

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

83941

**ŞEKER PANCARI KÜSPESİNDEN AKTİF KARBON ELDE
EDİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE Cu(II) İYONLARININ
ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI**

Muhammet Şaban TANYILDIZI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Ahmet ÖZER

ELAZIĞ

1999

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

T.C.

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

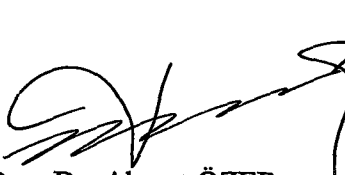
**ŞEKER PANCARI KÜSPESİNDEN AKTİF KARBON
ELDE EDİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE CU(II) İYONLARININ
ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI**

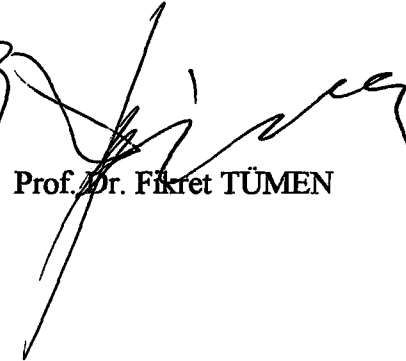
Muhammet Şaban TANYILDIZI

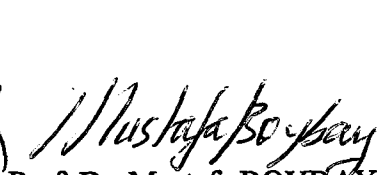
YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez , 13/01/1999 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği ile başarılı olarak değerlendirilmiştir.


Doç. Dr. Ahmet ÖZER
(Danışman)


Prof. Dr. Fikret TÜMEN


Prof. Dr. Mustafa BOYBAY

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Elde Edilmesi, Karakterizasyonu
ve Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanılması**

Muhammet Şaban TANYILDIZI

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

1999, Sayfa 77

Atık su sistemlerinden ağır metallerin adsorpsiyonla uzaklaştırılmasında en çok kullanılan adsorbentlerden biri aktif karbondur. Aktif karbon ticari olarak odun, antrasit, linyit ve bitümlü kömürler gibi karbon içeriği yüksek maddelerden üretilmekle birlikte, badem ve kayısı çekirdeklerinin kabukları, fındık ve hindistan cevizi kabukları, zeytin, şeftali ve üzüm çekirdekleri ile şeker kamışı bagası gibi bazı tarımsal yan ürünlerin de aktif karbon üretiminde kullanıldığı çalışmalar mevcuttur.

Bu çalışmada şeker endüstrisinin yan ürünü olan pancar küspesinin karbon dioksit akımında karbonize edilmesi ile aktif karbon üretimi amaçlanmıştır. Ayrıca hazırlanan aktif karbon örneklerinin bazı karakteristikleri belirlendikten sonra bu örnekler sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Karbonizasyon işlemi 50 gram pancar küspesinin sabit bir yatakta 15 ile 120 dakika arasında değişen sürelerde farklı sıcaklıklarda (350–750 °C) tutulması ile gerçekleştirildi.

Pancar küspesinden aktif karbon elde edilme verimi karbonizasyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak azalmaktadır. Aktif karbon örneklerinin kül içeriği oldukça yüksektir. Hazırlanan aktif karbon örneklerinin sulu süspansiyonlarının pH'sı 8.55 -11.0

arasında değişmektedir ve yüksek sıcaklıkta uzun süreli karbonizasyonla elde edilen örneklerin pH değeri daha baziktir. Farklı şartlarda elde edilen aktif karbon örneklerinin iyot sayıları, karbonizasyon şartlarına bağlı olarak düzenli bir değişim göstermemektedir. Pancar küspesinin 400 °C'de 120 dakika süre ile karbonizasyonundan elde edilen aktif karbon örneğinin iyot sayısı 417.2 mg-I₂/g'dır. Bu tayin edilen en yüksek iyot sayısı değeridir. Elde edilen aktif karbon örneklerinin fenol adsorpsiyonu ile tayin edilen yüzey alanları karbonizasyon süresi ve sıcaklığı ile artmaktadır. Aktif karbon örneklerinin karbon içeriği karbonizasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak azaldığı halde asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı artmaktadır.

Hazırlanan aktif karbon örnekleri ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun incelendiği deneylerde, en etkin gidermenin pancar küspesinin 750 °C'de 120 dakika süre ile karbonizasyonundan elde edilen aktif karbon örnekleri (A-120-750) ile sağlandığı belirlenmiştir. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için optimum pH 5.30 olarak belirlenmiştir. Bu pH'da 50 mg/l'lik bakır çözeltisinin 1 g/l dozunda aktif karbonla 180 dakika süre ile oda sıcaklığında temas ettirilmesi sonucunda mevcut bakırın % 72.0'si giderilmiştir. Aynı şartlarda pH'nın 7.8'e çıkarılmasıyla bakır iyonlarının tamamı giderilmiştir. Ancak pH'nın 5.30'dan daha yüksek olduğu ortamlarda Cu(II) iyonları hidroksit halinde çökeceğinden, diğer adsorpsiyon parametreleri ile ilgili deneyler pH 5.30'da gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon prosesi için dengelenme süresi 180 dakika olarak tespit edilmiştir. Aktif karbon dozunun artırılmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığı ve 3 g/l dozunda aktif karbonun (A-120-750) kullanılmasıyla 50 mg/l'lik çözeltideki bakırın % 99.6'sı giderilmiştir. Diğer taraftan 20, 40 ve 60 °C'de yapılan deneylerinin sonuçları Langmuir ve Fruendlich izotermlerine uygulanmıştır. Hesaplanan izoterm sabitlerinden, bakır adsorpsiyon veriminin sıcaklıkla arttığı belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin (q_{max}) 20, 40 ve 60 °C'deki değerleri sırasıyla 63.69, 74.63 ve 78.12 mg/g olarak tespit edilmiştir. K_f 'in değerleri q_{max} 'a göre düşük olmakla birlikte, sıcaklıkla daha belirgin bir şekilde artmaktadır. Proses için entalpi değişimi, incelenen sıcaklık aralığında 8373.2 j/mol olarak hesaplanmıştır. Prosesin serbest enerji değişimi negatiftir ve değeri sıcaklığa bağlı olarak 21.11 ile 25.14 kJ/mol arasında değişmektedir.

III

Sonuç olarak pancar ksyesinden hazırlanan aktif karbonla sulu zeltilerden Cu(II) iyonlarını etkili bir şekilde uzaklaştırmak mümkündür. İzoterm eşitliklerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek olması yukarıdaki düşünceyi teyit etmektedir. Ancak, karbonizasyon işlemlerinin yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmesi maliyet yönünden önemli bir dezavantaj olarak değerlendirilebilir.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, Bakır, Adsorpsiyon, şeker pancarı ksyesi.



SUMMARY

Master Thesis

Production of Activated Carbon From Sugar Beet Pulp, Its Characterisation and Use in Adsorption of Cu(II) Ions

Muhammet Şaban TANYILDIZI

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

1999, Page 77

Activated carbon is one of the adsorbents used widely in the removal of heavy metals from wastewater systems. Although activated carbons were commercially produced from wood, anthracite, lignite and bituminous coal, some agricultural by-products such as almond, apricot, hazelnut and coconut shells, olive and grape stones and sugar cane bagasse have also been used for this purpose.

In this study, the production of activated carbon was aimed by carbonizing sugar beet pulp, which is a by product of sugar industry, in carbon dioxide flow. In addition, after some characteristics of prepared activated carbons were determined, these samples were used in adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions. Carbonization procedure carried out in a fixed bed where 50 gram of sugar beet pulp was carbonized for the times ranging from 15 to 120 min at different temperatures (350-750 °C).

The yield of activated carbon from sugar beet pulp was decreased depending on the rise in time and temperature of carbonization process. The ash content of activated carbon samples is quite high. The pH of aqueous suspensions of prepared activated carbons changed in the range of 8.55-11.0 and the pH_s of samples obtained by long

period carbonisation at elevated temperatures are higher. Iodine number (IS) of activated carbon samples does not show a regular change depending upon carbonisation conditions. Iodine number of activated carbon obtained by carbonising sugar beet pulp at 400 °C for 120 min is 417.2 mg-I₂/g. This is the highest value of iodine number determined. Surface area of activated carbons, which is determined by phenol adsorption, increased by increasing time and temperature. Although the carbon contents of activated carbons were decreased with a rise in temperature and time of carbonization, amount of acid insoluble inorganic material was increased.

In the experiments that the adsorption of Cu(II) ions was examined, the most effective removal was provided by activated carbons (A-120-750) obtained from sugar beet pulp carbonised at 750 °C for 120 min. Optimum pH for Cu(II) ions was determined as 5.30. At this pH, by contacting Cu(II) solution of 50 mg/l with activated carbon (A-120-750) the dosage of which is 1 g/l, 72.2 % of present Cu(II) ions was removed (at room temperature for 180 min.) at the same conditions. When the pH of mixture was raised to 7.8, the removal percentage of Cu(II) ions reached to 100 %. However, since Cu(II) ions may precipitate in the form of hydroxide at the pHs higher than 5.30, the experiments related to other parameters of adsorption were carried out at pH 5.30.

The equilibrium time for the adsorption process of Cu(II) ions was determined as 180 min. Adsorption yield increased with increasing the dosage of activated carbon and when the dosage of 3 g/l was used, the removal yield of Cu(II) ions reached to 99.6 % for the Cu(II) solution of 50 mg/l. On the other hand, the results of the experiments carried out at 20, 40 and 60 °C were applied to Langmuir and Freundlich isotherms. The constants calculated from isotherm equations showed that the adsorption yield of Cu(II) ions was increased with rise in temperature of solution. Maximum adsorption capacity ($q_{\max}$) were calculated as 63.69, 74.63 and 78.12 mg/g at 20, 40 and 60 °C, respectively. Although the values of K_f are lower compared to the values of $q_{\max}$, the increase in their values with temperature is more outstanding. Enthalpy change for the process was calculated to be 8373.2 J/mol at the temperature intervals examined. The free energy

change is negative and its value changed in the range of 22.11-25.14 depending upon the temperature.

As a consequence, activated carbons obtained from sugar beet pulp may be effectively used in the adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions. That the adsorption capacities calculated from isotherm equation are high, confirms the deduction mentioned above. However, that the carbonization of sugar beet pulp have been carried out at high temperature is disadvantageous in point of cost.

Key Words: Activated carbon, Copper, Adsorption, Sugar beet pulp.



TEŞEKKÜR

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Araştırma fonu tarafından FÜNAF 238 nolu proje olarak desteklenmiştir. Bu araştırma aynı zamanda F. Ü. Kimya Mühendisliği bölümünde yürütülen ‘Endüstriyel Katı Atıkların Değerlendirilmesi’ adlı Devlet Planlama Projesi kapsamında bulunmaktadır.

Tez konumun seçiminde, deneysel çalışmalarım için gerekli cihaz ve kimyasalların sağlanmasında ve tezin yazımında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Ahmet ÖZER’e teşekkürlerim sonsuzdur.

Ayrıca sağlanan uygun çalışma koşulları nedeniyle Kimya Mühendisliği Bölümüne şükranlarımı sunarım. Deney düzeneğinin hazırlanmasında büyük emeği olan sayın hocam Prof. Dr. Fikret TÜMEN’e teşekkür ederim.

Konuyla ilgili deneyimlerinden ve sağladıkları literatürden yararlandığım Arş. Gör. Dr. H. Soner ALTUNDOĞAN’a, Arş. Gör. Mehmet ERDEM’e ve analizlerin yapılmasında emekleri geçen Uzm. Faruk GÜR’e ve laborant Atilla ARSLAN’a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmayı destekleyen FÜNAF’a ve DPT’na müteşekkirim. Deneylerin yapılmasında yardımcı olan arkadaşım Mehmet ÜNSAÇARER’e ayrıca teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	I
SUMMARY	IV
TEŞEKKÜR	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
ŞEKİLLER	X
TABLolar	XI
SEMBOLLER	XII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1. Aktif Karbon	3
2.1.1. Karbon ve aktif karbonun özellikleri	3
2.1.2. Aktif karbon adsorpsiyonu	7
2.1.3. Aktif karbon üretimi	9
2.1.4. Aktif Karbon Kullanım alanları	13
2.2. Bakır	15
2.2.1. Bakırın özellikleri	15
2.2.2. Tabiatta bulunuşu	17
2.2.3. Bakır üretim metotları	18
2.2.3.1. Pirometalurjik bakır üretimi	18
2.2.3.2. Hidrometalurjik bakır üretimi	20
2.2.4. Bakırın fizyolojisi ve toksisitesi	22
2.2.5. Bakırın çevreye geçişi	23
2.2.7. Sullardan bakırın uzaklaştırılması	24
2.3. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgi	26
2.3.1. Adsorpsiyon izotermi	28
2.4. Aktif karbon hazırlanması ile ilgili çalışmalar	30
3. MATERYAL METOT	33
3.1. Materyal	33
3.1.1. Şeker pancarı küspesinin temini ve hazırlanması	33
3.1.2. Pancar küspesinin karbonizasyonu	33

3.1.3.	Aktif karbonun bazı karakteristiklerinin belirlenmesi	34
3.1.3.1.	Kül tayini	34
3.1.3.2.	Sulu süspansiyon pH'larının tayini	35
3.1.3.3.	Karbon içeriği ve asitte çözünmeyen madde miktarı tayini	35
3.1.3.4.	İyot sayısı tayini	36
3.1.3.5.	Spesifik yüzey alanı tayini	37
3.1.3.6.	İnfraret spektrumlarının çekilmesi	38
3.1.4.	Çözeltilerin hazırlanması	39
3.2.	Metot	41
3.2.1.	Adsorpsiyon deneyleri	41
3.2.2.	Adsorpsiyon çözeltilerinin analizi	43
4.	BULGULAR ve TARTIŞMA	44
4.1.	Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu	44
4.1.1.	Karbonizasyon verimi, inorganik madde içeriği ve sulu süspansiyonlarının pH'sı	44
4.1.2.	İyot sayısı tayini	46
4.1.3.	Yüzey alanı tayini	48
4.1.4.	Karbon içeriği ve asitte çözünmeyen kül miktarı	50
4.2.	Cu(II) İyonlarının adsorpsiyonu	51
4.2.1.	Karbonizasyon sıcaklığının etkisi	51
4.2.2.	Karbonizasyon süresinin etkisi	52
4.2.3.	Başlangıç pH'sının etkisi	54
4.2.4.	Temas süresinin etkisi	55
4.2.5.	Aktif karbon dozunun etkisi	56
4.2.6.	Adsorpsiyon izotermi	57
5.	SONUÇLAR	61
6.	KAYNAKLAR	64
7.	EKLER	68

ŞEKİLLER

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Grafit ve Aktif Karbonun Yapısı	5
Şekil 2.2. Aktif Karbonun Yüzey Yapısı	6
Şekil 2.3. Aktif Karbona Bulunan Gözeneklerin Dağılımı	7
Şekil 2.4. Aktif Karbonun Gözenek Yapısı	8
Şekil 2.5. Kimyasal Aktifleştirme İle Aktif Karbon Üretiminin Akım Şeması	11
Şekil 2.6. Su Buharı ile Aktifleştirme Prosesi ile Aktif Karbon Üretiminin Akım Şeması	13
Şekil 2.7. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Prosesleri	27
Şekil 3.1. Küspenin Karbonizasyonunda Kullanılan Isıtma Sistemi	34
Şekil 4.1. Fenol Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi	49
Şekil 4.2. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Karbonizasyon Sıcaklığının etkisi	53
Şekil 4.3. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Karbonizasyon Süresinin Etkisi	54
Şekil 4.4. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi.	55
Şekil 4.5. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonunun Temas Süresinin etkisi	56
Şekil 4.6. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonunun Aktif Karbon Dozunun Etkisi	57
Şekil 4.7. Farklı Sıcaklıklarda Cu(II) İyonları Adsorpsiyonu İçin Langmuir İzotermi	59
Şekil 4.8. Farklı Sıcaklıklarda Cu(II)İyonları Adsorpsiyonu İçin Freundlich İzotermi	60

TABLOLAR

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Şekil 2.1’de Verilen Kristal Yapının Boyutları	5
Tablo 2.2. Tipik Bir Aktif Karbondaki Gözenek Boyutları	7
Tablo 2.3. Sıvı ve Gaz Faz İçin Kullanılan Aktif Karbonların Fiziksel Özellikleri	8
Tablo 2.4. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Bazı Ham Maddeler	10
Tablo 2.5. Bakırın Bazı Fiziksel Özellikleri	16
Tablo 4.1. Elde Edilen Karbon Örneklerinin Bazı Karakteristikleri	45
Tablo 4.2. İyot Sayısının Karbonizasyon Sıcaklığı ve Süresiyle Değişimi	47
Tablo 4.3. Değişik Şartlarda Elde Edilen Aktif Karbon Örneklerinin Maksimum Fenol Adsorplama Kapasiteleri, Yüzey Alanları ve İzoterm Denklemlerinin Korelasyon Katsayıları	50
Tablo 4.4. Aktif Karbon Örneklerinin Karbon İçeriği ve Asitte Çözünmeyen İnorganik Madde Miktarının Karbonizasyon Sıcaklığı ve Süresi İle Değişimi	51
Tablo 4.5. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonu İçin İzoterm Sabitleri ve Serbest Enerji Değişimi	58

SİMGELER

C_e	Denge halinde adsorplananın çözeltideki konsantrasyonu, (mg/l)
C_0	Adsorplananın çözeltideki başlangıç konsantrasyonu, (mg/l)
ΔG	Serbest enerji değişimi (Kj/mol).
ΔH	Entalpi değişimi, (Kj/mol)
K	Adsorpsiyon denge sabiti
K_f	Freundlich sabiti, (mg/g).
K_0	Standart şartlarda kimyasal denge sabiti
n	Freundlich sabiti
S	Aktif karbon yüzey alanı, (m ² /g)
P°	Standart şartlardaki basınç, (atm)
pH_b	Çözeltilerin başlangıç pH'sı
q	Herhangi bir anda adsorplananın adsorbent üzerindeki miktarı, (mg/g)
q_e	Denge halinde adsorplananın adsorbent üzerindeki miktarı, (mg/g)
q_{max}	Maksimum adsorpsiyon veya tek tabaka kapasitesi, (mg/g)
R	İdeal gaz sabiti, (j/molK)
S	Aktif karbon yüzey alanı, (m ² /g)
T	Sıcaklık, (°C)
V	Hacim, (l)
V_m	Yüzeyin tek tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart şartlardaki hacmi, (l)

1. GİRİŞ

Tarımsal ve endüstriyel işletmelerin atık suları ile evsel atıklar yanında bitki ve hayvan atıklarının tabii bozunması sonucunda çok sayıda organik ve inorganik maddenin içme ve yüzey sularına karıştığı bilinmektedir. Bazı endüstriyel işletmeler ile metalürji ve madencilik endüstrilerinin atıkları yüzey suları için inorganik potansiyel kirleticilerin başında gelmektedir. Bu tür proseslerin atıklarından çözünerek proses atık sularının doğrudan alıcı ortamlara deşarjı ile içme ve yüzey sularına geçen ağır metallerin eser miktarları bir çok organizma için besleyici olduğu halde, konsantrasyonları belirli sınırların üzerine çıktığında suda yaşayan bir çok canlının zehirlenmesine neden olmaktadır. Bu şekilde yüzey ve kaynak sularına geçen ağır metaller eko sistemin kendi döngüsü içinde zamanla elimine olmayıp kalıcı kirliliğe sebep olmaktadır.

Atık suların içerdiği ağır metalleri uzaklaştırmanın en etkili yöntemlerinden biri kimyasal çöktürmedir. Ancak çöktürme proseslerinin ekipman masrafları ve çöktürme sonucu oluşan katı atıkların stabilizasyonu gibi problemler, ağır metallerin giderilmesinde adsorpsiyon yöntemlerinin de yoğun bir şekilde araştırmasına yol açmıştır. Adsorpsiyon proseslerinde çok çeşitli maddeler denenmekle birlikte, kullanılan adsorbentlerin adsorpsiyon kabiliyetleri büyük ölçüde adsorbentin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bir adsorbentin adsorplama kabiliyetini etkileyen faktörlerin başında adsorbentin gözenek hacmi, yüzey alanı ve yüzey özellikleri gelmektedir. Aktif karbon, kullanılan adsorbentler arasında en geniş yüzey alanına sahip adsorbentlerden biridir ve bu özeliğinden dolayı atık sulardan çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılması da dahil bir çok sahada uygulama alanı bulmuştur.

Aktif karbon genel olarak karbon içeriği yüksek odun, antrasit, linyit, turba ve bitümlü kömürlerin pirolizini takiben uygulanan aktifleştirme işlemleri ile üretilir. Aktifleştirme işlemi genellikle karbonizasyon esnasında ortamdan su buharı veya karbon dioksit geçirilerek yapılabildiği gibi, aktif karbon üretiminde kullanılacak materyallerin $ZnCl_2$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH ve K_2S çözeltileri ile doyurulduktan sonra uygulanacak karbonizasyonla da gerçekleştirilebilir (Ponec vd. 1994).

Yukarıda zikredilen geleneksel başlangıç maddelerinin dışında, ekonomik değeri nispeten daha düşük olan bazı tarımsal atıklar ve yan ürünler de aktif karbon elde etmek için kullanılmaktadır. Bu tarımsal atıklar arasında badem çekirdeği kabuğu (Rivera-Ultrilla ve Ferro-Garcia, 1987; Güzel ve Tez, 1993; Merchant ve Petrich, 1992; Sayılkan ve Çetinkaya, 1993; Gergova vd., 1992), fındık kabuğu (Güzel ve Tez, 1993), kayısı çekirdeği kabuğu (Gergova vd., 1992; Sayılkan ve Çetinkaya, 1993), zeytin çekirdeği (Rivera-Ultrilla vd., 1991; Lopez-Gonzalez vd., 1980), Hindistan cevizi kabuğu (Laine vd., 1989), şeftali ve üzüm çekirdeği (Gergova vd., 1992), şeker kamışı bagası (Girgis vd., 1994) sayılabilir.

Bileşimi itibarı ile yukarıda zikredilen maddelere benzeyen ve esasen selüloz ve lignin yanında değişik organik maddeleri de içeren şeker pancarı küspesinin aktif karbon üretiminde kullanılabileceği düşüncesinden hareketle, bu çalışmada şeker pancarı küspesinin karbon dioksit akımında karbonizasyonu ile aktif karbon elde edilmesi ve toksik metallere karşı olan bakırın sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılması amaçlanmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında pancar küspesinin verimi üzerine karbonizasyon sıcaklığı ve süresinin etkisi incelenerek, elde edilen örneklerin kül içeriği, sulu süspansiyonlarının pH'sı, iyot sayısı, karbon içeriği ve asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı ile yüzey alanları gibi bazı karakteristikleri belirlenmiştir. İkinci aşamada ise hazırlanan aktif karbon örnekleri ile sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Farklı karbonizasyon şartlarında elde edilen aktif karbon örnekleri adsorpsiyon deneylerinde kullanılarak Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için en etkili karbonizasyon şartları belirlendi. Belirlenen karbonizasyon şartlarında hazırlanan aktif karbon örnekleri kullanılarak, pH, temas süresi, aktif karbon dozu, Cu(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi adsorpsiyon parametrelerinin optimizasyonu gerçekleştirildi. Sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonuçlarının izoterm eşitliklerine uygulanabilirliği araştırıldı.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Aktif Karbon

Aktif karbon ilk kez 1. Dünya savaşında gaz maskelerinde adsorplayıcı madde olarak kullanılması ile tanınmıştır. Sıvı çözeltilerde ise XIX. yüzyılın başlangıcında şeker çözeltilerinin rengini açmak amacıyla kullanılmıştır. Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan aktif karbonun ticari uygulaması ilk olarak 1794 yılında şeker rafinasyonunda odun kömürü filtrelerinin kullanılmasıyla başlamıştır (Çataltaş, 1983; Ullmanns, 1947).

İlk olarak 1822'de Bussy, kanı potasyum tuzları ile ısıtarak aktif karbon elde etmiş ve elde ettiği bu karbonun kemik kömüründen 20 - 50 kat daha iyi renk açma özeliğine sahip olduğunu göstermiştir. 1856'da Stenhovse odun talaşı ve magnezyum karbonat karışımını ısıtarak aktif karbon hazırlamıştır. 1853'de ise Lee Eurba, içerisinde buhar ve sıcak havanın geçirildiği sistemlerde aktif karbon elde etmiştir. XIX. yüzyılda birçok aktif karbon üretim prosesi için patentler alınmıştır ve bunların çoğu günümüzde endüstriyel aktif karbon üretim proseslerinin temelleridir (Kirk-Othmer, 1971; Henning ve Degel, 1990).

I. Dünya savaşından sonra toz halindeki renk açıcı aktif karbonlar önem kazanmıştır. Bir çok ülkede 1920'lerden sonra çeşitli metotlarla büyük miktarlarda aktif karbon üretilmiştir. Günümüzde ortalama yılda 350.000 ton aktif karbon üretilmektedir. Bu miktarın 150.000 tonu toz halinde, geri kalan kısmı ise granüle ve peletler halinde üretilmektedir (Henning ve Degel, 1990).

2.1.1. Karbon ve aktif karbonun özellikleri

Karbon doğada çok az bulunmasına karşılık canlılarda en çok bulunan elementlerden biridir. Doğada bulunan karbonun üç izotopu (^{11}C , ^{12}C , ^{13}C) vardır. Karbonun izotropik yapısı dışında, fiziksel özellikleri farklılık gösteren allotropik şekilleri de vardır. Bunlardan elmas ve grafit kristal yapıda, kömür, kok ve odun kömürü gibi şekilleri ise amorf yapıdadır.

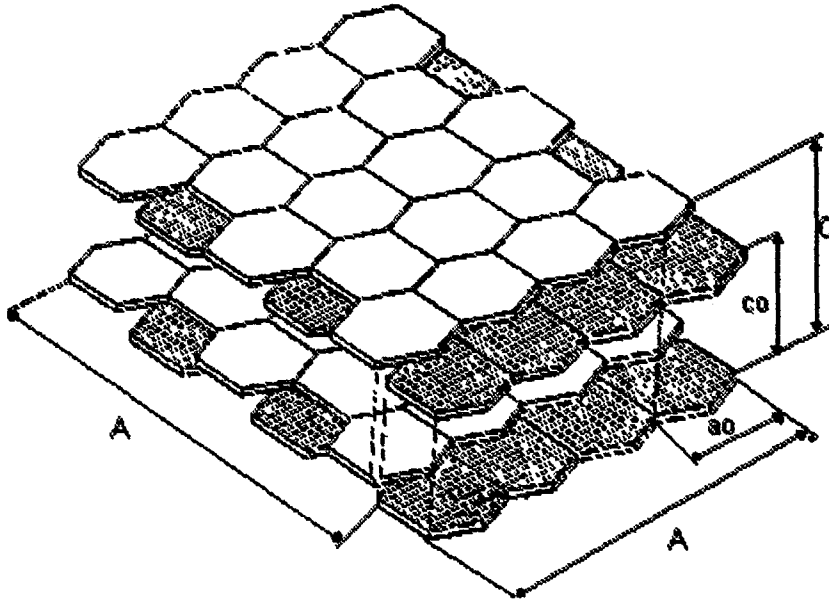
Grafitle elmas arasındaki ana fark, elmasta her karbon atomuna en yakın komşu atom sayısı dört, grafitte ise üç olmasıdır. Grafit tabaka yapısında moleküllerden meydana gelmektedir. Tabakalar arasındaki uzaklık 3.4 Å'dur. Grafiti oluşturan tabakalarda her bir karbon atomu üç ayrı karbon atomuna kovalant bağlı olup uzaklığı 1.42 Å'dur. Bu bağ uzunluğu C=C çift bağ uzunluğu olan 1.32 Å ile C-C tek bağ uzunluğu olan 1.54 Å arasında bir değerdir. Her karbon atomunun üç elektronu tabaka üzerinde bağ yapmakta kullanılırken dördüncü elektron serbestçe hareket edebilecek durumdadır. Grafit yumuşak bir maddedir, bunun nedeni, karbon atomları arasında zayıf bir bağın bulunması ve tabakaların birbiri üzerinden kolayca kayabilmesidir (Demir vd.,1997).

Aktif karbonun yapısı, grafitteki gibi tabakalar halinde olup tabakalar arası uzaklık 3.0-3.5 Å kadardır. Bu tabakalar heksagonal düzlemler şeklinde mikro kristallerden ibarettir. Ancak düzlemler grafitteki gibi düzenli olmayıp gelişigüzel yönelmiştir. Bu düzensiz yapıdan dolayı oluşan boşluklar adsorpsiyon olaylarında büyük bir öneme sahip olan gözenekleri meydana getirmektedir (Kirk-Othmer, 1971; Henning ve Degel,1990). Şekil 2.1'de aktif karbon ve grafitin kristal yapısı, Tablo 2.1'de ise bu yapıların boyutları görülmektedir.

Karbonun grafit ve elmas allotropu dışında kömür, kok, aktif karbon, kömür siyahı gibi şekilleri de vardır. Bunlar bir kristal yapıya sahip olmayıp geniş yüzeyli amorf katılardır (Demir vd., 1997).

Aktif karbon, karbon esaslı hammaddelerden üretilen 400 – 1600 m²/g yüzey alanına ve 30 cm³/100 g'dan daha fazla boşluk hacmine sahip çok gözenekli bir malzemedir. Elektron mikroskobunda tespit edilmiş aktif karbon yüzeyinin yapısı Şekil 2.2'de görülmektedir (Henning ve Degel,1990).

Aktif karbonun yapısında bulunan boşluklar, makro, mezo ve mikro gözenekler olarak üç gruba ayrılır. Konvansiyonel bir aktif karbondaki gözenek dağılımı Şekil.2.3'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi yükseklikleri birbirinden farklı üç maksimum



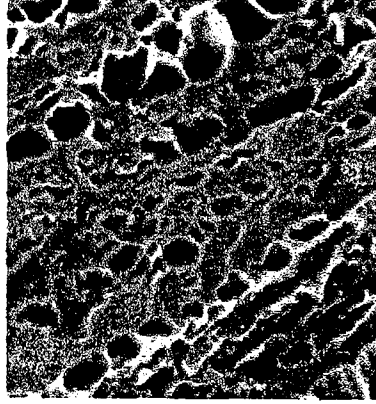
Şekil 2.1 Grafit ve aktif karbonun yapısı (Snell ve Ettre,1973)

nokta mevcuttur. Aktif karbondaki gözenek boyut dağılımı ve toplam gözenek hacmi büyük ölçüde piroliz ve aktivasyon şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Tipik bir aktif karbonda bulunan gözenek boyutları Tablo 2.2’de gösterilmektedir.

Mikro gözenekler, çapları genel olarak 18 – 20 Å ve daha küçük olan gözeneklerdir. Mikro gözenekler karbonun toplam yüzey alanının yaklaşık % 95’ini oluşturur. Mikro gözenekler adsorpsiyon işlemelerinde büyük öneme sahiptirler. Kapiler kondenzasyonun meydana geldiği gözenekler mezo gözenek gruplarını oluştururlar. Bu gözeneklerin çapları 20 – 500 Å arasında değişmekte ve toplam yüzey alanının ancak % 5’ni oluşturmaktadırlar. Çapları 500 Å’dan daha büyük olan

Tablo 2.1 Şekil 2.1’de Verilen Kristal Yapının Boyutları (Snell ve Ettre,1973)

	a_0 (Å)	c_0 (Å)	A (Å)	C (Å)
Aktif karbon	2.45	7.20-7.70	27-38	9.5-11
Grafit	2.456	6.708	>100	>1000

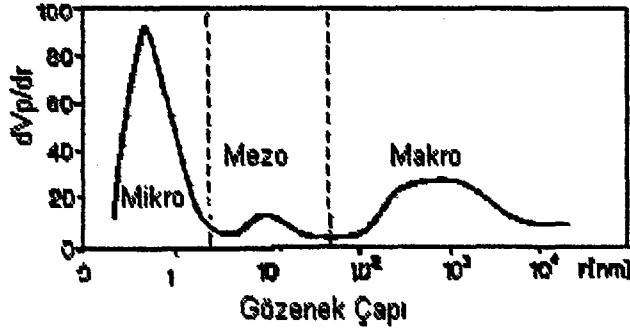


Şekil 2.2 Aktif karbonun yüzey yapısı (Henning ve Degel,1990)

gözenekler kapiler kondenzasyonla doldurulamayacak kadar büyük olup makro gözenek olarak isimlendirilmiştir. Makro gözenekler büyük boşluklara sahip olduğundan dolayı difüzyonu kolaylaştırır ve adsorplanacak maddenin, karbonun mezo ve mikro gözeneklerine ulaşmasını sağlar. Bununla beraber, granüle aktif karbonların mukavemetini azaltır. Şekil 2.4’de aktif karbonun yapısında bulunan gözenekler şematik olarak gösterilmektedir. Bazı kaynaklarda boşluk yarıçapı 4 Å’dan daha küçük gözenekler alt mikro gözenek olarak adlandırılmaktadır (Ponec vd.,1974; Henning ve Degel.,1990).

Aktif karbonlar kullanım alanlarına göre iki sınıfa ayrılırlar. Bunlar granül veya pelet halinde üretilen ve gaz faz için kullanılan aktif karbonları ile toz halinde üretilen ve sıvı faz veya renk açma amacıyla kullanılan aktif karbonlardır. Bu iki tip aktif karbon arasındaki temel fark gözenek boyut dağılımından ileri gelmektedir. Gaz fazda kullanılan aktif karbonlarda gözenek çapı genellikle 100 Å’dan daha düşüktür. Buna karşılık sıvı fazda kullanılan aktif karbonlarda gözenek çapı 5 – 10⁵ Å arasında değişebilmektedir (Snell- Ettre, 1973).

Sıvı ve gaz faz için kullanılan aktif karbonların bazı fiziksel özellikleri Tablo 2.3’de verilmiştir. Tabloda verilen değerler tipik bir aktif karbon örneğinin ortalama değerleridir. Tablodan da görüldüğü gibi sıvı faz için kullanılan aktif karbonların yoğunluğu ve CCl₄ buharını adsorplama kapasiteleri daha düşüktür. Ancak çözeltilerden fenol ve iyot giderme kapasiteleri arasında önemli bir fark görülmemektedir (Kirk-Othmer,1971).



Şekil 2.3 Aktif karbonda bulunan gözeneklerin dağılımı (Henning ve Degel, 1990)

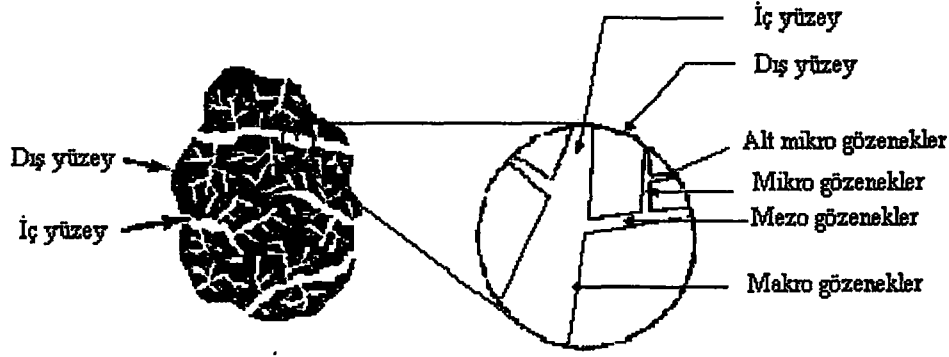
2.1.2. Aktif karbon adsorpsiyonu

Aktif karbon esasen hidrofobik yüzey özelliklerine sahip olduğundan sıvı ve gaz fazda bulunan apolar ve organik maddeleri etkili bir şekilde adsorplayabilmektedir. Aktif karbon yüzeyinde Van der Waals kuvvetlerinin etkin olması takdirinde polar maddelerin adsorplanması mümkündür. Aktif karbon yüzeyindeki polar bölgeler hetero atomlar tarafından sağlanmaktadır. Bu atomlar aktif karbonun yapısında bulunan kül ve kimyasal bağlar ile bağlı olan hidrojen ve oksijen atomlarıdır.

Aktif karbonun adsorpsiyon mekanizmasını, yapısal özellikler ile aşağıdaki şekilde açıklamak mümkündür. Adsorplanacak iki maddeden oluşan bir ortam düşünelim. Moleküller sürekli hareket halindedir ve küçük moleküllerin hareket yeteneklerinin daha fazla olması nedeniyle, büyük moleküllerden daha fazla gözeneklere girip, ince gözeneklere kadar ilerleyeceklerdir. Büyük moleküller ise boyutları kendi çapından daha büyük gözeneklere tutunabilecek ve daha iç gözeneklere ilerlemeleri mümkün olmayacaktır. Bu şekilde değişik boyutlardaki moleküllerin adsorpsiyon oranları aktif karbonun yapısına göre farklılıklar gösterecektir.

Tablo 2.2 Tipik Bir Aktif Karbondaki Gözenek Boyutları (Henning ve Degel, 1990)

	Mikro gözenekler	Mezo gözenek	Makro gözenek
Çap, (Å)	< 20	20-500	> 500
Gözenek hacmi, (cm ³ /g)	0.15-0.5	0.02-0.1	0.2-0.5
Yüzey alanı, (m ² /g)	100-1000	10-100	0.5-2



Şekil 2.4 Aktif karbonun gözenek yapısı (Henning ve Degel, 1990)

Farklı aktif karbonların, benzer olmayan adsorplama özelliklerinden dolayı, bir ortamda bulunan maddeleri adsorplama kapasitelerini tam olarak belirli kriterlerle ifade etmek mümkün değildir. Bir tür aktif karbonla incelenen kantitatif ilişkiler farklı bir tür aktif karbon kullanıldığında tatbik edilemeyebilir. Benzer yapıli molekülle için, adsorplama yüzdesi genellikle molekül boyutunun artmasıyla artmaktadır. Benzer olmayan yapıdaki molekülle için, molekülün boyut faktörüyle birlikte molekülün fiziksel özellikleri de önemlidir. Bir molekül içinde atomların uzaydaki dizilişii adsorplanabilirliğini etkileyecektir. Örneğin dallanmış zincirler, düz zincirlerden daha az adsorplanabilmektedir (Berkem ve Baykut,1980).

Tablo 2.3 Sıvı ve Gaz Faz İçin Kullanılan Aktif Karbonların Fiziksel Özellikleri (Kirk-Othmer,1971)

Özellikler	Sıvı faz aktif karbonları				Gaz faz aktif karbonları		
	Linyit esaslı ak. kar.	Odun esaslı ak. kar.	Lignin esaslı ak. kar.	Kemik kömürü	Briket aktif karbon	Pelet aktif karbon	Granüller aktif karbon
Tane büyük.,(mesh)	-100	-100	-100	8 -16	4 -10	6 -8	6-14
^a İyot aktivitesi, (%)	79	90	96	-	96	99	95
^b Fenol değeri,(mg)	31	15	14	-	18	18	-
^c CCl ₄ tutma kap (%)	11	13	12	-	31	42	41
Yığın yoğ. ,(g/l)	0.48	0.25	0.24	0.78	0.51	0.52	0.53
Kül içeriği, (%)	15	3	3	80	6	0.5	2

^a 2.7 g I ve 4.1 g KI içeren 100 ml çözeltiden 0.4 g karbon tarafından uzaklaştırılan iyot yüzdesi.

^b Bir litre suda fenol konsantrasyonunu 100 µg/l'den 10µg/l'ye düşürmek için gerekli karbon miktarı.

^c 0°C'de CCl₄ tarafından doyurulmuş kuru havadan CCl₄ 'ün adsorpsiyon yüzdesi.

Çözeltide birkaç tane adsorplanabilir madde bulunursa bunlar adsorbentin yüzeyine tutunmak için kendi aralarında yarışır. Bu maddelerin her birini tek içeren bir çözeltidekinden daha az bir bireysel adsorpsiyon meydana gelir. Bununla birlikte bazı maddelerin birlikte adsorplanmalarının total adsorpsiyon verimini artırdığı bilinmektedir.

Genel olarak aktif karbon yapısındaki gözenek çaplarının 8 Å ve daha yüksek olmasından dolayı adsorplanan moleküller bu gözeneklere rahatça girebilir. Adsorplanan moleküllerin bu gözeneklere dolması gözenek ağzlarının dar olması durumunda bile ancak belirli bir ölçüde engellenebilir. Bundan dolayı konvansiyonel tipteki aktif karbonlarda bulunan gözenekler, aynı türden adsorplanan maddeler için önemli bir seçiciliğe sahip değildir. Bu durumlarda adsorbentin yüzey yapısı ve adsorplanan maddenin özellikleri adsorpsiyon karakterinin belirlenmesinde daha önemlidir (Ponec vd., 1974).

Aktif karbon, organik tuzların çözeltisine ilave edildiğinde genellikle anyonları ve katyonları eşit derecede adsorplamaz. Örneğin, metilen mavisi ve hidroklorik asidin bulunduğu bir ortamda, aktif karbon metilen mavisini daha fazla adsorplar ve ortam pH'sı azalır.

2.1.3. Aktif karbon üretimi

Hayvansal, bitkisel veya mineral orijinli karbon içeren tüm maddeler uygun işlemlerle aktif karbona dönüştürülebilirler. Aktif karbon, ekonomik nedenler ve üretim prosesleri göz önüne alındığında genellikle bitkisel esaslı odundan, tarımsal atıklardan, mineral orijinli olarak ise linyitten, sert ve yumuşak kömürden üretilmektedir (Snell ve Ettre, 1973). Tablo 2.4'te aktif karbon üretiminde kullanılan bazı hammaddeler görülmektedir.

Yapısında karbon bulunduran maddelerden aktif karbon elde etmek için karbon içermeyen kısımların uzaklaştırılması gerekir. Piroliz esnasında karbon içeren kısmı da bir miktar yanar, böylece karbon içeriği ve porözitesi yüksek bir karbonizasyon ürünü

elde edilir. Aktif karbon üretiminde sadece karbonizasyon işlemi yeterli olmadığı için üretim bir aktifleştirme işlemi ile tamamlanır. Aktifleştirme işlemi iki metotla yapılabilir (Kirk-Othmer,1971).

- I. Kimyasal aktifleştirme
- II. Gaz veya su buharı ile aktifleştirme.

Uygulanacak metot istenilen aktif karbonun kalitesine, başlangıç maddesinin türüne ve kullanım amacına göre farklılık göstermektedir. Sıvı faz için kullanılan aktif karbonlar düşük yoğunluktaki maddelerden yapılır (odun atıkları, bitki atıkları gibi). Gaz faz için kullanılan aktif karbonlar granüle ve pelet halinde yoğun maddelerden (fındık kabuğu, maden kömürü gibi) yapılır (Kirk-Othmer,1971).

I. Kimyasal aktifleştirme

Kimyasal aktifleştirme ile aktif karbon üretiminde, ısıtıldıklarında oksitleyici gaz veren veya dehidratasyon ile organik yapıyı parçalayan kimyasal maddeler kullanılır. Kimyasal aktifleştirmede kullanılan maddeler, çinko klorür, sülfürik asit, fosforik asit, alkali metal hidroksitleri, karbonatları, süfitleri, süfatları gibi bileşikler veya bunların karışımlarıdır.

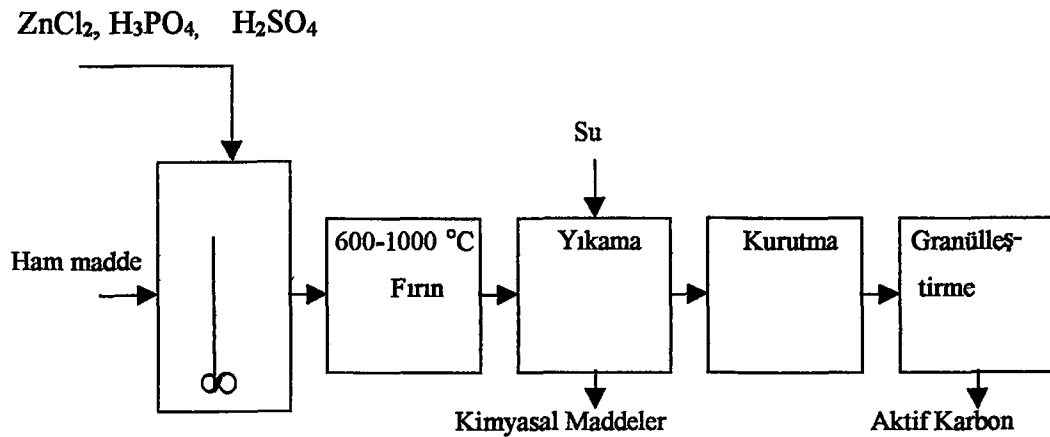
Tablo 2.4. Aktif Karbon Üretimi İçin Kullanılan Bazı Hammaddeler (Keirsse vd.,1986)

Üzüm ve pancar posası	Meyve çekirdeği	Kauçuk atıkları
Küspe	Kakao kabuğu	Şehirsel katı atıklar
Kan	Odun parçaları	Lastik atıkları
Kemik	Yapraklar	Ay çekirdeği kabuğu
Karbon hidrat	Tarımsal atıklar	Pirinç kabuğu
Kömür	Deri artıkları	Deniz yosunu
Hububat atıkları	Melas	Baca tozları
Hindistan cevizi	Fındık kabuğu	Şist yağı
Mısır koçanı	Şeftali çekirdeği	Badem kabuğu
Pamuk çekirdeği kabuğu	Petrol asidi çamuru	Grafit

Aktifleştirme işleminde kullanılan kimyasal maddeler karbonizasyon işlemlerinden önce karbonize edilecek madde ile değişik oranlarda karıştırılır. Karışım 600 – 1000 °C’de karbonize edilir. Elde edilen ürün soğutulduktan sonra aktifleştirici olarak kullanılan kimyasal maddeleri ayırmak için yıkanır ve kurutulur. Kullanım amacına göre granüle, pelet veya toz haline getirilir (Şekil 2.5).

Kimyasal olarak aktifleştirilen aktif karbonlar genellikle sıvı fazda kullanılırlar. Bununla birlikte gaz faz için kullanılan aktif karbonlar da kimyasal olarak aktifleştirilebilirler. Bunun için genellikle 100 kısım hammadde 50-100 kısım aktifleştirici maddeleri içeren çözelti ile mekanik bir karıştırıcıda belirli bir süre karıştırılır ve daha sonra suyunu uçurmak için ısıtılır. Peletleme veya briketleme amacıyla sıcak karışım ya bloklar halinde dökülür ya da delikli bir ortamdan geçirilerek şekil verilir. Elde edilen kaba parçalar 500–900 °C’de ısıtılır, soğutulur ve kimyasal maddelerin ayrılması için yıkanır. Çoğu zaman kullanılan kimyasal maddeler yıkama suyundan geri kazanılır (Snell ve Ettre,1973).

Yüksek verimli aktif karbonlar elde etmek için potasyum sülfid kullanılır. Karbon miktarı yüksek bir malzeme ile potasyum sülfid 3/1 oranında karıştırılır. 500 – 1100 °C sıcaklıkta karbonize edilir. Elde edilen aktif kömür su ile yıkanır ve havasız bir ortamda ikinci bir piroliz işlemine tabi tutulabilir. Bu tür aktif karbonlar oldukça pahalıdır ve



Şekil 2.5. Kimyasal aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin akım şeması (Hassler, 1974).

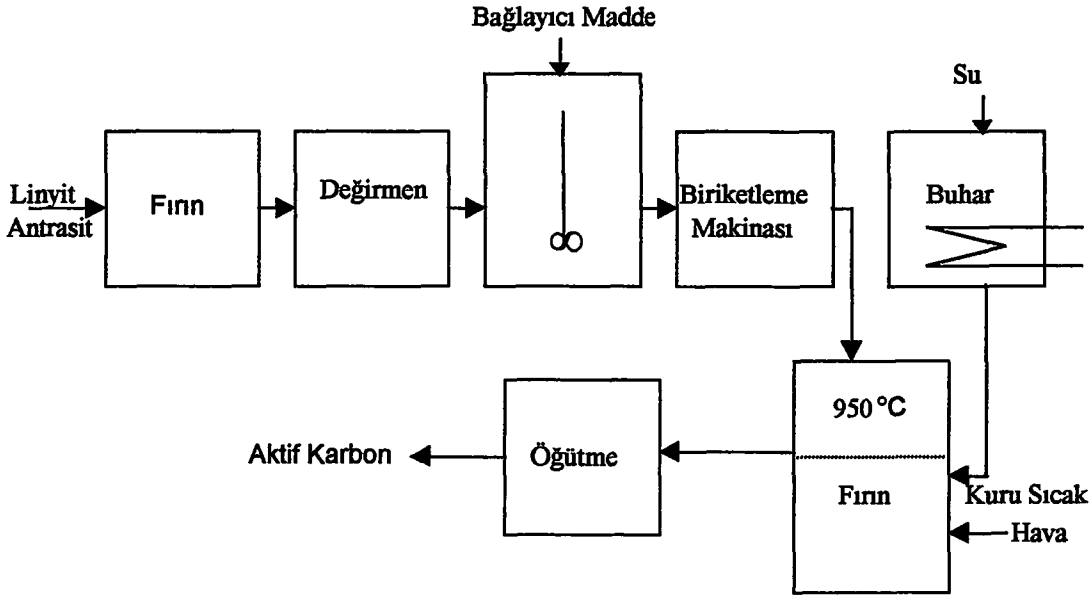
sadece özel uygulamalar için (tıbbi kömürler, gaz maskeleri vs.) az miktarda üretilir (Hassler, 1974).

II. Gaz veya su buharı ile aktifleştirme

Bu yöntemle aktifleştirilecek hammaddenin belli bir yoğunluk ve tane büyüklüğüne sahip olması gerekir. Çünkü ince taneli hammadde karbonizasyon esnasında yanma gazları ile taşınmaktadır. Karbonizasyon prosesinde kullanılan hammadde iri taneli olduğunda ise kullanılan taneciklerin homojen bir şekilde aktifleştirilmesi mümkün olmamaktadır. Aktifleştirilecek maddenin tanecik çapı kullanılan fırının cinsine, üretilcek aktif karbonun özelliklerine ve kullanım amacına göre 2-50 mm arasında tutulur. Akışkan yatakta yapılan aktifleştirme işlemlerinde ise tanecik çapı daha küçük tutulabilir.

Gaz aktivasyonu ile aktif karbon üretiminde nemi giderilmiş hammadde değirmende öğütüldükten sonra bağlayıcı maddeler ile karıştırılıp briket veya çubuk halinde, içi şamot tuğlayla örülmüş 4 – 6 m yüksekliğindeki kule fırına sürekli olarak beslenir. Sırasıyla kurutma, pişirme ve aktifleşme bölgelerinden geçtikten sonra alt kısımda ön soğutma yapılır ve havasız ortamda fırından dışarıya alınır. Piroliz esnasında kuleye kızgın su buharı ve az miktarda hava gönderilir. Karbon içeren maddenin, kısmen yanması ve CO akımında indirgenmesi sonucunda aktif karbon elde edilir (Şekil 2.6) (Henning ve Degel.,1990).

Üretilen aktif karbonun özellikleri hammaddenin yapısına, fırın sıcaklığına, fırında kalma süresine ve aktifleştirme amacı ile kullanılan gazın cinsine bağlı olarak değişir. Bazı maddeler hava ile düşük sıcaklıklarda aktifleştirme işlemine tabi tutulur. Fakat hava ile aktifleştirme işlemi esnasında oluşan reaksiyonlar ekzotermik olduğu için zor kontrol edilir. Yüksek sıcaklıkta aktivasyon işlemleri su buharı veya karbondioksit ile yapılır. Burada meydana gelen reaksiyonlar endotermik olduklarından kolayca kontrol edilebilir. Buhar ile yapılan aktifleştirme işlemlerinde sıcaklık 1000 °C'nin üzerinde, CO₂ ile yapılan aktifleştirmede işlemi 800 veya 900 °C'nin üzerinde, hava ile yapılan aktifleştirmede ise 600 °C'nin üzerinde olmamalıdır (Hassler,1974).



Şekil 2.6. Su buharı ile aktifleştirme prosesi ile aktif karbon üretiminin akım şeması (Hassler, 1974).

2.1.4. Aktif Karbonların Kullanım Alanları

Aktif karbon sahip olduğu yüzey özelliklerinden dolayı bilinen en iyi adsorbenttir. Bu özelliği nedeniyle adsorpsiyon proseslerinde sıkça kullanılır. Aktif karbonun yaygın olarak kullanıldığı alanlar kamış, pancar ve mısır şekeri çözeltilerinin temizlenmesi, içme sularından, hayvansal ve bitkisel yağlardan alkollü içkilerden safsızlıkların uzaklaştırılması gibi saflaştırma işlemleridir (Çataltaş, 1983).

Sıvı fazda kullanılan aktif karbonların kullanım amaçları başlıca iki ana gruba ayrılır.

- I. Kötü renk, koku, tat veren, kristalleşmeyi engelleyen ve köpük yapıcı olan maddelerin uzaklaştırılması amacıyla,
- II. Çözeltileri konsantre etmek veya çözeltilerden katı maddeleri adsorbe ederek kazanmak amacıyla

Endüstrideki adsorpsiyon proseslerinde adsorplanacak maddeyi ihtiva eden sıvı uygun miktarda aktif karbonla karıştırılır. Eğer çözelti viskoz ise ısıtılarak, genellikle

10 – 60 dakika arasında değişen sürelerde aktif karbon ile temas ettirilir ve daha sonra filtre edilir. Bazı uygulamalarda ise sıvı, aktif karbonla doldurulmuş bir yataktan belirli bir debide geçirilir. Aktif karbon, gaz aktivasyonu veya solvent ekstraksiyonu metotlarından biri ile yeniden kazanılır (Henning ve Degel, 1990).

Gaz ve buharlar çoğunlukla akışkan yatak sistemlerinde aktif karbon tarafından adsorbe edilirler. Gaz faz için kullanılan aktif karbon üretimi sıvı faz aktif karbon üretimine nazaran daha azdır. Bununla beraber gaz faz için üretilen aktif karbonlar kullanıldığı proseslerde rejenere edilerek tekrar kullanılmaktadır. Gaz faz için kullanılan aktif karbonlarının kullanım alanları başlıca üç guruba ayrılabilir (Kirk–Othmer,1971).

- I) Çözücülerin geri kazanım,
- II) Gaz saflaştırma ve ayırma,
- III) Katalitik uygulamalar.

2.2. Bakır

2.2.1. Bakırın özellikleri

Bakır insanlar tarafından eski çağlardan beri kullanılan en eski metallere dendir. Bakır ve alaşımları ilk olarak M.Ö. 1800'lü yıllarda görünümlerinin güzel ve sağlam olması sebebiyle kullanılmaya başlanmıştır. Bakırın bazı özellikleri Tablo 2.5'de özetlenmiştir (Kirk-Othmer,1971).

Saf bakır iletkenlik bakımından gümüşten sonra ikinci sırayı alır. Metalik bakır kuru havadan etkilenmez, fakat havada ısıtılırsa yüzeyi oksitlenmeye başlayarak Cu(I) oksit tabakasıyla kaplanır bu durum bakırın daha fazla yükseltgenmesini önler. Basınç altında oksijen gazı ile ısıtılırsa Cu(II) oksit oluşur.



Karbondioksit içeren atmosferde bakırın yüzeyi, yeşil renkli bir bazik Cu(II) karbonat tabakasıyla kaplanır ve bu tabaka bakırın daha fazla yükseltgenmesine engel olur.

Periyodik sistemin IB grubu elementi olan bakır korozyona maruz kalan yüzeylerde ince bir oksit filmi oluşturur. Bu madde kuvvetli mineral asitleri ile amonyak dışında kalan asit ve alkalilerin büyük bir kısmına karşı oldukça dayanıklıdır.

Normal şartlarda ve havasız ortamda bakır seyreltik hidroklorik asit ve asetik asitten etkilenmez. Ancak derişik nitrik asitte kolaylıkla çözünerek azot oksitlerle birlikte Cu(II) nitrati verir. Sülfürik asit sıcakta bakırı hızla çözerek Cu(II) sülfati oluşturur. Bakırın sülfürik asitte çözünmesi olayı iki kademede oluşur. İlk olarak Cu(II) oksit teşekkül eder.



daha sonra oluşan Cu(II) oksit sülfürik asitte çözünerek Cu(II) sülfatı verir.



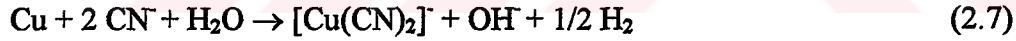
Bakır hidroklorik asidin seyreltik çözeltisinde çözünmez, fakat gaz halindeki hidrojen klorürden etkilenecek Cu(II) klorürü oluşturur.



Bakır iyonu karbonat, amonyum, siyanür, sülfat ve hidroksil iyonu içeren çözeltilerde bir kompleks oluşumu yönünde reaksiyon verir. Ayrıca bakır, etilendiamin, amonyak ve piridin gibi nötral ligantlarla kuvvetli kompleksler meydana getirir. Örneğin tetramin Cu(II) kompleksi Cu(II) çözeltilerinin amonyak ile muamelesinden elde edilir (Ün, 1968).



Bakırın siyanür ile kompleks reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Tablo 2.5. Bakırın Bazı Fiziksel Özellikleri (Kirk-Othmer, 1971)

Atom no	29
Atom ağırlığı	63,57
Oksidasyon basamağı	+1, +2
Yoğunluğu, (g/cm ³)	8,93
Erime noktası, (°C)	1083
Kaynama noktası, (°C)	2325
Isı iletkenliği (20 °C), (w/m °C)	395

2.2.2. Tabiatta bulunuşu

Bakır doğada genellikle sülfürlü ve oksitli cevherler halinde bulunur Bunların yanında çok az bir miktar metalik bakıra da rastlanmaktadır. Tabiatta bulunan başlıca bakır mineralleri şunlardır (Tulgar, 1974).

A) Sülfürlü Mineraller

- 1- Kalkosin (Cu_2S)
- 2- Kovellin (CuS)
- 3- Kalkopirit (CuFeS_2 , CuS , FeS)
- 4- Bornit (Cu_3FeS_3 , $3\text{Cu}_2\text{S}$, Fe_2S_3)
- 5- Bakırlı demir sülfürler

a) Pirit

b) Pirotin

B) Oksitli mineraller

- 1- Kuprit (Cu_2O)
- 2- Tenorit (CuO)
- 3- Malahit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)
- 4- Azurit ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)
- 5- Krizokol ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- 6- Kalkantit ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- 7- Brokantit ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)
- 8- Atakamit ($\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$)
- 9- Krantit ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$)

C) Arsenik ve Antimonlu Mineraller

- 1- Enarjit ($\text{Cu}_3\text{As}_9\text{S}_4$)
- 2- Fenatinit (Cu_9SbS_4)
- 3- Tetrahedrit (Cu_3SbS_3)
- 4- Tenantit (Cu_3AsS_3)

2.2.3. Bakır üretim metotları

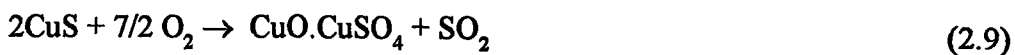
Bakır üretim metotları, hammadde olarak kullanılan cevherin özelliklerine göre farklılık gösterir. Genellikle sülfürlü cevherler pirometalurjik metotlarla, oksitli cevherler ise hidrometalurjik metotlarla işlenirler.

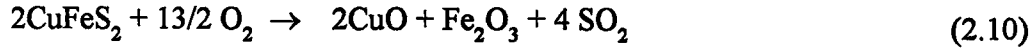
Tabiatta bulunan bakır cevherleri, gang mineralleri içerdiğinden gerek pirometalurjik gerekse hidrometalurjik yöntemlerle işlenebilmeleri için önce boyut küçültme ve zenginleştirme gibi ön işlemlere tabi tutulurlar. Her iki metot için başlangıç işlemleri birbirine benzer olmakla birlikte sonraki işlemler farklıdır (Biswas ve Davenport, 1980).

Pirometalurjik yöntemle bakır üretimi, cevherin hazırlanması, zenginleştirilmesi, izabesi ve üretilen ham bakırın saflaştırılması aşamalarından ibarettir. Düşük tenörlü cevherlerin zenginleştirilmesi iki basamakta gerçekleştirilir. Birinci basamak cevheri istenen tanecik boyutuna küçültmektir. İkinci basamakta ise istenen tane boyutuna getirilmiş cevher köpük flotasyonuna tabi tutularak yüksek tenörlü bakır konsantresinin elde edilmesidir.

2.2.3.1. Pirometalurjik bakır üretimi

Cevherin pirometalurjik işlenmesinde ilk kademe zenginleştirme ünitesinden gelen konsantredeki kükürt miktarını istenen seviyeye düşürmek için uygulanan kavurma prosesidir. Kavurmanın amacı beslenen cevherdeki kükürdün bir kısmını kükürt dioksit halinde uzaklaştırmak ve FeS'ün bir kısmını da FeO haline dönüştürerek izabe esnasında SiO₂ ile cüruf oluşumunu sağlamaktır. Ayrıca kavurma işlemi esnasında cevherin içerdiği nem de uzaklaştırılır. Kavurma işleminde oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.





Kavurma işlemini takiben izabe işlemleri yapılmaktadır. Bakır metalürjisinde en çok kullanılan izabe sistemleri reverber fırınlarıdır. Bu fırınlarda izabe için gerekli yüksek sıcaklık uygun bir yakıtın yakılmasıyla elde edilmektedir. Bunun yanında sülfürlü konsantrelerin kendi kendine izabe edilme işlemi flaş izabe fırınlarında yapılır. İzabe işlemi esnasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Reverber fırınlarında mat ($\text{FeS} + \text{Cu}_2\text{S}$ karışımı) denilen bir ürün elde edilir. Cevherde bulunan değerli metallerin hepsi matta toplanır. Mat, konverter olarak adlandırılan fırınlarda blister bakıra dönüştürülür. Konverterde uygulanan işlemin amacı matta mevcut FeS 'ün oksitlenerek silikat ile birleşmesi ve cüruf halinde sistemden uzaklaştırılmasıdır (Tulgar, 1974). Konverterde meydana gelen temel reaksiyonları şu şekilde ifade etmek mümkündür.

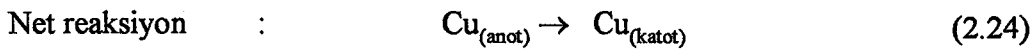
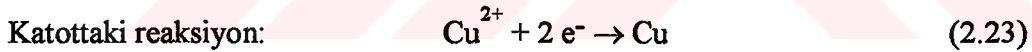
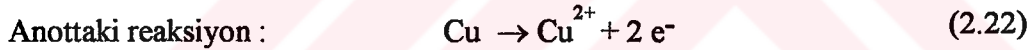




Konverterde % 35 - 45 Cu içeren mattan % 98 – 99.5 Cu içeren blister bakır elde edilir. Blister bakır, % 0.5 ile 1.5 civarında safsızlıklar içerdiğinden ticari amaçlar için kullanılmaya elverişli değildir. Bundan dolayı blister bakırın rafine edilmesi gerekir. Rafinasyon iki şekilde gerçekleştirilir.

- 1) Ateşle rafinasyon
- 2) Elektroliz yoluyla rafinasyon

Genellikle bakır her iki usulle de rafine edilebilir. Ateşle rafinasyonda reverber fırınları kullanılır. Blister bakır fırına yüklenerek eritilir. Hava üflenerek metal oksijenle doyurulur. Safsızlık oluşturan maddeler oksitlenerek yüzeye çıkar ve cüruf olarak alınırlar. Elde edilmek istenen metalik bakırın daha da saf olması isteniyorsa blister bakır anotlar haline dökülerek elektroliz işlemine tabi tutulur. Elektroliz işlemi sülfürik asit çözeltisinde bakır anotlarla saf bakırdan oluşan katoda doğru akım uygulanarak gerçekleştirilir.



Anottan çözünen bakır katotta indirgenir. Blister bakırın içerdiği safsızlıklar çözeltide kalır ve hücre tabanında anot çamuru olarak birikir. Elde edilen bakır % 99.97 – 99.99 saflıktadır (Tulgar, 1974).

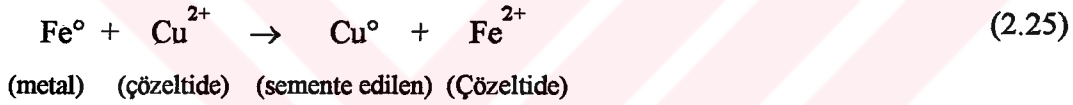
2.2.3.2. Hidrometalurjik bakır üretimi

Günümüzde bakırın büyük kısmı flotasyon işlemini takiben uygulanan izabe yöntemleri ile elde edilir. Bunun yanında üretilen bakırın % 10 - 20'si hidrometalurjik yöntemlerle elde edilmektedir. Hidrometalurjik yöntemin esası uygun bir çözücü ile cevherdeki bakırın çözündürülerek çözelti fazına geçirilmesine dayanır.

Bu yöntem en çok oksitli bakır cevherlerine uygulanmaktadır. Bunun için oksitli bakır cevherleri seyreltik sülfürik asit çözeltisiyle liç edilir. Bu şekilde cevherin içerdiği bakır çözünerek çözeltiye geçer.

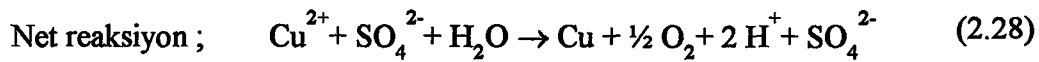
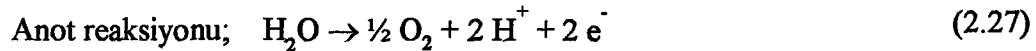
Liç metotlarıyla cevherin işlenmesi sonucu elde edilen metal içeriği yüksek çözeltiye pregnant çözelti denir. Bakırın pregnant çözeltisinden kazanılması için başlıca üç yöntem vardır. Bunlar elektrolitik ayırma, sementasyon ve solvent ekstraksiyonudur.

Sementasyon, metal iyonu içeren sulu bir çözeltiye aktif bir metalin ilavesiyle çözeltiden kazanılmak istenen metalin indirgenmesi işlemidir. Bakır liç çözeltilerinin sementasyonunda genellikle demir kullanılır. Sementasyon reaksiyonu aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.



Solvent ekstraksiyonu ise genel olarak sıvı fazda bir iyon değişimi işlemidir. Metal iyonu suda çok az çözünen bir organik sıvı ile çözeltiden ekstrakte edilerek alınır.

Liç işlemi ve liç sonrası uygulanan solvent ekstraksiyonuyla elde edilen çözelti yaklaşık $30\text{-}60 \text{ kg/m}^3$ çözülmüş bakır içerir. Elde edilen çözeltiler elektrolize tabi tutularak saf bakır elde edilir. Elektroliz reaksiyonları aşağıdaki şekilde ifade edilebilir. Elektroliz hücresi inert bir anot ile saf bakırdan ibaret bir katottan meydana gelmiştir. Katotta metalik bakır birikirken anotta oksijen açığa çıkmakta ve buna bağlı olarak meydana gelen H^+ iyonları ile H_2SO_4 'ü meydana getirmektedir (Tulgar, 1974; Biswas ve Davenport, 1980).



2.2.5. Bakırın fizyolojisi ve toksisitesi

Yetişkin bir insanın vücudundaki bakır miktarı 100-150 mg arasında değişmektedir. Bunun büyük bir kısmı karaciğer, böbrek, kalp, saç ve beyindedir. Dalak, akciğer, kalp ve kemikler orta derecede bakır içerirken hipofiz ve tiroid bezleri çok düşük konsantrasyonda bakır ihtiva ederler. Vücuttaki bakır bazı hayati rollere sahiptir. Bakır bazı enzimlerde de bulunur. Hemoglobinin sentezinde katalizör görevi yaparak, kırmızı kan hücrelerinin oluşumuna yardım eder. Yani bakırın eksikliği demirin adsorpsiyonunu düşürerek hemoglobinin sentezini azaltır (Wholl ve Goodhart, 1968; Linder, 1991).

Yetişkin insanlarda günlük bakır ihtiyacı 2.5-5.0 mg arasında değişmektedir. Çocuklar için ise günlük ihtiyaç vücudun kilogramı başına 0.05-0.01 mg'dır. Alınan bakırın yaklaşık % 1'i adsorblanır. Karaciğer ve beyindeki miktarın artmasıyla Wilson hastalığı ortaya çıkar (Sodeman ve Sodeman, 1985; Strand, 1978).

Bakırın insan vücudu için akut bir toksik madde ve kanserojen olmadığı belirtilmektedir. Fakat bazik bakır karbonatın zehirli olduğu çok eskiden beri bilinmektedir. Bu nedenle bakır kaplar kalaylanarak kullanılır. Aşırı miktarda bakır tuzlarının, özellikle bakır sülfatın ağız yoluyla alınması ölümlü sonuçlanabilir (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Ayrıca bakır kollagen oluşumunu, yaraların iyileşmesini sağlar ve sinir liflerinin etrafındaki zarın korunmasına katkıda bulunur. Bakır demirin +2 ve +3 oksidasyon basamakları arasındaki dönüşüme dolaylı olarak katkıda bulunarak kritik bir rol oynar. Bu aynı zamanda solunum ve enerji üretimiyle ilgili bir çok reaksiyon için bakırın gerekli olduğu anlamına gelmektedir (Whitney ve Hamilton, 1984). 150 yıl önceden bakırın kuşlar ve memelilerin beslenmesinde esansiyel bir element olduğu ve yumuşakçaların kan proteininde bulunduğu tespit edilmiştir (Moore ve Ramamoorthy, 1984; Förstner ve Wittmann, 1983).

Avustralya'da koyunlarda görülen bakır zehirlenmesi olayında, bakırın eksikliğinin diyetteki molibden ve sülfatla ilgili olduğu açıklanmıştır (Underwood, 1971;

Förstner ve Wittmann,1983'ten) . Bu bulgu bakır, çinko ve diğer eser elementler arasında da ilişkiler bulunduğunu göstermektedir. Başka bir deyişle, bakır eksikliği ve bakır toksisitesi sadece bakırın alımına değil aynı zamanda Zn, Fe ve Ca'un diyetteki seviyesine de bağlıdır. Bakır toksisitesi Mo, Zn ve SO_4^{2-} alınımındaki düşme ile artar (Förstner ve Wittmann,1983).

Bakır iyonu bitkilerde çok az miktarda bazı enzimlerin oluşması için gereklidir. Aşırı miktardaki bakır su bitkileri için çok toksiktir. Su bitkileri için sadece cıva bakırdan daha toksiktir. Belirli seviyedeki bakır hücre zarlarındaki geçirgenliği artırarak potasyum kaybına yol açar. Bu şekilde ortamda bulunan diğer kirleticilere olan hassasiyeti artırır. 0.1 mg/l'den daha düşük seviyelerde bile büyümeyi kötü yönde etkilemektedir. Bakır deniz alglerinde fotosentez sistemini, mavi - yeşil alglerde ise azot fiksasyonunu inhibe etmektedir. Bakır tatlı su ve deniz yumuşakçaları üzerinde de şiddetli toksik etkiye sahiptir. Suda kompleksleştirici maddelerin bulunması bakırın toksisitesini çok düşürür (Moore ve Ramamoorthy,1984).

Bakırın tatlı sudaki toksisitesi deniz suyuna göre daha fazladır. Tuzlu suyun yüksek derecede kompleksleştirme etkisi deniz balıklarına karşı bakırın toksisitesini azaltır. Bitkilerde olduğu gibi yumuşakçalarda da suyun kompleksleştirici özelliği toksisiteyi düşürür ve mortaliteyi azaltır. Örneğin ortama hümik maddeler ve EDTA ilavesi ölüm oranını % 10.8'den % 1.4'e düşürür (Moore ve Ramamoorthy,1984).

2.2.5. Bakırın çevreye geçişi

Artık sulardaki bakırın en önemli kaynağı pikling ve metal kaplama banyolarının atık sularıdır. Çeşitli alanlarda kullanılan pirinç ve bakır parçalarının yüzeylerinde meydana gelen oksit tabakaları kuvvetli asit banyolarına daldırılmak suretiyle uzaklaştırılır. Bu atıklar bakırla birlikte başka metalleri de içermektedir. Bakır tuzları bakır katalizörlerle çalışan kimyasal üretim proseslerinden de atık sulara geçmektedir (Sittig, 1973).

Özellikle liç işlemi içeren hidrometalurjik bakır üretim proseslerinin atık sularında bakır miktarı fazladır. Sementasyon havuzlarından, cevher ocaklarından ve

artıklarından sızan sular bakır içermeleri nedeniyle çevreyi kirletirler. Diğer taraftan pirometalurjik bakır üretim proseslerinde açığa çıkan cüruflar da önemli konsantrasyonlarda bakır ve diğer bazı ağır metalleri su ortamına verdiği belirtilmektedir (Tümen vd.,1992). Bakır üretim prosesleri ve diğer madencilik işletmelerinden yayılan katı partiküller ve uçucu kül, katı haldeki bakır atıklarının önemli kaynaklarından birisidir. Bunlar toprakta biriken bakırın % 75'ini oluşturmaktadır. Katı bakır atıklarının diğer kaynakları arasında gübre üretimi, evsel ve endüstriyel atıkları saymak mümkündür. Yılda yaklaşık 17000 ton bakır içeren atıkların okyanuslara deşarj edildiği tahmin edilmektedir. Atmosfere atılan bakırın yaklaşık 75000 ton olduğu ve bunun önemli bir kısmının da okyanuslarda biriktiği belirtilmektedir. Atmosfere atılan bakırın büyük bir bölümü antropojen kaynaklardan, geri kalan kısmı ise demir dışı metallerin üretim proseslerinden yayılan atıklardan ileri geldiği belirtilmektedir (Moore ve Ramamoorthy,1984).

2.2.6. Sulardan bakırın uzaklaştırılması

Bir çok ağır metal iyonları gibi çözünmüş halde bulunan bakırın uzaklaştırılması için kimyasal çöktürme ve geri kazanma prosesleri olan iyon değiştirme, adsorpsiyon, buharlaştırma ve elektrolitik ayırma gibi prosesler uygulanır. Bakır değerli bir metal olduğundan genellikle geri kazanma prosesleri kullanılır (Sittig,1973).

Bir çok ağır metal için standart arıtma alkali bir ortamda nispeten çözünmeyen metal hidroksitlerin çöktürülmesi şeklindedir. Çoğu ağır metal atıkları başlangıçta asidiktir. Metal hidroksitleri çöktürmek için pH ayarlaması genellikle ucuz bir madde olan kireç ile yapılmaktadır. Bakır hidroksitin çözünürlüğünün minimum olduğu pH aralığı 9.0-10.3'tür. pH 10'da maksimum çözünürlüğünün 0.01 mg/l olduğu belirtilmiştir. Bu değer çöktürme ile ulaşılabilecek minimum seviyedir. Reaksiyon hızlarının yavaş olması, pH dalgalanması ve diğer iyonların etkisinden dolayı teorik olarak belirtilen noktaya ulaşılmaz. Ortamdaki bakır, hidroksit halinde çöktürüldükten sonra konsantrasyonu 0.02 ile 0.07 mg/l seviyesine düşürülür (Sittig,1973).

Çöktürmenin dışında bakırı atık su sistemlerden uzaklaştırmak için uygulanan diğer bir yöntem de iyon değişimidir. İyon değiştirme sulu çözeltilerde çözülmüş halde

bulunan inorganik maddelerin uzaklaştırılması için uygulanan bir yöntemdir. Bu metot özellikle atık sularındaki metal konsantrasyonunun az olduğu durumlarda kullanılır. İyon değiştirme işleminde iyon değiştirici reçineler kullanılır. İşlem, reçine ile doldurulmuş bir kolondan atık suyun geçirilmesi ile yapılır (Lanouette,1977).

Bothon ve Bryson (1953) iyon değişimi ile seyreltik çözeltilerden bakırı uzaklaştırmak için yaptıkları bir çalışmada, reçine ile dolu bir kolondan 0.8 galon/dk.'lık bir akım hızıyla, 1.02 mg/l bakır ihtiva eden atık suyu geçirmişler ve arıtılmış akımda bakır konsantrasyonunun 0.03 mg/l'ye düştüğünü belirtmişlerdir (Sittig,1973'den).

Bakırın buharlaştırma ile kazanılması uzun yıllardan beri uygulanmaktadır. Bu proses, metal kaplama çözeltilerinin ve durulama sularının buharlaştırılarak değerlendirilmesi için kullanılır. Enerji gereksinimi fazla olması nedeniyle pahalı bir yöntemdir. Genellikle konsantrasyon seviyesini yükseltmek için bir ön işlem olarak uygulanır (Sittig,1973).

Atık çözeltilerden bakırı solvent ekstraksiyonu ile kazanmak mümkündür. Bu işlem sıvı fazda bir iyon değiştirme işlemidir. Özellikleri birbirine benzeyen elementleri birbirinden ayırabilecek en uygun yöntemdir. Suda çok az çözünen bir organik çözücü ile metal çözeltiden ekstrakte edilerek alınır.



Bakırın solvent ekstraksiyonunda kullanılan organik reaktifler; hidroksil oksim, p-hidroksi benzofenondur. İşlem sonunda fazlar ayrılır, metal içeren organik faz asitle stripping işlemine tabi tutulur. Sıyrılan bakır çözelti ortamından bilinen metotlarla geri kazanılır.

Bakırın doğrudan elektrolizle geri kazanılması, konsantre atık çözeltiler için mümkündür. Bundan dolayı bu proses buharlaştırma veya iyon değiştirme gibi bir ön işlem gerektirmektedir. Endüstride bakır filizinin asit liçi çözeltilerinden de bakır bu metotla kazanılır (Sittig,1973).

2.3. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgi

Adsorpsiyon, çözeltili ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin bir katı adsorbentin yüzeyine transferine dayanan ve genellikle faz yüzeylerinde oluşan bir ayırma işlemidir (Treybal, 1981). Bir katının veya sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişimine adsorpsiyon denir. Adsorpsiyonda yaygın olarak kullanılan poröz malzemeye adsorbent veya adsorplayıcı sınır yüzeyine tutunan maddeye adsorplanan denir.

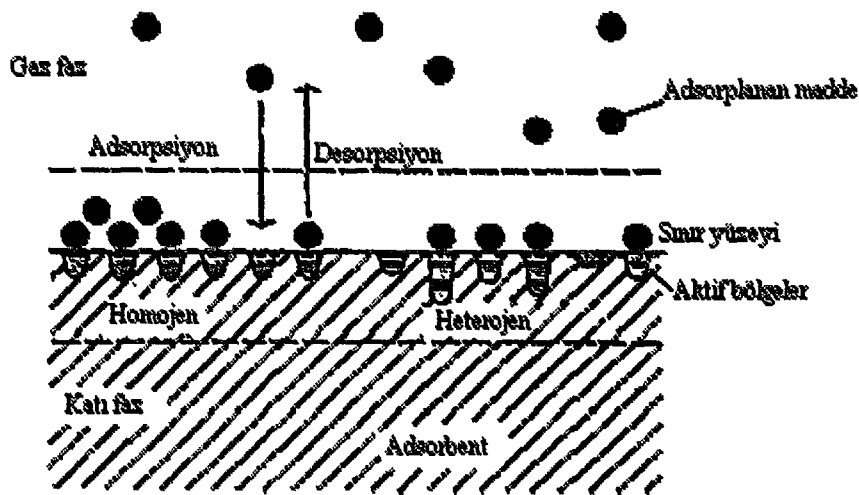
Adsorpsiyon, adsorbentin yüzey molekülleri arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Bir adsorpsiyon prosesinde etkin olan parametreler, adsorplanan madde ile adsorbent yüzey arasında konsantrasyon, basınç ve elektrostatik yüklerin farklı olmasından meydana gelen kuvvetler ile adsorbentin yüzey özellikleridir. Adsorbent yüzeyinde atom yada moleküllerin denkleşmemiş kuvvetleri tarafından, çözeltide çözünmüş maddeler adsorbent yüzeyine çekilir ve böylece yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bunun sonucu olarak çözeltide çözünmüş maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorpsiyon olayı esnasında açığa çıkan adsorpsiyon ısısı adsorbent yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerin sonucudur (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993).

Yüzey kuvvetlerinin dengelenmesinde yüzeyde bulunan aktif merkezler rol oynamaktadır. Esasen bir adsorbentin tüm yüzeyi adsorpsiyon için elverişli değildir. Yüzeydeki aktif merkezlerin sayısının artışıyla adsorpsiyon etkinliği artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi, yüzeydeki aktif merkezler ve/veya gözenekler adsorplanan madde molekülleri ile doygun hale gelene kadar devam eder. Adsorpsiyon prosesi dinamiktir ve dengeye ulaşıldığında adsorpsiyon durur. Denge halinde yüzeye adsorplanan moleküllerin hızı yüzeyden ayrılan (desorplanan) moleküllerin hızına eşittir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesinin mekanizması şematik olarak şekil 2.7’de görülmektedir (Henning ve Deggel, 1990).

Uygulamada iki tür adsorpsiyon olayı ile karşılaşılır. Bunlardan biri fiziksel adsorpsiyon diğeri kimyasal adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyon, adsorplanan madde ile adsorbent arasındaki moleküler çekim kuvvetlerinden dolayı kendiliğinden olan bir

prosestir. Bu adsorpsiyon olayında adsorplanan maddenin desorpsiyonu mümkündür. Fiziksel adsorpsiyonda atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals kuvvetleri etkindir. Fiziksel adsorpsiyon esnasında açığa çıkan ısı gazın yoğunlaşma gizli ısısından biraz fazla olup 20 kJ/mol civarındadır. Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat adsorpsiyon olayı katı yüzeyinin tümünde meydana gelir. Ancak adsorplanan madde katıyı ıslatıyorsa ve katı da çok gözenekli bir yapıya sahipse katı örgüsüne girebilir (Sarıkaya,1993).

Kimyasal adsorpsiyon prosesi ise, adsorplanan madde ile adsorbentin yüzey molekülleri veya atomları arasında kimyasal bağların ve genellikle de kovalant bağların oluşmasıyla meydana gelmektedir. Kimyasal bağın uzunluğu değişebilir ve bilinen anlamda kimyasal bileşikler oluşmayabilir. Kimyasal adsorpsiyonu meydana getiren kuvvetler fiziksel adsorpsiyonu meydana getiren kuvvetlerden daha büyüktür. Adsorpsiyon esnasında açığa çıkan ısı 200 kJ/mol civarındadır. Bir çok kimyasal adsorpsiyon prosesi adsorbentin tüm yüzeyinde değil, adsorbentin yüzeyindeki aktif bölgelerde meydana gelir. Ayrıca kimyasal adsorpsiyon prosesleri fiziksel adsorpsiyonun aksine tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyona örnek olarak karbon monoksidin tungsten; oksijenin gümüş, altın, platin ve karbon tarafından adsorplanması verilebilir. Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda kimyasal



Şekil 2.7 Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri (Henning ve Degel,1990).

adsorpsiyon gösterirler. Hidrojenin nikel üzerindeki adsorpsiyonunda durum böyledir (Berkem ve Baykut, 1980; Treybal, 1981).

Fiziksel adsorpsiyonların tümü ve bazı kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermiktir. Kimyasal adsorpsiyonlar monomoleküler tipte oluşurken, fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı oluşabilir (Berkem ve Baykut, 1980).

2.3.1. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu veya basıncı arasındaki bağıntılara adsorpsiyon izotermi denilir. Adsorpsiyon olayının incelenmesi için çeşitli izotermi geliştirilmiştir. Adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon dengesi ve termodinamiği esas alınarak farklı yöntemlerle türetmek mümkündür. Adsorpsiyon izotermi matematiksel olarak ifade eden en önemli modeller Langmuir, Freundlich ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermidir.

Langmuir İzotermi

Langmuir teorisinde adsorpsiyona neden olan kuvvetlerin kimyasal birleşmeye yol açan kuvvetlere benzediği ileri sürülmektedir. Teoriye göre bir kristal yüzeyinin bazı bölgelerinde valens kalıntıları olduğu ve adsorplanan taneciklerin bu bölgelere tutunduğu kabul edilir. Başka bir ifade ile adsorbent birim ağırlığı tarafından adsorplanan madde miktarı öyle bir limite erişir ki adsorplayıcı yüzeyi monomoleküler bir tabaka ile kaplanır. Langmuir tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon içinde geçerli olan bir denklem türetmiştir. Bu izotermi genel ifadesi

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Kq_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2.1)$$

şeklinde. Burada C_e , adsorplananın denge konsantrasyonu, mg/l; q_e , dengede adsorbent tarafından adsorplananın miktarı, mg/g; $q_{\max}$, adsorpsiyon kapasitesi, mg/g; K , adsorpsiyon denge sabiti veya bağlanma enerjisi ile ilgili bir sabittir (l/mg). K , $q_{\max}$

sabitleri C/q_e ile C_e arasında çizilen grafikten yararlanarak hesaplanır (Sarıkaya, 1993; Berkem ve Baykut, 1980).

Freundlich İzotermi

Deneysel çalışmalar belli miktardaki adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarının, basınç veya konsantrasyon artışıyla hızla arttığını ve daha sonra katı yüzeyinin dolmasıyla yavaş bir şekilde arttığını göstermektedir. Bu değişmeyi matematiksel olarak ifade için Freundlich (1880-1941), kendi adıyla anılan aşağıdaki bağıntıyı önermiştir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.2)$$

Bu eşitlikteki K_f ve n Freundlich sabitleridir. Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich denkleminde $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ arasında çizilen grafik bir doğrudur. Doğrunu eğimi ve kaymasından faydalanarak n ve K_f sabitleri hesaplanır. Freundlich izotermi hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyona uygulanabilir ancak bu uygulama çok dar bir alan için geçerlidir (Sarıkaya, 1993; Berkem ve Baykut, 1980).

Brunauer- Emmett-Teller (BET) izotermi

Bir adsorbentin karakterizasyonunda kullanılan önemli parametrelerden biri adsorbentin yüzey alanıdır. İlk defa Brunauer-Emmett-Teller çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için bir izoterm geliştirdiler. BET izotermi ile gözenekli bir katının spesifik yüzey alanını tayin etmek mümkündür. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen bu eşitlik

$$\frac{P/P^0}{V(1 - P/P^0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P^0} \quad (2.3)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte V , P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmini; P^0 , T sıcaklığında adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncını; V_m , yüzeyin tek tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın

standart şartlardaki hacmini gösterir . C ise verilen şartlarda bir sabit olup şu şekilde tayin edilir.

$$C = e^{(E_1 - E_2)/RT} \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte E_1 ,birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, E_2 , gazın yoğunlaşma ısısıdır. 2.18 eşitliğini çözümlerden adsorpsiyonda kullanmak için denge basıncı P/P^0 yerine bağıl denge konsantrasyonu C/C_0 alınmalıdır. $(P/P^0)/V(1 - P/P^0)$ değerine karşılık P/P^0 değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile V_m ve C sabiti bulunur. V_m tek tabaka kapasitesi bulunduktan sonra adsorbentin spesifik yüzey alanı hesaplanır (Sarkaya, 1993; Berkem ve Baykut,1980).

2.4. Aktif Karbon Hazırlanması ile İlgili Çalışmalar

Su sistemlerinde kirliliğe yol açan kirleticilerin giderilmesi amacıyla uygulanan yöntemlerden birisi de adsorpsiyondur. Yapılan literatür araştırmasında, adsorpsiyon proseslerinde çok değişik yapıda adsorbentlerin kullanıldığı dikkat çekmektedir. Ancak kullanılan adsorbentler arasında daha ucuz kaynaklardan, örneğin ekonomik değeri olmayan tarımsal atıklar ve yan ürünlerden, elde edilen aktif karbonlar önemli bir yer tutmaktadır. Bu konuda yapılan çalışmaları aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür.

Rivera-Ultrilla ve Ferro-Garcia (1987) badem çekirdeği kabuklarını 850 °C’de karbon dioksit akımında (75 cm³/dk) karbonize etmek suretiyle aktif karbon elde etmişlerdir. Ayrıca elde edilen bazı aktif karbon örnekleri nitrik asitle muamele edilerek, kimyasal ve yapısal özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin azot adsorpsiyonuna etkileri araştırılmıştır. Söz konusu çalışmada karbonizasyon süresinin artırılmasıyla elde edilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanlarının arttığı tespit edilmiştir. 2 saatlik karbonizasyon süresi sonunda elde edilen aktif karbon örneklerinin sıvı faz azot adsorpsiyonu ile tayin edilen yüzey alanı 642 m²/g iken, karbonizasyon süresinin 48 saat olarak uygulandığı örneklerin yüzey alanının 1820 m²/g olduğu belirtilmiştir.

Çam yongaları ve kozalaklarının 375 °C sıcaklıkta karbonizasyonu ile elde edilen karbonizasyon ürünü 675 °C’de ZnCl₂ ve NH₄Cl ile aktifleştirilerek aktif karbon

elde edilmiştir. ZnCl_2 ile yapılan aktifleştirme sonucu ile elde edilen aktif karbon örneklerinin daha geniş yüzey alanına sahip olduğu ifade edilmektedir (Ekinci, 1996).

Fındık ve badem çekirdeği kabuklarından aktif karbon elde edilmesi ile ilgili bir çalışma da Güzel ve Tez (1993) tarafından yapılmıştır. Değişik karbonizasyon ve aktifleştirme şartlarında elde edilen aktif karbon örneklerinin sıvı faz azot adsorpsiyonu ile yüzey alanları tayin edilmiştir. Yüzey alanı en yüksek olan ($869 \text{ m}^2/\text{g}$) aktif karbon örneği, badem çekirdekleri kabuklarının % 10'luk H_2SO_4 çözeltisi ile 1/1 oranında 6 saat süre ile temas ettirilmesini takiben uygulanan yıkama işleminin ardından elde edilen örneğin karbon dioksit ortamında 800°C 'de 4 saat süre ile karbonizasyonundan elde edilmiştir. Belirtilen şartlarda 1 saatlik karbonizasyon süresi sonunda fındık kabuklarından elde edilen örneğin yüzey alanı $722.3 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir.

Bir çalışmada (Ferro-Garcia vd., 1988), öğütülmüş zeytin ve şeftali çekirdeklerinin 850°C 'de 5 saat süre ile karbon dioksit akımında karbonize edilmesi ile üretilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanları gaz fazında karbon dioksit adsorpsiyonu ile tayin edilmiştir. Zeytin çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun yüzey alanının $1316 \text{ m}^2/\text{g}$, şeftali çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun yüzey alanının ise $876 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu bulunmuştur.

Merchant ve Petrich (1992)'nin, atık lastik, kükürt içeriği yüksek kömür ve badem çekirdeklerinin kabuklarından aktif karbon üretmek amacıyla yaptıkları çalışmada, üretilen aktif karbonların yüzey alanlarının $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan daha yüksek olduğu gösterilmiştir. Ancak yüzey alanlarının büyük ölçüde kullanılan başlangıç materyaline bağlı olarak değiştiği belirtilmektedir.

Gergova vd. (1992), tarafından yapılan bir çalışmada, kayısı çekirdeği kabukları, fındık ve hindistan cevizi kabukları ile üzüm çekirdeği değişik sıcaklıklarda su buharı ile piroliz edilerek aktif karbon elde edilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak, yukarıdaki maddelerden elde edilen aktif karbon örneklerin yüzey alanlarının geniş sınırlar arasında değiştiği tespit edilmiştir.

Bir çalışmada, Pensilvanya antrasit kömürünün su buharı ile piroliz edilmesi ile

üretile aktif karbonun yüzey alanı $720 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tayin edilmiştir (Gergova vd.,1993).

Diğer bir çalışmada, şeker kamışı bagası değişik konsantrasyondaki inorganik asitlerle (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 ve H_3PO_4) 24 saat süre ile doyurulduktan sonra bir elektrik fırınında farklı sıcaklık ve sürelerde karbonizasyona tabi tutularak aktif karbon elde edilmiştir (Girgis vd., 1994). Üretilen aktif karbon örnekleri sıvı faz azot adsorpsiyonuna tabi tutulmuştur. % 50'lik H_3PO_4 çözeltisi ile doyurulan bagasın 500°C 'de 1 saat süre ile karbonize edilmesi ile elde edilen aktif karbonun azot adsorplama kapasitesinin en yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca H_3PO_4 ile aktifleştirilen örneklerin yüzey alanlarının karbonizasyon süresi ile azalmakta olduğu görülmüştür. Belirtilen şartlarda 1 saat karbonizasyon süresi sonucu elde edilen aktif karbonun yüzey alanı $1105 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlendiği halde karbonizasyon süresinin 10 saat uygulanmasıyla elde edilen aktif karbonunki ise $780 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir.

Laine vd. (1989), hindistan cevizi kabuğunu H_3PO_4 çözeltisi ile aktifleştirildikten sonra 1 saat süre ile değişik sıcaklıklarda karbonize ederek aktif karbon üretmeyi amaçlamışlardır. En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon örneği 450°C 'de uygulanan karbonizasyon ile elde edilmiştir. Yüzey alanının, aktifleştirmede kullanılan fosforik asit konsantrasyonunun artırılmasıyla arttığı tespit edilmiştir.

Aktif karbon elde edilmesinde hızar talaşının kullanılması Keirse vd. (1986) tarafından incelenmiştir. Karbonizasyon işlemi bir akışkan yataktan $800-900^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 150 dakika süre ile hava ve su buharı akımında geçirilerek gerçekleştirilmiştir. Söz konusu çalışmada, elde edilen aktif karbon örneklerine bazı standart test metotları uygulanarak belirli karakteristikleri belirlenmiş ve bulgular ticari olarak üretilen aktif karbonların özellikleri ile karşılaştırılmıştır.

3. MATERYAL VE METOT

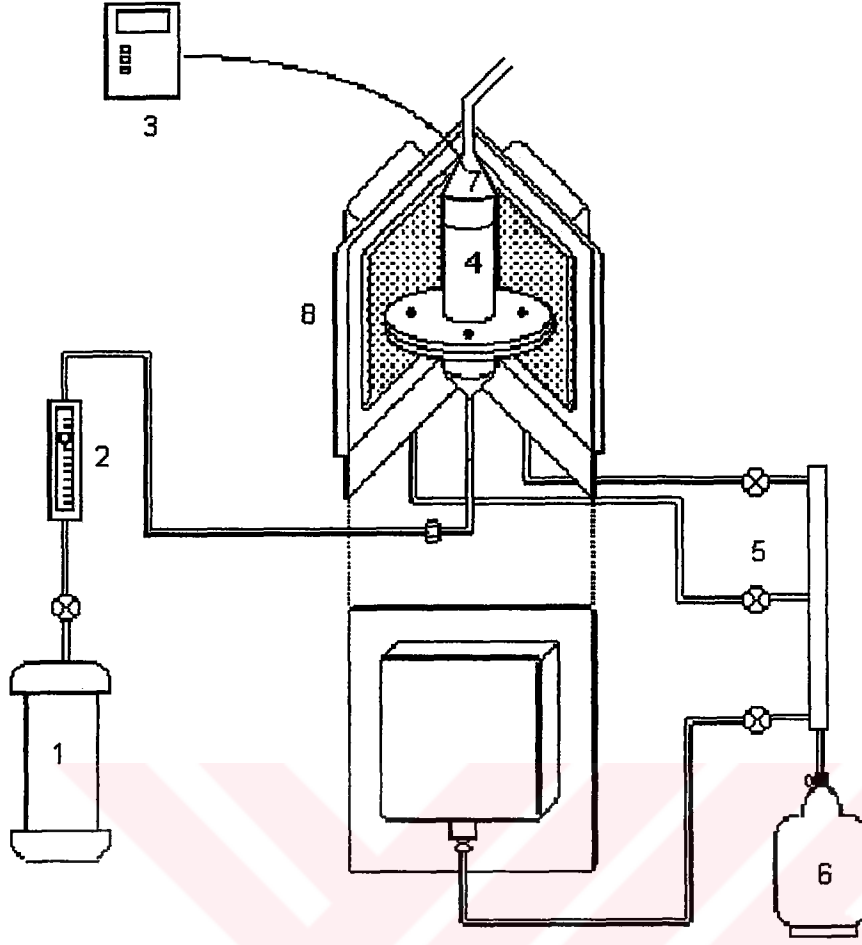
3.1. Materyal

3.1.1 Şeker pancarı küspesinin temini ve hazırlanması

Şeker pancarı küspesi Elazığ Şeker Fabrikası'ndan temin edildi. Preselerin çıkışından alınan yaklaşık 30–35 kg ağırlığındaki yaş küspe, kapalı bir odada bir polietilen branda üzerine serilerek kurumaya bırakıldı. Kurutulan pancar küspesi, polietilen torbalarda muhafaza edildi ve karbonizasyon deneylerinde kullanıldı.

3.1.2. Pancar küspesinin karbonizasyonu

Pancar küspesinin karbonizasyonu, içerisinden sürekli olarak CO₂ gazının geçirildiği, iç çapı 4.95 cm, yüksekliği 14.55 cm olan paslanmaz çelikten yapılmış bir yatakta gerçekleştirildi (Şekil 3.1). Yatağın ısıtılması, aralarına yatağın dikey olarak yerleştirildiği üçlü bir radyan sisteminde LPG yakılarak sağlandı. Yatağın sıcaklığı yatağa daldırılan bir termocift vasıtasıyla tespit edildi. Sıcaklığın sabit değerde tutulması, LPG debisini artırıp azaltmakta kullanılan vanaların kontrolü ile sağlandı. Küspenin karbonizasyonu, 50 g öğütülmüş küspe örneği yatağa doldurularak karbon dioksit akımında (1.5 l/dk) LPG ile öngörülen sıcaklığa ısıtıldıktan sonra sabit sıcaklıkta belirli bir süre tutularak gerçekleştirildi. Karbonizasyon işlemi 350 ile 750 °C sıcaklıkları arasında ve 15 ile 120 dakika arasında değişen sürelerde yapıldı. Öngörülen karbonizasyon süresinin sonunda yatak soğumaya bırakıldı. Soğuma işleminin ilk anlarında yatağın yüksek sıcaklığından dolayı küspenin yanmasını önlemek için, soğuma işlemi CO₂ akımında gerçekleştirildi. Yatak yeteri kadar soğuduktan sonra boşaltıldı ve elde edilen aktif karbon öğütülerek 200 mesh'lik elekten elendi. Elek altı adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere kapaklı plastik kaplarda muhafaza edildi. Karbonizasyon işlemine tabi tutulan küspenin ağırlığı ile karbonizasyon sonucunda elde edilen madde miktarı esas alınarak küspenin karbonizasyon verimi (% olarak) veya aktif karbon elde edilme verimi hesaplandı. Değişik şartlarda elde edilen aktif karbon örneklerini birbirinden ayırt etmek için örnekler kodlandı. Aktif karbon örnekleri



Şekil 3.1. Küsphen karbonizasyonunda kullanılan ısıtma sistemi

1-CO₂ tüpü , 2- CO₂ akış ölçeri, 3- Termoçift, 4- Sabit yatak, 5- Yakıt besleme sistemi, 6- LPG tüpü, 7-Radyanlı yatak ısıtma sistemi.

A-karbonizasyon süresi (dakika)–karbonizasyon sıcaklığı (°C) sırasına göre örneğin, A-120–750 şeklinde kodlanarak karbonizasyon süresi ve sıcaklığına göre adlandırıldı.

3.1.3. Aktif karbonun bazı karakteristiklerinin belirlenmesi

3.1.3.1. Kül tayini

Elde edilen aktif karbon örneklerinin kül içeriği tayin etmeden önce, belirli miktardaki aktif karbon örneği 105 °C’de sabit tartıma getirilerek nem içeriği hesaplandı. Nem içeriği belirlenmiş aktif karbon örneğinin yaklaşık 2 gramı 900 °C’de sabit tartıma getirilmiş porselen krozeeye alınarak, bir kül fırınında 600 °C’de sabit

tartıma gelinceye kadar yakıldı ve örneğin kül içeriği kuru temel üzerinden aşağıdaki eşitlikten hesaplandı (Phatak,1988).

$$\%Kül = m_1 \left(\frac{100}{m_o} \right) \left[\frac{100}{(100 - N)} \right] \quad (3.1)$$

Burada

m_1 : Külün ağırlığı, (g)

m_o : Aktif karbon örneğinin başlangıçtaki ağırlığı, (g)

N : % nemdir.

3.1.3.2. Sulu süspansiyonların pH'sı

Aktif karbon örneklerinin sulu süspansiyonlarının pH'sını tayin etmek için, 1 g aktif karbon örneği karbon dioksidi giderilmiş 200 ml destile suya ilave edilerek 25 °C sabit sıcaklıkta 48 saat süre ile 500 dev/dk. hızla çalkalandı. Çalkalama süresi sonunda karışımın pH'sı ölçüldü (Snell ve Ettre, 1973).

3.1.3.3. Karbon içeriği ve asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı tayini

Belirli ağırlıktaki (2 g) aktif karbon örneği üzerine 50 ml destile su ve 10 ml derişik HCl ilave edildikten sonra manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak geri soğutucu altında 15 dakika süre ile kaynatıldı. Bu sürenin sonunda karışım filtre kağıdı kullanarak süzüldü. Filtre kağıdının üzerindeki aktif karbon destile su ile yıkandı. Klor iyonlarının tamamen uzaklaştığından emin olmak için süzüntünün 0.1 N AgNO₃ çözeltisi ile çökelti vermeyinceye kadar yıkama işlemine devam edildi. Süzülen aktif karbon 105 °C sıcaklıkta bir etüvde kurutularak ağırlığı belirlendi. Daha sonra 105 °C'de kurutulmuş örnek 900 °C'de sabit tartıma getirilmiş porselen kapsül içerisinde 600°C'de yakıldı ve kül miktarı tayin edildi (Snell ve Ettre, 1973). Örneğin karbon içeriği ve asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı sırasıyla 3.2 ve 3.3 eşitlikleri yardımıyla hesaplandı.

$$\% \text{ Karbon} = \left[\frac{m_1 - m_2}{m_o} \right] \times 100 \quad (3.2)$$

$$\% \text{ Asitte çözünmeyen inorganik madde} = \left[\frac{m_2}{m_1} \right] \times 100 \quad (3.3)$$

Bu eşitliklerde:

m_0 : Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

m_1 : Örneğin 105 °C’de kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

m_2 : 600 °C’de yakma sonucu geride kalan miktar, (g)

3.1.3.4. İyot sayısı tayini

Elde edilen aktif karbon örneklerinin iyot sayısı (IS), 1 litre saf su içerisinde 2.7 g I_2 çözündürülerek hazırlanan stok iyot çözeltisinin 100 ml’inde 0.5 g aktif karbon tarafından adsorplanan iyot miktarının belirlenmesiyle tayin edildi (Snell ve Ettre, 1973). Hazırlanan 1 litre stok iyot çözeltisi ile ancak 10 adet deney yapılabildiğinden deneyler süresince iyot çözeltisi sürekli olarak hazırlandı. Hazırlanan her bir stok iyot çözeltisinin ayarlanması, ayarlı tiyosülfat çözeltisi ile yapıldı. Kullanılan stok iyot çözeltielerin başlangıç konsantrasyonları 0,02024 -0,02107 N arasında olduğu belirlendi. İyot sayısı tayin edilirken, adsorpsiyonda kullanılan stok iyot çözeltisinin konsantrasyonu dikkate alındı.

İyot giderme deneylerinde 0.5 g aktif karbon örneği 250 ml’lik bir erlen içerisinde 10 ml % 5’lik HCl çözeltisi ile ıslatıldıktan sonra üzerine 100 ml stok iyot çözeltisi ilave edildi ve 500 dev/dk. hızla 60 dakika süreyle çalkalandı. Çalkalama işlemini takiben karışım süzüldü ve süzüntüdeki iyot miktarını tayin etmek için 50 ml numune 0.1033 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edildi . İndikatör olarak nişasta çözeltisi kullanıldı. Dönüm noktasına kadar harcanan tiyosülfat çözeltisinin hacmi belirlendi ve iyot ile tiyosülfat arasında meydana gelen aşağıdaki reaksiyon denklemi dikkate alınarak çözeltideki iyot miktarı belirlendi.



0.5 gram aktif karbon tarafından adsorplanan iyot miktarı, iyodun başlangıç ve son konsantrasyonu arasındaki farktan hesaplandı. Elde edilen bu değer 0.5’e bölünmek

suretiyle birim gram aktif karbon tarafından adsorplanan iyot miktarı (IS) aşağıdaki gibi hesaplandı.

$$N_{iyot(stok)} = N_{tiyosulfat} \times V_{tiyosulfat} / V_{iyot}$$

$$N_{iyot(süzüntü)} = N_{tiyosulfat} \times V_{tiyosulfat} / V_{iyot}$$

$$N_{iyot(giderilen)} = (N_{iyot(stok)} / SF) - N_{iyot(süzüntü)}$$

$$m_{iyot(giderilen)} = [N_{iyot(giderilen)} \times (MA_{iyot} / TD_{iyot}) \times V] / 1000$$

$$IS = m_{iyot(giderilen)} \times 1000 / 0.5$$

Eşitlikte verilen simgeler sırasıyla aşağıdaki gibidir.

$N_{iyot(stok)}$: Ayarlanan stok iyot çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu, N

$N_{tiyosulfat}$: Titrasyonda kullanılan ayarlı tiyosülfat çözeltisinin konsantrasyonu, N

$V_{tiyosulfat}$: Harcanan ayarlı tiyosülfat çözeltisinin hacmi, ml

V_{iyot} : Titrasyonda kullanılan iyot çözeltisinin hacmi, 50 ml

$N_{iyot(süzüntü)}$: Süzüntüdeki iyot konsantrasyonu, N

$N_{iyot(giderilen)}$: Stok iyot çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu ile süzüntü iyot konsantrasyonu arasındaki fark, N

$m_{iyot(giderilen)}$: 0.5 g aktif karbon tarafından giderilen iyodun miktarı, g

MA_{iyot} : İyodun molekül ağırlığı, 253.8 g/gmol

TD_{iyot} : I_2 'ün tesir değeri, 2

V: 0.5 g aktif karbonla temas ettirilen çözelti hacmi, 110 ml

SF : Aktif karbonu ıslatmak amacıyla kullanılan 10 ml seyreltik HCl'den dolayı seyreltme faktörü, 1.1

3.1.3.5. Spesifik yüzey alanı tayini

Aktif karbon örneklerinin spesifik yüzey alanı sıvı fazda gerçekleştirilen fenol adsorpsiyonu ile tayin edildi. Bu amaçla, içerisinde 0.1 g aktif karbon bulunan 150 ml'lik erlenlere farklı konsantrasyondaki fenol çözeltilerinden (10-50 mg/l) 50 ml ilave edilerek sabit sıcaklıkta 500 dev/dk. hızla çalkalandı. Ancak standart aktif karbonun (Aldrich, katalog no: 22.2276) yüzey alanının tayin edildiği deneylerde daha yüksek konsantrasyondaki (50-300 mg/l) fenol çözeltileri kullanıldı. 60 dakikalık bir temas

süresi sonunda karışımlar 10000 dev/dk. hızla santrifüjlenerek katı ve sıvı fazın birbirinden ayrılması sağlandı. Sıvı fazda fenol analizi yapılarak elde edilen sonuçlar Langmuir izoterm eşitliğine uygulandı. Kullanılan aktif karbon örneğinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi hesaplandı. Fenol molekülünün kesit alanı $5.22 \times 10^{-7} \mu\text{m}^2$ alınarak aktif karbon örneğinin spesifik yüzey alanı hesaplandı (Puri, 1988).

Fenol çözeltilerinin analizi, fenolün 4-aminoantipirenle potasyum ferrisiyanürlü $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ortamda pH'nın amonyum hidroksitle 9.8-10.2 değerleri arasına ayarlanmasıyla oluşturduğu ve spektrofotometrik analizlere uygun renkli kompleksin 510 nm'de absorbansın ölçülmesiyle gerçekleştirildi (APHA vd., 1975; Snell ve Ettre, 1973). Absorbans değerlerinden konsantrasyona geçebilmek için kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Bunun için, stok fenol çözeltisinin (1000 mg/l) seyreltilmesiyle hazırlanan 100 ml'lik 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/l konsantrasyonundaki standart fenol çözeltilerinin her birine 2.0 ml NH_4Cl çözeltisi (50 g/l) ilave edildikten sonra derişik NH_4OH çözeltisi ile pH'sı ayarlandı. pH ayarlanması takiben her bir çözeltiye sırasıyla 2.0 ml 4-aminoatipiren (20 g/l) ve 2.0 ml potasyum ferrisiyanür çözeltisi (80 g/l) ilave edildi ve çözeltiler iyice karıştırılarak renk teşekkülü için 15 dakika bekletildi. Analiz amacıyla kullanılan spektrofotometrenin (Bausch and Lomb, Spectronic 20) blank çözeltisiyle ayarı yapıldıktan sonra standart çözeltilerin absorbansları okundu ve konsantrasyona karşı grafiğe geçirilip kalibrasyon grafiği hazırlandı (Tablo E2).

Fenol içeriği tayin edilmek istenen çözeltinin belirli bir miktarı 100 ml'lik balona alınarak yukarıda anlatılan kimyasal maddeler sırasıyla ilave edildi. Renk teşekkülünü takiben örneğin absorbans değeri belirlendi ve kalibrasyon grafiği ile örneğin başlangıç hacmi dikkate alınarak fenol miktarı tayin edildi.

3.1.3.6. İnfrared spektrumlarının alınması

105 °C sıcaklıktaki bir etüvde nemi tamamen giderildikten sonra dördüncü hanesine kadar hassas bir şekilde tartılan 0.01 g aktif karbon örneği 0.99 ± 0.0001 g KBr ile bir havanda homojen bir karışım oluşturuncaya dek karıştırıldı. Bu karışımdan

0.30 ± 0.0001 g tartılıp preste pelet haline getirildi. Oluşturulan peletlerin spektrumu FTIR (Mattcom 1000) cihazı ile alındı.

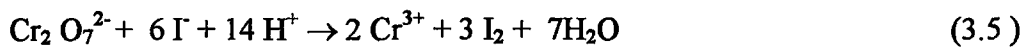
3.1.4. Çözeltilerin hazırlanması

İyot çözeltisi: 4.1g KI 1000 ml'lik bir balon jojede bir miktar destile suda çözündürüldükten sonra, üzerine 2.7 g I₂ ilave edildi ve destile suyla 1000 ml'ye tamamlandı. Karanlık bir ortamda bir gece bekletildikten sonra siyah bant süzgeç kağıdı ile süzüldü.

Nişasta çözeltisi: Bir havan içerisinde bir miktar destile su ile hamur haline getirilen nişasta kaynamakta olan 100 ml destile suya ilave edildi. Bu şekilde hazırlanan nişasta çözeltisini uzun süre muhafaza etmek için çözeltiye 1g borik asit ilave edildi ve cam kapaklı bir balon jojede muhafaza edildi.

Tiyosülfat çözeltisi : 0.1N tiyosülfat çözeltisi hazırlamak için Na₂S₂O₃.5H₂O'dan yaklaşık 25 g alınarak 1 litrelik bir balon jojede bir miktar destile suda çözündürülerek litreye tamamlandı. Tiyosülfat çözeltisini uzun süre muhafaza etmek amacıyla 0.1 g Na₂CO₃ ilave edildi. Na₂S₂O₃.5H₂O su kaybeden ve bazı bakterilerin üremesi için iyi bir ortam olduğundan, hazırlanan tiyosülfat çözeltisi bir gece bekletildikten sonra potasyum bikromat çözeltisi ile ayarlanarak kullanıldı.

Bunun için 250 ml'lik bir erlene, dördüncü hanesine kadar dikkatle tartılmış yaklaşık 0.2 (0.1974) g K₂Cr₂O₇ alındı ve üzerine 50 ml kaynatılmış saf su ilave edilerek çözündürüldü. Bu çözeltinin üzerine de yaklaşık 2 g KI ve derişik HCl'den 10 defa seyreltilerek hazırlanan çözeltiden 80 ml ilave edilerek karıştırıldı ve karanlık bir yerde 3-5 dakika bekletildikten sonra tiyosülfat çözeltisi ile titre edildi. Aşağıdaki reaksiyona göre açığa çıkan iyodun önemli bir kısmı titre edildikten sonra ortama 3 ml kadar nişasta çözeltisi ilave edildi ve koyu mavi renk açık yeşile dönene kadar titrasyona devam edildi.



Dönüm noktasına kadar harcanan tiyosülfat çözeltisinin hacmi belirlenerek, tiyosülfat çözeltisinin normalitesi aşağıdaki şekilde hesaplandı.

$$N_{\text{tiyosülfat}} = m / (0.04903 \times V_{\text{tiyosülfat}}) \quad (3.6)$$

Bu eşitlikte:

m:	K ₂ Cr ₂ O ₇ 'ın kütlesi, (g)
MA:	K ₂ Cr ₂ O ₇ 'ın molekül ağırlığı, (294.19 g/gmol)
V _{tiyosülfat} :	Harcanan tiyosülfat çözeltisinin hacmi, (39 ml)
N _{tiyosülfat} :	Tiyosülfat çözeltisinin normalitesi ,(meg/l)
0.04903 :	K ₂ Cr ₂ O ₇ 'ın miliekivalent gramı, (294.19/6000 meg)

Amonyum klorür çözeltisi : 25 g NH₄Cl 500 ml'lik bir balon jojede bir miktar destile su ile çözündürülerek 500 ml'ye tamamlandı.

Potasyum ferrisiyanür çözeltisi: Bu çözelti 8 g K₃[Fe(CN)₆] 100 ml destile suda çözündürülerek hazırlandı. Bu çözelti bir hafta süre ile kullanıldı.

4- aminoantipiren çözeltisi: 2 g 4-aminoantipiren 100 ml'lik bir balon jojede bir miktar su ile çözündürüldükten sonra 100 ml'ye tamamlandı. Bu çözelti her analiz serisinin öncesinde günlük olarak hazırlandı.

Blank çözeltisi: 100 ml destile suya 2 ml NH₄Cl çözeltisi ilave edildi ve NH₄OH çözeltisi ile pH ayarlamasını takiben sırasıyla 2 ml 4- aminoantipiren ve 2 ml potasyum ferrisiyanür çözeltisi ilave edilerek hazırlandı.

Stok fenol çözeltisi: 1000 mg/l'lik fenol çözeltisini hazırlamak için 1g fenol tartıldı ve destile su ile çözündürüldükten sonra destile su ile litreye tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan fenol çözeltisi 30 gün süre ile kullanıldı. Standart fenol çözeltileri stok çözeltinin seyreltilmesi ile hazırlandı.

Stok Cu(II) çözeltisi: Cu(II) çözeltisi 3.800 gram $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tuzunun bir miktar destile suda çözündürülerek litreye tamamlanmasıyla hazırlandı. Bu şekilde hazırlanan 1000 mg/l'lik stok Cu(II) çözeltisi destile su ile seyreltilerek, deneyler için gerekli olan konsantrasyonda Cu(II) çözeltileri hazırlandı.

Gümüş nitrat çözeltisi: 1.69 g AgNO_3 100 ml'lik bir balon jodede destile su çözündürülerek 100 ml'ye tamamlandı.

3.2 Metot

3.2.1 Adsorpsiyon deneyleri

Değişik karbonizasyon şartlarında elde edilen aktif karbon örnekleri ile sulu çözeltilerde Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu ile ilgili deneyler sürekli karıştırılmalı kesikli bir sistemde gerçekleştirildi. Bu amaçla, adsorpsiyon çözeltilerinin içerisinde bulunduğu erlenlerin boyutuna bağlı olarak değişik sayıda erlenin bağlanabildiği (en çok 12 adet) ve yatay yönde titreşim hareketi yaparak çalkalamayı sağlayan Stuart Scientific (SF1 model) çalkalayıcı kullanıldı. Deneyleri sabit sıcaklıklarda gerçekleştirmek için erlenler termostatlı su banyosunun içine daldırılmış şekilde çalkalandı.

Adsorpsiyon deneylerinde, Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon verimi üzerine karbonizasyon sıcaklığı ve süresi gibi aktif karbonun yapısı ile ilgili özelliklerin ıslahı üzerinde etkin olan faktörlerin etkisi ile, çözeltinin aktif karbonla teması ortamın pH'sı ve sıcaklığı, aktif karbon dozu gibi adsorpsiyon parametrelerinin etkisi de incelendi.

Karbonizasyon sıcaklığının etkisini incelemek amacı ile farklı sıcaklıklarda 120 dakika karbonizasyon süresi sonucu elde edilen aktif karbon örneklerinin 0.1 gramı 100 ml Cu(II) çözeltisi (50 mg/l) ile pH 5.3'te ve 20 °C'de 180 dakika süre ile temas ettirildi. Karbonizasyon sıcaklığının etkisi bu şekilde belirlendikten sonra, 50 mg/l'lık Cu(II) çözeltisi, pancar küspesinin en uygun karbonizasyon sıcaklığında ve farklı sürelerde karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbonla 1 g/l dozunda yukarıda

belirtilen şartlarda temas ettirilerek karbonizasyon süresinin etkisi incelendi. Bu iki deney serisi sonucunda 750 °C’de iki saat süreyle elde edilen aktif karbon örnekleri (A-120-750) ile Cu(II) iyonlarının etkili bir şekilde uzaklaştırıldığı tespit edildiğinden, çalışmanın geri kalan bölümlerinde sözü edilen aktif karbon örnekleri kullanıldı.

Ortam pH’sının Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisinin incelendiği deneylerde, 100 ml’lik bir balon jöjeye başlangıç Cu(II) konsantrasyonu 50 mg/l olacak şekilde stok Cu(II) çözeltisi ve ortam pH’sını değiştirmek amacıyla değişik miktarlarda NaOH veya HNO₃ ilave edilerek destile su ile 100 ml’ye tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan çözeltilerin her biri içerisinde 0.1g aktif karbon (A-120-750) bulunan 150 ml’lik erlenlere aktarılarak çalkalayıcıya bağlandı ve sabit sıcaklıklarda 180 dakika süre ile çalkalandı. Daha önce yapılan ön denemelerde dengeleme süresi 180 dakika olarak tespit edildiğinden, karıştırma süresi 180 dakika olarak alındı.

Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için optimum pH belirlendikten sonra 100 ml 50 mg/l’lik Cu(II) çözeltisi 1 g/l dozunda aktif karbonla 20 °C’de 15 - 720 dakika arasında değişen sürelerde temas ettirilerek temas süresinin adsorpsiyon verimine etkisi incelendi.

Kütlesi 0.1 ile 0.3 g arasında değişen aktif karbon örnekleri 150 ml’lik erlenlerde 100 ml 50 mg/l’lik Cu(II) çözeltileri optimum pH ve sürede temas ettirilerek aktif karbon dozu ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon yüzdesinin değişimi belirlendi.

Başlangıç konsantrasyonu 50-200 mg/l arasında değişen Cu(II) çözeltilerinin 100 ml’si 0.1 g aktif karbonla pH 5.3’te 180 dakika süre ile temas ettirildi. Çalkalama işlemi 20, 40, ve 60 °C sıcaklıkta gerçekleştirilerek hem sıcaklık hem de başlangıç konsantrasyonunun etkisi belirlenmeye çalışıldı. Çalışmanın bu aşamasında gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Langmuir ve Fruendlich eşitliklerine uygulanarak adsorpsiyon prosesleri için karakteristik olan bazı parametreler hesaplandı.

3.2.2 Adsorpsiyon çözeltilerinin analizi

Çalışma boyunca bütün deneyler için ön görülen temas süresinin sonucunda karışımlar mavi bant süzgeç kağıdından (Advantec , 6 μ) süzülerek berrak çözelti ile katı fazın birbirinden ayrılmasıyla sağlandı. Elde edilen süzüntülerde bakır analizi, süzüntü doğrudan asetilen - hava alevi içerisinde püskürtülerek, atomik adsorpsiyon spektrofotometresiyle (AAS) (Perkin Elmer, 370 model) yapıldı (APHA vd.,1975). Bakır analizi için kullanılan, standart çözeltiler 1000 mg/l'lik stok Cu(II) çözeltisinin seyreltilmesi ile hazırlandı. Analiz amacıyla kullanılan standart Cu(II) çözeltilerinin lineer tayin aralığındaki konsantrasyonları 1.0–5.0 mg/l'dir. Her analiz öncesinde standart çözeltilerin absorbansları okunarak absorbans–konsantrasyon grafikleri çizildi. Analiz edilecek örnekler, gerektiğinde seyreltilerek konsantrasyonları lineer tayin aralığına getirildikten sonra AAS ile absorbansları okundu. Absorbans-konsantrasyon grafiğinden, analiz edilen çözeltilerin absorbanslarına karşılık gelen konsantrasyonları belirlendi ve seyreltme faktörü de göz önüne alınarak çözeltide adsorplanmadan kalan Cu(II) iyonlarının konsantrasyonu tespit edildi. Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu ile son konsantrasyonu arasındaki farktan adsorplanan Cu(II) iyonlarının yüzdesi hesaplandı.

4 – BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu

4.1.1 Karbonizasyon verimi, kül içeriği ve sulu süspansiyonların pH'sı.

Şeker pancarı küspesinin farklı sıcaklık ve sürelerde karbon dioksit akımında karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbon örneklerinin elde edilme verimi, kül içeriği ve sulu süspansiyonlarının pH'sı Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablodan da görüldüğü gibi aktif karbon örneklerinin elde edilme verimi karbonizasyon sıcaklığı ve süresinin artmasıyla azalmaktadır. Örneğin 350 °C 'de 15 dakika süre ile karbonize edilen pancar küspesinden % 38.8 verimle aktif karbon elde edilirken, aynı sıcaklıkta sürenin 120 dakikaya çıkarılmasıyla verim % 35.2'ye düşmektedir. Karbonizasyon sıcaklığının artırılması küspenin karbonizasyon veriminin daha etkin bir şekilde azalmasına neden olmaktadır. 120 dakika süreyle 400, 500, 600, 700, 750 °C'de gerçekleştirilen karbonizasyon işlemlerinde hesaplanan verim sırasıyla % 30.7, 27.0, 22.8, 20.6 ve 16.4'tür. Pancar küspesinin içerdiği uçucu bileşenler yüksek sıcaklıklarda daha kolay bir şekilde uzaklaştığından, karbonizasyon sıcaklığı ve süresinin artmasıyla küspenin karbonizasyon veriminin azalması beklenen bir sonuçtur.

Elde edilen aktif karbon örneklerinin kül içeriği karbonizasyon sıcaklığı ve süresi ile artmaktadır. Kül içeriğindeki artış yüksek sıcaklıklarda elde edilen aktif karbon örneklerinde daha belirgin olmakla birlikte, karbonizasyon şartlarına bağlı olarak % 15.5'ten % 33.2'ye kadar değişmektedir. Görüldüğü gibi karbon örneklerinin kül içeriği oldukça yüksektir ve bu durum pancar küspesinden elde edilen aktif karbon örneklerinin endüstriyel kullanım açısından bir dezavantaj olarak değerlendirilebilir. Aktif karbon hazırlamak için kullanılan pancar küspesinin kül içeriği % 5.6 olarak tayin edilmiştir. Pancar küspesinin bileşimi iklim, toprağın, yapısı, vejetasyon süresi tohum ve benzeri faktörlere bağlı olarak belirli sınırlar arasında değişmekle birlikte, ortalama olarak % 92 usare (şeker ve şeker dışı maddelerin çözeltisi), % 5 mark olarak adlandırılan çözünmeyen katı madde ve % 3 sudan ibarettir. Usarede bulunan şeker dışı maddelerin % 44'ü azotlu organik bileşikler, % 36'sı azot içermeyen organik

Tablo 4.1 Elde Edilen Aktif Karbon Örneklerinin Bazı Karakteristikleri.

Aktif karbon örnekleri	Verim (%)	Kül içeriği (%)	Sulu Süspansiyon pH'sı	Aktif karbon örnekleri	Verim (%)	Kül içeriği (%)	Sulu Süspansiyon PH'sı
A-15-350	38.8	15.5	8.55	A-15-400	33.8	18.2	9.39
A-30-350	38.4	16.2	8.68	A-30-400	33.0	18.6	9.41
A-60-350	38.3	17.5	8.85	A-60-400	32.4	19.0	9.56
A-90-350	37.9	18.3	9.35	A-90-400	31.9	19.4	9.60
A-120-350	35.2	18.6	9.38	A-120-400	30.7	19.8	9.64
A-15-450	30.2	19.9	9.68	A-15-500	29.2	21.4	10.05
A-30-450	29.6	20.2	9.74	A-30-500	28.4	21.5	10.08
A-60-450	29.5	20.4	9.82	A-60-500	27.7	21.8	10.11
A-90-450	29.3	20.8	9.95	A-90-500	27.3	22.1	10.11
A-120-450	29.2	21.2	9.99	A-120-500	27.0	22.1	10.12
A-15-600	26.4	22.3	10.15	A-15-700	22.0	25.2	10.32
A-30-600	25.0	22.7	10.22	A-30-700	21.5	25.4	10.30
A-60-600	24.7	23.0	10.27	A-60-700	21.0	25.4	10.27
A-90-600	23.2	23.8	10.30	A-90-700	21.0	25.3	10.37
A-120-600	22.8	24.2	10.32	A-120-700	20.6	25.8	10.40
A-15-750	20.6	26.4	10.38	ALDRICH*	-	3.7	7.58
A-30-750	19.2	28.3	10.40	* Karşılaştırma amacıyla kullanılan aktif karbon örneği			
A-60-750	18.9	30.4	10.55				
A-90-750	18.2	31.4	10.92				
A-120-750	16.4	33.2	11.00				

bileşikler ve % 20'si inorganik bileşiklerdir. Pancar markının önemli bir fraksiyonu ise küldür (Kirk-Othmer, 1971). Pancar küspesi önemli miktarda inorganik bileşikleri içermektedir. Ancak pancarın yüzeyine batan kum ve taş parçacıklarının, pancarın yıkanması esnasında uzaklaştırılması mümkün olmadığından, küspede birikmesiyle inorganik madde içeriği artmaktadır. Karbonizasyon işlemi boyunca pancar küspesinden uçucu bileşenlerin uzaklaşması kül miktarının karbonizasyon ürünü içerisindeki ağırlık fraksiyonunu artırmaktadır.

Aktif karbon örneklerinin sulu süspansiyonlarının pH'sı baziktir ve pH'daki artış karbonizasyon sıcaklığı ve süresiyle paralel bir seyir izlemektedir. Pancar küspesinin 350 °C'de 15 dakika süre ile karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbonun sulu süspansiyonunun pH'sı 8.55 olarak ölçülmüştür, aynı sıcaklıkta 60 ve 120 dakika süre ile yapılan karbonizasyon işlemlerinden elde edilen örneklerin pH'sı sıra ile 8.85 ve 9.38 olarak tespit edilmiştir. Bu artış trendi daha yüksek sıcaklıklarda da devam etmektedir. Örneğin küspenin 750 °C ve farklı sürelerde de karbonizasyonu ile elde edilen örneklerin pH'sı 10.38 ile 11.00 arasında değişmektedir. Bu pH değerleri elde

edilen aktif karbon örneklerinin bazik fonksiyonel guruplara sahip olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan, küspenin içerdiği alkali ve toprak alkali bileşenlerin karbonizasyon süresince kalsinasyonu ile oluşan bazik oksitlerin aktif karbonun su ile temasında hidroksitlere dönüşmesi de pH'nın yükselmesine neden olabilir. Aktif karbon örneklerinin sulu süspansiyonlarının bazik olması; elde edilen aktif karbonların özellikle metal iyonları için uygun birer adsorbent olarak kullanılabileceğini akla getirmektedir.

4.1.2. İyot sayısı tayini

Elde edilen aktif karbon örneklerinin iyot sayısı, 100 ml iyot çözeltisi (2.7 g I₂/l) 0.5 g aktif karbonla 60 dakika süre ile temas ettirildikten sonra süzültüde iyot analizi yapılarak tayin edildi. İyodun başlangıç ve son konsantrasyonu arasındaki fark hesaplanarak, birim gram aktif karbon tarafından adsorplanan iyodun miktarı iyot sayısı olarak alındı. Ancak, hazırlanan stok iyot çözeltileri ayarlı tiyosülfat çözeltisi ile ayarlanarak kullanıldığından, her seri iyot çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları farklı olarak tayin edilmiştir. Çalışma boyunca kullanılan stok iyot çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonlarının alt ve üst sınırları 0,02024-0,02107 N olarak tespit edilmiştir. İyot sayılarının tayini ile ilgili örnek hesaplama Ek 1'de verilmiştir. Değişik şartlarda elde edilen aktif karbon örneklerinin iyot sayıları Tablo 4.2'de verilmiştir.

Farklı şartlarda elde edilen aktif karbon örneklerinin iyot sayıları karbonizasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak kıyaslandığında düzenli bir değişimin olmadığı gözlenmektedir. 350 ve 400 °C'de elde edilen aktif karbon örneklerinin iyot sayıları karbonizasyon süresi ile artarken, 450, 500 °C'de elde edilen örneklerin iyot sayıları karbonizasyon süresi ile azalmaktadır. Ancak 600 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda iyot sayısı tekrar süre ile artmaya başlamaktadır. Sabit karbonizasyon süresi için, iyot sayıları karbonizasyon sıcaklığının artması ile önce azalmakta ve takip eden bir minimumdan sonra ise tekrar artmaktadır. Bu eğilim bütün karbonizasyon süreleri için gözlenmektedir. İyot sayılarındaki bu düzensiz değişim karbonizasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak karbonizasyon ürününün farklı yapısal özellikler kazanmasından

Tablo 4.2. İyot Sayısının (mg-I₂ /g aktif karbon) Karbonizasyon Sıcaklığı ve Süresiyle Değişimi

Karb. Süre. dk.	Karbonizasyon Sıcaklığı, °C													
	350		400		450		500		600		700		750	
	V _{TS}	IS	V _{TS}	IS	V _{TS}	IS	V _{TS}	IS	V _{TS}	IS	V _{TS}	IS	V _{TS}	IS
15	2.90	367.5	2.30	397.3	2.77	374.5	4.15	275.3	5.60	207.0	5.27	219.8	3.52	316.3
30	2.57	386.4	2.20	403.1	2.80	372.6	4.25	274.5	5.77	196.8	5.50	207.7	3.45	320.8
60	2.60	384.1	2.15	406.8	3.00	361.0	5.05	222.3	5.85	191.3	4.05	289.6	3.32	327.0
90	2.45	394.2	2.05	410.0	3.42	337.5	5.25	212.0	6.00	184.6	3.50	324.2	3.25	333.0
120	2.35	399.0	1.95	417.2	4.40	281.9	5.60	191.6	6.05	180.4	3.47	324.6	3.05	343.4

V_{TS} : Süzününde iyot konsantrasyonunun belirlenmesi için harcanan tıyosülfat hacmi, ml. Bu değerler yapılan paralel deneylerin ortalamasıdır.

IS : İyot sayısı,mg-I₂/g AK.

kaynaklanabilir. İyot moleküllerinin aktif karbon tarafından adsorpsiyonu, iyot molekülleri ile şeker pancarı küspesinin içerdiği fonksiyonel gruplar arasında kimyasal bağların oluşması ve iyot moleküllerinin karbonizasyon süresince meydana gelen gözeneklere fiziksel olarak bağlanması olmak üzere iki şekilde açıklanabilir. Düşük sıcaklıklarda yapılan karbonizasyon işlemlerinde, küspenin içerdiği fonksiyonel grupların tamamı bozunmadığından iyot moleküllerinin kimyasal olarak bağlanması iyot sayısının yüksek olmasına neden olmaktadır. Tablo 4.2’de görüldüğü gibi 350 ve 400°C’de aktif karbonların iyot sayıları diğer sıcaklıklarda elde edilen değerlere oranla daha yüksektir. Düşük sıcaklıklarda elde edilen aktif karbon örneklerinin çekilen FTIR spektumlarında (Şekil E1.) zikredilen fonksiyonel grupların varlığı açıkça görülmektedir. Örneğin ham şeker pancarı küspesi kullanarak çekilen FTIR spektrumunda H-O bağına ait 3500 cm⁻¹ dalga sayısında gözlenen pik, 400°C’de 120 dakika süre ile uygulanan karbonizasyon işlemi sonucunda elde edilen aktif karbon örneklerinin spektrumunda gözlenmekle birlikte daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen aktif karbon örneklerinin spektumlarında gözlenmemektedir. Aynı durum C-H bağı (dalga sayısı 3000 cm⁻¹) için de söz konusudur. Esasen şeker pancarı küspesi büyük ölçüde H-O, C-H, C-O ve C=O bağlarını içeren fonksiyonel grupların çeşitli kombinasyonlarından ibaret olan selüloz, lignin ve pektinden ibaret kompleks yapı bir maddedir. Bu fonksiyonel gruplara ait piklerin karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak giderek azalmasıyla büyük ölçüde karbon iskeletinden ibaret olan amorf ve gözenekli bir yapı oluşmaktadır. Karbonizasyon süresince meydana gelen gözeneklerin sayısı ve

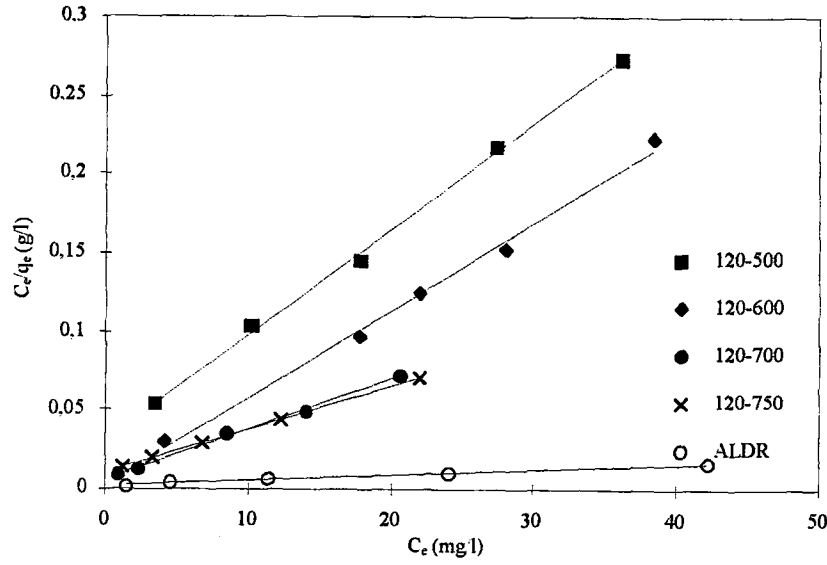
boyutları büyük ölçüde sıcaklığa ve süreye bağlıdır. Muhtemelen 450, 500 ve 600 °C’de elde edilen aktif karbon örneklerinin gözenekleri iyot moleküllerini fiziksel olarak adsorplayacak kadar açılmadığından ve fonksiyonel grupların sayısı da az olduğundan, bu sıcaklıklarda elde edilen örneklerin iyot sayısı daha düşük çıkmaktadır. Ancak sıcaklığın yükseltilmesi ile açılan gözeneklerin sayısında ve boyutlarında bir artışın olması muhtemeldir ve bunun sonucu olarak da 700 ve 750 °C’de elde edilen aktif karbon örneklerinin iyot moleküllerini fiziksel olarak adsorplama kapasitesi artmaktadır.

4.1.3.Yüzey alanı tayini

Pancar küspesinden elde edilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanını hesaplamak için, 10 ile 50 mg/l arasında fenol içeren çözeltiler 2 g/l dozunda aktif karbonla 60 dakika süreyle 20 °C’de temas ettirildi. Yapılan deney sonuçlarının Langmuir izotermine uygulanması sonucu hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesinden yararlanılarak aktif karbonun yüzey alanı belirlendi. Elde edilen örneklerin yüzey alanlarını karşılaştırmak amacıyla aynı işlemler ticari olarak üretilen ve Aldrich’ten temin edilen standart aktif karbona da (Katalog no:24.2276) uygulandı. Ancak standart aktif karbonun fenol adsorpsiyon kapasitesi daha yüksek olduğu için, fenol konsantrasyonu 50 ile 300 mg/l arasında değişen çözeltiler kullanıldı. Langmuir izotermi farklı şekillerde ifade edilmekle birlikte bu çalışmada eşitlik 2.1’de verilen şekliyle kullanılmıştır.

Her bir aktif karbon örneği için yapılan deney sonuçlarından hesaplanan C_e değerleri hesaplanan C_e/q_e değerlerine karşı grafiğe geçirilerek (Şekil 4.1) elde edilen doğruların eğiminden q_{max} (maksimum adsorpsiyon kapasitesi) hesaplandı. q_{max} , bir gram aktif karbon tarafından adsorplanan fenolün mg olarak miktarını ifade ettiğinden, bir fenol molekülünün kesit alanı $5.22 \times 10^{-7} \mu m^2$ (Puri,1988) alınarak Eşitlik 4.1’den aktif karbonun yüzey alanı hesaplandı.

$$S = 3.343 \times q_{max} \quad (4.1)$$



Şekil 4.1 Fenol adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (Şartlar: 50 ml 10-50 mg/l fenol çözeltisi, 0.1 g aktif karbon, temas süresi 60 dakika, temas sıcaklığı: 20 °C.)

Her bir aktif karbon için hesaplanan yüzey alanı, q_{max} değeri ve izoterm denklemleri için lineer regresyon programıyla hesaplanan korelasyon katsayısı (r^2) Tablo 4.3'te verilmiştir.

Fenol adsorpsiyon testine tabi tutulan bütün aktif karbon örnekleri için hesaplanan korelasyon katsayılarının 1'e yakın olması elde edilen verilerin büyük ölçüde Langmuir izotermi eşitliğine uyduğunu göstermektedir. Aktif karbon örneklerinin yüzey alanları hem karbonizasyon sıcaklığıyla hem de karbonizasyon süresi ile artmaktadır. Ancak karbonizasyon sıcaklığının artırılması ile yüzey alanındaki artış daha belirgin olmaktadır. Örneğin 500 °C'de ve 120 dakika süre ile yapılan karbonizasyonla elde edilen aktif karbonun yüzey alanı 49.98 m²/g iken, 750 °C'de ve aynı süreli bir karbonizasyonla elde edilen aktif karbon yüzey alanı 123.79 m²/g olarak hesaplanmıştır. 750 °C'de karbonizasyon süresi 15 dakika olarak uygulandığında ise yüzey alanı 61.01 m²/g olarak tayin edilmiştir. Standart olarak kullanılan aktif karbon yüzey alanı 928.62 m²/g olarak belirlenmiştir ve bu değer pancar küspesinden elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarına göre çok yüksektir. Düşük sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların yüzey alanları, fenol çözeltisi ile yapılan adsorpsiyon işlemini takiben elde edilen süzüntülerin berrak olmaması nedeni ile tayin edilememiştir. Bu

Tablo 4.3. Değişik Şartlarda Elde Edilen Aktif Karbon Örneklerinin Maksimum Fenol Adsorplama Kapasiteleri, Yüzey Alanları ve İzoterm Denklemlerinin Korelasyon Katsayıları.

Aktif karbon örneği	$q_{\max}$ (mg / g)	S (m^2/g)	r^2
A-120-500	14.95	49.98	0.998
A-120-600	18.55	62.01	0.983
A-120-700	31.25	104.47	0.996
A-15-750	18.25	61.01	0.992
A-30-750	29.41	98.32	0.998
A-60-750	31.55	105.47	0.987
A-90-750	33.90	113.33	0.990
A-120-750	37.03	123.79	1.000
Aldrich (standart)	277.78	928.62	0.994

durum muhtemelen düşük sıcaklıklarda küspenin karbonizasyonunun tamamlanmaması sonucu kalan bazı organik grupların çözünmesinden ve kolloidal çözelti oluşmasından kaynaklanmaktadır.

4.1.4. Karbon içeriği ve asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı

Tablo 4.4'te pancar küspesinden farklı karbonizasyon şartlarında elde edilen aktif karbon örneklerinin karbon içeriği ve asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda kısa süreli yapılan karbonizasyon işlemleri ile elde edilen aktif karbon örneklerinin karbon içeriği daha yüksektir. Ancak karbonizasyon süresi ve sıcaklığının artırılması ile karbon miktarında önemli bir azalma gözlenmektedir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan karbonizasyon işlemlerinde karbon miktarının karbonizasyon süresi ile daha çok azaldığı görülmektedir. 750°C'de 15 dakikalık karbonizasyon süresi sonunda elde edilen aktif karbonun karbon içeriği % 64.2 olarak tespit edildiği halde, aynı sıcaklıkta karbonizasyon süresi 120 dakika olarak uygulandığında karbon içeriği % 49.0'a düşmektedir. Bu azalma karbonizasyon işlemi boyunca ortamdan geçirilen CO₂'in oksijen içermesinden kaynaklanmaktadır. Mevcut karbonun belirli bir kısmı oksijenle yanarak, karbonun son kütledeki kesrinin azalmasına neden olmaktadır. Küspenin karbonizasyon derecesi doğrudan

Tablo: 4.4. Aktif Karbon Örneklerinin Karbon İçeriği ve Asitte Çözünmeyen İnorganik Madde Miktarının Karbonizasyon Sıcaklığı ve Süresi ile Değişimi.

Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)		Karbonizasyon süresi (dk.)				
		15	30	60	90	120
350	K.İ (%)	76.0	75.6	75.2	74.4	73.5
	AÇM (%)	5.2	5.3	5.4	5.7	5.9
400	K.İ (%)	74.5	73.2	73.2	73.0	72.9
	AÇM (%)	5.6	5.7	5.6	6.0	6.2
450	K.İ (%)	72.6	71.8	71.8	72.4	72.0
	AÇM (%)	6.2	6.6	6.7	7.0	7.2
500	K.İ (%)	72.0	71.2	70.9	70.0	70.0
	AÇM (%)	7.3	7.8	8.8	8.9	9.2
600	K.İ (%)	71.4	70.5	69.8	68.6	65.9
	AÇM (%)	8.1	8.4	8.6	8.8	9.2
700	K.İ (%)	69.8	69.6	68.7	67.6	62.8
	AÇM (%)	8.7	8.8	9.1	9.1	9.3
750	K.İ (%)	64.2	64.0	59.0	53.0	48.9
	AÇM (%)	8.4	8.6	10.2	10.9	11.8

Kİ: Karbon içeriği, AÇM: Asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı.

karbonizasyon süresi ve sıcaklığına bağlıdır. Sıcaklık ne kadar yüksek ve süre de ne kadar uzun tutulursa, küspenin bozunması da önemli ölçüde artacaktır. Tablo 4.4’de görüldüğü gibi asitte çözünmeyen madde miktarı karbonizasyon sıcaklığı ve süresi ile artmaktadır. Karbonizasyon şartlarında küspenin içerdiği organik maddelerin kısmen bozunmasıyla kütlede bir azalma meydana gelirken, küspenin içerdiği asitte çözünmeyen inorganik maddelerin kütlesi sabit kalmaktadır. Bunun sonucu olarak asitte çözünmeyen inorganik maddelerin toplam kütle içerisindeki yüzdesi karbonizasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak artmaktadır.

4.2. Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonu

4.2.1. Karbonizasyon sıcaklığının etkisi

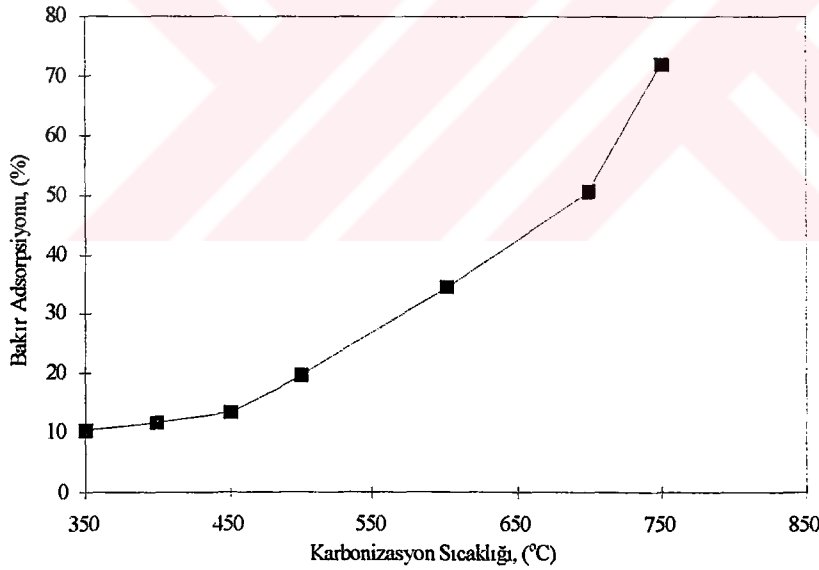
Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna karbonizasyon sıcaklığının etkisi, 50 mg/l Cu(II) çözeltisi pancar küspesinin farklı sıcaklıklarda 120 dakika süre ile karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbon örnekleri ile sabit dozda (1 g/l) ve ön denemelerle belirlenen optimum şartlarda temas ettirilerek incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.2’de verilmiştir. Şeker pancar küspesinin yüksek sıcaklıklarda

karbonizasyonla hazırlanan aktif karbon örneklerinin Cu(II) iyonlarını adsorplama kapasitesi daha yüksektir. Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/l olan Cu(II) çözeltisinin 100 ml'si 350 °C'de gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu hazırlanan aktif karbonun 0.1 gram ile 180 dakika temas ettirildiğinde, mevcut bakırın ancak % 10.5'i giderilebilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığının 500 °C'ye çıkarılması ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon yüzdesinde önemli bir artış olmamaktadır. 500°C'den daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen aktif karbon örnekleri ile Cu(II) iyonları etkin bir şekilde uzaklaştırılabilmektedir ve en etkin giderme (% 72.0) 750 °C'deki karbonizasyonla hazırlanan aktif karbonla sağlanmıştır. Karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon yüzdesinin artması, yüksek sıcaklıklarda pancar küspesinin karbonizasyonu esnasında daha gözenekli ve yüzey alanı daha geniş karbonizasyon ürününün oluşması ile izah edilebilir. Hazırlanan aktif karbon örneklerinin sıvı fazda fenol adsorpsiyonu ile tayin edilen yüzey alanlarının da karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak artması, yukarıdaki izahı kuvvetlendirmektedir. Şekil 4.2 incelendiğinde, pancar küspesinin 750 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda karbonizasyonu ile elde edilecek karbonizasyon ürünü ile daha etkin bir gidermenin sağlanabileceği akla gelmektedir. Ancak karbonizasyon işleminin gerçekleştirildiği yatakta yüksek sıcaklıklarda meydana gelen genleşmelerin sonucu olarak, yatağın sürekli olarak kullanılması mümkün olamamıştır. Bu nedenle 750 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda karbonizasyon işlemi gerçekleştirilememiştir.

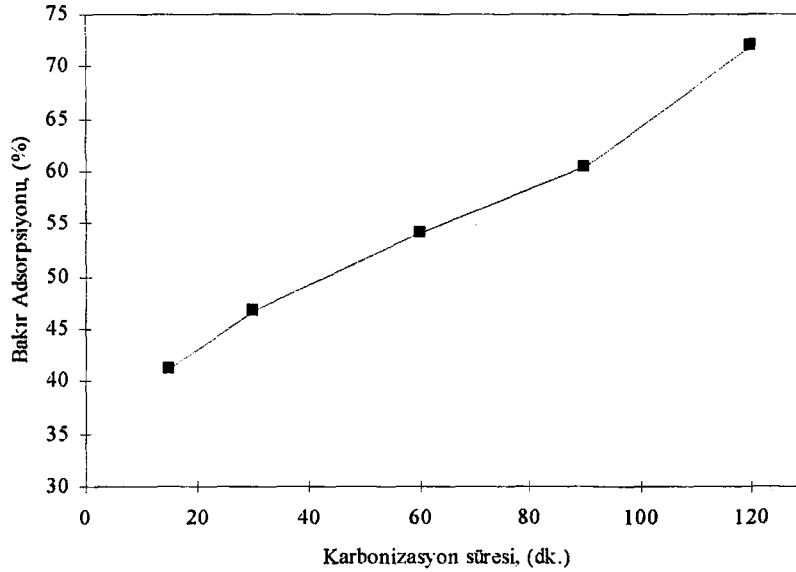
4.2.2. Karbonizasyon süresinin etkisi

Karbonizasyon süresinin etkisi ile ilgili yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.3'te verilmiştir. Bu deneylerin gerçekleştirilmesinde kullanılan aktif karbon, şeker pancarı küspesinin 750 °C sabit sıcaklıkta ve farklı sürelerde karbonizasyonu ile elde edilmiştir. 750 °C'de 15 dakika tutulan şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun 0.1 gramı tarafından optimum adsorpsiyon şartlarında 50 mg/l 100 ml'lik Cu(II) çözeltisinden bakırın % 41.2'si adsorplanmıştır. Aynı şartlarda 60 ve 120 dakika süre karbonize edilen küspeden elde edilen aktif karbon örneklerinin bakırı adsorplama yüzdesi sırasıyla 54.2 ve 72.0'dır. Karbonizasyon süresinin artışına bağlı olarak Cu(II) iyonlarının adsorplanma yüzdesinde düzenli ve belirgin bir artış meydana gelmektedir.

Karbonizasyon sırasında küspenin içerdiği uçucu bileşenlerin ortamı terk etme hızı büyük ölçüde sıcaklığın ve karbonizasyon süresinin bir fonksiyonudur. Sabit sıcaklıkta karbonizasyon süresinin artırılmasıyla düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerin ayrılması ve küspenin esas yapısını oluşturan selüloz ve türevleri ile ligninde bulunan bazı fonksiyonel grupların parçalanması ile daha gözenekli bir karbonizasyon ürününün elde edilmesi muhtemeldir. Yüksek sıcaklıklarda uzun sürede gerçekleştirilen karbonizasyon işlemlerinde, küspenin önemli ölçüde ağırlık kaybına uğraması ile düşük verimle aktif karbon elde edilmiştir (Tablo 4.1.). Ancak aktif karbon verimi düşük olan örneklerin yüzey alanları daha yüksek olarak hesaplanmıştır (Tablo 4.3). Bu nedenledir ki, 750°C’de 120 dakika süre ile gerçekleştirilen karbonizasyonla elde edilen aktif karbon örneklerinin Cu(II) iyonlarının adsorplama yüzdesi daha yüksektir ve diğer parametrelerin incelenmesinde A-120-750 olarak kodlanan bu aktif karbon örneği kullanılmıştır.



Şekil 4.2 Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna karbonizasyon sıcaklığının etkisi (Şartlar: Karbonizasyon süresi: 120 dk.; 100 ml 50 mg/l Cu(II) çözeltisi; 0.1 g aktif karbon; temas süresi: 180 dk.; temas sıcaklığı: 20 °C; pH_b:5.3).



Şekil 4.3. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna karbonizasyon süresinin etkisi (Şartlar: Karbonizasyon sıcaklığı: 750 °C; 100 ml 50 mg/l Cu(II) çözeltisi; 0.1 g aktif karbon; temas süresi: 180 dk.; temas sıcaklığı: 20 °C; pH_b:5.3).

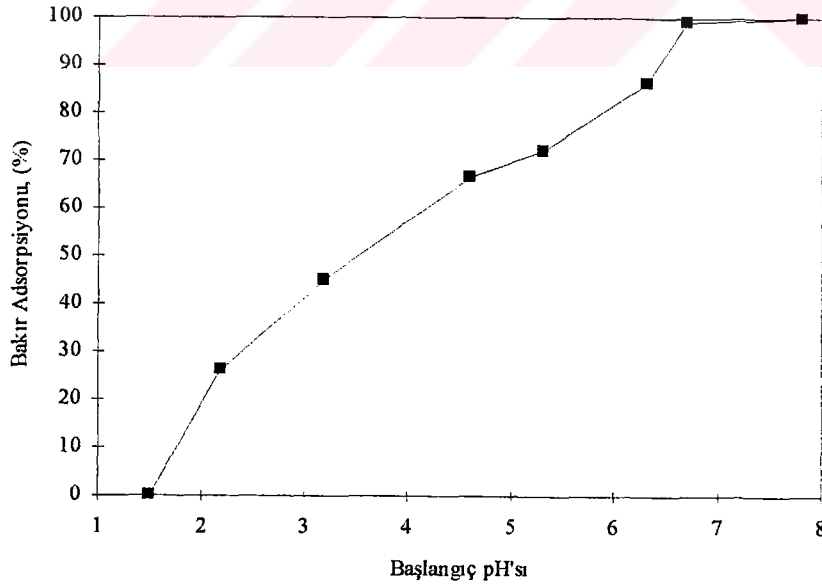
4.2.3. Başlangıç pH'sının etkisi

Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi, Cu(II) çözeltisi ile aktif karbon karışımlarının başlangıç pH'ları 1.5 ile 7.8 arasında değiştirilerek incelendi. pH'nın etkisinin incelendiği deneylerde Cu(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu 50 mg/l, aktif karbon dozu 1g/l (A-120-750) ve temas süresi 180 dakika olarak alındı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametrelerden biri ortamın pH'sıdır. Başlangıç pH'sı 1.5 olan karışımlarla yapılan deneylerde Cu(II) iyonları hiç adsorplanmazken pH'nın artışına bağlı olarak adsorpsiyon verimi artmakta ve pH 7.8'de % 100'e ulaşmaktadır. Adsorpsiyon proseslerinde adsorbentin yapısı ve yüzey özellikleri adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Asidik ortamlarda aktif karbon yüzeyi H⁺ iyonları bakımından daha zengin hale geldiğinden, H⁺ iyonları ile aynı yüke sahip Cu(II) iyonları arasındaki itmelerden dolayı bakırın adsorpsiyon verimi azalmaktadır. pH'nın artışına paralel olarak yüzeydeki pozitif yük yoğunluğu azalırken negatif yük yoğunluğu artmaktadır. Bunun sonucu olarak yüzey, pozitif yüklü Cu(II) iyonları için daha uygun bir hale gelecektir. Ancak başlangıç konsantrasyonuna bağlı

olarak, Cu(II) iyonlarının bazik ortamda Cu(OH)₂ şeklinde çökmesi mümkündür. Cu(OH)₂'nin çözünürlük çarpımı $K_{sp}=2 \times 10^{-19}$ 'dur (Manahan,1986). Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/l olan Cu(II) çözeltisinde çökmenin başladığı teorik pH değeri 5.60'dır. Bu değerin üzerindeki pH'larda Cu(II) iyonlarının çökme ile giderildiği ifade edilebilir. Ancak diğer parametrelerin etkisinin incelendiği deneylerde teorik olarak çökmenin meydana gelmediği ve mevcut bakırın % 72.0'sinin giderilebildiği pH değeri (5.30) optimum değer olarak seçilmiştir. Zeytin, badem ve şeftali çekirdeklerinin karbonizasyonunda elde edilen aktif karbon örnekleri ile Cu(II) iyonlarının adsorplandığı bir çalışmada optimum pH 5.0 olarak belirlenmiştir (Ferro-Garcia vd.,1988). Bu değer, bu çalışmadaki optimum olarak seçilen pH değeri ile uyum içerisindedir.

4.2.4. Temas süresinin etkisi

Cu(II) iyonlarının pancar küspesinin 750 °C'de 120 dakika süre ile karbonizasyondan elde edilen aktif karbonla adsorpsiyonunun temas süresi ile değişim Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/l Cu(II) çözeltisindeki

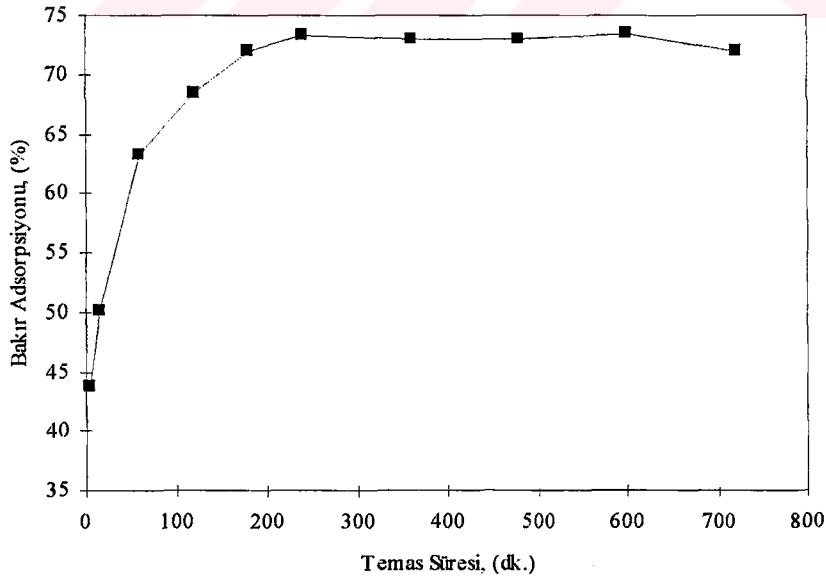


Şekil 4.4 Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (Şartlar: 100 ml 50 mg/l Cu(II) çözeltisi; 0.1 g A-120-750 aktif karbon örneği; temas süresi: 180 dk.; temas sıcaklığı: 20°C).

bakırın % 43.8'i ilk 5 dakika içerisinde adsorplanırken, 60 dakikalık temas süresi sonucunda ise bakırın % 63.2'si giderilmiştir. Temas süresinin 180 dakika uygulandığında giderme verimi % 72.0'a ulaşmaktadır. 180 dakikadan daha uzun süreli bir temasın uygulanması adsorpsiyon verimini önemli ölçüde etkilememektedir. Bu noktadan itibaren adsorbent yüzeyi Cu(II) iyonları ile doygün hale geldiğinden, temas süresinin artırılması bakır adsorpsiyonu yönünden bir yarar sağlamamaktadır. 180 dakikalık temas süresinin uygulanması ile birim gram aktif karbon tarafından adsorplanan bakır miktarı 36.0 mg olarak tespit edildiği halde, 180 dakikadan daha az bir sürenin uygulanması durumunda adsorpsiyon yoğunluğu 36.0 mg/g'dan daha düşük çıkmaktadır.

4.2.5. Aktif karbon dozunun etkisi

Aktif karbon dozu ile başlangıç konsantrasyonu 50 mg/l olan Cu(II) çözeltilerinde bakırın adsorplanma yüzdesi arasındaki ilişki Şekil 4.6'da verilmiştir. 1 g/l gibi düşük bir dozdaki aktif karbonla mevcut bakırın % 72.0'si giderilebilmektedir. Aktif karbon dozunun iki kat artırılması ile aynı şartlarda mevcut bakırın % 94.3'ü



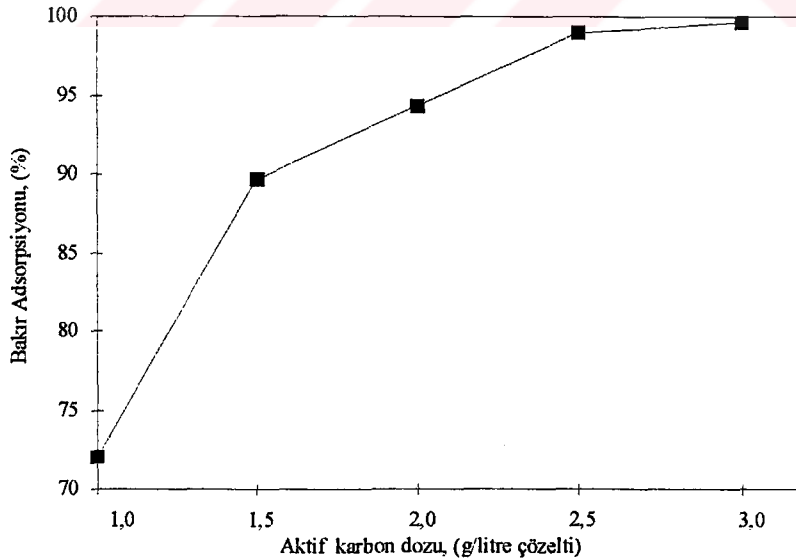
Şekil 4.5 Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (Şartlar: 100 ml 50 mg/l Cu(II) çözeltisi; 0.1 g A-120-750 aktif karbon örneği; pH_b: 5.3; temas sıcaklığı: 20 °C).

adsorplanmaktadır. Dozun 3 g/l olarak uygulanması ile ortamdaki Cu(II) 'nin tamamına yakın bir kesri giderilmektedir. Dozun artırılması ile adsorplanan bakırın yüzdesinde artış olmakla birlikte, birim gram aktif karbon tarafından adsorplanan bakır miktarı azalmaktadır. Aktif karbon dozunun 1 g/l olarak uygulanması ile en yüksek adsorpsiyon yoğunluğuna (36.0 mg/g) ulaşılmaktadır.

4.2.6. Adsorpsiyon izotermi

İzoterm eşitlikleri ile ilgili veriler, başlangıç konsantrasyonu 50 ile 200 mg/l arasında değişen Cu(II) çözeltisinin 1 g/l dozunda aktif karbonla (A-120-750) 180 dakika süreyle temas ettirilmesi ile elde edildi. Elde edilen veriler matematiksel ifadesi eşitlik 2.1'de verilen Langmuir izotermi ile 2.2'de verilen Freundlich izoterminde uygulanmıştır.

Farklı sıcaklıklarda Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon için elde edilen Langmuir izotermi Şekil 4.7'de ve Freundlich izotermi ise Şekil 4.8'de verilmiştir. Lineer regresyon programı ile Langmuir ve Freundlich eşitliğinde yer alan sabitler



Şekil 4.6 Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna aktif karbon dozunun etkisi (Şartlar: 100 ml 50 mg/l Cu(II) çözeltisi; A-120-750 aktif karbon örneği; pH₀: 5.3; temas süresi : 180 dk.; temas sıcaklığı: 20 °C).

hesaplanarak Tablo 4.5'te verilmiştir. Ayrıca her bir sıcaklık için adsorpsiyon prosesinin serbest enerji değişimi

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (4.3)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır (Tablo 4.5). Prosesin entalpi değişimini hesaplamak için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + C \quad (4.4)$$

Bunun için farklı sıcaklıklarda elde edilen langmuir eşitliğinden hesaplanan K değerinin logaritması alınarak 1/T ye karşılık grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden entalpi değişimi (ΔH) hesaplanmıştır.

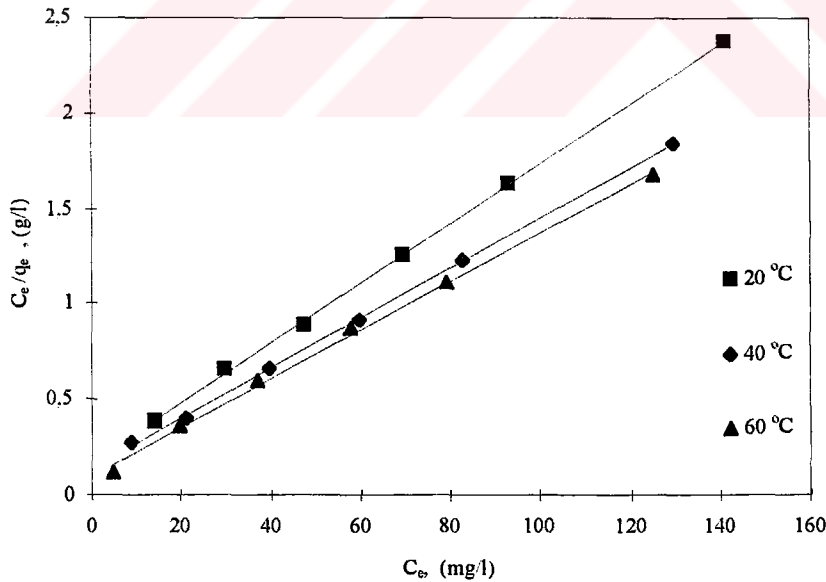
Hazırlanan aktif karbonla Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu sıcaklıkla artmaktadır. Bu etki Langmuir sabitleri $q_{\max}$ ve K'nın değerlerinden açıkça görülmektedir. 20 °C'de elde edilen izoterm eşitliğinden hesaplanan $q_{\max}$ değeri 63.69 mg/g iken, 60 °C'ye tekabül eden $q_{\max}$ değeri 78.12 mg/g'dır. $q_{\max}$ değerleri kendi arasında kıyaslandığında sıcaklığa bağlı olarak önemli sayılabilecek bir artışın olmadığı görülmektedir. Buna karşılık adsorpsiyon denge sabiti olarak bilinen K'nın değerlerinde sıcaklığa bağlı olarak daha belirgin bir artış olduğu görülmektedir. Hem $q_{\max}$ hem de K değerlerinin

Tablo : 4.5 Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonu İçin İzoterm Sabitleri ve Serbest Enerji Değişimi

Sıcaklık (°C)	Langmuir sabitleri			Fruendlich sabitleri				
	$q_{\max}(\text{mg/g})$	K (l/mg)	r^2	$K_f(\text{mg/g})$	1/n	n	r^2	$-\Delta G(\text{kJ/mol})$
20	63.69	0.0914	0.999	21.24	0.219	4.57	0.934	21.11
40	74.63	0.1214	0.999	27.88	0.201	4.98	0.954	23.29
60	78.12	0.1384	0.997	34.57	0.162	6.17	0.996	25.14

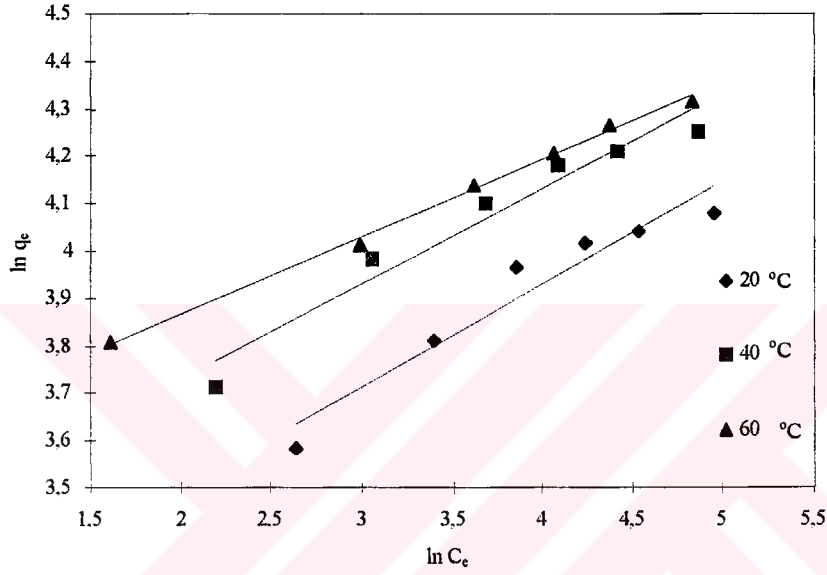
sıcaklıkla artması, kullanılan aktif karbonla Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir. Prosesin endotermik olması, sıcaklık artışına bağlı olarak adsorbent gözeneklerinin açılması ile difüzyon hızının artışına bağlanmaktadır (Knocke ve Hemphill, 1981). Mevcut prosesinin entalpi değişimi 4.4 eşitliğinden 8373.2 j/mol olarak hesaplanmıştır. ΔH 'nin değerinin pozitif işaretli olması da prosesin endotermik olduğunu ifade etmektedir. Fruendlich sabitti K_f 'nin değeri de sıcaklıkla artmaktadır. Sıcaklığı 20 °C'den 60 °C'ye çıkarılması ile K_f 'nin değeri 21.24 mg/g'den 34.57 mg/g'a çıkmaktadır.

Fruendlich sabiti n 'nin değeri 1'den büyüktür ve sıcaklığın artırılması ile artmaktadır. Fruendlich eşitliğinin uygulandığı adsorpsiyon çalışmalarında n 'nin değeri sürekli 1'den büyük çıkmaktadır. n 'nin değeri adsorbent yüzeyi ile adsorplananın etkileşiminin bir ölçüsü olarak kabul edilebilir. İzoterm doğrusunun eğimi ne kadar küçükse n 1'de o kadar büyük olacaktır. Kaymanın artması oranında da K_f 'nin değeri artacaktır. Tabloda görüldüğü gibi hem n değerleri hem de K_f 'nin değerleri sıcaklıkla artmaktadır. Her iki sabitin değerlerinin sıcaklıkla artması, yüksek sıcaklıklarda



Şekil 4.7. Farklı Sıcaklıklarda Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (Şartlar: 100 ml 50-200 mg/l Cu(II) çözeltisi; 0.1 g A-120-750 aktif karbon örneği; pH₀: 5.3; temas süresi 180 dakika).

daha etkili bir gidermenin sağlanabileceğini göstermektedir. Cu(II) iyonlarının aktif karbonla adsorpsiyon prosesi için her üç sıcaklıklarda hesaplanan serbest enerji değişimi negatif ve mutlak değeri sıcaklıkla artmaktadır. Serbest enerji değişiminin negatif olması adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden olan bir proses olduğunu göstermektedir. Ancak ΔG 'nin mutlak değerinin sıcaklıkla artması prosesin yüksek sıcaklıklarda uygulanabilirliğinin artacağını ifade etmektedir.



Şekil 4.8. Farklı Sıcaklıklarda Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (Şartlar: 100 ml 50-200 mg/l Cu(II) çözeltisi; 0.1 g A-120-750 aktif karbon örneği; pH_b: 5.3; temas süresi 180 dakika).

5. SONUÇLAR

Şeker pancarı küspesinin CO₂ akımında değişik sıcaklık ve sürelerde karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbon örneklerinin bazı karakteristiklerinin belirlendiği ve sulu çözeltilerde Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonda kullanıldığı bu çalışmada, elde edilen sonuçları aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür.

1- Pancar küspesinden aktif karbon elde edilme verimi karbonizasyon sıcaklığı ve süresinin artması ile azalmaktadır. Yüksek sıcaklıkta uzun süreli karbonizasyonla elde edilen aktif karbonların kül içeriği daha yüksektir. Aktif karbonların sulu süspansiyonların pH'sı 8.55 - 11.0 arasında değişmektedir. Bu hazırlanan örneklerin bazik karakterli olduğunu göstermektedir.

2- Elde edilen aktif karbon örneklerinin iyot sayılarının 180.4 mg-I₂/g ile 417.2 mg-I₂/g arasında değiştiği tespit edilmiştir. Ancak iyot sayılarının karbonizasyon sıcaklığı ve süresi ile değişimi düzenli değildir.

3- Sıvı fazda fenol adsorpsiyonu ile tayin edilen aktif karbonların yüzey alanları karbonizasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak 49.98 ile 123.79 m²/g arasında değişmektedir. Ancak bu değerler standart olarak kullanılan aktif karbonun (Aldrich katalog no:24.2276) aynı yöntemle tayin edilen yüzey alanı (928.62 mg/g) ile kıyaslandığında oldukça düşüktür.

4- Beklendiği gibi farklı şartlarda hazırlanan aktif karbon örneklerinin karbon içeriği karbonizasyon sıcaklığı ve süresi ile azalırken asitte çözünmeyen inorganik madde miktarı artmaktadır.

5- Pancar küspesinin farklı sıcaklıklarda 120 dakika süre ile karbonizasyonundan elde edilen aktif karbon örnekleri ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun incelendiği deneylerde, optimum şartlarda en etkin gideme % 72.0 ile 750 °C'de elde edilen karbonizasyon ürünü ile sağlanmıştır.

6- 750 °C’de karbonizasyon süresi 15 dakika uygulanarak elde edilen aktif karbonla optimum şartlarda mevcut Cu(II) iyonlarının % 41.2’si giderilirken diğer şartlar aynı kalmak kaydı ile karbonizasyon süresinin 60 ve 120 dakika uygulanması durumunda giderme verimi sırası ile % 54.2 ve % 72.0 olmuştur. Karbonizasyon sıcaklığı ve süresinin etkisinin incelendiği deneyler hariç diğer deneylerde pancar küspesinin 750 °C’de 120 dakika süre ile karbonizasyondan elde edilen aktif karbon kullanılmıştır.

7- pH’nın etkisi ile ilgili deneyler Cu(II) iyonlarının hidroksit halinde çökebileceği pH değerlerinin altında gerçekleştirildi. Kuvvetli asidik ortamlarda (pH=1.5) Cu(II) iyonları hiç adsorplanmazken pH ‘nın artışına paralel olarak giderme verimi artarak pH= 7.8 ‘de % 100’e ulaşmaktadır. Ancak diğer parametrelerin incelenmesi Cu(II) iyonlarının çökme pH’sının altındaki bir değer olan 5.3’te gerçekleştirilmiştir.

8- A-120-750 aktif karbon örnekleri ile Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda 180 dakikalık bir temas süresinin yeterli olduğu bulunmuştur. Ancak 50 mg/l’lik çözeltideki Cu(II) iyonlarının % 43.8’i ilk beş dakika içerisinde adsorplanmıştır ve 180 dakikadan daha fazla bir temas süresinin uygulanmasıyla adsorpsiyon yüzdesinde kayda değer bir artış meydana gelmemiştir.

9- Aktif karbon dozunun artırılması ile adsorplanan bakır miktarının arttığı bulunmuştur. Başlangıç konsantrasyonu 50 mg/l olan Cu(II) çözeltisi 1 g/l dozunda aktif karbonla temas ettirildiğinde bakırın % 72.0’si aynı şartlarda doz üç kat artırıldığında ise bakırın % 99.6’sı giderilmiştir.

10- Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}), 20 °C’de 63.69 mg/g , 60 °C’de ise 78.12 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olarak kabul edilen Fruendlich sabiti (K_f)’nin değeri de sıcaklıkla artmaktadır. Çalışılan sıcaklık aralığında adsorpsiyon entalpisinin sıcaklıkla değişmediği kabul edilerek mevcut proses için entalpi değişimi 8373.2 J/mol olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon prosesinin serbest

enerji değişiminin negatif işaretili olması, prosesin kendiliğinden yürüdüğünü göstermektedir.

Sonuç olarak başlangıç konsantrasyon 50 mg/l olan Cu(II) çözeltisinin 100 ml'sindeki bakırın tamamı belirli şartlarda uygun dozda aktif karbon kullanılmasıyla uzaklaştırılabilmektedir. İzoterm eşitliklerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek olması, hazırlanan aktif karbonun sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarını gidermek için etkili bir adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermektedir.



6. KAYNAKLAR

- APHA – AWWA – WPCF, 1975, **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**, 16. 793-796.
- BERKEM, A. R., ve BAYKUT, S., (1980), **Fizikokimya**, 787-815, İstanbul Üniversitesi yayınları, No:2735, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul.
- BISWAS, A.K., DAVENPORT, W.G., 1980, **Extractive Metallurgy of Copper**, 2nd Edition, Pergamon Press, London.
- BOTHON, G.H., and BRYSON, W.R, 1953, **Note on the corrosion of Aluminyum Dairy Equipment by water**, J. Dairy Res. 20.
- ÇATALTAŞ, A.İ., 1983, (SHREVE R.N, BRINK J.A. 'dan çeviri), **Kimyasal Proses Endüstrileri** 1,1.Baskı,170-192, İnkılap - Aka Basımevi ,İstanbul.
- DEMİR, M., DEMİRCİ, Ş., USANMAZ, A., 1997, **Anorganik Kimya ve Uygulaması**, 4. Baskı. Milli Eğitim Basımevi. İstanbul.
- EKİNCİ, H., KABA, N., YÜKSEL, M., SAĞLAM, M., 1996, **Tarımsal Atıklardan Aktif Karbon Üretimi ve Sulu Çözeltilerdeki Cd (II) İyonlarının Giderilmesinde Kullanılması**,UKMK-2, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- FORSTNER,U., and WITTMANN, G.T.W., (1983), **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. 2nd Ed.Springer Verlag Co., Berlin.
- FERRO-GARCIA, M. A., RIVERA-ULTRA,J., RODRIGUEZ-GORDILLO, J. And BAUSTITA-TOLEDO, I., 1988, **Adsorption of Zinc, Cadmium, and Copper on Activated Carbons Obtained From Agricultural by-Products.**, Carbon, 26 (3), 363-373,
- GERGOVA, K., GALUSHKO, A., PETROV, N., MINKOVA, V., 1992, **Investigation of the Porous Structure of Activated Carbons Prepared by Pyrolysis of Agricultural by-Products in a Stream of Water Vapor**, Carbon, 30(5), 721-727
- GERGOVA, K., ESER, S., SCHABRT, H.H., 1993, **Preparation Active Carbon form Anracite**, Fuel, 7, 661- 668

- GIRGIS, B.S., LAILA, B.K., TAWFIK, T.A.M., 1994, **Activated Carbon from Sugar Cane Bagasse by Carbonization in the Presence of Inorganic Acids**. Chem. Tech. Biotechnol. 61, 87-92
- GÜZEL, F ve TEZ, Z., 1993, **The Characterization of the Micropore Structures of Some Activated Carbons of Plant Origin by N₂ and CO₂ Adsorption**. Separation Science And Technology ,28, pp 1609-1627
- HASSLER, J.W., 1974, **Purification with Activated Carbon** , 169-205, New York.
- HENNING, K.D. and DEGEL J., 1990, **Activated Carbon for Solvent Recovery**. At the Meeting of the European Rotogravure Association Engineers Group Mulhouse, France.
- KEIRSE, H., VAN HOOFF, F., JANSSENS, J., and BUEKENS, A., 1986, **Water Treatment By Means of Activated Carbon, Prepared from Locally Available Waste Materials (II)**, Wat. Sci. Tech. 18, 55-66
- KIRK-OTHMER, 1971, **Encyclopedia of Chemical Technology**, 2 th. Ed., Interscience Publishers. 19., 407-420. and 8. 139-160, Johan Wiley, New York.
- KNOCKE, W.R. and HEMPHILL, L.H., 1981, **Mercury(II) Sorption by Waste Rubber**, Water Research. 15, 275-282.
- LAINE, J., CALAFAT, A., LABADY, M., 1989. **Preparation and Characterization of Activated Carbons from Coconut Shell Impregnated With Phosphoric Acid.**, Carbon, 27(2), 191-195
- LANOUILLE, H.K., and PAULSON, G.E., 1977, **Heavy Metal Removal**, Chemical Engineering Deskbook Issue, Oct. 17, 73-80, Industrial Pollution Control Inc.
- LINDER, M.C., 1991, **Nutritional Biochemistry and Metabolism with Clinical Applications**, Elsevier Sci., Publishing Comp. Inc., New York.
- LOPEZ-GONZALES, VALENZULA-CALHORRO, C., NAVARETTE-GUIJOSO, A. AND GOMEZ-SERRONA, V., 1980. **Preparation and Characterization of Activated Carbons from Olive Stones**, Carbon, 18, 423-418.
- MANAHAN S. E., 1986, **Quantitative Chemical Analysis**. Brooks/ Cole Company, Monteray, California, 683.

- MERCHANT, A. and PETRICH, A.M.C., 1992. **Preparation and Characterization of Activated Carbons from Scrap Tires, Almond Shells and Illinois Coal**, Chem. Eng. Comm., 188, 251-263
- MOORE, J.W., RAMAMOORTHY, S. 1984, **Heavy Metals in Natural Waters**, Springer Verlag, New York.
- PHATAK, L., CHANG.K.G., ve BROWN, G.,(1988). **Isolation and Characterization of Pectin of Sugar-beet Pulp**, Journal of Environmental Engineering.,113, 352-365
- PONEC,V., KNOR,Z., CERNY, S., 1974, **Adsorption On Solid**, 567-585, Butterworths, London.
- PURI, B.R., 1988. (Edited by Suffet, I.H. and McGurie, M.J), **Activated Carbon Adsorption of Organics from Aqueous Phase**, An Arbor Science, Michigan, Vol.1, 353.
- RIVERA-ULTRILLA, J., and FERRO GARCIA, M.A., 1987, **Study of Cobalt Adsorption from Aqueous Solution on Activated Carbons from Almond Shells.**, Carbon, 25(5), 645-652
- RIVERA-ULLTRILLA, J., UTRERA-HIDALGO, E., FERRO-GARCIA, M.A. and MORENA-CASTILLA, C., 1991. **Comparison of Activated Carbons Prepared from Agricultural Raw Materials and Spanish Lignites When Removing Chlorophenols from Aqueous Solutions**, Carbon, 25, 613-619.
- SARIKAYA ,Y.,1993, **Fizikokimya**,633-659, Gazi Büro Kitapevi, Ankara
- SAYILKAN, H. and ÇETINKAYA, B., 1993. **Investigation on Adsorption Characteristic of Activated Carbons from Different Fruit Seed Hulls**, Chimica Acta Turcia, 19, 257-260.
- SITTIG, M.,1973. **Pollutant Removal Handbook**,143-151, Noyes Data Corporation, England.
- SNELL, D.F. and ETTRE, K., 1973, **Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis** ,vol 17 pp.25-48, John Wiley and Sons, New York.
- SODEMAN, W.A. SODEMAN, T.M., 1985. **Sodemans Pathologic Physiology-Mechanisms of Disease**. 7th Ed.. W.B. Sanders Co., Philadelphia.
- STRAND, F.I., 1978. **Physiology**, 252, Collier Macmillan Int. Zd.
- TREYBAL, R.E.,1981, **Mass Transfer Operation**, 3 th Ed., McGraw-Hill, Singapore.

TULGAR, H.E., (1974) (DENNIS, W.H.'dan çeviri), **Demirden Gayrı Metaller Metalurjisi**, Kısım II, 1. Baskı, Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul.

TÜMEN, F., BİLDİK, M., BOYBAY, M., CİCİ, M., SOLMAZ, B., 1992, **Ergani Bakır İşletmesi Katı Atıklarının Kirlilik Potansiyeli**, Doğa Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences, 16 (1), 43-53.

ULLMANN, 1947, **Enzyklopedie der Technischen Chemie Band**, vol 9, 800-812,

ÜN, R., 1968, **Metal Kimyası Dersleri**, İstanbul Üniversitesi yayınları, No: 1335, Şirketi Mürettebiye Basımevi, İstanbul.

UNDERWOOD, E.J., 1971, **Trace Element in Human and Animal Nutrition**, 3th. Ed., 253-264, Academic Press, New York.

WHITNEY, E.N., and HAMILTON, E.M.N., 1984, **Understanding Nutrition**, 3 th. Ed., West Publishing Company, New York

WHOLL, M.G., GOODHART, R.S., 1968, **Modern Nutrition in Health and Disease, Diestotherapy**, 4th Ed., 397-398, Lea and Febiger, Philadelphia.

7. EKLER

Ek 1. İyot sayısının bulunmasında A-120-350 numunesi için yapılan örnek hesaplama ;

Deney verileri:

$N_{\text{tiyosülfat}} : 0.1033 \text{ N}$

$V_{\text{tiyosülfat(stok iyot)}} : 10.2 \text{ ml}$

$V_{\text{iyot}} : 50 \text{ ml}$

$V_{\text{tiyosülfat(süzüntü)}} : 2,90 \text{ ml}$

$V_{\text{iyot(süzüntü)}} : 50 \text{ ml}$

$MA_{\text{iyot}} : 253.8 \text{ g/gmol}$

$TD_{\text{iyot}} : 2$

$V : 110 \text{ ml (iyot çözeltisi + seyreltik HCl)}$

Yapılan hesaplama:

Stok iyot çözeltisinin konsantrasyonu = $0.1033 \times 10.2 / 50 = 0.02107 \text{ N}$

Süzüntüdeki iyodun konsantrasyonu = $0.1033 \times 2.90 / 50 = 0.005992 \text{ N}$

Giderilen iyot = $(0.02107 / 1.1) - 0.005996 = 0.01316 \text{ N}$

Giderilen iyot miktarı = $0.01316 \times 127 \times 110 / 1000 = 0.18375 \text{ gram iyot}$

$IS = 0.18375 \times 1000 / 0.5 = 367.5 \text{ mg-I}_2 / \text{g A.K.}$

Ek 2. Deney Sonuçlarına ait Rakamsal Değerler

Tablo E1. Farklı karbonizasyon sıcaklığında elde edilen aktif karbonların fenol adsorpsiyonunu Langmuir izotermi (10-50 mg/l fenol çözeltisi, 2 g/l aktif karbon dozu, T= 20°C, Temas süresi 60 dakika.)

Aktif Karbon Örnekleri	C _o (mg/l)	C _e (mg/l)	C _e /q _e (g/l)
A-120-500	10	3.5	0.0540
	20	10.15	0.1030
	30	17.74	0.1440
	40	27.36	0.2160
	50	36.10	0.2730
A-120-600	10	4.10	0.0300
	20	17.80	0.0960
	30	22.00	0.1250
	40	28.01	0.1520
	50	38.28	0.2250
A-120-700	10	0.91	0.0090
	20	2.40	0.0120
	30	8.49	0.0360
	40	14.04	0.0490
	50	20.50	0.0720
A-120-750	10	1.24	0.0140
	20	3.31	0.0200
	30	6.86	0.0290
	40	12.26	0.0440
	50	22.00	0.0700
ALDRICH	100	1.46	0.0015
	150	4.65	0.0032
	200	11.45	0.0061
	250	24.03	0.0106
	300	42.16	0.0163

Tablo E2. Farklı konsantrasyonlardaki fenol çözeltilerinin spektrofotometrede okunan absorbands değerleri

Fenol Konsan. (mg/L)	Absorbans
1.0	0.147
2.0	0.290
3.0	0.440
4.0	0.590
5.0	0.740

Tablo E3. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna karbonizasyon sıcaklığının etkisi (Şartlar: Karbonizasyon süresi: 120 dk.; 100 ml 50 mg/l Cu(II) çözeltisi; 0.1 g aktif karbon; temas süresi: 180 dk.; temas sıcaklığı: 20 °C; pH_b:5.3).

Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	% Cu(II) giderme
350	10.5
400	11.8
450	13.4
500	19.8
600	34.6
700	50.5
750	72.0

Tablo E4 Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna karbonizasyon süresinin etkisi (Şartlar: Karbonizasyon sıcaklığı: 750 °C; 100 ml 50 mg/l Cu(II) çözeltisi; 0.1 g aktif karbon; temas süresi: 180 dk.; temas sıcaklığı: 20 °C; pH_b:5.3).

Karbonizasyon Süresi (dk)	% Cu(II) Giderme
15	41.2
30	46.8
60	54.2
90	60.4
120	72.0

Tablo E5. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (Şartlar: 100 ml 50 mg/l Cu(II) çözeltisi; 0.1 g A-120-750 aktif karbon örneği; pH_b: 5.3; temas sıcaklığı: 20 °C).

Temas süresi, (dk)	% Cu(II) giderme
5	43.8
15	50.1
60	63.2
120	68.4
180	72.0
240	73.4
360	73.0
480	73.0
600	74.2
720	72.0

Tablo E6 Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (Şartlar: 100 ml 50 mg/l Cu(II) çözeltisi; 0.1 g A-120-750 aktif karbon örneği; temas süresi: 180 dk.; temas sıcaklığı: 20 °C).

Başlangıç pH'sı	% Cu(II) giderme
1.5	0
2.2	26.4
3.2	45.0
4.6	66.7
5.3	72.0
6.3	86.4
6.7	99.2
7.8	100.0

Tablo E7. Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna aktif karbon dozunun etkisi (Şartlar: 100 ml 50 mg/l Cu(II) çözeltisi; A-120-750 aktif karbon örneği; pH_b: 5.3; temas sıcaklığı: 20 °C).

Aktif karbon dozu, (g/l)	% Cu(II) giderme
1.0	72.0
1.5	89.6
2.0	94.3
2.5	99.0
3.0	99.6

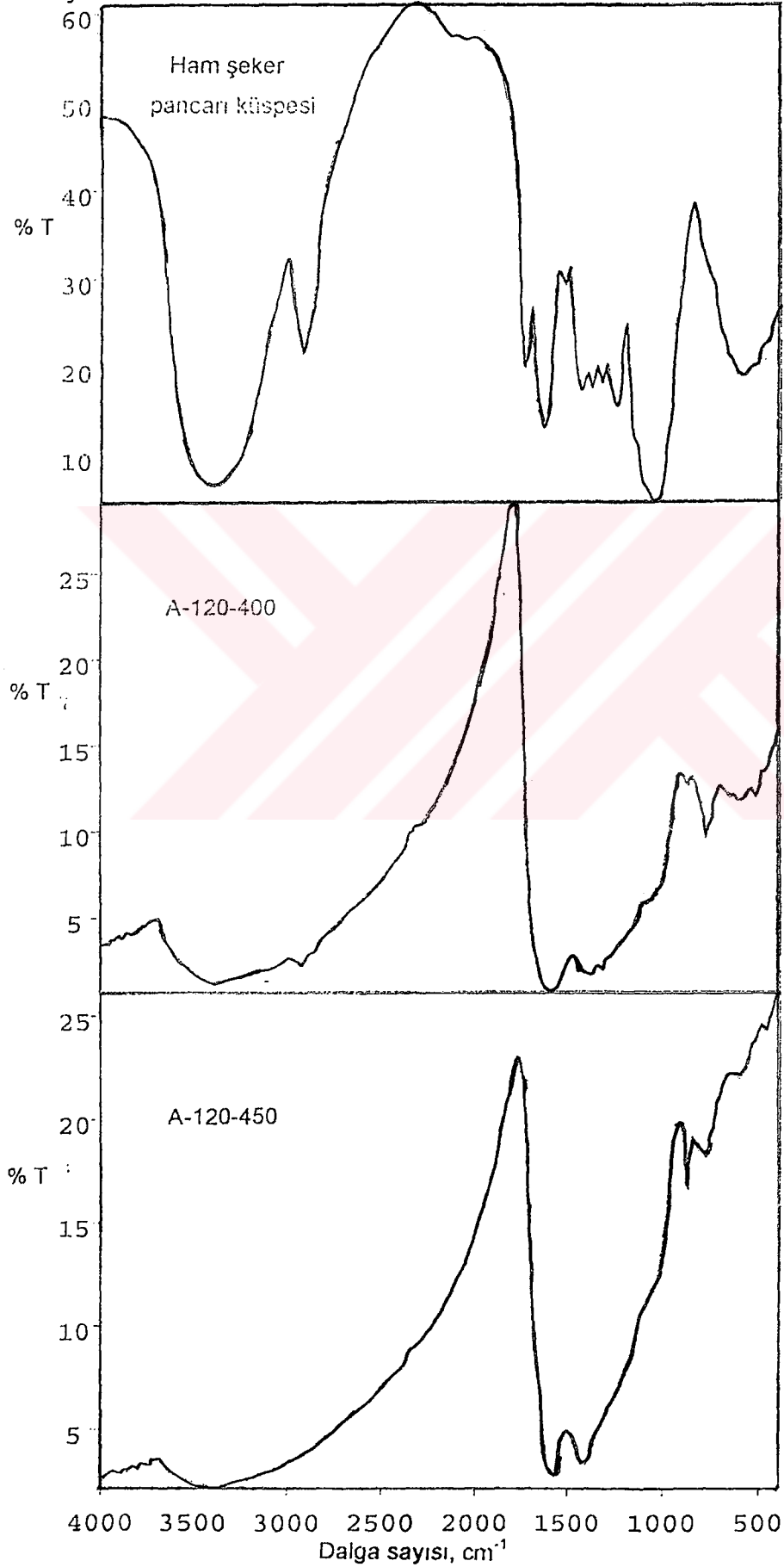
Tablo E8. Farklı Sıcaklıklarda Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (Şartlar: 100 ml 50-250 mg/l Cu(II) çözeltisi; 0.1 g A-120-750 aktif karbon örneği; pH_b: 5.3; temas sıcaklıkları: 20, 40, 60 °C).

	20 °C		40 °C		60 °C	
C _o (mg/l)	C _e	C _e /(q _e)	C _e	C _e /(q _e)	C _e	C _e /(q _e)
50	14	0.389	8.9	0.217	5.00	0.111
75	29.8	0.659	21.2	0.394	19.8	0.359
100	47.1	0.890	39.7	0.658	37.2	0.592
125	69.5	1.252	59.5	0.908	57.9	0.863
150	93.0	1.632	82.5	1.222	79	1.113
200	140.8	2.378	129.6	1.841	125.2	1.674

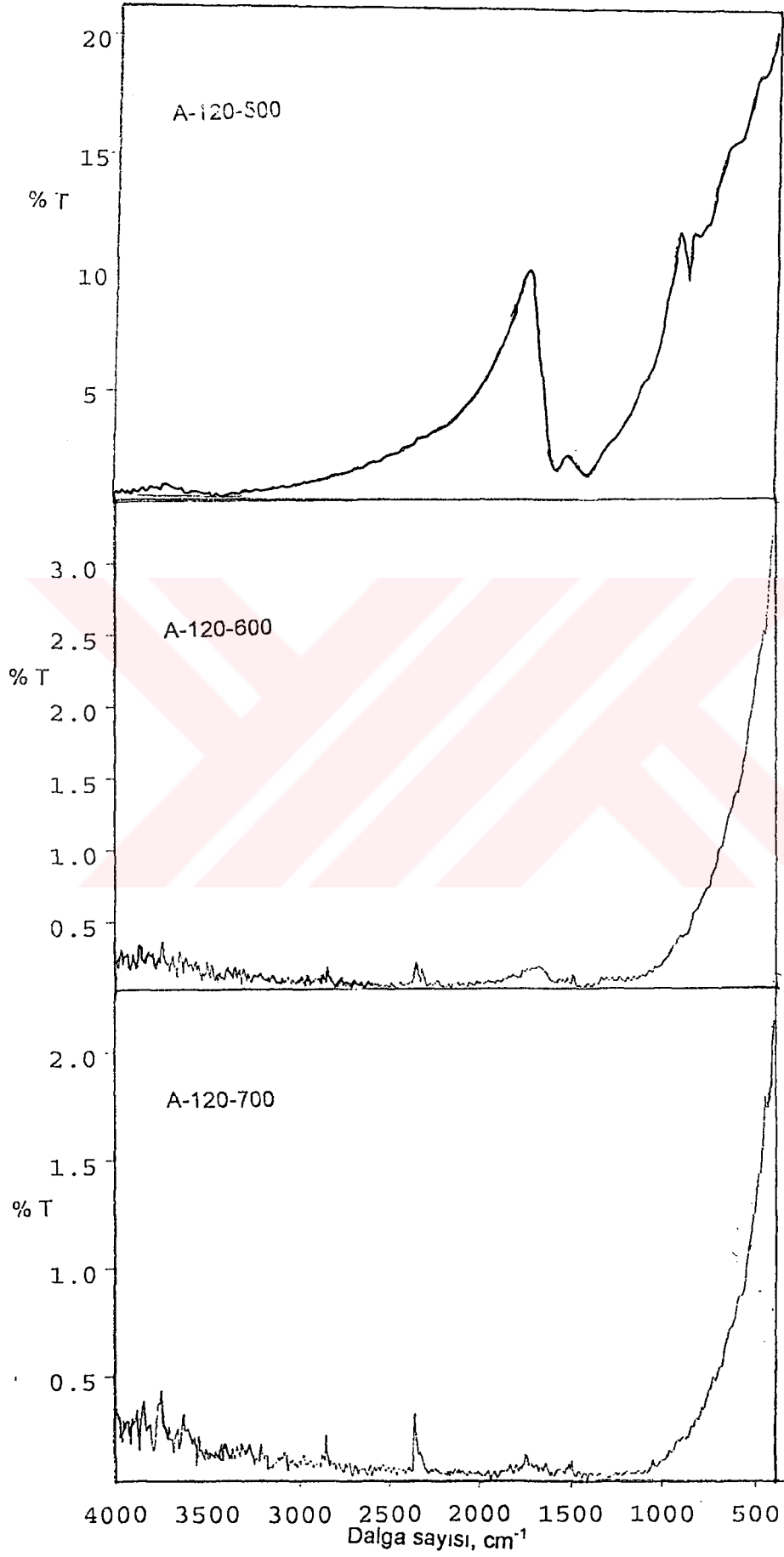
Tablo E9. Farklı Sıcaklıklarda Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (Şartlar: 100 ml 50-250 mg/l Cu(II) çözeltisi; 0.1 g A-120-750 aktif karbon örneği; pH_b: 5.3; temas sıcaklıkları: 20, 40, 60 °C).

	20 °C		40 °C		60 °C	
C _o (mg/l)	ln q _e	ln C _e	ln q _e	ln C _e	ln q _e	ln C _e
50	3.584	2.639	3.716	2.186	3.807	1.609
75	3.811	3.395	3.985	3.054	4.011	2.986
100	3.968	3.852	4.099	3.681	4.140	3.616
125	4.016	4.241	4.182	4.086	4.206	4.059
150	4.043	4.532	4.212	4.413	4.263	4.369
200	4.081	4.947	4.254	4.864	4.315	4.830

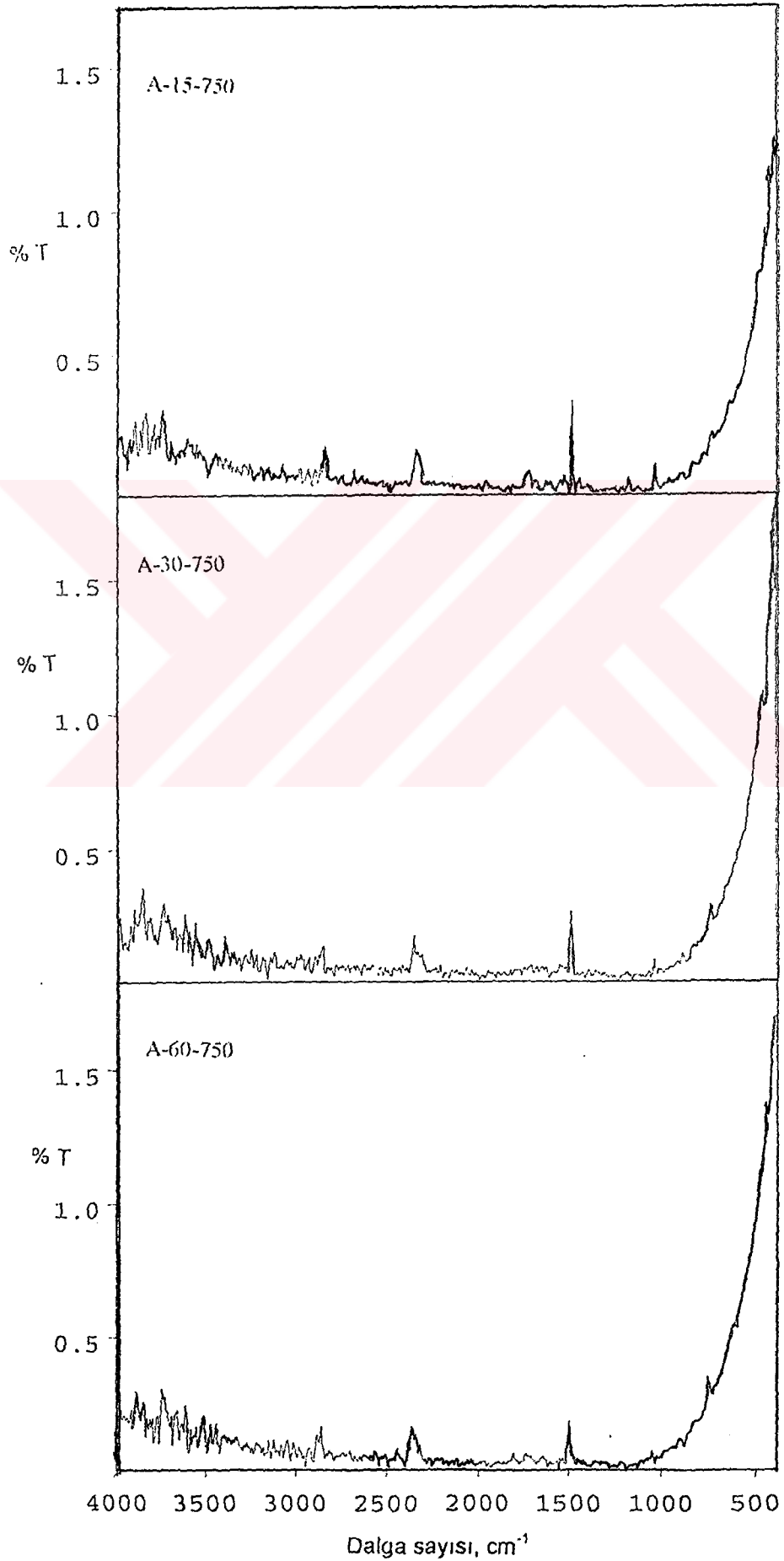
Şekil E1. Ham şeker pancarı küspesi ve küspenin farklı sıcaklık ve sürelerde karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbon örneklerinin FTIR spektrumları.



Şekil E1'in devamı



Şekil E1'in devamı



Şekil E1'in devamı

