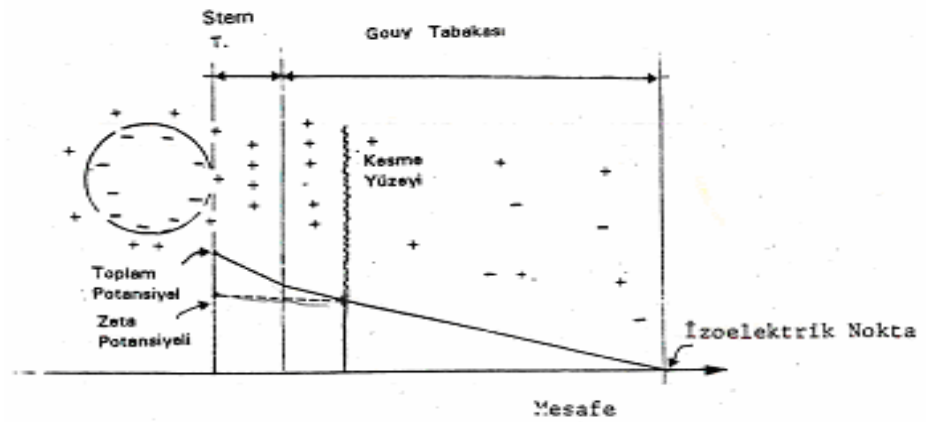
Van der Walls ve Coulomb kuvvetleri ile gerçekleşen adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyonun dengesi iki yönlü olup (tersinir), süreç çok çabuktur. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaşma ısısı düzeyindedir ve adsorplanmış mol başına 10 kilokaloriden daha azdır. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon genellikle azalmaktadır. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla moleköl kalınlığında da olabilir. Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon esnasında ortamda olusan kuvvetler açısından, elektrostatik

ve disperse adsorpsiyon olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Elektrostatik adsorpsiyonda etkileşimin karşılıklı olarak dipol veya elektriksel yüklü taneciklerin yaklaşmasıyla meydana geldiği kabul edilmektedir. Adsorpsiyondaki etkileşim nötr haldeki moleküllerin birbirlerine yaklaşmasıyla oluşan tip ise, disperse adsorpsiyon olarak nitelendirilmektedir. Elektrostatik adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler adsorban yüzeyinde kümelerin veya adacıkların oluşumunu meydana getirmektedir. Kümeleşme şiddeti adsorplanan maddenin molekül yapısına ve adsorban yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlı olup, tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşturabilmektedir (Kara,1999). Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan molekülle yüzey arasında elektron transferi olmaktadır. Yüzeyde tutulan parçacıklar adsorplayan yüzeydeki fonksiyonel gruplarla kimyasal etkileşime girmektedir. Adsorpsiyon sonucu ortaya çıkan ısı reaksiyon ısısı mertebesinde olup 50 kcal/mol düzeyindedir. Kimyasal adsorpsiyon yavaş ve tek tabakalı (monomoleküler) olmaktadır. Ayrıca, birçok hallerde, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış olan bazı merkezlerde kendini gösterebilmektedir (Berkem ve Baykut, 1980). Kimyasal adsorpsiyonda adsorban ile adsorplanan madde arasındaki bağlantının, tuz türü komplekslerden meydana geldiği belirlenmiştir (Sabah, 1998; Sarıkaya, 1984). Genellikle adsorpsiyon olayı sıcaklığa bağlı olarak değişebilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda olandan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan Van der Waals adsorpsiyonudur. Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından, Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak karşılıklı kimyasal etkileşimlerle meydana gelir (Berkem ve Baykut, 1980; Erkut ve Tüzün, 1984). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar arasındaki fark Sekil 2.3.1’de potansiyel enerji eğrileri ile gösterilmiştir.



Sekil 2.3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri (Yörükogulları, 1997; Dikmen, 2007)

Şekil 2.3.1’de adsorban yüzey ile adsorplanan molekül arasındaki uzaklık gösterilmektedir. Bu eğrilerden I eğrisi kimyasal adsorpsiyon, II eğrisi ise fiziksel adsorpsiyon eğrisini göstermektedir. I ve II eğrilerinin kesim noktası kimyasal adsorpsiyon için aktiflenme enerjisini belirler. Bu noktada molekül, bir tür adsorpsiyondan diğer adsorpsiyona enerjisinde bir değişime olmaksızın geçebilir. Aktivasyon enerjisi yüksek ise düşük sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon iyice azalır. Bu nedenden pratikte sadece fiziksel adsorpsiyon oluşacaktır.



Sekil 2.3.2 Negatif yüklü bir koloidin etrafındaki tabakalar (Eroğlu, 1995)

Şekil 2.3.2’de negatif yüklü bir daneciğin etrafındaki tabakalar görülmektedir. Kolloid tanecikler, bulundukları sıvı içerisinde daima bir elektrik yüküne sahip olduklarından, taneciğin yüküne zıt iyonlar, danecik çevresinde birikerek sabit bir tabaka bunun çevresinde zıt yüklü iyonlar ikinci bir tabaka meydana getirirler. İkinci tabaka danecik kenarından su içine doğru yayıldığından bu tabakaya “difüz tabaka” adı verilmektedir. Şekil 2.3.2’den de görüldüğü gibi daneciğin yükü fazla ise etrafına çok miktarda zıt işaretli iyon çeker. Böylece danecik zıt işaretli iyonlar ile kaplanmış olur. Bu ilk ve yoğun zıt iyonlar tabakasına sabit tabaka veya stern tabakası denilmektedir. Stern tabakasının dışında yine aynı işaretli iyonların teşkil ettiği bir tabaka daha bulunur. Bu tabakaya Gouy Chapman Tabakası veya “Dağınık Tabaka” denir. İşte bu iki tabakaya “çift tabaka” adı verilir. Çift tabakada esas itibarıyla koloidin yüküne zıt iyonlar bulunmakla birlikte, aynı işaretli iyonlarda bulunur. Ancak iyonları sayıları danecik yüzeyinden uzaklaştıkça azalır. Belli bir mesafede + ve – yüklü iyonların sayıları eşit olup, bu noktaya izoelektrik nokta denilmektedir. Bu noktada potansiyel sıfırdır. Buradan danecik yüzeyine gidildikçe anyon ve katyonlar arasındaki konsantrasyon farkı arttığından elektrostatik potansiyelde artar. Şekil 2.3.2’de gözlenen kesme yüzeyindeki potansiyele “Zeta potansiyeli” denilmektedir. Kesme yüzeyinde sıvı tabakası sanki daneciğe yapışmış gibi onunla birlikte hareket eder. Bununla birlikte kesme yüzeyinin dışındaki kısım danecik ile birlikte hareket etmez. Hidrofobik kolloidlerde kesme yüzeyi, sabit tabakanın dış yüzüne çok yakındır (Eroğlu, 1995).

2.3.3. Adsorpsiyon sistemlerinde uygulanan kinetik hesaplamalar ve reaksiyon modellerinin seçimi

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Bir çözeltideki adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması 4 temel basamakta gerçekleşmektedir (Chu ve Chen, 2002b ; Keskinan ve ark., 2003; Sawyer ve McCarty, 1978):

1. Film tabakası difüzyonu (Bulk solution transport); bu basamak adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

2. Sınır tabakası difüzyonu (film mass transfer/boundary layer diffusion); adsorbat çözelti içinden adsorbanın gözeneklerine (yüzey sınır tabakasına) doğru ilerler.

3. Parçacık içi difüzyon (intraparticle diffusion); adsorbat adsorbanın gözenek boşluklarına hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

4. Sorpsiyon; adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunmasıdır.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir (Basibuyuk ve Forster, 2003; Chu ve Chen, 2002; Keskinan ve ark., 2003).

Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında etkili olmaktadır, parçacık içi difüzyon ise daha fazla zaman almaktadır. Bu nedenle parçacık içi difüzyonun hız belirleyici ana basamak olduğu bildirilmektedir (Basibuyuk ve Forster, 2003). Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonunun etkisinin olup olmadığının anlaşılması için $\log C_t/C_0$ değerinin zamana karşı grafiği çıkartılır. Meydana gelen eğrinin doğrusallığı ne kadar bire yakınsa sınır tabakası difüzyonunun etkisinin o kadar önemli olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon işlemine parçacık içi difüzyonun etkisinin bulunması için ise q_t değerinin zamanın kareköküne karşı grafiği çizilerek anlaşılır. Eğim hız sabitini verecektir (Varanusantigul ve ark., 2003).

$$-kt = 2,303 \log \frac{C_t}{C_0} \quad \text{Eşitlik (2.3.1)}$$

C_t : Her bir temas zamanında çözeltide kalan adsorbat değişimi (mg/L)

C_0 : Başlangıçtaki adsorbat değişimi (mg/L)

k : sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman⁻¹)

$$qt = kdt^{1/2} + y \quad \text{Eşitlik (2.3.2)}$$

qt : t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

t : zaman (dakika)

kd : parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g dakika^{0.5})

Eşitlik 2.3.2'ye göre çizilen grafik doğrusal bir yapıda olup orijinden geçmeyebilir. Bu durum partikül içi difüzyonunun adsorpsiyon hızını sınırlayabileceği fakat tek hız sınırlayıcı mekanizma olmadığını ve başka mekanizmalarında hız sınırlayıcı olabileceğini gösterir. Kesim noktası “y” sınır tabakası kalınlığı hakkında bilgi verebilir. “y” ne kadar büyükse sınır tabakasının etkisinde okadar büyüktür.

Gözenek difüzyon hız sabiti Eşitlik 2.3.3'den hesaplanabilir.

$$D_p = 0,03 r_o^2 / t^{1/2} \quad \text{Eşitlik (2.3.3)}$$

Burada D_p gözenek difüzyon katsayısı (m^2s^{-1}), r_o adsorban yarıçapıdır. Önceki çalışmalar film difüzyonu 10^{-6} - $10^{-8} cm^2 s^{-1}$ arasında ise adsorpsiyon hızını dış kütle transferi ve film difüzyonunun kontrol ettiğini, eğer gözenek difüzyonu 10^{-11} - $10^{-13} cm^2 s^{-1}$ aralığında ise adsorpsiyon hızını gözenek difüzyonunun kontrol ettiği belirtilmiştir.

Film difüzyonu hız sabiti Eşitlik 2.3.4'den hesaplanabilir.

$$\ln(1 - F) = -k_f t \quad \text{Eşitlik (2.3.4)}$$

burada F, kesirli denge ifadesi ($F=q_t/q$), k_f film difüzyonu katsayısı ($m s^{-1}$) ve t zaman (dakika) dır. Zamana karşı çizilen $-\ln(1-F)$ grafiğinden film difüzyonu ile ilgili bilgi edinmek mümkündür. Doğrusal grafiğin orijinden geçmesi adsorpsiyonun adsorbanı çevreleyen sıvı film tabakası boyunca gerçekleşen difüzyon tarafından kontrol edildiğini gösterir. Sıvı film difüzyonunun kontrol ettiği sistemlerde film difüzyon sabiti Eşitlik 2.3.5'e göre hesaplanır.

$$D_f = 0,23 (r_o \delta q)/t^{1/2} \quad \text{Eşitlik (2.3.5)}$$

burada D_f ; film difüzyon sabiti (cm s^{-1}), r_o adsorbanın yarıçapı (cm), δ film kalınlığı(cm), $t^{1/2}$ adsorpsiyonun yarısının gerçekleşmesi için geçen süredir. Daha önce yapılan çalışmalara göre film tabakası kalınlığı adsorbanı küresel bir geometride olduğu varsayılarak 10^{-3} cm olarak alınabilir (Weber ve Morris 1963).

Adsorpsiyon hızının uygunluk gösterdiği kinetik eşitlikler şunlardır (Basibuyuk ve Forster, 2003; Keskinan ve ark, 2003; Messina ve Schulz, 2005):

Birinci dereceden reaksiyonlar:

Birinci derece reaksiyonlar aşağıda verilen eşitliklerden hesaplanabilmektedirler.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_0 - q) \quad \text{Eşitlik (2.3.6)}$$

$$\ln (q_0 - q) = \ln q_0 - k_1 t \quad \text{Eşitlik (2.3.7)}$$

Burada q ; herhangi bir t anındaki adsorban yüzeyindeki adsorbat miktarı (mg/g), q_0 ; $t=0$ anında adsorplanan madde miktarı (mg/g) ve k_1 ; birinci derece kinetik sabitini gösterir.

Yalancı 1. dereceden reaksiyon hız eşitliği, Lagergren eşitliği:

Lagergren tarafından geliştirilen pseudo-first-order kinetik modeli adsorbantın adsorpsiyon kapasitesine dayanmakta aşağıdaki ifade ile açıklanmaktadır. Adsorpsiyon mekanizması adsorbantın fiziksel ve/veya kimyasal özelliklerine bağlıdır.

$$\frac{dq}{dt} = k (q_0 - q) \quad \text{Bu ifadenin integrasyonu sonucunda eşitlik 2.3.8 elde edilir.}$$

$$\log(q_0 - q) = \log(q_0) - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad \text{Eşitlik (2.3.8)}$$

Burada q_0 maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve k_1 yalancı birinci derece kinetik sabitini ifade etmektedir.

İkinci dereceden reaksiyonlar:

Adsorpsiyon verileri aşağıdaki eşitliklere uygulanarak adsorpsiyon işleminin ikinci dereceden olup olmadığı araştırılır.

$$\frac{dC}{dt} = k_2 C^2 \quad \text{Eşitlik (2.3.9)}$$

$$\frac{1}{C_e} = \frac{1}{C_o} + k_2 t \quad \text{Eşitlik (2.3.10)}$$

burada C_e çözeltideki adsorbat konsantrasyonunu (mg/L), C_o , reaksiyonun başladığı andaki çözeltide bulunan adsorbat konsantrasyonunu (mg/L), ve k_2 , ikinci dereceden reaksiyon sabitini ifade etmektedir.

Yalancı 2. derece reaksiyon hız eşitliği, Ho eşitliği:

Bunun dışında adsorpsiyon kinetiği katı fazın adsorpsiyon kapasitesine bağlı olan pseud-second-order kinetik modeliyle ifade edilebilir. Bu eşitlik;

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q - q_t)^2 \quad \text{Eşitlik (2.3.11)}$$

$$\frac{t}{qt} = \left[\frac{1}{k_2 q^2} \right] + \frac{1}{q} t \quad \text{Eşitlik (2.3.12)}$$

$\log (q - q_t)$ değerlerinin t değerine karşı grafiğe konulmalarıyla k_1 değeri hesaplanır. İkinci derece kinetik denklemi uygulandığında, zamana karşı t/q_t değerlerinin grafiksel ifadesi lineer bir ilişki verir. q ve k_2 değerleri bu doğrunun eğim ve sabitinden hesaplanabilir.

Difüzyon mekanizması yalancı 1. ve 2. derece denklemler tarafından net olarak açıklanamaz ise, kinetik sonuçlar parçacık içi difüzyon modeli ile açıklanmaya çalışılır.

Burada q ; dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve k_2 ; yalancı ikinci dereceden kinetik sabiti eğer zamana karşı çizilen t/qt grafiği doğrusal bir seyir izliyorsa ve korelasyon katsayısı (R^2) daha büyükse yalancı ikinci dereceden kinetik uygulanabilir demektir.

Deneylerden elde edilen veriler, grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur. Adsorban kapasitesi, adsorban yüzeyini ve adsorbata olan yatkınlığını açıklayan ve denge çalışmaları ile bulunan izoterm katsayılarının yardımı ile ortaya konmaktadır. Birçok durumda denge kapasitesi bilinmemektedir. Ama, yalancı ikinci dereceden hız denklemi sayesinde etkili adsorpsiyon kapasitesi ve başlangıç sorpsiyon hızı rahatlıkla hesaplanabilmektedir. Yalancı ikinci dereceden elde edilen katsayılar yardımı ile ortaya konulan yalancı izotermeler ile adsorpsiyon kapasitesi hesaplanabilmektedir. Ho ve Wang yalancı ikinci dereceden reaksiyon eşitliğinden elde ettikleri katsayıları kullanarak yalancı izotermeleri ortaya koymuşlardır. Böyle bir durumdan söz etmek için öncelikle adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden hız denklemine uyması gerekir. Eşitlik 2.3.12 yardımı ile elde edilen q değeri kullanılarak Eşitlik 2.3.13 ile C_e hesaplanır.

$$C_e = C_o - \frac{qM}{V} \quad \text{Eşitlik (2.3.13)}$$

C_e : Hesaplanan, işlem sonrası çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C_o : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

M : kullanılan adsorban kütlesi (g)

V : deney toplam hacmi (L)

Kinetik modeller genellikle $t=0$ anından başlayarak doygunluğun gerçekleştiği ana kadar olan süreçte incelenir. Adsorpsiyon modellerinin seçimi adsorpsiyonun birden fazla modele uyabileceği için oldukça zordur. Bu nedenle doğru adsorpsiyon modelini belirleyebilmek için çoğu kez birkaç modeli test etmek gerekmektedir.

Daha önceki çalışmaların ışığında genellikle kinetik kontrollü prosesler 3 saat içinde dengeye ulaşır. Eğer dengeye 24 saatten fazla bir sürede ulaşıyorsa difüzyon kontrollü bir prosesdir. Adsorpsiyon dengeye 3-24 saat arasında ulaşırsa kinetik ve difüzyon modellerden biri veya her ikisi hız sınırlayıcı olabilir. Kinetik ve difüzyon kontrollü proseslerde en sık kullanılan metot Eşitlik 2.3.2' de verilen karekök temas süresi analizlerinin yapılmasıdır. Çizilen grafik doğrusal ise eğimi k_d 'yi verir. Doğru orijinden geçerse adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kontrol ediyor demektir. Eğer

hız kontrol eden basamak yüzey difüzyonu ise k_d değeri partikül yarıçapı ve film difüzyon sabiti k_f karıştırma hızı ile orantılı olarak değişecektir.

2.3.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon olayındaki davranışlar birçok etkene bağlıdır, bunlar izotermi ile ifade edilir. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ve denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Bir adsorplayıcı ile tutulabilen, adsorplanan madde miktarı, derişiminin ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Genellikle adsorplanan madde miktarı sabit sıcaklıkta, derişimin bir fonksiyonu olarak hesaplanır. Sabit sıcaklıkta, dengede çözeltide kalan çözünen madde derişimine karşı birim adsorplayıcı ağırlığında adsorplanan, çözünen madde miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir. Adsorpsiyon izotermi, akışkan fazdaki çözünen derişimi ile aynı sıcaklıktaki adsorbent partikülü üzerindeki çözünen madde derişimini arasındaki dengeyi ifade etmektedir. Genellikle adsorban ve adsorbat arasında kuvvetli bir etkileşimin bulunduğu monomoleküler tabaka adsorpsiyonu Langmuir izotermiyle, basit fiziksel adsorpsiyon ise Freundlich izotermiyle ifade edilir (Korkmaz, 2008).

2.3.4.1. Freundlich izoterm denklemleri

Birçok sistem, Langmuir denklemlerinden sapmalar gösterir. İdeal olmayan sistemler bazı ampirik izotermiye uyabilir. Bunlardan biri Freundlich adsorpsiyon izotermidir. Freundlich adsorpsiyon izotermi, sınırlı bir konsantrasyon aralığında adsorplanmış miktar ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi temsil eder Freundlich 1907 yılında bu tip adsorpsiyonu aşağıdaki şekilde ifade etmiştir.

$$q = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Eşitlik (2.3.14)}$$

Freundlich izoterm denkleminin çizgisel şekli;

$$\log q = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad \text{Eşitlik (2.3.15)}$$

q: Sistem dengede iken adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan bileşen miktarı

C_e: Adsorplayıcı ile dengede bulunan çözeltinin konsantrasyonu

K_f :Sıcaklığa, adsorbente ve adsorblanan bileşene bağlı, adsorbsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorbsiyon sabiti

n :Adsorbsiyon şiddetini gösteren adsorbsiyon derecesidir.

2.3.4.2. Langmuir izoterm denklemi

Langmuir adsorpsiyon izotermi fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için verilen kuramların ilkidir. 1915 yılında Langmuir tarafından verilen kuramsal bir bağıntı olan izoterm deklemini her basınç aralığında kullanılabilir. Denklem Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatistiksel olarak türetilmiştir. Deneysel olarak ifadesi aşağıdaki şekildedir.

$$C_e/q = (bK)^{-1} + (C_e/b) \quad \text{Eşitlik (2.3.16)}$$

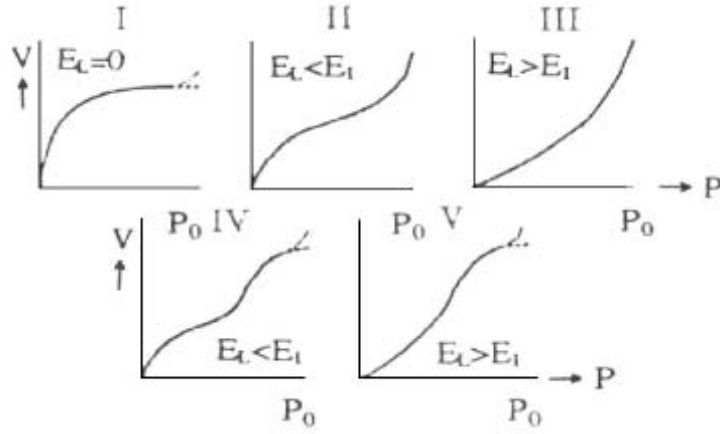
q= Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorblanan bileşen miktarı

C_e= Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan adsorplanan bileşen konsantrasyonu

K=Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan bileşen miktarı

b= Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabittir.

BET izotermi, tek tabaka için verilen Langmuir denkleminin çok tabakalı adsorpsiyona uyarlanmasıdır. Brunauer, bilinen örneklerle göre bes tür izoterm ileri sürmüştür (Sekil 3.3) (Yörükogulları 1993;Dikmen 2007).



Sekil 2.3.2. Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırılmasına göre bes adsorpsiyon izoterm tipi birimleri (Yörükogulları 1993; Dikmen 2007).

I. Tip izoterm

Langmuir izotermidir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi yaklaşıktır bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonunu gösterir. Kimyasal adsorpsiyon da bu tür izoterme uymaktadır. Diğer izoterm türleri çoklu tabaka adsorpsiyonunu gösterir.

II. Tip izoterm

Çok tabakalı BET adsorpsiyonunu gösterir. S biçiminde (sigmoid) izotermidir. İlk tabakadaki adsorpsiyon ısı E_1 'dir. Öteki tabakalardaki adsorpsiyon ısıları E_L , yoğunlaşma ısına eşittirler ($E_1 = E_2 = \dots = E_L$). B noktasına kadar adsorpsiyon tek tabakalıdır. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. İlk tabaka dolmadan ikinci tabaka biraz dolmaktadır. Ancak tek tabaka kapasitesi bu izotermden hesaplanabilir.

III. Tip izoterm

Adsorpsiyon ısısına esit veya daha düşük olduğu hallerde görülen ve az rastlanan bir adsorpsiyon izotermidir. Diferansiyel adsorpsiyon ısısının negatif veya pozitif olmasına bağlı olarak çok tabakalı adsorpsiyon II. Tip ve III. Tip izotermi verir. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon sadece adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0=0.05-0.35$ mmHg) güvenilirdir. Adsorplayıcıların çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET kuramı kritik sıcaklığın altındaki sistemlere yani buharlara uygulanır, gazlara uygulanmaz.

IV. Tip izoterm

Mikro (20 Å dan küçük) ve mezo gözenekli (20-50 Å) endüstriyel adsorbanlarla elde edilen adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. Birincil tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olup kılcal yoğunlaşma daha fazladır.

V. Tip izoterm

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir (Yörükogulları 1997; Dikmen 2007).

2.3.4.3. Dubinin Radushkevich (D-R) izoterm denklemi

İzotermin temeli mikropor hacim dağılımına dayalıdır. Sistemin gözenekliliği hakkında bilgi verir (Horng ,2007). Adsorpsiyon enerjisi düştükçe adsorbatın adsorban üzerindeki gözenekleri doldurma kapasitesi artar.

$$\ln q_e = \ln X'_m - K' \epsilon^2 \quad \text{Eşitlik (2.3.17)}$$

ϵ (Polonyi potansiyeli) = $RT \ln (1 + 1/C_e)$,

X'_m = adsorpsiyon kapasitesi (mg/g^{-1})

$K' =$ adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ($\text{mol}^2\text{kJ}^{-2}$)

$R =$ İdeal gaz sabiti ($\text{kJK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

$T =$ Sıcaklık (K)

D-R izotermi ile adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal karakteristiği hakkında bilgi veren adsorpsiyon enerjisi (E ; kJmol^{-1}) hesaplanabilmektedir.

$$E = (-2K')^{-1/2} \quad \text{Eşitlik (2.3.18)}$$

2.3.4.4. Temkin İzoterm denklemleri

Adsorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için uygun bir izotermidir.

$$q = RT/b(\ln AC_e) \quad \text{Eşitlik (2.3.19)}$$

$$q = \beta \ln A + \beta \ln C_e \quad \text{Eşitlik (2.3.20)}$$

$\beta = RT/b$, (lg^{-1}) adsorpsiyon ısısı hakkında bilgi veren sabittir.

$T =$ Sıcaklık (K)

$R =$ İdeal gaz sabiti ($\text{kJK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

$b =$ Temkin izotermi adsorpsiyon enerjisi (J mol^{-1})

$A =$ Temkin izoterm sabiti

2.3.5. Kolon Kinetiği

Bir kolonda kirletici gideriminin kinetik ifadesi genellikle zamana karşı çizilen C_t/C_o 'ın ($C_t=t$ anındaki çıkış konsantrasyonu ve C_o başlangıç konsantrasyonu) veya belli bir kolon yüksekliği için kolondan geçen çözelti hacminin bir fonksiyonudur, kırılma noktası grafiği ile ifade edilir. Belirli bir akış debisi ve çözelti konsantrasyonu için maksimum kolon kapasitesi, q_{top} (mg), zamana karşı çizilen adsorplanan ağır metal konsantrasyonu ($C_{\text{ad}}=C_o-C_t$) grafiğinin altında kalan alana eşittir.

$$q_{top} = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{top}} C_{ad} dt \quad \text{Eşitlik (2.3.21)}$$

burada t_{top} , Q ve A sırası ile toplam akış zamanı (dakika), akış debisi (ml dk⁻¹) ve kırılma noktası grafiğinin altında kalan alandır. Denge halindeki adsorbanın birim kuru ağırlığı başına adsorplanan miktar (mg g⁻¹) aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$q_{e(den)} = \frac{q_{top}}{X} \quad \text{Eşitlik (2.3.22)}$$

burada X kolondaki toplam kuru adsorban ağırlığı (g)'dir. Kolondan geçen toplam miktar (W_{top}) aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$W_{top} = \frac{C_o Q t_{top}}{1000} \quad \text{Eşitlik (2.3.23)}$$

Kolondaki toplam giderim verimi kolonun maksimum adsorpsiyon kapasitesinin (q_{top}) kolondan geçen toplam miktar (W_{top}) oranıdır.

$$Y = \left[\frac{q_{top}}{W_{top}} \right] \times 100 \quad \text{Eşitlik (2.3.24)}$$

Bir kolonun başarılı bir şekilde tasarlanabilmesi için konsantrasyon-zaman profilinin veya kırılma noktası grafiğinin belirlenmesi gerekmektedir. Tasarımda adsorbanın maksimum adsorplayabileceği miktar gerekmektedir. Bu nedenle aktif halde çalışan bir kolonun karakterizasyonu için değişik kinetik modeller geliştirilmiştir.

Thomas eşitliği (Thomas 1944) bunların içinde en çok bilinenidir. Thomas eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp[k_{th} / Q(q_o X - C_o V_g)]} \quad \text{Eşitlik (2.3.25)}$$

burada k_{th} Thomas hız sabiti ($\text{mldk}^{-1}\text{mg}^{-1}$); q_e adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg g^{-1}); X kolondaki adsorban miktarı (g); V_g kolondan geçen çözelti hacmi(ml); C_o giriş konsantrasyonu (mg L^{-1}); C_t t anındaki çıkış konsantrasyonu (mg L^{-1}) ve Q debi (ml dk^{-1})'dir. Thomas modelinin doğrusal ifadesi Eşitlik 2.3.26'da verilmiştir.

$$\ln \frac{C_o}{C} - 1 = \frac{k_{th} q_o X}{Q} - \frac{k_{th} C_o}{Q} V_g \quad \text{Eşitlik (2.3.26)}$$

Kinetik sabit (k_{th}) ve kolonun adsorplama kapasitesi (q_o) belirli bir debide kolondan geçen çözelti hacmine karşılık çizilen $\ln[(C_o/C_t)-1]$ grafiğinden bulunabilir.

2.4. Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyeli, çözelti içerisindeki bir katı yüzeyin ölçülebilen potansiyel değeridir. Su veya bir çözelti içindeki katı madde yüzeyinin elektriksel yük kazanması, potansiyeli belirleyen iyonlar sayesinde olur. Katı madde suya konulduğunda katı maddeden suya geçen iyonlar H^+ ve OH^- iyonları nedeniyle katı madde yüzeyinin bir elektrik yükü kazandığı böylece yüzeyin elektriksel potansiyelinin olduğu söylenebilir (Ersoy, 2000). Coulomb kanununa göre katı yüzeyi zıt yüklü iyonları çeker ve yüzey civarında iyon konsantrasyonu artar. Çözelti içerisindeki zıt isaretili denge iyonları yüzey yakınında toplanarak bir sabit tabaka oluşturlar ve katı yüzeyin elektrik yükünü dengelemeye çalışırlar. Elektrik yüklü bir yüzey ile bunu çevreleyen çözeltinin birbirine göre hareketleri elektrokinetik olayları meydana getirir. Bir madde sisteminde elektrik yüklü kısımlar (iyon ve elektron) büyük bir yer işgal ediyorsa, bu sistem, elektrokimyasal sistem olarak kabul edilir. Böyle sistemin kimyasal yapısını incelemek için, yüklü kısımların meydana getireceği elektriksel etkiler dikkate alınmalıdır (Tekin, 2004).

Zeta potansiyel ölçümleri, ince taneli sistemlerde birçok özelliklerin açıklanması için kullanılmaktadır. Zeta potansiyeli, sistemdeki katı taneye, bu tanelerin dağıtıldığı ortama ve bu ortamın pH'sına bağlıdır. Belli bir pH değerinde katının yüzey yükü nötr olmaktadır. Zeta potansiyel değerinin sıfır olduğu bu noktaya, sıfır yük noktası (s.y.n) denilmektedir. Kolloidal taneler üzerindeki elektrik yükünün varlığı

elektroosmosis ve elektroforesiz olaylarıyla gösterilmektedir. Elektroforesis, uygulanan bir elektrik alanının etkisiyle, yüklü kolloidal tanelerin hareketidir. Tane yükü, sıvı fazdaki yük ile dengelendiği için kolloidal karışımların net bir elektrik yükü olmadığı kabul edilmektedir (Günay ve dig., 1995). Sonuç olarak katı tane ile sıvı ara yüzeyinde “elektriksel çift tabaka” oluşmaktadır. Çift tabakadaki zıt yüklü iyonlar ara yüzeye elektrostatik olarak toplanırken, sistemde bir konsantrasyon farkı oluşur. Buna bağlı olarak da iyonlar tane yüzeyini terk ederek konsantrasyonun daha düşük olduğu bölgeye yayılır. Bu şekilde gerçekleşen sistem dengesinde tane yüzeyinde zıt yüklü iyonların konsantrasyonu fazla olup, katı-sıvı ara yüzeyinden itibaren geçici olarak azalır. Geçiş tabakasındaki potansiyel değişimi ise, tane yüzeyindeki değişime göre daha az olmaktadır. Potansiyeldeki bu geçici azalma “zeta potansiyel” olarak tanımlanmakta ve disperse sistemin kararlılığını göstermektedir (Hunter 1981; Kara 1999). Zeta Potansiyeli seramik, gıda, çevre, madencilik, boya, kimya, kozmetik, eczacılık, tıp gibi çok değişik alanlarda kullanılır (Çelik ve Ersoy 2004). Bu nedenle zeta potansiyel değerleri birçok sektörün Ürün Geliştirme ve Araştırma-Geliştirme birimlerinde, doğrudan üretimde ve yerinde uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.4.1. Zeta Potansiyeli-Adsorpsiyon İlişkisi

Sıvı çözelti içerisinde bulunan katı parçacıkların veya mineralin ölçülebilen yüzey potansiyeli olan zeta potansiyelinin birimi milivolt (mV) veya voltur. Zeta potansiyel değeri pozitif ve negatif değerli (bu yüzeyin elektriksel yükünü gösterir) veya sıfır olabilir. Zeta potansiyel değeri çözeltinin pH'sına, ortamdaki iyonlara (elektrolitlere) ve çözeltinin cinsine, iyon konsantrasyonuna bağlıdır. Yüzeye iyonların adsorplanması zeta potansiyeli ile doğrudan ilgilidir. Bu nedenle zeta potansiyel verileri adsorpsiyon mekanizmalarını anlamamıza olanak sağlar.

2.4.2. Sıfır Yük Noktası

Katı tanelerin sıfır yük noktası çözelti içerisinde pH'ya göre yapılan zeta potansiyel ölçümleri sonucu elde edilirse; buna izoelektrik noktası (iep) denilmektedir. İep ifadesi katının kayma düzlemi üzerindeki eksi (-) ve artı (+) yüklerin toplamı olan toplam net yükün 0 (sıfır) olduğu pH değerini göstermektedir. Tanelerin iep değeri doğrudan zeta potansiyel ölçüm yöntemleri ile ölçülebilmekte ve tespit edilebilmektedir. “Sıfır yük noktası” (s.y.n.) ifadesi ise tanenin gerçek yüzeyi üzerindeki toplam net yükünün sıfır olduğu noktayı (pH'yı) ifade eder (Ersoy ve Çelik, 2004).

2.5. Organik Bileşiklerin yapıları ve özellikleri

Kaynama noktası 100 °C'den az ve 25 °C'de buhar basıncı 1 mm-Hg'den yüksek olan organik bileşikler UOB'leri oluşturur. Örneğin kaynama noktası -13,9 °C ve buhar basıncı 2548 mm Hg olan vinil klorid çok uçucu bir organik maddedir. UOB'ler buhar fazında çok hareketli olmaları, önemli sağlık sorunlarına (özellikle kanser) yol açabilmeleri ve atmosferdeki reaktif hidrokarbon miktarını artırarak fotokimyasal oksitleyicileri oluşturmalarıyla, çok önemli bileşiklerdir. (Duran M., Demirer G., 1997)

Uçucu organik bileşikler farklı kimyasal özelliklerinden dolayı; Uçucu Halojenli Hidrokarbonlar, Klorlu Benzenler ve Klorlu Toluenler, Uçucu Aromatik Hidrokarbonlar, Eterler, olmak üzere 4 gruba ayrılırlar (Miermans ve ark., 2000). Uçucu organik bileşiklerin en önemli kaynağı ham petrolün destilasyonu ile elde edilen doymuş ve doymamış hidrokarbonlar ve onların türevleridir. Uçucu organik bileşiklerin genel özellikleri teknik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmalarına izin verir. Bu bileşiklerin kaynakları genelde doğal kaynaklar olarak bilinmesine rağmen antropojeniktir. Genellikle endüstride solvent olarak kullanılırlar. Ayrıca boyalar, yapıştırıcılar, deodorantlar, soğutucular, yakıtlar dahil çeşitli ürünlerde de kullanılırlar (Kostopoulou ve ark., 2000; Brown ve ark., 1999). Uçucu organik bileşikler tarımda fumigant (kloroform, 1-3-Dikloropropen, Dikloropropan, 1,2-Dibromometan, 1,2-Dikloroetan, Trikloroetan, naftalin, 1,2-Diklorobenzen), herbisit (1,4-Diklorobenzen, 1,2,4-Triklorobenzen) ve pestisitler için solvent olarak

(xilenler) kullanılır. Yer altı sularına uçucu organik bileşiklerin karışması genelde yakıt veya solvent depo tanklarından sızıntılarla, katı atık deponi alanlarından sızıntılarla, tarım faaliyetleri ve atık su deşarjları ile olmaktadır. Uçucu halojenli hidrokarbonlar özellikle içme suyu kaynağı olarak yüzey sularının kullanıldığı içme suyu arıtma tesislerinin son klorlama ünitelerinde oluşmaktadır (Golfinopoulos ve ark., 1998). İnsan sağlığı için tehlikeli olabilecek önemli bir kirlilik kaynağı da arıtma tesislerinden oluşan emisyonlardır. Atık su arıtma tesisleri gelen su itibarı ile organik bileşikler içerir. Bunlardan buhar basıncı yüksek olanlar uçucu organik bileşikler (UOB) olarak isimlendirilir ve emisyona sebep olur. Atık sulardan yayılabilecek muhtemel uçucu organik bileşikler şöyle sınıflandırılabilir:

- Uçucu Halojenli Hidrokarbonlar
- Klorlu Benzenler ve Klorlu Toluenler
- Uçucu Aromatik Hidrokarbonlar
- Eterler

olmak üzere dört gruba ayrılırlar (Miermans ve ark.,2000).

Atık suda bulunan UOB lerin tür ve konsantrasyonları zamana ve atık su karakteristiklerine göre değişir. Kentsel atık sulardaki UOB' lerin büyük kısmı endüstriyel ve ticari kaynaklardan gelir. Biyokimyasal ve kimyasal dönüşümler neticesinde de atık su arıtma tesislerinde UOB ler oluşabilir. Aerobik biyokimyasal dönüşümler sonucu oluşan UOB' ler, anaerobik dönüşümler sonucu oluşan UOB' lere göre tür ve miktar olarak oldukça azdır (Taşdemir Y., Karaer, F. Alkan, U. ,1998).

2.5.1. Trihalometanların (THMs) yapıları ve kaynakları

Uçucu halojenli hidrokarbonlar özellikle içme suyu kaynağı olarak yüzey sularının kullanıldığı içme suyu arıtma tesislerinin son klorlama ünitelerinde oluşmaktadır. Dezenfeksiyon yan ürünleri olarak bilinen THMs ve HAAs'ler bunlara örnek olarak verilebilmektedir. (Golfinopoulos ve ark., 1998).

Mikrobiyal hastalıkların oluşumunu engellemek ya da yayılmasını azaltmak için yüzyıllardır çeşitli dezenfektan kimyasallar kullanılmaktadır. Su kaynakları su ile taşınan hastalıkların yayılmasını engellemek için klor, ozon, kloraminler, klordioksit,

potasyum permanganat ile dezenfekte edilmektedir. Ayrıca dezenfektan olarak brom, iyot, gümüş, hidrojen peroksit ve UV ışığı da kullanılmaktadır (M.J.McGuire, 1988). Su kaynağının kalitesi, (pH, alkalinite, sıcaklık, dezenfektan kalıntısı, brom konsantrasyonu, organik madde konsantrasyonu), uygulanan dezenfektan türü ve dozu, temas süresi gibi pek çok faktöre bağlı olarak spesifik bileşikler meydana gelmektedir (Miermans ve ark., 2000). Dezenfeksiyon yan ürünlerinin insan sağlığına etkileri ile ilgili çalışmalar 20 yıl önce klorlanmış içme sularında kloroform ve diğer trihalometanların belirlenmesi ile başlamıştır. Bu çalışmalarda arıtılmış içme sularında 100 den fazla dezenfeksiyon yan ürünü bileşik belirlenmiştir. Hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalar, dezenfeksiyon yan ürünü olarak bilinen bu bileşiklerin kanser ve diğer toksik etkilere neden olduklarını göstermiştir. THM'lar EPA tarafından potansiyel kanserojen olarak düşünüldükleri için özellikle önemlidir. (McGeehin, 1993; Contor, 1987). THM 'ların tolere edilebilir değeri 100 µg/L olarak belirlenmiş daha sonra yapılan son düzenlemelerle 80 µg/L'ye düşürülmüştür. (Kim ve ark. 2002). Trihalometanların fiziko-kimyasal özellikleri bağ yapıları sırasıyla Tablo 2.5.1 ve Şekil 2.5.1'de verilmiştir.

2.5.2. Benzenlerin yapıları ve kaynakları

Endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atık sular evsel atık sulardan farklı olarak endüstriye özel kirleticiler ihtiva etmektedirler. Evsel atık sular organik maddeler bakımından zenginken endüstriyel atık sular genellikle ağır metaller, uçucu organik maddeler, toksik maddeler, madeni yağlar, pestisitler gibi kompleks bileşikler içermektedir (Yalçın ve Gürü 2002). Benzenler genellikle endüstride solvent olarak kullanılırlar. Ayrıca boyalar, yapıştırıcılar, deodorantlar, soğutucular, yakıtlar dahil çeşitli ürünlerde de kullanılırlar (Kostopoulou ve ark., 2000; Brown ve ark., 1999). Üretilmeleri, dağıtılmaları, depolanmaları ve kullanılmaları süresince hem yüzey sularına hem de yer altı sularına noktasal veya bölgesel kaynaklardan karışabilirler (Schmidt ve ark., 2004). Klorlu benzen bileşikleri gaz ve kok kömürü üretiminde yan ürün olarak veya petrolden üretilen kanserojen, toksik, yanıcı bileşiklerdir. Doğal olarak içeceklerde, balıkta, sebzelerde, kabuklu yiyeceklerde, süt ve süt ürünlerinde, yumurtada bulunmaktadır. Sudaki en önemli kaynakları ise atmosferik yağışlar (yağmur ve kar) ve kimyasal tesislerin atıklarıdır. Klorlu benzenler, suda kolay

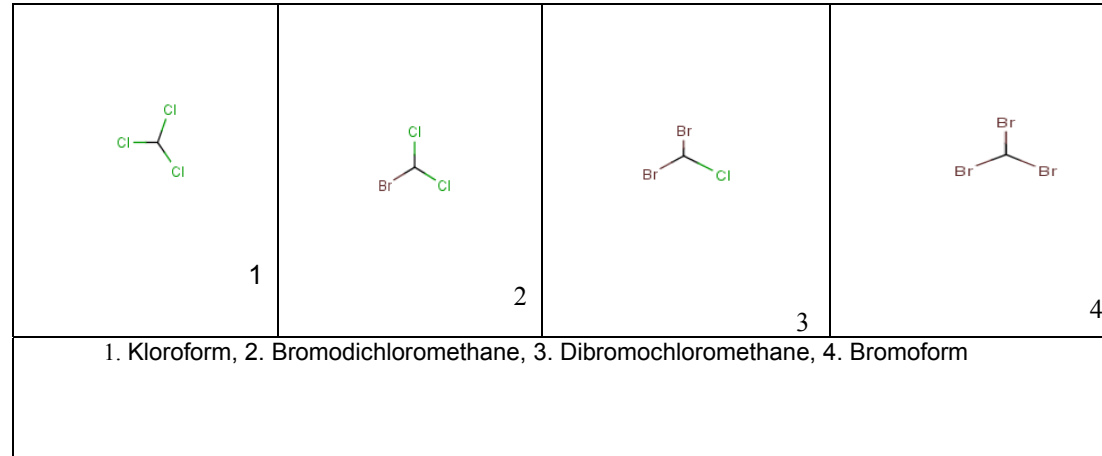
çözünmez, toprak organizmaları tarafından hızlı bir şekilde parçalanmazken, toprak ve sudan atmosfere kısa sürede karışmaktadırlar. Üretim, kullanım, taşınım ve klorlubenzenlerin çevreye verilmesi, çevrenin kirletilmesine neden olur. 1,2-1,3-1,4-Diklorobenzenler, nehirlerde, yeraltı sularında, evsel ve endüstriyel deşarjlarda, içme sularında, havada ve toprakta belirlenmiştir. İçme sularında bu bileşikler 0.001-1 µg/L seviyelerinde bulunmuştur. Benzen bileşiklerinin fiziko-kimyasal özellikleri bağ yapıları sırasıyla Tablo 2.5.2 ve Şekil 2.5.2’de verilmiştir.

2.5.3. Pestisitlerin yapıları ve kaynakları

Tarımda kaçınılmaz olarak kullanılan pestisitler çoğunlukla yeraltı ve taban sularına geçerler. En bilinen etkileri doğada uzun yıllar parçalanmadan kalabilmeleri ve kanserojen özellik taşımalarıdır. Bu nedenle bu bileşiklerin arıtımı oldukça önemlidir. Suda, toprakta ve havada pestisitlerin varlığı çevrenin özellikle içme suyu kalitesinin korunması için ilgilenilmesi gereken önemli bir sorundur. Pestisitlerin uygulanan miktarının sadece bir parçası biyolojik olarak parçalanırken diğer kısmı ise çevreye yayılır. Örneğin yabani otların engellemek için uygulanan herbisitler veya böceklere karşı kullanılan insektisitlerin uygulanan miktarının sadece bir kısmı asıl amacına ulaşırken, diğer miktarı ise kaçınılmaz olarak toprakta tutulur, atmosferdeki partiküller tarafından adsorbe edilir, yer altı suyuna sızar yada yüzeysel sulara yayılır. Belirli bir miktarı ise atmosferik hareketlerle uzun mesafelere taşınır. Bu kayboluşlar kullanılan pestisitinin daha yüksek miktarlarının kullanımını gerektirir ve buda çevre problemlerine neden olur. Hedef pestisit bileşiklerinin fiziko-kimyasal özellikleri bağ yapıları sırasıyla Tablo 2.5.3 ve Şekil 2.5.3’de verilmiştir.

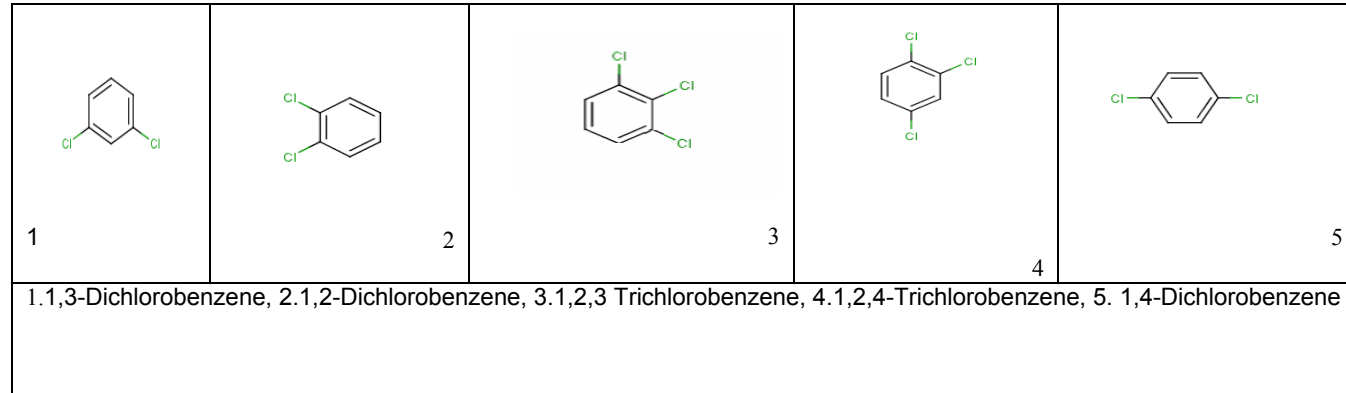
Tablo 2.5.1 Trihalometanların fiziko-kimyasal özellikleri

Bileşik İsmi	Molekül Formülü	Formül Ağırlığı	Erime Noktası (°C)	Buharlaşma Noktası (°C)	Sudaki Çözünürlüğü (mg/L) (25 °C'de)	Buhar Basıncı (mmHg)	log P (octanol-water)
Kloroform	C-H-Cl ₃	119,5	-6.36E+01	61.1	7950	197	1.97
BDKM	 C-H-Br-Cl ₂	164	-5.70E+01	90	3030	-	2
DBKM	C-H-Br ₂ -Cl	208,5	-2.00E+01	120	2700	5.540	2.16
Bromoform	C-H-Br ₃	253	8	149.1	3100	-	2.4

**Şekil 2.5. 1** Trihalometanların bağ yapıları

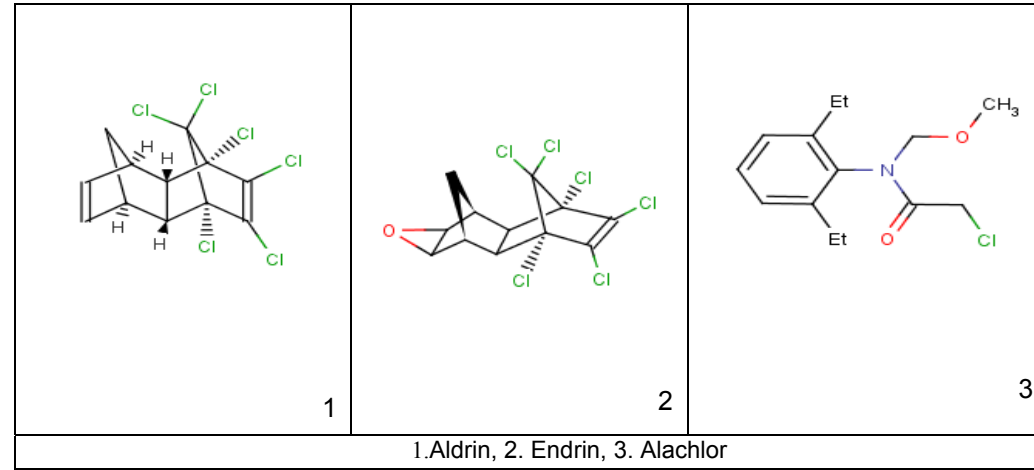
Tablo 2.5.2 Benzenlerin fiziko-kimyasal özellikleri

Bileşik İsmi	Molekül Formülü	Formül Ağırlığı	Erime Noktası (°C)	Buharlaştırma Noktası (°C)	Sudaki Çözünürlüğü (mg/L) (25 °C'de)	Buhar Basıncı (mmHg)	log P (octanol-water)
1,3DKB	C ₆ -H ₄ -Cl ₂	147	-2.48E+01	173	125	2.15	3.53
1,2DKB	C ₆ -H ₄ -Cl ₂	147	-1.67E+01	180	156	1.36	3.43
1,2,3TKB	C ₆ -H ₃ -Cl ₃	181.5	53.5	218.5	18	17.3	4.05
1,2,4-TKB	C ₆ -H ₃ -Cl ₃	181.5	17	213.5	49	0.46	4.02
1,4-DKB	C ₆ -H ₄ -Cl ₂	147	52.7	174	81.3	1.74	3.44

**Şekil 2.5.2** Benzenlerin bağ yapıları

Tablo 2.5.3 Pestisitlerin fiziko-kimyasal özellikleri

Bileşik İsmi	Molekül Formülü	Formül Ağırlığı	Erime Noktası (°C)	Sudaki Çözünürlüğü(mg/) (25 °C'de)	Buhar Basıncı mm Hg	log P (octanol-water)
Aldrin	C ₁₂ -H ₈ -Cl ₆	365	104	0.017	1.20E-04	6.5
Endrin	 C ₁₂ -H ₈ -Cl ₆ -O	381	226-230	0.25	3.00E-06	5.2
Alachlor	C ₁₄ -H ₂₀ -Cl-N-O ₂	14	40	240	-	3.52

**Şekil 2.5.3** Pestisitlerin bağ yapıları

Tablo 2.5.4 Çalışılan bileşikler için verilen sınır değerler (µg/L)

Parametreler	EPA		EU	WHO	Türkiye Sağlık Bakanlığı	TS 266
	İzin verilebilir değer (GL)	Maksimum değer (MCL)	İzin verilebilir değer (GL)	İzin verilebilir değer (GL)	Maksimum değer(MCL)	İzin verilebilir değer (GL)
Kloroform	-	80 (TTHM)	1	200	150 (TTHM)	-
Bromodiklorometan (BDKM)	-	80 (TTHM)	-	60	150 (TTHM)	-
Dibromoklorometan (DBKM)	-	80 (TTHM)	-	100	150 (TTHM)	-
Bromoform	-	80 (TTHM)	-	100	150 (TTHM)	-
1,4-Dichlorobenzene	75	75	-	-	-	75
1,2-Dichlorobenzene	600	600	-	1000	-	600
1,3-Dichlorobenzene	60	600	-	-	-	60
1,2,4-Trichlorobenzene	70	70	1000	-	-	700
1,2,3-Trichlorobenzene	-	-	-	-	-	-
Aldrin	-	-	0,1	0,03	0,1	0,1
Endrin	2	2	0,1	-	0,1	0,1
Alachlor	2	2	0,1	-	0,1	0,1

Tablo 2.5.5 Hedef bileşiklere maruz kalma ve kanser/Fareler üzerinde yapılan çalışmalar

Çalışılan Bileşikler	Kaynak	Sonuç
Kloroform	Amerikan Ulusal Kanser Enstitüsü (1976) EPA İçme suyu standartları (2006) HSDB (2008)	Karaciğer tümörleri, Böbrek tümörleri, Sinir sistemi üzerine olumsuz etkiler, Akciğer problemleri. Kanser sınıfı: B ₂
Bromodiklorometan	Amerikan Ulusal Toksikoloji Programı (1987) EPA İçme suyu standartları (2006) HSDB (2008)	Kolon ve Böbrek tümörleri, Karaciğer ve Böbrek tümörleri, Sinir sistemi üzerine olumsuz etkiler, Akciğer problemleri. Kanser sınıfı: B ₂
Dibromoklorometan	Amerikan Ulusal Toksikoloji Programı (1984) EPA İçme suyu standartları (2006) HSDB (2008)	Karaciğer tümörleri, Sinir sistemi üzerine olumsuz etkiler, Akciğer problemleri. Kanser sınıfı: C
Bromoform	Amerikan Ulusal Toksikoloji Programı (1989) EPA İçme suyu standartları (2006) HSDB (2008)	Kolon tümörleri, Sinir sistemi üzerine olumsuz etkiler, Akciğer problemleri. Kanser sınıfı: B ₂
1,4-Diklorobenzene	EPA İçme suyu standartları (2006) HSDB (2008)	Kansızlık, Akciğer ve Böbrek problemleri, Kanda değişiklikler Kanser sınıfı: B ₂

Tablo 2.5.5 Hedef bileşiklere maruz kalma ve kanser/Fareler üzerinde yapılan çalışmalar (devamı)

1,2-Diklorobenzene	EPA İçme suyu standartları (2006) HSDB (2008)	Akciğer, Böbrek veya Barsak problemleri Kanser sınıfı: D
1,3- Diklorobenzene	HSDB (2008)	Kan Değerlerinde Değişim, Deri, Akciğer ve Böbrek Rahatsızlıkları Kanser sınıfı: D
1,2,4-Triklorobenzene	HSDB (2008)	Deri, Akciğer ve Böbrek Rahatsızlıkları Kanser sınıfı: D
1,2,3-Triklorobenzene	HSDB (2008)	Göz, Mukoza ve Deri Hastalıkları Kanser sınıfı: D
Aldrin	HSDB (2008)	Akciğer Tümörü, Başağrısı, Kanser Riski Kanser sınıfı: B ₂
Endrin	EPA İçme suyu standartları (2006) HSDB (2008)	Akciğer problemleri Kanser sınıfı: D
Alachlor	EPA İçme suyu standartları (2006) HSDB (2008)	Göz, Akciğer, Böbrek Problemleri, Kanser Riski Kanser sınıfı: A ₃

*Grup A₃: Hayvanlar için kanserojen, B₂: İnsanlar için muhtemel kanserojen (Fareler üzerinde yapılan çalışmalarda elde edilen veriler.), C: İnsanlara kanserojen olarak sınıflandırılmaz, D: Canlılar için kanserojen olarak sınıflandırılmaz.

2.6. Organik Kirleticileri İçeren Sular ve Arıtım Yöntemleri

Organik kirleticiler tarafından suyun kirlenmesi genel bir çevre problemidir. Bu nedenle organik kirlenmenin belirlenmesi için belirli sıklıkta su, hava ve toprak örneklerinin analizi gereklidir. Uçucu organik bileşiklerin çevrede yaygın olarak bulunması ve sağlığa zararlı etkileri nedeniyle bu bileşiklerin belirlenmesini sağlayan en uygun metot hala araştırılmaktadır. Uçucu organik bileşiklerin suda, havada ve yiyeceklerde belirlenmeleri için dinamik yada statik headspace analizleri ile seçici veya seçici olmayan kromatografi kolonları ve farklı dedektörlerin kullanıldığı gaz kromatografi metodu önerilir (Meruva 1998; Papaefstathiou 1997). Su içerisindeki seyreltik organik maddelerin gideriminde standart uygulama toz aktif karbonun bir kesikli (batch) reaktör içindeki suya eklenip karıştırıldıktan sonra önce çöktürülüp sonra filtre edilerek ayrılmasıdır. Bazı durumlarda suya koagülant eklenerek çökelme verimini artırmak gerekir. Toz karbon granül karbona göre çok daha ucuz olduğundan küçük su hacimleri için en uygun adsorbandır (Şengül F., Küçükgül Y.,1997).

2.7. Çalışmanın Amacı ve Özgün Değeri

Karbonca fakir olmayan tüm maddeler, çeşitli aktifleştirme yöntemleriyle aktifleştirilerek kullanılabilirler. Çevre kirliliğini kontrol amacıyla, şu anda kullanılan adsorbanların en önemlisi, yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlardır. Çalışmanın en önemli amacı; Konya ve çevresinde yaygın bir biçimde rastlanan doğal adsorban olan linyitlerden elde edilen aktif karbonunun, organik bileşikleri adsorplama özelliklerini incelemektir. Böylece bu çalışmanın, eser miktarlarda alınması halinde bile kanserojen etkiye sahip olan uçucu organik bileşikler ile kirlenmiş içme ve kullanma sularının uygun bir biçimde arıtılmasında ve arıtma tesislerinin işletilmesinde yardımcı olacağı düşünülmektedir. Ayrıca çalışma bölge linyitlerinin alternatif bir alanda değerlendirilmesinin sağlanması açısından da oldukça önemlidir. Diğer organik kirleticiler için Avrupa'da kapsamlı bir şekilde çalışılarak limit değerler belirtilmesine karşın, ülkemizde bu tür çalışmalar özellikle dezenfeksiyon yan ürünleri konusunda son yıllarda önem kazanmaya başlamıştır.

Avrupa Birliği sürecine girilmesi ile bu bileşiklerin öneminin daha da artarak, analizlerinin ve arıtılmasının zorunlu bir hal alacağı düşünülmektedir.

Organik kirleticiler tarafından suyun kirlenmesi genel bir çevre problemidir. Bu nedenle organik kirlenmenin belirlenmesi için belirli sıklıkta su, hava ve toprak örneklerinin analizi gereklidir. Uçucu organik bileşiklerin genel özellikleri teknik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmalarına izin verir. Genellikle endüstride solvent olarak kullanılırlar. Ayrıca boyalar, yapıştırıcılar, deodorantlar, soğutucular, yakıtlar dahil çeşitli ürünlerde de kullanılırlar. Hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalar, uçucu organik bileşiklerin kanser ve diğer toksik etkilere neden olduklarını göstermiştir.

Sonuç olarak; hedef çalışma içme suyu ve atıksu sistemlerinde bulunması muhtemel ve çevre açısından risk teşkil eden kirleticilerin arıtımına olanak sağlaması nedeniyle oldukça önemlidir. Bilindiği gibi oldukça toksik etkiye sahip olan uçucu organik bileşiklerin arıtımında en yaygın kullanılan teknik adsorpsiyondur. Aktif karbonda yaygın olarak kullanılan bir adsorbandır. Bu çalışma sayesinde Konya Bölgesi linyitleri aktifleştirilerek organik bileşikleri adsorblama özellikleri incelenmiştir. Linyitlerle UOB adsorpsiyonunun gerçekleştirilmesi, yaygın olarak bulunan ve kolaylıkla temin edilebilen linyitin alternatif bir alanda kullanılması ve arıtım maliyetinin düşmesi açısından oldukça önemlidir. Bilinen kanserojen etkileri nedeniyle UOB'lerin arıtımı konusunda yapılan bu çalışma halk sağlığının korunması açısından da önem taşımaktadır.

2.8. Önceki Çalışmalar

2.8.1. Linyit ve kömür kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları

Türkiye'nin hemen her bölgesinde linyit yataklarına rastlanmaktadır. Bilinen linyit yataklarının en önemlilerini Afşin-Elbistan, Muğla, Soma, Tunçbilek, Seyitömer, Beypazarı ve Sivas havzaları oluşturmaktadır. Ülkenin toplam linyit rezervleri 8.4 milyar ton olup, yıllık linyit üretimi 60-65 milyon ton civarındadır. Ülke linyit rezervleri bakımından dünyada yedinci ve üretim sıralamasında ise altıncı

durumdadır. Linyit madenciliğinin ekonomiye katkısı esas itibariyle enerji üretimi alanında olmaktadır.

Tablo 2.8.1. 2000 yılı Türkiye linyit rezervi ve kimyasal özellikleri (Madencilik özel ihtisas komisyonu, 2001)

	Nem (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Uçucu madde (%)	Isıl değer (kcal /kg)	Rezerv (1000 Ton)
İlgın	50	11	1,1	26	2,180	10,987
Beyşehir	48	25	1,1	17	1,110	81,082
Ermenek	27	23	4,7	23	3,330	4,821

Skodras ve ark., (2002), yapmış oldukları çalışmada linyitten aktif karbon üretmeye çalışmışlardır. Greek linyitleri yüksek miktarda mineral madde içerir buda aktif karbonun adsorptif özellikleri ve por yapısını etkiler. Aktif karbon üretimi birbirini takip eden üç arıtım tekniğini kapsar. Bunlar Demineralizasyon, Aktivasyon ve Kükürt dispersiyondur. Kömür değişik asit solüsyonları (5 N HCl, 22N HF, 12N HCl) ile yıkanır. Linyit örneklerine tartımdan önce uygun miktarlarda asit çözeltisi eklenir. Karışım 1 saat oda sıcaklığında karıştırır, daha sonra örnekler filtre edilir ve sıcak distile suyla yıkanır. Daha sonra linyit kömürü 100 °C’de azot akışı ile kurutulur. Daha sonra demineralize olan linyit aktifleştirilir. Aktivasyon prosedüründe ise linyit örnekleri 300 cm³/dak. azot gazı akışı altında 800-900 °C’de tutulur, daha sonra 400 cm³/dak. CO₂ akışı altında 6 saat tutulur. Aktif karbonun kükürtle aşılması ise yüksek saflıkta elemental kükürt taneleriyle azot gazı akışı altında 600 °C’de gerçekleştirilir.

Lavani ve ark., (2000), (VI) değerlikli kromun ligninle adsorpsiyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada lignin ve adsorpsiyon ile metal giderilmesinde; adsorpsiyon izotermi ve kinetik bilgiler tartışılmıştır.

Karabulut ve ark., (2000), düşük kalorili Türk kömürlerini kullanarak bakır ve çinko iyonlarını adsorpsiyonla uzaklaştırmışlardır. Kömürün yüzeyindeki karboksilik ve fenolik fonksiyonel gruplarının, iyon değiştirme ile katyonları uzaklaştırdığı tespit edilmiştir.

Yavuz ve Küçükbayrak (2001), yapmış oldukları çalışmada bazı Türkiye linyitlerini kullanarak iyonik olmayan dispersantların adsorpsiyon özelliklerini araştırmışlardır. Sıcaklık ve pH’ın dispersant adsorpsiyonu üzerinde etkisi çalışılmış

ve deneysel sonuçlar verilmiştir. Dispersant olarak Pellupur B69 ve Texapon 25 kullanılmıştır. Pellupur B69 ticari olarak naftalin süfonik asitin, formaldehit yoğunlaştırılmış sodyum tuzlarının karışımını içerir. Texapon 25’de ise sodyum laurik eter sülfat kullanılmıştır. Sonuç olarak linyitin mineral madde muhtevasının dispersant adsorpsiyonunu etkilediği gözlenmiştir. Mineral madde muhtevası dispersant adsorpsiyonunu kolaylaştırmıştır. Yüksek dispersant adsorpsiyonu düşük pH’da gözlenmiştir. Adsorpsiyon sıcaklığının 288 K’den 303 K’e yükseltilmesi ise dispersant adsorpsiyonunu etkilememiştir.

Asyhar ve ark. (2002), petrokokdan aktif sorbent üretimi için modifiye edilmiş metod kullanmışlardır. Kömür, toz halindeki KOH ile doldurulmuş ve aktivasyon ürünü ısıt arıtmadan sonra %15 HCl çözeltisi ile 4 saat yıkanmıştır. Deneysel çalışmalarda 100 mg/L konsantrasyonlarında fenol ve 4-nitrofenol çözeltileri kullanılmıştır. KOH dozajı arttıkça fenol ve 4-nitrofenol alımı artmıştır. Toz halinde KOH dozajı ve HCl ile yıkama önemli ölçüde sorbent aktivitesine katkıda bulunmaktadır. KOH/kok ağırlık oranı 1 olarak uygulanan modifiye edilmiş tekniğin kullanılması ile en yüksek giderim sonuçları elde edilmiştir. %86,4 ve %99,3’lük oranlarda fenol ve 4-nitrofenol’ün sorbent üzerine aktarılması gerçekleştirilmiştir.

Asyhar ve ark. (2002), yapmış oldukları çalışmada kok kömüründen aktif karbon elde etmişlerdir. Kok kömürü toz halindeki KOH ile (2:3) oranında karıştırılmıştır. Daha sonra aktivasyon ürününün ısıt arıtımından sonra %15’lik HCl çözeltisi ile yıkanmasıyla elde edilir. Bu çalışmada elde edilen deneysel değişkenler zaman, ilk konsantrasyon, sıcaklık, çözeltinin pH’ı ve sorbent dozajı ile ilişkilendirilmiştir. Adsorpsiyon dinamik parametreleri yani film (tabaka) difüzyonu (K_{ad}), partikül difüzyonu (K_p) ve difüzyon katsayısı (D^i) belirlenmiştir. Isoterm modeli Freundlich ve Langmuir eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır. Deneysel verilerden termodinamik parametreler serbest enerji (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropy (ΔS^0) hesaplanmıştır.

Evans ve ark. (1999), kimyasal aktif karbon üretimi üzerine yapmış oldukları çalışmada aktif karbonunu mikrogözenek yapısını artırmaya çalışmışlardır.Çalışmada sıcaklığın yanısıra KOH ve NaOH gibi aktivatör materyallerde kullanılmıştır.Çalışmada 400-900 °C arasında değişen sıcaklıklar kullanılmıştır. 540 °C sıcaklıkta iyi mikrogözenek yapısına sahip aktif karbonlar üretilmiştir.Yapılan

çalışmada KOH oranının artmasının gözenek yapısı üzerinde oldukça etkili olduğu gözlenmiştir. Ayrıca aktivasyon zamanını uzun süre yüksek sıcaklıkta bekletmenin aktivasyonu çok önemli ölçüde değiştirmedeği tespit edilmiştir. Uzun bekletme süreleri gözenek yapısını çok fazla değiştirmemiştir. KOH/C oranının (3,2-4,1) arasında değişmesi BET yüzeyini yalnızca 2350-2460 m²/g arasında değiştirmiştir. Sıcaklığın 815 °C den 750 °C ye düşmesi ise mikrogözenek yapısının %82,9'dan %95,9'a çıkarmıştır.

Küçükgül Y. (2004), Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi üzerine çalışmıştır. Çalışma kapsamında incelenen granül ve toz aktif karbon örnekleri ülkemizde ilk kez uygulanan bir teknoloji kullanılarak üretilmiştir. Aktif karbon için en önemli parametrelerin BET özgül yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışmada kullanılan üretim tekniğinde elektrik enerjisiyle üretim gerçekleştirilmiştir. Diğer sistemlerde yüksek debili yüksek sıcaklıktaki baca gazı problemi bu tesiste yok edilmiş reaksiyon gazları olan CO ve H₂ gazları yakılarak CO₂ ve H₂O haline dönüştürülmüştür. Reaktörde üretilen aktif karbonla ilgili olarak fiziksel testler kimyasal ve fizikokimyasal testler, adsorpsiyon testleri olarak üç ayrı grup çalışma yapılmıştır. Aktif karbon özellikle bitkisel orijinli karbonlu yapıların önce karbonizasyon ardından da aktivasyon süreciyle elde edilir. Karbonizasyon karbonlu maddelerin havasız ortamda pirolizlenmesiyle uygulanır. Aktivasyon sürecinde ise aktif karbona, geniş yüzey alanı ve yüksek gözenekli yapı kazandırılması için termal işlemin yanısıra kimyasal maddeler de kullanılabilir. Ülkemizde su, atıksu ve gaz arıtım çalışmalarının yanısıra çok çeşitli sektörlerde aktif karbon kullanılmaktadır. Ancak, ülkemizde ticari olarak üretilmeyen ve ithal edilen bu madde büyük döviz kaybına yol açmaktadır. Bu ve benzeri nedenlerle aktif karbonun yerli teknolojiyle üretimi gerekmektedir. Dünyada 10 civarında ülkede aktif karbon üretimi yapılmaktadır. Buralarda pek çok türde üretilen aktif karbonun patenti sınırlı sayıda şirketler eliyle yürütülmektedir. Aktif karbon bileşim olarak %87-97 oranlarında karbon içermekte olup, geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve proseste katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir (Thcoboglanous, 1991).

İdeal yapıdaki bir aktif karbondaki gözenekler 0,2-1 cm³ g⁻¹ civarındadır. Yüzey alanı ise 400-1000 m²/g aralığında olmakla birlikte özel amaçlı üretimlerde bu değer

aşılabilir (Morgan ve Fing, 1997). Gözenek boyutları ise 0,3 ile binlerce nanometre aralığında değişiklik göstermektedir. Aktif karbon üretiminde tüm yöntemler arasında diğerlerine göre daha sık rastlanan iki işlem vardır. İlk adım karbonizasyondur. Bu adımda hammadde karbonlaşmış kalıntıya grafit benzeri yumuşak polinükleer aromatik sistemlere piroliz edilir. düzenli yığınlar halinde dağıtılmış grafit benzeri tabakalar genellikle hidrojen ve hidrokarbon radikallerinden oluşan fonksiyonel gruplar olarak ifade edilir. İkinci adım ise aktivasyondur. Bu adım pirolizlenmiş kalıntıda gözenekli yapılar geliştirmek için planlanmıştır. Bu adım boyunca kalıntı karbonun yaklaşık %50' si tüketilmiş olur. Gözenekler yakmayla ya da grafit tabaka yığınlarından tabaka parçalarının oksidasyonu ile ya da daha az sabit olan uçta bulunan grupların giderilmesiyle, çatlatılmasıyla oluşturulmuştur. Grafitik sınırlar içine giren kanallar ve ayrıca tabaka yığınları arasındaki çok küçük çatlaklar genellikle 1000 Å'dan daha büyük çaptadırlar ve makrogözenek olarak adlandırılırlar. Grafitik tabakalar içinde ve bu tabakalara paralel olan yaklaşık olarak 10-1000 Å çapındaki yarıklar ise mikrogözenek olarak adlandırılırlar. Genel olarak makrogözenek sisteminin aktif karbonların toplam yüzey alanına ve adsorplama kapasitesine daha az katkısı vardır.

Çokadar ve ark. (2003), Ni(II) iyonunun sulu ortamda granül aktif karbon ile giderilmesi, olaya etki eden bazı parametreler ve adsorpsiyon izotermelerini incelemişlerdir. Nikelin GAK adsorpsiyonunun Freundlich izotermine daha çok uyduğu gözlenmiştir. GAK ile nikel adsorpsiyon olayında metal giriş konsantrasyonu, pH, temas süresi ve ligantlar önemli parametreler olarak tespit edilmiştir. Çalışmada ilk 6 saat temas süresinin önemli olduğu, 8 saat sonunda denge haline ulaşıldığı belirlenmiştir. Optimum pH 7 olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak granül aktif karbon ile sulu ortamlardaki ve endüstriyel atık sulardaki nikelin ve benzer ağır metallerin başarı ile giderileceği düşünülmektedir.

2.8.2. Farklı Materyaller Kullanılarak Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Bingöl ve Demircioğlu (2004), yapmış oldukları çalışmada Karadeniz bölgesinde yetiştirilen fındık kabuklarından üretilen aktif karbonun fosfat adsorplama kapasitelerini incelemek için farklı tuzlarla değişik oranlarda muamele edilmiştir. Fındık kabukları karbonizasyon işlemine tabii tutulmadan önce aktifleştirme işlemi yapılmıştır. Aktifleştirici olarak $Al_2(SO_4)_3$, NH_4Cl ve $Al_2(SO_4)_3 + NH_4Cl$ (karışık tuz) kullanılmıştır. En iyi sonuç karışık tuz çözeltisinde, emdirme oranı 2 olduğu durumda elde edilmiştir. Fosfat adsorplama kapasitesi 13,49 mgP/g adsorplayıcı olarak bulunmuştur.

Yıldız ve Bingöl (2004), Ticari granüler aktif karbon kullanarak atıksulardan fenol gidermeye çalışmışlardır. Yapılan denemelerde, adsorpsiyon metodu ile fenol gideriminde adsorbent konsantrasyonu, karıştırma hızı ve sıcaklık parametrelerinin sıcaklık verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ticari aktif karbon için Freundlich sabitleri $K_f=33,11$ ve $n=0,98$ olarak bulunmuştur.

Teker ve ark., (1999) yapmış oldukları çalışmada pirinç kabuklarından aktif karbon elde etmişlerdir. Ve Pirinç kabuklarından elde ettikleri aktif karbon (ACRH) üzerine sulu çözeltilerden Cu(II) ve Cd(II) tutulması, pH, aktif karbon miktarı, temas süresi, sıcaklığa bağlılığı araştırılmıştır. Freundlich ve Langmuir izotermi çizilerek termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

Demirbaş ve ark., (2002), yer fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden nikel giderimi ve denge çalışmaları araştırmışlardır. Kesikli kaplar ile olan çalışmada sıcaklık, karıştırma hızı gibi parametrelerin tanecik boyutuna olan etkileri incelenmiştir. Denge için 180 dakikalık temas süresi gereklidir. Veriler Langmuir, Freundlich, Tempkin izotermi kullanılarak analiz edilmiştir.

Aygün ve ark., (2003), Badem kabuğu, fındık kabuğu, ceviz kabuğu, kayısı çekirdeği gibi birtakım tarımsal atıkların aktif karbon üretimi için uygunluğunu araştırmışlardır. Granüler aktif karbonlar, fiziksel özellikleri (aşınma, hacim yoğunluğu), kimyasal özellikleri (elemental kompozisyon, % ağırlık kaybı), yüzey (yüzey alanı, yüzey kimyası) ve adsorpsiyon özellikleri (iyod sayısı, fenol ve metilen mavisi adsorpsiyonu) yönüyle araştırılmışlardır. Piroliz ısı ve aktivasyon zamanı Fenol ve metilen mavisinin adsorpsiyonunda özellikle fındık ve ceviz

kabuklarından elde edilen aktif karbonda oldukça önemlidir. Adsorpsiyon izotermelerinde Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılmıştır. Ham materyallerden aktif karbon üretimi için uygunluk sırası Fındık kabuğu > ceviz kabuğu = kayısı çekirdeği > badem kabuğu olarak verilmiştir.

Marshall ve ark., (2000), Fındık kabukları üzerinde altı değişik aktivasyon metodu kullanarak aktif karbon üretmeye çalışmışlardır. Karbonlar birbirleriyle ve iki ticari aktif karbon ile yüzey alanı, aşınma, yüzey fonksiyonel grupları, organik alımı, üretim fiyatı özellikleri yönünden kıyaslanmışlardır. Metotlar arasındaki temel fark aktivasyon sıcaklığı ve süresi yönüyledir. Hava aktivasyon metodu bu altı metot arasında en uygun metot olarak seçilmiştir. Bu metotta aktivasyon ve oksidasyon işlemleri eş zamanlı olarak gerçekleştirilir.

Sheikh ve ark. (2004), yapmış oldukları çalışmada zeytin çekirdeklerinden yeraltı sularının arıtımında kullanılmak üzere aktif karbon üretmişlerdir. Hazırlama koşullarının çeşitliliğinin yüzey alanı, porozite, morfoloji, fonksiyonel ve kristal yapı üzerine etkisi araştırılmıştır. Değişkenler; karbonizasyon zamanı, aktivasyon zamanı, aktifleştirme maddesi, partikül hacmi, numunenin kurutulması, hidrojen peroksit ile ön arıtım ve aktivasyon prosesidir. Hazırlanan aktif karbon X-ışınları ile incelendiğinde aktif karbonun esas olarak amorf bir yapıda olduğu gözlenmiştir. Ayrıca alifatik, hidroksil, eter, aromatik ve fenolik gruplar ile ilgili pikler göstermiştir. Ürün MB (metilen mavisi) için iyi adsorpsiyon özellikleri göstermiştir.

Evans ve ark., (1999) sakaroz, fındık, polimer karbonlarını kullanarak kimyasal aktif karbon üretmişlerdir. İlk olarak materyaller 400°C-900°C'lik sıcaklık profilinde tutulmuş ve ardından soğutulmuştur. Takiben ürünler metanol buharına veya hava akışına maruz bırakılmıştır. 750°C-800°C'de sakaroz için mikroporlar 1,0 mL g⁻¹'lik hacimde genişlemişlerdir. İyi mikropor yapısına sahip aktif karbonlar oldukça düşük bir sıcaklık olan 540 °C'de elde edilmiştir. Diğer materyallerinde iyi mikropor verme kapasiteleri potasyum hidroksit aktivasyonu ile test edilmiştir.

Fuertes ve ark. (2003), Nomex polimer liflerinden aktif karbon hazırlamışlardır. Bunun için karbonizasyon, fenolik reçine ile aglomerasyon ve buhar aktivasyonu uygulanmıştır. N-butane ile 30 °C'de gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri, oldukça iyi sonuçlar vermiştir. Çalışmada, Nomex değişik ticari aktif liflerle ve granüler ticari aktif karbon ile kıyaslanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde

değişik uçucuların Nomex üzerine yüksek konsantrasyonlarda adsorbe olduğu saptanmıştır. Adsorpsiyonda adsorbanın doğal yapısı, gözenek hacmi rol oynadığı gözlenmiştir.

Yalçın ve arkadaşları yapmış oldukları altın metalurjisi için yerli kaynaklardan aktif karbon üretimi başlıklı çalışmada (1993), siyanürleme yöntemiyle altın üretimi sırasında çözeltiden altın kazanımı için kullanılan aktif karbonun yerli kaynaklardan üretimi sunulmuştur. Kayısı çekirdeği, şeftali çekirdeği ve karadeniz bölgesinin çeşitli yörelerinden sağlanan fındık kabuğu yerli kaynak olarak aktif karbon üretiminde kullanılmıştır. Bu numunelerin buhar aktivasyonu yapılarak altın endüstrisine uygun aşınmaya karşı dayanımı fazla ve yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon üretimine çalışılmıştır. Aktif karbon üretiminde ısısal veya kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Isısal aktifleştirmede, ilk işlem hammaddelerin karbonlaştırılmasıdır. Karbonlaştırma esas itibarıyla hammaddeden odun kömürü elde edilmesidir. İşlem genellikle 700 °C'yi geçmeyen sıcaklıklarda ve havasız ortamda yapılmaktadır. Karbonlaştırılan malzeme odun kömürü, çeşitli gazlar ve katran olarak ayrılmaktadır. Karbonlaştırma sonucu üretilen odun kömürü daha yüksek sıcaklıklarda (800-1000 °C) aktifleştirilerek, yüksek yüzey alanına sahip gözenekli aktif karbona dönüştürülür. Aktifleştirme karbonlaştırma işleminin tersine oksitleyici ortamda yapılmaktadır. Oksitleyici ortam yaratmak için genellikle su buharı ya da hava kullanılmaktadır. Bu sayede su buharı içindeki oksijen odun kömürünün aktif bölümlerini yakarak CO ve H₂ hazırlarının çıkmasına neden olur. Bu şekilde yanmanın sonunda yüksek yüzey alanı ve gözenek sistemi oluşur. Kimyasal aktifleştirme karbonlaştırılmamış malzemeler ile yapılır. Kullanılacak malzemeler ilk önce yapıyı bozucu ve oksitleyici ZnCl₂ , H₂SO₄ gibi kimyasal maddeler ile karıştırılır. Bu karışım 105 °C de kurutulur. Kuru karışım daha sonra 400-700 °C de karbonlaştırılır. Bu işlem sonucu yüzeye yüklenen maddeler yapıyı bozarak karbon atomlarının tekrar şekil almasını sağlar. Böylece aktif karbondaki yüzey alanı ve gözenek sisteminin oluşumu sağlanır. Yapılan çalışmada kayısı ve şeftali çekirdekleri ve karadeniz bölgesinden elde edilen fındık kabukları kullanılmıştır. Karbonlaştırma deneyleri termostatlı fırın içinde 18 cm çapında 11 cm boyunda bir reaktörle , reaktöre azot gazı verilerek yapılmıştır. Karbonlaştırma deneylerinde 400-700 °C arasında değişen sıcaklıklar kullanılmıştır. Deneylerde üç değişik karbonlaştırma yöntemi uygulanmıştır. Şok karbonlaştırma, yavaş karbonlaştırma, yavaş

karbonlaştırmadan sonra 900 °C de 1 saat bekletme. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen bulgular şu şekilde sıralanabilir :

1-Yerli kaynakların hepsi meyve kökenli oldukları için kimyasal içerikleri bakımından benzer özellik göstermişlerdir.Bu nedenle üretilen odun kömürlerinin yapısal içerikleri birbirinden çok farklı olmamıştır.

2-Fındık kabukları ile en iyi sonuçlar yavaş ve yüksek sıcaklıkla üretilen odun kömürlerinin 800 °C de aktifleştirilmesi sonucu elde edilmiştir.Yüzey alanları ise 750-850 m²/g arasında değişmiştir.

3-Kayısı çekirdeklerinin aktifleştirilmesi sonucu altın kazanımı için uygun aktif karbon üretilebileceği anlaşılmıştır.En yüksek yüzey alanları 800-1100 m²/g civarında elde edilmiştir.

4-Şeftali çekirdeklerinin aktifleştirilmesinde en uygun sıcaklığın 800 °C olduğu belirlenmiştir.Yavaş karbonlaştırılmış numunelerin yüzey alanı 962 m²/g olarak bulunmuştur (Mc Dougall ve Fleming, 1980, Hassler, 1963; Bevla, Rico ve Gomis,1984; Solano, Gonzalez, Sabiove Reinoso, 1979).

Sekar ve ark. (2004), yapmış oldukları çalışmada kurşunun, fındık kabuklarından hazırlanan aktif karbon üzerine denge adsorpsiyonunu ve kinetiğini çalışmışlardır. Farklı metal iyon konsantrasyonlarında Batch adsorpsiyon deneyleri yaparak uygun kurşun giderim performansını belirlemeye çalışmışlardır.kurşun adsorpsiyonunda pH etkili bir rol oynamıştır.Fındık kabukları pH 4,5 da yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermişlerdir. Çalışmada, Langmuire, Freundlich, Tempkin izoterm modelleri uygulanmıştır. Adsorpsiyonun büyük ölçüde Langmuire modeline uyduğu fındık kabuklarından elde edilen adsorbanın kurşun gideriminde etkili olduğu gözlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyonun etkisinde çözeltinin pH'nın kurşun konsantrasyonunun ve adzorban dozunun önemli olduğu tespit edilmiştir.Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci derece kinetiğe uyduğu gözlenmiştir.

Wang ve ark. (2007), yapmış oldukları çalışmada modifiye edilmiş buğday tortusu üzerine sulu çözeltilerden nitrat giderimi için adsorpsiyon kinetiklerini incelemişlerdir.Buğday tortusu epiklorohidrin ile modifiye edilmiştir.Adsorpsiyon kinetikleri batch deneyleri kullanılarak incelenmiştir.Sonuçlar modifiye edilmiş buğday tortusunun yüksek oranda anyon kapasitesi olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon 20 dk'da dengeye ulaşmıştır. Adsorpsiyonun Freundlich izoterm

modeline uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı 1. derece eşitlik, yalancı 2. derece eşitlik ve partikül difüzyon modeline uyumu incelenmiştir. Sonuçlar yalancı 2. derece eşitliğe ve partikül difüzyon modeline oldukça iyi uyum göstermiştir. Adsorpsiyon kinetik analizleri teknolojik uygulamalar için oldukça pratik ve iyi sonuçlar vermiştir.

Demirbaş ve ark. (2009), Fındık kabuklarından ürettikleri aktif karbon üzerine sulu çözeltilerden bakır adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Bakırın sulu çözeltilerden fındık kabukları üzerine adsorpsiyonunda Batch adsorpsiyon sistemini kullanmışlardır. Bakır adsorpsiyonunda iyon konsantrasyonu 25-200 mg/L, pH 2-6 adsorbant dozajı 0,5-3 g/L, sıcaklık ise 293-323 K arasındaki değerler kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesi oldukça hızlı gerçekleşmiş 90 dk da dengeye ulaşmıştır. Bakır iyonlarının maksimum adsorpsiyonu pH 6' da gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon oranları sistemin yalancı 2. derece kinetiğe uyduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon Langmuir izoterm modeline uymuş, tek tabakada gerçekleşmiştir.

Öztürk ve ark. (2008), Bor'un celium oksit üzerine adsorpsiyonunu faktorial dizayn yöntemini kullanarak incelemişlerdir. Çalışmanın ilk aşamasında üç parametre ve iki değer araştırılmıştır. Seçilen parametreler sıcaklık (20,40 °C), partikül çeşidi (granül ve toz) ve pH (6,18 ve 10) olarak belirlenmiştir. Çalışmanın 2. aşamasında langmuir ve freundlich adsorpsiyon modelleri uygulanmıştır. Maksimum bor geri kazanımı orijinal pH değerinde 40 °C sıcaklıkta ve toz celium oksit ile elde edilmiştir.

Uddin ve ark. (2008), yapmış oldukları çalışmada çay atıkları üzerine metilen mavisini adsorbe etmeye çalışmışlardır. Batch adsorpsiyonu ve izoterm çalışması değişik koşullar denenerek çalışılmıştır. Adsorpsiyon dengesine 5 saat sonunda ulaşılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı 2. derece kinetik modele uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyon izotermi olarak ise Langmuir izoterm modeli belirlenmiştir. Metilen mavisinin çay atıkları üzerine adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksek olarak 85,16 mg/g olarak saptanmıştır. Böylece çay atıklarının metilen mavisinin adsorpsiyonu için oldukça uygun olduğu gözlenmiştir.

Neşe Öztürk ve ark. (2004), Nitrat'ın sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda çeşitli materyaller kullanmışlardır. Çalışmada sepiolite, HCl ile aktive edilmiş sepiolite ve toz aktif karbon adsorban olarak kullanılmıştır. Çalışmada temas süresi, pH ve adsorban dozajının nitrat gideriminde oldukça etkili olduğu gözlenmiştir.

Adsorpsiyonda dengeye ulaşma zamanı sepiolite, toz aktif karbon ve aktive edilmiş sepiolite için sırasıyla 30 , 45 , 5 dk olarak tespit edilmiştir. nitrat gideriminde toz aktif karbon için pH değeri 2 de en etkili giderim elde edilirken diğer adsorbanlar için pH değerinin o kadar etkili olmadığı belirlenmiştir. Adsorban dozajı arttıkça nitratin yüzde(%) gideriminin de arttığı belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar adsorpsiyonun yalancı 2.derece kinetiğe uyduğunu göstermiştir.

2.8.3. Organik Bileşiklerin Adsorpsiyonu Çalışmaları

Morawski ve ark. (1997), yapmış oldukları çalışmada THM'nin sudan adsorpsiyonunda modifiye sentetik karbon kullanmışlardır. Sentetik karbonlar fenol reçineden (APT-P, APT, GP-30) elde edilmiştir. GP30 için BET yüzey alanı $2,4 \text{ m}^2/\text{g}$, APTP için $307,5 \text{ m}^2/\text{g}$, APT- P için ise $287,7 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. THM adsorplama kapasitesi ise $Q(\text{mg}/\text{g})$, GP-30 için toplam THM olarak $40,026 \text{ mg}/\text{g}$, APT için toplam THM olarak $125,670 \text{ mg}/\text{g}$, APT-P için ise toplam THM olarak $77,022 \text{ mg}/\text{g}$ Ayrıca THM adsorpsiyonunda karbonun yüzey özellikleri ve gözenek yapısının önemli olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada karbon yüzeyi nitrik asit ile hidrofilik hale getirilmiştir. Bu da THM adsorpsiyonunu önemli ölçüde etkilemiştir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi BET yüzeyinin artması adsorpsiyon kapasitesini de artırmıştır.

Juin-Horng ve ark. (2008), aseton kloroform ve acetonitril'in ticari aktif karbon, aktif karbon fiberleri ve çamurdan elde edilen adsorban üzerine adsorpsiyon karakteristiklerini incelemişlerdir. Çalışmada ticari aktif karbonun kloroformu adsorplama kapasitesinin aktif karbon fiberlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca yüzey fonksiyonel gruplarının kloroform adsorpsiyonunda önemli bir rol oynamadığı, adsorbanın fiziksel karakteristikleri olan mikro gözenek yapısı, gözenek hacim dağılımının daha önemli rol oynadığı tespit edilmiştir. Benzer sonuç E. Diaz, (2005) ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da tespit edilmiştir. Çalışmada adsorbanın fizikokimyasal karakteristiklerinin (gözenek hacim dağılımı yüzey alanı) nın adsorpsiyonda önemli faktörler olduğu gözlenmiştir. Küçük moleküllerin adsorpsiyonunda mikrogözenekler mezo ve makro gözeneklerden daha önemlidir. Ek olarak adsorbanın fiziksel karakteristikleri yüzey oksijen fonksiyonel

gruplardan daha önemli rol oynamaktadır. Adsorpsiyon izotermi olarak Freundlinch, Langmuir ve Dubinin-Radushkevich eşitlikleri seçilmiştir. Adsorpsiyonun büyük ölçüde Freundlinch izotermi modeline uyduğu görülmüştür.

Yetgin ve ark. (2007), adsorpsiyon yöntemiyle MTBE ve ETBE'nin sudan uzaklaştırılması başlıklı çalışmada klinoptilolitçe zengin doğal zeolitin ve toz aktif karbonun MTBE ve ETBE'yi sudan adsorplama özellikleri kesikli denge adsorpsiyon deneyleri ile belirlenmiştir. 25 °C de gerçekleştirilen deneylerde MTBE ve ETBE konsantrasyonları 2000 ppb olarak seçilmiş ve analizlerde HS-GC/MS tekniği kullanılmıştır. Deneyler sonucunda toz aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin her iki oktan artırıcı (MTBE ve ETBE) için klinoptilolite göre daha fazla olduğu bulunmuştur. Çalışmada MTBE ve ETBE'nin sudan adsorpsiyonlarının Langmuire, Freundlich izotermine uyumları incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde genelde MTBE ve ETBE'nin toz aktif karbon adsorpsiyonunun Freundlich izotermi ile daha iyi tanımlandığı R^2 değerlerinin ise sırasıyla 0,98 ve 0,80 olduğu tespit edilmiştir. klinoptilolit için ise her iki yakıt katkısı ve her iki model için hesaplanan R^2 değerlerinin $< 0,60$ olduğu ve toz aktif karbon için hesaplanandan çok daha küçük olduğu gözlenmiştir.

Anderson ve ark. (2000), yapmış oldukları çalışmada kesikli adsorpsiyon denge deneylerinde üç farklı zeolitin (mordenit, Y ve ZSM-5) MTBE, kloroform ve trikloroetilen adsorpsiyon özelliklerini incelemiş ve iki farklı toz aktif karbonunkilerle karşılaştırmıştır. Kolon deneylerinin yapılmadığı bu çalışmada mordenit ve ZSM-5 zeolitlerin MTBE ve TCE adsorpsiyon özelliklerinin referans olarak seçilen iki aktif karbonunkilerden daha üstün olduğu bulunmuştur.

Çapar ve ark. (2001), Ankara içme suyunda aktif karbon ile doğal organik madde ve trihalometan giderimi üzerine çalışmışlardır. Aktif karbonun kapasitesini bulmak amacıyla yürütülen izoterm testinde Freundlich izoterm sabitleri K ve N sırasıyla 17,61 (mg/g) (L/mg)^{1/n} ve 1,66 olarak bulunmuştur. Aktif karbonun performansını değerlendirmek amacıyla yürütülen sürekli kolon deneylerinde boş yatak temas süresi 0,40 dk ile 2,67 dk arasında değişen kolonlar kullanılmış ve boş yatak temas süresinin servis ömrüne etkisi incelenmiştir. Artan boş yatak temas süresi ile artırılan su hacminde lineer bir artış olduğu gözlenmiştir. Optimum yatak derinliğinin 10 cm olduğu sonucuna varılmıştır. İzoterm ve kolon kapasiteleri karşılaştırılmış, tam kırılma durumunda kolon kapasitelerinin izoterm kapasitelerinin

%43,65'i arasında olduğu, %50 kırılma durumunda ise bu oranın %8-17'ye düştüğü gözlenmiştir. İçme suyu arıtma tesislerinde dezenfektan olarak kullanılan klorun baraj sularındaki doğal organik maddelerle reaksiyona girerek dezenfeksiyon yan ürünleri olarak tanımlanan, kanserojen ve toksik oldukları bilinen bir dizi klorlu organik bileşiklerin oluşumuna neden olduğu bilinmektedir (Rook 1974). Ancak klor diğer dezenfektanlarla kıyaslandığında ucuz olması ve bakiye bırakması nedeniyle günümüzde hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Dezenfeksiyon yan ürünleri arasında en fazla rastlanan grup trihalometanlardır. İçme sularında en sık karşılaşılan THM bileşikleri ise kloroform ve baraj sularında brom bulunmasına bağlı olarak bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoformdur. USEPA ulusal birincil içme suyu kirletici standartlarında THM'lerin kanserojen oldukları ve karaciğer, böbrek ve sinir sistemi üzerinde olumsuz etkilere sahip oldukları belirtilmektedir. (Pontius 1998). EPA tarafından THM için 1.Kademe limit değeri 80ug/L olarak belirtilmiştir (Pontius,1999). Söz konusu sınır değer 2000'li yılların başlarında 40ug/L'ye indirileceği öngörülmüştür (EPA 2.Kademe Limit Değeri). Avrupada ise Avrupa Birliğinin 1995 yılında öngördüğü yönergeyle kloroform ve bromodiklorometan limit değeri sırasıyla 40 ve 15µg/L olarak belirlenmiştir (Kuivinen ve Johnson, 1999). Türkiye'de ise söz konusu bileşiklerin sınırlandırılması veya kontrolü için henüz bir çalışma başlatılmamış olup dolayısıyla içme suyu standartlarında bu yönde herhangi bir düzenleme bulunmamaktadır. Dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunu kontrol etmek ve önlemek amacıyla iyileştirilmiş koagülasyon, granül aktif karbon adsorpsiyonu veya nanofiltrasyon işlemleriyle giderim yapılabilmektedir. Aktif karbon adsorpsiyonu ile sadece dezenfeksiyon yan ürünleri değil sentetik organikler, koku ve tada neden olan maddelerde giderilebilmektedir.

Nizhikiori ve ark. (2009), Allophane üzerine benzen adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Benzen derivatlarının sudan allophane üzerine adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesinde UV ve FTIR spektroskopik yöntemler kullanılmıştır. Allophane benzen derivatlarının anyonlarını pozitif alumina yüzeyleri üzerine adsorplamıştır. Çalışmada allophane'nin benzen derivatlarını tutma kabiliyetlerinin sadece iyonik olmalarından değil aynı zamanda polar molekül olmalarından da kaynaklandığı tespit edilmiştir. Allophane'nin su arıtımında geçerli bir adsorban olduğu belirlenmiştir.

Hernandez ve ark. (2009), yapmış oldukları çalışmada klorobenzen, kloroform ve karbon tetraklorit bileşiklerinin SiO_2 , Ag/SiO_2 , Cu/SiO_2 ve Fe/SiO_2 üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada sıcaklık olarak 398-593 K arasında çalışılmıştır. Freundlich adsorpsiyon modelinin, klorlu bileşiklerin adsorpsiyonunda uygun model olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyonun izosterik ısısı klorlu bileşikler ile adsorban arasındaki Si-OH interaksyon bağları ile gerçekleşmiştir.

Uchida ve ark. (1999), Yapmış oldukları çalışmada kloroform ve demir iyonlarının aktif karbon üzerine yarışmalı adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Kloroform kanserojenik özelliğinden dolayı içme sularında önemli bir problemdir. Demir ise içme sularına demirsu borularından karışabilmektedir. Demir iyonu içme sularında kötü koku ve renklenmeye neden olabilmektedir. Çalışmada kloroform ve demirin ayrı ayrı ve birleşik hazırlanan çözeltileriyle adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Demir iyonlarının adsorplanma oranı gözenek hacmiyle orantılı olarak artmıştır. Aktif karbon üzerine kloroform adsorpsiyonunun demir iyonlarının varlığında azaldığı, tek çözelti halindeyken arttığı gözlemlenmiştir. Sonuç adsorpsiyonun yarışmalı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir.

Babi ve ark. (2007), Yunanistan da yapılan çalışmada GAK'ın THMs, HAAs giderim verimi araştırılmıştır. Klorlama içme sularının dezenfeksiyonunda kullanılan en yaygın metotlardan bir tanesidir. Dezenfeksiyon yan ürünlerinin en yaygın grubu THMs ve HAAs olarak bilinir. Bu bileşikler klorun Brom ve doğal organik maddelerin varlığında oluşurlar. Toksikoloji çalışmaları THM ve HAA'lerin ve diğer dezenfeksiyon yan ürünlerinin kanserojenik olduğunu ortaya çıkarmıştır. Pek çok arıtım alternatifleri dezenfeksiyon yan ürünlerinin giderimi için kullanılmıştır. Granül aktif karbon THMs ve HAAs'leri giderebilme kabiliyetinden dolayı özel ve geniş bir kullanım alanı bulmuştur. GAK filtre malzemesi olarak kullanılmıştır. Avrupa ve Amerika'da yapılan çalışmalar klorlanmış içme sularında THMs, HAAs ve doğal organik maddelerin oluştuğunu ortaya koymuştur. Çalışmada pilot bir arıtım ünitesi gerçekleştirilmiştir. GAK'ın dezenfeksiyon yan ürünlerini başarıyla giderdiği tespit edilmiştir. GAK'ın dezenfeksiyon yan ürünlerini adsorpsiyonundaki başarısı geniş yüzey alanı ve düşük hidrolik yüklenme oranı ile ilişkilendirilmiştir.

Adachi ve ark. (2001), Japonya'da yapmış oldukları çalışmada pirinç kepeği üzerine kloroform adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Pirinç kepeğinin kloroformu içme

suyundan etkili bir biçimde adsorbe ettiği görülmüştür. Yapılan çalışmada adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyduğu bulunmuştur. Kloroformun pH 6-7 civarında uygun olarak giderildiği görülmüştür. 1 saat sonunda kloroformun %70 oranında uzaklaştığı tespit edilmiştir.

Kara (2004), farklı kimyasal kaynağa sahip uçucu organik bileşiklerden aseton, benzen, karbontetraklorür, metanol ve toluenin doğal metaryallerden pomza taşı ve zeolit üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Elde etmiş oldukları sonuçları aynı uçucu organik bileşiklerin aktif karbon adsorpsiyonundan elde ettikleri sonuçlar ile karşılaştırmışlardır. Aktif karbonun kullanılan uçucu organik bileşikleri kısa bir sürede %90'lık bir verimle adsorplamasına karşın pomza taşı ve zeolit sırasıyla en fazla %60 ve %33'lük oranlarda bir adsorbsiyon verimi sağlamışlardır. Uçucu organik adsorpsiyon parametreleri Freundlich ve Langmuir kullanılarak hesaplanmıştır.

Cooney (1998), tarafından uçucu organik bileşikler üzerine yapılan adsorpsiyon çalışmalarında organiklerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda asidik pH'da organiklerin daha iyi adsorplandığı görülmüştür. Kapasite (K), korelasyon katsayısı değerleri incelendiğinde ise adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Tablo 2.8.2. Organik bileşikler için Freundlich Parametreleri (Cooney,1998)

Bileşikler	Adsorban madde	K	$1/n$	Kaynak
Kloroform	Aktif karbon	2,6	0,73	Cooney, David O.,1998
Kloroform	Aktif karbon	55	4,7	Tsai Jiun-Horng ve ark., 2007

Tablo 2.8.2. Organik bileşikler için Freundlich Parametreleri (devamı)

Phenol	Aktif karbon	21	0,54	Cooney, David O., 1998
Endrin	Aktif karbon	666	0,80	Cooney, David O., 1998
Kloroform	Karbon nanotüpleri	2,72	0,58	Lu ve ark., 2005
BDKM	Karbon nanotüpleri	1,08	0,69	Lu ve ark., 2005
DBKM	Karbon nanotüpleri	1,022	0,74	Lu ve ark., 2005
Bromoform	Karbon nanotüpleri	0,90	0,75	Lu ve ark., 2005
Kloroform	EAK; IAK;BAK,	6,52; 3,162 ;4,20	1,51,1,69 ;1,27	Bu çalışmada
BDKM	EAK;IAK;BAK	2,73;1,01;1,51	1,81;2,08;1,74	Bu çalışmada
DBKM	EAK;IAK;BAK	4,46;2,34;2,37	1,75;1,70;1,71	Bu çalışmada
Bromoform	EAK,IAK,BAK	2,74 ;1,02;1,03	2,40;2,57;2,60	Bu çalışmada
1,4 DKB	EAK,IAK,BAK	3,22 ;1,74; 2,37	1,07;1,03;0,97	Bu çalışmada
1,2,3 TKB	EAK,IAK,BAK	5,70;4,07 ;4,03	1,02;1,34;1,30	Bu çalışmada

*EAK: Ermenek aktif karbonu, *IAK: Ilgın aktif karbonu, *BAK:Beyşehir aktif karbonu

Tablo 2.8.3. Farklı aktivasyon metotları kullanılarak aktifleştirilen materyallerin BET (yüzey alanı) değerleri, m²/g

Materyal	Deneysel şartlar	BET (m ² /g)	Yazar
Zonguldak bölgesi kömürü	Ham kömür kül muhtevasını azaltmak amacıyla % 15 lik HCl çözeltisi ve % 25 lik HF ile 2 saat yıkanmıştır. Daha sonra numune 1 Molar NaOH çözeltisi ile Soxlet aparatında ekstrakte edilmiştir. Numune 120 °C’de kurutulduktan sonra desikatöre konulmuştur. Bu işlemlerin ardından kömür numuneleri N ₂ gazı akışı altında 850 °C’de 2 saat aktive edilmiştir. Ardından kömür numuneleri KOH ile 85 °C’de 2 saat yıkanmış ve 120 °C’de 1 gün kurumaya bırakılmıştır. Safsu ile yıkanan numune 2:1 oranında ZnCl ₂ /Kömür oacak şekilde karıştırılmış 700 °C’de okside edilmiştir.	850,5	Kopac T., 2007
Linyit kömürü	İki aşamalı aktivasyon prosesi uygulanmıştır. Kömür HCl ve HF ile yıkanmıştır. Ardından 300 cm ³ /dak. Azot atmosferinde 800-900 °C’de 30 dakika ve 400 cm ³ /dak. CO ₂ akışı altında 6 saat aktive edilmiştir.	1200	Sokadras ve ark., 2002
Gölbaşı ve Kangal bölgesi Linyit kömürü	Kömür örnekleri HCl ve HF kullanılarak temizleme basamağına tabii tutulmuş bu işlemin ardından ZnCl ₂ ile 85°C’de 3 saat aşılansmış ve 500°C’de 1 saat 100 ml/dak. N ₂ gazı akışı altında aktive edilmiştir. Daha sonra %10’luk HCl ile yıkanmıştır. Gölbaşı linyitleri pirit, kül, nem muhtevasının daha az olmasından dolayı Kangal linyitlerinden daha iyi sonuçlar vermiştir.	289-1169	Özdemir ve ark.,2006
Linyit kömürü	Linyit kömürü 20 l/dakika argon gazı akışı altında ısıtılmış ardından buhar, oksijen ve argon karışımı ile 400-850 °C’de değişen sıcaklıklar altında aktive edilmiştir.	274	Shchipker ve ark., 1997

Tablo 2.8.3. Farklı aktivasyon metotları kullanılarak aktifleştirilen materyallerin BET (yüzey alanı) değerleri, m²/g (devamı)

Linyit kömürü	Linyit numuneleri 350-550 °C'de değişen sıcaklıklarda 2 saat süresince azot atmosferinde aktivasyona tabii tutulmuştur. Ardından karbondioksit ile 15 dakika süresince 650-675 °C'de ikinci bir aktivasyon uygulanmıştır.	220	Chattopadhyaya ve ark., 2006
Badem, Fındık, Ceviz kabukları	Azot gazı akışı altında 170°C'de 30 dakika karbonizasyon, 450 °C'de 1 saat aktivasyon	1100-1600	Toles ve ark., 1998
Pamuk sapı	110 °C'de ön kurutma işleminin ardından Fosforik asit ile 0,5-2,1 oranında aşılama, 500 °C'de 2 saat aktivasyon *En yüksek BET 1,6'lık aşılama oranında gözlenmiştir	1032	Girgis ve Ishak, 1999
Fıstık kabuğu	Fosforik asit ile 0,5-1,6 oranında aşılama, 500 °C'de 3 saat veya 6 saat aktivasyon * En yüksek BET 1'lik aşılama oranında ve 3 saat aktivasyonda gözlenmiştir.	1177	Girgis ve ark, 2002
Şeker kamışı	Materyal aktivasyondan önce 2 saat yıkanmıştır. Azot gazı akışı altında 170 °C'de 30 dakika karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Ardından 450 °C'de, 1 saat aktivasyon işlemine tabii tutulmuştur.	1200	Ahmedna ve ark., 2000
Elma pulpu	Argon atmosferinde 110 °C'de 4 saat ön kurutma işlemi uygulanmış, Fosforik asit ile 0,2-1,5 oranında aşılama gerçekleştirilmiş ve materyal 450 °C'de 1 saat aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. *En yüksek BET 0,85'lik aşılama oranında elde edilmiştir.	1022	Garcia ve ark., 2002

Tablo 2.8.3. Farklı aktivasyon metotları kullanılarak aktifleştirilen materyallerin BET (yüzey alanı) değerleri, m²/g (devamı)

Ceviz kabuğu	Fosforik asitle 3'lük oranda aşılana materyal 160 °C'de aktive edilmiş ardından tekrar 160-210 °C'de aktivasyon işlemine tabii tutulmuş ve son olarakta 300-500 °C'de 30 dakika boyunca aktive edilmiştir. *En yüksek BET 450 °C'de elde edilmiştir.	1071	Dastgheib R., 2001
Buğday pekmezi	Aktivasyon işlemi iki aşamalı ve üç aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İki aşamalıda materyal Azot gazı akışı altında 100 °C'de ön kurutma işlemine tabii tutulmuştur. Ardından 450-700°C'de aktivasyon işlemine tabii tutulmuştur. Üç aşamalıda ise kurutulan materyal 300°C'de karbonizasyon işlemine tabii tutulmuş ardından 400-600 °C'de aktivasyon işlemine tabii tutulmuştur. * En yüksek BET aşılama oranı 0,76'da ve 500 °C'de elde edilmiştir.	528-1522	Diao ve ark., 2002
Hindistan Cevizi kabuğu	Materyal Azot gazı akışı altında 100 °C'de ön kurutma işlemine tabii tutulmuş ardından 400-600 °C'de 2 saat süresince aktive edilmiştir. Fosforik asit ile 1-2'lik oranda aşılanaştır. * En yüksek BET değeri 1,5 aşılama oranında ve 500 °C'de elde edilmiştir.	1000	Kirubakaran ve ark., 1991
Kauçuk ve talaş	Materyal 1,5 aşılama oranında Fosforik asit ile aşılanaştır. Ardından 200 °C'de 15 dakika karbonizasyon işlemine tabii tutulmuştur. Takiben 500 °C'de 45 dakika aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.	1496	Sirinivasakannanve ark., 2003

Tablo 2.8.3. Farklı aktivasyon metotları kullanılarak aktifleştirilen materyallerin BET (yüzey alanı) değerleri, m²/g (devamı)

Aktif karbon	Materyal 3,2-4,3 oranlarında KOH ile aşıl原因mıştır. 400-900 °C arasında değişen sıcaklıklarda aktive edilmiştir. Aktivasyon süresi ise 1-2 saat arasında değiştirilmiştir. Maksimum sıcaklığın 750-815 °C arasında değişmesi BET değerini 2290-2520 arasında değiştirmiştir. BET'nin en yüksek değeri 815 °C'de ve 2 saat bekleme süresinde elde edilmiştir.	2290-2520	Evans ve ark.,1998
Zeytin çekirdekleri	Numunelerin bir kısmı %14'lük hidrojen peroksit çözeltisi ile 1 saat boyunca yıkanmış ardından su ile yıkanmıştır. Ürün 120 °C'de 1 gece kurutulmuştur. Karbonizasyon işlemi tüp fırın içinde oda sıcaklığından 850°C'ye çıkana kadar N ₂ gazı akışı altında gerçekleştirilmiş ve bu sıcaklıkta 2 saat süresince bekletilmiştir. Aktivasyon işlemide aynı sıcaklıkta 1 saat süresince gerçekleştirilmiştir.	674-677	El-Sheikh, 2003
Petrol kömürü	Sorbentler (0,63-2mm) 110 °C'de 2 saat kurutulmuş, ardından 10 g kömür 5-15 g toz KOH ile aşıl原因mıştır. 450 °C'de 2 saat N ₂ gazı akışı altında arbonizasyon gerçekleştirilmiştir. Daha sonra numuneler 850 °C'de 1,5 saat aktive edilmiştir. Kalan KOH ve tuzlar HCl ile 4 saat yıkanmış ve ardından safsu ile 120 °C'de 2 saat kurutulmuştur.	107	Asyahar, 2002
Ermenek Aktif Karbonu	Kömür (0,63- 2mm) aktivasyon işleminden önce 1 saat 110 °C'de etüvde kurutulmuştur. Ham kömürün toz KOH ile 1:1 oranında karıştırılarak, tüp fırın içinde 450 °C'de 2 saat aşıl原因masıyla karbonizasyon işlemine tabii tutulmuştur. Bunu takiben 800 °C'de 2 saat (8 L /h) N ₂ gazı akışı altında aktivasyon işlemine tabii tutulmuştur. Soğutulan ürün %15 (v/v)'lik HCl çözeltisiyle 4 saat yıkandıktan sonra sorbentler hazırlanmıştır.	1215	Bu çalışmada

Tablo 2.8.3. Farklı aktivasyon metotları kullanılarak aktifleştirilen materyallerin BET (yüzey alanı) değerleri, m²/g (devamı)

İlgın Aktif Karbonu	Kömür (0,63- 2mm) aktivasyon işleminden önce 1 saat 110 °C'de etüvde kurutulmuştur. Ham kömürün toz KOH ile 1:1 oranında karıştırılarak, tüp fırın içinde 450 °C'de 2 saat aşılmasıyla karbonizasyon işlemine tabii tutulmuştur. Bunu takiben 800 °C'de 2 saat (8 L /h) N ₂ gazı akışı altında aktivasyon işlemine tabii tutulmuştur. Soğutulan ürün %15 (v/v)'lik HCl çözeltisiyle 4 saat yıkandıktan sonra sorbentler hazırlanmıştır.	223	Bu çalışmada
Beyşehir Aktif Karbonu	Kömür (0,63- 2mm) aktivasyon işleminden önce 1 saat 110 °C'de etüvde kurutulmuştur. Ham kömürün toz KOH ile 1:1 oranında karıştırılarak, tüp fırın içinde 450 °C'de 2 saat aşılmasıyla karbonizasyon işlemine tabii tutulmuştur. Bunu takiben 800 °C'de 2 saat (8 L /h) N ₂ gazı akışı altında aktivasyon işlemine tabii tutulmuştur. Soğutulan ürün %15 (v/v)'lik HCl çözeltisiyle 4 saat yıkandıktan sonra sorbentler hazırlanmıştır.	307	Bu çalışmada

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan malzeme ve cihazlar

3.1.1. Adsorban maddeler

3.1.1.1 Kullanılan Linyitler ve özellikleri

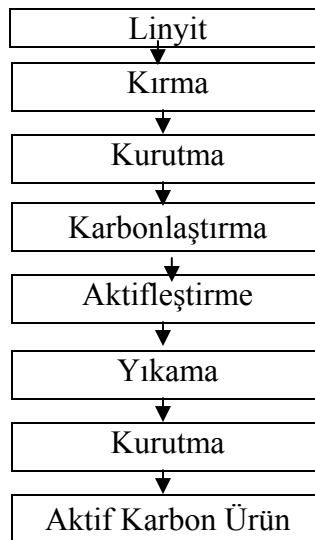
Konya ve civarı linyit üretimi bakımından 661 milyon ton rezerv ile büyük bir potansiyeldir. Beyşehir gölü ve civarında 440 milyon ton 1100 kalorilik rezerv mevcuttur. Ermenek'ten 40000, Ilgın'dan 356000 ton/yıl'lık üretimler yapılmaktadır.

Aktivasyon ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere Beyşehir Aşağı Esence köyü mevkiinden, Ilgın Haremi mevkiinden, Ermenek yöresinde devlet tarafından işletilen maden ocağından olmak üzere üç farklı işletmeden numuneler alınmıştır.

İlk olarak kömür numunelerinin kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Özelliklerin belirlenmesi konusunda Konya Büyükşehir Belediyesi Yakıt Denetim Laboratuvarından yardım alınmıştır. Numunelerin kimyasal özellikleri Tablo halinde sonuçlar kısmında verilmiştir.

3.1.1.2 Linyitlerden aktif karbon hazırlanması çalışmaları

1- Kömür örnekleri sırasıyla;

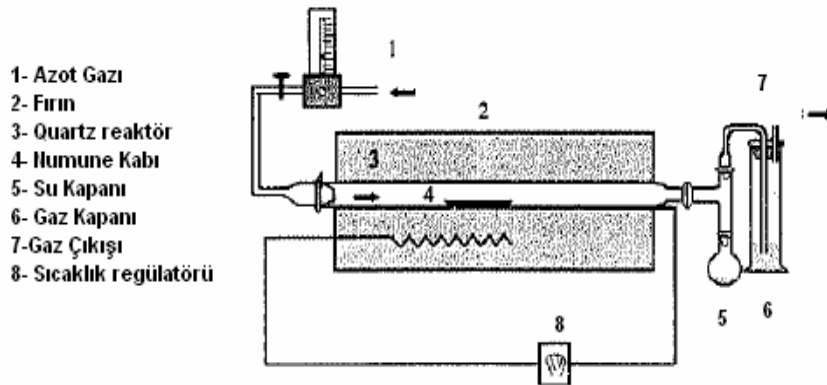


İşlemlerine tabii tutulmuştur.

Aktivasyon prosesi:

Metot A: Kömür (0,63- 2mm) aktivasyon işleminden önce 1 saat 110 °C’de etüvde kurutulmuştur. Ham kömürün toz KOH ile 1:1 oranında karıştırılarak, tüp fırın içinde 450 °C’de 2 saat aşılmasıyla karbonizasyon işlemine tabii tutulmuştur. Bunu takiben 800 °C’de 2 saat (8 L /h) N₂ gazı akışı altında aktivasyon işlemine tabii tutulmuştur. Soğutulan ürün %15 (v/v)’lik HCl çözeltisiyle 4 saat yıkandıktan sonra sorbentler hazırlanmıştır.

Metot B: Ham kömür kül muhtevasını azaltmak amacıyla % 15 lik HCl çözeltisi ile 1 saat filtrasyon işlemine tabii tutulduktan sonra safsu ile yıkanmıştır. Bu ilk basamağı takiben ikinci temizleme basamağı % 25 lik HF ile 2 saat yıkanarak uygulanmıştır. Daha sonra numune 1 molar NaOH çözeltisi ile Soxlet aparatında ekstrakte edilmiştir. Numune 120 °C’de kurutulduktan sonra desikatöre konulmuştur. Bu işlemlerin ardından kömür numuneleri N₂ gazı akışı altında 850 °C’de 2 saat aktive edilmiştir. Ardından kömür numuneleri KOH ile 85 °C’de 2 saat yıkanmış ve 120 °C’de 1 gün kurumaya bırakılmıştır. Safsu ile yıkanan numune 2:1 oranında ZnCl₂/Kömür oacak şekilde karıştırılmış 700 °C’de okside edilmiştir. Bu işlemten sonra numuneler KOH ardından da saf su ile yıkanarak hazırlanmıştır.

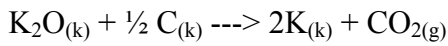
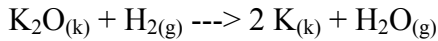
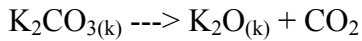
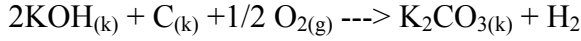


Şekil 3.1. Kömür aktivasyon prosesi için oluşturulan ekipman

Her iki metot için elde edilen BET’ler kıyaslandığında en iyi BET değerleri Metot A için elde edilmiştir. Aktivasyon metodu olarak Metot A seçilmiştir. Metotlar için elde edilen BET değerleri sonuçlar kısmında verilmiştir. Metot A’de kimyasal aktivatör olarak KOH kullanılmıştır. Aktivatör kullanımı aktivasyon prosesinde

önemli rol oynamakta ve adsorbsiyon kapasitesine katkıda bulunmaktadır. Aktivatörler dehidratasyon yaparak pirolitik bozunmaya etki ederler, sıvı ürün oluşmasını engelleyerek katı ürün (char) verimini arttırırlar.

Aktivasyon prosesi boyunca aşağıdaki kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmektedir.



KOH aktivasyonu KOH'ın K_2CO_3 'a transformasyonu ile devam etmektedir. Metot A'da kullanılan asit çözeltisi iyi bir solvent etkisi yaparak üründe kalan KOH ve tuzların temizlenmesini sağladığı düşünülmektedir. Asitle yıkama ile aynı zamanda tüm alkali ve toprak alkali metaller uzaklaştırılmıştır. Su ile yıkama işlemi lede kalan asit ve suda çözünenler giderilmiş olur. Ayrıca aktivasyon prosesi boyunca açığa çıkan CO_2 gazı ve diğer oluşan zehirli gazlar kömür aktivasyon prosesi için oluşturulan ekipmanın son kısmında mevcut gaz tutucu bölme içerisine konulan doygun $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile CaCO_3 haline dönüştürülmüş, açığa çıkan su, yine son kısımda yer alan cam bölme içerisinde toplanmıştır.

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

Hedef bileşikler için farklı konsantrasyon seviyeleri kullanılarak standart kalibrasyonları gerçekleştirilmiştir. GC çalışmalarında metot optimizasyonunda kullanılan kimyasalların tamamı analitik saflıkta olup, THM, Benzen ve Pestisit standartları Accu Standarttan (1000-2000 $\mu\text{g/mL}$ metanolde hazırlanmış) temin edilmiştir. Analitik yöntemlerde kullanılan kimyasalların tamamı, metil tert-butil eter (mtbe), metanol, pentan, heksan, diklorometan ise Merck'den temin edilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan hedef bileşiklerin standartları ve aktivasyon çalışmalarında kullanılan kimyasalların tamamı %99 saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.3. Kullanılan cihazlar

- ✓ Aktivasyon Fırını (Protherma ASF/11/100/500)
- ✓ Shimadzu GC-17 Ver.3 gaz kromatograf
- ✓ Agilent 6890 N GC/ μ ECD
- ✓ DB-5 kapiler kolon (film kalınlığı 0,25 μ m, iç çapı 0,25 mm, uzunluk 30 m),
- ✓ DB-624 kapiler kolon (film kalınlığı 0,25 μ m, iç çapı 0,25 mm, uzunluk 30 m),
- ✓ Fourier Transform Infrared Spektrometresi (Perkin Emler)
- ✓ Taramalı Elektron Mikroskopu (Zeiss Supra 50 VP)
- ✓ Zeta Potansiyeli Ölçüm Cihazı (Thermo Orion 4 Stars phmetre ile pH ve Malvern Nano ZS ile zeta potansiyeli ölçülmüştür.)
- ✓ BET Yüzey Alanı Ölçümü (Quantachrome Autosorb 1C)
- ✓ pH metre (Jenway 3010),
- ✓ Etüv (Memmert marka)
- ✓ Çalkalayıcı (Gallenkamp)
- ✓ Rotary evaporatör (Buchi rotavapor R-114)
- ✓ Safsu cihazı
- ✓ Desikatör
- ✓ Hassas terazi (Scaltec SBC 21)
- ✓ Sokslet ekstraksiyon düzeneği

3.2. Organik bileşiklerin metot çalışmaları

3.2.1. Trihalometanlar için metot optimizasyonu ve dedeksiyon limitinin belirlenmesi

3.21.1. Geri Kazanım Verimi Yüksek Mikro Ekstraksiyon Yönteminin Belirlenmesi

Metot Optimizasyonu çalışmalarında farklı iki metot denenmiştir. İlk metot olarak 38407 mikro ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Ancak bu metotta oldukça düşük geri kazanım verimleri elde edilmiştir. Bu nedenle THMs analizlerinde EPA tarafından önerilen EPA Metot 551 modifiye edilerek uygulanmıştır. DIN 38407 ME metodunda daha önce uygun solvent olarak belirlenen MTBE kullanılmıştır.

Deneylerde 0.5 (L) hacminde su örnekleri karıştırıcıda ağzı kapalı bir erlende üzerine 10 (mL) MTBE ilave edilerek yaklaşık 2 dakika karıştırılmış ve fazların ayrılması için bir süre bekletilmiştir mikroseperatör ile alınan ekstrakt seri bir şekilde viale aktarılmıştır.

EPA Metot 551'e göre 40 ml'lik vial içerisine 25 ml numune ilave edilmiş, 4 gr NaCl eklenerek çözününceye kadar çalkalanmıştır. Daha sonra 2 ml MTBE ilave edilmiş ve 1 dakika süre ile çalkalanarak ekstraksiyon işlemi tamamlanmıştır. Fazların ayrılması için 1 dakika beklenmiş ve bu işlem 4 defa tekrarlanmıştır.

3.2.1.2. Dedeksiyon Limiti

Cihazın dedeksiyon limiti çalışılan bileşiklerin seyreltilmiş konsantrasyonlarda çözeltilerinin enjeksiyonları sonucunda belirlenmiştir. Cihazın optimum şartları belirlenmiş ve enjekte edilen her bir bileşik için S/N oranları tespit edilmiştir. S/N oranı 3'e karşılık gelen çözelti konsantrasyonu cihazın dedeksiyon limitini, S/N oranı 10'a karşılık gelen çözelti konsantrasyonu cihazın kantifikasyon limitini belirtmektedir.

Cihaza ait LOD ve LOQ değerleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. Değerler sonuçlar kısmında tablo olarak verilmiştir.

$$LOD = \frac{3xs \tan \text{dart çözelti konsantrasyonu}}{S / N \text{ oranı}} \quad \text{Eşitlik (3.2.1)}$$

$$LOQ = \frac{10xs \tan \text{dart çözelti konsantrasyonu}}{S / N \text{ oranı}} \quad \text{Eşitlik (3.2.2)}$$

3.2.1.3. Uygun Sıcaklık Programının Belirlenmesi

Çalışma kapsamında pek çok sıcaklık programı denenmiş en uygun sıcaklık programı olarak EPA tarafından önerilen sıcaklık programı belirlenmiştir. Bu metotta piklerin kuyruklanmasını önlemek için taşıyıcı gaz ve make up gaz akış hızları düzeltilmiş ve fırın sıcaklık programı modifiye edilmiştir. Det: 280 °C Enj:200 °C

Taşıyıcı gaz olarak (24 cm/dakika) nitrojen, make-up gaz olarak (45 mL/dakika) nitrojen kullanılmıştır. Kolon sıcaklık programı ise 35 °C (10 dakika) – 1°C /dakika – 40°C (10 dakika) – 6 °C /dakika - 120 °C (5 dakika) – 15 °C /dakika – 150 °C (5 dakika) 25 °C /dakika ile 220°C (0 dakika) olarak ayarlanmıştır.

3.2.1.4. Uygun Solventin Belirlenmesi

Uygun solventin belirlenmesi için MTBE, heksan ve pentan kullanılmıştır. Her solvent için fortifikasyon deneyleri yapılarak % olarak geri kazanım verimleri hesaplanmıştır. En yüksek geri kazanım verimi MTBE (metil tert-butil eter) kullanılarak hazırlanan fortifikasyon deneylerinde elde edildiği için uygun solvent MTBE olarak belirlenmiştir.

3.2.1.5. Farklı Matrislerin Denenmesi

Metot çalışması kapsamında deneyler sadece saf su için değil olabilecek girişimlerin saptanması amacıyla kuyu suyu, baraj suyu, çeşme suyu içinde gerçekleştirilmiştir. Farklı matrislerin etkisi sonuçlar kısmında verilmiştir.

3.2.2. Benzenler için metot optimizasyonu ve dedeksiyon limitinin belirlenmesi

3.2.2.1. Geri Kazanım Verimi Yüksek Mikro Ekstraksiyon Yönteminin Belirlenmesi

Yapılan çalışmalarda, hedef klorlu benzen bileşikleri için Alman standart metodu (DIN 38407) ve US EPA tarafından önerilen (US EPA method 504.) kullanılmıştır. Her iki metotda mikroekstraksiyon (ME) işlemi modifiye edilerek uygulanmış ve uygun metod belirlenmeye çalışılmıştır.

DIN 38407 ME metodunda daha önce uygun solvent olarak belirlenen MTBE kullanılmıştır. Deneylerde 0.5 (L) hacminde su örnekleri karıştırıcıda ağzı kapalı bir erleninde üzerine 10 (mL) MTBE ilave edilerek yaklaşık 2 dakika karıştırılmış ve

fazların ayrılması için bir süre bekletilmiştir mikroseperatör ile alınan ekstrakt seri bir şekilde vialle aktarılmıştır.

EPA tarafından önerilen ME yönteminde 40 (mL)'lik vialler kullanılmıştır. Fortifikasyon deneyleri beş set halinde gerçekleştirilmiştir. Viallere numune konulduktan sonra üzerine 4 gr NaCl eklenmiş iyice çözülmüş, 20 sn beklenildikten sonra ise, 2 (mL) solvent (MTBE) ilave edilerek vialler 1 dakika süreyle çalkalanmıştır. Daha sonra fazların ayrılması için 1 dakika beklenerek 40 (mL)'lik vialin üst kısmında oluşan ekstrakt alınarak 2 (mL)'lik vialle aktarılmıştır. Modifikasyon işlemi kullanılan solvetin değiştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. EPA metot 504'de ekstraksiyon solventi olarak hexan kullanılırken çalışmalar esnasında daha yüksek geri kazanım metodunun elde edildiği MTBE kullanılmıştır.

Dedeksiyon Limiti

Cihazın dedeksiyon limiti çalışılan bileşiklerin seyreltilmiş konsantrasyonlarda çözeltilerinin enjeksiyonları sonucunda belirlenmiştir. LOD ve LOQ değerleri Eşitlik 3.2.1 ve 3.2.2. kullanılarak hesaplanmıştır. Benzen bileşiklerine ait LOD ve LOQ değerleri sonuçlar kısmında verilmiştir.

Fırın Sıcaklık Programının Belirlenmesi

Farklı fırın sıcaklık programları denenmiş ve GC çalışma şartları optimize edilmeye çalışılmıştır. Uygun sıcaklık programı olarak EPA metot 504 seçilmiştir. Çalışılan sıcaklık programında : Kolon, ID: 0.25 mm, 0,25(µm) film kalınlığında, 30 m uzunluğunda HP 624 kapiler kolon. Taşıyıcı gaz olarak (25 cm/dakika) nitrojen, make-up gaz olarak (45 mL/dakika) nitrojen kullanılmıştır. Enjektör sıcaklığı:240 Dedektör sıcaklığı:280 Kolon sıcaklık programı: 40 °C (4 dakika) -8 °C/dakika 190 °C (25 dakika) 10 °C/dakika 240 °C (0 dakika)

Uygun Solventin Belirlenmesi

Uygun ekstraksiyon solventinin belirlenmesi için MTBE, heksan ve pentan kullanılmıştır. Her solvent için fortifikasyon deneyleri yapılarak % olarak geri kazanım verimleri hesaplanmıştır. Benzen bileşikleri için en yüksek geri kazanım verimi MTBE (metil tert-butil eter) kullanılarak hazırlanan fortifikasyon deneylerinde elde edildiği için uygun solvent MTBE olarak belirlenmiştir. Farklı solventler için geri kazanım yüzdeleri sonuçlar kısmında verilmiştir.

Farklı Matrislerin Denenmesi

Metot çalışması kapsamında benzen bileşikleri içinde deneyler kuyu suyu, baraj suyu, çeşme suyu içinde gerçekleştirilmiştir. Farklı matrislerin etkisi sonuçlar kısmında verilmiştir.

3.2.3. Pestisitler için metot optimizasyonu ve dedeksiyon limitinin belirlenmesi

3.2.3. 1. Uygun Mikro Ekstraksiyon Yönteminin Belirlenmesi

Yapılan çalışmalarda, hedef pestisit bileşikleri için EPA method 508 kullanılmıştır. Pestisit toplama işlemi metilen klorür içerisine gerçekleştirilmiştir. Fortifikasyon deneylerinde 2 (L) hacminde ayırma hunisi kullanılmıştır, 100 mL hacminde su örnekleri ayırma hunisi içerisine alınmıştır. Daha sonra ekstraksiyon solventi olarak 20 ml metilen klorür eklenmiş ve kuvetlice çalkalanmıştır. 10 dakika beklenilerek organik fazın su fazından ayrılması sağlanmıştır. Aynı işlem üç defa tekrarlanmış toplanan organik kısım evaporatör kullanılarak 2 mL'ye azaltılmıştır. Solvent değişimi için ise heksan kullanılmıştır. 3 ml heksan eklenmiş ve 1 ml'ye azaltılmıştır. Bu işlemde üç defa tekrarlanmıştır. 1 mL'ye azaltılan organik faz vialle aktarılmış ve GC'ye enjeksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Dedeksiyon Limiti

Cihazın dedeksiyon limiti çalışılan bileşiklerin seyreltilmiş konsantrasyonlarda çözeltilerinin enjeksiyonları sonucunda belirlenmiştir. LOD ve LOQ değerleri Eşitlik 3.2.1 ve 3.2.2. kullanılarak hesaplanmıştır. Pestisit bileşiklerine ait LOD ve LOQ değerleri sonuçlar kısmında verilmiştir.

Fırın Sıcaklık Programının Belirlenmesi

Farklı fırın sıcaklık programları denenmiş ve GC çalışma şartları optimize edilmeye çalışılmıştır. Uygun sıcaklık programı olarak EPA metot 508 revize ederek kullanılmıştır.

Çalışılan sıcaklık programında : Kolon, ID: 0.25 mm, 0,25µm film kalınlığında, 30 m uzunluğunda DB-5 kapiler kolon. Taşıyıcı gaz olarak (25 cm/dakika) He, make-up gaz olarak (45 mL/dakika) nitrojen kullanılmıştır. Enjektör sıcaklığı:280

Dedektör sıcaklığı:320

Kolon sıcaklık programı: 60°C (0 dakika) 40°C/dakika 170°C (0dakika) 5°C/dakika 300°C (5dakika)

Uygun Solventin Belirlenmesi

Ekstraksiyon solventi olarak EPA tarafından önerilen metilen klorür kullanılmıştır. Solvent değişimi ise hexan ile gerçekleştirilmiştir.

Farklı Matrislerin Denenmesi

Metot çalışması kapsamında pestisit bileşikleri için deneyler kuyu suyu, baraj suyu, çeşme suyu içinde gerçekleştirilmiştir. Farklı matrislerin etkisi sonuçlar kısmında verilmiştir.

3.3. Üretilen Aktif Karbonun Karakterizasyonu

3.3.1. Zeta Potansiyeli ve Sıfır Yük Noktasının Belirlenmesi

Zeta Potansiyeli ve Sıfır Yük noktası ölçümleri Eskişehir Anadolu Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilmiştir .

Süspansiyon Hazırlanışı: Ağırlıkça %0.1 aktif karbon numunesi ve 100 ml saf su cam beher içerisine konulmuş ve manyetik karıştırıcıda sistem dengeye gelene kadar yaklaşık 1 saat karıştırılmıştır. Süspansiyonların pH'ları 0.25M ve 1M HCl asit ve 0.25M NaOH baz çözeltileri kullanılarak ayarlanmış ve 9 noktalı analiz gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen değerler sonuçlar kısmında verilmiştir.

3.3.2. BET Yüzey Alanı Ölçümü

Numunelerin BET yüzeylerinin belirlenmesinde Eskişehir Anadolu Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümü test analiz laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Analizler BET yöntemine göre yapılmıştır. Analizler Quantachrome Autosorb 1C marka BET cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizde kullanılan gaz azot olup ölçüm sıvı azot sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesinde numuneler en az 1 gün olmak şartıyla hafta sonu boyunca uygun temiz kaplarda 120 °C sıcaklığında etüvde tutulmuştur. Ardından analiz hücresinin darası alınıp içerisine uygun miktarda numune konularak numunelere 16 saat boyunca 200 °C sıcaklıkta vakum degassing (outgassing) işlemi uygulanmıştır. Degassing işleminin ardından yüzey alanı ölçümü gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucu olarak Multipoint BET sonuçları kabul edilir. Multipoint BET değeri tüm tek noktalı analiz değerlerinin ortalamasıdır.

Analiz datasında beklenen sonuç;

- Slope değerinin + olması (BET plotunun eğiminin pozitif olması),
- Y- intercept değerinin pozitif olması (y eksenini pozitif bölgede kesmesi),
- Korelasyon katsayısının 0,9975 değerinden büyük olmasıdır (1 değerine ne kadar yakın olursa o kadar iyi). Olarak verilmiştir. Elde edilen değerler sonuçlar kısmında verilmiştir.

3.3.3. Fourier Transform Infrared (FTIR) Ölçümleri

FTIR ölçümleri Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde mevcut Perkin Elmer Universal ATR Sampling cihazında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ölçüm sonuçları deneysel bulgular kısmında verilmiştir.

3.3.4. Linyit Kömürleri ve Üretilen Aktif Karbonların SEM Fotoğrafları

SEM Fotoğrafları Eskişehir Anadolu Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümünde mevcut Zeiss Supra 50 VP elektron mikroskobu ile çekilmiştir. Elde edilen görüntüler deneysel bulgular kısmında verilmiştir.

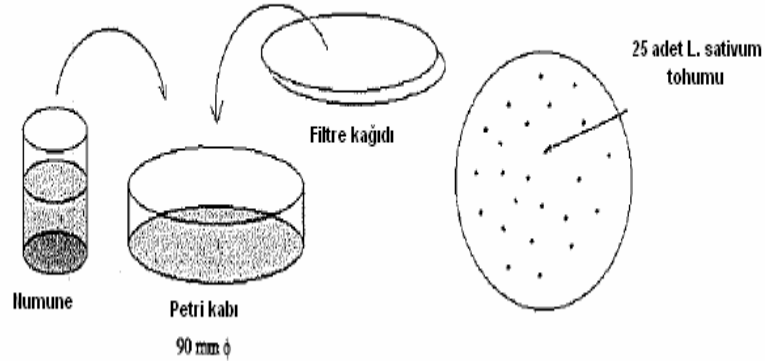
3.3.5. Toksisite Testleri

Eluat Hazırlanması:

24 saat çalkalayıcı da 220 rpm hızla çalkalanan aktif kömür bu işlemin ardından 15 dak çökmesi için bekletilmiştir. Bu işlemten sonra filtre kağıdından eluate süzülerek, eluate'ın filtrasyonu işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için 0.45 µm gözenek çapına sahip membran filtre ile vakum filtrasyon düzeneği kullanılmış ve numunenin süpernatant kısmı filtre edilmiştir.

***Lepidium sativum* toksisite testi:**

Lepidium sativum toksisite testi 6 adet kontrol ve 3'er adet farklı konsantrasyonlarda kömür eluatu için gerçekleştirilmiştir. Cam petri kapları içerisine 2'şer adet filtre kağıdı yerleştirilmiştir. Kontrol petri kaplarına 5'er mL deiyonize su, numune petrilere ise hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki eluat alınarak filtre kağıdı üzerine yerleştirilmiştir. Üzerlerine *Lepidium sativum* tohumlarından 25'er adet petri kabı içerisinde eşit aralıklarla dağıtılmıştır. Ağızları kapatılan petri kapları 72 saat süresince karanlık ortamda, 25 °C sıcaklıkta inkübe edilmiştir. Test süresi sonunda her petri kabında bulunan *Lepidium sativum* tohumlarının en iyi gelişim gösteren 20 tanesinin kök uzunlukları ve kök yükseklikleri ölçülmüştür. Test süresi sonunda her bir eluat konsantrasyonundaki *Lepidium sativum* tohumlarında gözlemlenen kök uzunluk ve yüksekliklerin ortalama değerleri ve kontrol petri kaplarında ölçülen ortalama kök uzunluk, yükseklik değerleri ile kıyaslanarak % inhibasyon oranı ve EC₅₀ değeri belirlenmiştir.



Şekil 3.2. *Lepidium sativum* deney düzeneği

***Vibrio fischeri* (luminescence bacteria) toksisite testi:**

Kömür eluatının pH değeri NaOH ve HCl kullanılarak 7'ye ayarlanmıştır. Test organizmaları için gerekli osmotik basıncın sağlanması için NaCl ile eluatın tuz konsantrasyonu %2'ye ayarlanmıştır. *Vibrio fischeri* toksisite testi için DIN/EN/ISO 11348-2'e göre seyrelme serileri doğrudan test vialleri içerisinde hazırlanmıştır. *Vibrio fischeri* toksisite testi sonuçlarının *Lepidium sativum* testleri ile elde edilen sonuçlarla kıyaslanabilir olması için *Vibrio fischeri* toksisite testi G1 (G1≅%100) ile ölçüm yöntemi (DIN/EN/ISO 11348-2) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dr. Lange

(LCK 480) *Photobacterium phosphoreum* standart kültürü kullanılmıştır. LUMISTox testi bir akut toksisite testi olduğu için toksisitenin ölçülmesinde 30 dakika sonrasındaki ışık yoğunluğunun azalması ölçülmüştür. Seyrelme oranlarına göre seyrelme faktörü (GL) hesaplanmıştır. Luminesent bakterinin hazırlama işlemleri DIN/EN/ISO 11348-2 metodunda yer alan test prosedürüne göre gerçekleştirilmiştir. 15 °C’de 15 dakika adaptasyon süresinin sonrasında luminesent bakterilerin illuminatör ile başlangıç ışık emisyonları (I_0) ölçülmüştür. Her bir numuneden 0.5 mL alınarak bakteri süspansiyonunun içerisine bırakıldıktan sonra 30 dakika süresince 15 °C’de inkübe edilmiştir. Bu inkübasyon süresinin sonunda tekrar ışık yoğunlukları (I_{30}) ölçülmüş ve %inhibisyon ve EC_{50} değeri DIN/EN/ISO 11348-2’e göre aşağıdaki *Eşitlik (3.3)* kullanılarak hesaplanmıştır. Deneyde elde edilen veriler ekler kısmında sunulmuştur.

$$fK = \frac{I_t}{I_0}$$

$$I_{ct} = fK_{ort} \times I_0$$

$$\%inhibisyon = \frac{(I_{ct} - I_t)}{I_{ct}} \times 100 \quad \text{Eşitlik (3.3)}$$

3.4. Organik bileşiklerin adsorpsiyon çalışmaları

3.4.1. Trihalometanların(THM) aktifleştirilmiş linyit üzerine adsorpsiyon çalışmaları

3.4.1.1. THM adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

THMs adsorpsiyonuna adsorban miktarının tespit edilmesi amacıyla her bir THM bileşiği için (Kloroform, Bromodiklorometan, Dibromoklorometan ve Bromoform) ayrı olarak adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda adsorban dozu 0,05, 0,1, 0,5, 1, 2, 4, 8, 10 g/L aralığında denenmiştir. Deneysel çalışmalar esnasında pH, sıcaklık, kirletici konsantrasyonu, temas süresi sabit tutularak optimim adsorban miktarı tespit edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar deneysel bulgular kısmında verilmiştir.

3.4.1.2. THM adsorpsiyonuna temas süresinin farklı THM konsantrasyonlarının etkisi

THM, adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi çalışılırken single standartlar kullanılmış her bir kirletici için 500, 1000, 2000 µg/L olmak üzere üç farklı konsantrasyon değeri denenmiştir. Temas süresi 5, 10, 30, 60, 120, 240, 300 dakika için çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar deneysel bulgular kısmında verilmiştir.

3.4.1.3. THM adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

pH etkisinin incelenmesi için 0,1N H₂SO₄ ve 0,1N NaOH çözeltileri kullanılmıştır. pH değerleri bu çözeltiler yardımıyla 2, 5, 7, 9, 11 olarak ayarlanmıştır. Farklı pH değerleri için elde edilen adsorpsiyon grafikleri deneysel bulgular kısmında verilmiştir.

3.4.2. Benzenlerin aktifleştirilmiş linyit üzerine adsorpsiyon çalışmaları

3.4.2.1. Benzen adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Benzen adsorpsiyonuna adsorban miktarının tespit edilmesi amacıyla 1,4 Diklorobenzen, 1,2,3 Triklorobenzen için adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda adsorban dozu 0,05, 0,1, 0,5, 1, 2, 4, 8, 10 g/L aralığında denenmiştir. Deneysel çalışmalar esnasında pH, sıcaklık, kirletici konsantrasyonu, temas süresi sabit tutularak optimum adsorban miktarı tespit edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar deneysel bulgular kısmında verilmiştir.

3.4.2.2. Benzen adsorpsiyonuna temas süresinin farklı benzen konsantrasyonlarının etkisi

Benzen adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi çalışılırken 1,4 DKB ve 1,2,3 TKB single standartları kullanılmış her bir kirletici için 500, 1000, 2000 µg/L olmak üzere üç farklı konsantrasyon değeri denenmiştir. Temas süresi 5, 10, 30, 60, 120,

240, 300 dakika için çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar deneysel bulgular kısmında verilmiştir.

3.4.2.3. Benzen adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

pH etkisinin incelenmesi için 0,1 N H₂SO₄ ve 0,1N NaOH çözeltileri kullanılmıştır. pH değerleri bu çözeltiler yardımıyla 2, 5, 7, 9, 11 olarak ayarlanmıştır. Farklı pH değerleri için elde edilen adsorpsiyon grafikleri deneysel bulgular kısmında verilmiştir.

3.4.3. Pestisitlerin aktifleştirilmiş linyit üzerine adsorpsiyon çalışmaları

3.4.3.1. Pestisit adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

Pestisitlerin adsorpsiyonu çalışmalarında adsorban miktarının tespit edilmesi amacıyla, en çok bilinen ve kullanılan pestisitlerden biri olan aldrin için adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Bu kapsamda adsorban dozu 0,05, 0,1, 0,5, 1, 2, 4, 8, 10 g/L aralığında denenmiştir. Deneysel çalışmalar esnasında pH, sıcaklık, kirletici konsantrasyonu, temas süresi sabit tutularak optimum adsorban miktarı tespit edilmeye çalışılmıştır. Aldrin için elde edilen sonuçlar deneysel bulgular kısmında verilmiştir.

3.4.3.2. Pestisit adsorpsiyonuna temas süresinin ve farklı pestisit konsantrasyonlarının etkisi

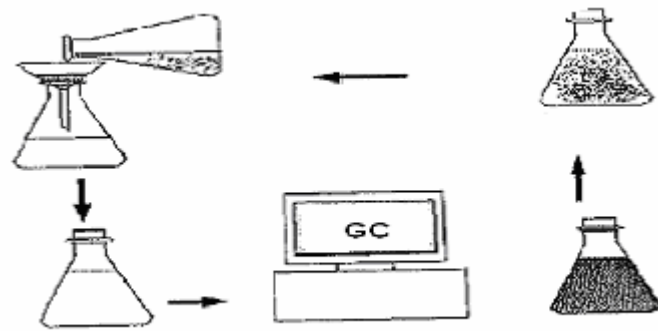
Aldrin için EPA tarafından verilen sınır değerin çalışılan diğer bileşiklerden oldukça düşük olması nedeniyle 5, 10, 15 µg/L olmak üzere üç farklı konsantrasyon değeri denenmiştir. Temas süresi 5, 10, 30, 60, 120, 240, 300 dakika için çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar deneysel bulgular kısmında verilmiştir.

3.4.3.3. Pestisit adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

pH etkisinin incelenmesi için 0,1 N H_2SO_4 ve 0,1N NaOH çözeltileri kullanılmıştır. pH değerleri bu çözeltiler yardımıyla 2, 5, 7, 9, 11 olarak ayarlanmıştır.

3.4.4. Kesikli kap adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon deneylerinde 100 ml cam kapaklı erlenler kullanılmıştır. Tüm erlenler kullanılmadan önce saf sudan geçirilmiş ve 110 °C'de iki saat kurutulmuştur. Deneylerde saf UOB standartlarından hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır. 0,05-10 g/L kömür erlenlere eklenerek, 220 rpm hızında 0-300 dakika karıştırılmıştır. Sistemin pH'ı NaOH ve H_2SO_4 çözeltileri ile farklı aralıklara ayarlanarak böylece UOB sorbsiyonuna; sorbent miktarı, temas süresi ve pH değişiminin etkisi araştırılmıştır. Çözelti filtre kağıdından geçirilerek EPA tarafından önerilen ekstraksiyon metoduna göre ekstrakte edilerek Gaz Kromatografi cihazında UOB konsantrasyonları tespit edilmiştir. Filtre kağıdında geçirilme esnasında, bileşiklerin filtre kağıdına tutunup tutunmadıkları laboratuvar blankleri vasıtası ile kontrol edilmiştir.



Şekil 3.3. Kesikli kap adsorpsiyon çalışmaları işlem basamakları

3.4.5. Kolon adsorpsiyon çalışmaları

Kolon adsorpsiyon çalışmaları BET değeri en yüksek olarak tespit edilen Ermenek aktif karbonu ile gerçekleştirilmiştir. Kolon çalışmalarında 8, 10, 15 mL/

dak olmak üzere üç farklı hız denenmiştir. Çalışmalarda adsorban dozu 0,5 g/ L olarak kullanılmış ve 1cm çapındaki cam kolona doldurulmuştur. Kolon malzemesi cam yünü ve kum ile desteklenerek adsorbanın kolonda sabit kalması sağlanmıştır.

3.4.6. İzoterm hesaplamaları

Deneylerde farklı pH, adsorban dozu, temas süresi ve farklı organik bileşik konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Çözeltilerdeki organik bileşik konsantrasyonları karıştırma periyodu öncesinde (C_0) ve sonra (C_e) analiz edilmiştir. Giderim veriminin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$\text{Giderim verimi \%} = (C_0 - C_e) * 100 / C_0$$

Elde edilen sonuçlar lineerize edilmiş Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich ve Tempkin izotermlerine uygulanmıştır. İzoterm denklemleri Eşitlik (2.3.14-2.3.20)' de verilmiştir.

3.4.7. Kinetik Hesaplamalar

Çalışmalarımızda zamana karşı elde edilen adsorpsiyon verileri kinetik hesaplamalarda kullanılmıştır. Sonuçların kinetik olarak değerlendirilmesinde yalancı birinci tip kinetik (Eşitlik 2.3.8), yalancı ikinci tip kinetik (Eşitlik 2.3.12), film difüzyonu (Eşitlik 2.3.4), partikül içi difüzyon (Eşitlik 2.3.2), gözenek difüzyonu (Eşitlik 2.3.3), kolonun maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Eşitlik 2.3.21), kolon verimliliği (Eşitlik 2.3.24) ve Thomas eşitliği (Eşitlik 2.3.26) denklemleri kullanılmıştır.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. İşlem Görmemiş Linyitlerin ve Aktifleştirilen Linyitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Linyit kömürlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi sonucu elde edilen verilen Tablo 4.1’de verilmiştir. Bölge linyitlerine ait sonuçlar literatürde verilen sonuçlarla uyum göstermiştir.

Tablo 4.1. Linyitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

	ELK	BLK	ILK	Hava Kirliliği Kontrol Yönetmeliği Sınır Değerler (Madde-20)
Isıl Değer (Kcal)	4886	2700	3930	(min) 6200
Kükürt (%)	1,7	3,2	2,8	(max)%0,9
Karbon (%)	43,1	21,8	32,8	-
Nem (%)	20,6	44,4	19,9	(max)%10
Kül (%)	17,7	12,6	19	(max) %14
Uçucu Madde (%)	23	17	26	%12-28

* Öğütülmüş ham numune üzerinde analizler gerçekleştirilmiştir. Nem giderme işlemi uygulanmamıştır.

* ELK:Ermenek linyit kömürü, BLK: Beyşehir linyit kömürü, ILK: Ilgın linyit kömürü

Yapılan çeşitli araştırmalara göre Ilgın ve Beyşehir linyitlerinde ısı değer 1100-3000 kalori arasında değişir. Kükürt miktarı %1.5-1 arasında olan bölgede kül miktarı %10-30 arasında, nem miktarı ise %43-50 arasında değişmektedir. Ermenek linyitlerinin ısı değerinin 5000 kalorilere çıkabildiği bilinmektedir. Belediye tarafından numuneler üzerinde yapılan incelemeler sonucu elde edilen değerler bu sonuçlar ile uyumludur.

Sonuçlar incelendiğinde değerlerin 17.03.2005 tarihli resmi gazetede yayınlanan Hava Kirliliği Kontrol Yönetmeliğindeki ilgili maddede yayınlanan “Isınma Amaçlı İthal Taş ve Linyit Kömürün Özellikleri ve Sınırları” için verilen limitleri aştığı görülmektedir.

4.2. Aktifleştirilmiş Linyitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

TGA analizleri gerçekleştirilerek bağlı karbon, uçucu madde ve kül değerleri tablo 4.2’de sunulmuştur. Kül ve uçucu madde miktarları örneklerin 950 °C’ye kadar ısıtılması sonucu hesaplanmıştır. Bu sıcaklıkta oksidasyon ürünleri ile birlikte bazı organik ayrışma ürünleride çıkmaktadır (Metal karbonat (CO_2), kristal su (H_2O) vb. TGA cihazında ilk olarak açık krozelerdeki örneklerin 105 °C’de ısıtılmasıyla “nem içeriği” belirlenmiştir. İkinci aşamada örnekler oksijensiz ortamda argon gazı akışı altında 950°C’ye kadar ısıtılarak “uçucu madde” analizi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca numunelerin “kül analizleri”, 750 °C’de oksijenli ortamda ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. “Bağlı karbon” değeri ise nem, kül, uçucu madde toplamının 100’den çıkarılmasıyla hesaplanmıştır.

Tablo 4.2. Aktifleştirilmiş Linyitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Numuneler	Nem %	Kül %	Uçucu madde %	Bağlı karbon %	pH	Elektriksel İletkenlik $\mu\text{s/cm}$
BAK	1,11	48,47	19,15	23,38	7,80	1,30
IAK	1,10	40,03	18,90	36,67	7,60	1,34
EAK	1,40	29,4	17,9	49,00	7,71	1,29

* BAK: Beyşehir aktif karbon, IAK: Ilgın aktif karbon, EAK: Ermenek aktif karbon

Linyit ile kıyaslandığında numunenin nem içeriğinde oldukça fazla miktarda bir azalma olduğu görülmektedir. Kül miktarları ise daha fazladır bununla KOH ile 1:1 oranında aşılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Karbon miktarının ise bir miktar arttığı gözlenmiştir. pH değeri ise nötral pH’a yakın çıkmıştır. Buda bize KOH ile aşılana numunenin, aktivasyondan sonra asitle yıkaması sonucu temizlenebildiğini ve numunenin istenilen pH değerine döndüğünü göstermiştir.

4.3. BET Yüzey Alanı Sonuçları

Linyit kömürlerine ait BET yüzey alanı sonuçları incelendiğinde BET yüzey alanı değerleri 1,708 m^2/g -25,06 m^2/g değerleri arasında değişim göstermiştir. Sonuçlar bölge linyitleri üzerine yapılan çeşitli çalışmaların sonuçları ile uyumludur. Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak

(m²/g) ifade edilir. Yüzey alanı azot (N₂) gazı kullanılarak ölçülür. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının yaklaşık 1000 m²/g olması istenmektedir. Çalışma kapsamında yüzey alanı değerlerinin arttırılarak, aktivasyon ve çeşitli kimyasal modifikasyonlarla ticari aktif karbon yüzey alanı değerlerinin yakalanması hedeflenmiştir. Linyit kömürleri için elde edilen BET değerleri Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3. Linyit kömürlerinin BET yüzey alanı sonuçları, m²/g

Numuneler	Correlation Coefficient >0,9975	Slope	Y - Intercept	Multipoint (n5) BET m ² /g
Beyşehir	0.9995	1.996	4.248	1.708
İlgin	0.9998	1.243	3.078	2.796
Ermenek	0.9999	1.378	1.145	25.06

Aktifleştirme işlemi gerçekleştirildikten sonra ise Linyit kömürlerinin BET yüzey alanlarının önemli ölçüde arttığı tespit edilmiştir. Aktifleştirme işlemiyle en yüksek BET değeri Ermenek linyit kömürü için gözlenmiştir. Başlangıç değerleri ile kıyaslandığında bu beklenen bir sonuçtur çünkü işlem görmemiş linyit kömürü için verilen sonuçta Beyşehir ve İlgin linyit kömürlerinden oldukça yüksektir. Aktifleştirilen numunelere ait BET değerleri Tablo 4.4’de verilmiştir.

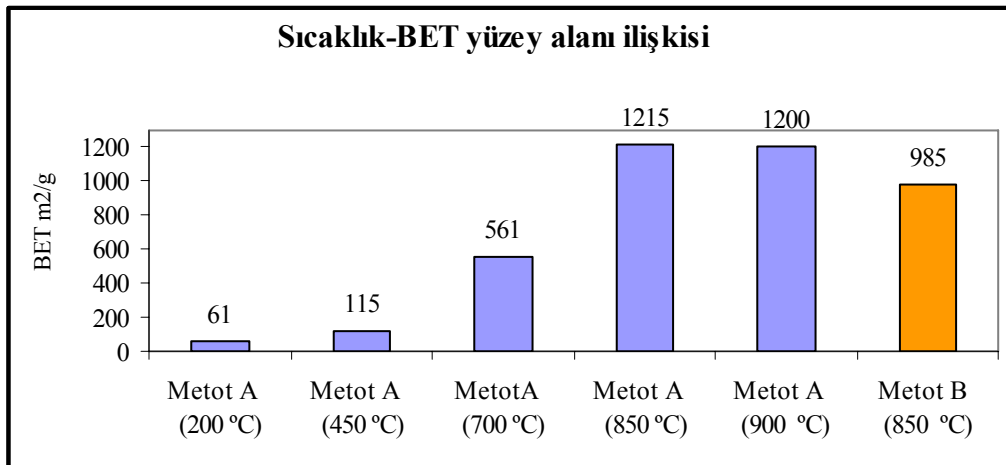
Tablo 4.4. Aktifleştirilmiş Linyit Kömürlerinin BET değerleri

Numuneler	Correlation Coefficient >0,9975	Slope	Y - Intercept	Multipoint BET m ² /g
Beyşehir	0.9999	1.134	2.86	307
İlgin	0.9999	3.015	1.829	223
Ermenek	0.9998	2.729	2.656	1215

Aktifleştirme işlemiyle hidrokarbonların uzaklaştırılması vasıtasıyla karbonun yüzeyi artırılmış olur. Aktif karbon üretiminde kullanılan ham maddelerin gözenek dağılımı ve yüzey alanının büyük öneme sahip olduğu bilinmektedir. Farklı ham maddelerden farklı adsorban kalitesine sahip adsorbanlar üretilir. Aynı bölge linyitlerinin kullanılmasına rağmen farklı kalite ve BET yüzey alanlarına sahip

adsorbanlar üretilmiştir. Buda bize kullanılan hammaddenin önemini göstermiştir. Ermenek linyit kömürü hem ısı değeri hemde karbon içeriği bakımından diğer linyitlerden farklıdır, daha parlak ve sert bir görünüme sahiptir buda daha kaliteli olduğunun bir ifadesidir. Ancak diğer bölge linyitleri için elde edilen BET değerleri de meyve çekirdekleri, fındık kabukları gibi diğer hammaddeler ile kıyaslandığında oldukça yüksektir. Ayrıca diğer adsorbanlar kömür ile kıyaslandığında ham madde miktarları yönünden kömür ve oduna nazaran oldukça sınırlayıcıdır.

Uygun metodun belirlenmesinde en önemli adımlardan biride sıcaklık-BET ilişkisidir. Bu amaçla farklı sıcaklıklar için Metot A denenmiş ve optimum şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. Daha sonra optimum sıcaklık için farklı aktivatörlerin kullanıldığı Metot B denenmiş BET sonuçları birbirleri ile kıyaslanmıştır.



Şekil 4.1. Sıcaklı-BET yüzey alanı ilişkisi

Tablo 4.5. Ermenek numunesi için farklı sıcaklıklarda BET değerleri

Numuneler	Correlation Coefficient >0,9975	Slope	Y - Intercept	Multipoint BET m ² /g
MetotA(200 °C)	0.9997	5.632	4.419	61
MetotA(450 °C)	0.9999	1.559	3.251	115
MetotA(700 °C)	0.9999	6.208	3.213	561
MetotA(850 °C)	0.9998	2.729	2.656	1215
MetotA(900 °C)	0.9998	3.175	3.175	1200
MetotB(850 °C)	0.9999	3.529	5.799	985

Sonuçlar incelendiğinde en iyi BET Metot A ile 850 °C’de hazırlanan numuneler için elde edilmiştir. Burada sonuçlardan açıkça görüldüğü gibi BET üzerinde sıcaklığın etkisi oldukça büyüktür. Ancak 850 derecenin üzerine çıkıldıkça BET yüzeyinde fazla bir artış olmadığı gözlenmektedir. Maksimum artış 850 °C’de gözlenmektedir. Metot B ise pek çok işlem basamağı içermesine rağmen BET artışı hemen hemen Metot A ile yaklaşık sonuçlar vermiştir. Buradan da anlaşıldığı üzere kimyasal aktivasyonla birlikte yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen gaz aktivasyonunda yüzey alanı artışında oldukça etkili olduğu görülmektedir.

4.4. Aktifleştirme Metodu Uygulandıktan Sonra Elde Edilen Aktif Karbon Miktarı

Aktifleştirilen linyit kömürü kimyasal madde ile muamele edilerek aşılanmıştır. Ham materyale her bir aktivatör 450 °C’de 2 saat karbonizasyon ve 850 °C’de 2 saat aktivasyon işlemlerine tabii tutulmuştur. Ayrıca aktivatör dozajının, karbonizasyon sıcaklığının, aktivasyon süresinin etkisi araştırılmıştır. Seçilen aktivatör için aktifleştirme metodu uygulandıktan sonra elde edilen ürün miktarı (R) araştırılmıştır. Elde edilen ürün miktarı aktifleştirilen kömür miktarının (W_{AK}), başlangıçtaki numune miktarına (W_K) bölünmesiyle elde edilmiştir.

$$R = (W_{AK}/W_K) * 100 \quad \text{Eşitlik(4.3)}$$

Farklı aktivatörler kullanılarak elde edilen ürün miktarları %83,7-87,2 arasında değişim göstermiştir. Aktifleştirme sonuçları tablo 4.5’de özetlenmiştir.

Elde edilen datalardan ürün miktarının diğer bazı ham materyallerle kıyaslandığında çok daha fazla olduğu görülmüştür. Fındık kabukları, ceviz kabukları, kayısı çekirdekleri kullanılarak hazırlanan aktif karbonlardan elde edilen ürün miktarları sırasıyla %45, %55, %75 olarak elde edilmiştir (Leine ve ark., 1989, Caturla ve ark., 1991, Phillip ve ark., 1996).

Tablo 4.5. Aktivatör cinsinin ürün miktarına etkisi

Aktivatör	Aktivatör: Kömür Oranı	Aktivasyon;Karbonizasyon Sıcaklık,°C/Zaman	R (%)
Termal	0:1	450/2 saat; 850/2 saat	85,0
KOH	1:1	450/2 saat; 850/2 saat	87,2
ZnCl ₂	1:1	450/2 saat; 850/2 saat	83,7

*EAK numunesi

Ayrıca kimyasal dozunun ürün miktarı üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla KOH için farklı dozlar çalışılmıştır. Aktivatör miktarı artıkça ürün miktarında da artış olduğu görülmüştür. Bununla beraber elde edilen ürün miktarlarının birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar tablo 4.6’da sunulmuştur.

Tablo 4.6. Ürün miktarına aktivatör dozajının etkisi

Numune	KOH:Kömür oranı	Aktivasyon Metodu	Aktivasyon;Karbonizasyon Sıcaklık,°C/Zaman	R (%)
EAK	2:1	MetA	450/2 saat; 850/2 saat	81,5
EAK	1:1	MetA	450/2 saat; 850/2 saat	78,3
EAK	1:2	MetA	450/2 saat; 850/2 saat	77,6
IAK	2:1	MetA	450/2 saat; 850/2 saat	81,0
IAK	1:1	MetA	450/2 saat; 850/2 saat	79,4
IAK	1:2	MetA	450/2 saat; 850/2 saat	78,9
BAK	2:1	MetA	450/2 saat; 850/2 saat	81,7
BAK	1:1	MetA	450/2 saat; 850/2 saat	79,1
BAK	1:2	MetA	450/2 saat; 850/2 saat	76,5

Ayrıca karbonizasyon sıcaklığının ürün miktarı üzerine etkiside incelenmiştir. Sonuçlar tablo 4.7’ de özetlenmiştir. Karbonizasyon sıcaklığını artışı ürün miktarını ters orantılı olarak etkilemiştir. Sıcaklık artışı ile ürün miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığının 450 °C’den 550 °C’ye çıkmasıyla ürün miktarı % 2,1 azalırken sıcaklığın 700°C’ye çıkmasıyla % 8 lik bir kütle kaybı gözlenmiştir. Bunun nedeninin büyük ölçüde bu sıcaklıktan sonra uçucu maddelerin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuçlar tablo 4.7’ de sunulmuştur.

Tablo 4.7. Sıcaklığın ürün miktarına etkisi

Numune	Karbonizasyon Sıcaklık,°C	Zaman (dakika)	KOH:Kömür oranı	R (%)
EAK	450	120	1:1	86,4
EAK	550	120	1:1	84,3
EAK	700	120	1:1	77,4
EAK	850	120	1:1	78,3
EAK	900	120	1:1	76,5

4.5. Aktivasyon Koşullarının Optimizasyonu

Aktivasyon koşullarının optimizasyonunda aktifleştirilen ürünün kirleticileri giderim miktarı baz alınmıştır. Giderim miktarı başlangıç kirletici konsantrasyonu (C_o) ile adsorpsiyon sonrasındaki konsantrasyonun (C_e) arasındaki farkın tekrar başlangıç kirletici konsantrasyonuna (C_o) bölünmesiyle elde edilmiştir.

$$\% \text{ Giderim} = [(C_o - C_e)/C_o] * 100$$

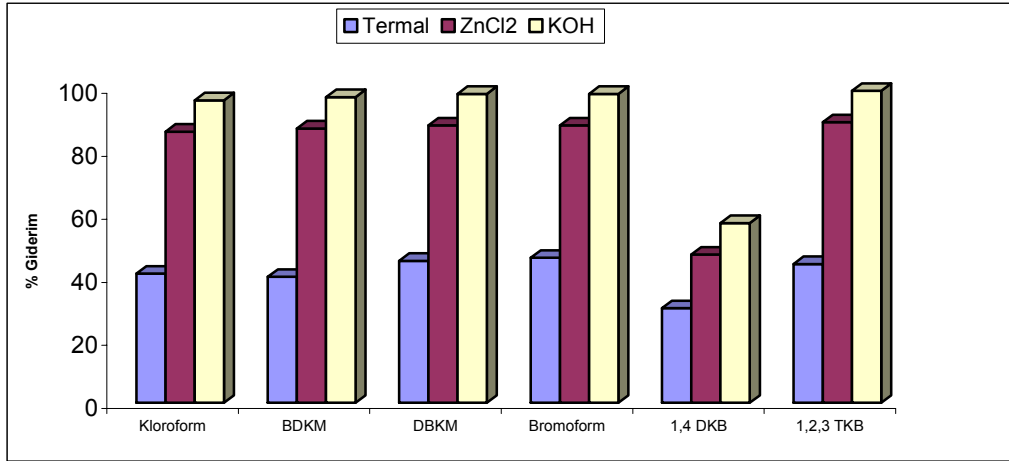
Eşitlik (4.4)

Adsorpsiyon batch tekniği ile gerçekleştirilmiş, 240 dakika temas süresi denge konsantrasyonuna ulaşmak için yeterli olmuştur. Klorlu bileşiklerin adsorpsiyonunda aktifleştirme metodu ile birlikte kullanılan aktivatör dozajında oldukça etkili olduğu görülmüştür.

4.5.1. Aktivatör Seçimi

Ermenek linyit kömürü için çeşitli aktivatörlerin etkisi araştırılmıştır. Her bir analizde eşit miktarda kömür kullanılmıştır. Karışım 450 °C’de 2 saat işleme tabii tutulmuş bunun ardından 2 saat süresince 850°C’de aktive edilmiştir. Aktivasyon işleminin başarısı organiklerin % giderim veriminden hesaplanmıştır. Her bir bileşik için tespit edilen optimum şartlarda adsorpsiyonlar gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivatörün adsorpsiyona etkisini tespit etmek amacıyla ilk olarak herhangi bir kimyasal aktivatörle muamele edilmeyen kömür için aktivasyon basamakları uygulanmış ardından organikleri adsorplama verimi hesaplanmıştır. Verimler % 30-46 arasında olduğu tespit edilmiştir. Numune adsorpsiyon kapasitesini arttırmaya yönelik olarak KOH ve $ZnCl_2$ ile aşılanmış ve kimyasalların etkisi araştırılmıştır. En iyi sonuç KOH ile aşılanan Ermenek aktif karbonu ile gözlenmiştir. $ZnCl_2$ için giderim verimi %47-86 aralığında değişirken KOH için verimler % 57-99 aralığında değişim göstermiştir. Elde edilen sonuçlar literatürlerde yer alan $ZnCl_2$ ve Fosforik asitin daha çok selüloz ve lignoselüloz içerikli hammaddeler için uygun olduğu, kömür ve yakıt kaynaklı adsorban üretiminde ise KOH’ın daha uygun olduğu görüşü ile uyumlu olmuştur (Srinivasakonen, 2003). Ayrıca benzer sonuçlar literatürde de desteklenmiştir (Asyaha, 2002). Buda aktivasyondan kimyasal aktivatör

kullanımının yalnızca BET yüzey alanın artışına sebep olmakla kalmayıp aynı zamanda organiklerin adsorpsiyon veriminide oldukça önemli ölçüde arttırdığını göstermiştir. KOH ve $ZnCl_2$ kıyaslanacak olursa KOH'ın kimyasal aktivatör olarak kullanımının adsorpsiyon giderim verimleri açısından daha etkili olduğunu göstermiştir. Aktivatör kullanımının giderim üzerine etkisi Şekil 4.5.1'de verilmiştir.

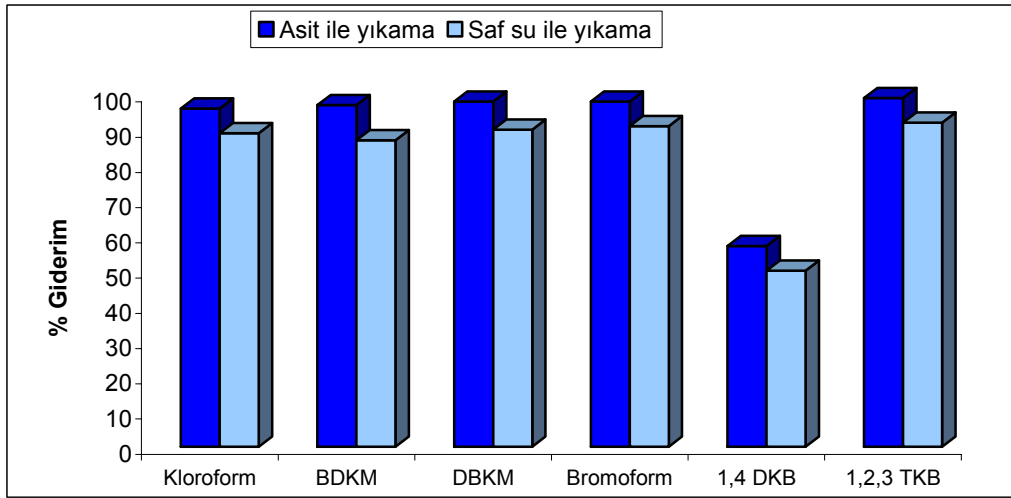


Şekil 4.5.1. Linyit aktivasyonunda kullanılan farklı aktivatörlerin organik bileşiklerin giderimi üzerine etkisi

*Adsorpsiyon koşulları: 0,5 g/L Ermenek aktif karbon, 100 ml numune, pH:6, KOH:kömür=1:1, süre:240 dakika, 1000ng/μL organik bileşik konsantrasyonu

Aktivasyonda önemli olan unsurlardan birtanesi de seçilen aktivatörün çeşididir. Bu aktivasyon veriminin optimize edilmesi açısından oldukça önemlidir. Uygun metot belirlendikten sonra şartların optimum hale getirilmesi gerekir. Bu kapsamda metotda çeşitli modifikasyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu modifikasyonlar elde edilen aktive ürünün temizleme basamağının asit ile veya su ile yıkanması ile gerçekleştirilmiştir.

Asit ile yıkama işleminin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi de tablodan görülmektedir. Asitle yıkama işlemi giderim verimini %7-8 oranında arttırmıştır. Buda bize asit ile 4 saat süresince yıkamanın ürünündeki safsızlıkları gidermede oldukça etkili olduğunu göstermiştir. KOH ile aşılama sonucu aktif karbon üründe kalan tuzlar ve kalan KOH büyük asit ile yıkama sonucu büyük ölçüde giderilebilmektedir. Buda yüzeydeki gözeneklerin dolmasını engelleyerek giderim verimini olumlu yönde etkilemektedir.

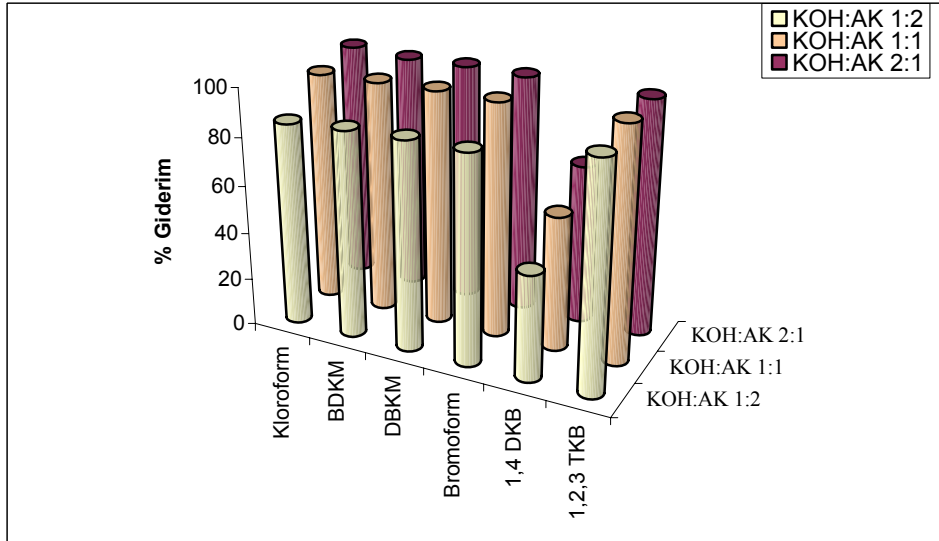


Şekil 4.5.3. Asit ile yıkama işleminin giderim verimine etkisi

*Adsorpsiyon koşulları: 0,5 g/L Ermenek aktif karbon, 100 ml numune, pH:6, KOH:kömür=1:1, 1000ng/μL organik bileşik konsantrasyonu, süre 240 dakika

4.5.2. Aktivatör Dozajının Organik Giderimine Etkisi

Şekilden’de anlaşılabacağı üzere aktivatör dozunun artması organiklerin giderim verimini olumlu yönde etkilemiş ve KOH artışı ile verim artmıştır. KOH: kömür oranının 1:2’den 1:1’e çıkarılmasıyla giderim verimi %10-14 arasında değişirken; 1:1’den 2:1’e çıkmasıyla oran %3-4 oranında değişim göstermiştir.

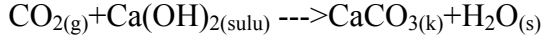


Şekil 4.5.4. KOH ile aşılama oranının aktivasyon üzerine etkisi

*Adsorpsiyon koşulları: 0,5 g/L Ermenek aktif karbon, 100 ml numune, pH:6, 1000ng/μL organik bileşik konsantrasyonu süre: 240 dakika

KOH:Kömür oranının 1:1 oranında kullanılması durumunda hedef organik bileşikler için % 90’ın üzerinde giderim verimleri elde edilmiştir.

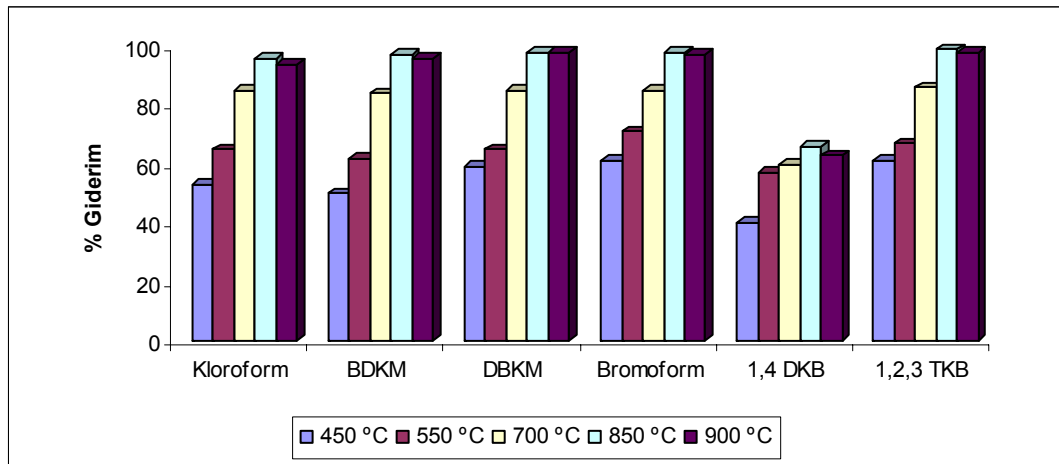
İşlem basamaklarında oluşan reaksiyonlar sonucunda CO₂ gazı açığa çıkmaktadır. Oluşan gaz aktivasyon fırınının son kısmında oluşturulan gaz kapanında tutulmaktadır. Cam kapan içinde doymuş CaOH çözeltisi mevcuttur ve reaksiyon sonucunda CaCO₃ oluşmaktadır. Oluşan reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Oluşan su yine aynı şekilde aktivasyon fırınının son kısmında mevcut cam kapda tutulmaktadır. Konya bölgesi linyitlerinin oksijen içeriği %26-31 aralığındadır. Yüksek sıcaklıkta K₂CO_{3(k)} mevcut oksijen ve kömürün karbonu ile birleşerek , K₂O_(k) ve CO₂'ye dönüşmektedir. Daha sonra yukarıda verilen reaksiyonlar gerçekleşmektedir.

4.6. Adsorpsiyona Aktivasyon Sıcaklığının Etkisi

Aktivasyon sıcaklığının artışı organiklerin adsorpsiyonunu önemli ölçüde arttırmıştır. Sıcaklığın 450 °C'den 550°C'ye çıkması giderim verimini %10 oranında artmasına sebep olarak % 50 'lerden % 60'lara gelmesine neden olmuştur. Sıcaklık 700 °C'ye çıkarıldığında ise giderim verimi % 20 oranında artmış ve giderim değeri % 70'lere çıkmıştır. 850 °C'lerde ise artış hat safhaya ulaşmış, giderim değeri %95'lere kadar çıkmıştır. Ancak sıcaklık arttırılmaya devam ettirilerek 900 °C'ye çıkarıldığında ise giderim veriminde fazla bir artış gözlenmemiş artış değeri %2-3 seviyelerinde kalmıştır. Buda bize giderim veriminin enyüksek düzeyde gözlenebildiği sıcaklık değerinin 850 °C civarında olduğu ve bu değer üzerine çıkılması durumunda giderim veriminde önemli ölçüde bir değişimin gözlenmeyeceği fikrini vermiştir. Optimum sıcaklık olarak 850 °C seçilmiştir. Sıcaklık değişimine karşı giderim verimleri şekil 4.6.1'de sunulmuştur.



Şekil 4.6.1. Aktivasyon sıcaklığının organik bileşikler giderim verimi üzerine etkisi.

*Adsorpsiyon koşulları: 0,5 g/L Ermenek aktif karbon, 100 ml numune, pH:6, KOH:kömür=1:1, 1000ng/μL organik bileşik konsantrasyonu, süre: 240 dakika

4.7. Adsorpsiyona Aktivasyon Süresinin Etkisi

Aktivasyon prosesi üretilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilemiştir. Karbonizasyon süresinin 60 dakikadan 120 dakikaya çıkarılması tüm bileşiklerin giderim verimini %70'lerden % 95'lere çıkartmıştır. Buda bize 1 saatlik bir aktivasyonun, reaksiyonların gerçekleşmesi için yeterli bir süre olmadığını göstermiştir. Aktivasyon süresinin ise 1,5 saatten 2 saate çıkartılmasını giderim verimini oldukça düşük bir düzeyde etkilediği tespit edilmiştir. Bütün bu sebeplerden dolayı karbonizasyon için optimum süre 450 °C'de 2 saat olarak belirlenirken, aktivasyon için optimum süre 850 °C'de 1,5 saat olarak tespit edilmiştir.

Tablo 4.7.1 Aktivasyon ve Karbonizasyon Süresinin Ürün Aktivasyonu ve Organik Bileşikler % Giderim Verimi Üzerine Etkisi

Kar. süresi (dakika) 450 °C	Akt.süresi (dakika) 850 °C	Klr	Bdkm	Dbkm	Brmf	1,2,3 Tkb	1,4 Dkb	Ald
60	120	68,9	59,4	70,4	75,6	75,5	45,0	78,2
120	120	99,3	86,0	97,2	99,0	99,0	60,7	99,3
180	120	99,5	87,8	98,0	99,2	99,3	64,4	99,4
120	180	99,3	86,1	97,8	99,0	99,2	64,0	99,2
120	90	99,2	85,8	96,5	98,0	99,0	63,0	99,0
120	60	98,5	85,2	95,3	97,0	97,0	60,0	97,0

*Adsorpsiyon koşulları: 0,5 g/L Ermenek aktif karbon, 100 ml numune, pH:6, KOH:kömür=1:1, 1000ng/μL organik bileşik konsantrasyonu , süre 240 dakika

4.8. Aktifleştirilen Numuneler İçin pH_{zpc} Değerleri ve Zeta Potansiyelleri

Zeta potansiyel, çözelti içerisindeki bir katı yüzeyin ölçülebilen potansiyel değeridir. Su veya bir çözelti içindeki katı madde yüzeyinin elektriksel yük kazanması, potansiyeli belirleyen iyonlar sayesinde olur. Katı madde suya konulduğunda katı maddeden suya geçen iyonlar H^+ ve OH^- iyonları nedeniyle madde yüzeyinin bir elektrik yükü kazandığı böylece yüzeyin elektriksel potansiyelinin olduğu söylenebilir.(Ersoy, 2000). Coulomb kanununa göre katı yüzeyi zıt yüklü iyonları çeker ve yüzey civarında iyon konsantrasyonu artar. Çözelti içerisindeki zıt işaretli denge iyonları yüzey yakınında toplanarak bir sabit tabaka oluşturmalar ve katı yüzeyin elektrik yükünü dengelemeye çalışırlar. Oksit / sulu faz ara yüzeyindeki elektriksel yükün oluşumu yüzey hidroksilgruplarının proton alma / vermesi ile açıklanabilir.

Sıfır yük noktası değerinin üzerindeki pH' larda ise katı tanecik yüzeyindeki C-OH gruplarının proton kaybederek C-O- haline gelmeleri nedeniyle zeta potansiyeli negatif değerler alır (Tekin, 2004).

Sıfır yük noktası değerinin altındaki pH' larda ise C-OH gruplarının protonlanarak C-OH₂⁺ gruplarını oluşturmaları nedeniyle, katı yüzeyi zeta potansiyel değeri pozitifdir.

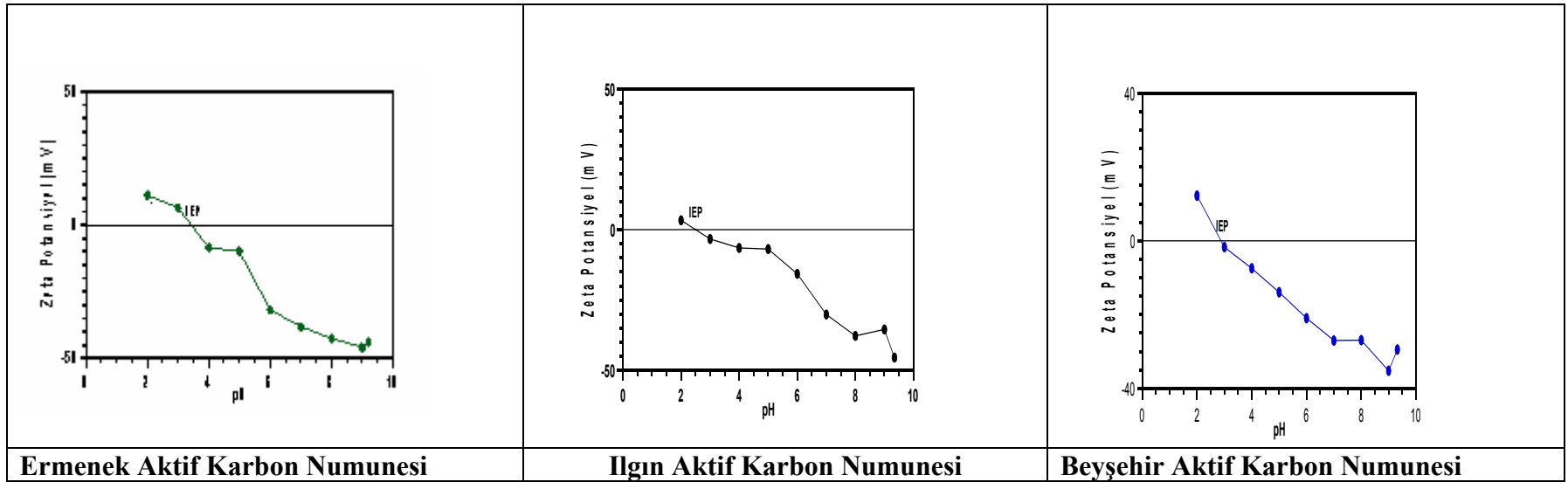
Aktif karbonun yüzey yükünün pozitif olması organik veya inorganik anyonik kirleticilerin giderilmesinde önemli bir özelliktir. Benzer şekilde yüzey yükünün negatif olmasının ise elektrostatik etkileşimle organik veya inorganik katyonik kirleticilerin fiziksel adsorpsiyonunu arttıracakı düşünülmektedir.

Numunelerin zeta potansiyelleri incelendiğinde yüzeylerinin negatif yüklü olduğu görülmektedir. Ermenek aktif karbonunun pH 3,5-11; Ilgın aktif karbonu pH 2,51-11; Beyşehir aktif karbonu pH 2,88-11 aralığında yüzey yükü negatiftir.

Yapılan çalışmalarda adsorpsiyonun asidik ortamda, sıfır yük noktası değerinde ve bu değer altındaki pH' larda daha yüksek verimle gerçekleşmesi, adsorpsiyonun daha çok fiziksel bir adsorpsiyon olduğu ve yüzey yükü sıfır iken yüzeyde birikim şeklinde gerçekleşmesiyle ayrıca pH değerinin sıfır yük noktası değerinin altında olması durumunda ise organiklerin negatif yüzey yüklerinden dolayı zıt yüklerin etkileşiminden kaynaklanmasıyla açıklanabilir.

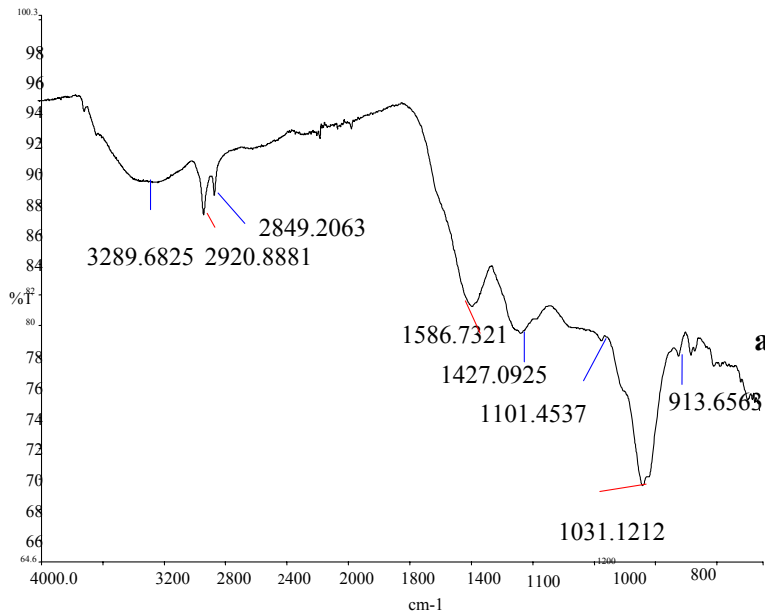
Tablo 4.8.1. Aktifleştirilen Linyitlerin Zeta potansiyeli ve sıfır yük noktası değerleri

Aktif kömür	Zeta Potansiyeli	Sıfır Yük Noktası(pH_{zpc})
Ermenek	-40,4	3.43
İlgın	-45,5	2.51
Beyşehir	-31,9	2.88

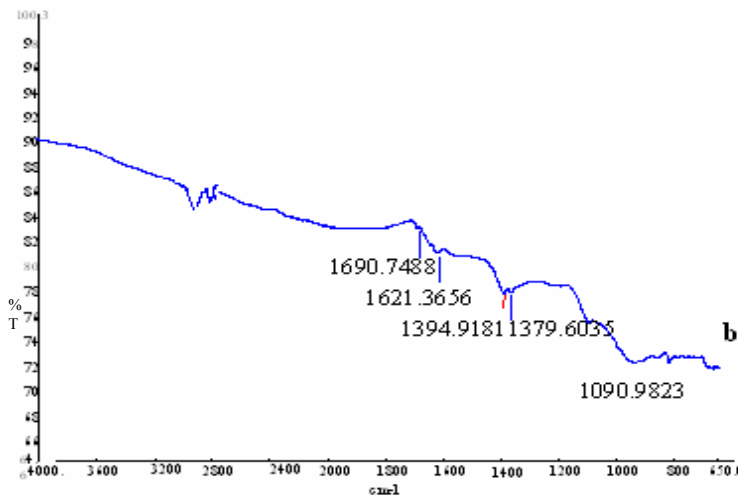
**Şekil. 4.8.1.** Numunelerin sıfır yük noktası değerleri

4.9. Aktifleştirilen Numunelerin IR Spektrumlarının İncelenmesi

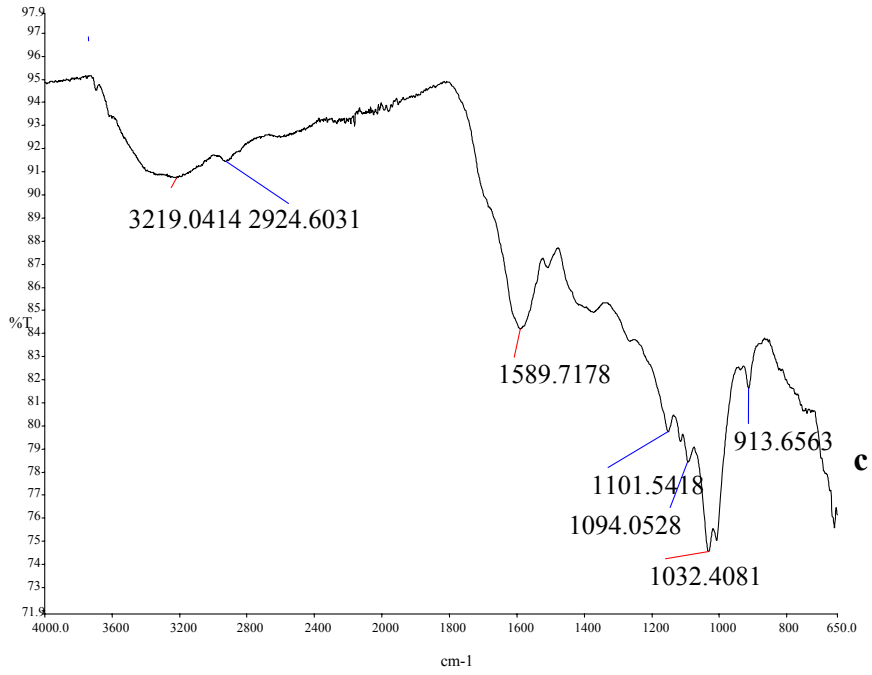
Kömür yapısının incelenmesinde IR spektroskopisi 1945 yılından sonra kullanılan yaygın bir yöntemdir. Çeşitli kömürlerin, değişikliğe uğratılan kömürlerin ve kömürün değişik çözücülerle ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktlarının infrared spektrumları yapı aydınlatmada büyük ölçüde kullanılmaktadır. Bu çalışmada linyitlerin ve aktifleştirilmiş linyitlerin infrared spektrumları Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümünde mevcut Perkin Elmer Universal ATR Sampling Accessory cihazı kullanılarak alınmıştır.



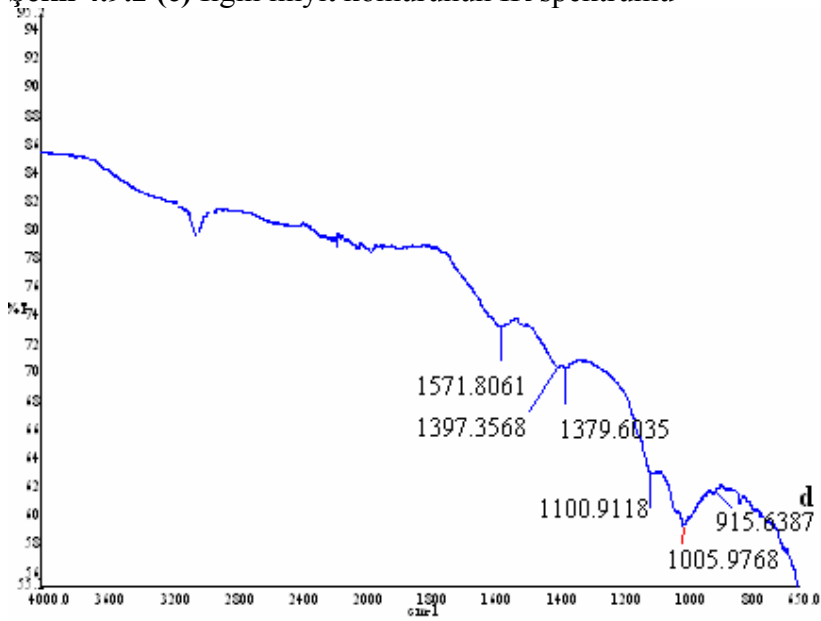
Şekil 4.9.1 (a) Ermenek linyit kömürünün IR Spektrumu



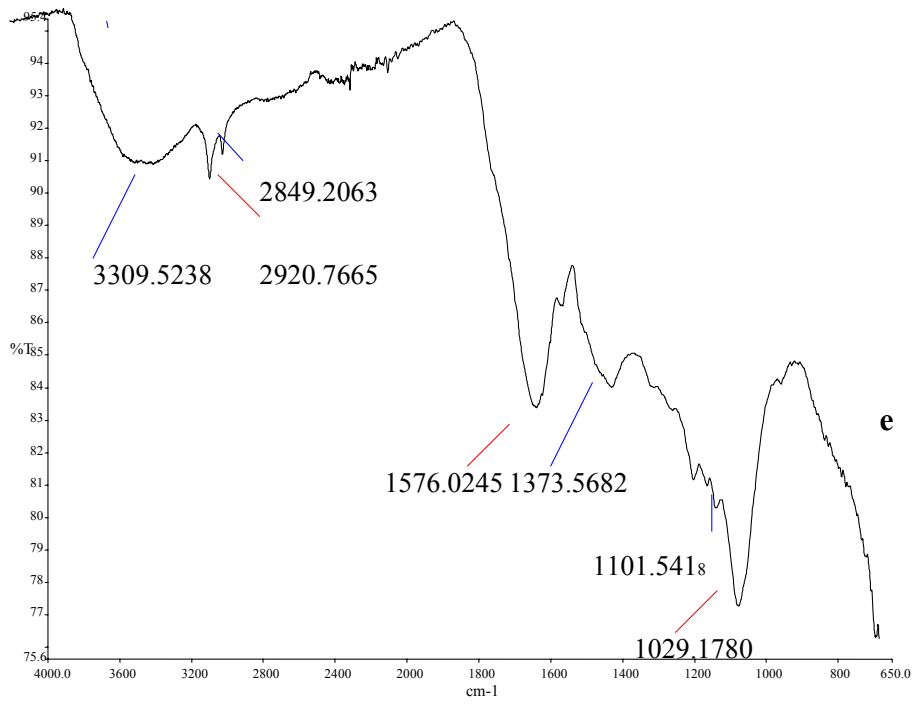
Şekil 4.9.1 (b) Ermenek linyit kömürünün IR Spektrumu



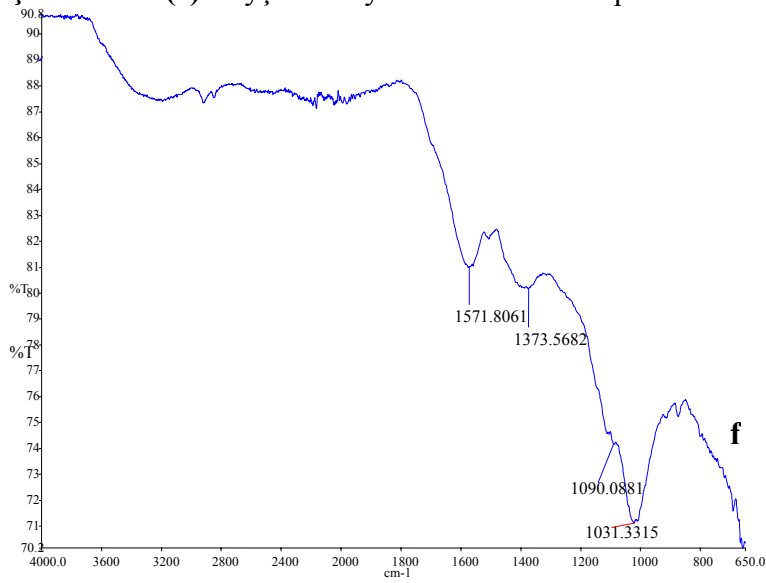
Şekil 4.9.2 (c) Ilgın linyit kömürünün IR spektrumu



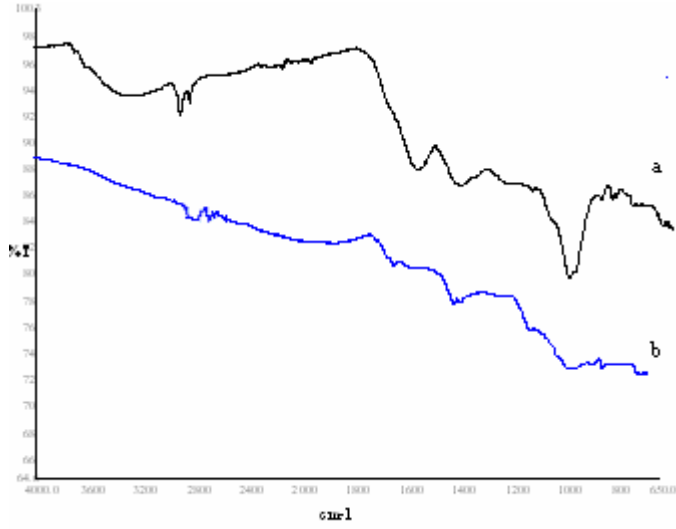
Şekil 4.9.2 (d) Ilgın aktif karbonunun IR spektrumu



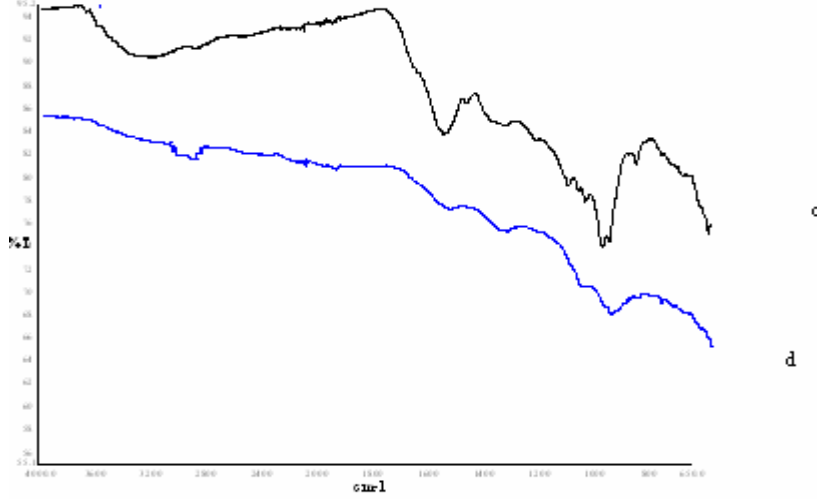
Şekil 4.9.3 (e) Beyşehir linyit kömürünün IR spektrumu



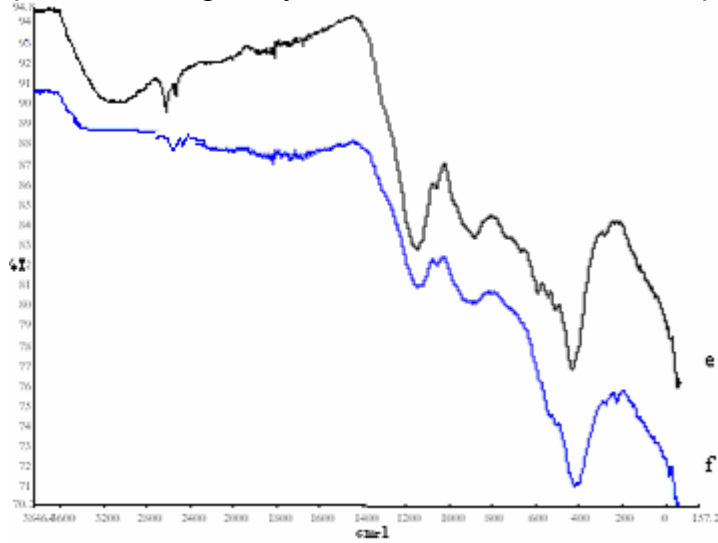
Şekil 4.9.3 (f) Beyşehir aktif karbonunun IR spektrumu



Şekil 4.9.4.1 Ermenek linyit kömürü ve aktif karbonunun çakıştırmalı IR spektrumu



Şekil 4.9.4.2 Ilgın linyit kömürü ve aktif karbonunun çakıştırmalı IR spektrumu



Şekil 4.9.4.3 Beyşehir linyit kömürü ve aktif karbonunun çakıştırmalı IR spektrumu

Tablo 4.9.1. IR spektrumlarından elde edilen piklerin ait oldukları fonksiyonel gruplar ve muhtemel bileşikler((Van Krevelen , 1993; Pehlivan, 1987; Elbeyli, 2004)

Aktifleştirilmemiş linyit	3289,3219,3309(k)	OH gerilme titreşimi	Kömürün oluşumuna göre yapısındaki hidroksil, karbonil, karboksil gruplarından kaynaklanabilir.
Aktifleştirilmiş linyit	3308(z)		
Aktifleştirilmemiş linyit	2924, 2920, 2849(o)	CH ₂ ve CH ₃ gerilme titreşimi	Ortamdaki oksitleyicilerden kaynaklanan alifatik hidrokarbonların oluşumu
Aktifleştirilmiş linyit	2908(z)		
Aktifleştirilmemiş linyit	1586, 1589,1576, (k)	C=C gerilme titreşim bantları	Aromatik yapıya ait C=C gerilme titreşim bandı veya kinon karbonil grubuna ait gerilmeler
Aktifleştirilmiş linyit	1690, 1621, 1571 (z)		
Aktifleştirilmemiş linyit	1101,1103,1094,1032,1029(k)	Si-O-(kül)	Külü oluşturan inorganik maddelere ait titreşim bantları
Aktifleştirilmiş linyit	1090, 1101, 1031, 1005(z)		

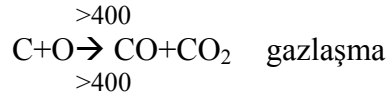
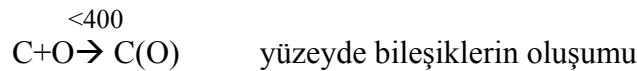
Linyitlerin ATR'leri incelendiğinde 900-1100 cm⁻¹ civarında olan bazı inorganik bileşiklere (silikatlar,karbonatlar) ait gerilme bantları, 900-680 cm⁻¹ civarında aromatik düzlem dışı deformasyon bantları, 1450-1380 cm⁻¹ bölgesinde –CH₂ ve CH₃ deformasyon ve eğilme bantları, 1620 cm⁻¹ civarındaki C=C, hidrojen bağı yapan karbonillere ve bazı kinon karbonillere ait gerilme bantları görülmektedir. Ayrıca linyitin aktifleştirilmiş ve aktifleştirilmemiş hallerinde 2920-2860 cm⁻¹ civarında görülen C-H bantları şiddetli olmadığı gözlenmiştir. Aktifleştirilmiş linyitlerde 3500-3000 cm⁻¹ de OH gerilme bantları geniş bir alana yayılmasından dolayı belirgin değildir (Güler, 1990; Arslan,2004; Walker,2004).

1030, 535, 472 cm⁻¹ civarında görülen bantlar kaolinit ve pirit gibi minerallerin varlığını göstermektedir (Walker,2004). Özellikle 1030 cm⁻¹ civarındaki bant Si-O-

(kül) grubundan kaynaklanmaktadır (Van Krevelen, 1993). Aktifleştirmede hidrokarbonların uzaklaştırılması ile karbonun yüzeyi artırılmış olur. Oluşan oksidasyon reaksiyonları ile ve sıcaklığın 250 °C'nin üzerine çıkmasıyla bazı aromatik olmayan köprülerin yani -CH₂ gruplarının kopduğu sanılmaktadır.

Ermenek numunesi incelenecek olursa Si-O-Kül grubu daha zayıf olarak gözlenmiştir. Ayrıca alifatik hidrokarbonlara ait bantlarda da zayıflama gözlenmiştir. Buda bize bu kömürlerden elde edilen aktif karbonların BET'lerinin yüksek oluşunu açıklamaktadır. Bütün spektrumlarda kömürlerin karakteristik bir bandı olarak bilinen 1600 cm⁻¹ deki band belirgin olarak görülmektedir. Bu bandın şiddetine C=C gerilme titreşimine ek olarak kinon tipi karbonil gruplarının da katkıda bulunabileceği düşünülmektedir (Pehlivan,1987).

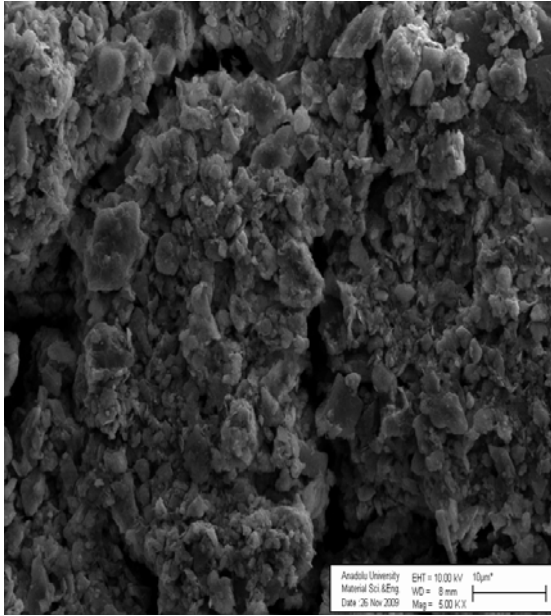
Kömür 150 °C'nin üzerine çıkartıldığında hümik asit oluşumu gözlenirken, 250 °C'nin üzerinde hümik asitler bozunur ve fonksiyonel gruplarda azalma gözlenir. Sıcaklığın 400 °C'nin üzerine çıkmasıyla aşağıdaki reaksiyonlar oluşmaktadır (Bansal,1970).



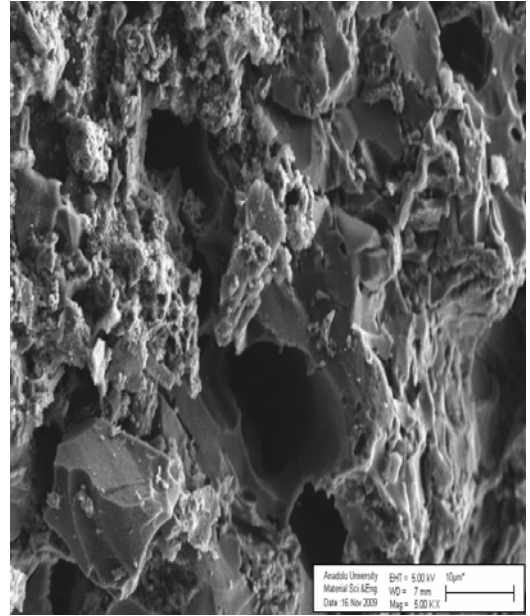
Sonuç olarak aktifleştirilen Linyitler ve Linyit kömürlerine ait IR spektrumları incelendiğinde aktifleştirilen linyitlerin fonksiyonel gruplarında bağ şiddetlerinde gözle görülür bir azalma olduğu tespit edilmiştir. Bunda 800-900 °C gibi yüksek sıcaklıklara çıkılmasının ve KOH ile muamele edilmesinin büyük ölçüde etkisinin olduğu düşünülmektedir. KOH modifikasyonu linyit kömüründeki fonksiyonel grupların şiddetini azaltmıştır. Fonksiyonel grupların azalmasının adsorpsiyon kapasitesini artırdığı düşünülmektedir (Aslan, 2004).

4.10 Aktifleştirme İşleminin Önce ve Sonra Linyitlerin SEM Görüntüleri

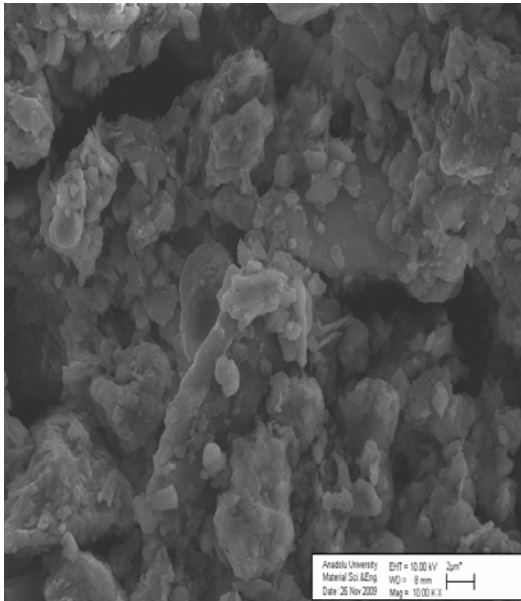
Aktifleştirme işleminin öncesinde ve sonrasında linyitlerin Sem görüntüleri incelendiğinde gözenek yapısındaki değişimler bariz bir şekilde görülmektedir. Aynı boyutta çekilen Sem görüntülerinde fazla miktarda gözenek oluştuğu ve mevcut gözeneklerinde önemli ölçüde genişlediği gözlenmektedir. Bu sonuçlar ölçülen BET değerleri ile korelasyon göstermektedir.



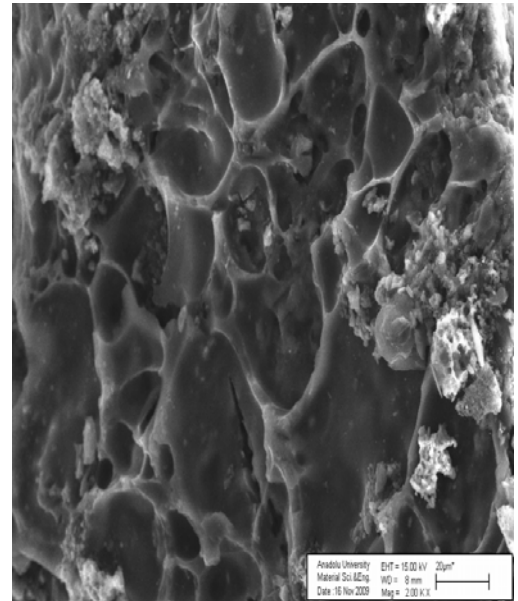
Ermenek Linyit kömürü 10 µm



Ermenek Aktif karbon 10 µm

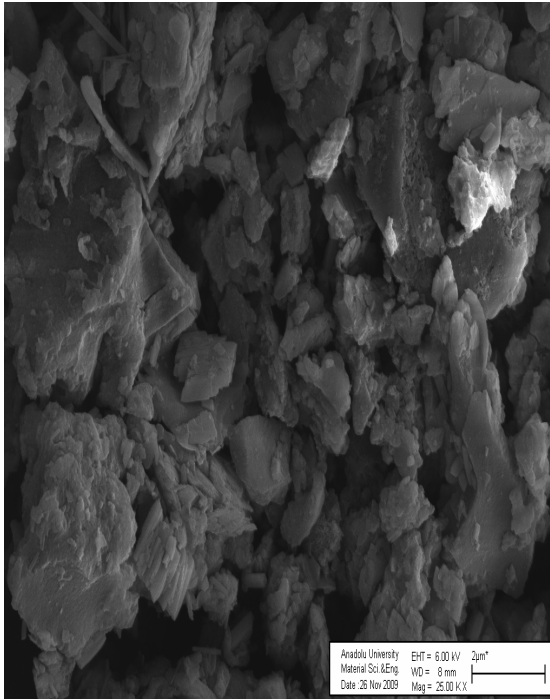


Ermenek Linyit kömürü 2 µm

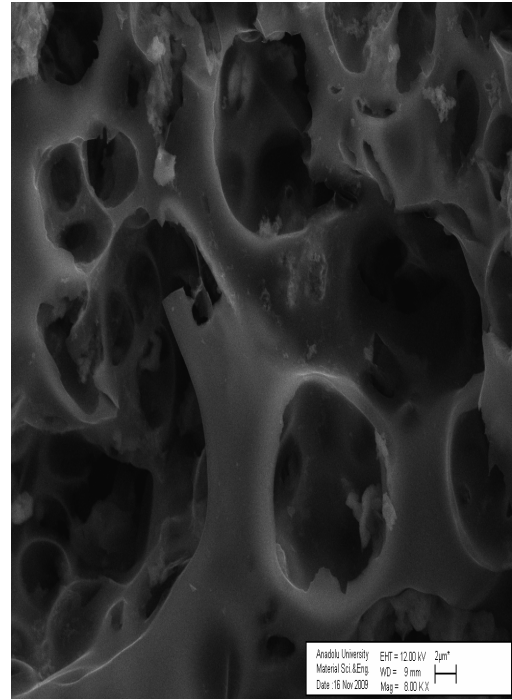


Ermenek Aktif karbon 2 µm

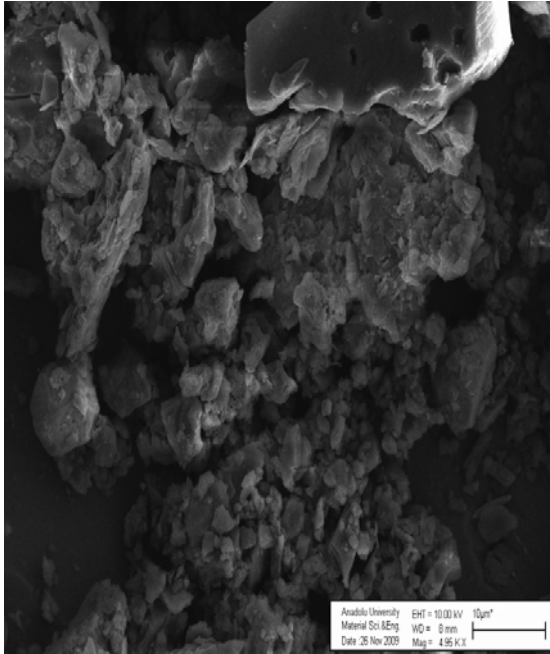
Şekil 4.10.1. Ermenek linyit kömürü ve aktif karbonuna ait farklı boyutlarda çekilen Sem Görüntüleri



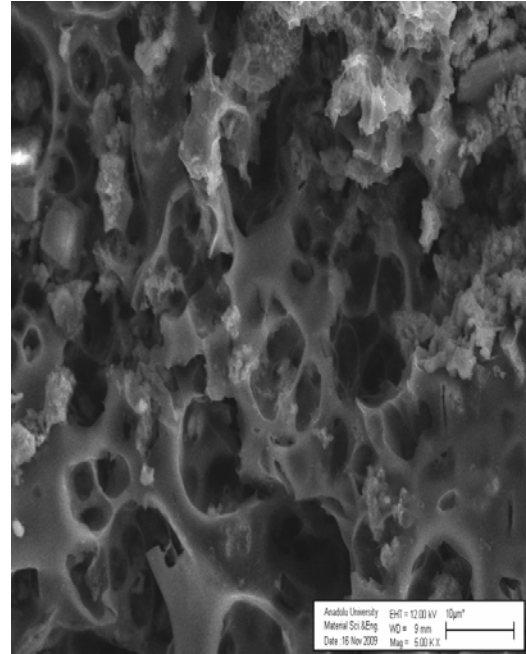
İlgın Linyit kömürü 2 μ m



İlgın Aktif karbon 2 μ m

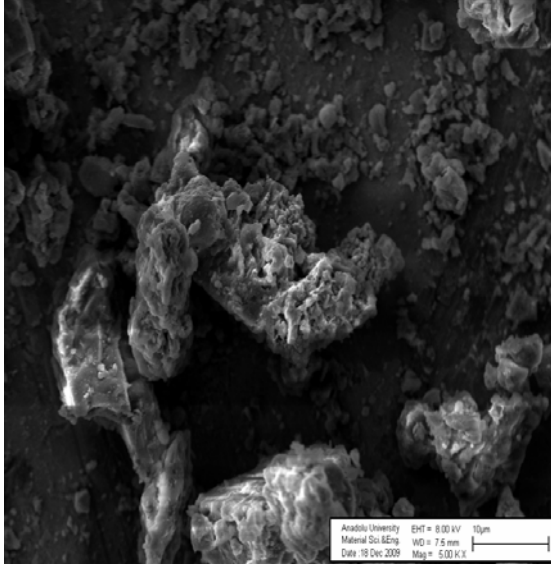


İlgın Linyit kömürü 10 μ m

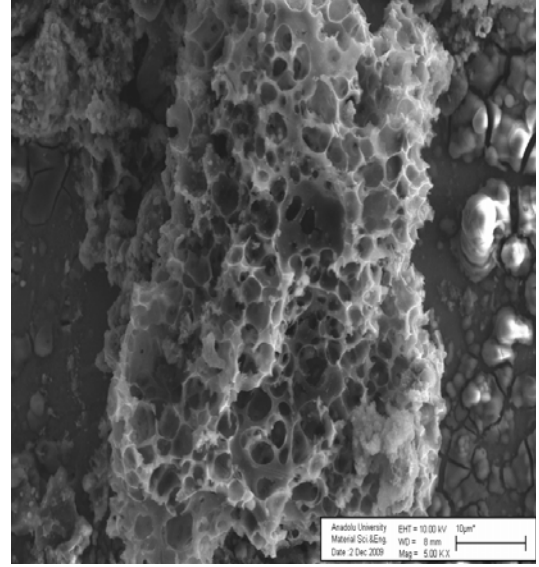


İlgın Aktif karbon 10 μ m

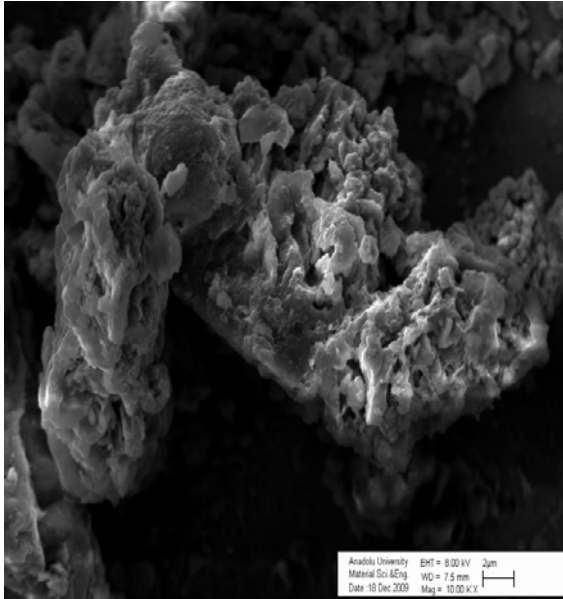
Şekil 4.10.2. Ilgın linyit kömürü ve aktif karbonuna ait farklı boyutlarda çekilen Sem Görüntüleri



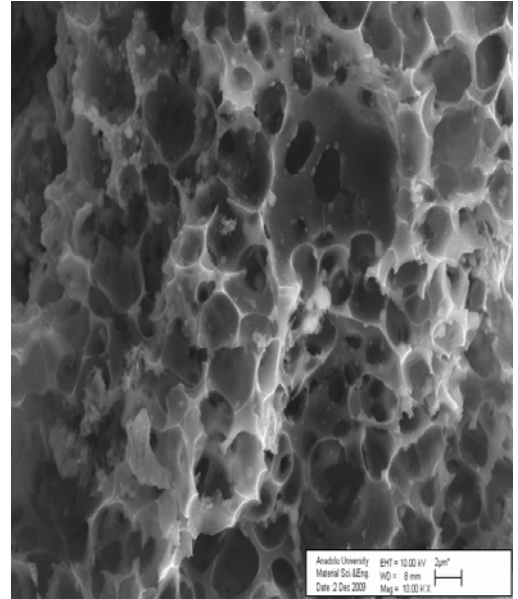
Beyşehir Linyit kömürü 10 µm



Beyşehir Aktif karbon 10 µm



Beyşehir Aktif karbon 2 µm



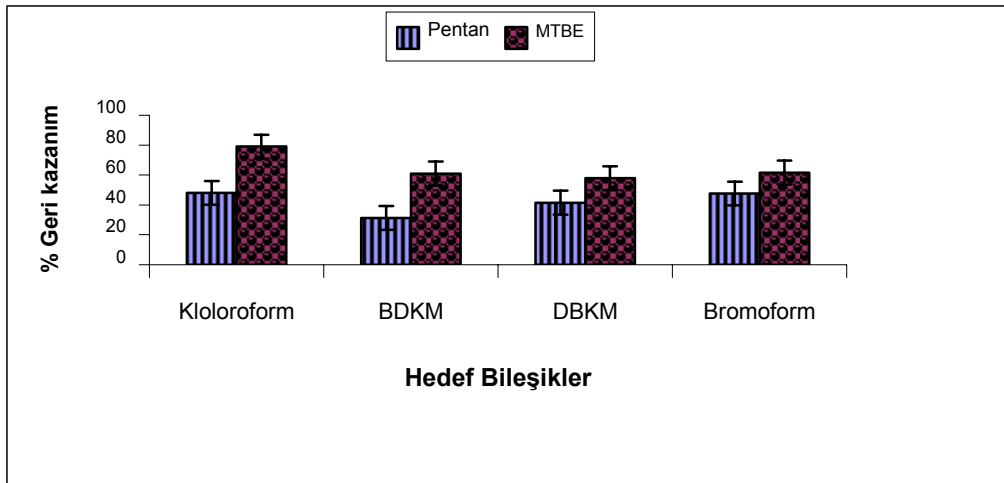
Beyşehir Aktif karbon 2 µm

Şekil 4.10.3. Beyşehir linyit kömürü ve aktif karbonuna ait farklı boyutlarda çekilen Sem Görüntüleri

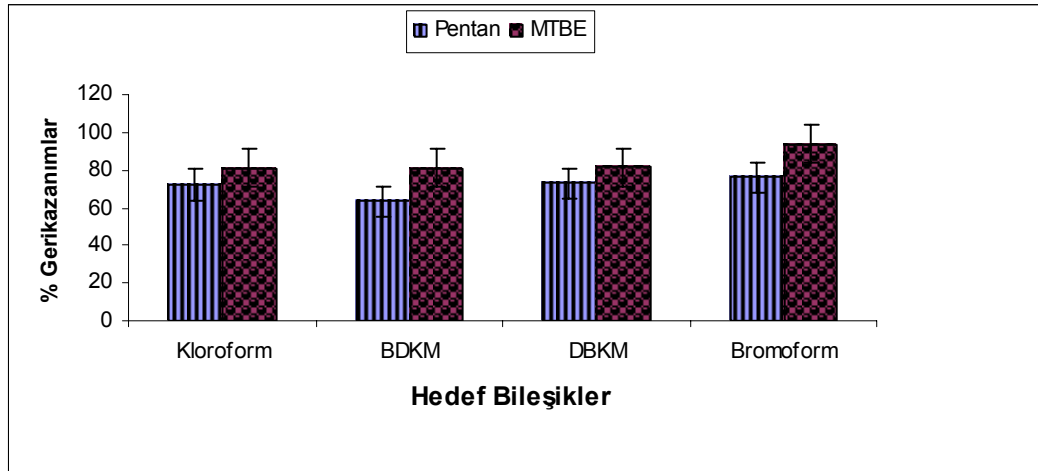
Sem fotoğraflarındanda anlaşılaçağı üzere gözenek çaplarındaki genişlemeler tüm aktif karbon numunelerinde açık olarak gözlenmiştir.

4.11. Trihalometanların (THMs) Metot Optimizasyon Çalışmalarının İncelenmesi

Uygulanan metodlar için yapılan fortifikasyon deneylerinde, aynı konsantrasyon seviyelerinde, (DIN 38407) mikro ekstraksiyon yönteminde MTBE için geri kazanım yüzdeleri (%57-%79) aralığında çıkarken, (US EPA method 551) mikro ekstraksiyon yönteminde geri kazanım yüzdeleri (%80-%94) aralığında elde edilmiştir. Geri Kazanım verimlerinin yüksek olması, kullanılan numune miktarının az olması, az solvent kullanımına gereksinim duyulmasından dolayı numunelerin analizinde EPA tarafından önerilen (US EPA method 551.) tercih edilmiştir. THM bileşiklerine ait 1 ng/μL mix standardın GC-ECD kromatogramı Şekil 4.11.3’de verilmiştir. DIN ve EPA metotları için elde edilen sonuçlarda şekil 4.11.1 ve şekil 4.11.2’de verilmiştir.



Şekil 4.11.1.Trihalometanlar için DIN 38407 metot ve farklı iki solvent kullanılarak elde edilen geri kazanım yüzdeleri



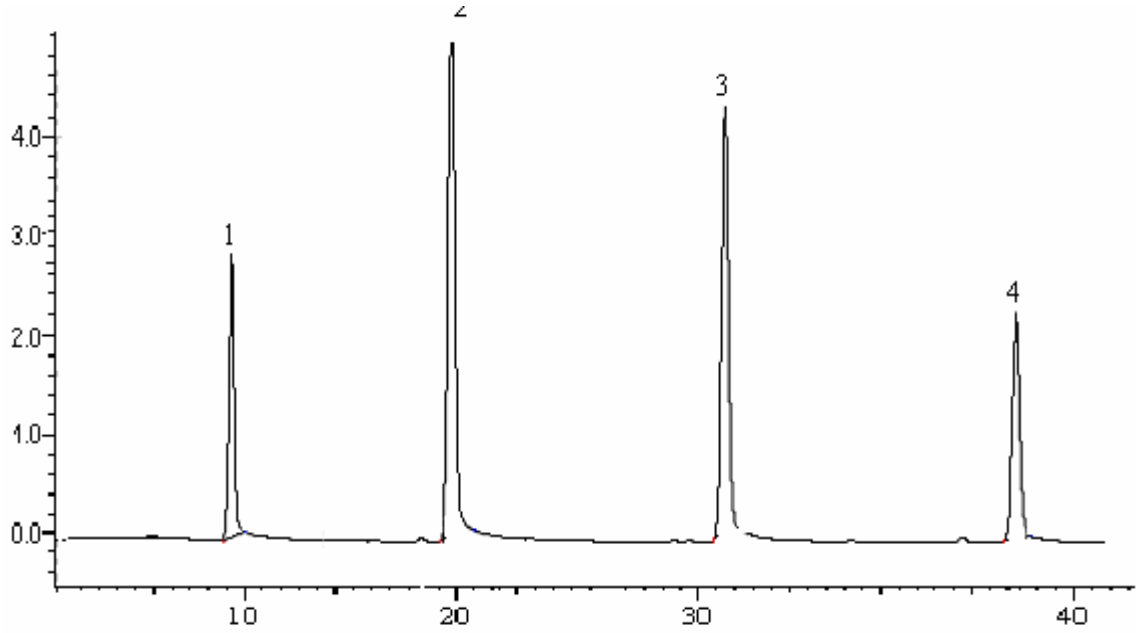
Şekil 4.11.2. Trihalometanlar için EPA metot 551 ve farklı iki solvent kullanılarak elde edilen geri kazanım yüzdeleri

Metot optimizasyon aşamasında farklı sıcaklık ve akış programları denenerek uygun fırın sıcaklık ve akış programı elde edilmiş, bu sıcaklık ve akış programı kullanılarak THMs mix standardı gaz kromatografa enjekte edilmiştir. Şekil 4.11.3’de elde edilen kromatogram ve GC şartları verilmiştir.

Tablo 4.11.1 Kalibrasyon verileri ve hedef bileşiklerin dedeksiyon limitleri (LOD)

Hedef Bileşikler	RT	r	Metot LOD (mg/L)	Metot LOQ (mg/L)	Fortifikasyon Deneyleri (n=4)		
					Dozlanan Konsantrasyon (mg/L)	Ortalama Geri Kazanım %	Standart Sapma
Kloroform	10,916	1	0,0050	0,00150	0,08	81	0,04
BDKM	20,674	1	0,0036	0,01080	0,08	80	0,06
DBKM	32,287	1	0,0014	0,0042	0,08	81	0,08
Bromoform	38,101	1	0,0086	0,0250	0,08	83	0,03

RT: Alıkonma süresi, r: Korelasyon katsayısı, DL: Dedeksiyon limiti.

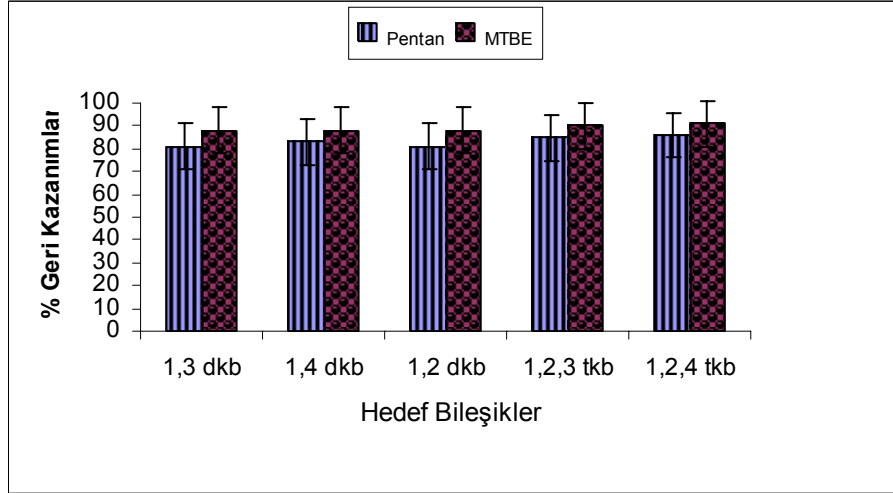


Şekil 4.11.3 GC/ECD ile elde edilen 1 ng/μL mix standardın kromatogramı.

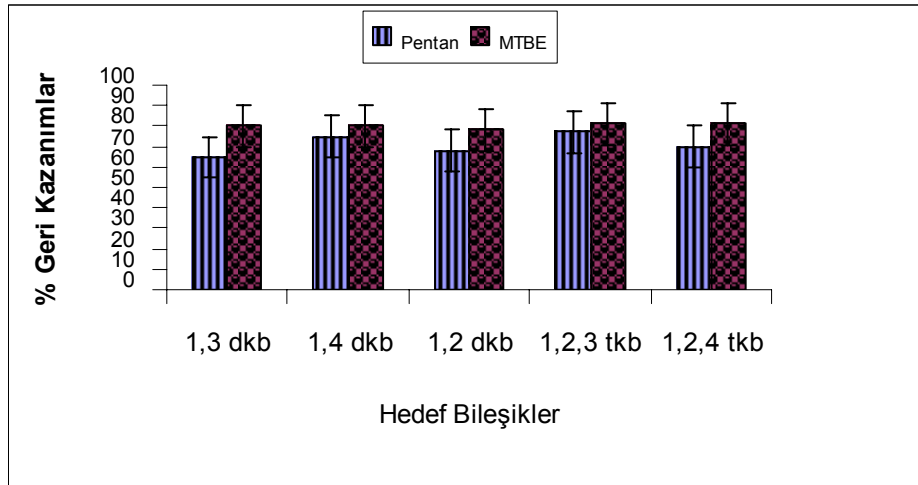
Kolon:HB-624 (30 m x 0.25mm ID x 1.8 μm, film kalınlığı). Taşıyıcı gaz akışı: Azot 1.5 mL/dakika, make-up gaz akışı: 40 mL/dakika. Enjektör sıcaklığı: 250 °C , Dedektör sıcaklığı: 250 °C Fırın sıcaklık programı: 40 °C (4 dakika) – 4 °C /dakika – 130 °C – 15 °C /dakika - 200 °C (2 dakika) – 25 °C /dakika – 220 °C . Pik tanımlaması: 1, Kloroform; 2, Bromodiklorometan; 3, Dibromoklorometan; 4, Bromoform.

4.12. Benzenlerin Metot Optimizasyon Çalışmalarının İncelenmesi

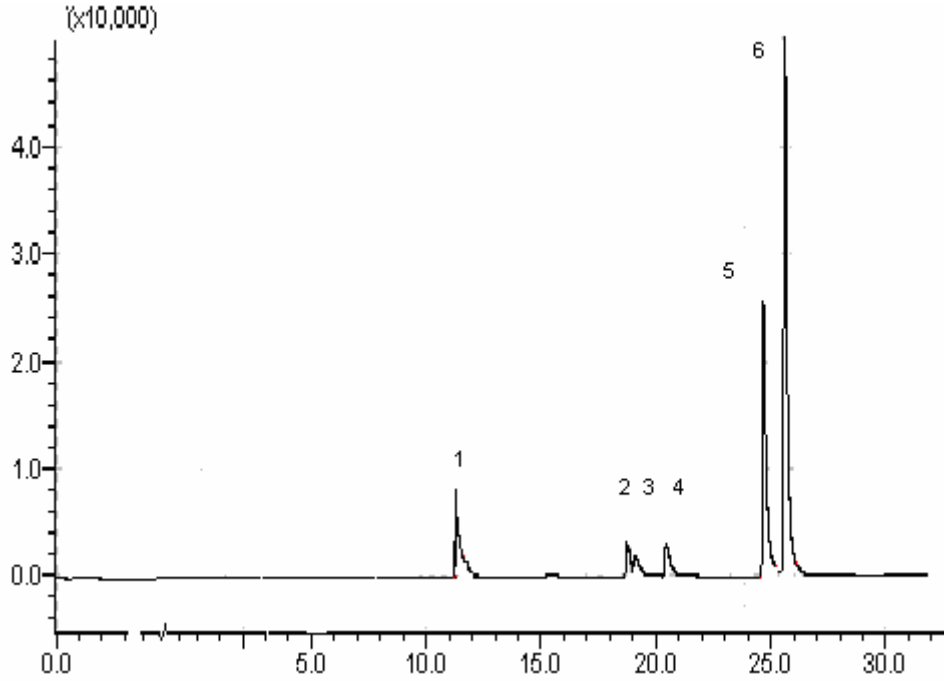
Metot optimizasyon aşamasında farklı sıcaklık ve akış programları denenerek uygun fırın sıcaklık ve akış programı elde edilmiş, bu sıcaklık ve akış programı kullanılarak Benzen mix standardı gaz kromatografa enjekte edilmiştir. Şekil 1’de elde edilen kromatogram ve GC şartları verilmiştir. Uygulanan metodlar için yapılan fortifikasyon deneylerinde, aynı konsantrasyon seviyelerinde, DIN 38407 mikro ekstraksiyon yönteminde geri kazanım yüzdeleri (%49-%64) aralığında çıkarken, US EPA method 504. mikro ekstraksiyon yönteminde geri kazanım yüzdeleri (%84-%92) aralığında elde edilmiştir. Geri Kazanım verimlerinin yüksek olması, kullanılan numune miktarının az olması, az solvent kullanımına gereksinim duyulmasından dolayı numunelerin analizinde EPA tarafından önerilen US EPA method 504. tercih edilmiştir



Şekil 4.12.1. Benzenler için EPA 504 metot ve farklı iki solvent kullanılarak elde edilen geri kazanım yüzdeleri



Şekil 4.12.2. Benzenler için DIN 38407 metot ve farklı iki solvent kullanılarak elde edilen geri kazanım yüzdeleri



Şekil 4.12.3. 1 ng/μL mix benzen standardın kromatogramı

Kolon:ID:0.25 mm, 1.8 (μm) film kalınlığında, 30m uzunluğunda HP 624 kapiler kolon. Taşıyıcı gaz olarak (1.5 mL/dakika) nitrojen, make-up gaz olarak (40 mL/dakika) nitrojen kullanılmıştır. Gaz kromatografin enjektör ve dedektör sıcaklığı 250 °C'ye, kolon sıcaklık programı ise 40 °C (4 dakika) – 4 °C /dakika – 130 °C – 15 °C /dakika – 200 °C (2 dakika) – 25 °C /dakika – 220 °C olarak ayarlanmıştır.

Pik tanımlaması:1,internal standart 1,2 dibromopropane;; 2,1-3 Diklorobenzene;3,1-4 Diklorobenzene, 4, 1-2 Diklorobenzene, 5, 1-2-4 Triklorobenzen, 6,1-2-4 Triklorobenzene

Tablo 4.12.1. Kalibrasyon verileri ve hedef bileşiklerin dedeksiyon limitleri (LOD) ve (LOQ)

Hedef Bileşikler	RT	r	Metot LOD (mg/L)	Metot LOQ (mg/L)	Fortifikasyon Deneyleri (n=4)		
					Dozlanan Konsantrasyon (mg/L)	Ortalama Geri Kazanım %	Standart sapma
1,3 DKB	19,322	0,99	0,00063	0,0018	0,08	88	0,05
1,4 DKB	19,510	0,99	0,00037	0,0011	0,08	88	0,05
1,2 DKB	20,295	1,00	0,00075	0,0021	0,08	88	0,06
1,2,4TKB	23,836	1,00	0,00021	0,00063	0,08	90	0,07
1,2,3TKB	25,076	1,00	0,00008	0,00026	0,08	91	0,05

RT: Alınma süresi, r: Korelasyon katsayısı, DL: Dedeksiyon limiti.

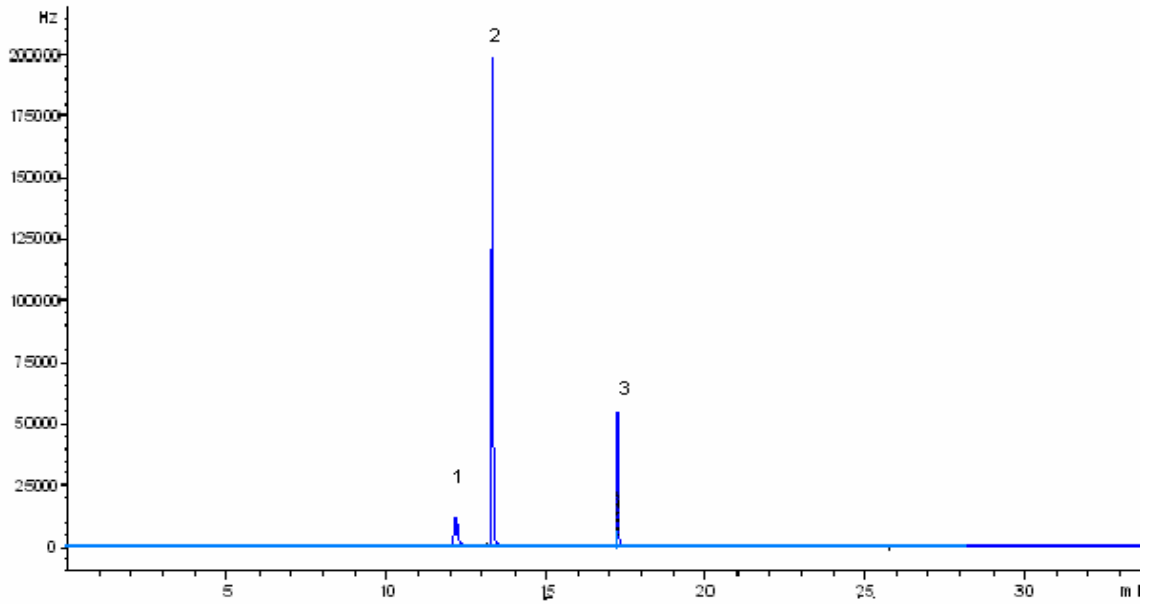
Alman standart metodu DIN 38407, EPA tarafından önerilen US EPA metot 504 kıyaslanarak bileşiklerin analizinde en uygun metot saptanmaya çalışılmıştır. EPA metotları için daha yüksek geri kazanım verimleri saptanmıştır. Tez çalışmasında EPA tarafından önerilen metotların modifiye edilerek kullanılmasına karar verilmiştir. Standart sapmalar incelendiğinde bileşik grubu içinde tüm matrislerde değerlerin %2-%7 aralığını aşmadığı gözlenmiştir. Buda bize matrisin kayda değer bir etkisinin olmadığını göstermiştir.

4.13. Pestisitlerin Metot Optimizasyon Çalışmalarının İncelenmesi

Pestisitlerin analizinde en uygun metot ve çalışma programı belirlenmeye çalışılmıştır. Ekstraksiyon işleminde EPA tarafından önerilen metilen klorid yanında solvent değişimine gerek duymaksızın yalnızca hexan kullanılarak da ekstraksiyon gerçekleştirilmiş ve başarılı geri kazanım verimleri elde edilmiştir. EPA tarafından önerilen sıcaklık programında taşıyıcı gaz hızı, enjektör sıcaklığı, dedektör sıcaklığı parametreleri değiştirilmiş ve en uygun pik tablosu belirlenmeye çalışılmıştır.

Tablo 4.13.1 Pestisitlerin Kalibrasyon verileri ve hedef bileşiklerin dedeksiyon limitleri (LOD) ve (LOQ)

Hedef Bileşikler	RT	r	Metot LOD (mg/L)	Metot LOQ (mg/L)	Fortifikasyon Deneyleri (n=4)	
					Dozlanan Konsantrasyon (mg/L)	Ortalama Geri Kazanım %
Alachlor	12,380	1	0,00015	0,00045	0,005	%90
Aldrin	13,943	1	0,00008	0,00025	0,005	%87
Endrin	17,326	1	0,00010	0,00033	0,005	%85



Şekil 4.13. 1 ng/μL mix pestisit standardın kromatogramı

Kolon, ID: 0.25 mm, 0,25μm film kalınlığında, 30 m uzunluğunda DB-5 kapiler kolon. Taşıyıcı gaz olarak (25 cm/dakika) He, make-up gaz olarak (45 mL/dakika) nitrojen kullanılmıştır. Enjektör sıcaklığı:280, Dedektör sıcaklığı:320

Kolon sıcaklık programı: 60°C (0 dakika) 40°C/dakika 170°C (0dakika) 5°C/dakika 300°C (5dakika)

Pik tanımlaması:1,Alachlor; 2,Aldrin; 3,Endrin

4.14. Bileşiklere Matriks Etkisinin İncelenmesi

Standart sapmalar incelendiğinde tüm bileşik grupları için tüm matrislerde değerlerin %2-%7 aralığını aşmadığı gözlenmiştir. Buda bize matrisin kayda değer bir etkisinin olmadığını göstermiştir.

Tablo 4.14.1. THM’ler için kuyu suyu numunesinden geri kazanım yüzdeleri

Hedef Bileşikler	Kuyu suyu numunesindeki Kons. (mg/L)	Fortifikasyon Kons. (mg/L) (n=4)	Geri Kaz. Kons.	Net Kons.	Geri Kaz. %	S. Sapma
Kloroform	0,00140	0,08	0,06000	0,05860	84	0,030
BDKM	0,00047	0,08	0,06300	0,06253	88	0,020
DDKM	0,00092	0,08	0,06880	0,06778	86	0,070
Bromoform	0,00132	0,08	0,09200	0,09068	105	0,060

Tablo 4.14.2. THM’ler için safsu numunesinden geri kazanım yüzdeleri

Hedef Bileşikler	Saf su numunesindeki Kons. (mg/L)	Fortifikasyon Kons. (mg/L) (n=4)	Geri Kaz. Kons.	Net Kons.	Geri Kaz. %	S. Sapma
Kloroform	0,00015	0,080	0,05660	0,05645	80	0,040
BDKM	0	0,080	0,05670	0,05670	80	0,060
DBKM	0,00001	0,080	0,05730	0,05728	81	0,080
Bromoform	0	0,080	0,06700	0,06700	90	0,030

Tablo 4.14.3. THM’ler için çeşmesuyu numunesinden geri kazanım yüzdeleri

Hedef Bileşikler	Çeşmesuyu numunesindeki Kons. (mg/L)	Fortifikasyon Kons. (mg/L) (n=4)	Geri Kaz. Kons.	Net Kons.	Geri Kaz. %	S. Sapma
Kloroform	0,00059	0,08	0,06642	0,06583	83	0,020
BDKM	0,00022	0,08	0,06320	0,06298	79	0,010
DBKM	0,00062	0,08	0,06568	0,06506	82	0,003
Bromoform	0,00300	0,08	0,07500	0,07200	99	0,007

Tablo 4.14. 4. THM’ler için Baraj suyu numunesinden geri kazanım yüzdeleri

Hedef Bileşikler	Baraj suyu numunesindeki Kons. (mg/L)	Fortifikasyon Kons. (mg/L) (n=4)	Geri Kaz. Kons.	Net Kons.	Geri Kaz. %	S. Sapma
Kloroform	0,00015	0,08	0,05900	0,05800	83	0,040
BDKM	0	0,08	0,06020	0,06020	85	0,080
DBKM	0,00002	0,08	0,06030	0,06028	85	0,030
Bromoform	0,00001	0,08	0,07314	0,07313	91	0,030

Tablo 4.14.5. Benzenler için çeşmesuyu numunesinden geri kazanım yüzdeleri

Hedef Bileşikler	Çeşmesuyu numunesindeki Kons. (mg/L)	Fortifikasyon Kons. (mg/L) (n=4)	Geri Kaz. Kons.	Net Kons.	Geri Kaz. %	S. Sapma
1,3 DKB	0,00057	0,08	0,06900	0,06843	87	0,010
1,4 DKB	0	0,08	0,07040	0,07040	88	0,020
1,2 DKB	0	0,08	0,07070	0,07070	88	0,020
1,2,4 TKB	0	0,08	0,07300	0,07300	91	0,010
1,2,3 TKB	0	0,08	0,07280	0,07280	91	0,010

Tablo 4.14.6. Benzenler için kuyu suyu numunesinden geri kazanım yüzdeleri

Hedef Bileşikler	Kuyu suyu numunesindeki Kons. (mg/L)	Fortifikasyon Kons. (mg/L) (n=4)	Geri Kaz. Kons.	Net Kons.	Geri Kaz. %	S. Sapma
1,3 DKB	0,00060	0,08	0,06160	0,06100	77	0,030
1,4 DKB	0	0,08	0,06410	0,06410	80	0,030
1,2 DKB	0,00100	0,08	0,06400	0,06300	80	0,050
1,2,4 TKB	0	0,08	0,06600	0,06600	83	0,070
1,2,3 TKB	0	0,08	0,06590	0,06590	82	0,040

Tablo 4.14.7. Benzenler için Baraj suyu numunesinden geri kazanım yüzdeleri

Hedef Bileşikler	Baraj suyu numunesindeki Konsantrasyon (mg/L)	Fortifikasyon Kons. (mg/L) (n=4)	Geri Kaz. Kons.	Net Kons.	Geri Kaz. %	S. Sapma
1,3 DKB	0	0,08	0,07000	0,07000	88	0,030
1,4 DKB	0	0,08	0,07100	0,07100	89	0,020
1,2 DKB	0	0,08	0,07300	0,07300	91	0,030
1,2,4 TKB	0	0,08	0,07500	0,07500	94	0,020
1,2,3 TKB	0	0,08	0,07400	0,07400	93	0,030

Tablo 4.14.8. Pestisitler için safsu numunesinden geri kazanım yüzdeleri

Hedef Bileşikler	Saf su numunesindeki Kons. (mg/L)	Fortifikasyon Kons. (mg/L) (n=4)	Geri Kaz. Kons.	Net Kons.	Geri Kaz. %	S. Sapma
Alachlor	0	0,005	0,00450	0,00450	90	0,020
Aldrin	0	0,005	0,00435	0,00435	87	0,060
Endrin	0	0,005	0,00425	0,00425	85	0,040

Tablo 4.14.9. Pestisitler için kuyu suyu numunesinden geri kazanım yüzdeleri

Hedef Bileşikler	Kuyu suyu numunesindeki Kons. (mg/L)	Fortifikasyon Kons. (mg/L) (n=4)	Geri Kaz. Kons.	Net Kons.	Geri Kaz. %	S. Sapma
Alachlor	0	0,005	0,00430	0,00430	86	0,020
Aldrin	0	0,005	0,00485	0,00485	97	0,020
Endrin	0	0,005	0,00425	0,00425	85	0,030

Tablo 4.14.10. Pestisitler için çeşmesuyu numunesinden geri kazanım yüzdeleri

Hedef Bileşikler	Çeşmesuyu numunesindeki Kons. (mg/L)	Fortifikasyon Kons. (mg/L) (n=4)	Geri Kaz. Kons.	Net Kons.	Geri Kaz. %	S. Sapma
Alachlor	0	0,005	0,00415	0,00415	83	0,010
Aldrin	0	0,005	0,00420	0,00420	84	0,010
Endrin	0	0,005	0,00400	0,00400	80	0,003

Tablo 4.14.11. THM’ler için farklı matrislerdeki geri kazanım verimlerinin kıyaslanması

Hedef Bileşikler	Safsu Ortalama Geri Kaz. % (n=4)	Kuyu suyu Ortalama Geri Kaz. % (n=4)	Baraj suyu Ortalama Geri Kaz. % (n=4)	Çeşme suyu Ortalama Geri Kaz. % (n=4)	S. Sapma
Kloroform	81	85	84	83	0,05
BDKM	81	80	80	79	0,03
DBKM	82	88	85	82	0,07
Bromoform	93	100	91	93	0,06

Tablo 4.14.12. Benzenler için farklı matrislerdeki geri kazanım verimlerinin kıyaslanması

Hedef Bileşikler	Safsu Ortalama Geri Kaz. % (n=4)	Kuyu suyu Ortalama Geri Kaz. % (n=4)	Baraj suyu Ortalama Geri Kaz. % (n=4)	Çeşme suyu Ortalama Geri Kaz. % (n=4)	S. Sapma
1,3 DKB	87	77	88	86	0,05
1,4 DKB	88	80	89	88	0,04
1,2 DKB	89	80	91	88	0,04
1,2,4 TKB	89	82	94	91	0,05
1,2,3 TKB	91	82	93	91	0,05

Tablo 4.14.13. Pestisitler için farklı matrislerdeki geri kazanım verimlerinin kıyaslanması

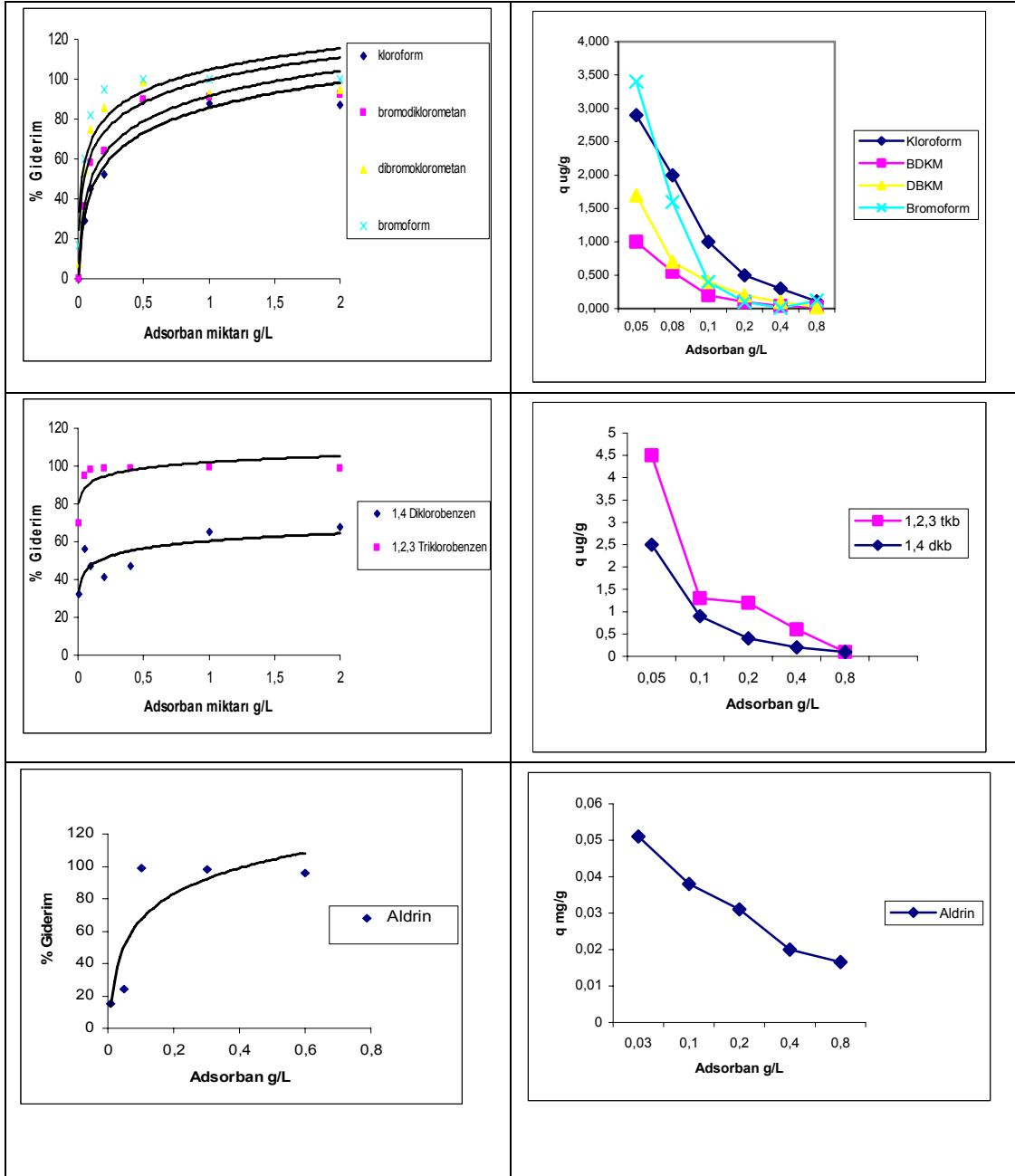
Hedef Bileşikler	Safsu Ortalama Geri Kaz. % (n=4)	Kuyu suyu Ortalama Geri Kaz. % (n=4)	Çeşme suyu Ortalama Geri Kaz. % (n=4)	S. Sapma
Alachlor	%90	%86	%83	0,05
Aldrin	%87	%97	%84	0,05
Endrin	%85	%85	%80	0,07

4.15. Denge Adsorpsiyon Çalışmaları

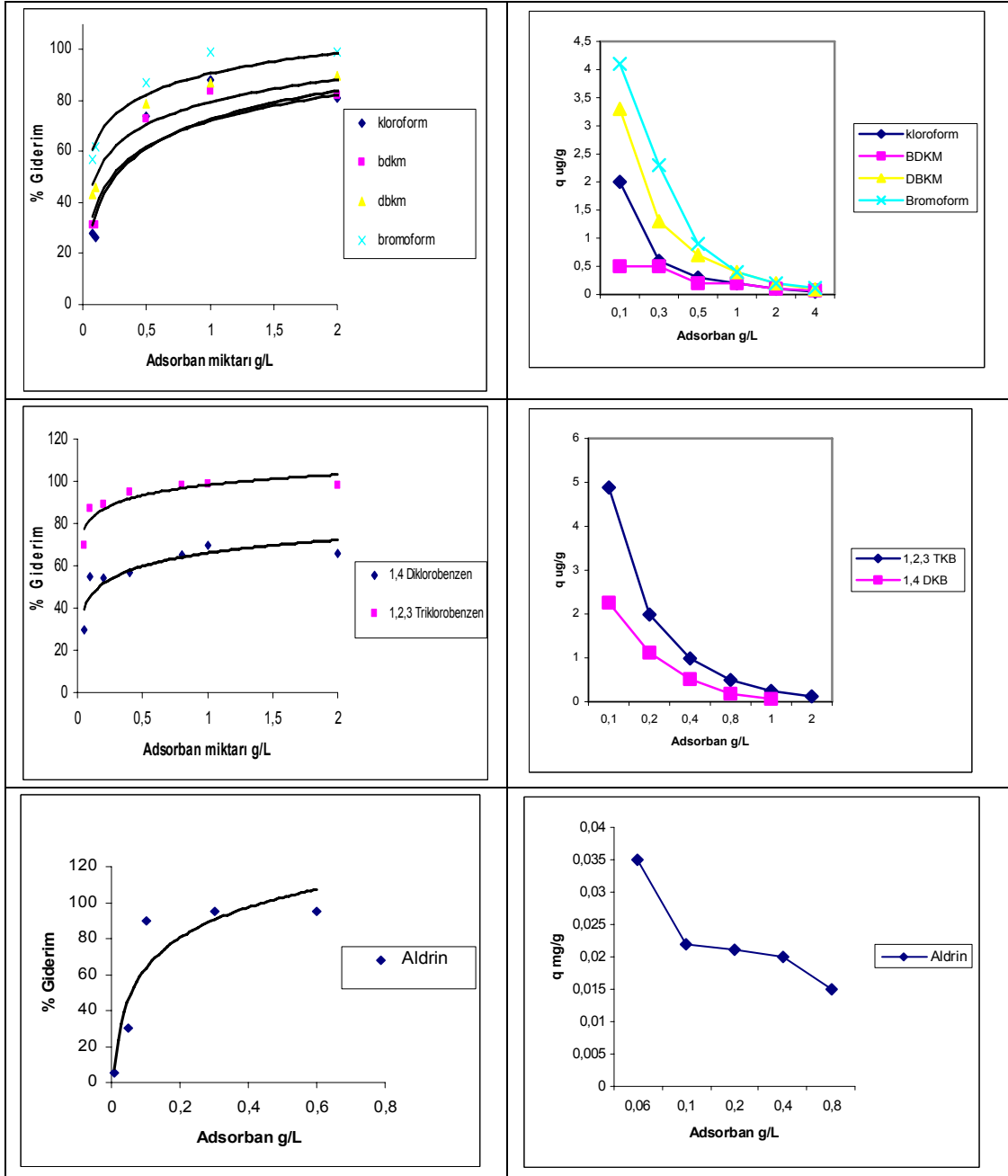
Çalışma kapsamında tüm adsorpsiyon deneyleri üretilen aktif karbonun organik bileşikleri adsorplama kapasitesini araştırmak amacıyla uygulanmıştır. Adsorpsiyonlar batch tekniğine göre gerçekleştirilmiştir. Her bileşik için optimum şartlar belirlenmiştir. Seçilen bazı organik bileşikler için ise kolon adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Kolon adsorpsiyon çalışmasında batch tekniğinde en iyi sonuç veren ve en yüksek BET yüzeyine sahip olan, Ermenek kömüründen elde edilen aktif karbon kullanılmıştır.

4.16. Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarı Etkisinin İncelenmesi

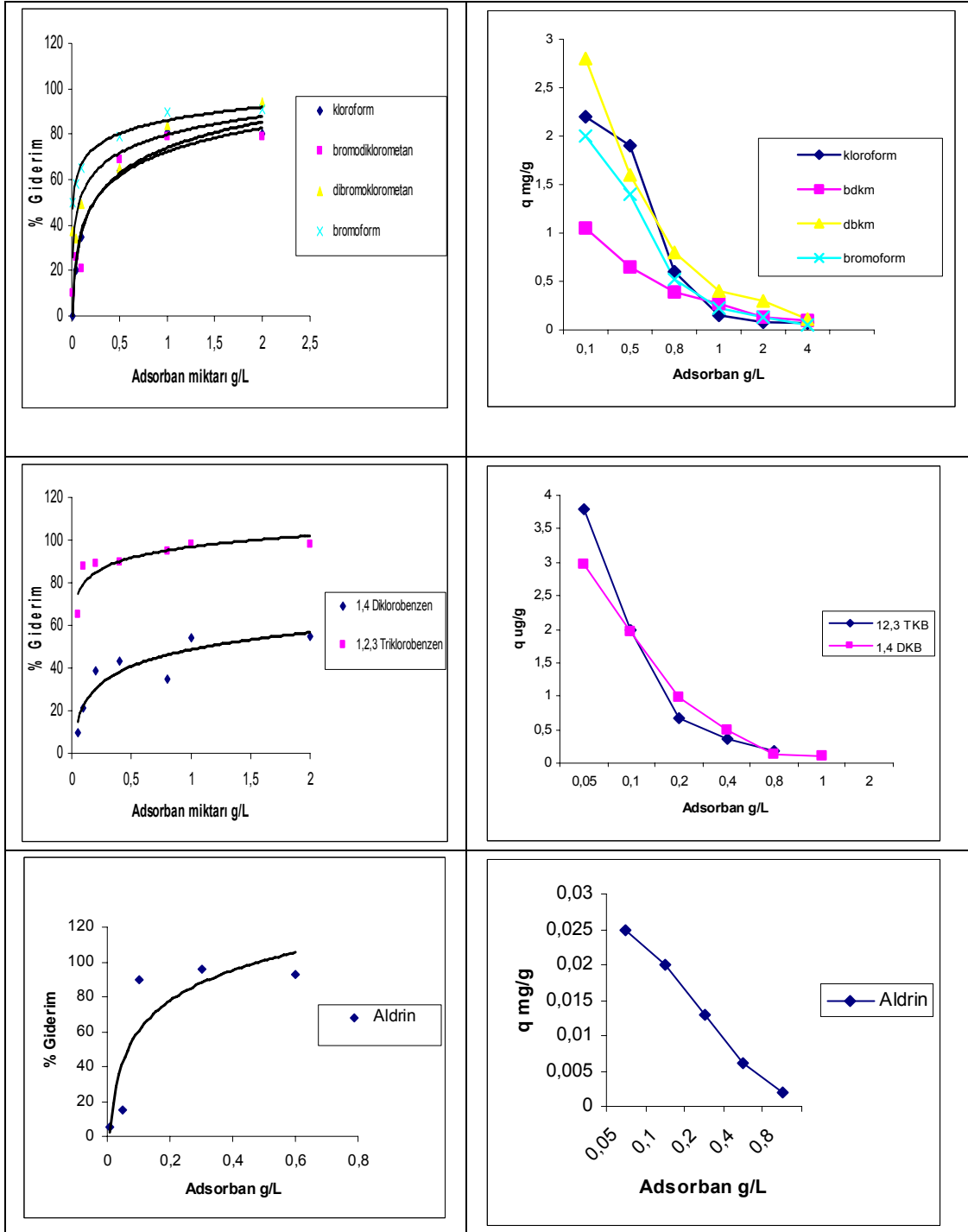
Adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda adsorban dozu arttıkça giderim verimin arttığı görülmüştür. Adsorban miktarı sistem dengeye ulaşınca kadar artmıştır. Bu seviyede ise denge halindeki adsorban miktarı tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi arttıkça adsorban dozu azalmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.16.1,2,3'de verilmiştir.



Şekil 4.16.1. Ermenek yöresi linyitinden elde edilen aktif karbon için kesikli sistemde organik bileşiklerin gideriminde adsorban miktarı etkisinin incelenmesi



Şekil 4.16.2. Ilgın yöresi linyitinden elde edilen aktif karbon için kesikli sistemde organik bileşiklerin gideriminde adsorban miktarı etkisinin incelenmesi



Şekil 4.16.3. Beyşehir yöresi linyitinden elde edilen aktif karbon için kesikli sistemde organik bileşiklerin gideriminde adsorban miktarı etkisinin incelenmesi

Tablo 4.16.1. Aktifleştirilen linyitler ile organik bileşiklerin giderimi için kesikli sistemde bulunan adsorban dozları

Adsorbanlar	Giderilen bileşikler						
	Kloroform	BDKM	DBKM	Bromoform	1,2,3 TKB	1,4 DKB	Aldrin
EAK (g/L)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,8	0,3
IAK (g/L)	1	1	1	1	1	1,5	0,6
BAK (g/L)	1	1	1	1	1	1,5	0,6

EAK:Ermenek aktif karbonu, IAK: Ilgın aktif karbonu, BAK: Beyşehir aktif karbonu

Tablodan görüldüğü üzere Ermenek aktif karbonu için kullanılan adsorban dozu diğer aktif karbonlardan daha düşüktür. Bunun büyük ölçüde Ermenek aktif karbonunun yüzey alanımdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Beyşehir ve Ilgın aktif karbonları için gerekli aktif karbon dozları ise birbirlerine yakın sonuçlar vermiştir. Ayrıca THM ve Benzen bileşiklerinin adsorpsiyon özelliklerinin birbirine yakın sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Aldrin ise daha düşük adsorban dozlarında bile yüksek giderim verimi ile adsorplanmıştır.

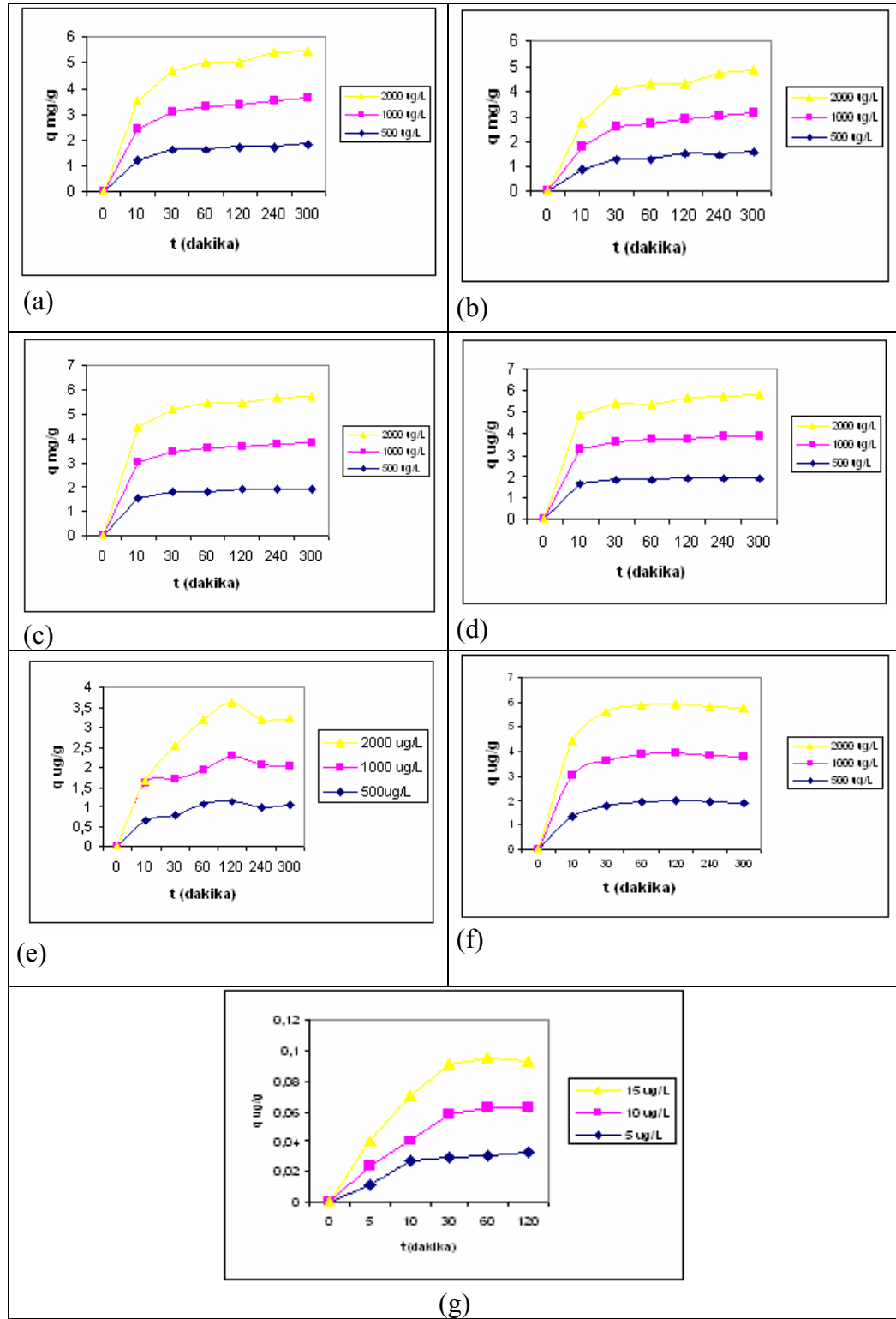
4.17. Adsorpsiyonuna Temas Süresi ve Konsantrasyon Etkisinin İncelenmesi

Temas süresi adsorpsiyon çalışmalarında sistemin dengeye ulaşma süresinin ve kinetik parametrelerin belirlenmesi açısından çok önemlidir. Sabit organik bileşik konsantrasyonu ve adsorban dozunda organiklerin adsorpsiyonu zamanla artış göstermiştir. Şekil 4.17.1,2,3'den de anlaşılabileceği gibi adsorpsiyon hızı oldukça hızlı bir biçimde artmış ve dengeye ulaşma süreleri 2 ve 4 saat arasında gerçekleşmiştir.

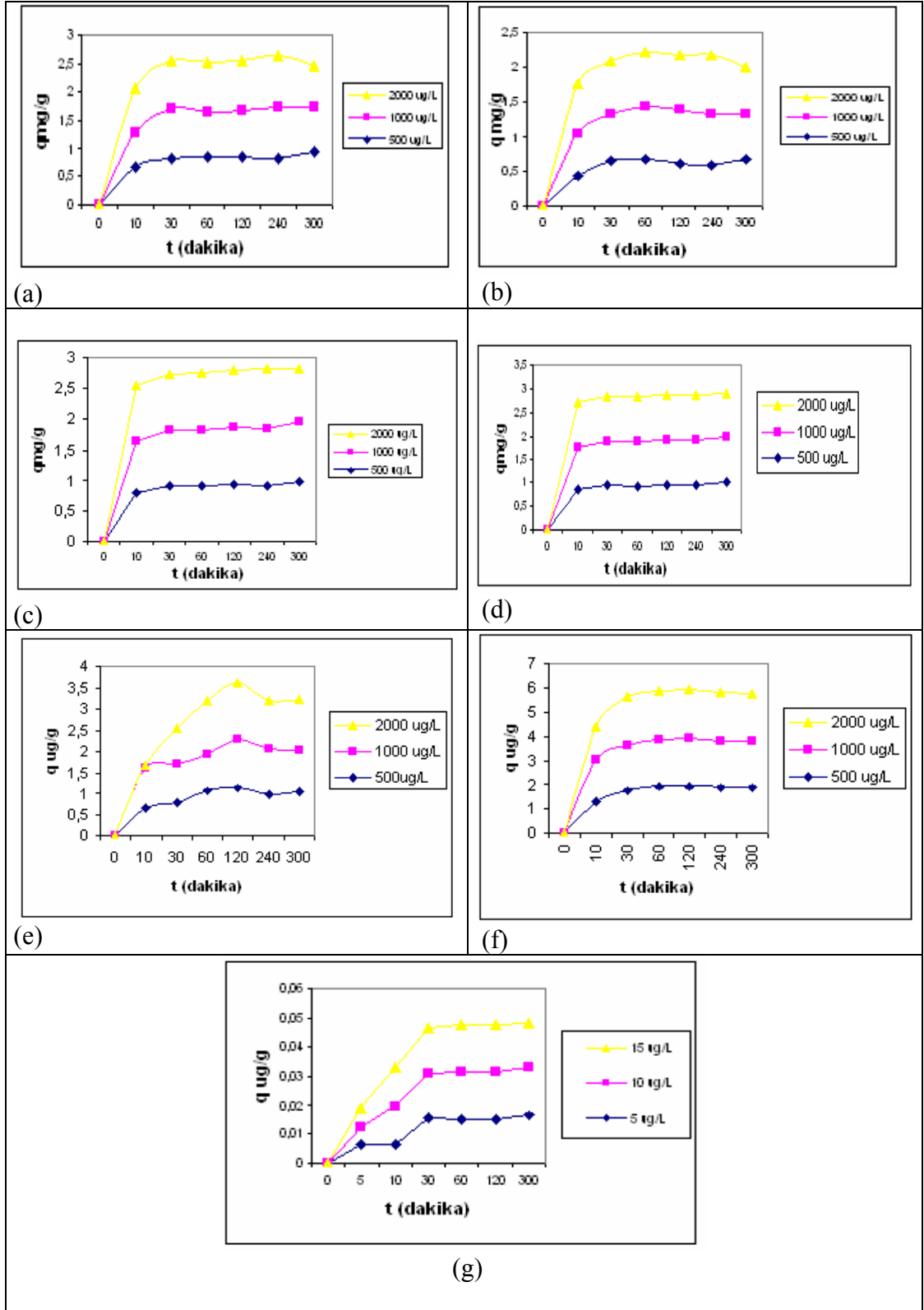
Dengedeki adsorpsiyon kapasiteleri ve dengeye ulaşma süreleri Tablo 4.17.1'de verilmiştir. Dengeye ulaşıldıktan sonra giderim verimlerinde gözlemlenen azalmanın adsorpsiyon ve desorpsiyon olaylarının birlikte gerçekleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.17.1. Aktifleştirilen Linyitler için kesikli sistemde elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g) ve dengeye ulaşma süreleri (dakika)

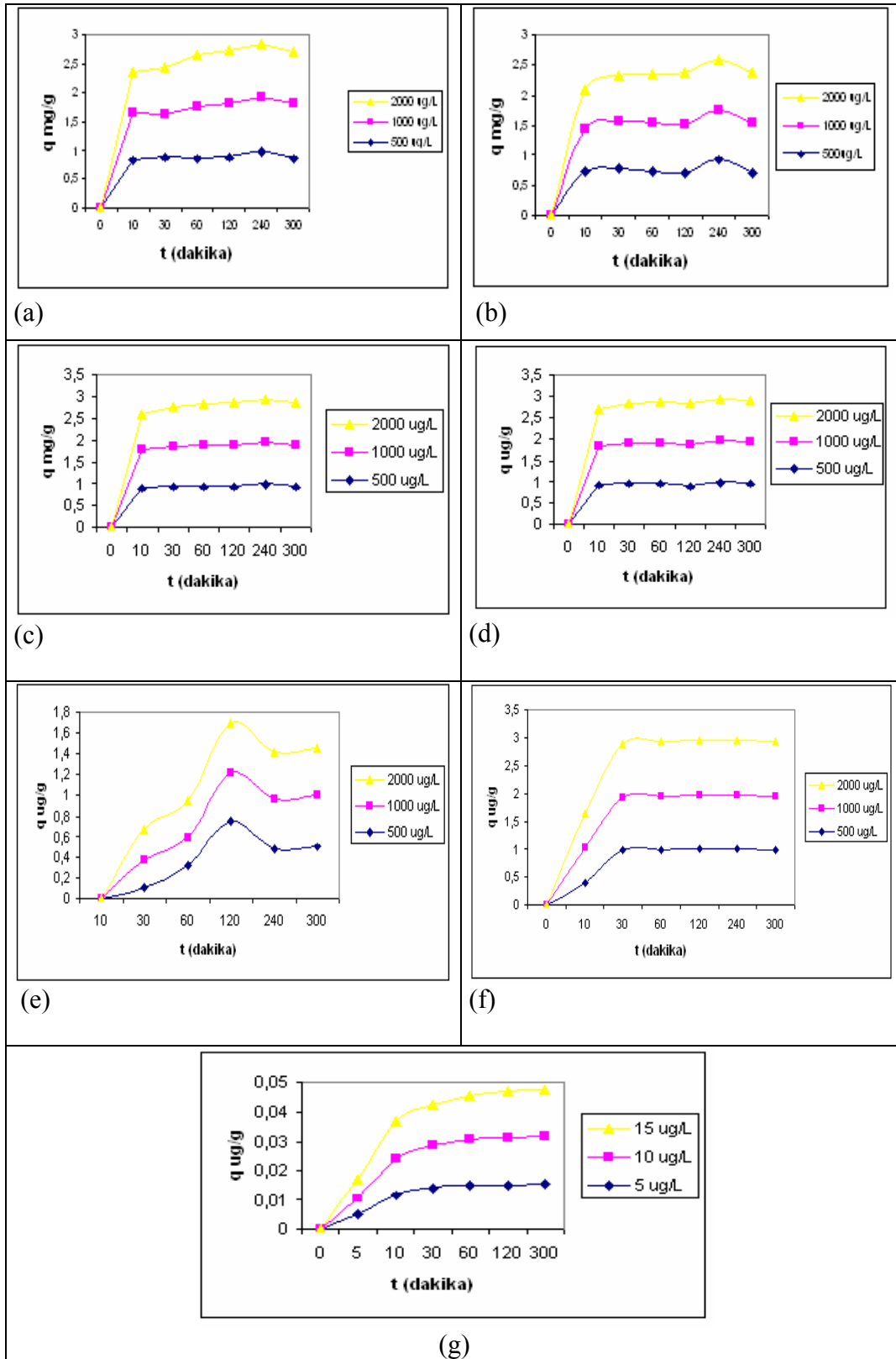
Bileşikler		EAK	IAK	BAK
Kloroform	Denge (dak)	240	240	300
	q (mg/g)	1,88	0,91	0,945
BDKM	Denge (dak)	240	240	300
	q (mg/g)	1,625	0,81	0,86
DBKM	Denge (dak)	240	240	300
	q (mg/g)	1,906	0,962	0,976
Bromoform	Denge (dak)	240	120	300
	q (mg/g)	1,937	0,972	0,985
1,2,3 TKB	Denge (dak)	120	60	240
	q (mg/g)	1,98	0,985	0,99
1,4 DKB	Denge (dak)	120	120	300
	q (mg/g)	1,18	0,64	0,48
Aldrin	Denge (dak)	60	120	120
	q (mg/g)	0,0326	0,0163	0,016



Şekil 4.17.1. Ermenek yöresi linyitinden elde edilen aktif karbon için kesikli sistemde organik bileşiklerin gideriminde temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisinin incelenmesini gösteren grafikler (a)Kloroform; (b)BDKM;(c) DBKM; (d) Bromoform; (e) 1,4TKB; (f) 1,2,3 TKB; (g) Aldrin



Şekil 4.17.2. Ilgın yöresi linyitinden elde edilen aktif karbon için kesikli sistemde organik bileşiklerin gideriminde temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisinin incelenmesini gösteren grafikler (a)Kloroform; (b)BDKM; (c)DBKM; (d) Bromoform; (e) 1,4TKB; (f) 1,2,3 TKB; (g)Aldrin



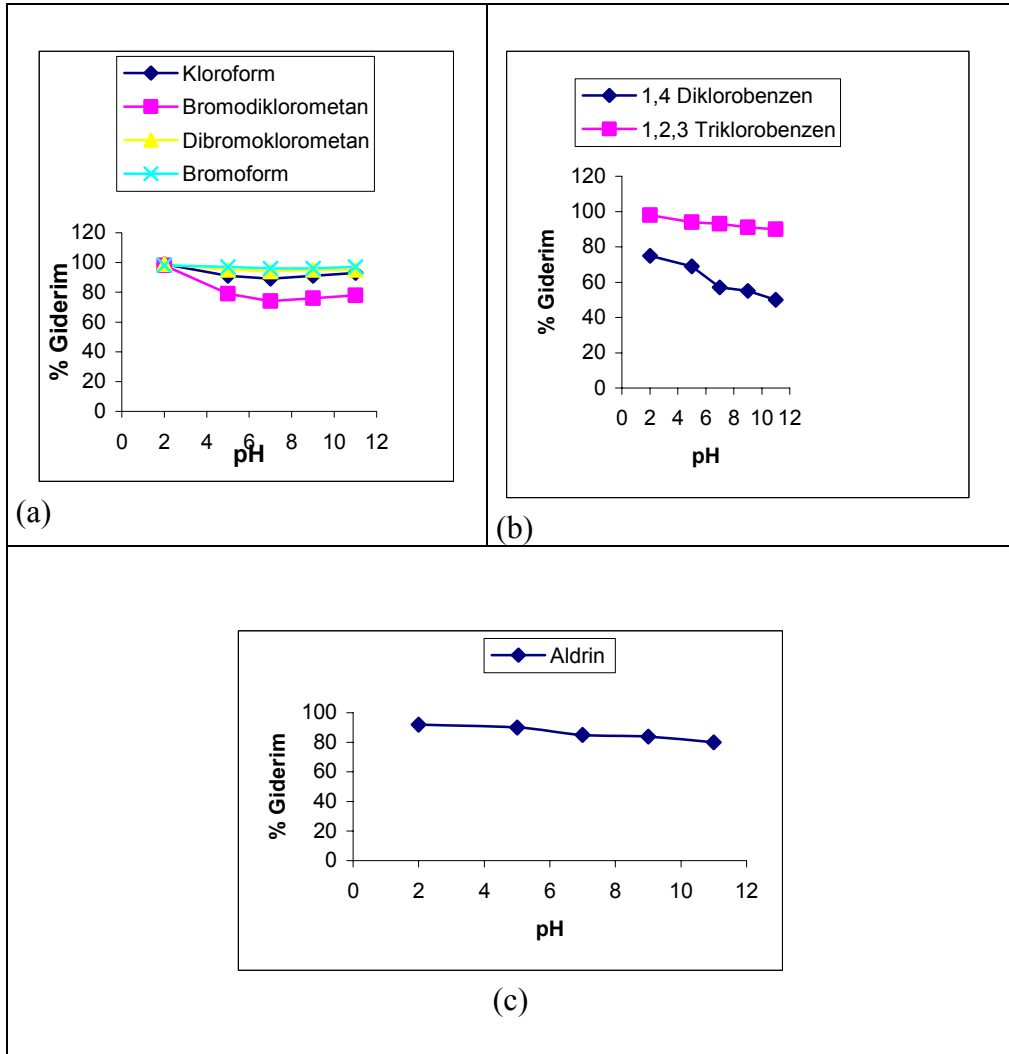
Şekil 4.17.3. Beyşehir yöresi linyitinden elde edilen aktif karbon için kesikli sistemde organik bileşiklerin gideriminde temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisinin incelenmesini gösteren grafikler (a)Kloroform; (b)BDKM; (c)DBKM; (d) Bromoform; (e) 1,4TKB; (f) 1,2,3 TKB; (g)Aldrin

4.18. Adsorpsiyona pH Etkisinin İncelenmesi

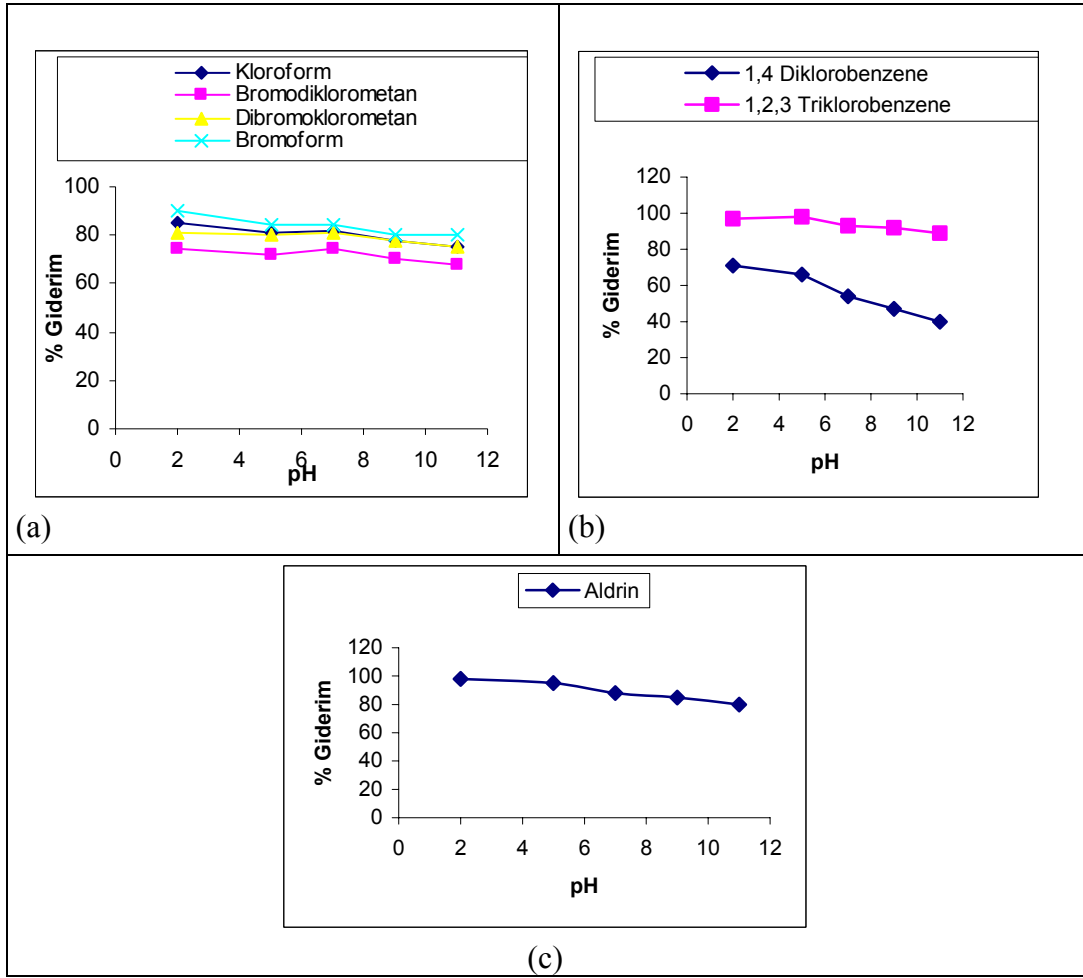
Aktifleştirilen linyitler ile organiklerin gideriminde pH'ın etkisi Şekil 4.18.1,2,3'de gösterilmektedir. Çözeltilerin pH'ı adsorpsiyon proseslerini kontrol eden önemli parametrelerdir. Ermenek, Ilgın ve Beyşehir aktif karbonları için optimum pH değerleri tespit edilerek Tablo 4.18.1'da sunulmuştur. Şekiller ve tablodan da görüldüğü gibi organiklerin adsorpsiyonunda en yüksek giderim verimi asitik pH'larda gerçekleşmiştir. Ancak pH=2 ve pH=11 arasında değişen adsorpsiyon çalışmalarında pH'ın etkili olduğu ancak giderim verimini ancak yaklaşık %2-10 arasında değiştirebildiği gözlenmiştir. Buda bize organiklerin adsorpsiyonunda pH'dan ziyade gözeneklilik ve BET yüzey alanının daha etkili olduğunu göstermiştir.

Tablo 4.18.1. Aktifleştirilen Linyitlerin organikleri adsorpsiyonunda tespit edilen optimum pH değerleri

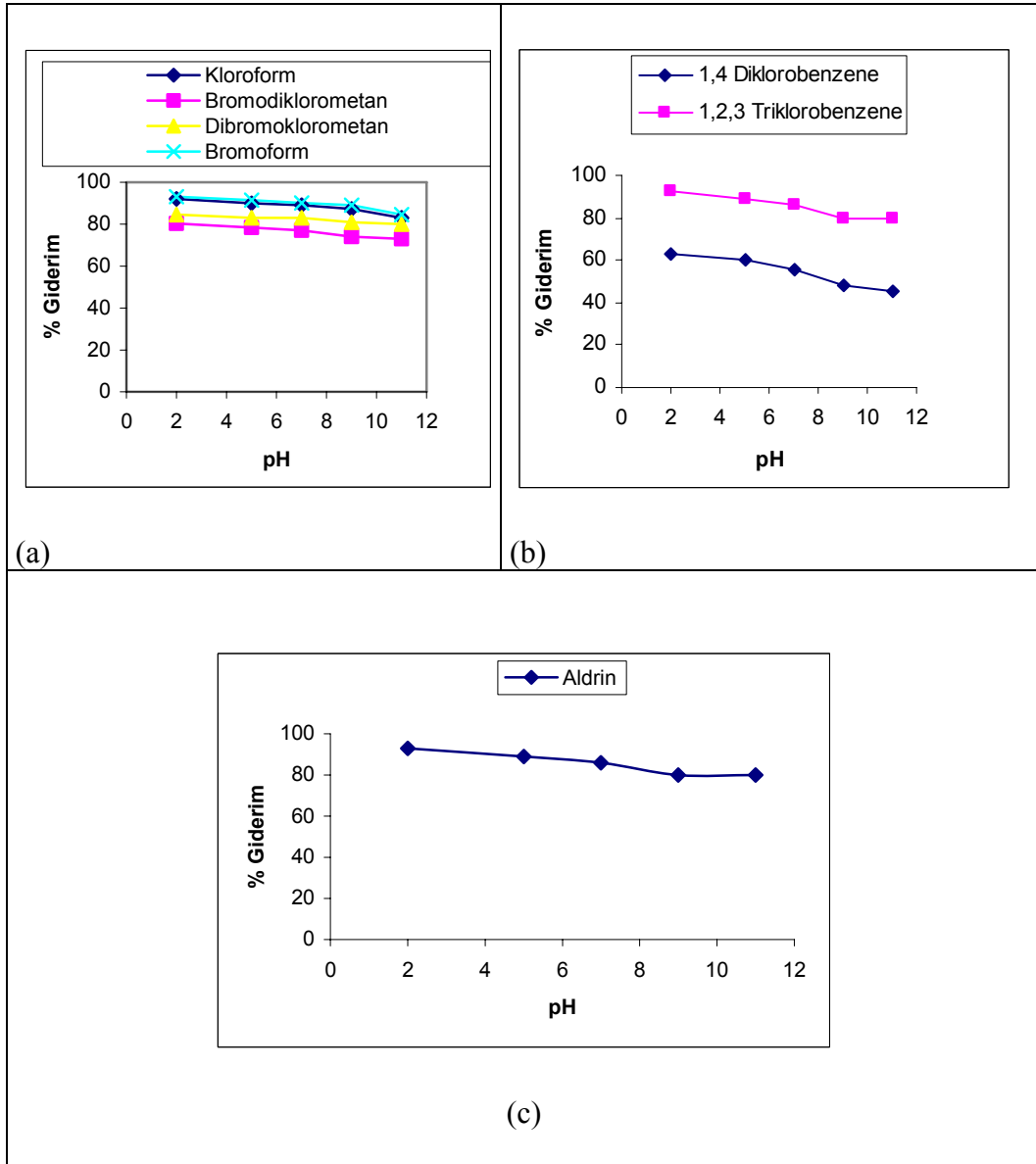
Bileşikler		EAK	IAK	BAK
Kloroform	pH	2	2	2
	%Giderim	99	85	92
BDKM	pH	2	2	2
	%Giderim	98	74	80,3
DBKM	pH	2	2	2
	%Giderim	99	81	84,5
Bromoform	pH	2	2	2
	%Giderim	98	90	93,17
1,2,3 TKB	pH	2	2	2
	%Giderim	98	93	97
1,4 DKB	pH	2	2	2
	%Giderim	75	63	71
Aldrin	pH	2	2	2
	%Giderim	95	93	92



Şekil 4.18.1. Ermenek aktif karbon kullanılarak organik bileşiklerin adsorpsiyonuna çözelti pH'nın etkisi



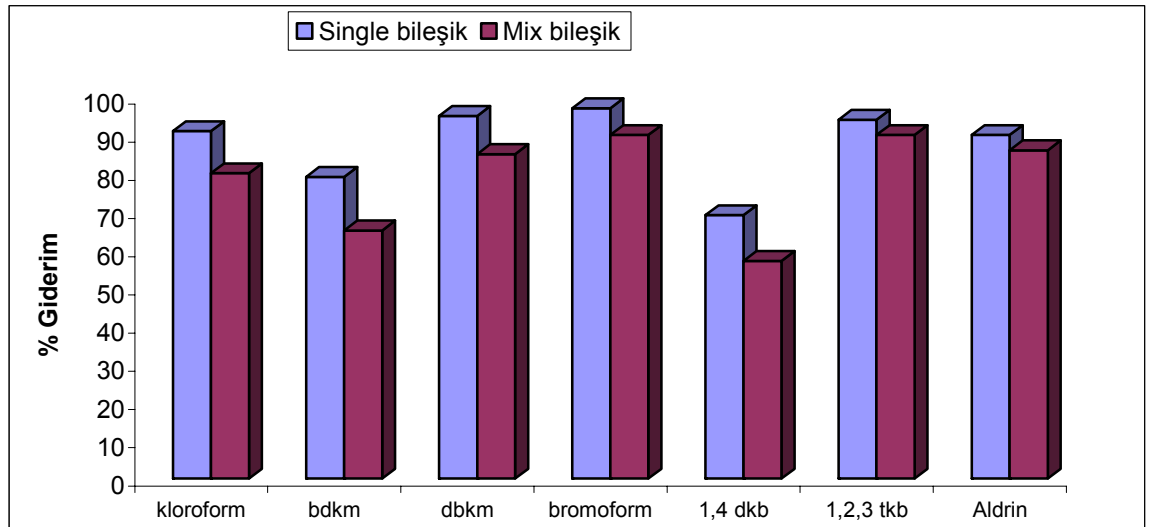
Şekil 4.18.2. İlgın aktif karbon kullanılarak organik bileşiklerin adsorpsiyonuna çözelti pH'nın etkisi



Şekil 4.18.3. Beyşehir aktif karbon kullanılarak organik bileşiklerin adsorpsiyonuna çözelti pH'nın etkisi

4.19. Single ve mix bileşiklerin adsorpsiyon verimlerinin incelenmesi

Şekil 4.19.1 'de single ve mix bileşiklerin giderim verimlerinin kıyaslaması yapılmıştır. İzoterm hesaplamalarında ve kinetik parametrelerin hesaplanmasında bileşiklerin adsorpsiyonları single olarak çalışılmıştır. Ancak her ortamda bileşiklerin tek başına bulunması oldukça zordur. Bu nedenle çok bileşenli ortamlardaki adsorpsiyon verimide göz önünde bulundurulmalıdır. Şekilden de açık olarak görüldüğü gibi adsorpsiyon verimleri düşmüştür. Kloroformun giderim verimi %91'den %80'e, Bromodiklorometanın giderim verimi %79'dan %65'e, Dibromoklorometanın giderim verimi %95'den %85'e, Bromoformun giderim verimi %97'den %90'a , 1,4 Diklorobenzenin giderim verimi %65'den %57'ye, 1,2,3 Triklorobenzenin giderim verimi %94'den %90' Aldrin için ise %90'dan %86'ya düştüğü tespit edilmiştir. Bu adsorpsiyonun yarışmalı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Aynı zamanda bileşikler karışık olarak çözelti içerisinde bulunduğu için birbirleri arasında etkileşime girerek adsorpsiyonu etkiledikleri düşünülmektedir. Buda hedef bileşiğin çok bileşenli sistemlerde bulunması durumunda tekil olarak göstermiş olduğu adsorpsiyon özelliklerinden bir miktar saptığını göstermektedir. Bunun başka bir nedeni de adsorbanın adsorbatlara karşı tercihli bir davranış gösterebilmesidir.



Şekil 4.19.1 Ermenek aktif karbon için single ve mix bileşiklerin giderim verimlerinin kıyaslanması

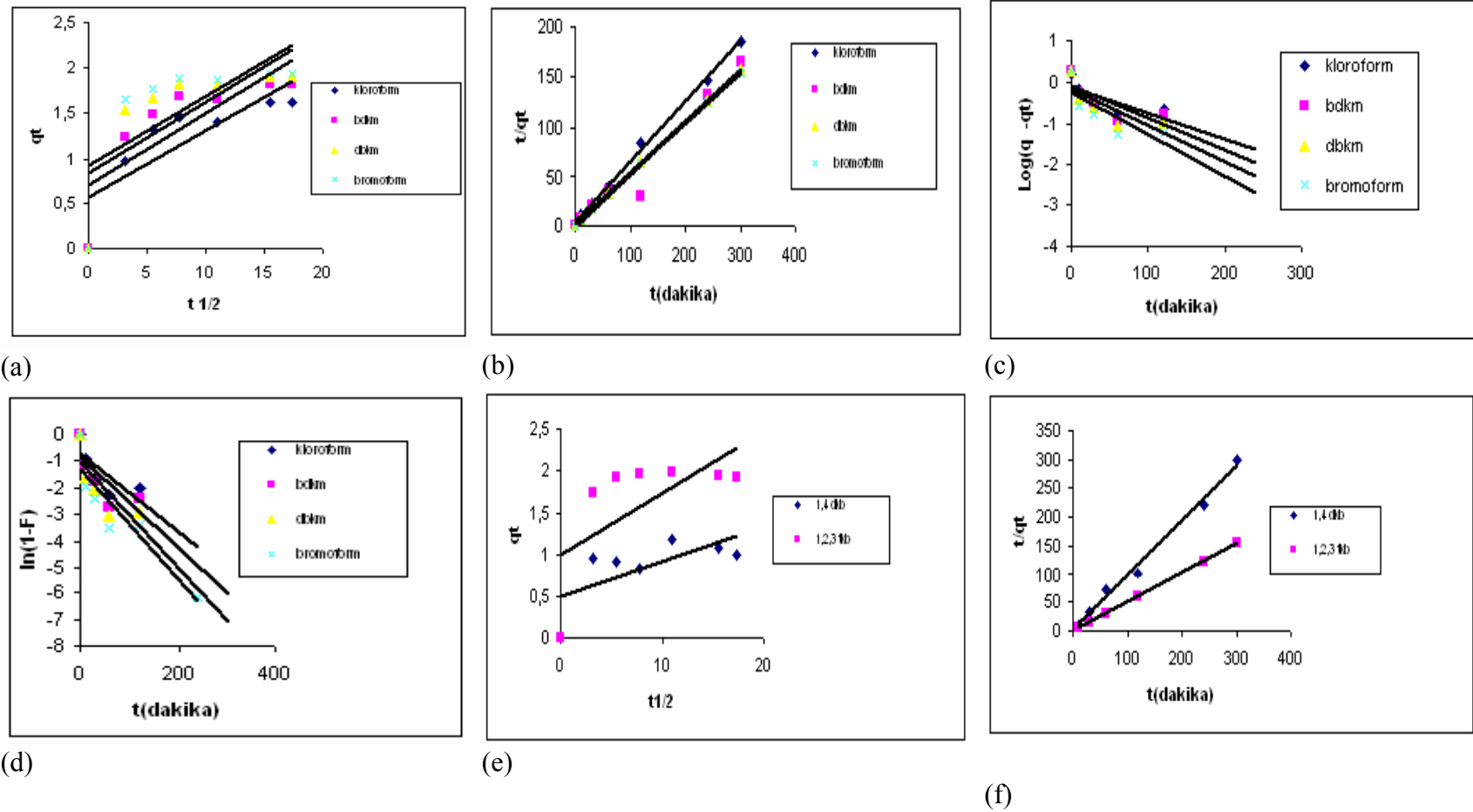
*Adsorpsiyon koşulları: 0,5 g/L Ermenek aktif karbon, 100 ml numune, pH:5 KOH:kömür=1:1, 1000ng/μL organik bileşik konsantrasyonu, süre: 240 dakika

4.20. Kinetik Parametrelerin Hesaplanması

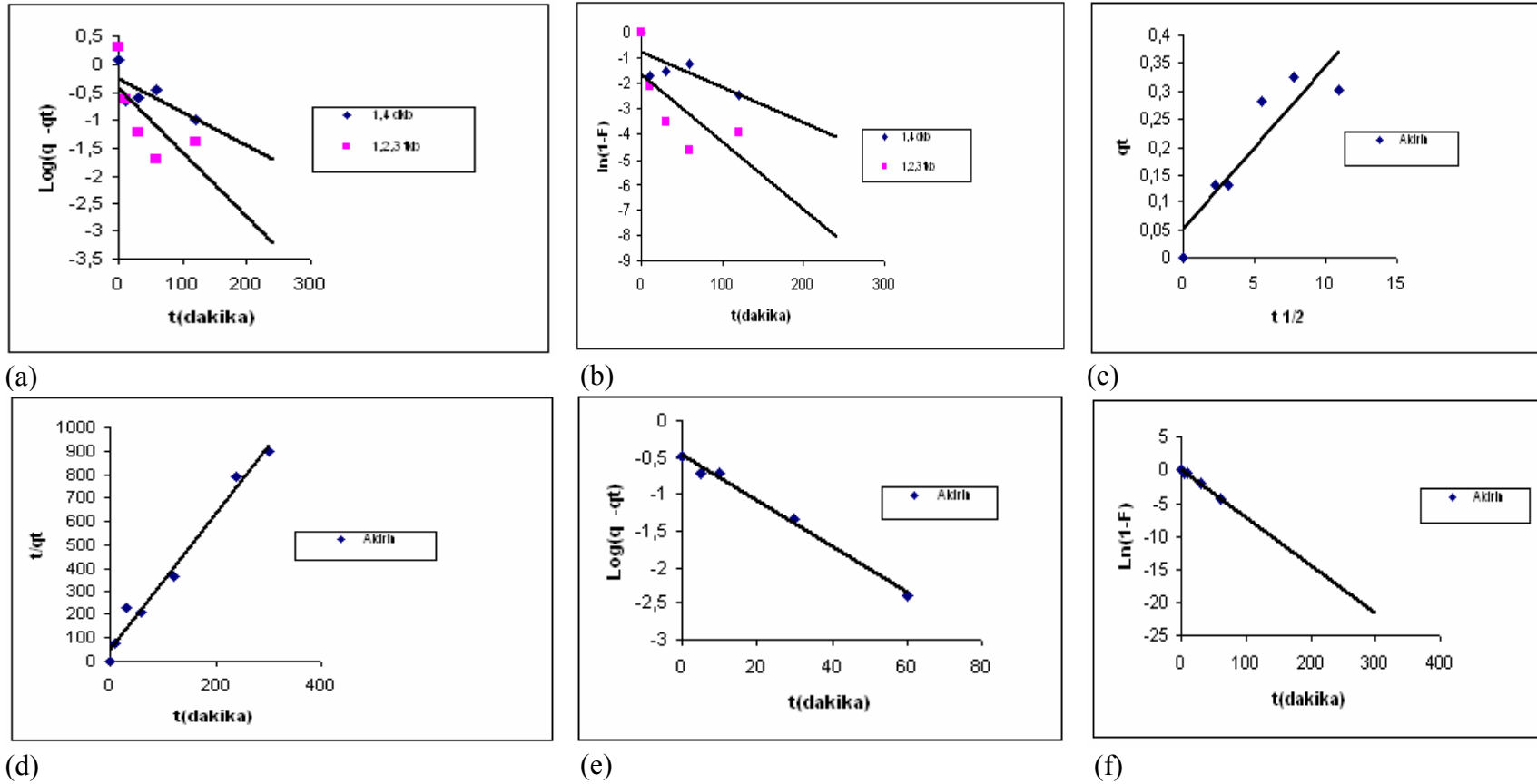
Adsorpsiyon proseslerinin değerlendirilmesinde iki önemli fizikokimyasal kavram vardır. Bunlar adsorpsiyonun dengeye ulaşması ve adsorpsiyon kinetikleridir. Adsorpsiyon dengesi ara yüzeydeki sorbat konsantrasyonu ile çözeltideki sorbat konsantrasyonu bir dengeye ulaştığında gerçekleşir. Adsorpsiyon dengesi adsobanın kapasitesini veya adsorplamaya yatkınlığını belirlemede en önemli parametredir. Önemli parametrelerden birtaneside adsorpsiyon hızıdır. Hızın sorbat konsantrasyonu ve adsorpsiyon kapasitesinden nasıl etkilendiği gibi verilerde oldukça önemlidir. Kinetik hesaplamalardan adsorpsiyonun tamamlandığı temas süresini belirleyen adsorpsiyon hızı belirlenebilmektedir.

Organik bileşiklerin aktifleştirilen linyitler üzerine adsorpsiyon kinetiklerini belirlemek amacıyla farklı temas sürelerinde çalışılmıştır. Elde edilen veriler yalancı birinci tip ve yalancı ikinci tip kinetiklere uygulanmıştır. Organik bileşiklerin tamamı için yalancı ikinci tip kinetikten hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (q) değerleri yalancı birinci tip kinetik verilerinden daha yakın olarak tespit edilmiştir. R^2 değerleri incelendiğinde de yalancı ikinci tip kinetiğe daha iyi uyum gösterdiği gözlenmiştir. Yalancı birinci tip ve yalancı ikinci tip için hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.20.1’de verilmiştir. Ayrıca gözenek ve film difüzyonu verileride hesaplanmış ve Şekil 4.20.1, Şekil 4.20.2, Şekil 4.20.3, Şekil 4.20.4, Şekil 4.20.5, Şekil 4.20.6 ‘da ifade edilmiştir. Şekillerde gösterilen doğruların orijinden geçmemesi (y ekseninin kesim noktasının 0 dan farklı olması) her iki difüzyon türünün de tek başına hız sınırlayıcı olmadığını göstermektedir. Film difüzyonunda tespit edilen y değerlerinin aktifleştirilen üç linyit türü içinde Trihalometan ve benzen bileşikleri için düşük olması yani orijinin oldukça yakınından geçmesi adsorpsiyon işleminde film difüzyonunun daha baskın olduğunu göstermektedir. Aldrin için ise her iki difüzyon türü için tespit edilen y değerleri birbirlerine oldukça yakın sonuçlar vermiştir. R^2 değerleri incelendiğinde ise gözenek difüzyonu için tespit edilen R^2 değeri daha yüksek çıkmıştır. Argun (2007) ve Hove ark. (1996)’ya göre adsorpsiyonun dengeye ulaşması 3 saatten az sürerse kimyasal adsorpsiyon daha baskın olurken; 3-24 saat arasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar birlikte olabilmektedir. 24 saatten daha fazla sürmesi durumunda ise difüzyon işlemleri daha

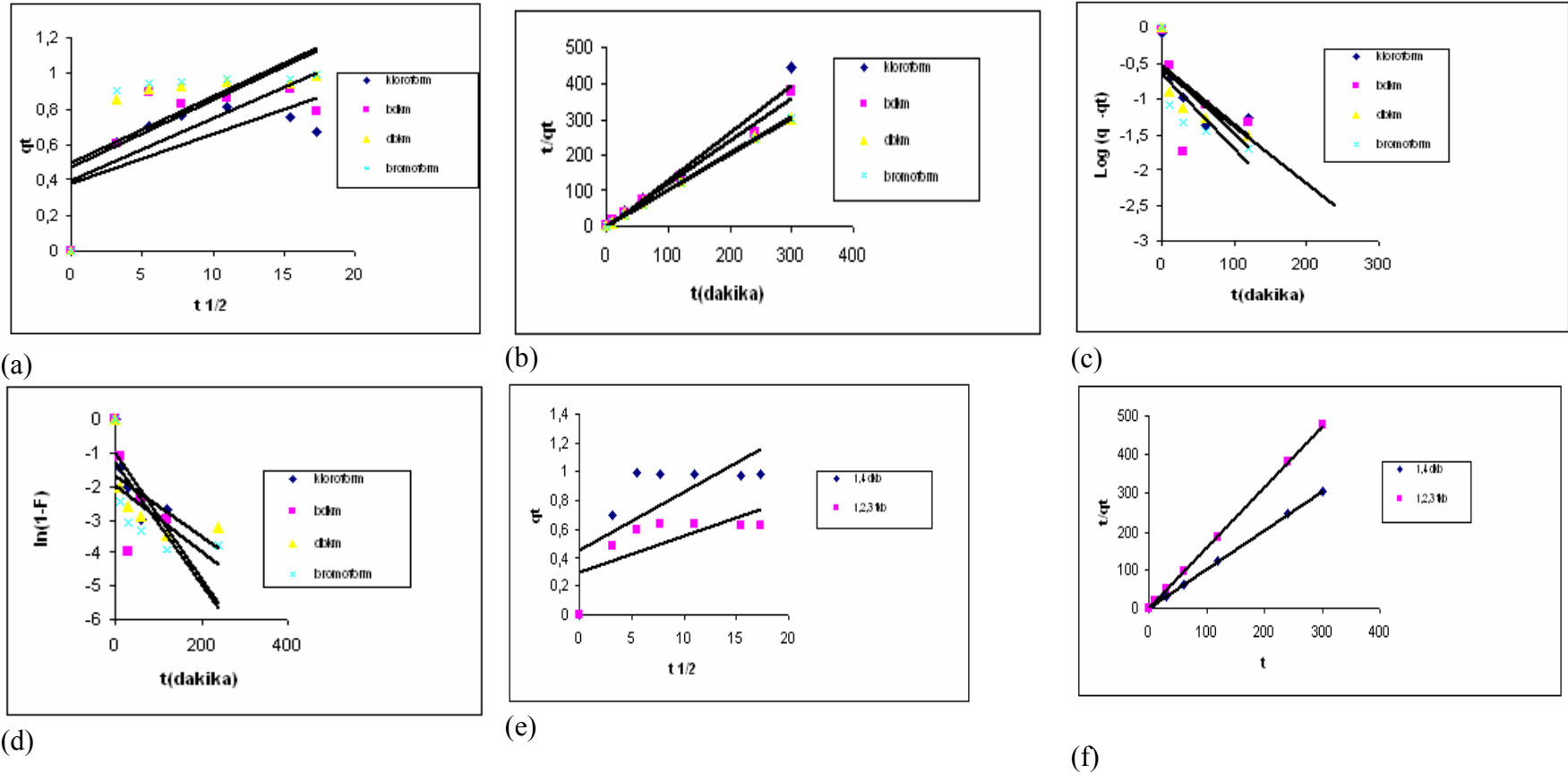
etkin olabilmektedir. Bu açıklamalar doğrultusunda Tablo 4.20.1 incelendiğinde adsorpsiyon işlemi 240-300 dakika arasında gerçekleştiği için kimyasal ve fiziksel süreçlerin etkili olduğu söylenebilmektedir. Bir adsorpsiyon prosesinde çözeltideki adsorbatın adsorban yüzeyine tutunmasına kadar dört aşama gerçekleşmektedir. Bunlar; sınır film tabakası transferi, adsorbatın sınır film tabakasından adsorban yüzeyine transferi, adsorban yüzeyinden partiküller arası aktif bölgelere transferi, adsorbat ile adsorbanın ara yüzeylerindeki adsorpsiyon bölgelerinin etkileşimidir. Özellikle fiziksel adsorpsiyonun etkili olduğu durumlarda adsorpsiyonun hızını bu aşamalardan biri veya birkaçı etkileyebilmektedir. İlk iki aşama dış kütle transferi, son iki aşamada partiküller arası ve partikül içi difüzyonlarını göstermektedir (Argun, 2007). Önceki çalışmalarda (Michelson ve ark., 1975) film difüzyonu 10^{-6} - $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sn}^{-1}$ arasında ise adsorpsiyon hızını dış kütle transferi ve film difüzyonunun kontrol ettiği, gözenek difüzyonu 10^{-11} - $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ sn}^{-1}$ aralığında ise adsorpsiyon hızını gözenek difüzyonunun yani partikül içi difüzyonun kontrol ettiği belirtilmiştir. Hiçbir aktif karbonumuz için gözenek difüzyonunun bu aralıkta çıkmaması partikül içi difüzyonun hız sınırlayıcı olmadığı görüşünü doğrulamaktadır. Adsorpsiyon daha çok yüzeyde birikim şeklinde gerçekleşmektedir. Kinetik verilerden elde edilen grafikler Şekil 4.20.1, Şekil 4.20.2 Şekil 4.20.3, Şekil 4.20.4, Şekil 4.20.5 ve Şekil 4.20.6'da verilmiştir.



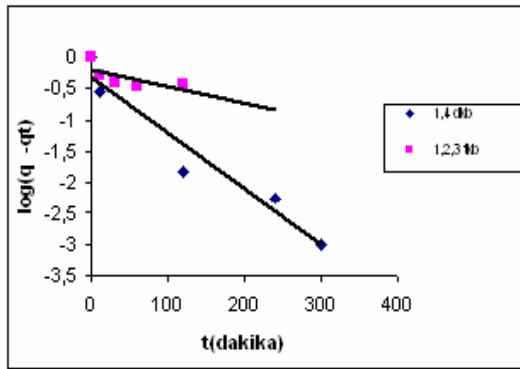
Şekil 4.20.1. Aktifleştirilen Ermenek linyit kömürü kullanılarak kesikli sistemde organik bileşiklerin adsorpsiyonunda kinetik verilerin elde edilmesi için çizilen grafikler; (a), Trihalometanlar için gözenek difüzyonu; (b), Trihalometanlar için yalancı-ikinci tip kinetik ; (c), Trihalometanlar için yalancı birinci tip kinetik; (d), Trihalometanlar için film difüzyonu; (e), Benzenler için gözenek difüzyonu; (f), Benzenler için yalancı ikinci tip kinetik



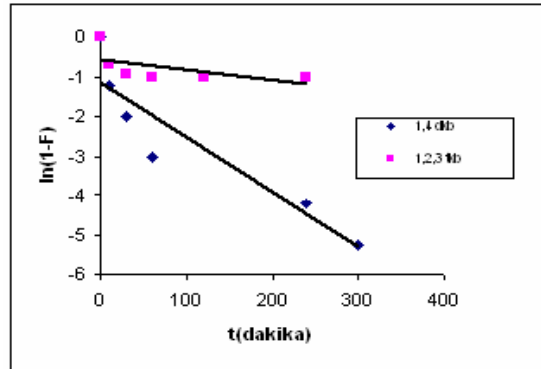
Şekil 4.20.2. Aktifleştirilen Ermenek Linyit kömürü kullanılarak kesikli sistemde organik bileşiklerin adsorpsiyonunda kinetik verilerin elde edilmesi için çizilen grafikler; (a), Benzenler için yalancı birinci tip kinetik; (b), Benzenler için film difüzyonu; (c), Aldrin için gözenek difüzyonu; (d), Aldrin için yalancı ikinci tip kinetik; (e), Aldrin için yalancı birinci tip kinetik; (f), Aldrin için film difüzyonu



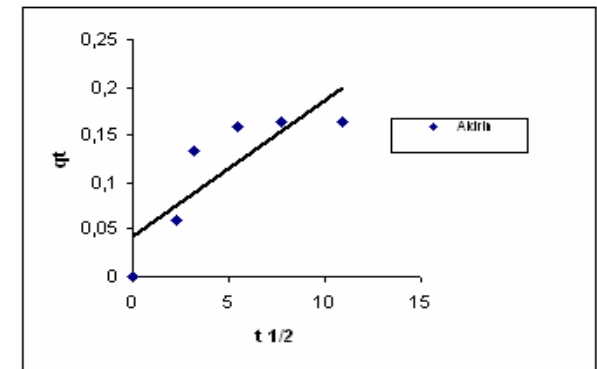
Şekil 4.20.3. Aktifleştirilen Ilgın linyit kömürü kullanılarak kesikli sistemde organik bileşiklerin adsorpsiyonunda kinetik verilerin elde edilmesi için çizilen grafikler; (a), Trihalometanlar için gözenek difüzyonu; (b), Trihalometanlar için yalancı-ikinci tip kinetik ; (c), Trihalometanlar için yalancı birinci tip kinetik; (d), Trihalometanlar için film difüzyonu; (e), Benzenler için gözenek difüzyonu;(f), Benzenler için yalancı ikinci tip kinetik



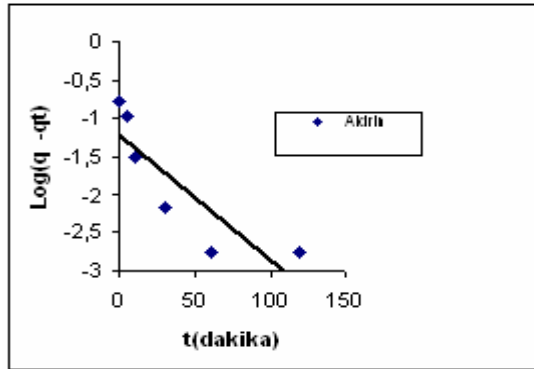
(a)



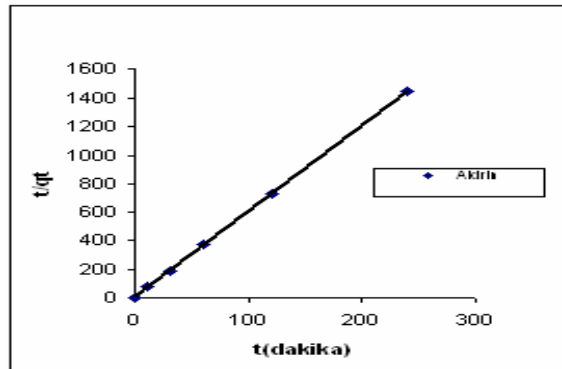
(b)



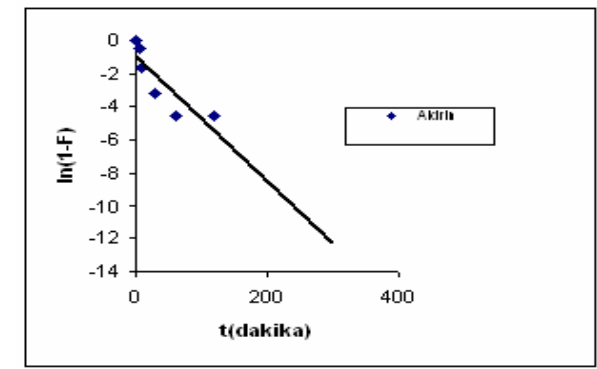
(c)



(c)

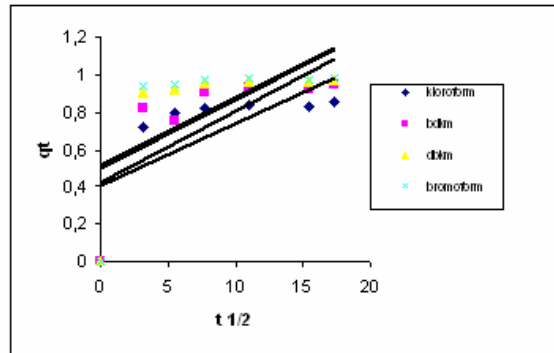


(d)

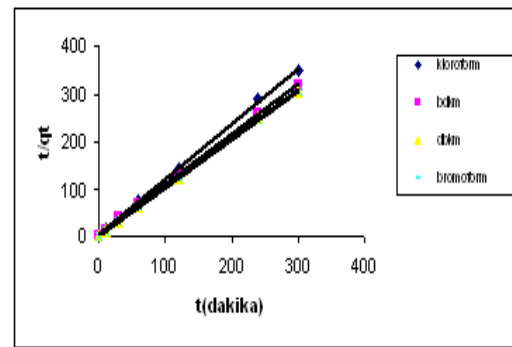


(e)

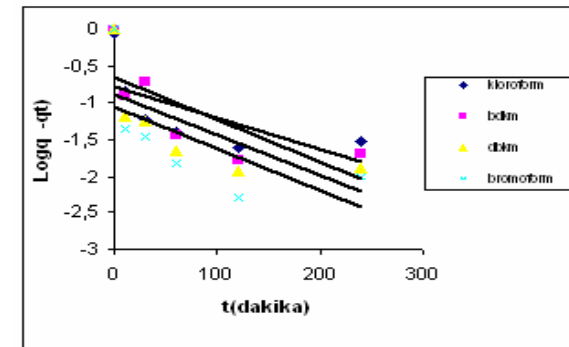
Şekil 4.20.4. Aktifleştirilen Ilgın Linyit kömürü kullanılarak kesikli sistemde organik bileşiklerin adsorpsiyonunda kinetik verilerin elde edilmesi için çizilen grafikler; (a), Benzenler için yalancı birinci tip kinetik; (b), Benzenler için film difüzyonu; (c), Aldrin için gözenek difüzyonu; (d), Aldrin için yalancı ikinci tip kinetik; (e), Aldrin için yalancı birinci tip kinetik; (f), Aldrin için film difüzyonu



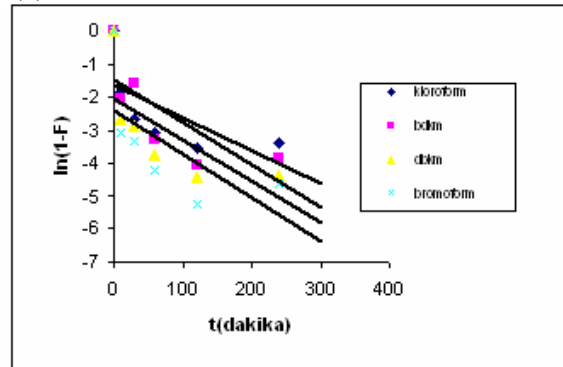
(a)



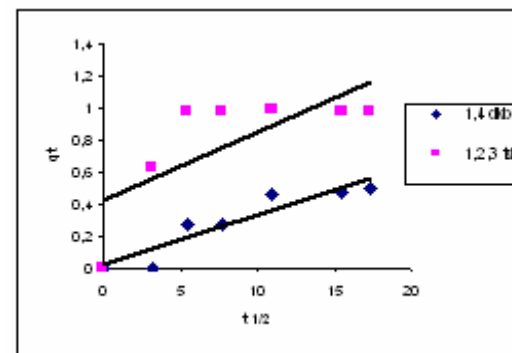
(b)



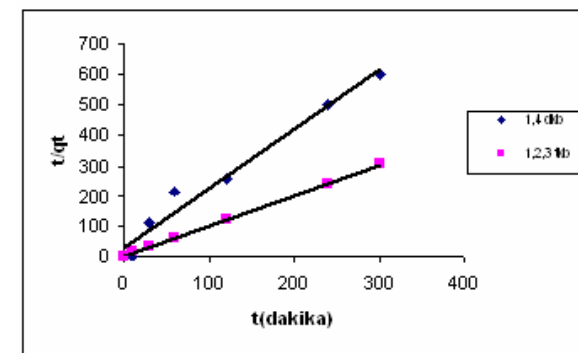
(c)



(d)

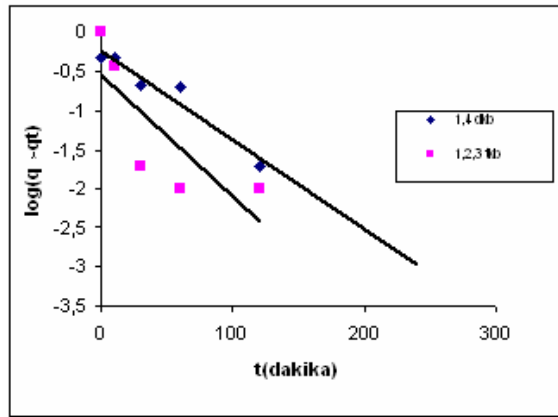


(e)

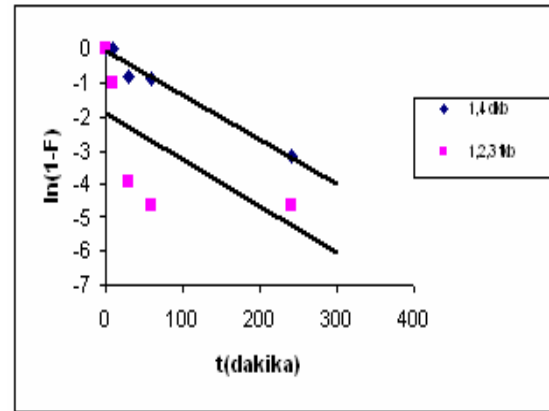


(f)

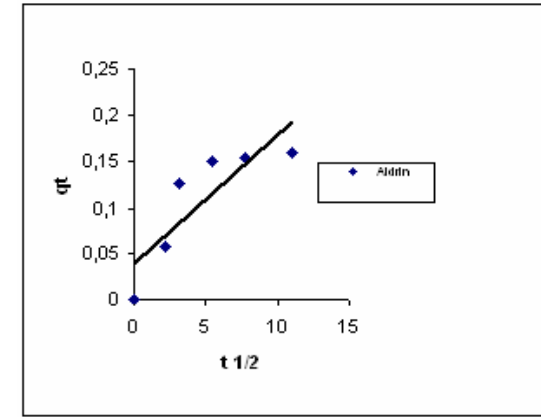
Şekil 4.20.5. Aktifleştirilen Beyşehir linyit kömürü kullanılarak kesikli sistemde organik bileşiklerin adsorpsiyonunda kinetik verilerin elde edilmesi için çizilen grafikler; (a), Trihalometanlar için gözenek difüzyonu; (b), Trihalometanlar için yalancı-ikinci tip kinetik ; (c), Trihalometanlar için yalancı birinci tip kinetik; (d), Trihalometanlar için film difüzyonu; (e), Benzenler için gözenek difüzyonu; (f), Benzenler için yalancı ikinci tip kinetik



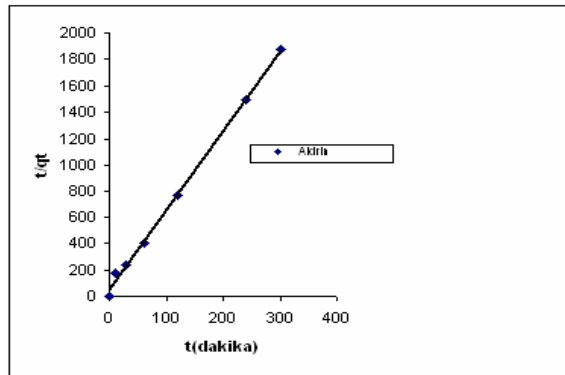
(a)



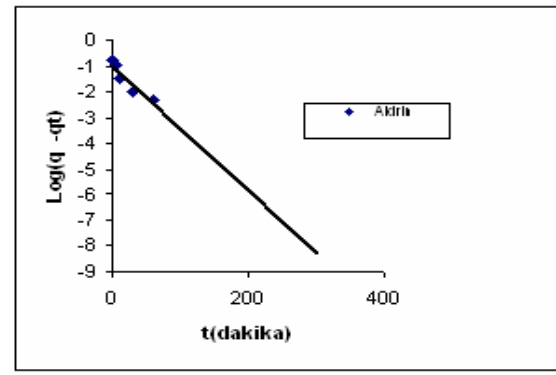
(b)



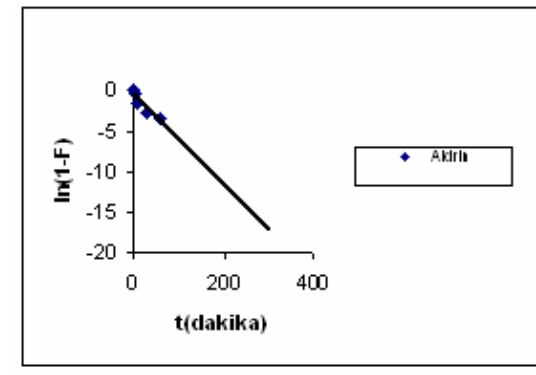
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 4.20.6 Aktifleştirilen Beyşehir Linyit kömürü kullanılarak kesikli sistemde organik bileşiklerin adsorpsiyonunda kinetik verilerin elde edilmesi için çizilen grafikler; (a), Benzenler için yalancı birinci tip kinetik; (b), Benzenler için film difüzyonu; (c), Aldrin için gözenek difüzyonu; (d), Aldrin için yalancı ikinci tip kinetik; (e), Aldrin için yalancı birinci tip kinetik; (f), Aldrin için film difüzyonu

Tablo 4.20.1. Aktifleştirilmiş Linyitler kullanılarak kesikli sistemde Trihalometanlar, Benzenler ve Aldrinin adsorpsiyonunda 293 K’de elde edilen kinetik sonuçları (*den., deneysel sonuçlar, *hes., hesaplama sonuçları). Tabloda verilen sonuçlar Şekil 4.20.1,2,3,4,5,6’dan hesaplanmıştır.

		q^{*den} (mgg^{-1})	Yalancı-birinci tip kinetik			Yalancı-ikinci tip kinetik			Film Difüzyonu			Gözenek Difüzyonu			
			q^{hes*} (mgg^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	q^{hes*} (mgg^{-1})	k_2 ($g\ mgg^{-1}min^{-1}$)	R^2	k_f ($m\ min^{-1}$)	D_f (m^2/s)	R^2	k_d ($m\ min^{-1}$)	y	D_p (m^2/s)	R^2
			Bileşikler												
EAK	Kloroform	1,818	0,1255	0,0017	0,61	1,859	0,00108	0,95	0,00175	$3,6 \cdot 10^{-7}$	0,61	0,0801	6,994	$3 \cdot 10^{-8}$	0,62
	Bromodiklorometan	1,625	0,7714	0,0014	0,57	1,645	0,00085	0,99	0,00145	$3,5 \cdot 10^{-7}$	0,65	0,0739	5,663	$3 \cdot 10^{-8}$	0,71
	Dibromoklorometan	1,906	0,1523	0,0020	0,61	1,919	0,00166	0,99	0,00200	$3,9 \cdot 10^{-7}$	0,61	0,0779	8,503	$3 \cdot 10^{-8}$	0,62
	Bromoform	1,941	0,1790	0,0023	0,61	1,949	0,00246	0,99	0,00207	$3,9 \cdot 10^{-7}$	0,90	0,0766	9,228	$3 \cdot 10^{-8}$	0,67
	1,2,3 Triklorobenzen	1,180	0,1831	0,0013	0,55	1,043	0,00534	0,99	0,00056	$2,4 \cdot 10^{-7}$	0,68	0,0418	4,940	$3 \cdot 10^{-8}$	0,66
	1,4 Diklorobenzen	1,980	0,2556	0,0022	0,44	1,926	0,00990	0,99	0,00223	$3,9 \cdot 10^{-7}$	0,64	0,0729	10,107	$3 \cdot 10^{-8}$	0,61
	Aldrin	0,0320	0,02890	0,0072	0,99	0,034	0,00167	0,98	0,00247	$2,4 \cdot 10^{-8}$	0,67	0,0290	0,520	$3 \cdot 10^{-8}$	0,82
IAK	Kloroform	0,910	0,2538	0,0018	0,33	0,832	0,01310	0,99	0,00090	$1,4 \cdot 10^{-7}$	0,62	0,0347	4,011	$2 \cdot 10^{-8}$	0,62
	Bromodiklorometan	0,810	0,2713	0,0013	0,37	0,755	0,00515	0,95	0,00189	$1,2 \cdot 10^{-7}$	0,69	0,0367	5,039	$2 \cdot 10^{-8}$	0,70
	Dibromoklorometan	0,987	0,2880	0,0021	0,63	0,977	0,00523	0,99	0,00184	$1,5 \cdot 10^{-7}$	0,62	0,0375	4,766	$2 \cdot 10^{-8}$	0,65
	Bromoform	0,992	0,2220	0,0023	0,59	0,987	0,00820	0,99	0,00100	$1,5 \cdot 10^{-7}$	0,60	0,0274	3,770	$2 \cdot 10^{-8}$	0,61
	1,4 Diklorobenzen	0,640	0,6690	0,0003	0,60	0,661	0,00280	0,99	0,00023	$1 \cdot 10^{-7}$	0,72	0,0151	0,804	$2 \cdot 10^{-8}$	0,99
	1,2,3 Triklorobenzen	0,985	0,560	0,0011	0,82	0,988	0,00260	0,99	0,00142	$1,5 \cdot 10^{-7}$	0,75	0,0101	0,385	$2 \cdot 10^{-8}$	0,99
	Aldrin	0,0165	0,0606	0,0016	0,73	0,0167	0,03799	0,99	0,00044	$2 \cdot 10^{-8}$	0,78	0,0598	0,943	$2 \cdot 10^{-8}$	0,99
BAK	Kloroform	0,945	0,2192	0,0013	0,58	0,946	0,00365	0,99	0,00130	$1,4 \cdot 10^{-7}$	0,79	0,0380	4,278	$2 \cdot 10^{-8}$	0,61
	Bromodiklorometan	0,860	0,1642	0,0010	0,44	0,854	0,00484	0,99	0,00098	$1,3 \cdot 10^{-7}$	0,74	0,0333	4,084	$2 \cdot 10^{-8}$	0,66
	Dibromoklorometan	0,975	0,1123	0,0012	0,49	0,974	0,00975	0,99	0,00126	$1,4 \cdot 10^{-7}$	0,79	0,0363	4,998	$2 \cdot 10^{-8}$	0,62
	Bromoform	0,985	0,1117	0,0013	0,42	0,983	0,01692	1	0,00132	$1,5 \cdot 10^{-7}$	0,72	0,0359	5,192	$2 \cdot 10^{-8}$	0,69
	1,4 Diklorobenzene	0,480	0,4073	0,0010	0,96	0,511	0,00135	0,97	0,00044	$1 \cdot 10^{-7}$	0,83	0,0316	0,127	$2 \cdot 10^{-8}$	0,87
	1,2,3 Triklorobenzen	0,990	0,7870	0,0063	0,98	0,993	0,00412	0,99	0,00017	$1,5 \cdot 10^{-7}$	0,74	0,0440	3,980	$2 \cdot 10^{-8}$	0,63
	Aldrin	0,0165	0,001	0,0055	0,98	0,0156	0,00717	0,99	0,00045	$2 \cdot 10^{-8}$	0,71	0,0605	5,116	$2 \cdot 10^{-8}$	0,83

4.21. Aktifleştirilen Linyitler Kullanılarak Organik Bileşiklerin Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon İzotermlerinin Belirlenmesi

İzotermeler sistem denge durumunda iken giderilen bileşiklerin bir fonksiyonu olarak sıvı faz ile adsorban arasında giderilen bileşiklerin nasıl paylaşıldığının bir fonksiyonu olması açısından sistem tasarımında önemli bir yer teşkil eder. Adsorban ile adsorbatın yer aldığı çözelti karıştırıldığında adsorban yüzeyindeki konsantrasyon, sistem dengeye ulaşınca kadar artar. Adsorpsiyon çalışması yapılırken izoterm elde edilmeden önce sistemin nasıl davrandığı görülmeli daha sonra kütle yada konsantrasyon değiştirilerek izoterm çalışması yapılmalıdır. İzoterm hesaplamalarında öncelikli olarak q-Ce grafikleri oluşturulur. Buna bağlı olarak sistemin hangi tip izoterme uyduğu belirlenmeye çalışılır. Adsorpsiyon izotermi, akışkan fazdaki çözünen derişimi ile aynı sıcaklıktaki adsorbent partikülü üzerindeki çözünen madde derişimi arasındaki dengeyi ifade etmektedir. Genellikle adsorban ve adsorbat arasında kuvvetli bir etkileşimin bulunduğu monomoleküler tabaka adsorpsiyonu Langmuir izotermiyle, basit fiziksel adsorpsiyon ise Freundlich izotermiyle ifade edilir. Yapılan çalışmalarla organiklerin aktifleştirilen Ermenek, ılgın, beyşehir linyitleri üzerine adsorpsiyonu daha çok birinci tip izotermine dışıda gerçekleşen adsorpsiyon izotermine uyum göstermiştir. Yani tek tabaka halinde kimyasal bir adsorpsiyondan ziyade daha çok yüzeyde birikim şeklinde gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon şeklinde gerçekleşmiştir. q 'ya karşı çizilen Ce grafikleri incelendiğinde son konsantrasyon arttıkça kapasite değerinde azalan bir artış gösterdiği görülmüştür. Adsorpsiyonun daha çok Tip III, TipIV, TipV olarak bilinen çok tabakalı adsorpsiyonu işaret ettiği belirlenmiştir (Korkmaz,2008).

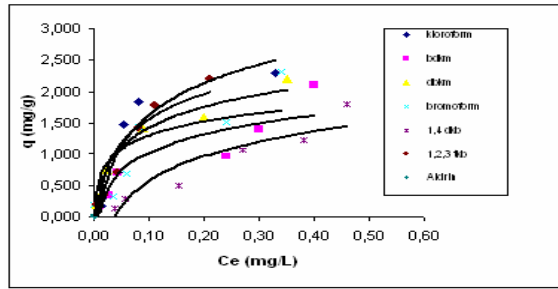
Aktifleştirilen linyitlerin organikleri adsorplama kapasiteleri lineerize Langmuir, Freundlich, Dubinin- Radushkevich (D-R) ve Temkin izotermelerinden yola çıkılarak hesaplanmıştır. Langmuir izotermi için R^2 değerleri >0.70 olmasına karşın eğri denklemleri $y=ax-b$ şeklinde çıkmıştır ve bunun sonucu olarakta kapasite değerleri negatif değerler olarak hesaplanmıştır. Benzer durumlarda kapasite değerlerinin negatif çıkmasının izotermine uygun olmamasından kaynaklandığı yorumu yapılmıştır (Öztürk, 2004).

Adsorpsiyon izoterm grafikleri Şekil 4.21.1, Şekil 4.21.2. Şekil 4.21.3, Şekil 4.21.4, Şekil 4.21.5, Şekil 4.21.6'da görülmektedir. Tablo 4.21.1'de verilen

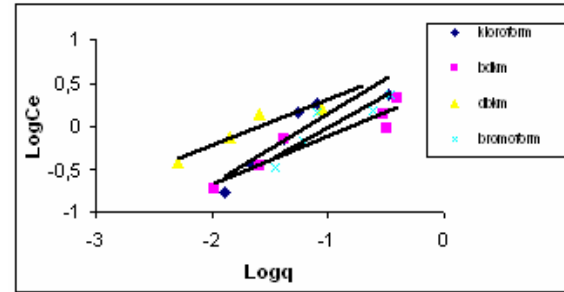
korelasyon katsayıları R^2 değerleri bütün veriler için en iyi Freundlich izotermi ile uyum göstermiştir. Freundlich, D-R izotermi ve Tempkin izotermi partikül yüzeyinin heterojen olduğu varsayımına dayanır. Ayrıca D-R ve tempkin izotermilerinden adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal karakteristiği hakkında bilgi veren adsorpsiyon enerjisini hesaplamak mümkündür. $E < 8 \text{ kJmol}^{-1}$ için fiziksel adsorpsiyon baskındır. Eğer $8-16 \text{ kJmol}^{-1}$ arasında ise iyon değişimi gerçekleşmektedir. $E > 16 \text{ kJmol}^{-1}$ ise partikül difüzyonu daha baskındır denilebilir. Tablodanda görüldüğü üzere enerji değerlerinin çoğu 8 kJmol^{-1} değerinden küçüktür ve fiziksel bir adsorpsiyon söz konusudur. Bu kuvvetler iyon değişimi ve partikül içi difüzyondan daha baskındır.

D-R izotermi için (R^2) değerleri $>0,70$ 'dir. Buda izotermin uyumlu olarak kabul edilebileceğini göstermektedir. Freundlich adsorpsiyon kapasiteleri $k \text{ (mg/g)}$ ve D-R izotermi ile elde edilen kapasite değerleri $X'_m \text{ (mg/g)}$ ile uyumlu çıkmıştır.

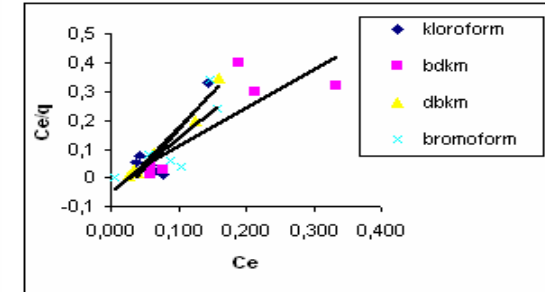
Tablo incelendiğinde Freundlich için elde edilen kapasite değerleri özellikle Kloroform ve Bromoform için tüm aktif karbonlarda diğer bileşiklere nazaran daha yüksek çıkmıştır, buda bileşiklerin yapısının simetrik bir yapıda olmasına buna bağlı olarak kolay adsorplanabilmeleri ile ilişkilendirilmiştir. Benzer sonuçlar literatürlerde de desteklenmiştir (Morawski, Inagaki, 1997).



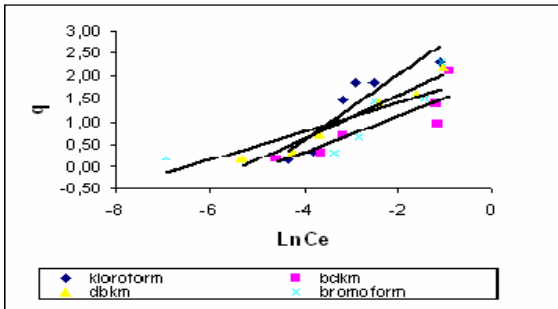
(a)



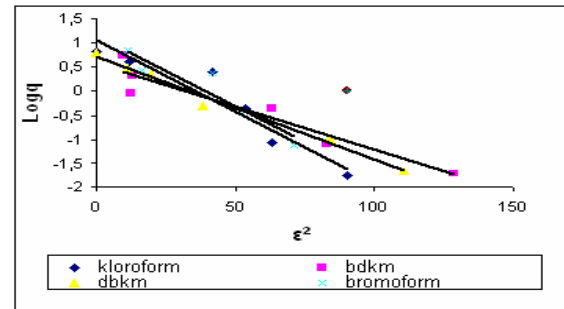
(b)



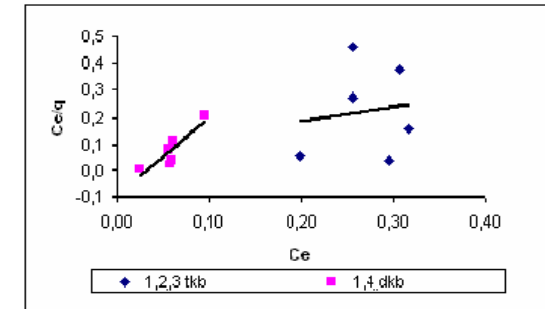
(c)



(d)

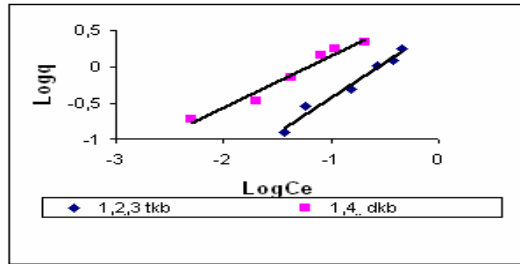


(e)

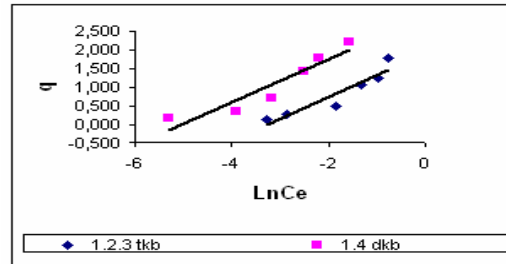


(f)

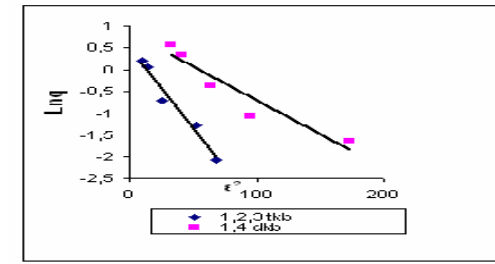
Şekil 4.21.1. Aktifleştirilen Ermenek Linyit kömürü kullanılarak kesikli sistemde organik bileşiklerin adsorpsiyonunda izotermelerin hesaplanması için çizilen grafikler, (a) Aktifleştirilen Ermenek linyiti için organik bileşiklerin konsantrasyonunun etkisi; (b), Trihalometanlar için Freundlich İzotermi; (c) Trihalometanlar için Langmuir izotermi, (d) Trihalometanlar için Temkin İzotermi; (e), Trihalometanlar için D-R İzotermi; (f), Benzenler için Langmuir İzotermi



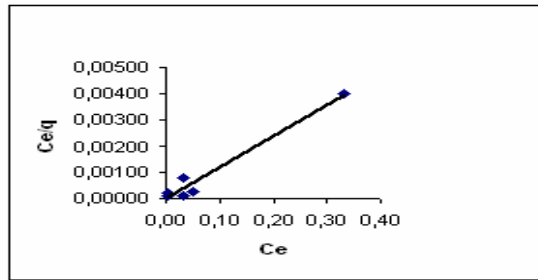
(a)



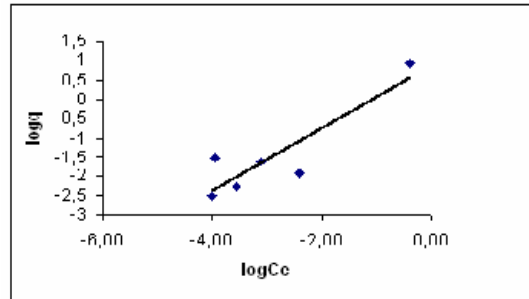
(b)



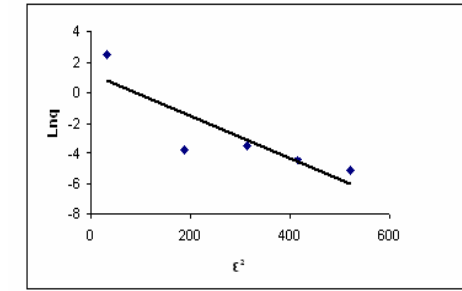
(c)



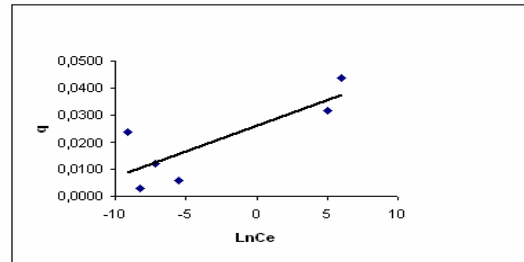
(d)



(e)

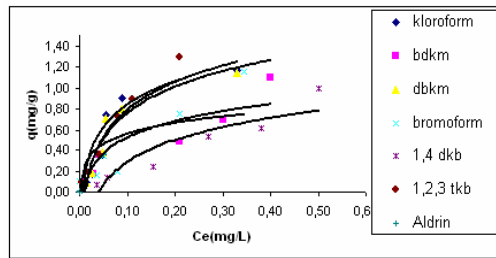


(f)

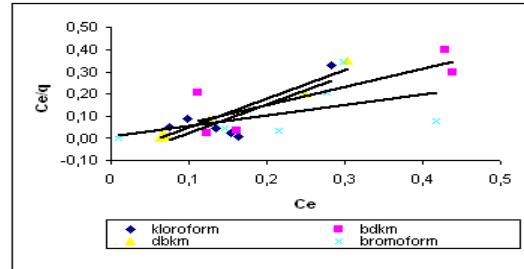


(g)

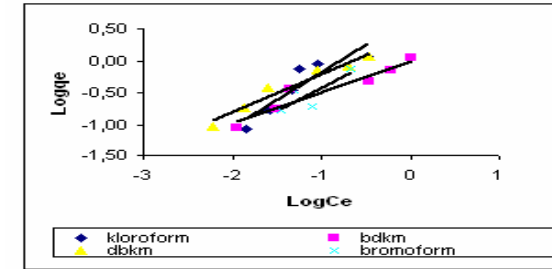
Şekil 4.21.2. (a) Benzenler için Freundlich İzotermi; (b), Benzenlerin Temkin İzotermi; (c), Benzenler için D-R İzotermi; (d), Aldrin için Langmuir İzotermi; (e), Aldrin için Freundlich izotermi (f), Aldrin için D-R İzotermi; (g), Aldrin için Temkin İzotermi



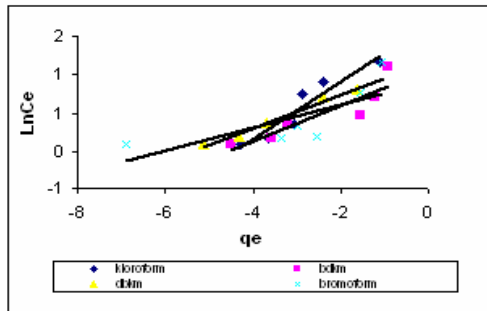
(a)



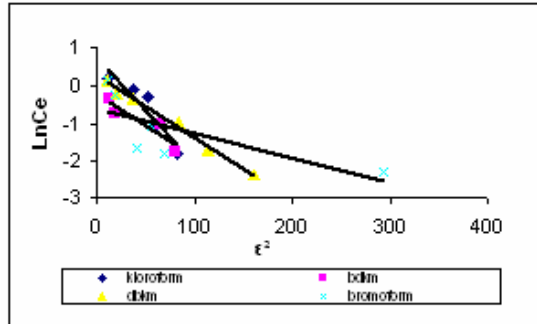
(b)



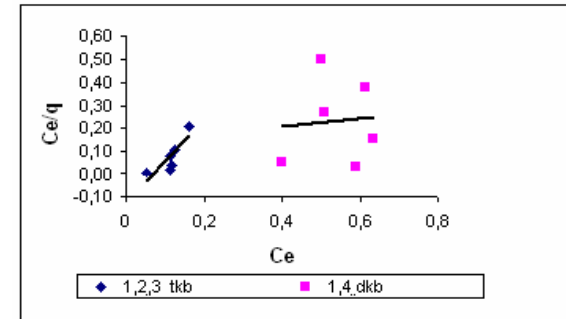
(c)



(d)

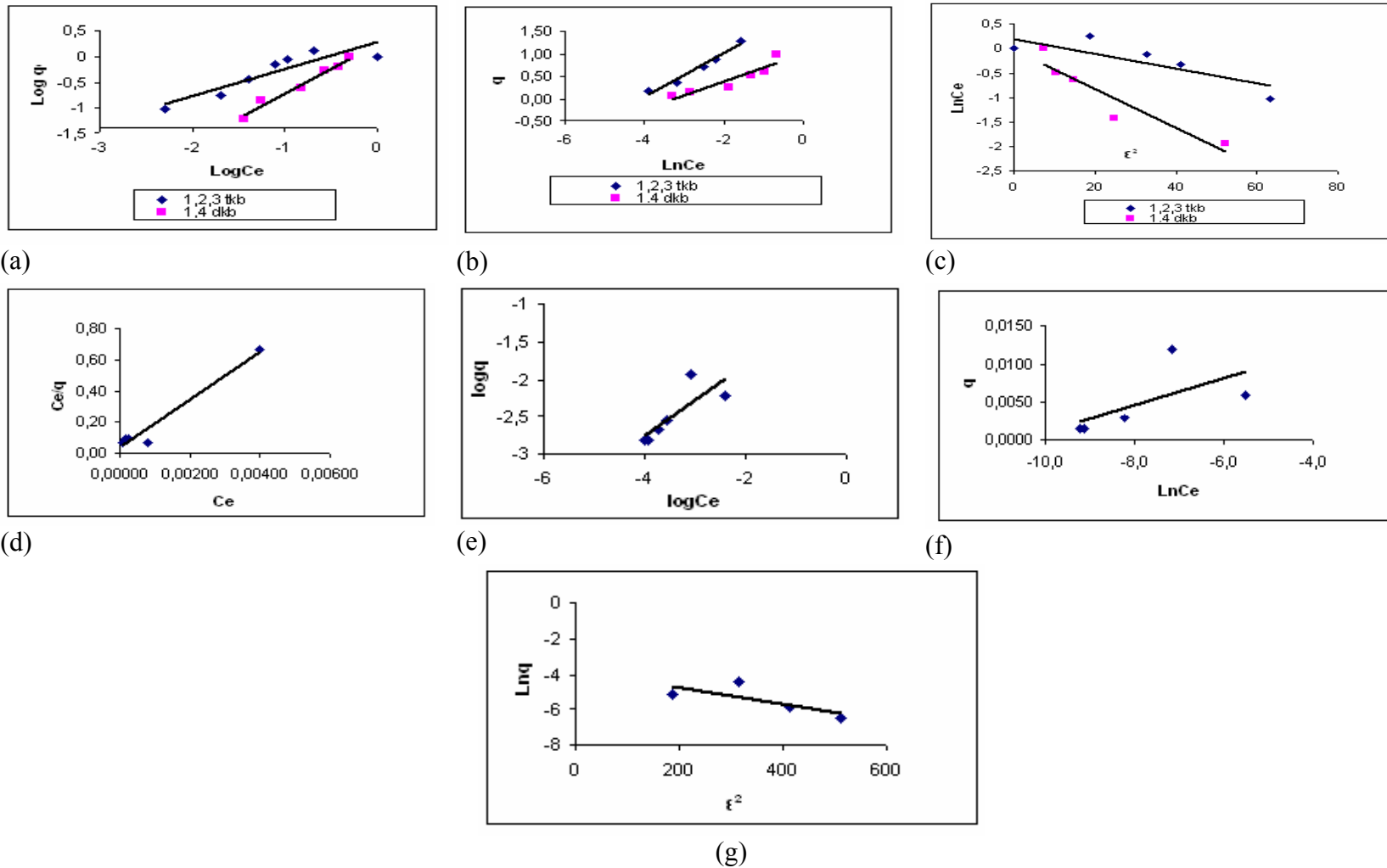


(e)

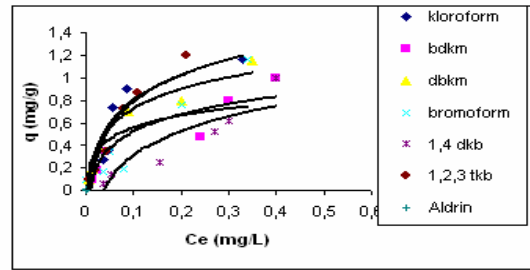


(f)

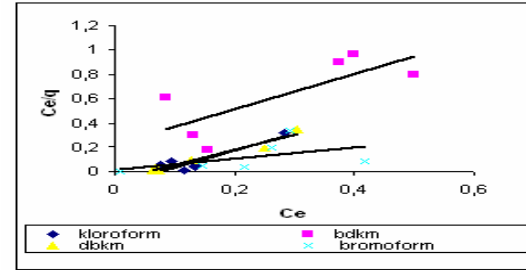
Şekil 4.21.3. Aktifleştirilen Ilgın Linyit kömürü kullanılarak kesikli sistemde organik bileşiklerin adsorpsiyonunda izotermelerin hesaplanması için çizilen grafikler, (a) Aktifleştirilen Ilgın linyiti için organik bileşiklerin konsantrasyonunun etkisi; (b), Trihalometanlar için Freundlich İzotermi; (c) Trihalometanlar için Langmuir izotermi, (d) Trihalometanlar için Temkin İzotermi; (f), Benzenler için Langmuir İzotermi



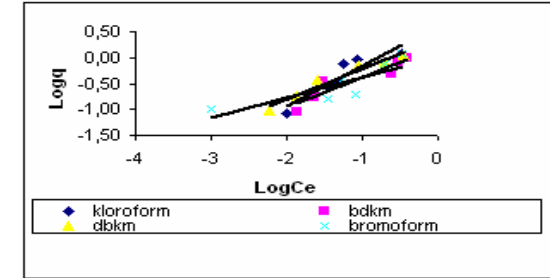
Şekil 4.21.4 (a) Benzenler için Freundlich İzotermi; (b), Benzenlerin Temkin İzotermi; (c), Benzenler için D-R İzotermi; (d), Aldrin için Langmuir İzotermi; (e), Aldrin için Freundlich izotermi (f), Aldrin için Temkin İzotermi; (g), Aldrin için D-R İzotermi



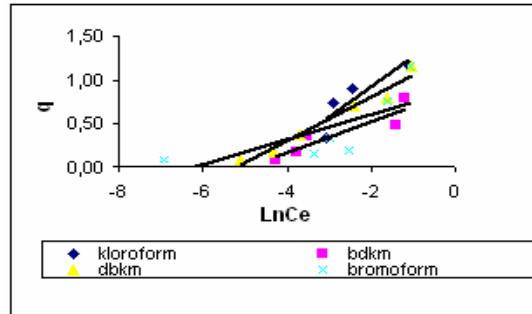
(a)



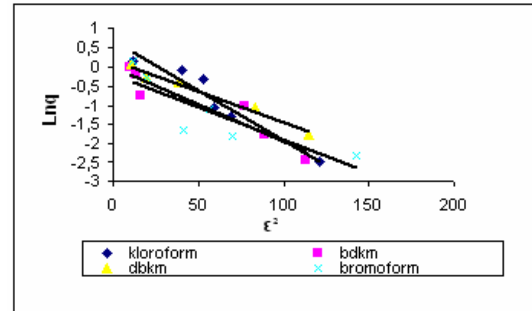
(b)



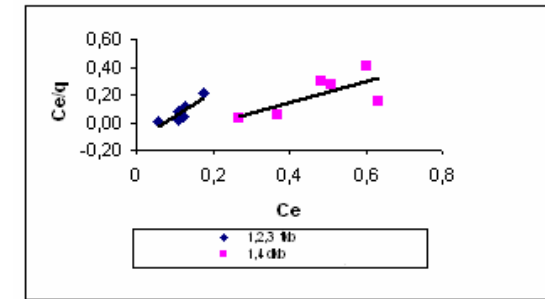
(c)



(d)

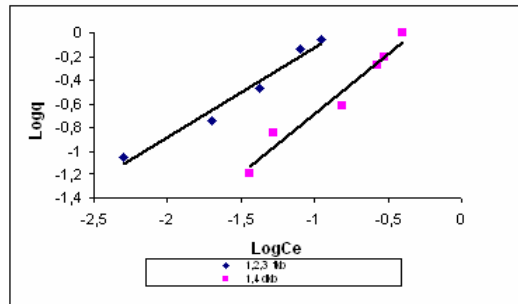


(e)

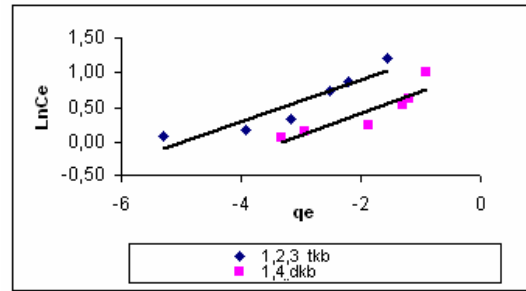


(f)

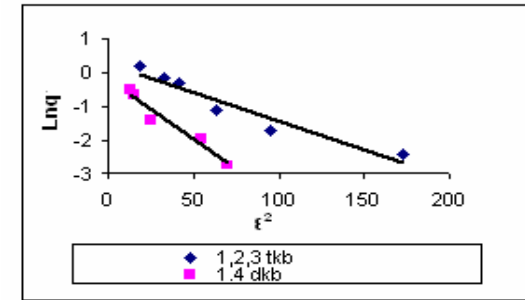
Şekil 4.21.5 Aktifleştirilen Beyşehir Linyit kömürü kullanılarak kesikli sistemde organik bileşiklerin adsorpsiyonunda izotermelerin hesaplanması için çizilen grafikler, (a) Aktifleştirilen Beyşehir linyiti için organik bileşiklerin konsantrasyonunun etkisi; (b), Trihalometanlar için Freundlich İzotermi; (c) Trihalometanlar için Langmuir izotermi, (d) Trihalometanlar için Temkin İzotermi; (f), Trihalometanlar için D-R İzotermi; (f), Benzenler için Langmuir İzotermi



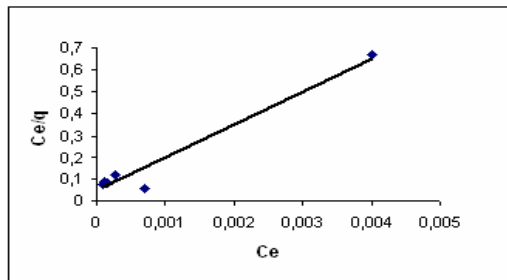
(a)



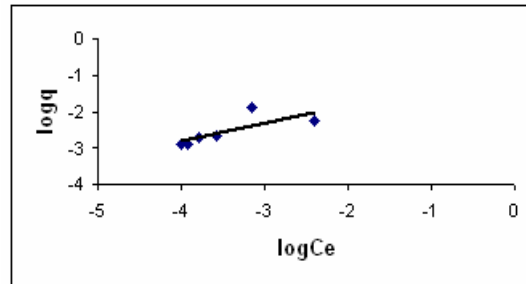
(b)



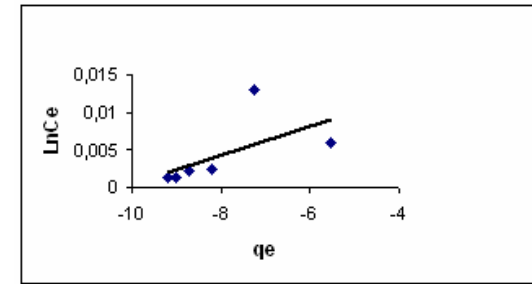
(c)



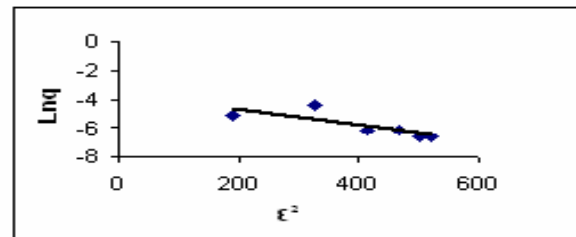
(d)



(e)



(f)



(g)

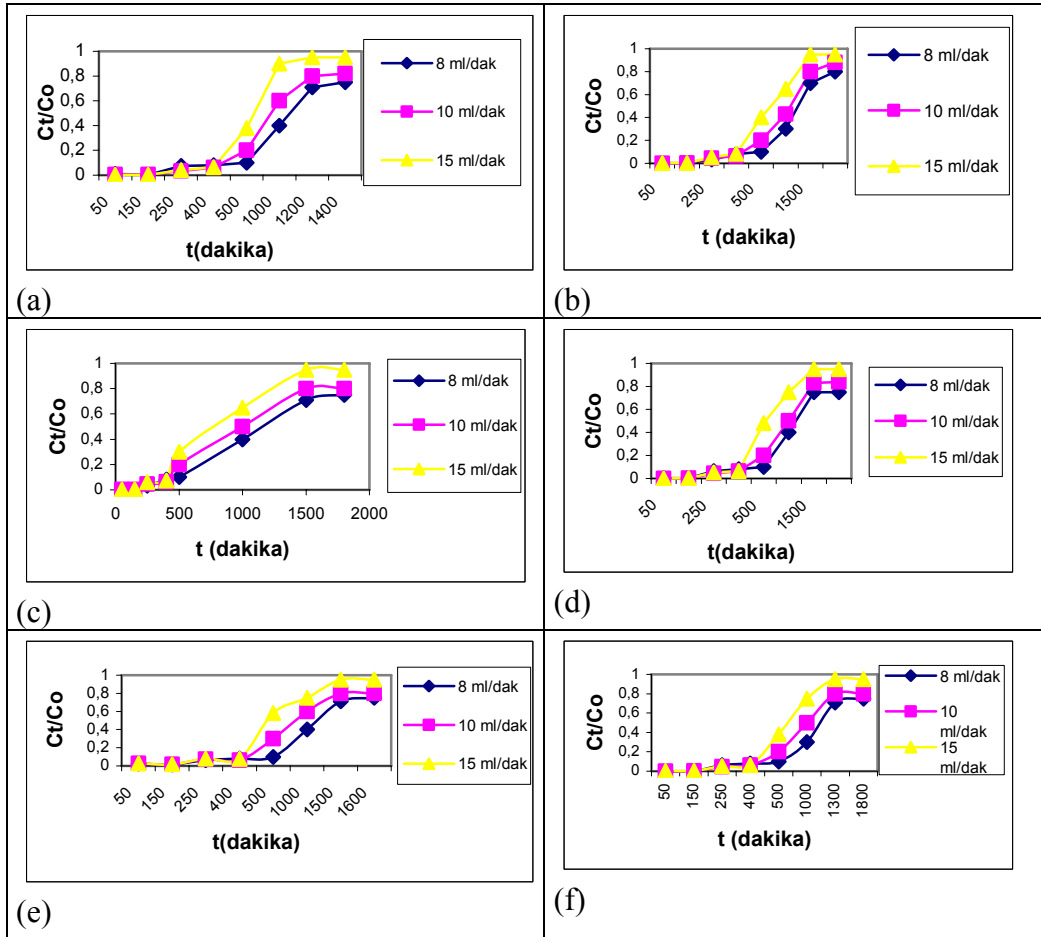
Şekil 4.21.6 (a) Benzenler için Freundlich İzotermi; (b), Benzenlerin Temkin İzotermi; (c), Benzenler için D-R İzotermi; (d), Aldrin için Langmuir İzotermi; (e), Aldrin için Freundlich izotermi; (f), Aldrin için Temkin İzotermi ; (g), Aldrin için D-R İzotermi;

Tablo 4.21.1. Aktifleştirilmiş Linyitler kullanılarak kesikli sistemde Trihalometanlar, Benzenler ve Aldrinin adsorpsiyonunda 293 K’de elde edilen izotermiler, Tabloda verilen sonuçlar Şekil 4,21.1,2,3,4,5,6’dan hesaplanmıştır.

		Sıcaklık	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			D-R İzotermi				Temkin İzotermi		
		T (K)	b	K mg g ⁻¹	R ²	K mg g ⁻¹	n	R ²	X'm mg g ⁻¹	K'	E kJmol ⁻¹	R ²	B kJ mol ⁻¹	A mg g ⁻¹	R ²
	Bileşikler														
EAK	Kloroform	293	0,37	-28,27	0,72	3,520	1,510	0,74	2,86	0,029	-4,15	0,90	0,726	97,00	0,89
	Bromodiklorometan	293	0,75	-56,49	0,71	2,730	1,810	0,89	1,76	0,018	-5,27	0,91	0,404	12,40	0,91
	Dibromoklorometan	293	0,40	-36,61	0,96	4,460	1,757	0,95	2,04	0,021	-4,87	0,98	0,420	24,40	0,96
	Bromoform	293	0,53	-38,40	0,89	2,740	2,100	0,89	3,15	0,294	-2,54	0,88	0,315	63,00	0,65
	1,2,3 Triklorobenzen	293	1,75	-7,98	0,26	3,220	1,070	0,96	1,56	0,034	-3,84	0,90	0,469	30,66	0,96
	1,4 Diklorobenzen	293	0,33	-29,94	0,78	1,770	1,020	0,94	2,33	0,015	-5,66	0,90	0,505	17,8	0,83
	Aldrin	293	4,03	-16,58	0,97	0,088	1,230	0,87	0,03	0,013	-5,99	0,78	0,002	7,40	0,65
IAK	Kloroform	293	-1,59	5,070	0,61	2,162	1,690	0,94	1,16	0,027	-4,26	0,85	0,379	88,80	0,89
	Bromodiklorometan	293	-1,27	4,520	0,75	1,010	2,080	0,91	1,76	0,016	-5,54	0,81	0,135	19,10	0,89
	Dibromoklorometan	293	0,77	-17,07	0,96	2,340	1,700	0,95	1,27	0,016	-5,57	0,98	0,218	22,20	0,70
	Bromoform	293	-2,14	31,87	0,24	1,020	2,570	0,71	2,54	0,058	-9,82	0,83	0,148	45,60	0,82
	1,2,3 Triklorobenzen	293	7,57	0,570	0,61	1,740	1,030	0,94	1,02	0,043	-3,38	0,88	0,234	30,67	0,92
	1,4 Diklorobenzen	293	0,55	-14,30	0,71	1,070	1,340	0,97	1,10	0,018	-5,15	0,86	0,317	14,67	0,85
	Aldrin	293	-0,62	44,89	0,96	0,073	2,110	0,99	0,02	0,005	-10,0	0,98	0,018	3,83	0,69
BAK	Kloroform	293	0,69	-13,59	0,80	2,200	1,270	0,84	1,79	0,023	-4,60	0,92	0,340	71,25	0,86
	Bromodiklorometan	293	-0,70	5,960	0,56	1,510	1,740	0,86	1,00	0,019	-5,26	0,88	0,219	11,16	0,85
	Dibromoklorometan	293	0,99	-21,00	0,99	2,370	1,700	0,98	1,18	0,616	-6,00	0,97	0,249	18,80	0,96
	Bromoform	293	-2,58	0,100	0,78	1,030	2,570	0,95	1,34	0,030	-4,04	0,78	0,148	44,80	0,63
	1,2,3 Triklorobenzen	293	-2,53	-0,990	0,07	2,370	1,190	0,71	1,17	0,036	-3,71	0,94	0,369	20,57	0,76
	1,4 Diklorobenzene	293	0,58	14,02	0,75	1,030	1,340	0,96	1,34	0,017	-5,40	0,92	0,252	18,40	0,83
	Aldrin	293	1,99	-0,640	0,60	0,074	1,990	0,90	0,033	0,0058	-9,34	0,70	0,062	1,38	0,66

4.22. Kolon Adsorpsiyon Çalışması

Aktifleştirilen linyitlerin organikleri adsorpsiyonu için Thomas modelinden elde edilen breakthrough grafikleri Şekil 4.22.1’de verilmiştir. Burada C_t , t süresince kolondan geçerek çıkan organik madde konsantrasyonunu, C_0 , giriş organik madde konsantrasyonunu ifade etmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi yüksek debilerde dik bir eğri gözlenmiş ve kırılma noktası kolondan geçen hacme karşı çizilen C_t/C_0 grafiğinde sola doğru kaymıştır.



Şekil 4.22.1. Aktifleştirilen Ermenek Linyiti kullanılarak organik bileşiklerin adsorpsiyonunda kırılma noktası grafikleri, (a), Kloroform adsorpsiyonu için debinin etkisi; (b), BDKM adsorpsiyonu için debinin etkisi; (c), DBKM adsorpsiyonu için debinin etkisi; (d), Bromoform adsorpsiyonu için debinin etkisi; (e), 1,4 DKB adsorpsiyonu için debinin etkisi; (f), 1,2,3 TKB adsorpsiyonu için debinin etkisi

Kolon kinetiğinin hesaplanmasında Thomas modeli (Thomas, 1944) kullanılmıştır ve elde edilen değerler Tablo 4.22’de verilmiştir. Debinin artışı ile aynı sürede düşük debilere göre daha fazla organik bileşik adsorban ile temas etmiş ve adsorpsiyon kapasitesi dengeye daha hızlı bir şekilde ulaşarak debinin artması ile dengeye ulaşma hızı artmıştır. Düşük debilerde ise organikler kolonda daha uzun süre kalmış ve giderim verimleri daha yüksek olmuştur. Adsorpsiyon kapasitesinde debinin artması ile azalmıştır. Ayrıca kolon adsorpsiyon kapasiteleri kesikli sistemde elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ile kıyaslandığında kolon adsorpsiyon kapasitelerinin daha büyük olduğu görülmüştür.

Tablo 4.22.1. Dolgulu kolonlarda aktifleştirilmiş linyit kömürü kullanılarak organik bileşiklerin adsorpsiyonunda Thomas denkleminden elde edilen kinetik veriler(*den, deneysel sonuçlar; *hes., hesaplama sonuçları)

Adsorban	Organik Bileşik	Q (ml min ⁻¹)	q _{den} * (mg g ⁻¹)	q _{hes} * (mg g ⁻¹)	k _{th} (ml min ⁻¹ mg ⁻¹)	Giderim verimi %	R ²
Ermenek Linyit Kömürü	Kloroform	8	1,280	1,560	0,020	0,89	0,87
		10	1,584	1,838	0,018	0,80	0,95
		15	2,400	2,670	0,019	0,78	0,95
	BDKM	8	1,440	1,796	0,009	0,88	0,87
		10	1,782	2,077	0,018	0,85	0,88
		15	2,700	2,925	0,018	0,80	0,95
	DBKM	8	1,440	1,904	0,008	0,99	0,85
		10	1,798	2,264	0,096	0,99	0,86
		15	2,700	3,096	0,017	0,85	0,93
	Bromoform	8	1,520	1,964	0,008	0,95	0,83
		10	1,898	2,221	0,016	0,90	0,84
		15	2,850	3,345	0,017	0,80	0,92
	1,2,3 TKB	8	1,440	1,828	0,046	0,98	0,83
		10	1,790	2,134	0,009	0,96	0,84
		15	2,700	3,099	0,017	0,93	0,91
	1,4 DKB	8	1,280	1,844	0,046	0,90	0,87
		10	1,920	2,094	0,009	0,87	0,91
		15	2,400	2,835	0,017	0,83	0,80

4.23. Rejenerasyon Çalışmaları

Adsorpsiyon proseslerinin ekonomikliği için adsorbanın rejenerasyonu oldukça önemlidir. Bunun için desorpsiyon işlemi yapmak gerekmektedir. Ancak

bizim çalıştığımız bileşikler için ortamın pH'ı adsorpsiyonda çok önemli olmadığından adsorbanın pH'ını değiştirmek desorpsiyonda çok etkili bir yöntem değildir. Organiklerin adsorban üzerinden uzaklaştırılması ancak organiklerin bozunabileceği sıcaklık olan 450°C'ye kadar adsorbanı ısıtmakla gerçekleşir. Bu amaçla kolon kırıldıktan sonra kolon malzemesi safsu ile yıkanarak 450°C'ye kadar ısıtılmış ve tekrar organiklerin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Bu işlem üç tekrar olarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen rejenerasyon verimleri Tablo 4.23.1 de verilmiştir.

Tablo 4.23.1. Isıl desorpsiyonun aktifleştirilmiş linyitin rejenerasyonunda kullanılmasıyla elde edilen rejenerasyon verimleri ve rejenere edilmiş aktif karbonun organikleri giderme verimleri (T: 298 K, temas süresi: 120 dakika, akış debisi:10 ml/dak.)

Bileşikler	Isıl Rejenerasyon		
	1. Tekrar	2. Tekrar	3. Tekrar
	Rejenerasyon verimi %	Rejenerasyon verimi %	Rejenerasyon verimi %
Kloroform	90	85	80
BDKM	90	86	83
DBKM	88	78	70
Bromoform	91	81	75
1,4 DKB	85	76	73
1,2,3 TKB	94	92	90

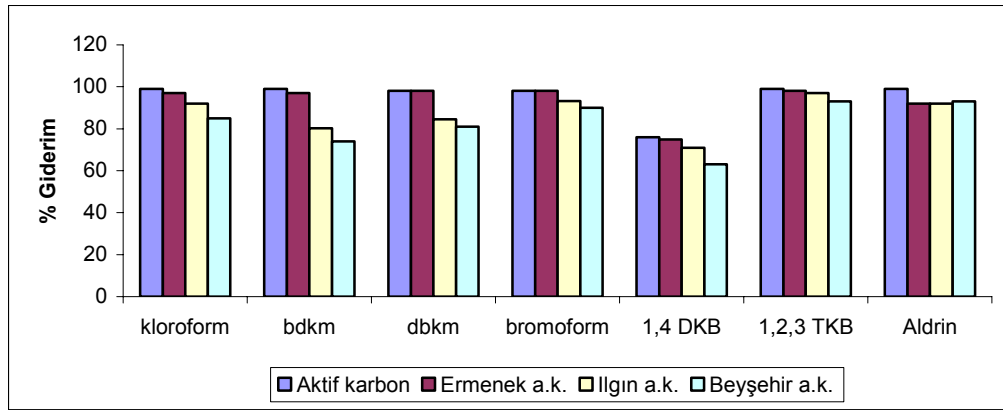
*Rejensiyon verimi, %:(rejenere edilen materyalin adsorpsiyon kapasitesi/ orijinal adsorpsiyon kapasitesi)x100

Tablo 4.23.1'de verilen rejenerasyon verimleri incelendiğinde aktifleştirilen linyitin ısıl rejenerasyonu ile verimde birmiktar kayıplada olsa ürün tekrar kullanılabilir hale getirilebilmektedir.

4.24. Üretilen Aktif Karbonun Adsorpsiyon Özelliklerinin Ticari Aktif Karbon ve Ham Kömür Numunesi ile Kıyaslanması

Ermenek, Ilgın, Beyşehir yöresi linyit kömürlerinden üretilen aktif karbonların adsorpsiyon özellikleri ticari aktif karbon ile kıyaslanmış ve organikleri giderme verimlerinin birbirlerine yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. Özellikle yüksek BET yüzey alanına sahip olan Ermenek aktif karbonunun organik bileşikler ticari aktif karbon kadar iyi adsorpladığı tespit edilmiştir.

İlgın ve Beyşehir aktif karbonları için giderim verimleri Ermenek aktif karbonu için belirlenen giderim verimlerinden daha düşük olarak tespit edilmiştir. Buda Beyşehir ve İlgın aktif karbonlarının Ermenek aktif karbonundan daha düşük BET'ye sahip olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Şekil 4.24.1'den de görüldüğü üzere Ermenek aktif karbonu için giderim verimleri Kloroform, BDKM, DBKM, Bromoform, 1,4 DKB, 1,2,3 TKB, Aldrin için sırasıyla %97, %97, %98, %98, %75, %98, %92 olarak belirlenmiştir. İlgın aktif karbonu için verimler sırasıyla %92, %80,3, %84,5, %93,17, %71, %97, %92 olarak tespit edilmiştir. Beyşehir aktif karbon için ise verimler sırasıyla %85, %74, %81, %90, %63, %93, %93 olarak belirlenmiştir.

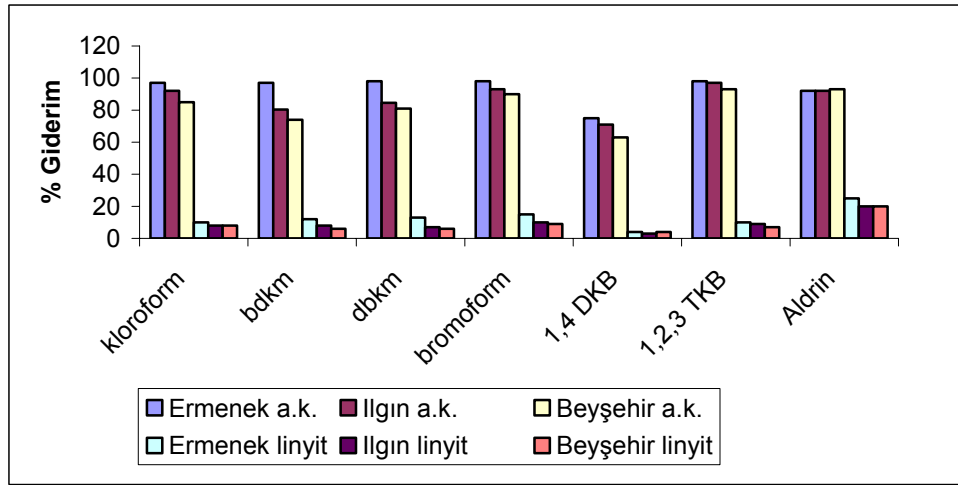


Şekil 4.24.1. Ermenek, İlgın, Beyşehir aktif karbonları ile ticari aktif karbonun organik bileşikleri adsorplama verimlerinin kıyaslanması

*Adsorpsiyon koşulları: 1 g/L Ermenek, İlgın Beyşehir aktif karbon, 0,1 g/L ticari aktif karbon, 100 ml numune, pH:5 KOH:kömür aşılama oranı=1:1, 1000ng/μL Benzen ve THM bileşikler, 10 ng/μL aldrin, aktifleştirilmiş linyitler için süre: 240 dakika, ticari aktif karbon için süre: 30 dakika

Şekil 4.24.2'de ise aktifleştirilen linyitler ve aktifleştirme işlemine tabi tutulmamış ham linyit kömürlerinin organikleri adsorplama verimleri kıyaslanmıştır.

Aktifleştirme işleminin linyitlerin giderim verimi üzerine oldukça büyük bir etkisinin olduğu ve giderim verimlerinin %15-%20'lerden % 85 -%90'lara çıktığı belirlenmiştir

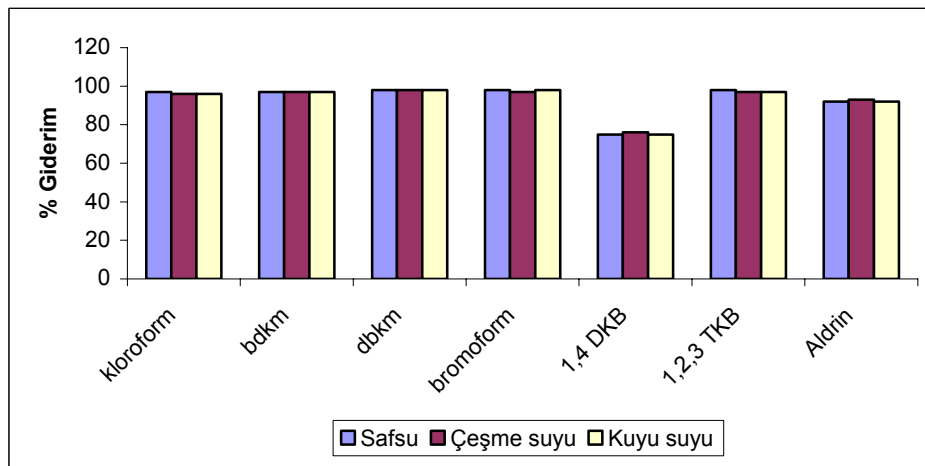


Şekil 4.24.2. Ermenek, Ilgın, Beyşehir aktif karbonları ve linyit kömürlerinin organik bileşikler adsorplama verimlerinin kıyaslanması

*Adsorpsiyon koşulları: 1 g/L Ermenek, Ilgın, Beyşehir aktif karbon, 5 g/L Ermenek, ılgın, Beyşehir linyit kömürü, 100 ml numune, pH:5 KOH:kömür=1:1, 1000ng/μL Benzen ve THM bileşikler, 10 ng/μL aldrin, süre: 240 dakika

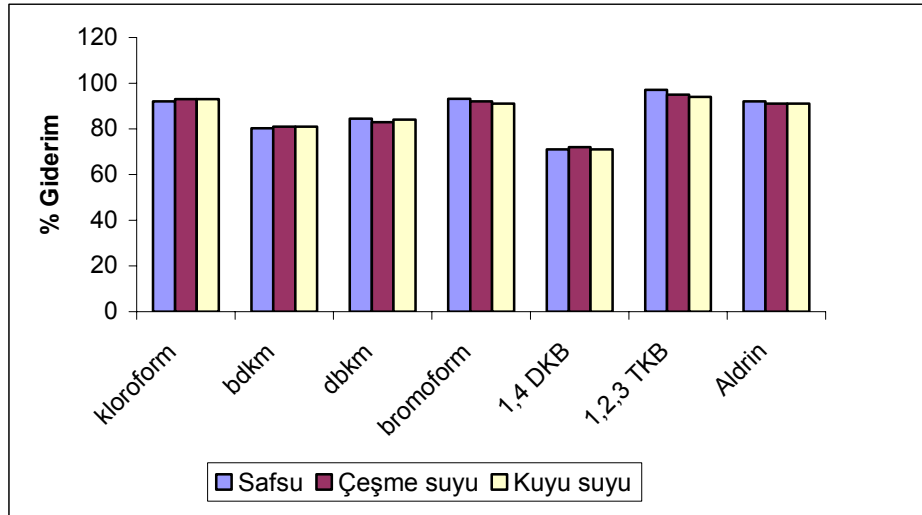
4.25. Adsorpsiyona Matriks Etkisinin İncelenmesi

Aktifleştirilen linyitlerin farklı matrikslerde organik bileşikler giderme verimlerinin incelenmesi amacıyla Ermenek, Ilgın, Beyşehir aktif karbonu için safsu, çeşmesuyu, kuyu suyu olmak üzere üç farklı matrikste adsorpsiyon verimleri incelenmiştir. Sonuçlar tablo olarak sunulmuştur. Tablolardan da görüldüğü gibi matrikslerin giderim verimleri üzerine etkisi gözlenmemiştir.

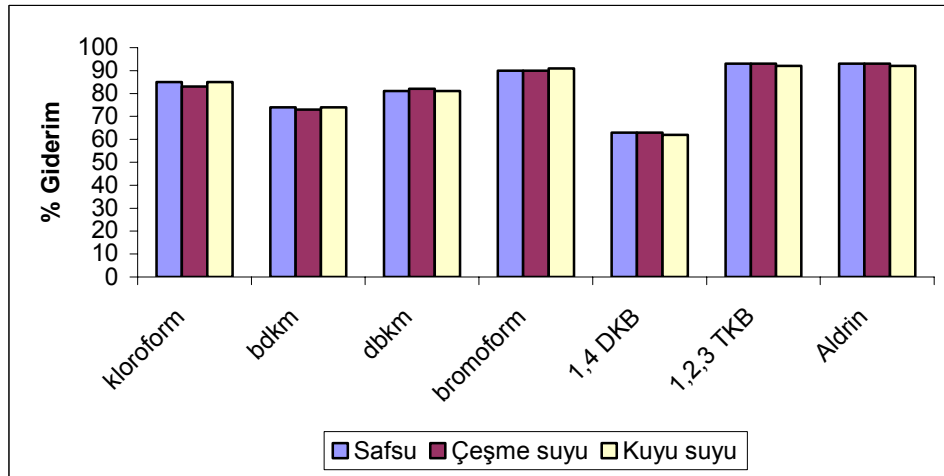


Şekil 4.25.1. Ermenek aktif karbonun farklı matrikslerde organikler giderme verimleri

Adsorpsiyon koşulları: 1 g/L Ermenek aktif karbon, 100 ml numune, pH:5 KOH:kömür aşılama oranı=1:1, 1000ng/μL Benzen ve THM bileşikler, 10 ng/μL aldrin, süre: 240 dakika,



Şekil 4.25.2. Ilgın aktif karbonun farklı matrikslerde organikleri giderme verimleri
Adsorpsiyon koşulları: 1 g/L Ilgın aktif karbon, 100 ml numune, pH:5 KOH:kömür aşılama oranı=1:1, 1000ng/μL Benzen ve THM bileşikleri, 10 ng/μL aldrin, süre: 240 dakika,



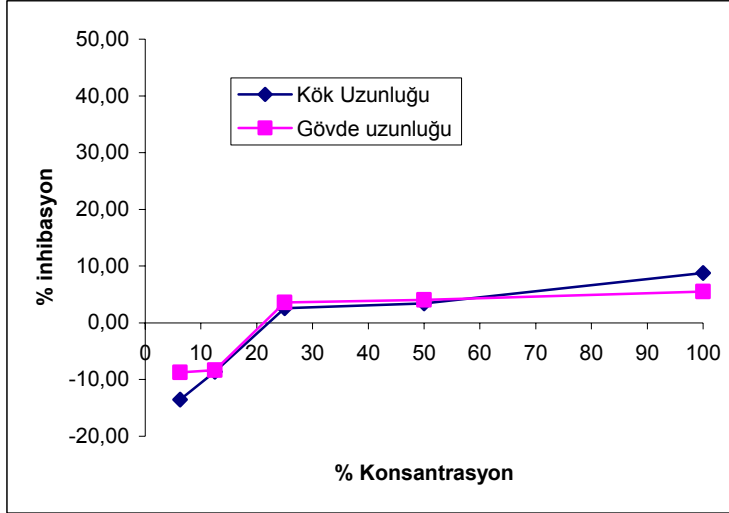
Şekil 4.25.3. Beyşehir aktif karbonun farklı matrikslerde organikleri giderme verimleri

Adsorpsiyon koşulları: 1 g/L Beyşehir aktif karbon, 100 ml numune, pH:5 KOH:kömür aşılama oranı=1:1, 1000ng/μL Benzen ve THM bileşikleri, 10 ng/μL aldrin, süre: 240 dakika

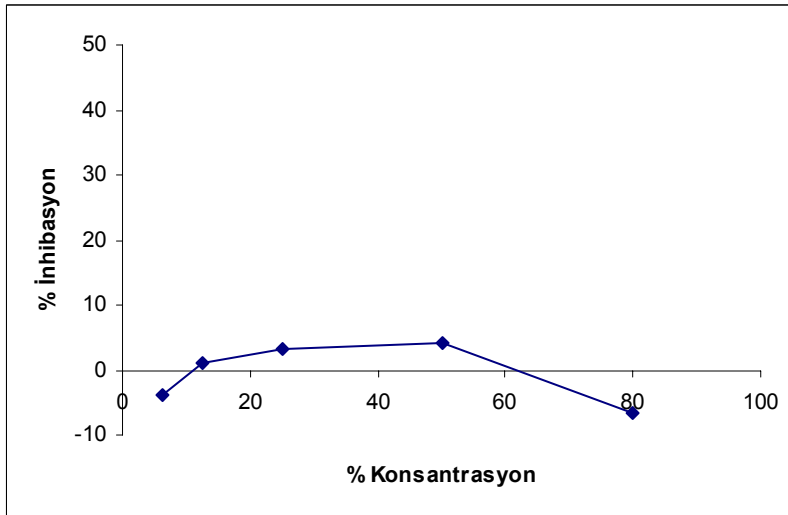
4.26. Toksikite Testleri:

Aktifleştirilen linyitlerin toksisitesi *L. Sativum* ve *Vibrio Fischeri* toksisite testleri kullanılarak araştırılmıştır. Bu kapsamda Ermenek aktif karbon numunesinden eluat hazırlanmış ve testler gerçekleştirilmiştir. Toksikite testleri, aktivasyon işleminden kaynaklanan herhangi bir toksik etkinin var olup olmadığının araştırılması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.26.1 ve Şekil 4.26.2’de verilmiştir. Şekillerden de anlaşılacağı gibi aktivasyondan gelen ve kömürün

yapısından kaynaklanan herhangi bir toksik etkiye rastlanmamış aksine kömürün organik yapısının bitki büyümesi ve bakteri gelişimini olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir. Bu sonuçlar ekotoksikolojik değerlendirme açısından içmesuyu ve atıksu arıtımında kullanılabilecek olan ve Metot A kullanılarak aktifleştirilen linyitlerin çevresel açıdan herhangi bir risk teşkil etmediğini kanıtlamaktadır (Asyahar, 2002). Testlerde elde edilen veriler ekler kısmında verilmiştir.



Şekil 4.26.1. Kömür eluatu ile gerçekleştirilen *L. Sativum* toksisite testi için kök uzunluğu, ve gövde uzunluğu için % inhibasyon değerleri



Şekil 4.26.2. Kömür eluatu ile gerçekleştirilen *Vibrio Fischeri* toksisite testi için % inhibasyon değerleri

4.27. Aktivasyon Maliyet Hesapları

Adsorbanımız ısı değeri yüksek olmayan, Konya bölgesinde yaygın olarak bulunan linyit kömürüdür. Isı değeri düşük olduğundan yakıt olarak kullanılmamakla birlikte hesaplarda ihmal edilebilecek kadar düşük maliyetlerle satın alınabilmektedir. Adsorban olarak kullanılması durumunda aktivasyon işlemine tabii tutulması gerektiği için aktivasyon maliyetlerini göz önünde bulundurmak gerekmektedir. Adsorbanımızın maliyeti aşağıda verilen formül yoluyla hesaplanabilir.

$$\text{Maliyet Adsorban (TL/kg): } [MK+MAI+MKI+MG] \quad \text{Eşitlik (4.5)}$$

Burada;

- MK: kg-1 olarak aktivasyonda kullanılan kimyasalın maliyeti,
- MAI: kw/saat olarak aktivasyonda kullanılan ısısın maliyeti,
- MKI: kw/saat olarak kurutma işleminde kullanılan ısısın maliyeti
- MG: Aktivasyonda kullanılan gazın maliyeti

Aktivasyon işlemi esnasında tüp fırında bir defada yaklaşık 50 gr numune konulabilmektedir. Metot kapsamında 1:1 oranında KOH ile karıştırılmaktadır. Elde edilen adsorban miktarı yaklaşık %10 kayıpla 40 gr civarındadır. 1 kw/saat elektrik için birim fiyat 0,20 TL civarındadır. Tüp fırın yaklaşık 40 gr numune için 3,5 saat süresince 1,3 kw güç ile çalıştırıldığı için maliyet 0,910 TL civarındadır. 25 gr KOH'ın fiyatı ise 0,825 TL civarındadır. Aktivasyonda 2 saat süresince azot gazı akışı söz konusudur ve 2 saat süresince 8L/dak azot geçirilmektedir. Azot gazının ise 10 m³ ü (1 azot tüpü) yaklaşık 20 TL civarındadır. 2 saatlik aktivasyonda yaklaşık 1 m³ azot harcanmaktadır ve buda 2 TL civarındadır. Etüvde 120 °C için harcanan güç ise 1 saat için 0,7 kw civarındadır. Bu durumda yaklaşık 40 gr numune için maliyet 0,140 TL'dir.

$$\text{Maliyet (TL/ 40) gr: } [0,910+0,825+0,140+2] = 3,875\text{TL}/40 \text{ gr} = 96\text{TL/kg} = 65\$/\text{kg}$$

Merck, Chemviron, Teknopark gibi firmalara ait olan 1 kg aktif karbonun fiyatı ise yaklaşık 110-160\$ arasında değişmektedir. Bu yaklaşık olarak bizim maliyet hesaplarımızın 2 katı civarındadır.

Tablo 4.27.1’de birim Amerikan doları başına giderilebilecek organik bileşiklerin miktarları verilmiştir (mg/\$). Tablodan da anlaşıldığı üzere aktive edilen linyit kömürleri literatürde verilen diğer aktif karbonlar ile kıyaslanacak düzeydedir.

Tablo 4.27.1. Farklı arıtım teknikleri ile çeşitli kireticilerin giderimi için hesaplanmış adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g⁻¹) ve birim maliyet ile giderilecek kirletici miktarları (mg\$⁻¹)

Kullanılan arıtım tekniği	Giderilen Madde	Adsorpsiyon kapasitesi mg/g	Birim maliyet başına kapasite (mg/\$)	Kaynak
Aktif karbon	Cd, Cu, Zn	1,51; 2,23; 1,23	15;9;10	Meunier ve ark., 2006
NaOH ile modifiye çam kabuğu	Cd, Pb, Cu, Ni, Zn	50;49;55; 101	13021; 12813; 14549; 26302	Argun, 2007
Ermenek Aktif Karbon	Kloroform, BDKM, DBKM, Bromoform; 1,2,3 TKB; 1,4 DKB; Aldrin	1,88; 1,625; 1,906; 1,937; 1,98; 1,18; 0,032	28,92; 25; 29,32; 29,8; 30,46; 18,15; 0,50	Bu Çalışmada
İlgın Aktif Karbon	Kloroform, BDKM, DBKM, Bromoform; 1,2,3 TKB; 1,4 DKB; Aldrin	0,91; 0, 81; 0,962; 0,972; 0,985; 0,64; 0,0163	14,0; 12,46; 14,80; 15,15; 9,84; 0,25	Bu Çalışmada
Beyşehir Aktif Karbon	Kloroform, BDKM, DBKM, Bromoform; 1,2,3 TKB; 1,4 DKB; Aldrin	0, 945; 0, 86; 0,976; 0,985; 0,99; 0,48; 0,016	14,53; 13,23; 15,01; 15,15; 15,23; 7,38; 0,24	Bu Çalışmada

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

- ✓ Çalışma ülkemizde geniş bir potansiyele sahip olan linyit kömürleri alternatif bir alanda değerlendirilebilirliği konusuna katkıda bulunmaktadır. Bilindiği gibi oldukça toksik etkiye sahip olan uçucu organik bileşiklerin arıtımında en yaygın kullanılan teknik adsorpsiyondur. Aktif karbonda yaygın olarak kullanılan bir adsorbandır.
- ✓ Bu çalışma sayesinde Konya Bölgesi linyitleri aktifleştirilerek uçucuları adsorblama özellikleri araştırılmıştır.
- ✓ Yaygın olarak bulunan ve kolaylıkla temin edilebilen linyitin alternatif bir alanda kullanılması ve arıtım maliyetinin düşmesi hedeflenmiş ve maliyet hesapları yapılarak ticari aktif karbondan daha düşük bir maliyete sahip olduğu belirlenmiştir.
- ✓ Bilinen kanserojen etkileri nedeniyle UOB'lerin arıtımı konusunda yapılan bu çalışma halk sağlığının korunması açısından da önem taşımaktadır.
- ✓ Ülkemizde adsorpsiyon uygulaması yapan az sayıda arıtma tesisi mevcuttur. Özellikle içme suyu arıtma tesislerinde bu ileri uygulamaya geçen iki üç tesisi vardır. İçme suyu kalitesi için TSE 266 kapsamında ele alınan parametreler ne yazık ki EPA ve EU gibi gelişmiş ülkelerde izlenen parametre sayısı ve nitelikleri ile kıyaslanamayacak düzeydedir. Bu kalite parametreleri incelendiğinde yarıdan fazlası ancak ileri arıtma uygulaması ile gerçekleştirilebilir ve bu iş için de aktif karbon gerekmektedir.

Çalışma kapsamında İlk adım olarak Beyşehir, Ilgın, Ermenek yörelerinden alınan kömür numunelerinin kimyasal özellikleri tespit edilmiştir. Bu kömürlerin “Hava Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği” tarafından ısınma amaçlı kullanım için

öngörülen sınır değerleri aştığı görülmüştür. Bu da linyit kömürlerinin alternatif bir alanda kullanılarak değerlendirilmesi zorunluluğunu bir defa daha göstermiştir.

Çalışmanın ikinci adımında izlenmesi oldukça güç olan organik bileşiklerin su ortamında tespit edilebilmesi için metot çalışması gerçekleştirilmiştir. EPA tarafından önerilen metotlar modifiye edilerek Benzen ve THMs mevcut laboratuvar ortamında tespit edilebilir hale getirilmiştir.

Son olarak da organik bileşiklerin adsorpsiyonunda kullanılacak linyitin aktivasyonu için metot araştırılması gerçekleştirilmiştir. Uygun metot olarak Asyhar, Wichmann ve Bahadır tarafından Almanya’da kullanılan metot seçilmiştir. Aynı aktivasyon ekipmanı laboratuvar koşullarında oluşturulmuştur. KOH/kok ağırlık oranı 1:1 olarak uygulanan modifiye edilmiş tekniğin kullanılması ile giderim verimleri Ermenek aktif karbonunda Kloroform, BDKM, DBKM, Bromoform, 1,4 DKB, 1,2,3 TKB, Aldrin için sırasıyla %97, %97, %98, %98, %75, %98, %92 olarak belirlenmiştir. Ilgın aktif karbonu için verimler sırasıyla %92, %80,3, %84,5, %93,17, %71, %97, %92 olarak tespit edilmiştir. Beyşehir aktif karbon için ise verimler sırasıyla %85, %74, %81, %90, %63, %93, %93 olarak belirlenmiştir.

Ayrıca asidik pH değerinde adsorpsiyonun daha başarılı bir biçimde gerçekleştiği gözlenmiştir. Ancak pH=2 ve pH=9 arasında değişen adsorpsiyon çalışmalarında pH’ın etkili olduğu ancak giderim verimini ancak yaklaşık %2-10 arasında değiştirebildiği belirlenmiştir. Buda bize organiklerin adsorpsiyonunda pH’dan ziyade gözeneklilik ve BET yüzey alanının daha etkili olduğunu göstermiştir.

Çalışma kapsamında incelenen linyit kömürleri yerli kaynaklardan aktif karbon eldesi kapsamında iki aşamalı bir yöntemle aktifleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Deneylerde aktivasyon ve karbonizasyon olmak üzere iki aşama kullanılmıştır. Aktivasyon metodunda kömür, toz halindeki KOH ile aşılansın 450 °C de aktive edilmiş ardından azot gazı akışı altında 600-900 °C sıcaklıkta karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işlemten sonra %15 HCl çözeltisi ile 4 saat yıkanmıştır. KOH dozajı arttıkça organiklerin giderim verimide artmıştır. Toz halinde KOH dozajı ve HCl ile yıkama önemli ölçüde sorbent aktivitesine katkıda bulunmuştur. İlk çalışmalar en yüksek BET yüzey alanına sahip Ermenek linyiti ile gerçekleştirilmiştir. Ardından Beyşehir ve Ilgın linyitleri içinde optimum şartlarda aktifleştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon işlemi sonucunda en yüksek

BET değerleri Ermenek>Beyşehir>Ilgın için elde edilmiştir. Adsorpsiyon amacıyla kullanılacak aktif karbonun dikkat çekici özelliği yüzey alanıdır. Yüzey alanının büyüklüğü, adsorplamayı gerçekleştirecek gözenek hacminin de fazla olması anlamına gelmektedir. Bu gözeneklilik aktif karbonun etkili kullanımının gereğidir. BET yüzey alanı analizi gözenek dağılımının tespiti için kesin bilgilere ulaşılmmasını sağlar. Bu parametrelerin yanı sıra bir aktif karbon için nem miktarı, kül içeriği, pH'ı, SEM görüntüleri, IR spektrumları bütün olarak değerlendirilmelidir. Bizim sonuçlarımız incelendiğinde Ermenek linyiti için BET yüzeyi 1200 m²/g değerinin üzerine çıkmıştır. Bu da ticari aktif karbon için verilen 600-1000 m²/g değerinin üzerindedir. Bu sonuç SEM görüntüleri ve IR spektrumları ile de desteklenmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde her üç aktif karbon için de gözenek yapılarının büyük ölçüde genişlediği gözlenmiştir. IR spektrumları incelendiğinde de fonksiyonel grupların şiddetinin azalması BET gözenek yapısının artışına büyük ölçüde katkıda bulunmuştur.

Organik bileşikleri giderme verimleri incelendiğinde ise Ermenek, Ilgın, Beyşehir yöresi linyit kömürlerinden üretilen aktif karbonların adsorpsiyon özellikleri, ticari aktif karbon için bulunan adsorpsiyon özellikleri ile birbirlerine yakın sonuçlar vermiştir.

Kinetik veriler incelendiğinde organik bileşiklerin tamamı için yalancı ikinci tip kinetikten hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (q) değerleri, yalancı birinci tip kinetik verilerinden daha yakın olarak tespit edilmiştir. R² değerleri incelendiğinde de sistemin yalancı ikinci tip kinetiğe daha iyi uyum gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca sistem gözenek ve film difüzyonu açısından incelendiğinde film difüzyonunda tespit edilen y değerlerinin aktifleştirilen üç linyit türü bakımından Trihalometan ve Benzen bileşikleri için düşük olması yani orijinin oldukça yakınından geçmesi adsorpsiyon işleminde film difüzyonunun daha baskın olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon izotermi değerleri incelendiğinde ise R² değerleri bütün veriler için en iyi Freundlich izotermi ile uyum göstermiştir. D-R izotermi için R² değerleri ise >0,70'dir. Freundlich adsorpsiyon kapasiteleri k (mg/g) 293 K de D-R izotermi ile elde edilen kapasite değerleri X'_m (mg/g) ile uyumlu çıkmıştır. Sonuçlar incelendiğinde adsorpsiyonun D-R izotermi içinde uyumlu olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon izotermi değerleri en iyi Freundlich ile uyum gösterirken bunun yanında D-R izotermi ile de uyumludur sonucuna varılmıştır.

Yapılan toksisite testleriyle ekotoksikolojik değerlendirme açısından içmesuyu ve atıksu arıtımında kullanılabilecek olan ve Metot A kullanılarak aktifleştirilen linyitlerin çevresel açıdan herhangi bir risk teşkil etmediği kanıtlanmıştır.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında ısıl ve kimyasal modifikasyonu yapılmış olunan linyit kömürlerinden elde edilen aktif karbonların, içmesuyu ve atıksu arıtımında organik bileşiklerin giderilmesinde kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Aydın, M.E., Ateş, N., 2001, “Konya İçme Suyunda Trihalometanlar”, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, C16, S1, 1-6,
- Aydın, M.E., Yıldız, S., Kara, G., Tor, A., 2005, "Konya Yeraltı Suyunda Klorlu Benzenlerin Gc/Ecd İle Analizi", S.Ü. Müh-Mim. Fakültesi Dergisi C.20,S.2,2005
- Aydın, M.E., Tor, A., Kara, G., Yıldız, S., 2005, "Konya Yeraltı Suyunda Dezenfeksiyon Yan Ürünleri", S.Ü. Müh.-Mim. Fakültesi Dergisi C.20, S.4,2005
- Asyhar, H. Wichmann, M. Bahadır, H. K. Cammenga 2002, “Equilibrium Adsorption Studies Of Activated Coke Towards Phenol And 4-Nitrophenol” Fresenius Envir. Bull. 11, 270-277
- Asyhar, H. Wichmann, M. Bahadır, H. K. Cammenga 2002, “Preparation Of Active Sorbent From Petroleum Coke And Its Application For Phenol And 4-Nitrophenol Reduction From Aqueous Solution” Fresenius Envir. Bull.11, 143-149
- Aygün A., Yenisoy-Karakaş S., Duman I., 2003, “ Production Of Granular Activated Carbon From Fruit Stones And Nutshells And Evaluation Of Their Physical, Chemical And Adsorption Properties Microporous And Mesoporous Materials” 66, 189-195
- Asyhar R., Wichmann H., Bahadır M., Cammenga H. K., 2002, “Equilibrium Adsorption Studies Of Activated Coke Towards Phenol And 4-Nitrophenol” Fresenius Envir. Bull. 11, 270-277
- Asyhar R., Wichmann H., Bahadır M., Cammenga H. K., 2002, “Preparation Of Active Sorbent From Petroleum Coke And Its Application For Phenol And 4-Nitrophenol Reduction From Aqueous Solution” Fresenius Envir. Bull. 11, 143-149
- Aydın M.E., Yıldız, S., Kara, G., 2005 “Konya Yeraltı Suyunda Klorlu Benzenlerin GC/Ecd İle Analizi” S.Ü. Müh. Mim. Fakültesi Dergisi, C:20, S:2
- Adachi, A., Takagi S., Okano T., 2002 “Adsorption And Adsorption Mechanism Of Rice Bran For Chloroform From Tapwater” Chemosphere 46, 87-92
- Morawski As.W, Inagaki M., “Application Of Modified Synthetic Carbon For Adsorption Of Trihalomethanes (Thms) From Water” Desalination 114, 23-27

- Ahmedna M, Marshall We, Rao Rm. Surface Properties Of Granular Activated Carbons From Agricultural By-Products And Their Effects On Raw Sugar Decolorization. Bioresource Technology 2000;71:103-12
- Ahmedna M., Marshall We, Rao Rm. Production Of Granular Activated Carbons From Select Agricultural By-Products And Evaluation Of Their Physical, Chemical And Adsorption Properties. Bioresource Technology 2000;71:113-23
- Apha, Awwa, Wpcf, 1989 Standart Methods For The Examination Of Water And Wastewater. 17th Edition Washington Dc, Usa: American Public Health Association
- Aydın, M. E., Yıldız S., Kara G., "Determination Of Benzene Compounds In Drinking Water Distribution Network, 14th Symposium On Environmental Pollution And Its Impact On Life In The Mediterranean Region With Focus On Environmental And Health, 1, 1, 137 - , 2007
- Aydın, M. E., Yıldız S., Kara G. , Determination Of Trihalomethanes In Drinking Water Distribution Network, 14th Symposium On Environmental Pollution And Its Impact On Life In The Mediterranean Region With Focus On Environmental And Health, 1, 1, 136 - , 2007
- Aydın M E, Özcan S., Yıldız S., 2008, "Katı Atıkların Toksisitesinin Değerlendirilmesinde Farklı Yöntemlerin Uygulanması" Toksikoloji Dergisi, Ocak-Nisan, Issn 1304-3978, Cilt:6,Sayı:1-2, Sayfa:4-13
- Aydın, M.E., Yıldız S., Özcan S., Kara G., 2007 "Atıksuların Akut Toksisitesinin Belirlenmesinde Farklı Biotest Yöntemlerinin Uygulanması" VII.Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Yaşam Çevre Teknoloji, 1, 1, 693 - 700,
- Aydın M E, Özcan S., Yıldız S., Kara G., "Katı Atık Depolama Sahası Sızıntı Sularının Toksisitesinin Farklı Biotest Yöntemleri İle Belirlenmesi" Çevre Sorunları Sempozyumu S:695-704, 14-17 Mayıs Kocaeli-2008
- Aydın M.E., Yıldız S., "Organik Bileşiklerin Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu", II. Madencilik Ve Çevre Sempozyumu, 12-13 Nisan 2007, S:141-150
- Aydın, M.E., Yıldız S., "Konya'da Kalitesiz Kömür Kullanımının Hava Kirliliğine Etkisi", Ulusal Hava Kalitesi Sempozyumu 30-31 Mayıs 2008, Konya S:305-312
- Aydın M.E., Yıldız S., Özcan S., "Katı Atık ve Atıksu Numunlerinin Akut Toksisitesinin Belirlenmesinde İki Farklı Biotest Yönteminin Uygulanması", Blacksea International Environmental Symposium 25-29 August, Giresun-Turkey,S:161,2008
- Aydın M.E., Özcan S., Yıldız S., Kara G., "Kentsel Atıksuların Toksisitesinin Farklı Biotest Yöntemleri İle Belirlenmesi",Blacksea International Environmental Symposium 25-29 August, Giresun-Turkey,S:126,2008

- Bingöl, Z., Demircioğlu, N., İrdemez Ş., Yıldız Ş., 2004, “Fındık Kabuklarından Aktif Karbon Üretimi Ve Atıksulardan Fosfat Giderimi”, I. Ulusal Çevre Kongresi, 467-472
- Brown, R.H.A., J.N., Cape, J.G., Farmer, 1999, “Chlorinated Hydrocarbons İn Scots Pine Needles İn Northern Britain” Chemosphere, Vol. 38, Pp. 795-806.
- Cooney David O., 1998 “ Adsorption Design For Wastewater Treatment” Lewis Publishers, Pp. 1-190
- Chattopadhyaya G., Macdonald D., Bakhshi N., Mohammadzadeh S., Dalai A., 2006, “Preparation and characterization of chars and activated carbons from Saskatchewan lignite”, Fuel Processing Technology, 87, 997-1006
- Çallı Lütfi, 2008, “Kömür” Ulusal Hava Kalitesi Sempozyumu, 30-31 Mayıs-Konya, 291-303
- DİN 38407 “Bestimmung Von Benzol Und Einigen Derivaten Mittels Gaschromatographie (F9)”, May, 1991, Pp36
- Demirbaş, E., Kobya, M., Öncel S., Şencan S., 2002, “Removal Of Ni(II) From Aqueous Solution By Adsorption Onto Hazelnut Shell Activated Carbon : Equilibrium Studies”, Bioresource Technology, 84, 291-293
- Duran M., Demirel G., “Su Arıtımında Temel İşlemler” Tmmob Çevre Mühendisleri Odası Kasım, 1997
- Demirbaş, E., Kobya, M., Öncel S., Şencan S., 2002, “Removal Of Ni(II) From Aqueous Solution By Adsorption Onto Hazelnut Shell Activated Carbon : Equilibrium Studies”, Bioresource Technology, 84, 291-293
- DIN 38407-F9,1991 Bestimmung Von Benzol Und Einigen Derivaten Mittels Gaschromatographie, P36
- Diao Y., 1992 Walawender Wp, Fan Lt. Activated Carbons Prepared From Phosphoric Apha/Awwa/Wpcf Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater, 16th Edition Washington Dc,.
- Demirbaş E., Dizge N., Sulak M.T., Kobya M., 2009 “Adsorption Kinetics And Equilibrium Of Copper From Aqueous Solutions Using Hazelnut Shell Activated Carbon”, Chemical Engineering Journal 148, 480-487
- Dastgheib Sa, Rocksraw Da., 2001 “Pecan Shell Activated Carbon: Synthesis, Characterization And Application For The Removal Of Copper From Aqueous Solution.”, Carbon, 39;1849-55.
- Evans M.T.B., Halliop E., Macdonald J.A.F., 1999, “The Production Of Chemically-Activated Carbon”, 37, 269-274

- Ejder, M., 2004, Ham Ve Kalsine Edilmiş Dolomit Yüzeyine Sulu Çözeltilerden Fosfat Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Abd, Erzurum.
- EPA Method 504., 1993 Water Pollution Detection Halohydrocarbons Chemical Analysis Revision 2, P5
- Evans M.J.B., Halliop E., Mac Donalds J.A.F., 1998 “The Production Of Chemically-Activated Carbon” Carbon , 37, 269, 274
- EPA Method 551., 1990 “Determination Of Chlorination Disinfection Byproducts And Chlorinated Solvents In Drinking Water By Liquid-Liquid Extraction And Gas Chromatography with Ecd Detection”, P32
- Elbeyli İ., Pişkin S., 2004, “The Effect Of Oxidation On The Structure Properties And Calorific Values Of Lignites”, Journal Of Engineering And Natural Sciences, 43-49
- Fuertes, A.B., Marbon, G., Nevskaya, D.M., 2003, “Adsorption Of Volatile Organic Compounds By Mean Of Activated Carbon Fibre-Based Monoliths”, Carbon, 41, 87-96
- Golfinopoulos, S.K., M.N., Kostopoulou, T.D., Lekkas, 1998 “Volatile Halogenated Organics In The Water Supply System In Athens, Greece”, Wat., Res., Vol. 32, No. 6, Pp. 1811-1818.
- Girgis Bs, Ihsak Mk. Activated Carbon From Cotton Stalk By Impregnation With Phosphoric Acid. Material Letters 1999;39:107-14
- Garcia Fs, Alonso Am. Tacon Jmd., 2001 “Porous Texture Of Activated Carbons Prepared By Phosphoric Acid Activation Of Apple Pulp”, Carbon;39;1103-16
- Girgis Bs, Yunis Ss, Soliman Am. Characterization Of Activated Carbon From Peanut Hulls In Relation To Condition Of Preparation. Materials Letters 2002;57:164-72
- Hernandez M.A., Gonzalez A.I., Corona L., Salgado M.A., 2009 “Chlorobenzene, Chloroform and Carbon Tetra Chloride Adsorption On Undoped And Metal-Doped Sol-Gel Substrates”, Journal Of Hazardous Materials 162, 254-263
- Hiromasa Nishikiori, Junichi Shindoh, Nobukazu Takahashi, Tomohiro Takagi, Nobuaki Tanaka, Tsuneo Fujii, 2009 “Adsorption Of Benzene Derivatives On Allophane” Applied Clay Science 43, 160-163
- Hulusi Çokadar, Recep İleri, Asude Ateş, Belgin İzgi, 2003 “Nikel (II) İyonunun Sulu Ortamdan Granül Aktif Karbon (GAK) İle Giderilmesi”, Ekoloji Çevre Dergisi Cilt 12 Sayı 46 38-42

- Isidori, M., Parella, A., Piazza, C.M.L., And Strada, R., 2000. "Toxicity Screening Of Surface Waters In Southern Italy With Toxic Microbiotests. In New Microbiotests For Routine Toxicity Screening And Biomonitoring" (Persoone G., Janssen C.R. And De Coen W. Eds.), Pp. 289-293. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- Korkmaz Emine, 2008 "Eskişehir Yöresi Sepiyolitinin Zeta Potansiyelinin Tayini" Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir-Türkiye
- Küçükgül Enver Yaser, 2004 "Ticari Aktif Karbon Üretimi Ve Özelliklerinin Belirlenmesi" Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi Cilt:6 Sayı:3 41,56
- Karabulut, S., Karabakan, A., Denizli A., Yürüm Y., 2000, "Batch Removal Of Copper (II) And Zinc (II) From Aqueous Solutions With Low-Rank Turkish Coals", Separation Purification Technology, 18, 177-184
- Kostopoulou, M.N., S.K., Golfinopoulos, A.D., Nikolaou, N.K., Xilourgidis, T.D., Lekkas, 2000, "Volatile Organic Compounds In The Surface Waters Of Northern Greece", Chemosphere, Vol. 40, Pp. 527-532.
- Kirubakaran Jc, Krishnaiah K, Sheshadri Sk., 1991 "Experimental Study On The Production Of Activated Carbon From Coconut Shells In Fluidized Bed Reactor", Industrial And Engineering Chemistry Research ,30,2411-6
- Kopac T., Toprak A., 2007, "Preparation of activated carbons from Zonguldak region coals by physical and chemical activations for hydrogen sorption", International Journal of Hydrogen Energy, 32, 5005-5014
- Lavani S. B., Hubner A., Wiltowski T. S., 2000, "Chromium Adsorption By Lignin", Energy Sources, 22, 45-56
- Lafi Wk., 2001 "Production Of Activated Carbon From Acorns And Olive Seed", Biomass And Bioenergy, 20;57-62.
- Meruva, N.K., 1998 "Optimization Of Solid Phase Microextraction For Rapid Analysis Of Volatile Organic Compounds In Aqueous Samples With Fast Gas Chromatography", Master Of Science In Chemistry, Umi.
- Mcguire M.J., Meadow R.G., 1988, "Trihalomethane Survey", Journal Awwa, Vol 80, No 1, P 61.
- Miermans, C.J.H., Van Der Velde, L.E., Frintrop, P.C.M., 2000, "Analysis Of Volatile Organic Compounds, Using The Purge And Trap Injector Coupled To A Gas Chromatograph/Ion-Trap Mass Spectrometer: Review Of The Results In Dutch Surface Water Of The Rhine, Meuse, Northern Delta Area And Westercheldt, Over The Period 1992-1997", Chemosphere, Volume 40, Issues1, Pages 39-48

- Meruva, N.K., "Optimization Of Solid Phase Microextraction For Rapid Analysis Of Volatile Organic Compounds In Aqueous Samples With Fast Gas Chromatography", (1998), Master Of Science In Chemistry, Umi.
- Miermans, C.J.H., L.E., Van Der Velde, P.C.M., Frintrap, 2000 "Analysis Of Volatile Organic Compounds, Using The Purge And Trap Injector Coupled To A Gas Chromatograph/Ion-Trap Mass Spectrometer: Review Of The Results In Dutch Surface Water Of The Rhine, Meuse, Northern Delta Area And Westerheldt, Over The Period 1992-1997", Chemosphere, Vol. 40, Pp. 39-48.
- Öztürk Neşe, Kavak Duygu, 2008 "Boron Removel From Aqueous Solutions By Batch Adsorption Onto Cerium Oxide Using Full Factonal Desing" Desalination 223, 106-112
- Öztürk Neşe, Bektaş T. Ennil, 2004 "Nitrate Removal From Aqueous Solution By Adsorption Onto Vasioous Materials" Journal Of Hazardous Materials B112, 155-162
- Özdemir, Y., 2005, "Katyonik Boyar Maddelerin Sepiyolit Yüzeyinde Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetigi", Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Abd, Balıkesir.
- Öztürk B., Kara G., 2004, "Bazı Uçucu Organik Maddelerin Doğal Mataryellere Adsorpsiyonu", I. Ulusal Çevre Kongresi, 459-466
- Öztürk N., Bektaş T., 2004 "Nitrate Removal From Aqueous Solution By Adsorption Onto Various Materials", Journal Of Hazardous Materials, B 112, 155-162
- Özdemir Ç., Önal Y., Başar C., 2006 " The effects of demineralization and swelling in producing active carbon from Turkish lignites", Fuel Processing technology, 87, 979-986
- Pontius, W.F., 1990, "Water Quality And Treatment", Fourth Edition, American Water Work Association (Awwa), Mc Grow-Hill Inc., N.Y., USA.
- Pehlivan Dursun, Peker İbrahim, 1987 "Taş Kömürü, Linyit ve Ekstratlarının Kızıl Ötesi Spektrumları" Ege Üniversitesi Fen Bil. Dergisi 3,1, 507-1515
- Papaefstathiou, I., M.D., Luque De Castro, 1997, "Hyphenated Pervaporation-Solid-Phase Preconcentration-Gas Chromatography For The Determination Of Volatile Organic Compounds In Solid Samples", Journal Of Chromatography A, Vol 779, Pp. 352-359
- Sekar M., Sakthi V., Rengaraj S., 2004 "Kinetics And Equilibrium Adsorption Study Of Lead (2) Onto Activated Carbon Prepared From Coconut Shell" Journal Of Colloid And İnterface Science , 279, 307-313
- Sheikh, A., Newnan, A., Dafface H., Phull S., Cresswell N., " Characterization Of Activated Carbon Prepared From A Sigle Cultivar Of Jordonion Olive Stones

- By Chemical And Physicochemical Techniques”, Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis, 71, 151-164
- Schhipko M.L., Kuznetsov B.N., 1997 “Influence of the origin of chars, produced from lignite by different methods on features of their activation process”, Fuel, 77, 527-532
- Skodras G., Orfanoudaki Th., Kakaras E., Sakellariopoulos 2002, “ Production Of Special Activated Carbon From Lignite For Environmental Purposes” Fuel Processing Technology 75- 85
- Sponza D.T., 2002, “Application Of Toxicity Tests Into Discharges Of The Pulp-Paper Industry In Turkey”. Ecotoxicology And Environmental Safety, 54,74-86
- Şengül F., Küçükgül Y., 1997, “Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temel İşlemler-Süreçler”, 9-1, 9-8, Dokuz Eylül Üniversitesi Müh. Fak. Yayınları No: 153, İzmir
- Şahan Aysun, 2007, “Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Projesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi” Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Adana-Türkiye
- Taşdemir Y., Karaer, F., Aklan, U., Uygur, A., 1998, “Atık Su Arıtma Tesislerindeki Biyolojik Ünitelerden Oluşan Emisyonlar Ve Kontrol Mekanizmaları” Erciyeş Üniversitesi Teknoloji Araştırma Ve Uygulama Merkezi Kayseri I. Atık Su Sempozyumu Kitabı, Kayseri, 22-24
- Teker, M., İmamoğlu, M., Saltabaş, Ö., 1999, “Adsorption Of Copper And Cadmium Ions By Activated Carbon From Rice Hulls”, Turk J. Chem ., 23, 185-191
- Tekin, G. 2004, “Perlit Ve Sepiyolitinin Modifikasyonu Ve Modifiye Edilmiş Örneklerin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Thomas S.Y., Choong T.N., Wong T.G., Chuah Azni Idris, 2006 “Film-Pore-Concentration-Dependent Surface Diffusion Model For The Adsorption Of The Onto Palm Kernel Shell Activated Carbon” Journal Of Colloid And Interface Science 301, 436-440
- Toles Ca, Marshall We, Johns Mm. Phosphoric Acid Activation Of Nutshells From Metal And Organic Remediation: Process Optimization. Journal Of Chemical Technology And Biotechnology 1998;72:255-63
- Tsai Jiun-Horng, Chiang Hsiu-Mei ,Huang Guan-Yinag, Chiang Hung-Lung, 2008 “Adsorption Characteristics Of Acetone ,Chloroform And Acetonitrile On Sludge – Derived Adsorbent, Commercial Granular Activated Carbon And Activated Carbon Fibers” Journal Of Hazardous Materials 154, 1183-1191

- Toles Christopher A., Marshall Wayne A., Mictchell Johns M., Wartelle H., Mcaloon Lynda Andrew., 2000 "Acid-Activated Carbons From Almond Shells; Physical, Chemical And Adsorptive Properties And Estimated Cost Of Production" *Bioresource Technology* 71, 87-92
- Udin Md Pamez, Islam Md.Akhtarul, Shaheen Mahmud, Rukanuzzaman Md., 2008 "Adsorptive Removal Of Methylene Blue By Tea Wask" *Journal Of Hazardous Matrials* 8682 Pages:8
- Uchida M., Ito S., Kawasaki N., Nakamuo T., 1999 "Cocompetitive Adsorption Of Chloroform And Iron Ion Onto Activated Carbon Fiber" *Journal Of Colloid And Enterface Science* 220, 406-409
- U.S. EPA Ground Water & Drinking Water "Current Drinking Water Standards", 2006, Pp13
- U.S. EPA Method 551., 1990 Determination Of Chlorination Disinfection Byproducts And Chlorinated Solvents İn Drinking Water By Liquid-Liquid Extraction And Gas Chromatography With Ecd Detection, P32
- Vernersson T, Boneli Pr, Carrella Eg, Cukierman Al., Arundo Donax Cane As., 2002, "A Precursor For Activated Carbon Preparation By Phosphoric Acid Activation". *Bioresourcetechnology* ;83:95-104.
- Wang Yu, Bao-Yugao, Wen-Wen Yue, Qin-Yan Yue, 2007 "Adsorption Kinetics Of Nitrate From Aqueous Sdutions Onto Modified Wheat Residve" *Colloids And Surfaces A: Physicadem Eng.Aspects*, 308, 1-5
- Xiaoyan, Yang, Bushra Al-Duri, 2005 "Kinetic Modeling Of Liquid-Phase Adsorption Of Reactive Dyces On Activated Carbon" *Journal Of Colloid And Interface Science* 287, 25-34
- Xiao B., Sun X.F., Sun Runcang, 2001 "Chemical Structural And Thermal Characterization Of Alkali-Soluble Lignins And Hemicelluloses, And Rice Straw" *Polymer Degradation And Stability*, 74, 307-319
- Yalçın Mustafa, Arol A.İhsan, 1993 "Altın Metalurjisi İçin Yerli Kaynaklardan Aktif Karbon Üretimi" *Türkiye 13.Madencilik Kongresi* , 413-426
- Yavuz, R., Küçükbayrak, S., 2001 "Adsorption Of An Anionic Dispersant On Lignite", *Energy Conversion And Management* 42, 2129-2137
- Yetgin Senem, Şimşek Selvi, Aksu Tuğçe Gülsüm, Sofuoğlu Aysun, İnal Fikret 2007 "Adsorpsiyon Yöntemi İle Mtbe Ve Etbe'nin Sudan Uzaklaştırılması" 7.Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknolojisi, İzmir
- Yıldız Ş., Bingül Z., Demircioğlu N., İrdemez Ş., 2004, " Aktif Karbon Kullanarak Atıksulardan Fenol Giderimi", *I. Ulusal Çevre Kongresi*, 473-478

Yörükogulları E., 1997, “Dogal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları”,
Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Eskisehir

Yu M.Shishow , S.A. Zynio E.P. Matsas, G.V.Beketov, A.V.Prokhorovich ,
E.F.Venger , 1997 “Optical Parameders Of Thin Calixarene Films And
Chloroform Adsorption” Supramolecular Science 4, 491-494

Özgeçmiş

1978 yılında Konya da doğan Süheyla (Yıldız) Tongur ilk ve orta öğrenimini burada tamamladı. Lisans eğrenimi için 1997 yılında girdiğı S.Ü Müh. Mim. Fakültesi Çevre mühendisliğı bölümünden 2001 yılında bölüm üçüncüsü olarak mezun oldu. Yüksek lisans çalışmasını 2004 yılında S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre mühendisliğı bölümünde tamamladı. Aynı yıl S.Ü Müh. Mim. Fakültesi Çevre mühendisliğı bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı, halen bu üniversitede Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

Ekler

Resmi Gazete Tarihi : 17.03.2005

Resmi Gazete No : 25758

MADDE 1 — 13/1/2005 tarihli ve 25699 sayılı Resmi Gazete’de yayımlanan Isınmadan Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliğinin 20 nci maddesi başlığı ile birlikte aşağıdaki şekilde değiştirilmiştir.

"Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları ile Doğalgazın Kullanılması

Madde 20 — Hava kirliliğinin yaşandığı yerleşim yerlerindeki konutlar, işyerleri ve sanayide güneş, jeotermal, ısı pompaları ve benzeri yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları ile doğalgazın ısınma amaçlı kullanımı teşvik edilir.“

Tablo-2 Isınma Amaçlı İthal Taş ve Linyit Kömürün Özellikleri ve Sınırları

<u>Özellikler</u>	<u>Sınırlar</u>
Kükürt (kuru bazda) : max. % 0,9	
Alt Isıl Değer (orijinalde) : min. 6200 Kcal/kg (-400 tolerans)	
Uçucu Madde (Kuru bazda) : % 12-28 (+ 1 tolerans)	
Toplam Nem (orijinalde) : max. % 10	
Kül (kuru bazda) : max. %14 (+1 tolerans)	
Şişme İndeksi : max. 1	
Boyut*: 18-150 mm (18 mm altı ve 150 mm üstü için max %10 tolerans)	

*Mekanik beslemeli yakma tesisleri için kömür boyutu 10-18 mm olabilir."



Şekil-1 Ilgın Haremi mevkii açık işletmesi



Şekil-2 Beyşehir Aşağı Esence Köyü mevkiî açık işletmesi



Şekil-3 Çeneli kırıcı



Şekil-4 Soxlet aparatu



Şekil -5 Aktivasyon fırını



Şekil -6 Aktivasyon fırını



Şekil -7 Aktivasyon fırını



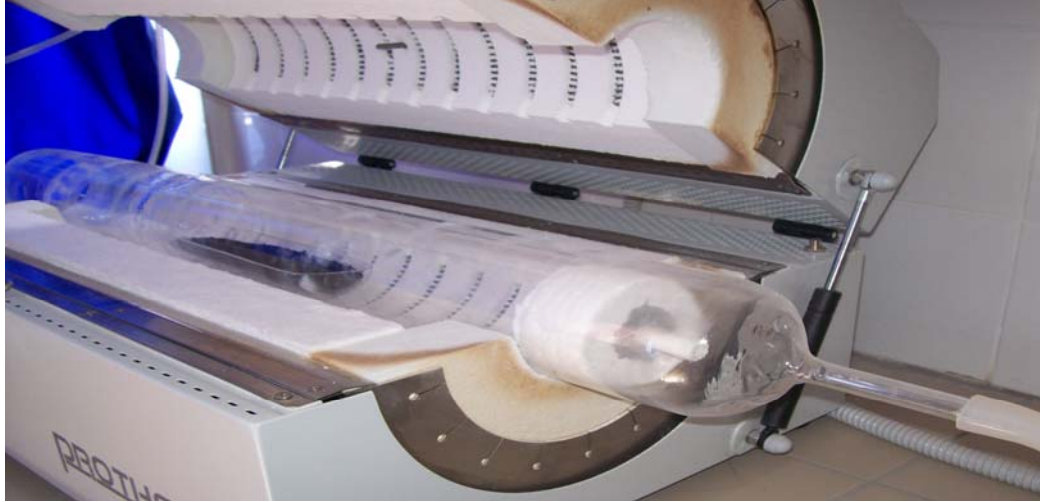
Şekil -8 Aktivasyon fırını ile su ve gaz tutucu düzenek



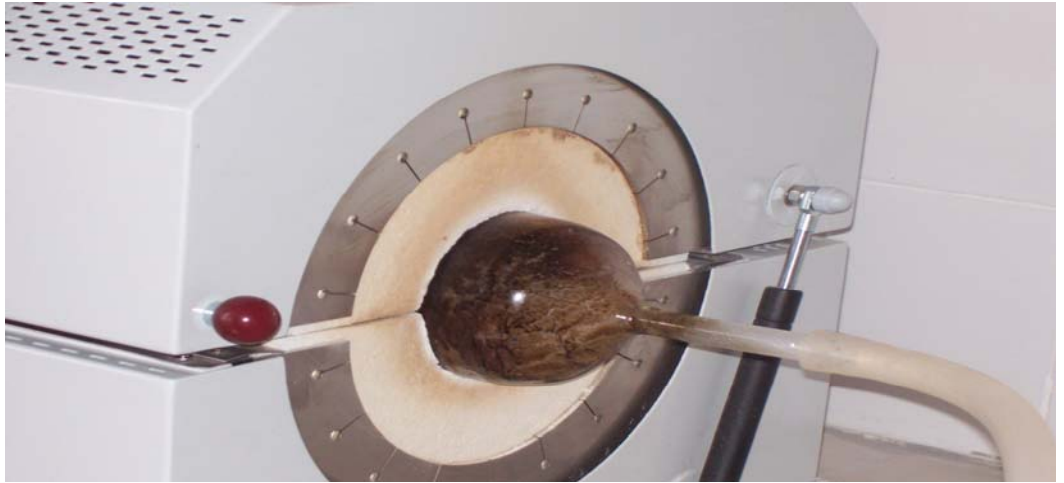
Şekil -9 Aktivasyon fırını ile su ve gaz tutucu düzenek



Şekil -10 Quartz tüp fırın düzeneği



Şekil -11 Quartz tüp fırın düzeneği



Şekil -12 Aktivasyon Esnasında Tüp Fırını Düzeneği



Şekil-13 Shimadzu Gaz Kromatografi Cihazı



Şekil-14 Shimadzu Gaz Kromatografi Cihazı



Şekil-15 Agilent Gaz Kromatografi cihazı



Şekil-16 Rotary Evaporatör



Şekil-17 Kolon Adsorpsiyon Çalışması



Şekil-18 Çalkalayıcı



Şekil-19 BET Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı