

**KÖMÜRDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ
VE AĞIR METAL ADSORPSİYONU**

Adil DURAL

**Zonguldak Karaelmas Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Bilim Uzmanlığı Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

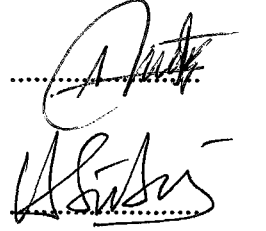
**ZONGULDAK
Şubat 2005**

KABUL:

Adil DURAL tarafından hazırlanan “KÖMÜRDEN ÜRETİLEN AKTİF KARBONUN AĞIR METAL ADSORPSİYONU” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalında Bilim Uzmanlığı Tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

03.02.2005

Başkan: Prof.Dr. Şadi ŞEN (ZKÜ)

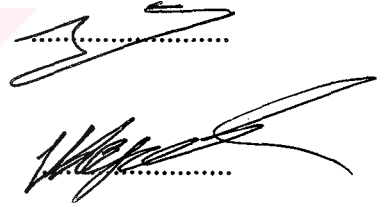


Üye: Yrd.Doç.Dr. Hale SÜTCÜ (ZKÜ)

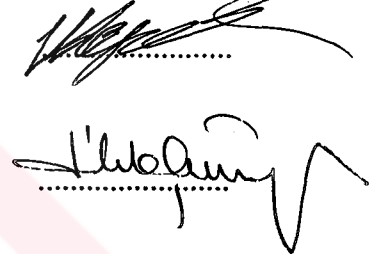
(Tez Danışmanı)

Üye: Prof.Dr. İhsan TOROĞLU (ZKÜ)

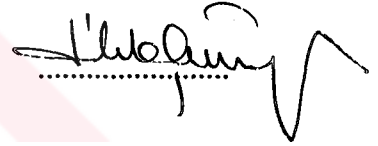
(Ortak Tez Danışmanı)



Üye: Yrd.Doç.Dr. Sait KIZGUT (ZKÜ)



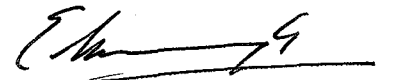
Üye: Yrd.Doç.Dr. Dilek ÇUHADAROĞLU (ZKÜ)



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

...../...../ 2005



Prof. Dr. Etem KİŞİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitü Müdürü



ÖZET

Bilim Uzmanlığı Tezi

KÖMÜRDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE AĞIR METAL ADSORPSİYONU

Adil DURAL

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanları :Yrd. Doç. Dr. Hale SÜTCÜ

Prof. Dr. İhsan TOROĞLU

Şubat 2005, 93 sayfa

‘Kömürden aktif karbon üretimi ve ağır metal adsorpsiyonu’ isimli çalışmada aktif karbon üretiminde kimyasal yöntem seçilmiş; KOH, NaOH ve LiOH gibi üç farklı aktivasyon kimyasalı kullanılarak farklı tipte aktif karbonlar üretilmiştir. Farklı aktif karbonların yüzey özelliklerini belirlemek amacıyla; TGA deneyleri, FTIR analizleri yapılarak adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olan iyot sayısı belirlenerek adsorpsiyon çalışmaları bu doğrultuda yürütülmüştür. Bu çalışmalar sonunda aktivasyon kimyasalı olarak KOH kullanımı ile elde edilen aktif karbonun iyot numarası 875 mg-I₂/g aktif karbon olarak bulunmuş ve ağır metal adsorpsiyonu için en uygun aktif karbon olarak belirlenip, adsorpsiyon deneyleri bu aktif karbonla gerçekleştirilmiştir. Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının aktif karbon ile adsorpsiyonu deneylerinde; en uygun aktif karbon dozu ve ortam pH’ı denemeler sonucu belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda; temas süresi,

ÖZET (devam ediyor)

ortam pH'ı, aktif karbon dozu ve başlangıç metal konsantrasyonu gibi parametrelerin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar sonunda; üretilen aktif karbonun $Pb(II) > Cu(II) > Ni(II)$ şeklinde bir sıralama ile ağır metal iyonlarını adsorpladığı belirlenmiştir. Sonuçta, Zonguldak Bitümlü Kömürlerinden KOH aktivasyon kimyasalı ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbon ile atık sulardaki ağır metallerin adsorpsiyonunun mümkün olduğu anlaşılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Kömür, Kimyasal yöntem, Aktivasyon kimyasalı, Adsorpsiyon, Langmuir ve Freundlich izotermi.

Bilim Kodu : 405-03-01

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

THE PREPARATION ACTIVATED CARBON FROM COALS AND HEAVY METAL ADSORPTION

Adil DURAL

Zonguldak Karaelmas University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Thesis Advisors: Assist. Prof. Dr. Hale SÜTCÜ

Prof. Dr. İhsan TOROĞLU

February 2005, 93 pages

Thesis subject is: 'The Preparation Activated Carbon of Bituminous Coals and Heavy Metal Adsorption'. Different types of from activated carbons were prepared by chemical activation from bituminous coals with three chemical reagents; KOH, NaOH and LiOH.

In order to evaluate surface properties of different types activated carbons ; TGA, FTIR analyses and iodine adsorption capacity techniques were used. The iodine number of sample which obtained from KOH by carbonizing bituminous coal at 900 °C for 120 min. was found to be 875 mg-I₂/g. Activated carbon produced from coal has been shown to be a good adsorbent for heavy metals (Pb(II), Cu(II) and Ni(II)) from waste waters

Experiments were performed as a initial metal concentration, pH, contact time and adsorbent concentration were important parameters in phenomenon of Pb(II), Cu(II) and

ABSTRACT (continued)

Ni(II) adsorption by activated carbon. Adsorption of Pb(II), Cu(II) and Ni(II) are quick, most of taking place within the first 180 min and reached equilibrium in 240 min. Maximum adsorption capacity was observed at pH 7.5. The Langmuir and Freundlich isotherm equations was applied to the data on the value of isotherm constants were calculated. As a result, obtained values indicated that the adsorbent produced from Zonguldak Bituminous Coals could be used for the removal of heavy metals waste waters.

Keywords: Coal, Chemical method, Chemical reagent, Adsorption, Langmuir and Freundlich isotherms.

Science Code : 405-03-01



TEŞEKKÜR

Tez çalışmasının içeriği, yürütülmesi ve deneysel kısmında; değerli fikirleri, yorumları ve desteğini benden esirgemeyerek bana yol gösteren danışman hocalarım **Prof. Dr. İhsan TOROĞLU** ve **Yrd. Doç. Dr. Hale SÜTCÜ**'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar boyunca ve deney sonuçlarının belirlenmesi bakımından yardımını aldığım **Uzman Serdar YILMAZ**'a teşekkür ederim.

Bu çalışmanın yapılabilmesi için gerekli tüm imkanları ortaya koyan, maddi ve manevi olarak bütün dileklerimize bıkmadan çözüm bulan Maden Mühendisliği Bölümündeki hocalarım; **Yrd. Doç. Dr. Sait KIZGUT**, **Yrd. Doç. Dr. Dilek ÇUHADAROĞLU**'na ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışması boyunca bana her bakımdan yardımcı olan sevgili arkadaşlarım **Özgür KARBAN**, **Arş. Gör. Hasan ÇABUK**, **Bahar AYDIN** ve **Arş. Gör. Şevket ATA**'ya sonsuz teşekkürler ederim.

Tezin yazılması aşamasında yardımlarını gördüğüm ev arkadaşım yani yeğenim **Erkan DURAL**'a sevgiler.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 AMAÇ VE KAPSAM	1
BÖLÜM 2 GENEL BİLGİLER	3
2.1 AKTİF KARBONUN TARİHÇESİ	3
2.2 AKTİF KARBON.....	4
2.3 AKTİF KARBON ÜRETİMİ	5
2.3.1 Karbonizasyon	6
2.3.2 Aktivasyon	6
2.3.2.1 Fiziksel Aktivasyon	7
2.3.2.2 Kimyasal Aktivasyon	7
2.4 AKTİF KARBONUN MİKROYAPISI	8
2.4.1 Molekül ve Kristal Yapı	8
2.4.2 Gözeneklilik	9
2.4.3 Kimyasal Yapı	11
2.4.3.1 Aktif Karbon'da Yüzey Oksit Gruplarının Varlığı	11
2.4.3.2 Aktif Karbon'da Mineral Madde İçeriği	12

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.5 AKTİF KARBONUN ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİ	14
2.5.1 Adsorpsiyon	14
2.5.1.1 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	17
2.5.1.2 Adsorpsiyon Mekanizmaları	20
2.5.1.3 Adsorpsiyon İzotermi	21
2.5.1.4 Aktif Karbonun Adsorpsiyonu	23
2.5.1.5 Aktif Karbonun Adsorpsiyon Testleri	24
2.5.2 Yüzey Alanı	25
2.6 AKTİF KARBONUN SINIFLANDIRILMASI	26
2.6.1 Toz Aktif Karbon	26
2.6.2 Granül Aktif Karbon	26
2.6.3 Küresel Aktif Karbon	26
2.7 AKTİF KARBONUN UYGULAMA ALANLARI	26
2.7.1 Gaz Faz Uygulama Alanları	27
2.7.2 Sıvı Faz Uygulama Alanları	28
2.8 AKTİF KARBONUN REJENERASYONU	30
2.8.1 Kimyasal Rejenerasyon	30
2.8.2 Termal Rejenerasyon	31
2.9 AKTİF KARBONUN TÜRKİYE'DE ÜRETİMİ VE TÜKETİMİ.....	31
2.10 AĞIR METALLER VE CANLILARA ETKİLERİ	31
 BÖLÜM 3 AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE AĞIR METAL ADSORPSİYONU	
ÜZERİNE DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR	34
 3.1 AKTİF KARBON ÜRETİMİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR	34
3.2 AĞIR METAL ADSORPSİYONU ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR.	37

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

BÖLÜM 4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	42
4.1 Deney Numunesinin Tanıtılması	42
4.2 Deneysel Yöntem	42
4.2.1 Aktif Karbon Üretimi	43
4.2.1.1 Aktivasyon Deneyleri.....	43
4.2.1.2 Karbonizasyon Deneyleri.....	43
4.3 AKTİF KARBONUN KARAKTERİSTİK ÖZELLİKLERİ	45
4.3.1 Kül Tayini	45
4.3.2 İyot Sayısı Analizi	45
4.3.3 TGA Deneyleri	48
4.3.4 Infrared Spektrumlarının Alınması	50
4.4 Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) İYONLARININ ADSORPSİYONU	50
4.4.1 Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) Çözeltilerinin Hazırlanması	50
4.4.2 Adsorpsiyon Deneylerinde Kullanılan Düzenek.....	51
4.4.3 Adsorpsiyon Çalışmaları	51
4.4.3.1 Ön Deneyler	52
4.4.3.2 Adsorpsiyon Deneyleri.....	52
4.4.3.3 Çözeltilerdeki Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) İyonlarının Analizi	54
BÖLÜM 5 DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	55
5.1 KÖMÜR NUMUNESİNİN ANALİZ SONUÇLARI	55
5.2.1 Karbonizasyon Verimi ve Kül İçeriği	55
5.2.2 İyot Sayısı Tayini	56
5.2.3 TGA Deneyleri	57
5.2.4 FTIR Analizi	61
5.3 Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) İYONLARININ ADSORPSİYONU	65
5.3.1 Ön Deneyler	65
5.3.1.1 Aktivasyon Kimyasalının Etkisi	65

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
5.3.1.2 Aktif Karbon Dozunun Saptanması	65
5.3.1.3 Ortam pH'ının Saptanması.....	66
5.3.2. Adsorpsiyon Deneyleri	68
5.3.2.1 Temas Süresinin Etkisi	68
5.3.2.2 Ortam pH'ı Etkisi	69
5.3.2.3 Aktif Karbon Dozunun Etkisi	71
5.3.2.4 Başlangıç Metal Konsantrasyonunun Etkisi	72
5.3.3 Adsorpsiyon İzotermi	74
5.3.3.1 Pb(II) Adsorpsiyon İzotermi	74
5.3.3.2 Cu(II) Adsorpsiyon İzotermi	76
5.3.3.3 Ni(II) Adsorpsiyon İzotermi	78
5.3.4 Karışım Halindeki Ağır Metallerin Adsorpsiyonu	80
5.3.5 Desorpsiyon	81
BÖLÜM 6 SONUÇLAR VE ÖNERİLER	83
6.1 SONUÇLAR	83
6.2 ÖNERİLER	87
KAYNAKLAR	88
BİBLİYOGRAFYA	92
ÖZGEÇMİŞ	93

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Grafitin Kristal Yapısı	9
2.2 Aktif karbonun gözenek şekilleri	10
4.1 Karbonizasyon Düzenegi	44
4.2 PL TGA 1500 Cihazının Şematik Diyagramı	49
5.1 Orijinal Numunenin TG ve DTG Eğrileri	59
5.2 KOH ile Aktifleştirilerek Üretilen Aktif Karbonun TG ve DTG Eğrileri	59
5.3 NaOH ile Aktifleştirilerek Üretilen Aktif Karbonun TG ve DTG Eğrileri	60
5.4 LiOH ile Aktifleştirilerek Üretilen Aktif Karbonun TG ve DTG Eğrileri	60
5.5 Orijinal Amasra Kömür Numunesine Ait FTIR Spektrumu	63
5.6 KOH ile Aktifleştirilerek Üretilen Aktif Karbona ait FTIR Spektrumu	63
5.7 NaOH ile Aktifleştirilerek Üretilen Aktif Karbona ait FTIR Spektrumu	64
5.8 LiOH ile Aktifleştirilerek Üretilen Aktif Karbona ait FTIR Spektrumu	64
5.9 Farklı Aktivasyon Kimyasalları ile Aktifleştirilerek Üretilen Aktif Karbonların Adsorpsiyon Sonuçları	65
5.10 Ağır Metal İyonları İçin Aktif Karbonun Doyum Noktaları	66
5.11 KOH ile Aktifleştirilerek Üretilen Aktif Karbonun pH 2'deki Ağır Metal Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi	67
5.12 KOH ile Aktifleştirilerek Üretilen Aktif Karbonun pH 4'teki Ağır Metal Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi	67
5.13 KOH ile Aktifleştirilerek Üretilen Aktif Karbon ile Ağır Metal Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi	69
5.14 KOH ile Aktifleştirilerek Üretilen Aktif Karbon ile Ağır Metal Adsorpsiyonuna Ortam pH'ının Etkisi	71
5.15 KOH ile Aktifleştirilerek Üretilen Aktif Karbon ile Ağır Metal Adsorpsiyonuna Aktif Karbon Dozunun Etkisi	72
5.16 KOH ile Aktifleştirilerek Üretilen Aktif Karbon ile Ağır Metal Adsorpsiyonuna Başlangıç Metal Konsantrasyonunun Etkisi	73

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
5.17 Pb(II) için Langmuir İzotermi	74
5.18 Pb(II) için Freundlich İzotermi	75
5.19 Cu(II) için Langmuir İzotermi	76
5.20 Cu(II) için Freundlich İzotermi	77
5.21 Ni(II) için Langmuir İzotermi	78
5.22 Ni(II) için Freundlich İzotermi	79
5.23 KOH ile Aktifleştirilerek Üretilen Aktif Karbonun Ağır Metal İyonları Karışımının Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi	80
5.24 Aktif Karbon Yüzeyinde Gerçekleşen Ağır Metal Adsorpsiyonuna Pb(II) İyonunun Perdeleme Etkisi	81
5.25 Desorpsiyon	82

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Aktif Karbon Üretimi İçin Bazı Hammaddeler ve Özellikleri	5
2.2 Aktif Karbona Ait Gözenek Çeşitleri ve Özellikleri	10
2.3 Farklı Hammaddelerden Üretilen Ticari Aktif Karbonların Yüzey Alanları	25
2.4 İçme Sularında Bulunabilen Bazı Ağır Metallerin Uygun Miktarları	33
5.1 Amasra Bitümlü Kömür Numunesinin Kısa Analiz Sonuçları	55
5.2 KOH, NaOH ve LiOH gibi Farklı Aktivasyon Kimyasalları ile Elde Edilen Aktif Karbonların Karbonizasyon Verimi ve Kül İçeriği	56
5.3 Farklı Aktivasyon Kimyasalları ile Elde Edilen Aktif Karbonların İyot Sayıları	56
5.4 KOH ile Aktifleştirilerek Üretilen Aktif Karbon ile Pb(II) İyonu Adsorpsiyonuna Ait Langmuir ve Freundlich İzoterm Sabitleri.....	75
5.5 KOH ile Aktifleştirilerek Üretilen Aktif Karbon ile Cu(II) İyonu Adsorpsiyonuna Ait Langmuir ve Freundlich İzoterm Sabitleri.....	77
5.6 KOH ile Aktifleştirilerek Üretilen Aktif Karbon ile Ni(II) İyonu Adsorpsiyonuna Ait Langmuir ve Freundlich İzoterm Sabitleri.....	79

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A°	: Angstrom.
b	: Langmuir İzotermindeki eğim ifadesindeki sabit.
C	: Karbon.
$^{\circ}C$	: Santigrat derece.
d	: Yoğunluk, kg/L.
K_f	: Freundlich İzoterm sabiti.
K_{sp}	: Çözünürlük çarpımı.
n	: Freundlich İzotermindeki eğim ifadesindeki sabit.
pH	: Hidrojen iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması.
t	: Süre, dakika.
T	: Geçirgenlik.
Q_{max}	: Langmuir İzotermindeki maksimum adsorpsiyon kapasitesi, mg/gr.
μm	: Mikrometre.
π	: Pi bağı.

KISALTMALAR

AK_{KOH}	: Potasyum hidroksit ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbon.
AK_{NaOH}	: Sodyum hidroksit ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbon.
AK_{LiOH}	: Lityum hidroksit ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbon.
BET	: Brauner, Emmet ve Teller İzoterm Modeli.
FTIR	: Fourier Translation Infrared Spektrumu.
IS	: İyot Sayısı.
KT	: Kuru Temel.
TGA	: Termogravimetrik Analiz.
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü.
TTK	: Türkiye Taş Kömürü Kurumu.
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Yurdumuzda hızla artan nüfus ve kişi başına düşen su miktarı, kullanılabilir nitelikteki su kaynaklarının gittikçe yetersiz kalmasına yol açmakta, dolayısıyla su kaynaklarının iyi değerlendirilmesi ve tekrar kullanılabilir hale getirilmesi gerekmektedir.

Yaşadığımız yüzyılın, her an yeni buluşlarla, gelişen ve teknolojik bir çağ olduğu gerçeğini dikkate almalıyız. Bu gelişim, ülkelerin her türlü ilerleyişinde en başta gelen etkidir.

Yeni ve ileri teknolojiler; ileri ülkeler arasında her türlü rekabeti doğurmaktadır. Bu nedenle ileri teknolojiyi yakından takip eden ülkelerin uluslar arası alanda her bakımdan ön planda oldukları görülmektedir.

Bu teknolojinin ilerlemesinde çok önemli yer kaplayan madde; su'dur. Tüm dünyada su kaynakları gittikçe azalmaktadır. Bunları artırmak olanaksız olduğundan, yapılması gereken en doğru şey; atık suyu temizleyerek tekrar endüstride kullanılabilir hale getirilmesidir. Bu bakımdan ortaya atık su arıtımı çıkmaktadır. Atık su arıtımı için gereken sistemler pahalı olmaları nedeniyle dikkat çekmektedir. Bunun için en uygun, en ucuz tekniğin kullanılması gerekmektedir.

Gelişmiş ülkelerin uyguladığı adsorpsiyon teknolojisi atık suların temizlenmesinde uygun teknoloji olup bu teknolojinin içme suyu ve atık su arıtımında yaygın hale getirilmesi gerekmektedir.

1.1 AMAÇ VE KAPSAM

Ülkemizde hızlı kentleşme çevresel bozulmaları da beraberinde getirmektedir. Buna göre; çevresel bozulmaların düzeltilmesi zorunlu hale gelmektedir. Çevresel bozulmaların başta

geleni ise atık su problemidir. Günümüzde atık su problemini istenen teknolojiye gerçekleştirmek, gelişmiş arıtma sistemlerinin kurulmasını ve çalıştırılmasını gerektirmektedir. Atık su arıtımında; mekanik, kimyasal + biyolojik arıtma sistemleri kullanılmakta bunların yeterli olmadığı durumlarda yani; biyolojik olarak parçalanmayan organik maddelerin ve toksik özelliği giderilemeyen inorganik maddelerin ortamdan uzaklaştırılması gibi durumlarda ise adsorpsiyon teknolojisi kullanılmaktadır. Atık su arıtımındaki adsorpsiyon teknolojisinde en çok kullanma olanağı bulan aktif karbonun üretimi önem kazanmalıdır. Evlerimizde kullandığımız ve endüstriyel kullanımlar sonucu oluşan kirli sular birçok biyolojik, organik ve inorganik safsızlıklar içermektedir. Bu safsızlıklar içinde sağlığımızı en çok etkileyenler metal iyonlarıdır. Kullanım sularının metal iyonları içeriğinin belli oranların altına indirilmesinde, atık sulardaki metal iyonlarının adsorplanmasında bazı adsorbentler kullanılmaktadır. Kullanılan adsorbentler içinde 'aktif karbon' mükemmel adsorbent niteliği taşımaktadır. Ülkemizde aktif karbon üretimi halen önem kazanmamış olup, tüketimin büyük kısmı ithalat ile karşılanmaktadır. Bu çalışmanın amacı; kömürden aktif karbon üretilmesi, üretilen aktif karbon ile sudaki kurşun, bakır ve nikel gibi ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu ve kullanılan aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesidir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1 AKTİF KARBONUN TARİHÇESİ

Aktif karbon kullanımı çok eski zamanlara dayanmaktadır. Mısırlılar M.Ö.1500 yıllarında hem tabii hem de saflaştırma amacıyla aktif karbon kullanmışlardır. Hintliler içme sularını aktif karbondan geçirerek filtre etmişlerdir.

Şu anki aktif karbon üretiminin temeli; 1800'li yıllarda, şeker rafinasyon prosesinde kemik külü kullanımı ile atılmıştır (Hassler, 1967). 1900'li yıllarda Ostrejko modern ticari aktif karbonu üretmiştir. Üretilen aktif karbon, bitkisel esaslı malzemeler karışımının metal oksitler varlığında karbonizasyonu ve karbonlaşan malzemenin kızgın buhar veya karbondioksit aktivasyonu ile elde edilmiştir. Bu yöntemler bugün bile geçerli olan aktif karbon üretim prensibini açıklamaktadır.

Norit, 1922 yılında şeker endüstrisinde kullanılan aktif karbonu Hollanda'da üretmiştir.

1927 yılında Almanya'da içme suyunda büyük problem yaşandığından, şehir sularının hazırlanması aktif karbon ile sağlanmıştır.

1929 yılında Hamm Water Works firması ve 1930 yılında Michipon Boy City'de Spolding tarafından içme suyundaki kokuların uzaklaştırılması amacıyla aktif karbon kullanılmıştır.

Aktif karbonun asit ve bazla etkileşim olayları, Weber ve Miller (1988), Çorapçıoğlu ve Huang (1987), Snoeyink ve Weber (1967) gibi araştırmacılar tarafından geniş çapta araştırılmıştır. Garten ve Weiss (1957) asit ve alkali adsorpsiyonun üretim metodlarıyla değişebildiğini göstermiştir.

2.2 AKTİF KARBON

Aktif karbon, karbonun belli bir geometrik yapıya sahip olmayan şekli olup yapısal formül ya da analiz yolu ile elde edilemez. Yüzey alanı ve gözenekliliği sayesinde mükemmel adsorban olma özelliğine sahiptir. Gözenek hacimleri ortalama 0,2 mL/g, iç yüzey alanı 400 m²/g'dan (azot gazı kullanılarak BET yöntemine göre ölçülen yüzey alanı) daha yüksektir.

Karbon içeriğine sahip her tür katı ve sıvı aktif karbon üretiminde, hammadde olarak kullanılabilir. Kullanılacak hammadde de ise; Yüksek karbon oranı, minimum inorganik bileşen, hammaddenin fiyatı, hammaddenin saklama ömrü gibi kriterler bulunmalıdır.

Aktif karbon üretimi için kullanılan hammaddeler (İlgar, 2001)

Hayvansal Kökenli Olanlar: Hayvan kanı, hayvan leşi, kemikler, deri atıkları gibi malzemelerdir.

Bitkisel Kökenli Olanlar: Susuz şeker kamışı, mısır koçanı ve sapı, fındık, ceviz ve pirinç kabukları, testere talaşı, zeytin, şeftali ve badem çekirdekleri, selüloz, su yosunu, hububatlar gibi malzemelerdir.

Mineral Kökenli Olanlar: Linyit, yumuşak ve sert maden kömürü, katran ve zift, asfalt petrol atıkları, kauçuk gibi malzemelerdir.

Kullanılan hammaddeye göre aktif karbonun özelliği değişmektedir. Hammaddenin uçucu madde içeriği ve yoğunluğu elde edilen aktif karbonun özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Bu özellikler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Aktif karbon üretimi için bazı hammaddeler ve bunların özellikleri.

Hammadde	C (%)	U.M (%)	d (kg/L)	Kül (%)	Karbon yapısı	Uygulama alanları
Yumuşak odun	40-45	55-60	0.4-0.5	0.3-1.1	Yumuşak, geniş gözenek hacimli	Sulu faz ads.
Sert odun	40-42	55-60	0.5-0.80	0.3-1.2	Yumuşak geniş gözenek hacimli	Sulu faz ads.
Fındık kabuğu	35-40	58-60	0.3-0.4	-	Sert, geniş mikro gözenek hacimli	Buhar faz ads.
Linyit	55-70	25-40	1-1.35	5-6	Sert, küçük mikro gözenek hacimli	Atık su arıtımı
Yumuşak kömür	65-80	20-30	1.2-1.50	2-12	Orta sert, orta mikro gözenek hacimli	Sıvı ve buhar ads.
Taşkömürü	85-90	5-10	1.5-1.8	3-15	Sert, geniş mikro gözenek hacimli	Gaz buharı ads.

2.3 AKTİF KARBON ÜRETİMİ

Aktif karbon üretimi karbonlu ham malzemenin 800 °C altında havasız ortamda karbonizasyonu ve karbonize ürünün aktivasyonu olmak üzere iki temel adımı kapsar. Böylece tüm karbon içeren malzemeler kullanılan hammaddenin yapısına, aktivasyonda kullanılan kimyasalların özelliğine ve aktivasyon işleminin şartlarına bağlı olarak farklı özelliklerde hedef ürünlere çevrilirler.

2.3.1 Karbonizasyon

Aktif karbon üretiminde, karbonizasyon aşamasında; oksijen ve hidrojen gibi karbon dışı elementlerin çoğu, başlangıç malzemesinin pirolitik bozunması ile uçucu gaz ürünler olarak yapıdan uzaklaşırlar. Geriye kalan karbon yapı belirli düzlemsel yapıda kondanase olmuş aromatik sistemlerin tabakaları halinde kendi aralarında gruplaşır. Bu aromatik tabakalar düzensiz olduğundan aralarındaki boşlukları ayrışma sonucu oluşan katranlı maddeler doldururlar. Bu nedenle karbonizasyon sonucu elde edilen karbonlu maddeler çok düşük adsorpsiyon kapasitesine sahiptir.

Hammaddenin karbonizasyonu, uçucu maddelerin tamamen giderilmesi ve iyi bir gözenek yapısının sağlanması amacıyla belirli bir ısıtma hızı ve süresinde gerçekleştirilir.

2.3.2 Aktivasyon

Aktivasyon prosesinde; karbon içeren malzemelerden aktif karbon üretimi gerçekleşir. Aktivasyon işlemi; Oksitleyici bir ortamda karbonlu madde ile kimyasal maddelerin belirli sıcaklıklarda etkileşiminden ibarettir. Yapılan aktivasyon işleminde, karbonlu madde çeşitli boyutlarda gözeneklere sahip olan kristalli yapı haline gelmektedir. Aktivasyon işleminde kimyasal maddeler kullanılır ve bu kimyasal maddeler düzgün yapıdaki karbon tabakalarını bozarak gözeneklerin oluşmasını sağlarlar. Etkileşim devam ettikçe gözenekler ilerler ve karşılıklı gözeneklerle birleşerek büyük gözenek oluşumu söz konusu olur.

Aktivasyonda; karbon iskeleti ayrılır ve karbonizasyon boyunca oluşan gözeneklerin çapları ve hacimleri artırılır. İlk planda mikro gözeneklerin oluşması sağlanır sonra karbon duvarları yıkılarak mevcut gözenekler daha da büyür ve makro gözenekler oluşturulur (Dubinin and Zaverina, 1964; Bansal et al., 1988).

Aktivasyon işlemi genellikle 15 dakika ile birkaç saat arasında değişmektedir. Bu işlemin karbon içeriğinde bir kayba sebep olması nedeniyle, uygun bir aktivasyon süresi söz konusu olmalıdır.

Aktivasyon işlemi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde yapılır;

2.3.2.1 Fiziksel Aktivasyon

Bu yöntemde ilk işlem, hammaddenin karbonizasyonudur. Aktivasyon amacıyla kullanılan maddenin aktif oksijen içeriği, karbon iskeletinin reaktif kısmını etkilemektedir. Karbon iskeletinin bozunması, söz konusu yüzeyin farklı bölümlerinde farklı hızlarda meydana gelmektedir. İşlem genelde 700 °C 'yi geçmeyen sıcaklıklarda ve havasız ortamda yapılır (Arol ve Yalçın, 1993).

Karbonizasyon ürünü aktif bir madde olmayıp, yüzey alanı düşüktür. İkinci adımda, ürün yüksek sıcaklıklarda (800-1000 °C), çeşitli gazlarla aktifleştirilerek yüksek yüzey alanına sahip, gözenekli aktif karbona dönüştürülür. Aktivasyonda karbon içine oksitleyici gazların girmesi ve tepkime ürünlerinin tanecik içinden uzaklaşması sırasında karbon içinde gözenek ve kanallar oluşmaktadır (Jankowska et al., 1991).

Fiziksel aktivasyonda genellikle buhar, karbondioksit, yanma gazı ürünleri, klor, kükürt buharları ve amonyak gibi aktive edici maddeler kullanılır (Arol ve Yalçın, 1993).

2.3.2.2 Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon prosesi, kimyasal aktifleyici madde ile birlikte muamele edilmiş hammaddenin belirli sıcaklıkta bozundurulması esasına dayanmaktadır. Hammadde, derişik çözelti halindeki aktive edici madde ile işleme tabi tutulur. Bu esnada yapı bozulmakta, havasız ortamda ısıtılmakta ve pirolitik parçalanma meydana gelmektedir. Karbonize edilmiş madde fırından alınarak aktive edici madde uzaklaştırılmaktadır. Bu işlem sonucu, yüzeye yüklenen maddeler yapıyı bozarak karbon atomlarının tekrar şekil almasını sağlarlar. Böylece aktif karbonda yüzey alanı ve gözenek sistemi oluşur.

Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal aktifleştiriciler katran oluşumunu yavaşlatır ve karbon ile reaksiyona girip karbonun yapısının bozunmasını sağlarlar. Başlıca aktifleştiriciler; H_3PO_4 , $ZnCl_2$, KOH , H_2SO_4 , K_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, HNO_3 , NH_4Cl 'dir.

Kimyasal olarak aktifleştirilen aktif karbonlar genellikle sıvı faz adsorpsiyonu için kullanılır (Snell and Ettre, 1973). Kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretiminde sırasıyla aşağıdaki yollar takip edilir:

1. Hammadde
2. Aktivasyon kimyasalı ile muamele (aktifleştirme) (KOH, ZnCl₂, NaOH vb)
3. 600-1000 °C 'de fırınlama (karbonizasyon)
4. HCl ile yıkama (aktifleştirici uzaklaştırılması)
5. Su ile yıkama (pH düşürme)
6. Kurutma
7. Aktif karbonun şekillendirilmesi (Hassler, 1967).

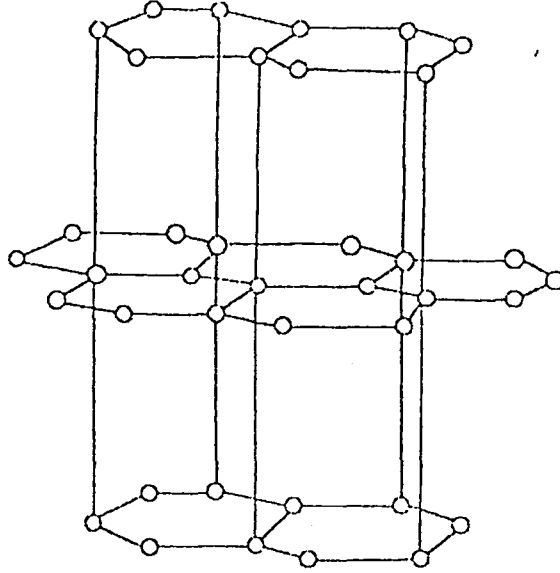
2.4 AKTİF KARBONUN FİZİKSEL VE KİMYASAL MİKROYAPISI

2.4.1 Molekül ve Kristal Yapı

Karbon doğada saf halde az bulunmasına rağmen canlılarda en çok bulunan elementtir. Karbon doğada üç farklı izotop halinde bulunmaktadır. Bunlardan başka karbonun allotropik şekilleri de vardır. Elmas, grafit; kristal yapıda kömür, kok ve odun ise amorf yapıdadır.

Bu yapılardan grafit, tabaka yapısındaki moleküllerden meydana gelmiştir. Grafit, yumuşak bir maddedir. Bunun nedeni; karbon tabakaları arasında zayıf bir bağın olması ve tabakaların birbiri üzerinden kolayca kayabilmesidir. Aktif karbonun temel birim yapısı da grafitte benzerdir. Grafit kristalleri birleşik altıgen tabakalar halinde, birbirlerine 3.354 Å uzaklıkta zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır. C-C bağları arasındaki uzaklık 1.415 Å'dır. Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron ise yapılar arasına salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çift bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu grafit için baskın yapıdır. Aktif karbon yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi boyunca, birçok aromatik çekirdek oluşur. X-ışını ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristal yapıda olduğunu göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı 150 Å'dır. Mikrokristaller arasındaki uzaklık 20-50 Å'dır (Cheremision and Ellerbusch, 1980).

Aktif karbonun yapısı grafitte göre düzensizdir. Üretim sırasındaki aktivasyon ve karbonizasyon işlemlerinin sonucu olarak karbon bağlarının dizilişi bozulmakta ve boşluklar oluşmaktadır (Henning and Degel, 1990).



Şekil 2.1 Grafitin kristal yapısı.

2.4.2 Gözeneklilik

Aktif karbon, karbon esaslı hammaddelerden üretilen 400-1600 m²/g. yüzey alanına ve 30 cm³/g. 'dan daha fazla boşluk hacmine sahip çok gözenekli bir malzemedir (Hassler, 1967). Bu gözenekli maddeler çok amaçlı kullanıldığı için araştırma konusu olmuş ve sonuçta ; aktif karbonun eş çaplı kanallardan oluşan son derece fraktal bir gözenek ağına sahip olduğu ortaya çıkmıştır (Çiçek, 1998).

Aktivasyon işlemi boyunca, elementel kristaller arasındaki boşluklardan çeşitli karbonik gruplar temizlenir, basit kristallerin grafitik tabakalarındaki karbon uzaklaştırılır ve organize olmayan karbon yapısı oluşur. Meydana gelen delikler gözenek olarak adlandırılır. Çizelge 2.2'de aktif karbonun gözenek şekilleri ve bu gözeneklerin özellikleri verilmektedir (Henning and Degel, 1990).

Aktif karbondaki gözenek şekilleri farklıdır. Seçilen bir hammaddeden üretilen aktif karbondaki gözeneklerin şeklini ve oranını saptamak güçtür (Çiçek, 1998).

Aktif karbon, efektif yarıçapları belirli değerler arasında olan birkaç çeşit gözeneğe sahiptir; Mikrogözenekler, Dubinin sınıflandırmasına göre; kapiler kondenzasyonun meydana gelmediği, relatif basınçla önceden doldurulmuş gözeneklerin olduğu ve adsorpsiyon izotermelerinde histerizislerin görüldüğü oldukça küçük boyutlara sahip

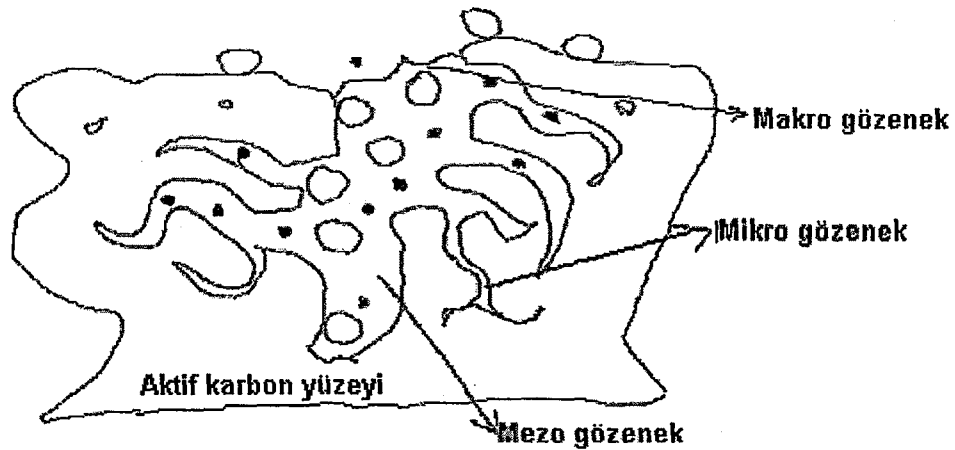
gözeneklerdir. Bu kriterlere göre mikrogözeneklerin yarıçapı 10 Å'dan daha küçüktür. Mezogözenekler, Dubinin sınıflandırmasına göre, kapiler kondenzasyonla meydana gelir ve adsorpsiyon izotermelerinde histerizisler görülür. Mezogözeneklerin yarıçapı 10-250 Å'dır.

Dubine göre 250 Å'dan daha büyük olan, kapiler kondenzasyonla doldurulmayan gözeneklere ise; Makrogözenek denilmektedir. Genelde aktif karbondaki makrogözeneklerin yarıçapı 5000-20000 Å arasındadır.

Çizelge 2.2 Aktif karbona ait gözenek çeşitleri ve bu gözeneklerin özellikleri.

	Mikrogözenek	Mezogözenek	Makrogözenek
Çap (Å)	<10	10-250	>250
Gözenek Hacmi(cm^3/g)	0.15-0.5	0.02-0.10	0.2-0.5
Yüzey Alanı(m^2/g)	100-1000	10-100	0.5-2
Yüzey Alanına Oranı(%)	95	5	-

Bu üç grup gözeneklerin aktif karbondaki adsorpsiyon işleminde farklı görevleri vardır. Adsorpsiyon işleminde asıl rolü çok büyük yüzey alanına ve oldukça fazla hacme sahip olan mikrogözenekler oynar. Mezogözenekler ise tuzağa düşürme ve moleküllerin girişi için tünel vazifesi görmektedir. Şekil 2.2'de aktif karbonun gözenek şekilleri gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Aktif karbonun gözenek şekilleri.

Dubin'e göre aktif karbon yüzeyinde çok az sayıda mikrogözenekler bulunur. Makrogözenekler dış yüzeye direkt açık olan gözeneklerdir. Mezogözenekler makrogözeneklerden dallanmış, mikrogözenekler ise mezogözeneklerden dallanmış yapılardır. Farklı boyutlara sahip gözeneklerin yüzey alanı ve hacimleri, üretim şekline bağlıdır. Farklı uygulama alanları için gözenek çeşidi önemlidir. Karışımlardan gaz ve buharların adsorpsiyonu için, mikrogözenek yapısı ağırlıklı aktif karbon seçilir. Ancak atık gazlarda endüstriyel organik çözücülerin buharlarının geri kazanımında, mezogözenek ağırlıklı aktif karbon tercih edilir (Çiçek, 1998).

2.4.3 Kimyasal Yapı

Eşlenmemiş elektronların varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedir. Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle kimyasal bağ yapmış elementleri içermektedir. Bu elementler hammaddeden gelebilmekte veya ideal olarak gerçekleştirilemeyen karbonizasyon sonucunda ortaya çıkmakta ve aktivasyon süresince yüzeyle kimyasal bağ yapmaktadır. Kül, oksijen ve hidrojen aktif karbonun özelliklerini etkilemektedir. Kül, organik bir madde değildir. Aktif karbonun cinsine göre bileşimi değişmektedir. Elektrolit veya elektrolit olmayan çözeltilerin adsorpsiyonunda külün küçük miktarları bile önem taşımaktadır.

2.4.3.1 Aktif Karbonda Yüzey Oksit Gruplarının Varlığı

Yüzey gruplarına kimyasal olarak bağlı olan oksijen ve hidrojenin, aktif karbonun özelliklerine büyük etkisi vardır.

a. Hava ile temasta, kimyasal adsorpsiyon yoluyla karbon ve hidrojen bir bağ yapar. Genellikle başlangıç maddesinde (hammadde) bulunan hidrojen ve oksijen basit kristal yapının boyutunda ve düzeninde önemli yer tutar.

b. Hammaddenin yapısından bağımsız olarak düşündüğümüzde, sıcaklık ve aktivasyon süresi, yapı üzerine etki eder ve mikro yapı etkilenir. Çünkü oksijenli bileşiklerin havaya karışmasına engel olunur. Karbonizasyon ve aktivasyon boyunca yüksek sıcaklıklarda yüksek oranda C/H oranı sağlanır.

c. Karbon kökenli maddelerde bulunan hidrojen, oksijen ve diğer hetero atomlar, karbonlarla bağlar oluşturur. Ancak bu atomlar, karbon atomlarını çevreleyen kuvvetli valansları tam olarak dolduramayacağı için, basit kristal yapının uçlarına ve köşelerine bağlanırlar. Aynı zamanda kristal kafesteki karbon atomlarının hatalı pozisyonunda olmaları durumu söz konusu ise, karbon atomları potansiyel enerjilerini azaltmak için oksijen, hidrojen ve diğer atomlar ile reaksiyona girer. Bu enerji bakımından zengin C atomları, kendi valanslarını bir diğer komşu basit kristale bağlanarak ya da karbonizasyon prosesi boyunca termal bozunma ürünlerine bağlanarak doldurur. Oluşan kompleks oksijenli bileşikler dört farklı yüzey oksitleri formunda görülür (Çiçek,1998).

1. Güçlü karboksilik grupları,
2. Zayıf karboksilik grupları,
3. Fenol grupları,
4. Karbonik gruplarıdır.

2.4.3.2 Aktif Karbonun Mineral Madde İçeriği

Aktif karbonda mineral madde içeriğini; silikatlar, alüminatlar, eser miktarda bulunabilecek kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun, bakır ve vanadyum gibi inorganik maddeler oluşturabilmektedir. Aktif karbonda mineral madde oranı % 1-12 arasında değişmektedir.

Aktif karbonda bu maddelerden çok az bulunsada aktif karbonun adsorpsiyon karakteristiği önemli oranda etkilenir. Ayrıca demir, kalsiyum ve alkali bileşikler gibi spesifik mineral madde bileşenleri, buharla aktivasyonda bir katalizör etkisi gösterir.

Potasyum ve sodyum karbonatları ve hidroksitleri gibi alkali bileşiklerin, araya sokma yoluyla dar ve uzun şekilli mikrogözeneklerin oluşumunu ilerlettikleri, diğer yandan toprak alkali bileşiklerin ise metalik partiküllerin kanallaşması özellikleriyle mezogözenek oluşumunu zenginleştirdiği bilinmektedir. Pratik uygulamalarda ise, aktif karbonun hidrofilikliğini arttırdığından, atık su arıtımında olduğu gibi mineral madde içeriği bir avantaj olmaktadır (Çiçek, 1998).

Oksijen Yüzey Kompleksleri

Oksijen, karbon ile C_xO_y gibi çeşitli fizikokimyasal kompleksler yapmaktadır. Bu kompleksler yeterince yüksek sıcaklıkta ısıtıldıklarında, CO ve CO_2 gazını verecek şekilde bozunmaktadır. Oksijen yüzey komplekslerini oluşturmanın, oksitleyici gazların kullanımı ve oksitleyici çözeltilerin kullanımı gibi çeşitli metodları vardır. Kullanılan oksitleyici gazlar; su buharı, karbondioksit ve azot oksitlerdir. Oksitleyici çözeltiler; asidik potasyum permanganat, nitrik asit, sülfirik asit, sodyum hipoklorit, amonyum persülfat gibi kimyasal maddelerdir.

Yüzey oksitler ikiye ayrılır; asidik ve bazik olmak üzere. Asidik yüzey oksitler, 473-773 K arasında karbonun oksijen ile yanmasıyla veya sulu oksidasyon çözeltileri ile elde edilmektedir.

Bazik yüzey oksitler, vakumda veya inert atmosferde ısıtıldıktan sonra oksijen ile temas ettirilmek ve daha sonra düşük sıcaklıklara soğutulmak suretiyle elde edilmektedir. Asidik yüzey oksitlerin baskın olduğu karbonlara L-karbonlar, bazik grupların baskın olduğu karbonlara H-karbonlar adı verilmektedir. Elektrokinetik çalışmalara göre, H-karbonlar pozitif yüzey potansiyeli, L-karbonlar negatif yüzey potansiyeli göstermektedir (Cheremision and Ellerbusch, 1980).

Fonksiyonel Gruplar

Yüzey fonksiyonel gruplar, titrasyon, nötralizasyon, metilasyon, spektrometri polografik metodlar ile belirlenmektedir (Cheremision and Ellerbusch, 1980). Aktif karbonun yüzey grupları: Karboksilik gruplar, fenolik hidroksilik gruplar, guinane tipi karbonil grupları, normal laktanlar, fluoresceintype laktanlar, karboksilik asitanhidritler'dir.

Karboksilik gruplar, laktanlar ve fenolik gruplar asidik yüzey oksitlerdir (Boehm and Voll, 1970). Bu asidik gruplar farklı bazlarla nötralize edilerek tespit edilmiştir. $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , NaOH ve Na etoksit karboksilik grupları nötralize etmektedir. Na_2CO_3 , karboksilik, f-laktanlar ve fenolik grupları nötralize etmektedir. Bu yöntem, bazik yüzey oksitlerin bulunması için çok uygun bir yöntem değildir.

Aktif karbondaki karboksilik grupların varlığı; kalsiyum asetat, sodyum bikarbonat, diazometan gibi tuz çözeltileri ile iyon değiştirici işlemi yapılmasıyla veya infrared analizi ile karakterize edilebilmektedir.

2.5 AKTİF KARBONUN ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİ

2.5.1 Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, adsorpsiyon olayındaki katı maddeye adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına da desorpsiyon denir (Gündüz, 1993).

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelmektedir. Bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişiminin artması durumuna pozitif adsorpsiyon denir (Berkem, 1994).

Atık su arıtımı ile ilgili olarak adsorpsiyon; atık sularda çözünmüş olan bazı türlerin uygun bir katı yüzey üzerinde tutulması olarak tanımlanabilir. Herhangi bir katının kristal örgüsü içindeki iyonlar, diğer tanecikler tarafından sarıldığı için dengelenmiştir; ancak yüzeydeki iyonları tutan kuvvetlerin bir kısmı dengelenmemiştir. Bu nedenle katı yüzeyler değmekte oldukları sıvılar içersinden bir kısım maddeleri yüzeylerine çekerler.

Çözünmüş bir maddenin katı yüzeyinde tutunabilmesi için, çözünmüş maddenin çözeltiden alınması, çözücünün katı yüzeyinden uzaklaşması, çözünmüş maddenin yüzeye bağlanması gerekmektedir. Bu bağlamda yüzeye tutunma için en önemli yürütücü kuvvetler, çözünmüş moleküllerin hidrofilik özellikleri ve çözünmüş moleküller ile adsorplayan yüzey arasındaki çekimdir. Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetlice bağlanmışsa, yani hidrofilik özelliği ne kadar fazla ise yüzeye tutunma eğilimi o kadar az olur (Arıkan, 1991).

Adsorpsiyon; maddenin (adsorbat) bir fazdan diğer fazın yüzeyinde birikecek şekilde hareket ettiği bir yüzey olayı olduğundan, yüzey gerilmesi ile adsorpsiyon arasındaki ilgi önemlidir. Yüzey reaksiyonları faz sınırlarında veya yüzey sınırlarında aktif olan kuvvetlerin etkisi ile meydana gelmektedir. Bu kuvvetler karakteristik sınır enerjisi olarak

ortaya çıkarlar ve adsorpsiyonda değişime neden olacak şekilde etkilidirler. Yüzeysel olaylarda sistemin özelliği yüzeye ve sınırlara bağlıdır.

Bir su damlacığının molekülleri arasındaki birleştirici kohezyon kuvvetleri, moleküllerin hareketsiz durmasını sağlayan adhezyon kuvvetlerine baskın olduğu için, yüzey üzerinde bulunan su molekülleri damlacığın içine doğru çekilirler. Böylece sıvı, moleküller arasındaki kohezyon çekim kuvvetinden dolayı oluşan yüzeysel gerilmenin sonucu olarak görünen yüzey alanını azaltmaya çalışır.

Saf su her zaman yüzey gerilmesinden kaynaklanan serbest yüzey enerjisini azaltmaya meyillidir. Yüzeyin genişlemesi sıvı fazdaki moleküler bağların kırılmasını gerektirir ve farklı fazların molekülleri arasındaki bağlar oluşur. Pozitif yüzey gerilmesinde kohezyon kuvveti baskındır, katı-sıvı ara fazı küçülür. Negatif yüzey geriliminde ise adhezyon kuvveti veya fazlar arası bağ güçlüdür ve katı -sıvı ara fazı genişler.

Fazla miktar çözünebilir maddenin bulunması sıvıdaki yüzey gerilimini azaltır. Yüzey gerilimini azaltan çözünebilir madde yüzeyde konsantre olur. Çünkü çözücünün çekebilme kuvveti çözünen maddeninkinden daha azdır. Çözünebilir maddenin yüzeyde birikimi adsorpsiyondur ve çözüldüğü sıvıdaki yüzey gerilmesini azaltan madde, sıvı fazın sınırında adsorbe olacaktır. Yüzey gerilmesini arttıran madde sıvı fazın merkezine doğru yüzeyden uzaklaşır, adsorbe olamaz.

Katı üzerinde çözeltideki maddenin birikimi çözünen-çözücü sistemin özelliklerine bağlı olarak meydana gelir. Adsorpsiyona sebep olan etkilerden en önemlileri çözünen maddenin katı maddeye yakınlığı ve sıvıdan uzaklaşmaya eğilimli karakterde olmasıdır. Su polar bir madde olduğundan, sulu çözeltiden adsorpsiyonda adsorbantın non-polar seçilmesi adsorpsiyonun verimi açısından önemlidir. Adsorpsiyon, fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılır (Cheremision and Ellerbusch, 1980).

Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, hidrojen bağı, Van der Waals etkileşimleri, protonasyon gibi fiziksel kuvvetlerin birinci derecede rol oynadığı bir prosestir (Jankowska et al., 1991). Adsorpsiyon dengesine hızlı bir şekilde erişilir ve proses geri dönüşümlüdür, her bir

kimyasal bağ için 20-50 kJ/mol mertebesinde düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi sıfırdır. Bu sebeple, bu tür adsorpsiyon düşük sıcaklıkta bile gerçekleşme şansına sahiptir. Bu sebeple, adsorplanmış gaz iki boyutlu serbestlik derecesine sahip olabilir ve çok tabakalı adsorpsiyon mümkündür.

Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbe olan moleküler yüzeyde valans kuvvetleri tarafından tutulmaktadır ve bu kuvvetler, fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden daha büyüktür.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbe olan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelmektedir. Aktiflenmiş adsorpsiyon veya kimyasal adsorpsiyon olayı, fiziksel adsorpsiyon kadar sık karşılaşılan bir durum değildir ve adsorplanma sonunda yayılan ısılar da fiziksel adsorplanma ısılarına göre çok daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkta artmaktadır. Adsorplanan tabaka, mono moleküler bir tabakadır.

Kimyasal adsorpsiyona örnek olarak karbonmonoksidin tungsten; oksijenin gümüş, altın, platin ve karbon tarafından adsorplanması verilebilir.

Bir çok adsorpsiyon olayında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon birlikte gerçekleşmektedir. Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon göstermektedir. Hidrojenin nikel üzerindeki adsorpsiyonunda durum böyledir. Kimyasal adsorpsiyon, genellikle gaz ile katı arasında bir reaksiyon eğiliminin bulunduğu hallerde kendini göstermektedir.

Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Farklar

Fiziksel adsorpsiyon düşük adsorpsiyon ısısına sahiptir ve adsorbanın yapısını etkilemektedir. Kimyasal adsorpsiyonda, fiziksel adsorpsiyona göre daha güçlü bir etkileşim vardır ve adsorpsiyon ısısı daha yüksektir. Fiziksel adsorpsiyon, sıcaklık artışı ile azalırken, kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan gaz veya buharın molekülleri atomlara, radikallere veya iyonlara parçalanmaktadır. Bu etkileşim katı yüzeyi ve gaz arasında elektron paylaşımını gerektirmektedir. Bu durumda yüzey bileşenleri önemli rol oynamaktadır. Yüzey bileşenlerinin belirlenmesi sadece kimyasal adsorpsiyon için önemlidir. Kimyasal adsorpsiyonda gaz veya buhar moleküllerinin parçalanması sırasında bazı sorunlarla karşılaşılabilir. Karşılaşılan bir sorunda stokiyometrik faktördür. Aktif yüzey ve aktif gaz arasında kimyasal denge kuruluşunda atomların veya moleküllerin oranında bu faktör ele edilmektedir. Stokiyometrik faktör, BET yüzey alanı ve kimyasal adsorpsiyon yüzey alanı ile tanımlanabilmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon için vakum yeterli olurken, kimyasal adsorpsiyonu geri çevirmek için vakum tek başına yeterli olmamaktadır. Adsorplanan maddeyi yüzeyden uzaklaştırmaya yetecek kadar ısı da gerekmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon uygun sıcaklık ve basınçta tüm yüzeylerde gerçekleşirken, kimyasal adsorpsiyon bazı aktif bölgelerde gerçekleşmektedir.

2.5.1.1 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon prosesi süresince çözeltideki kirletici, adsorbent tarafından tutularak çözeltiden uzaklaştırılır. Adsorbe olan moleküllerin çoğu gözeneklerin yüzeylerinin oluşturduğu geniş bir alana adsorbe olurken, pek azı partikülün dış yüzeyinde adsorbe olur.

Kirleticinin çözelti fazından adsorbente transferi, adsorbent tarafından adsorplanan kirleticinin konsantrasyonunun çözeltideki konsantrasyonu ile dengeye gelene kadar sürer.

Katı ve sıvı fazlar arasındaki kirleticinin denge dağılımı adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliğidir ve belirli bir sistemin kapasitesini tespit etmede yardımcı olur. Mühendisler için eşit öneme sahip parametrelerden biri de sistemin dengeye ulaştığı, hızı belirleyen kinetiktir. Adsorpsiyon hızı, arıtım için gerekli olan alıkonma zamanını belirler ve bu yüzden katı ve sıvı fazlar arasındaki kirleticinin denge dağılımı adsorpsiyon sistemlerinin önemli karbon temas sistemlerinin boyutlarını doğrudan etkiler.

Proses kinetiği, kirleticinin çözeltilerden karbon taneciklerindeki gözeneklere transfer hızını açıklar. Adsorpsiyon olayında proses boyunca üç farklı mekanizma işler.

1. Adsorbe olacak molekül ilk olarak ana çözeltilerden adsorbentin yüzeyine taşınmalıdır. Bu olayın gerçekleşebilmesi için, molekülün adsorbenti çevreleyen çözücü filme geçmesi gerekir ki bu olaya 'Film Difüzyonu' adı verilir.

2. Adsorbent molekülü, gözenegin adsorbe olacağı iç yüzeye taşınmalıdır. Bu proses ise 'Por Difüzyonu' olarak adlandırılır.

3. Adsorbat molekülünün gözeneklerin iç yüzeyine adsorbe olmasıdır.

Adsorpsiyon hızını ve adsorbe olan miktarı etkileyen birçok parametre vardır. Bu parametreler aşağıda sıralanmıştır.

a. Karıştırma hızı

Adsorpsiyon hızı, sistemdeki karıştırma miktarına bağlı olarak hem film hem de por difüzyonu tarafından kontrol edilir. Şayet karıştırma hızı nispeten düşük olursa, adsorbenti çevreleyen film tabakası kalın olacak ve bunun sonucunda da film difüzyonu hız sınırlayıcı basamak olacaktır.

Eğer yeterli karışım sağlanırsa, film difüzyon hızı artacak ve por difüzyon hızı, hız sınırlayıcı basamak olacaktır. Por difüzyonu, yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hız sınırlayıcı basamaktır.

Film difüzyonu, muhtemelen akım hızı 0,0067 m/sn ya da daha düşük olan sürekli sistemlerde hız sınırlayıcı basamak olacaktır.

b. Adsorbentin karakteristikleri

Partikül boyutu ve yüzey alanı aktif karbonun bir adsorbent olarak kullanımı açısından önemlidir. Partikül boyutu adsorpsiyonun hızını etkiler. Partikül boyutu düştükçe adsorpsiyon hızının arttığı unutulmamalıdır. Bu yüzden toz aktif karbonun adsorbent

olarak kullanıldığı sistemlerde hız, granüler aktif karbon kullanılan sistemlerden daha yüksektir.

Toplam adsorpsiyon kapasitesi, adsorbentin yüzey alanına bağlıdır. Karbonun toplam yüzey alanının çok büyük bir bölümü gözeneklerin iç yüzey alanından ileri geldiği için karbonun partikül boyutunun toplam yüzey alanı üzerinde çok büyük bir etkisi yoktur. Bu sebeple aynı miktarda karbon, ister granüler formda isterse toz formda olsun aşağı yukarı aynı kapasiteye sahiptir.

c. Adsorbatın çözünürlüğü

Bir molekülün adsorpsiyonunun gerçekleşebilmesi için öncelikle, molekülün çözücünden ayrılması ve karbon yüzeyine tutunması gerekir. İyi çözünebilen bileşikler, çözücülerine karşı yüksek ilgi duyduklarından bu bileşiklerin adsorbe olmaları, zor çözünen bileşiklerin adsorbe olmalarından daha zordur. Buna rağmen az çözünebilen bileşikler zor adsorplanabilirken, kimi iyi çözünen bileşiklerin kolayca adsorplanabildiği istisnalar vardır. Adsorplanabilirlik ile çözünürlük arasındaki ilişkiyi bulmak için yapılan çalışmalarda önemli gelişme kaydedilememiştir.

d. Adsorbat molekülünün boyutu

Adsorbat molekülünün adsorbe olabilmesi için, karbonun gözeneklerine girmesi gerektiğinden, adsorbatın molekül boyutu adsorpsiyon için önemlidir. Yapılan çalışmalar alifatik asitler, aldehitler ve alkollerde bulunan homolog serilerin molekül boyutunu da büyütmesi sebebiyle adsorpsiyonu da artırdığını göstermiştir. Bu olay karbondaki gözenek boyutu, adsorbat molekülünün molekül boyutu ile ne kadar birbirine yakın olursa, adsorbent ve adsorbat arasındaki çekme kuvvetlerinin o denli büyük olması ile kısmen açıklanabilir. Gözenek büyüklüğü ancak adsorbat molekülünün girmesine müsaade edecek kadar büyük olursa, adsorpsiyon en güçlü seviyesine ulaşır.

Çoğu atık sular, oldukça geniş bir aralıkta değişen molekül boyutlarına sahip bileşikleri içerirler. Bu gibi durumlarda, moleküler perdeleme riski ortaya çıkar. Gözenekleri tıkayan geniş moleküller, küçük moleküllerin gözeneklere girmesini engeller. Buna rağmen, hem gözeneklerin hem de moleküllerin düzensiz şekilleri böyle bir gözenek tıkanmasını önler.

Ayrıca küçük moleküllerin daha yüksek olan mobiliteleri, onların büyük moleküllerden önce ve daha hızlı difüze olmalarına olanak sağlarlar.

e. pH

Adsorpsiyonun yürüdüğü pH değerinin adsorpsiyon miktarı üzerinde güçlü bir etkisi vardır. Bu, hidrojen iyonlarının çok güçlü adsorbe olmaları ve pH'ın kısmen iyonizasyonu etkilemesi ile açıklanabilir. Organik asitler düşük pH'da daha iyi adsorplanırlar. Halbuki organik bazlar için yüksek pH daha uygundur. Herhangi bir adsorpsiyon prosesi için optimum pH laboratuvar testleriyle belirlenmelidir.

f. Sıcaklık

Adsorpsiyon prosesinin gerçekleştiği sıcaklık, hem adsorpsiyon hızını, hem de adsorpsiyon miktarını etkiler. Adsorpsiyon hızı artan sıcaklıkla artar ve azalan sıcaklıkla azalır. Diğer bir deyişle sıcaklıkla adsorpsiyon hızı doğru orantılıdır. Buna rağmen adsorpsiyon, ekzotermik bir proses olduğundan adsorpsiyon miktarı düşük sıcaklıklarda artar, yüksek sıcaklıklarda düşer.

Buraya kadar bahsedilen parametrelerin dışında adsorpsiyonu etkileyen birçok faktör vardır. Bu yüzden adsorpsiyon oldukça karmaşık bir prosestir ve optimum tesis dizaynının sağlanabilmesi için bu faktörlerin dikkatle analiz edilmesi gerekir (Jankowska et al., 1991).

Bu faktörler aynı zamanda adsorpsiyonun meydana geldiği mekanizmayı, adsorpsiyonun etkinliğini ve verimini belirler.

2.5.1.2 Adsorpsiyon Mekanizmaları

Çeşitli adsorbentlerin sulu çözeltideki adsorpsiyon birçok mekanizma ile gerçekleşebilir. Bu mekanizmaların bazıları aşağıda sıralanmıştır.

a. İyon Değişimi: Adsorbent tarafından, adsorplanmış zıt yüklü iyonların benzer yüklü iyonlarla yer değiştirmesi şeklindedir.

b. İyon Çiftleşmesi: Zıt yüklü iyonlar tarafından işgal edilmemiş adsorbent yüzeyinde bulunan zıt yüklü merkezlere çözeltide bulunan diğer iyonların adsorbe olmasıdır.

c. Hidrojen bağı: Adsorbent ve adsorbat arasında hidrojen bağı oluşumu ile adsorpsiyondur.

d. π Bağı elektronlarının polarizasyonu ile adsorpsiyon: Bu mekanizma ile adsorpsiyon, adsorbat elektronca zengin aromatik bir çekirdek içerdiği ve adsorbent kuvvetlice pozitif merkezler ihtiva ettiğinde mümkündür.

e. Dispersiyon kuvvetleri ile adsorpsiyon: London-Van der Waals dispersiyon kuvvetleri adsorbent ve adsorbat arasında etkili olduklarında ortaya çıkan bir adsorpsiyon mekanizmasıdır. Bu mekanizma ile adsorpsiyon, genellikle adsorbatın molar kütlesinin artması ile artar ve sadece bağımsız bir mekanizma olması açısından önemlidir.

f. Hidrofobik bağlanma: Bu mekanizma, adsorbat moleküllerin sulu ortamdan kaçma eğilimlerinin olması ve bu durumun adsorbatın yapısında bulunan hidrofobik grupların agrega olmak suretiyle katı adsorbent üzerine adsorplanmalarına yetecek kadar büyük olduğu zaman işlerlik kazanır (Jankowska et al., 1991).

2.5.1.3 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı ile dengede bulunan adsorplanan madde miktarını, adsorplanan madde derişimine ya da basıncına bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir. İzoterm, sabit sıcaklıkta denge koşullarının bir grafiğidir. Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermiyle anlaşılabılır, ama izotermiyle adsorpsiyon hızı hakkında bilgi edinilemez (Tanyıldızı, 1999).

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi : Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda denge anında bir yüzeyde oluşan adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşittir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon olaylarında adsorbent yüzey kesride dikkate alınarak birim zaman içinde gerçekleşen bu transfer olayları en son şekliyle bir çözelti sistemi için Irving Langmuir tarafından aşağıdaki şekilde ifade edilir. Bu ifadenin temel esası, adsorpsiyonun tek tabakalı olarak gerçekleştiği kabulüne dayanır, adsorpsiyonun

adsorbentin aktif bölgelerinin varlığında gerçekleşeceğini belirtir. Langmuir şu kabulleri yapmıştır:

1. Adsorplanan gaz monomoleküllerdir.

2. Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, yani bir dt zamanı içinde adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyden ayrılan gaz miktarına eşittir.

3. Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülememiş yüzeyi ile; desorpsiyon hızı da , daha önce bir monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzeyi ile orantılıdır.

4. Adsorplanmış moleküller dissosiye değildir.

Langmuir İzotermi çözelti halindeki durum için yazılırsa:

$$C/q = 1/Q.b + C/Q \quad (2.4)$$

ifadesi elde edilir. Burada:

C : İlgilenilen maddenin denge konsantrasyonu veya çözeltide geri kalan madde konsantrasyonudur (mg/L),

q : Adsorbentin gramı başına adsorplanan maddenin gram miktarı (mg/g),

Q, b : Langmuir İzoterm sabitleridir.

Bu sabitlerden Q adsorpsiyon kapasitesi olarak, b ise bağlanma enerjisi sabiti olarak adlandırılır. Hesaplanan C/q değerlerinin C'ye karşı çizilen grafiği bir lineer eğri vermelidir. Lineer eğrinin C/q eksenini kestiği nokta 1/Q.b'ye eşittir ayrıca eğim de 1/Q'ya eşittir.

Freundlich Adsorpsiyon İzotermi : Bu tip izotermde, belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı önce basınçla hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleri ile doymasıyla daha yavaş bir artış gösterir. Freundlich İzotermi, suda ve atık suyun işlenmesinde kullanılan adsorbanların adsorpsiyon karakteristiklerini tanımlamak için sıkça kullanılmaktadır. Freundlich İzotermi aşağıdaki gibi matematiksel olarak ifade edilmektedir:

$$x/m = k.C^{1/n} \quad (2.5)$$

Bu ifadenin logaritması alınır :

$$\log(x/m) = \log k + 1/n \log C \quad (2.6)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadede yer alan:

x : m gram adsorbanın sulu ortamdan adsorpladığı madde miktarı (mg/g),

C : Adsorplanan maddenin denge derişimi (mg/L),

k, n : Freundlich İzoterm sabitleri.

Eşitlik (2.6)'dan yararlanarak hesaplanan $\log(x/m)$ 'nin $\log C$ 'ye karşı çizilen grafiğinden bir lineer doğru elde edilir. Bu doğrunun x/m eksenini kestiği nokta $\log k$ değerini verir. Doğrunun eğiminden ise $1/n$ değeri hesaplanır.

2.5.1.4 Aktif Karbon Adsorpsiyonu

Aktif karbonun adsorpsiyon mekanizmasını, yapısal özellikleri 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.

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 olmayan yapıdaki moleküller için, molekülün boyut faktörüyle birlikte molekülün fiziksel özellikleri de önemlidir. Bir molekül içinde atomların uzaydaki dizilişi adsorplanabilirliğini etkileyecektir. Örneğin dallanmış zincirler, düz zincirlerden daha az adsorplanabilmektedir (Berkem ve Baykut, 1994).

Genel olarak aktif karbon yapısındaki gözenek çaplarının $8 \text{ \AA}$ ve daha yüksek olmasından dolayı adsorplanan moleküller bu gözeneklere rahatça girebilir. Adsorplanan moleküllerin bu gözeneklere dolması, gözenek ağızlarının 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 (Tanyıldızı, 1999).

2.5.1.5 Aktif Karbonun Adsorpsiyon Testleri

Aktif karbonun uygulanışı bakımından farklı fazlarda farklı testler uygulanarak adsorpsiyon kapasitesi belirlenebilir.

a. Sıvı Faz

1. İyot adsorpsiyon kapasitesi (iyot sayısı) (ASTM D 4607-86): 1 gram aktif karbonun adsorpladığı iyot miktarıdır. Aktif karbonun yüzey alanının tahmininde kullanılır. Gelişmiş gözenek sistemine sahip aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesinin tanımlanmasında iyot sayısı gerçek değerden daha düşüktür. Bunun sebebi; iyot moleküllerinin $10 \text{ \AA}$ 'un üzerindeki gözeneklere girebilmesidir. İyot sayısı, daha çok $10 \text{ \AA}$ 'dan büyük gözeneklerin adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde kullanılır.

2. Fenol adsorpsiyonu (ASTM 1783-70): Aktif karbonun adsorpladığı fenol miktarına göre adsorpsiyon kapasitesini gösterir. Aktif karbonun daha çok suların arıtımında kullanımına yönelik bilgi verir.

b. Gaz Faz

1. Benzen adsorpsiyonu : Aktif karbonun adsorpladığı benzen miktarına göre yüzey alanının belirlenmesinde kullanılır. Benzen adsorpsiyonu ile Mezo ve makro gözeneklerin oluşturduğu alan belirlenebilir.

2. Azot adsorpsiyonu : Aktif karbonun adsorpladığı azot miktarına göre yüzey alanını temsil eder ancak azot molekülleri kılcal gözeneklere kadar girebildiği için normal kullanılabilir yüzey alanını temsil etmez.

2.5.2 Yüzey Alanı

Aktif karbonların yüzey alanları genellikle gaz adsorpsiyon yöntemlerine göre hesaplanır. Burada en önemli husus: aktif karbonun iç yüzeyini tek bir tabaka ile kaplamak için gerekli molekül sayısının bulunmasıdır. Eğer bu büyüklükte tek bir molekülün adsorpsiyonu ile işgal edilen alanla çarpılırsa, yüzey alanı elde edilir. Aktif karbonların yüzey alanı, BET yöntemine göre aktif karbonun sıvı azot adsorpsiyon kapasitesi farklı basınçlarla ölçülür. Tek tabakadaki sıvı azotun adsorpsiyonu BET eşitliği kullanılarak hesaplanır. Bu yöntemle bulunan alan toplam yüzey alanından daha düşüktür. Daha çok, kullanılabilir yüzey alanını temsil eder. Çünkü, azot adsorpsiyonu ile aktif karbonun makro, mezo ve nispeten büyük olan mikrogözeneklerinin yüzey alanı ölçülebilmektedir. Yani BET yöntemiyle 5 Å'dan büyük olan gözeneklerin oluşturduğu yüzey alanı ölçülebilmektedir. Bu yüzden toplam yüzey alanı adsorpsiyon kapasitesinin karakterizasyonu için yeterli değildir. Buna ilaveten gözenek boyut dağılımı da bilinmelidir. Çizelge 2.3'te farklı hammaddelerden üretilen aktif karbonların yüzey alanları verilmiştir (Cheremisin and Ellerbusch, 1980).

Çizelge 2.3 Farklı hammaddelerden üretilen ticari aktif karbonların yüzey alanları.
(Cheremisin and Ellerbusch, 1980).

Hammadde	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
Bitümlü kömür	800-1400
Hindistan cevizi	1100-1150
Linyit	500-550
Meyve atıkları	500-1400

2.6 AKTİF KARBONLARIN SINIFLANDIRILMASI

Aktif karbon özellikleri bakımından sınıflandırılması zor bir maddedir. Bu özelliklerin başında yüzey alanı ve gözenek yapısı gelir ve bu bilgiler karşılaştırma amacıyla kullanılır. Bunların yanında adsorpsiyon kapasitesi aktif karbonun kalitesi hakkında fikir verir. Tanecik boyutu ve şekline göre aktif karbonların sınıflandırılması verilmiştir.

2.6.1 Toz Aktif Karbon : 100 μm 'den daha küçük tane boyutuna sahip olup, ortalama yarıçapları 15-25 μm aralığındadır. Geniş yüzey alanı ve küçük difüzyon mesafesi vardır. Adsorpsiyon hızı çok yüksektir. Çözelti fazı adsorpsiyonu için, tıbbi amaçlı ve renk giderme işlemlerinde kullanılır.

2.6.2 Granül Aktif Karbon: Büyük tanecik boyutuna ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptir. Gaz ve buhar adsorpsiyonu için tercih edilmektedir. Bu tip aktif karbonlar, suların saflaştırılmasında, renk gidermede ve akış sistemlerinin bileşenlerinin ayrılmasında kullanılmaktadır.

2.6.3 Küresel Aktif Karbon: Katran, naftalin ve tetralin içinde eritilerek elde edilmektedir. Bu küreler nafta çözücüsü ile temas ettirilmekte ve naftalin ekstrakte edilmektedir. Bu şekilde gözenek yapısı oluşmaktadır. Bu karbonlar yüksek mekanik dayanıklılığa sahiptir ve SO_2 , NO_2 adsorpsiyon kapasiteleri çok yüksektir.

2.7 AKTİF KARBONUN UYGULAMA ALANLARI

Aktif karbon, sahip olduğu yüzey özelliklerinden dolayı bilinen en iyi adsorbenttir. Bu özelliğinden dolayı adsorpsiyon proseslerinde sıkça kullanılır.

Aktif karbonun başlıca kullanım alanları ;

1. Renk, koku, tat ve diğer arzu edilmeyen organik ve inorganik safsızlıkların içme sularından giderilmesinde,
2. Gaz maskelerinin yapımında,
3. Çözücülerin geri kazanımında,
4. Sulu çözeltilerin renk ve kokuların giderilmesinde,

5. Gazlarda SO_x ve NO_x'lerin uzaklaştırılmasında,
6. Çözeltilerin rengini gidermede,
7. Gaz tepkimelerinin katalizlerinde,
8. Hava kirliliğinin kontrolünde,
9. Atık suların arıtımında,
10. Çözücü buharlarının eldesinde,
11. Hidrometalürjide,
12. Tıp ve eczacılık alanında,
13. Altın ve gümüşün geri kazanılmasında.

Aktif karbonun yukarıda sayılan kullanım alanları iki ana grupta toplanmaktadır.

2.7.1 Gaz Faz Uygulama Alanları

Aktif karbon gaz ve buhar adsorbanı olarak ilk defa, Birinci Dünya Savaşı'nda, askeri alanda toksik gazlara karşı insan sağlığını koruma ve savunma amacıyla kullanılmıştır. Bu tip aktif karbonlar genellikle hindistan cevizi, kömür, fıstık kabukları ve meyve çekirdeklerinden üretilmektedir. Hepsi yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Adsorplanan buharlar, aktif karbonun ısıtılması ya da basıncın azaltılmasıyla uzaklaştırılır.

Aktif karbon, farmakolojide de iyi bir adsorplayıcıdır. Sindirim sistemi gazlarının adsorpsiyonunda, oral yolla alınan mantar zehirlerinin adsorpsiyonunda da kullanılır (Çokadar ve ark., 2003).

Aktif karbon filtreleri, iyot, kripton, ksenon gibi asal gazların ve radyoaktif buharın uzaklaştırılmasında da kullanılır. Kaza olması halinde, nükleer reaktörlerde en çok bulunan metil iyot ve asal gazlardır. Helyumu soğutmak için kullanılan ağır suyun temizlenmesinde aktif karbon kullanılmaktadır (Bansal et al., 1988).

Doğal gaz, aktif karbon adsorpsiyonu ile uzaklaştırılabilen % 3 propan ve % 4-5 yüksek hidrokarbonları içermektedir. Propanın % 35'i, pentanın % 98-99'u aktif karbon tarafından uzaklaştırılabilmektedir (Bansal et al., 1988).

Gaz maskelerinde kullanılan aktif karbonlar iki tiptir. İlki kimya endüstrisinde; çok fazla zehirli olmayan ve genellikle yüksek molekül ağırlığına sahip gazların adsorplanmasını sağlamaktadır. İkincisi ise; askeri amaçla kullanılan maskelerde çok zehirli buhar ve kimyasal maddelere karşı koruma sağlamaktadır (Yener, 1997).

2.7.2 Sıvı Faz Uygulama Alanları

Aktif karbon atık suların arıtımında kullanılır. Yeryüzündeki su kaynakları kısıtlı olduğundan, suyun insan hayatındaki önemi çok büyüktür. Bu nedenle kullanılmış suların tekrar kullanımı söz konusudur. Su arıtmanın temel amacı, insanların kullanımı için kimyasal ve bakteriyolojik açıdan temiz su elde etmektir. Eğer atık suların verildikleri kaynaklardan, daha sonraları endüstriyel ve içme suları sağlanıyor ise son derece dikkatli ve hassas olmak gerekir. Başta ilaç ve gıda sanayileri olmak üzere tüm sanayi suları ve özellikle de içme suları berrak, kokusuz, lezzetli ve sağlığa zarar verecek organizmalardan, metal iyonlarından arındırılmış olmalıdır. İçme suyu arıtımından farklı olarak, atık su arıtımında esas olan ağır metallerin, organik kimyasalların, virüslerin ve inorganik tuzların uzaklaştırılmasıdır. Biyolojik arıtma, kimyasal ve fiziksel prosesler sonrası kullanılmaktadır. Arıtma işleminde, granül aktif karbon içeren filtrelerden apolar organik bileşikler uzaklaştırılır (Temur, 1999).

Kaynak sularında çözülmüş halde bulunan inorganik tuzların konsantrasyonu suyun tadında kabul edilmeyecek bir etki yaratmaz. Ancak katı partiküller, ağır metal iyonları, organizmalar, çeşitli organik tuzlar, organik kimyasallar hem yer altı sularında hem de yüzey sularında bulunabilirler ve suda tat değişikliğine neden olurlar. 20.yy'ın ilk yarılarında, içme suyu temininde koku ve tat probleminin fazla olması dezenfeksiyon için kullanılan klorun daha fazla kullanılmasını gerektirmiş, ancak bu fazla kullanım suyun özelliklerini daha da kötüleştirmiştir (Tuncer, 2002). Su, 1 mg/L'den daha az konsantrasyona sahip doğal ya da doğal olmayan organik bileşikler içerebilir. Bu bileşikler dezenfeksiyon aşamasında klorla reaksiyona girerek oldukça kompleks ve tehlikeli bileşikler oluşturur. Örneğin, amonyak ve hümik asitlerin sebep olduğu sudaki kahverengi rengi uzaklaştırmak için yapılan klorla dezenfeksiyonda; fenol, klorla reaksiyona girer ve klorofenollere dönüşür, bu da suda ayrı bir tat problemi yaratır (Uzun, 1997). İçme suyu proseslerinde suyun aktif karbonla teması sağlanır. Aktif karbon, klor adsorplayacağı için,

dezenfeksiyon amaçlı klorlama ünitesiyle, aktif karbonla adsorpsiyon aynı anda uygulanmaz.

Şeker endüstrisinde aktif karbon, şeker şurubundan renk veren maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Bu işlem, şekerin görünüşünü iyileştirmek için yapılan bir işlemdir. Zaman içinde kullanılan aktif karbonun etkinliği azalmaktadır. Bu durumda aktif karbon suyla yıkanıp, ısıtılarak yeniden kullanıma hazır hale getirilir. Bu konudaki ilk çalışma Amerika Şeker Rafinerileri Şirketi tarafından gerçekleştirilmiştir (Jankowska et al., 1991).

Pek çok gıda maddesinin tat ve renk veren maddelerinin giderilmesinde, aktif karbonun kullanımı yaygındır. Pek çok gıda ürünü kristalizasyon veya distilasyon gibi yöntemlerle saflaştırılmaz. Aktif karbonun kullanılmasıyla gıda maddelerinde sadece safsızlıkların giderilmesine çalışılır, böylece ürünün başka değerlerine zarar verilmez (Encyclopedia of Chemical Technology, 1971).

Yenilebilir yağın rafinasyonunda karşılaşılan problemlerin giderilmesinde aktif karbon özellikle renk ve koku giderme işlemlerinde kullanılır. Hindistan cevizi, palm çekirdeği yağı ve diğer hayvansal yağlardan kırmızı, mavi ve yeşil pigmentlerin uzaklaştırılmasında da aktif karbon kullanılır (Bailey, 1990).

Viski, ilk destilasyondan sonra hoş olmayan bir tada sahiptir. Aktif karbon ile hoş olmayan tadı veren maddelerin çoğu uzaklaştırılır ve sonuçta elde edilen içkinin depolanmasına da olanak sağlanır (Encyclopedia of Chemical Technology, 1971).

İlaç sanayinde aktif karbon, antibiyotiklerin üretiminde, enjeksiyon sıvılarının hazırlanmasında kullanılmaktadır. Tıp alanında, birçok sindirim rahatsızlıklarının tedavisinde kullanılan aktif karbonlar büyük molekül ağırlığına sahip zehirli bakterileri mideden uzaklaştırırlar. Ayrıca zehirlenmelerde, bu zehirli maddelerin adsorplanmasında aktif karbon kullanılır (Bansal et al., 1988).

Pek çok proseste çözücü kimyasallar nedeniyle, operasyon boyunca bir takım kirlenmeler meydana gelir. Kuru temizlemede kullanılan çözeltilerin yeniden kazanılmasında aktif karbon kullanılması buna örnektir (Encyclopedia of Chemical Technology, 1971).

Cevherlerden altın veya gümüşün siyanür ile çözündürülmesinden sonra, siyanürlü faza geçen altın ve gümüşün geri kazanılmasında aktif karbonla adsorpsiyon ve elektrolitik kazanım uygulamaları bilinen yöntemlerdir. Siyanürlü çözeltiye temas ettirilen aktif karbonun bir tonu yaklaşık 715 kg altın adsorplar (Çiçek, 1998).

Aktif karbon katalizör görevi de görmektedir. Örneğin; kükürtdioksit ve klordan sülfür klorür oluşumu gibi (İlgar, 2001).

2.8 AKTİF KARBONUN REJENERASYONU

Çok çeşitli alanlarda adsorplayıcı olarak kullandığımız aktif karbonun gözenekleri zamanla dolar ve adsorplama kabiliyeti yok olur. Böyle durumlarda maliyet de hesaba katılarak adsorbent ya atılır ya da rejenerasyon (yenileme) işlemine tabi tutulur. Rejenerasyon işlemi ile aktif karbon üzerinde yüze tutunan moleküller uzaklaştırılabildiklerinden, aynı yatağın defalarca kullanılması söz konusudur. Her yüze tutunma işlemi sonunda tutunan moleküllerin desorpsiyonu yatağın veriminin bir miktar düşmesine sebep olur. Bunun nedeni; moleküllerin kimyasal olarak yüze tutunmasıdır (kemisorpsiyon). Böylece karbonla kimyasal bağ kurmuş olan bileşenlerin yüzeyden sökülmesi zorlaşmaktadır. Aktif karbonu rejenere etmek için aşağıdaki yollara başvurulabilir:

2.8.1 Kimyasal Rejenerasyon

Bu yöntem, tükenmiş karbonun birçok kez kimyasal çözeltilerle yıkanması yolu ile yapılır. Yaş oksidasyon şeklinde de tanımlanır (Kestioğlu, 1990).

Kimyasal rejenerasyon, karbonu filtreden uzaklaştırmadan yapılabilir. Fransız firması Degremant tarafından önerilen seri işlemlerle bunu gerçekleştirmek mümkündür. İşlem kademeleri;

- a. % 1-2'lik HCl ile 1 saat yıkama,
- b. % 10'luk NaOH ile 100 °C'de 1 saat yıkama,
- c. % 50'lik alkol ile 3-4 saat yıkama,
- d. 1 saat, 120-140 °C'de buhar ile muamele,
- e. % 1-2'lik HCl ile 10 dakika yeniden asitlendirme.

Bu teknikler, özellikle endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Çünkü desorplanan maddeler diğer proseslere geri döndürülmektedir.

2.8.2 Termal Rejenerasyon

Bu işlem endüstride oldukça yaygındır. Temel kural, aktif yüzeylerin içindeki safsızlıkların ortamdaki uzaklaştırılması ve yüzey alanının tekrar kullanılabilir hale getirilmesidir. Termal rejenerasyon, kontrollü atmosfer altında karbonun ısıtılması prosesini içerir. Böylece organik madde uçurular ve çıkan gazlar, gaz tutuculardan geçirilir. Rejenerasyon için 2600 kcal/kg ısı gerekir. Bu işlem, çok katlı fırınlar, döner fırınlar ve akışkan yataklı fırınlarda yapılır (Kestioğlu, 1990).

2.9 TÜRKİYE'DE AKTİF KARBONUN ÜRETİMİ VE KULLANIMI

Aktif karbon üretiminde her türlü karbon içeren malzeme kullanılabildiğinden, birçok ülkede aktif karbon üretimi yapılmaktadır. Türkiye'de üniversitelerde bu konu üzerinde özellikle durulmakta ve gerekli altyapı oluşturulmaktadır. Ancak endüstriyel alanda üretim maliyetinin yüksek oluşu nedeniyle fazla çalışma yapılmamaktadır.

Türkiye'de ilk aktif karbon 1930'larda Makine Kimya Endüstrisi tarafından kurulan bir fabrikada gerçekleştirilmiş ve hammadde olarak ardıç katranı kullanılmıştır. Bu fabrika daha sonra kapatılmış ve kurum ihtiyacı olan aktif karbonu ithal etmeye başlamıştır. İthal aktif karbonun bir kısmı barut fabrikasında kullanılan alkol ve eterin filtre ile tutulmasında, diğer kısmı ise zehirli gazlara karşı kullanılan gaz maskelerinin yapımında kullanılmaktadır (Arol ve Yalçın, 1993).

2.10 AĞIR METALLER VE CANLILARA ETKİLERİ

Çevre kirlenmesine neden olan atıklar içinde organik menşeli kirleticiler bulunduğu gibi inorganik menşeli kirleticiler de bulunur. İnorganik kirleticilerden Cu, Cd, Pb, Hg, Ni ve Zn gibi metaller ortamda düşük miktarlarda bulunsalar bile canlılar üzerinde olumsuz etki ederler (Çokadar ve ark., 2003). Çoğu geçiş metalleri olarak bilinen ve fazla yoğunluğa sahip olan bu metaller, toksik ve toksik olmayan metaller şeklinde gruplandırılabilir. Canlı bünyesine girdiği zaman ona zararlı olan metaller toksik metaller olarak adlandırılırlar.

Toksiklik metalden metale, canlıdan canlıya ve derişime bağılı olarak değışir. Bu metaller günümüzde en zararlı çevre kirleticileri arasında yer alırlar.

Bazı ağır metaller bitkilerin büyümesi için gerekli ise de belirli bir konsantrasyondan sonra hem bitkiler için hem de mikroorganizmalar için zehirli olmaktadır.

Metalik kirleticilerin çoğı sularda toplanır. Kirleticilerin sularda toplanması, su içinde çözünme yoluyla olabileceğı gibi, çözünmeden suların dibinde toplanma şeklinde de olabilir. Bu yolla bazen bir metalin çok toksik ve suda çözünen bileşiğı de meydana gelebilir. Yeryüzündeki toksik metal bileşikleri nehir, yağmur ve kar suları ile topraktan sızma yöntemi ile yer altı sularına da karışabilir. Bu nedenle bazen yer altı suları da, çeşitli toksik metaller ihtiva edebilir. İçme suları da bu kaynaklardan temin edildiğinden, içlerinde çeşitli toksik metaller bulunabilir. Toksik maddeler, suda düşük derişimlerde bulunmaları halinde bile insan sağığına zarar vererek hastalıklara ve hatta ölümlere neden olabilirler (Uzun, 1997). İnsan sağığını etkileyebilecek ağır metallerden biri olan bakır, içme sularının sarımsı renge sahip olmasını ve suya acı tat vermesini sağılar. Fazla miktardaki derişimlerde, mide bulantısı ve ishale neden olur. İnsanlar için içme sularındaki emniyetli bakır düzeyi, TSE standartlarına göre 1.50 ppm ve WHO standartlarına göre 1.00 ppm'den az derişimlerdir (Uzun, 1997).

Nikel, bitkilerce topraktan kolaylıkla alınabilmekle birlikte bitkiler için fazlaca toksik olmasıyla bilinir. Doğada genellikle bileşik halinde bulunur. İnsanlara bitki ve su vasıtasıyla geçer. Kanserojen etki yaptığı bilinmektedir (Kimya Teknolojileri, 2002). Nikel iyonunun içme sularındaki uygun miktarı, TSE standartlarına göre 0.05 ppm ve WHO standartlarına göre 0.50 ppm'dir (Çokadar ve ark., 2003). Kurşun, araçlarda kullanılan benzinle birlikte hava kirliliğine sebep olur. Havaya karışan kurşun parçaları, yağışla toprağı inerek sulara karışmaktadır. İnsanlar tarafından fazla düzeyde kurşun alınması, karaciğer, böbrek ve kemiklerde birikmeyi takiben toksik etki oluşturabilmektedir (Uzun, 1997). Alüminyum metali, sularda çözünmüş alüminyum tuzları ve kolloidal halde bulunur. Al ile çalışılan yerlerdeki tozlarla, yiyeceklerle, ilaç olan antiasitler ile, çok az da olsa mutfak gereçleri ile atıklarla kirlenmiş sularla vücuda girer. Hayvanlarla yapılan bir çalışmada, genç olanlarda iskelet ve sinir sisteminin gelişmesini geciktirdiğı belirlenmiştir (Kimya Teknolojileri, 2002). Çinko metali ise, kayaç ve cevherlerde bolca bulunmasına karşın az çözünmesinden dolayı doğal sularda az

derişimlerde bulunur. Sanayideki geniş kullanımından dolayı atık sulara da bu yolla karışır. Fazla miktarda çinko içeren suların tadı buruktur. Çok yüksek çinko derişimlerinin ise (>5 ppm, TSE) ağızda yanma, kusma, mide krampları, alerjik deri reaksiyonları, ishal ve şuur kaybına neden olduğu belirlenmiştir (Kimya Teknolojileri, 2002). Çizelge 2.4’de içme sularındaki bazı ağır metallerin sınır miktarları verilmiştir (Uzun, 1997).

Çizelge 2.4 İçme sularında bulunabilen bazı ağır metallerin sınır miktarları.

Ağır Metal Adı	TSE (mg/L)	WHO (mg/L)
Alüminyum	0.20	0.20
Bakır	1.50	1.00
Nikel	0.50	0.50
Çinko	5.00	3.00
Kurşun	0.05	0.01

BÖLÜM 3

AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE AĞIR METAL ADSORPSİYONU ÜZERİNE DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

3.1 AKTİF KARBON ÜRETİMİ ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Linares-Solana vd.'leri tarafından yapılan bir çalışmada ön işlem görmüş kömürler 850 °C'de değişik aktivasyon sürelerinde aktifleştirilmiştir. Yüzey alanı karakterizasyonu CO₂ adsorpsiyonu ile yapılmış ve en yüksek yüzey alanı 5 saatlik aktivasyon süresi sonunda elde edilen aktif karbona ait olup, bu değer 1404 m²/g'dır (Hassler, 1967).

Ahmadpour et al. (1996) tarafından Avusturya bitümlü kömüründen aktif karbon üretilmiştir. Çalışmada, kömürün oksidasyonunun karbonizasyon ve aktivasyon üzerindeki etkileri ve üretilen aktif karbonun yapısı incelenmiştir. Oksidasyon 200 °C ve 6 saatte gerçekleştirilmiştir. Oksitlenmiş kömürün karbonizasyonu, sıcaklık açısından daha geniş bir uçucu fraksiyonuna sahip olmuş ve de geniş yüzey alanına sahip aktif karbon elde edilmiştir. Kömürün oksidasyonu, oluşan aktif karbonların yüzey alanında ve gözenek hacminde artışa yol açmıştır.

Bir grup araştırmacı tarafından Avustralya bitümlü kömürlerinden aktif karbon üretimi üzerine çalışmışlar ve aktivasyon kimyasalı olarak ZnCl₂ kullanılmıştır. Çalışmada sonucunda; 400-700 °C arasında değişen sıcaklıklarda karbonize edilerek üretilen aktif karbon ürünlerinin yüzey alanlarının, karbonizasyon sıcaklığının 500 °C'ye kadar yükselmesi ile arttığı ve bu sıcaklıktan sonra düştüğü saptanmıştır. Maksimum yüzey alanının ve gözenek hacminin O/C atomik oranı fazla olan örneklerden elde edildiği tespit edilmiştir (Çiçek, 1998).

Lee (1999) Amerika'da yaptığı bir çalışmada, bitümlü kömürler ve meşe ağacıyla, kimyasal aktivasyon prosesini kullanarak aktif karbon üretimini gerçekleştirmiştir.

Kimyasal yöntemde, aktivasyon kimyasalı olarak KOH ve H₃PO₄ seçilmiştir. Numune aktivasyon kimyasalları ile düşük ve yüksek sıcaklıklarda aktifleştirilmiştir. Sonuçta, kömür ile üretilen aktif karbonların BET yüzey alanları 580-1605 m²/g, odun ile üretilen aktif karbonların BET yüzey alanları 783-1807 m²/g olarak bulunmuştur. Yine BET yüzey alanları ölçümleri sonucu ortaya çıkan başka bir bilgi ise mezo gözenek oranlarıdır. Kömürün KOH ile aktivasyonu sonucu üretilen aktif karbonların mezo gözenek oranlarının % 37-55 arasında değiştiği ve odunun H₃PO₄ ile aktivasyonu sonucu üretilen aktif karbonların mezogözenek oranlarının ise % 38 civarında olduğu belirlenmiştir.

Mahramanlıoğlu vd. (2000) tarafından, Ağaçlı linyit kömüründen H₃PO₄ kimyasalı kullanılarak yapılan çalışmada, örnekler öncelikle 170 °C'de, 0.5 saat boyunca karbonizasyona, daha sonra da 500 °C'de kimyasal aktivasyona tabii tutulmuşlardır. Yapılan üretim sonucunda geniş yüzey alanına sahip aktif karbon elde edilmiştir.

Hsu (2000) yaptığı bir çalışmada, Avustralya Bitümlü kömürünü kullanarak farklı kimyasal aktifleştiricilerle aktif karbon üretimini gerçekleştirilmiştir. Aktifleştirici olarak ZnCl₂, H₃PO₄ ve KOH kullanılmıştır. 0.4-1 mm boyuttaki kömür aktifleştirici maddelerle doyurularak, 110 °C'de 24 saat aktivasyona uğratılmıştır. Daha sonra 30 °C/dakika ısıtma hızı ile 400-900 °C arasında değişen sıcaklıklarda N₂ gazı altında 1 saat karbonizasyona tabii tutulmuştur. Fırın soğuduktan sonra çıkarılan ürün 0.5 N HCl ile kaynatılarak gözeneklerin açılması sağlanmıştır. Çinko klorür ve fosforik asit için daha düşük yüzey alanları bulunurken en yüksek yüzey alanı potasyum hidroksit için bulunmuştur. Çinko klorür için yüzey alanı: 960 m²/g, fosforik asit için: 770 m²/g ve potasyum hidroksit için: 3300 m²/g olarak bulunmuştur. Termogravimetrik analiz sonucu orijinal numunenin yapısındaki değişimler belirlenmiştir.

İlgar (2001) tarafından yapılan bir çalışmada Kütahya-Gediz yöresine ait linyitten aktif karbon üretimi yapılmıştır. Üretim için fiziksel aktivasyon seçilmiştir. -1700+710 mm tane boyutuna indirilen kömür numunesi önce azot gazı atmosferinde 20 K/dak ısıtma hızı ile 1073 K sıcaklıkta 1 saat süreyle karbonize edilmiş ve karbondioksit atmosferinde 1173 K sıcaklıkta farklı sürelerde aktive edilmişlerdir. 6 saatlik aktivasyon sürecine kadar yüzey alanında artış eğilimi olduğu, bu süreçten sonra yeni gözenek yapısının oluşmadığı tespit edilmiştir. Aksine mevcut gözeneklerde sıcaklık etkisiyle çökmeler olduğu görülmüştür.

Sarıcı (2001) tarafından yapılan bir çalışmada, Gölbaşı ve Kangal linyitleri hammadde olarak belirlenmiş, $ZnCl_2$ aktivasyon kimyasalı olarak kullanılmış ve boru tip fırında N_2 atmosferinde karbonize edilen kömür örneklerinden aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmanın sonucunda; linyitlerdeki kükürt oranının yüksekliği aktif karbonun gözenek yapısını olumsuz etkilendiği ve adsorpsiyon kapasitesini azalttığı görüşüne varılmıştır.

Rodenas et al. (2001) tarafından yapılan bir çalışmada, İspanya antrasit kömürlerinin NaOH aktivasyon kimyasalı ile aktivasyonu yapılarak aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. 110 °C'de aktive edilen numune, farklı oranlarda kömür/aktivasyon kimyasalı oranlarında, 730 °C sıcaklıkta 1 saat karbonizasyona uğratılmıştır. Sonuçta, % 44 oranında kömür/aktivasyon kimyasalı kullanılarak üretilen aktif karbonun BET yüzey alanı 1045 m²/g, % 73 oranında kullanılarak üretilen aktif karbonun BET yüzey alanı ise 2669 m²/g olarak bulunmuştur.

Lua et al. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada, fındık kabukları hammadde olarak kullanılmıştır. Numune, 2-2.8 mm tane boyutuna getirildikten sonra, KOH aktivasyon kimyasalı ile aktifleştirilmiştir. 1 saat boyunca, 300 °C'de aktive edilen numune 500-900 °C arasındaki sıcaklıklarda karbonize edilmiştir. Bu şartlarda üretilen aktif karbonların BET yüzey alanları ve mikro gözenek hacimleri kıyaslanmıştır. Sonuçta, karbonizasyon sıcaklığı 750 °C olan şartlarda BET yüzey alanı 2000 m²/g ve mikrogözenek hacmi ise bu şartlarda 0.68 cm³/g olarak bulunmuştur.

Kütahyalı (2004) tarafından yapılan çalışmada kömür atıklarından kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretilmiştir. Aktivasyon kimyasalı olarak $ZnCl_2$ kullanılmıştır. Orijinal numune aktivasyon kimyasalı ile 1:1 ve 2:1 oranlarında karıştırılarak iki farklı türde karışım hazırlanmıştır. 500-700 °C arasında farklı sıcaklıklarda 1 saat karbonizasyona uğratılan ürün, HCl çözeltisiyle ve suyla yıkanarak 110 °C'de kurutulmuştur. Üretilen aktif karbonlardan, numune: aktivasyon kimyasalı oranı 1:1 olan ve 600 °C'de karbonizasyon yapılan deneyle elde edilen aktif karbonun yüzey alanı en yüksek olup, bu aktif karbonun BET değeri 364 m²/g olarak bulunmuştur.

Aydemir (2004) tarafından bitümlü kömürler üzerinde yapılan bir çalışmada; kömür:aktivasyon kimyasalı oranının incelendiği ve aktivasyon kimyasalı olarak NaOH'ın kullanıldığı deneylerde iyot sayısı 1107 mg/g bulunmuştur. Karbonizasyon sıcaklığının incelendiği ve aktivasyon kimyasalı olarak KOH'ın kullanıldığı deneylerde ise iyot sayısı 1070 mg/g bulunmuştur.

Ganan et al. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, kömür katranından kimyasal ve fiziksel yöntemle aktif karbon üretilmiştir. Kimyasal yöntemde, KOH aktivasyon kimyasalı olarak belirlenmiş, hammadde ile 110 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca etkileştirilmiş ve 10 °C/dakika ısıtma hızı ile 450 °C sıcaklıkta 100 cm³/dak N₂ gazı atmosferinde karbonizasyona tabi tutulmuştur. Fırından çıkarılan ürün asitle yıkanarak KOH'ın ayrılması sağlanmıştır. Sonuçta, Katran: KOH oranı 1:3 olduğu durumda BET yüzey alanı 638 m²/g, mikrogözenek hacmi 0.33 m³/g ve mezogözenek hacmi ise 0.05 m³/g olarak bulunmuştur.

Babel et al. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, elyaf hammaddesini KOH aktivasyon kimyasalı ile aktifleştirerek aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar çalışmalarında aktivasyon sıcaklığının, hammadde: aktivasyon kimyasalı oranının ve karbonizasyon sıcaklığının etkilerini inceleyerek elde olunan aktif karbonların karbonların yüzey alanlarını ve mikrogözenek hacimlerini belirlemişlerdir. Karbonizasyon deneyleri argon gazı atmosferinde gerçekleştirmiştir. 1:3.5 elyaf:KOH oranı ile 45 dakika 400 °C'de karbonizasyon yapılarak üretilen aktif karbonun BET yüzey alanı 1978 m²/g olarak bulunmuştur. Yine bu aktif karbonun mikro gözenek hacmi, 0.93 m³/g, mezo gözenek hacmi ise 0.92 m³/g olarak bulunmuştur. Bu şartlarda üretilen aktif karbon en iyi sonuçları vermiştir. Örneğin, 5.0:1 KOH/elyaf oranı ile 45 dakika 400 °C'de karbonizasyonu yapılarak üretilen aktif karbonun BET yüzey alanı, 1977 m²/g olarak bulunmuş ve mikro gözenek hacmi ise 0.85 cm³/g ve mezo gözenek hacmi 0.71 cm³/g olarak bulunmuştur.

3.2 AĞIR METAL ADSORPSİYONU ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Çam (1999) tarafından yapılan bir çalışmada fosforik asitle aktifleştirilen ve farklı sıcaklıklarda N₂ gazı ile karbonize edilerek üretilen aktif karbonlar ile Pb(II) iyonları adsorpsiyonu yapılmış ve 20 mg/L'lik Pb(II) çözeltisinin 2.5 g/L aktif karbon dozu ile

pH 5'te 120 dakikalık temas süresinde maksimum giderme gerçekleşmiştir. Aktif karbon dozunun artışıyla adsorpsiyonun arttığı belirlenmiştir.

Tanyıldızı (1999) tarafından yapılan bir çalışmada, şeker pancarı küspesi hammadde olarak seçilmiş ve CO₂ gazı ile farklı sıcaklıklarda karbonize edilerek sulu çözeltiden Cu(II) adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçta; 750 °C'de 180 dakika sürede ortam pH'ı 6 olarak seçilmiş ve 1mg/L aktif karbonla 50 mg/L'lik çözeltideki Cu(II) iyonlarının % 54'ü giderilmiştir.

Teker vd. (1999) tarafından yapılan bir çalışmada pirinç kabuklarından üretilen aktif karbon ile Cu(II) ve Cd(II) iyonları için adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada, ortam pH'ı, aktif karbon dozu, temas süresi, başlangıç metal konsantrasyonu ve sıcaklığın adsorpsiyona etkisi belirlenmiştir. Cu(II) iyonları için; uygun pH 5.30 ve 60 dakika temas süresinde, 15 ppm Cu(II) çözeltisinin 0.5 g aktif karbon ile % 100 adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Cd(II) iyonları için ise uygun pH 7 ve 80 dakika temas süresinde 15 ppm Cd(II) çözeltisinin 1.0 g aktif karbon ile % 54'ü giderilebilmiştir. Elde edilen sonuçlar Freundlich ve Langmuir izotermine uygulanmış ve Cu(II) için $K_f : 0.977$, $1/n$ ise 0.411 bulunmuştur. Cd(II) iyonları için ise $K_f : 0.894$ ve $1/n : 0.47$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan Cu(II) iyonlarının, Cd(II) iyonlarına göre daha fazla adsorbe olduğu belirlenmiştir.

Mahramanlioğlu (2000) tarafından yapılan bir çalışmada Ağaçalı Kömürlerinden 600 °C'de ve N₂ gazıyla aktif karbon elde edilmiş ve sulu çözeltiden kobalt adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH 6.5'te olduğu ve 0.05 g/0.1dm³ adsorbent konsantrasyonunda uzaklaştırma % 19 iken, 0.55 g/dm³ adsorbent konsantrasyonunda uzaklaştırma verimi % 100'e çıkmıştır.

Uzun (2000) tarafından, hazır olarak alınan ticari aktif karbon ile yapılan bir çalışmada, 1 gram aktif karbonu, ağır metal iyonu konsantrasyonu 200 ppm olan 50 mL, çözeltiler ile farklı sürelerde temas ettirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri pH 5.3-5.5 arasında gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi, Freundlich İzotermine bulunan K_f ve n değerleri ile diğer adsorplayıcılarla karşılaştırılmıştır (citosan ve agar). Sonuçta, aktif karbon ile adsorpsiyon deneylerinde, nikel iyonları için $K_f : 0.52$ ve bakır iyonları için ise 2.3 olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin sonucunda; nikel iyonlarının bakır

iyonlarına göre daha az adsorplandığı ve bakır iyonlarının adsorpsiyon yeteneğinin daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Temur (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, hazır olarak alınan ticari bir aktif karbon ile Fe(III) iyonlarının adsorpsiyon oranları belirlenmeye çalışılmış, ortam asiditesinin ve sıcaklığın adsorpsiyonda çok önemli faktörler olduğu sonucuna varılmıştır. 0.01 M HCl konsantrasyonundaki çözeltide 4.80 mg Fe(III) adsorplanırken, 0.07 M HCl konsantrasyonunda 4.77 mg Fe(III) adsorplanabilmektedir. Ayrıca, ortam sıcaklığı ise ilk sürelerde adsorpsiyonu artırdığı belirlenmiştir. Fe(III) ihtiva eden atık sulardan bu iyonların giderilmesi için düşük sıcaklıklarda çalışılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Aktaş (2001) tarafından yapılan bir çalışmada, Triton X-100 adsorpsiyonu için Zonguldak ve Tunçbilek kömürleri kullanılmıştır. Zonguldak Kömürlerinin BET yüzey alanı $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ve Tunçbilek Kömürünün BET yüzey alanı ise $39.5 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. 3.0 gr kömür örnekleri 17 mL çözelti ile 5-1440 dakika arasında değişen sürelerde adsorpsiyona uğratılmıştır. Sonuç çözeltiler analiz edilerek Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiştir. Zonguldak kömürleri için yapılan adsorpsiyon sonucu oluşturulan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri hesaplanmış ve Langmuir izotermdeki Q değeri 7.27, b : 4.13 ve Freundlich izotermdeki K_f : 3.98 ve n ise 0.099 olarak bulunmuştur.

Kadirvelu et al. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada, katı atıklardan aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiş ve metal iyonları adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan adsorbat iyonlardan bazıları civa ve nikeldir. Adsorpsiyon çalışmalarında, 25 mg/L metal iyonlarını içeren 100 mL çözelti ile, 250 mg adsorbent 1-24 saat arasında değişen sürelerde karıştırılmıştır. Sonuçta bu şartlarda gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinde, Hg(II) iyonu için pH 6'da 24 saat sonunda iyonların % 100 'ü adsorbe olurken, Ni(II) iyonlarının ise 24 saat sonunda pH 5'te % 84'ü adsorbe olmuştur. Bu denemeler farklı atıklardan üretilen aktif karbonlar ile de denenerek benzer sonuçlar bulunmuştur.

Bajaj et al. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada; pirinç kabuğu hammadde olarak belirlenip farklı parça büyüklüğünde üretilen aktif karbonlar ile, Cr(VI) adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sonuçta; 10 ppm'lik Cr(VI) sulu çözeltisinden 0.3 ve 1.0 mm çapındaki aktif karbonlar ile maksimum adsorpsiyon sırasıyla % 88 ve % 80 olarak bulunmuştur.

Çokadar vd. (2003) tarafından, hazır alınan ticari granül aktif karbon ile yapılan bir çalışmada, nikel adsorpsiyonu üzerinde çalışılmıştır. Nikel adsorpsiyonu, olaya etki eden bazı parametreler ve adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Adsorpsiyon olayında metal giriş konsantrasyonu, pH, temas süresi ve ligantlar önemli parametreler olarak belirlenmiştir. İlk 6 saat temas süresinin önemli bir kısmını teşkil etmekte olup, 8 saatte denge haline ulaşılmaktadır. Optimum pH 7 olarak belirlenmiştir. Korelasyon katsayılarına göre adsorpsiyon Freundlich İzotermine daha çok uyduğu görülmektedir. Sonuç olarak K_f değeri 1.22 olarak bulunmuştur. Bu değerden adsorpsiyonun şiddeti ortaya çıkmaktadır.

Bansode et al. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada, hazır olarak alınan granül aktif karbon ile Cu(II), Pb(II) ve Zn(II) metallerinin adsorpsiyonu yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında, 0.05-1.0 g arsında değişen oranlardaki aktif karbon miktarı ile 0.5 mM metal iyonu çözeltileri 24 saat boyunca pH 4.8'de adsorpsiyona uğratılmıştır. Sonuçta, 1 g/100 mL aktif karbon dozu 24 saat boyunca mevcut bakırın % 90'ını, kurşunun %97'sini ve çinkonun ise % 27'sini adsorplayabilmiştir. Yapılan sıralamaya göre Pb > Cu > Ni şeklinde adsorpsiyon olduğu bulunmuştur. Bulunan sonuçlar Freundlich İzotermine uygulanmış ve Cu(II) için, K_f : 6.8, $1/n$: 0.413, Pb(II) için, K_f : 14.6 ve $1/n$ 0.322, Zn(II) için K_f : 0.28 ve $1/n$: 0.039 olarak hesaplanmıştır.

Li et al. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada bitümlü kömürlerin 6 N HNO₃ ile oda sıcaklığında muamele edilen numune He atmosferinde 1200 K sıcaklığında 2 saat boyunca karbonize edilmiştir. Üretilen bu aktif karbon ile azot atmosferinde 398 K sıcaklığında Hg adsorpsiyonu yapılmıştır. Optimum şartlarda hesaplanan maksimum Hg adsorpsiyonu 40 µg/l olarak bulunmuştur.

Kütahyalı vd. (2004) kömür atıklarından kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretilmiş, 1:1 oranında çinko klorür aktifleştirici olarak kullanılmıştır. Daha sonra N₂ gazı ile karbonize edilmiştir (500-700 °C, 1 saat) . Sonuçta, BET yüzey alanı 364 m²/g olarak bulunmuştur. Üretilen bu aktif karbonun 0.1 gramı ile pH 5'te , 4 saatlik bir temas süresi ve 30 °C sıcaklıkta, 50 ppm uranyumun % 94'ü adsorpsiyonla giderilmiştir.

Sergei et al. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada; petrol atığı, ayçiçeği küspesi ve kömür atıklarından oluşan bir karışım hammadde olarak belirlenmiştir. K₂CO₃

ve Na_2CO_3 aktivasyon kimyasalı olarak kullanılmış ve $300\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, 3 saat karbonize edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı, $638\text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Bu aktif karbon ile Cr(III) adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler pH 3.7’de yapılmış olup, 4g/L aktif karbon içerecek şekilde adsorbent hazırlanmıştır. Bu adsorbent içerisinde 25 mL Cr(III) çözeltisi bulunan 250 mL çözelti ile 0.5-4 gün boyunca adsorpsiyona uğratılmıştır. Sonuç olarak bulunan değerler ile Freundlich İzotermi çizilmiş ve izoterm sabitleri hesaplanmıştır. $35\text{ }^\circ\text{C}$ ’de K_f değeri 6.62 ve $1/n$ değeri ise 0.367 olarak hesaplanmıştır..



BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde; çalışmalarda kullanılan numune tanıtılmış, kullanılan deneysel donanım ve yöntemler hakkında bilgi verilmiştir.

4.1 Deney Numunesinin Tanıtılması

Bu çalışmada aktif karbon üretimi için, hammadde olarak Amasra Bitümlü kömürü kullanılmıştır. Deney numunesi TTK Amasra İşletmesi Ocaklarından temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere, öncelikle çeneli ve konili kırıcılardan geçirilen numune; 0.840 ve 0.250 mm'lik eleklerden elenerek -0.840+0.250 mm tane boyutunda boyutlandırılmıştır.

4.2 Deneysel Yöntem

'Kömürden Aktif Karbon Üretimi ve Ağır Metal Adsorpsiyonu' başlıklı bu çalışmada, deneylerde uygulanan aşamalar verilmiştir;

Kömür numunesi.

Konileme-Dörtleme Yöntemi ile Numunenin Azaltılması.

Boyutlandırma (-0.840+0.250 mm).

Aktivasyon.

Karbonizasyon.

Liç.

Aktif karbonun değerlendirilmesi.

Kimyasal analiz.

Adsorpsiyon deneyleri.

4.2.1 Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretiminde, aktivasyon ve karbonizasyon olmak üzere iki aşama mevcuttur.

Aktivasyon aşamasında; aktivasyon işlemi fiziksel veya kimyasal yöntemlerle yapılmaktadır. Bu çalışmada, kimyasal aktivasyon yöntemi seçilmiş olup, numune üç farklı aktivasyon kimyasalı ile aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kimyasal aktivasyon prosesinde, numune aktivasyon kimyasalı ile kaynatılarak sonuç ürüne karbonizasyon işlemi uygulanmıştır. Üretilen aktif karbon kimyasal analiz ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

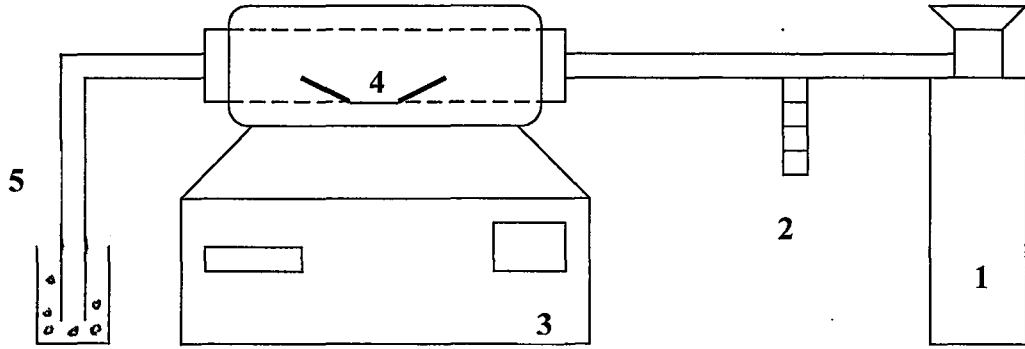
4.2.1.1 Aktivasyon Deneyleri

-0.840+0.250 mm tane boyutunda boyutlandırılan Amasra Kömür numunesinin aktivasyon aşamasında kimyasal yöntem seçilmiştir. Bu yöntemde, KOH, NaOH ve LiOH gibi üç farklı aktivasyon kimyasalı kullanılmıştır. Bu amaçla, 20 g kömür numunesi, içerisinde % 50 KOH, NaOH ve LiOH içeren 200 mL çözeltiyle karıştırılarak balona konulmuştur. Balon, geri soğutucu altında yağ banyosunda 120 °C'de 9 saat kaynatılmıştır. Bu sürenin sonunda karışım dikkatlice süzülerek 120 °C'deki etüvde 12 saat kurutulmuştur. Böylece üç farklı aktivasyon kimyasalı kullanılarak üç farklı aktivasyon ürünü elde edilmiştir.

4.2.1.2 Karbonizasyon Deneyleri

Aktivasyon prosesi sonucu elde edilen ürünlerin karbonizasyonu, iç çapı 6.5 cm, yüksekliği 35 cm olan silindir şeklinde fırında gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 4.1'de görülmektedir. Aktivasyon işleminden elde edilen ürünlere karbonizasyon işlemi uygulanmıştır. Karbonizasyon işleminde kullanılan fırın, boru tip fırın olup sıcaklık ayarı otomatik kontrol mekanizmalıdır. Çalışma sırasında sıcaklık, 15 °C/dakika ısıtma hızıyla artırılarak, 900 °C'ye ayarlanmıştır. Fırının içinde, inert bir atmosfer oluşturmak için N₂ gazı kullanılmış ve gazın geçişi vanayla sağlanıp, 2000 mL/dakika gaz fırının içine gönderilmiştir. 900 °C'de 2 saat karbonize olan ürün 2 saatin sonunda fırının kapatılmasıyla soğumaya bırakılmıştır. Karbonizasyon ürünü fırının içinden çıkarılarak baz kalıntılarını uzaklaştırmak amacıyla 0.5 M HCl, çözeltisiyle 30 dakika, 85 °C'de

kaynatılmıştır. Karışım süzülerek, pH'ı 6'dan küçük oluncaya kadar yıkama ve kaynatma işlemlerine devam edilmiştir. Elde edilen aktif karbon 105 °C'de kurutulmuştur.



Şekil 4.1 Karbonizasyon Düzeneği (1 : Azot tüpü, 2 : N₂ Akış ölçer, 3 : Kontrol düğmeleri, 4 : Kuvars kayıkçık, 5 : Gaz çıkışı) .

4.3 AKTİF KARBONUN BAZI KARAKTERİSTİKLERİNİN BELİRLENMESİ

4.3.1 Kül Tayini

Elde edilen aktif karbon örneklerinin kül içeriğini tayin etmeden önce, belirli miktardaki aktif karbon örneği 105 °C’de sabit tartıma getirilerek nem içeriği hesaplanmıştır. Nem içeriği belirlenmiş aktif karbondan yaklaşık 0.75 g alınarak, 900 °C’de sabit tartıma getirilmiş porselen kroze alınıp, bir kül fırınında 800 °C’de sabit tartıma gelinceye kadar yakılmış ve örneğin kül içeriği kuru temel üzerinden aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır (ASTM D 2015-66).

$$\% \text{ Kül} = m_1[100/m_0][100/(100-N)] \quad (4.1)$$

m_1 : külün ağırlığı(g) ,

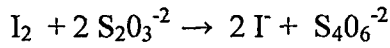
m_0 : aktif karbon örneğinin başlangıçtaki ağırlığı(g),

N : % nem’dir.

4.3.2 İyot Sayısı Analizi

Farklı aktivasyon kimyasalları ile elde edilen aktif karbonların iyot sayısı (IS), litresinde 2.7 g I_2 çözündürülerek hazırlanan stok iyot çözeltisinin 100 mL’inde bulunan iyodun 0.5 g aktif karbon tarafından adsorplanan miktarı belirlenerek tayin edilmektedir. İyot sayısı analizleri ASTM D 4607-86 Standardına göre yapılmıştır.

Aktif karbon örneklerinin iyot giderme kapasitelerini belirlemek amacıyla, 0.5 g aktif karbon 250 mL’lik bir erlen içerisinde 10 mL % 5’lik HCl çözeltisiyle ısıtıldıktan sonra 30 saniye kaynatılır ve oda sıcaklığına getirilir. Üzerine 100 mL stok iyot çözeltisi ilave edilip 30 saniye çalkalanır ve beyaz banttı sızılır. Elde edilen sızıntının 50 mL’si 0.10789 N ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon işleminde indikatör olarak nişasta kullanılır. Dönüm noktasına kadar harcanan tiyosülfat çözeltisinin hacmi belirlenerek, tiyosülfat ile iyot arasında meydana gelen aşağıdaki reaksiyon denklemi dikkate alınarak filtrattaki iyot miktarı belirlenir. Adsorplanan iyodun miktarı, iyodun başlangıç ve son konsantrasyonu arasındaki farktan hesaplanır. Bulunan değer 0.5’e bölünerek, birim gram aktif karbon tarafından adsorplanan iyot miktarı hesaplanır.



İyot sayısının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır.

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

$$N_{iyot(filtrat)} \cdot V_{iyot} = N_{tiyosulfat} \cdot V_{tiyosulfat}$$

$$Q_{iyot(başlangıç)} = (N_{iyot(stok)} \cdot MA \cdot b / (TD \cdot SF)) / 1000$$

$$Q_{iyot(filtrat)} = (N_{iyot(filtrat)} \cdot MA \cdot b / TD) / 1000$$

$$Q_{iyot(adsorplanan)} = Q_{iyot(başlangıç)} - Q_{iyot(filtrat)}$$

$$IS = Q_{iyot(adsorplanan)} \cdot 1000 / 0.5$$

Burada;

- $N_{iyot(stok)}$: Ayarlanan stok iyot çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu, N
- N : Titrasyon için kullanılan ayarlı tiyosülfat çözeltisinin konsantrasyonu
- $N_{iyot(filtrat)}$: Süzüntüdeki iyot konsantrasyonu, N
- V : Titrasyonda kullanılan iyot çözeltisinin hacmi, 50 mL
- V : Harcanan ayarlı tiyosülfat çözeltisinin hacmi,
- $Q_{iyot(başlangıç)}$: 0.5 gram aktif karbonla temas ettirilen çözeltideki iyot miktarı(g),
- $Q_{iyot(filtrat)}$: Süzüntüdeki iyot miktarı(g),
- $Q_{iyot(adsorplanan)}$: 0.5 gram aktif karbonla temas ettirilen çözelti hacmi(110 mL)
- SF : Aktif karbonu ısılatmak için kullanılan 10 mL seyreltik HCl'den dolayı seyreltme faktörü, 1.1
- MA : İyodun molekül ağırlığı, 253.8 g/mol
- TD : İyodun tesir değeri, 2
- IS : İyot sayısı, mg- I_2 /g aktif karbon.

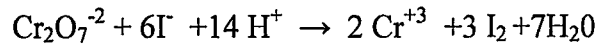
İyot Sayısı Analizi İçin Çözeltilerin Hazırlanması

İyot çözeltisi: 4.1 g KI 1000 mL'lik bir balon jode bir miktar distile suda çözündürüldükten sonra, üzerine 2.7 g I_2 ilave edilir ve distile suyla 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Karanlık bir ortamda 1 gece bekletilerek, mavi bant süzgecinden geçirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan iyot çözeltisi, ayarlı tiyosülfat çözeltisi ile titre edilerek belirlendikten sonra kullanılmıştır.

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

Tiyosülfat çözeltisi: 0.1 N tiyosülfat çözeltisini hazırlamak için yaklaşık 25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ alınarak 1 litrelik bir balon jojede bir miktar distile suda şözündürölerek litreye tamamlanmıştır. Tiyosülfat çözeltisini uzun süre muhafaza etmek amacıyla 0.1 g Na_2CO_3 ilave edilmiştir. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ su kaybeden ve bazı bakterilerin üremesi için iyi bir ortam olduğundan, hazırlanan tiyosülfat çözeltisi 1 gece bekletildikten sonra potasyum bikromat çözeltisi ile ayarlanarak kullanılmıştır.

Bunun için 250 mL'lik erlene, dördüncü hanesine kadar dikkatlice tartılmış yaklaşık 0.2 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ alınmış ve üzerine 50 mL kaynatılmış saf su ilave edilerek şözündürölümüştür. Bu çözeltinin üzerine de yaklaşık 2 g KI ve derişik HCl 'den 10 kere seyreltilerek hazırlanan çözeltiden 80 mL ilave edilerek karıştırılmıştır ve karanlık bir yerde 3-5 dakika bekletildikten sonra tiyosülfat çözeltisi ile titre edilmiştir. Aşağıdaki reaksiyona göre açığa çıkan iyodun önemli bir kısmı titre edildikten sonra ortama 3 mL kadar nişasta çözeltisi ilave edilmiş ve koyu mavi renk açık yeşile dönene kadar titrasyona devam edilmiştir (Gündüz, 1993).



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

$$N = m / (0.04903 \cdot V) \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte:

m : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'nin kütlesi, (g)

MA : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'nin molekül ağırlığı, (294.19 g/mol)

V : Harcanan tiyosülfat çözeltisinin hacmi, (mL)

N : Tiyosülfat çözeltisinin normalitesi, (meg/L)

4.3.3 TGA Deneyleri

Kömürlerin ısı enerjisi (sıcaklık artışı) karşısında davranışını esas alan bu çalışmalar ZKÜ Cevher Hazırlama Laboratuvarında bulunan PL TGA 1500 Cihazında yapılmıştır. Bu cihaz başlıca şu kısımları içermektedir;

- a. Terazı,
- b. Isıtma cihazı,
- c. Sıcaklık ölçüm ve kontrol birimi,
- d. Kütle ve sıcaklık değişimlerini otomatik olarak kontrol eden sistem,
- e. Örneğin içinde bulunduğu atmosferi kontrol eden düzenek.

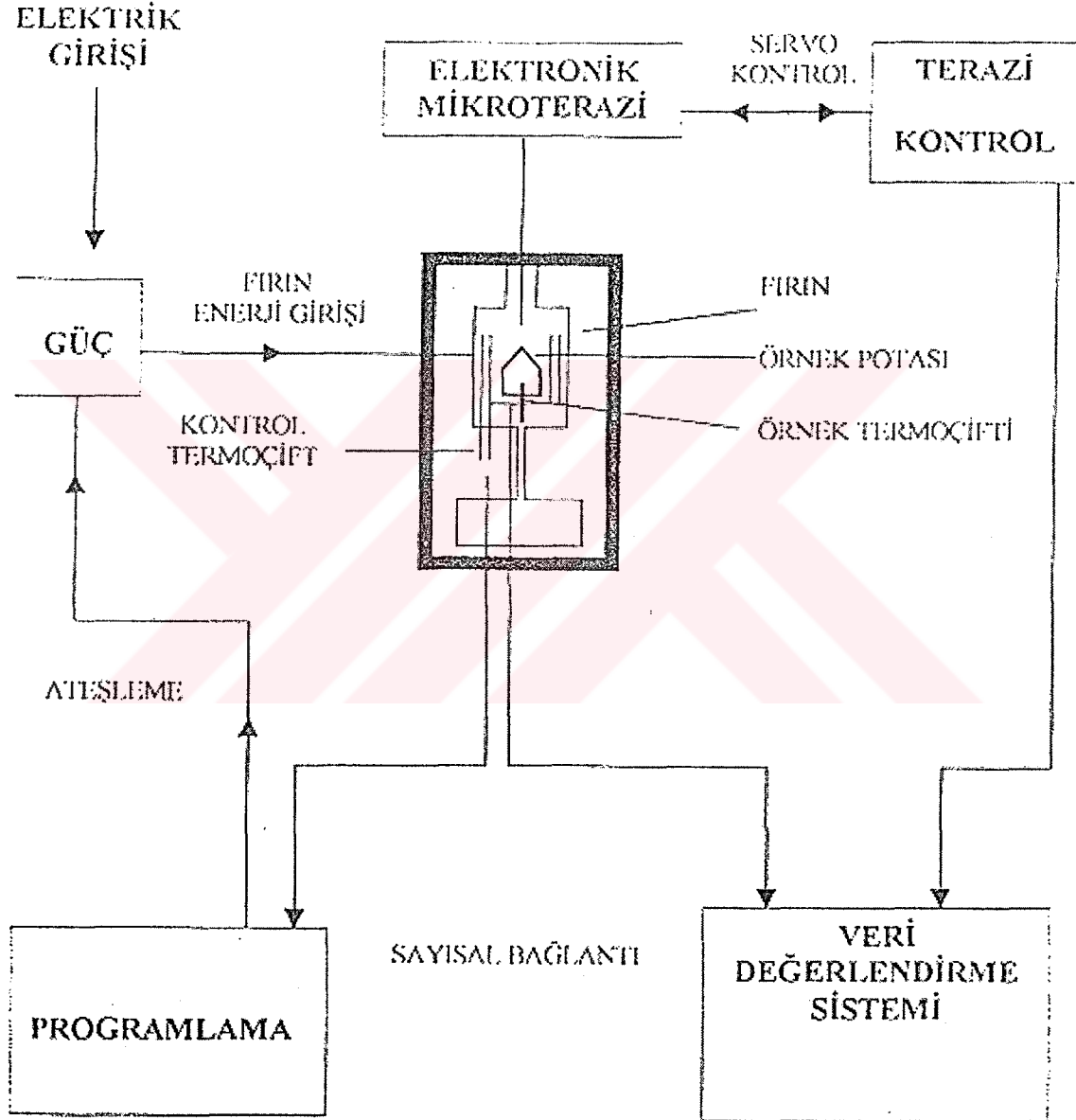
Bu analiz yönteminde; numune, ısı artışına tabi tutulurken, ağırlık sürekli olarak çok duyarlı bir şekilde ölçülmektedir. Kuvarstan yapılmış terazi kolu, bir elektromıknatısın kutupları arasına yerleştirilmiş olan metalik kola tutturulmuştur. Terazı denge konumundan uzaklaştığında, fototüpe ulaşan ışık miktarında değişme olur. Bunun sonucunda elektromıknatıstan geçen akım ile terazi kolu ilk pozisyona geri döner. Elektromıknatıstan akan akım, elektrik sinyali olarak kaydedilir ve örnek kütlesi ile orantılıdır.

Numunelerin ısıtılmasında genellikle direnç ısıları kullanılır. Numune kabının içine yerleştirildiği fırın, numunenin düzgün ve simetrik olarak ısıtılmasını sağlayacak şekilde tasarlanmıştır. Teraziye ısı akmasını önlemek için fırının etrafı soğutulur. Analizde kullanılan numune miktarı genel olarak 5-15 mg arasındadır. Bazı aletlerde bu miktar 1 grama kadar çıkabilir.

Bu cihazın ısıtma hızı 0.2-60 °C/dakika arasındadır. Cihazın sıcaklığı 1500 °C'ye kadar artırılabilir. Cihaz, fırından sürekli gaz akışını sağlayacak donanımına sahiptir.

İnert bir atmosfer istendiğinde azot veya argon, yükseltgen bir atmosfer istendiğinde hava veya oksijen kullanılmaktadır. İstendiğinde vakumda ve yüksek basınçlarda da çalışma yapılabilir. Şekil 4.2'de PL TGA 1500 Cihazının şematik diyagramı gösterilmiştir. Orijinal kömür numunesinin ve KOH, NaOH ve LiOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbon örneklerinin yüksek ısı karşısında davranışlarını incelemek amacıyla TGA analizleri aşağıda belirtilen şartlarda gerçekleştirilmiştir:

Örnek miktarı : 10 mg,
Isıtma hızı : 20 °C/dakika ısınma hızı ile 20 °C'den 900 °C'ye kadar ısıtılmış,
Ortam gazı : Azot,
Gaz akış oranı : 10 mL/dak,
Veri alma süresi : 3 saniyede 1 veri,
Bekleme zamanı : 90 °C'de 30 dakika.



Şekil 4.2 PL TGA 1500 Cihazının Şematik Diyagramı.

4.3.4 Infrared Spektrumlarının Alınması

Orijinal haldeki ve işlem görmüş kömür numunelerinin içerdiği fonksiyonel grupların ve değişimlerinin belirlenmesi amacıyla, Jasco 300 E model FTIR Spektrometre kullanılmıştır. Ölçüm için, % 1 oranında kömür içerecek şekilde KBr-kömür karışımı peletler hazırlanmıştır. Numuneler arasında sağlıklı karşılaştırmaların yapılabilmesi için, peletlerin aynı miktarda kömür içermelerine dikkat edilmiştir. Aktif karbon örnekleri ve KBr 1 gece etüvde, 120 °C’de bekletilerek nemi giderilmiştir. Numunelerin 400-4000 cm⁻¹ aralığında içerdiği fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenmiştir.

4.4 Pb(II), Cu(II) VE Ni(II) İYONLARININ ADSORPSİYONU

Ağır metal iyonları atık sular ve içme suları içerisinde çözünmüş halde bulunmakta olup, sınır değerlerinin aşılması durumunda doğadaki tüm canlıların sağlığını olumsuz etkilemektedir. Ağır metallerin çözelti ortamından alınabilmesi için, adsorpsiyon prosesi ile uygun bir adsorbent kullanılarak ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu gerçekleştirilmektedir.

4.4.1 Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) Çözeltilerinin Hazırlanması

Çalışma boyunca kullanılan bütün kimyasal maddeler Merck Firmasından temin edilmiştir. Çözeltilerin hazırlanmasında ve adsorpsiyon deneylerinde deiyonize saf su kullanılmıştır.

Stok Pb(II) çözeltisi : Stok Pb(II) çözeltisini hazırlamak için 1.000 g Pb(NO₃)₂ tuzu bir miktar distile suda çözündürülerek litreye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan 1000 mg/L’lik Pb(II) çözeltisi gerekli durumlarda deiyonize saf su ile seyreltilerek kullanılmıştır. Stok Cu(II) çözeltisi : Stok Cu(II) çözeltisini hazırlamak için dördüncü hanesine kadar ölçülmüş 1.000 g Cu(NO₃)₂.3H₂O tuzu bir miktar suda çözündürülerek litreye tamamlanmasıyla hazırlanmıştır. Stok Ni(II) çözeltisi : Stok Ni(II) çözeltisini hazırlamak için 1.000 g Ni(NO₃)₂ tuzu bir miktar distile suda çözündürülerek hazırlanmıştır. Gerekli durumlarda seyreltilerek kullanılmıştır.

4.4.2 Adsorpsiyon Deneylerinde Kullanılan Düzenek

Farklı aktivasyon kimyasalları ile üretilen aktif karbon örnekleriyle, Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunun incelendiği deneyler, sürekli karıştırmalı kesikli bir sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla kullanılan sistem en fazla 27 adet 100 ml'lik kapların yerleştirilebildiği ve yatay yönde titreşim hareketi yaparak çalkalamayı sağlayan bir çalkalayıcıdan ibarettir. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

4.4.3 Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon deneylerinde adsorpsiyon işleminde etkili olan parametreler incelenmiştir. Bu parametreler;

- a. Adsorpsiyon işleminde aktif karbon ile ağır metal iyonlarının temas süresi,
- b. Adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği ortam pH'ı,
- c. Adsorpsiyon işleminde kullanılacak aktif karbon dozu,
- d. Adsorpsiyon işleminde başlangıç ağır metal konsantrasyonunun değişimi.

Bu parametrelerin sağlıklı bir şekilde belirlenmesi için adsorpsiyon deneylerine Ön Deneyler ile başlanmıştır. Ön deneyler ile belirlenen parametreler ile adsorpsiyon deneylerine geçilmiştir.

4.4.3.1 Ön Deneyler

Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu ile ilgili deneylerde, öncelikle farklı aktivasyon kimyasalları ile elde edilen 3 farklı aktif karbonun adsorpsiyon verimi araştırılmıştır. En uygun aktivasyon kimyasalını belirlemek amacı ile; 1g/L KOH, NaOH ve LiOH gibi aktivasyon kimyasalları ile aktifleştirilen ve 900 °C'de 2 saat süre ile karbonizasyon işlemine tabi tutulan aktif karbon örnekleri 1mg/L Cu(II) iyonu içeren ağır metal çözeltisiyle 240 dakika temas ettirilmiştir. Bu temas süresi sonunda, aktif karbon örnekleri için adsorpsiyon kapasitesi en yüksek olan aktif karbon elde edilmesinde kullanılacak olan aktivasyon kimyasalı belirlenmiştir. Bulunan sonuç iyot sayısı analizlerinin sonucuyla da desteklenmiştir. Üç farklı aktivasyon kimyasalı ile hazırlanan aktif karbon örnekleri ile yapılan adsorpsiyon denemesinde en etkin adsorpsiyon KOH ile

aktifleştirilerek ve 900 °C’de 2 saat karbonize edilen aktif karbonla sağlanmıştır. Bu nedenle adsorpsiyon denemeleri KOH ile aktifleştirilen aktif karbon örneği ile gerçekleştirilmiştir. KOH aktivasyon kimyasalı ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbon örneği ile yapılan ön denemelerde adsorpsiyon işleminde optimum şartları belirlemek amacıyla, aktif karbonun adsorpsiyon için kullanılacak en uygun aktif karbon dozu belirlenmiştir. Bunun için; 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 g/L aktif karbon örnekleri, içerisinde 1 mg/L Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonları bulunan çözeltilerle, 240 dakika temas ettirilerek aktif karbonun 1 mg/L metal iyonuna doyduğu miktar belirlenmiştir. Kullanılan dozlar içinde en uygun değer 4 g/L’dir. Sonraki deneylerde bu değer sabit tutulmuştur. Ortam pH’ını belirlemek amacıyla pH 2 ve pH 4’te farklı temas sürelerinde; 30, 45, 60, 90, 120, 180 ve 240 dakika değişimi ile adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerden alınan sonuçlarda adsorpsiyonun pH 2 ve pH 4’te düşük verimle gerçekleştiği görülmüştür. Ortam pH’ının en uygun değeri literatür araştırmaları sonuçlarına dayanarak 7.5 olarak belirlenmiştir.

4.4.3.2 Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneylerinde, KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonun 4 g/L’si 1 mg/L’lik Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) çözeltilerinin 100 mL’si ile temas ettirilerek, temas süresi, ortam pH’ı, aktif karbon dozu ve başlangıç metal konsantrasyonu gibi parametrelerin adsorpsiyona etkisi belirlenmiştir.

a. Temas süresinin incelendiği deneyler, adsorpsiyon verimi en yüksek olan aktif karbon örneklerinin 4 g/L’si, 100 ml’lik içersinde 1 mg/L Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) çözeltileri bulunan kaplarda, optimum pH ve oda sıcaklığında, 30 dakika ile 240 dakika arasında değişen sürelerde temas ettirilerek gerçekleştirilmiştir.

b. Ortam pH’ının Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının giderme verimine etkisinin incelendiği deneylerde, 100 mL’lik bir balon jöjeye başlangıç konsantrasyonu 1 mg olacak şekilde Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonları içeren çözeltiler konulmuştur. Ortam pH’ını değiştirmek amacıyla değişik miktarlarda NaOH ve HCl çözeltisi ilave edilerek distile su ile 100 mL’ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan ve farklı başlangıç pH’larına sahip olan ağır metal iyonlarını içeren çözeltiler 4 g/L aktif karbon ile, 180 dakika, oda sıcaklığında temas ettirilmiştir.

c. Kütlesi 0.1 ile 5 g/L arasında değişen miktarlarda aktif karbon örnekleri 100 mL'lik kaplarda 1 mg/L 'lik ağır metal iyonları içeren çözeltiler ile optimum pH'da ve optimum sürede temas ettirilerek, aktif karbon dozunun Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon verimi üzerine değişimi incelenmiştir.

d. Başlangıç konsantrasyonu 1-10 mg/L arasında değişen Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) çözeltilerinin 100 mL'si ile 4 g/L aktif karbon optimum pH ve sürede temas ettirilmiştir. Karıştırma işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirilerek başlangıç metal konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir. Bu deneylerin sonuçları Langmuir ve Freundlich eşitliklerine uygulanarak adsorpsiyon prosesi için bazı parametreler hesaplanmıştır.

e. Konsantrasyonları 1 mg/L olan ağır metal çözeltilerinin karışımı optimum pH'da (7.5), 4 g/L aktif karbon dozunda, farklı sürelerde temas ettirilmiştir. Böylece karışım durumunda hangi ağır metalin daha fazla adsorplanabileceği belirlenmiştir.

f. Aktif karbon kullanıldıkça gözenekleri dolar ve artık kullanılamaz hale gelir. Aktif karbon pahalı bir adsorban olduğu için bu maddeyi tekrar kullanılabilir hale getirmek gerekir. Bunun için; içerisinde 1 mg ağır metal iyonları (Pb(II), Cu(II) ve Ni(II)) içeren doymuş aktif karbonların 4'er gramları alınarak 1 M H₂SO₄ çözeltisinin 100 mL'si ile 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 dakika gibi farklı temas sürelerinde temas ettirilmiştir. Bunun sonucunda; zamanla doymuş aktif karbonun ne derece rejenere edilebileceği belirlenmiştir.

4.4.3.3 Çözeltilerdeki Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) İyonlarının Analizi

Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu ile ilgili yapılan deneylerin tümünde öngörülen temas süresinin sonunda karışımlar beyaz bant süzgeç kağıdından geçirilerek süzüntü ile katı fazın birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Elde edilen süzüntüdeki Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının analizi atomik adsorpsiyon spektrometresinde (AAS, Perkin Elmer 1100 B) gerçekleştirilmiştir (APHA., 1975). Bunun için süzüntüler uygun oranlarda seyreltilerek lineer tayin aralığına getirildikten sonra doğrudan asetilen-hava alevi içerisine püskürtülmüştür. Analiz için gerekli standart çözeltiler, çalışma boyunca kullanılan stok ağır metal çözeltilerinden seyreltilerek hazırlanmıştır. Pb(II) analizi için kullanılan standart çözeltilerin lineer tayin aralığındaki konsantrasyonları 1-20 mg/L, Cu(II) için 1-5 mg/L ve Ni(II) ise 1-10 mg/L 'dir. Her analiz öncesinde standart çözeltilerin absorbensleri okunarak absorbens-konsantrasyon grafikleri çizilmiştir. Analiz edilecek örneklerin absorbensleri okunarak absorbens-konsantrasyon grafiğinden örneğin konsantrasyonu belirlenmiştir. Seyreltme faktörü dikkate alınarak çözeltide kalan Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının konsantrasyonu hesaplanmıştır. İyonların başlangıç ve son konsantrasyonları arasındaki farktan Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon yüzdesi hesaplanmıştır

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

5.1 KÖMÜR NUMUNESİNİN ANALİZ SONUÇLARI

Aktif karbon üretimi için $-0.840+0.250$ mm boyut aralığına getirilen Amasra Kömür numunesine ait kısa analiz sonuçları Çizelge 5.1’de verilmiştir. Bu numunenin kısa analizleri ASTM D 2015-66 standardına uygun olarak yapılmıştır.

Çizelge 5.1 Amasra bitümlü kömür numunesinin kısa analiz sonuçları (% K.T).

Boyut (mm)	Kül (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kükürt (%)
-0.840+0.250	8.45	28.26	62.84	0.69

5.2 AKTİF KARBON ÖRNEKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

5.2.1 Karbonizasyon Verimi ve Kül içeriği

Ağırlıkça % 50’lik KOH, NaOH ve LiOH gibi üç farklı aktivasyon kimyasalının 200 mL’si ile, 9 saat sürede, 120 °C’de temas ettirilen, 20 g kömür numunesi, süzülüp kurutulduktan sonra karbonizasyon işleminin gerçekleştiği yatağa belli miktarlarda yerleştirilerek, N₂ atmosferinde, 900 °C’de, 15 °C/dakika ısıtma hızıyla, 2 saat süreyle karbonize edilmiştir. Karbonizasyon işlemi sonunda alınan, 3 farklı aktif karbon örneklerinin karbonizasyon verimi ve kül içerikleri hesaplanarak Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 KOH, NaOH ve LiOH gibi farklı aktivasyon kimyasalları ile elde edilen aktif karbonların karbonizasyon verimi ve kül içeriği.

Aktif Karbon	Karbonizasyon Verimi (%)	Kül (%)
AK _{KOH}	41.2	2.01
AK _{NaOH}	43.4	2.23
AK _{LiOH}	42.5	2.32

Farklı aktivasyon kimyasalları ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonların karbonizasyon verimleri düşüktür. Bunun, karbonizasyon sıcaklığının 900 °C gibi yüksek bir sıcaklıkta yapılması ve karbonizasyon işlemi sonunda fırın içine gönderilen azot gazının kapatılmasıyla aniden soğumayan fırının içindeki karbonizasyon ürününün bu süre içinde fırında bekletilmiş olmasıdır.

Aktif karbon ürünlerinin kül içeriklerinin, başlangıç numunesinin kül oranına kıyasla düştüğü görülmüştür. Burada, en düşük kül yüzdesi % 2.01 ile KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbona ait olup, diğer aktif karbonların kül yüzdeleri ile arasında çok önemli bir fark yoktur. Kül yüzdelerindeki azalma ise, karbonizasyon aşamasında yüksek sıcaklıktan dolayı kömür içindeki inorganik safsızlıkların ve katranlı malzemelerin uçmasından kaynaklanmaktadır.

5.2.2 İyot Sayısı Analizi

Renk giderme kapasitesinin bir ölçüsü olarak kabul edilen iyot sayısı tayini, aktif karbon örneklerinin adsorpsiyon özelliklerini belirlemede kullanılan standart testlerden biridir. Bölüm 4.2.2’de aktif karbonların hesaplanan iyot sayılarının aktivasyon kimyasalına bağlı olarak değişimi Çizelge 5.3’te verilmiştir.

Çizelge 5.3 Farklı aktivasyon kimyasalları ile elde edilen aktif karbonların iyot sayıları.

Aktif Karbon	IS (mg-I ₂ /g aktif karbon)
AK _{KOH}	875
AK _{NaOH}	650
AK _{LiOH}	475

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin artırılması için, hammadde ve üretim çalışmalarının çeşidi büyük rol oynar. Aktif karbon üretiminde, kimyasal yolla üretim seçilmiş ve üç farklı aktivasyon kimyasalı belirlenmiştir. Bu kimyasal maddeler alkali metal hidroksi bazı olup, güçlülük değerleri farklıdır. Kullanılan bazların güçlülük sıralaması: $\text{KOH} > \text{NaOH} > \text{LiOH}$ şeklindedir. Bu nedenle, KOH aktivasyon kimyasalı, hammadde olarak belirlenen kömürün karbon iskeletini daha büyük oranda bozmuştur. İskeletin bozulması ile de karbon tabakaları arasında geniş ve çok sayıda tüneller oluşmuş ve bu tüneller ise gözeneklerin oluşmasına sebep olmuştur. KOH aktivasyon kimyasalı ile üretilen aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek hacimleri diğerlerine kıyasla daha büyük olduğu için, adsorpsiyon kapasitesi için ölçüt olan iyot sayısı değeri daha büyük çıkmıştır.

5.2.3 TGA Deneyleri

-0.840±0.250 mm boyut aralığında boyutlandırılan orijinal numunenin, KOH, NaOH ve LiOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbon örneklerinin TGA analizleri Bölüm 4.2.3'te verilen koşullara göre gerçekleştirilmiştir.

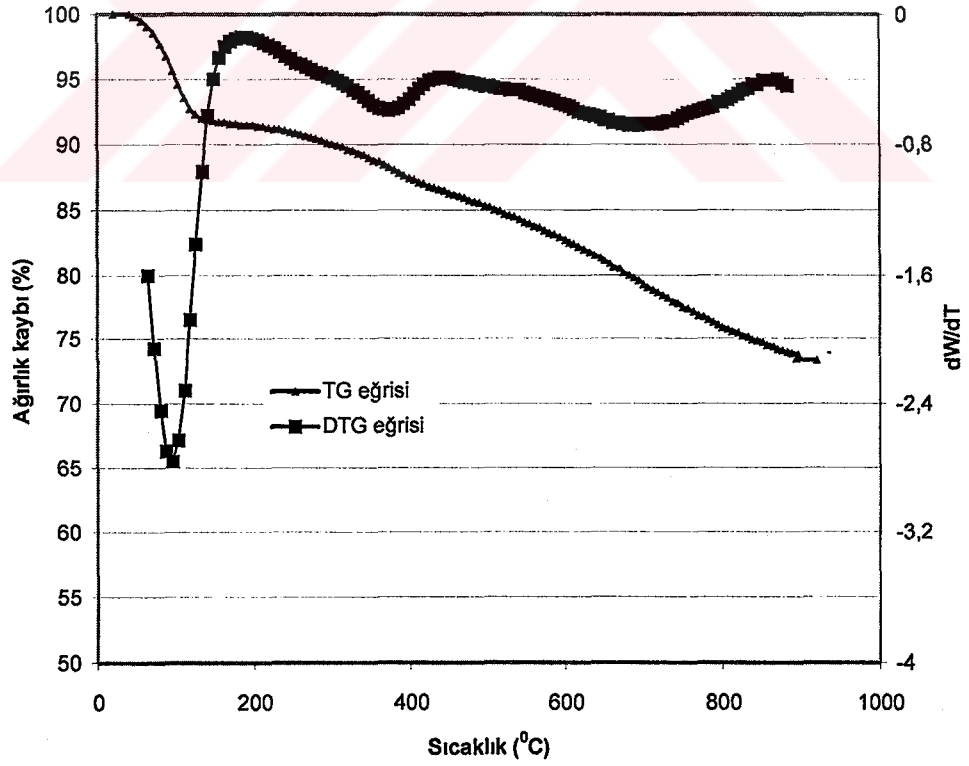
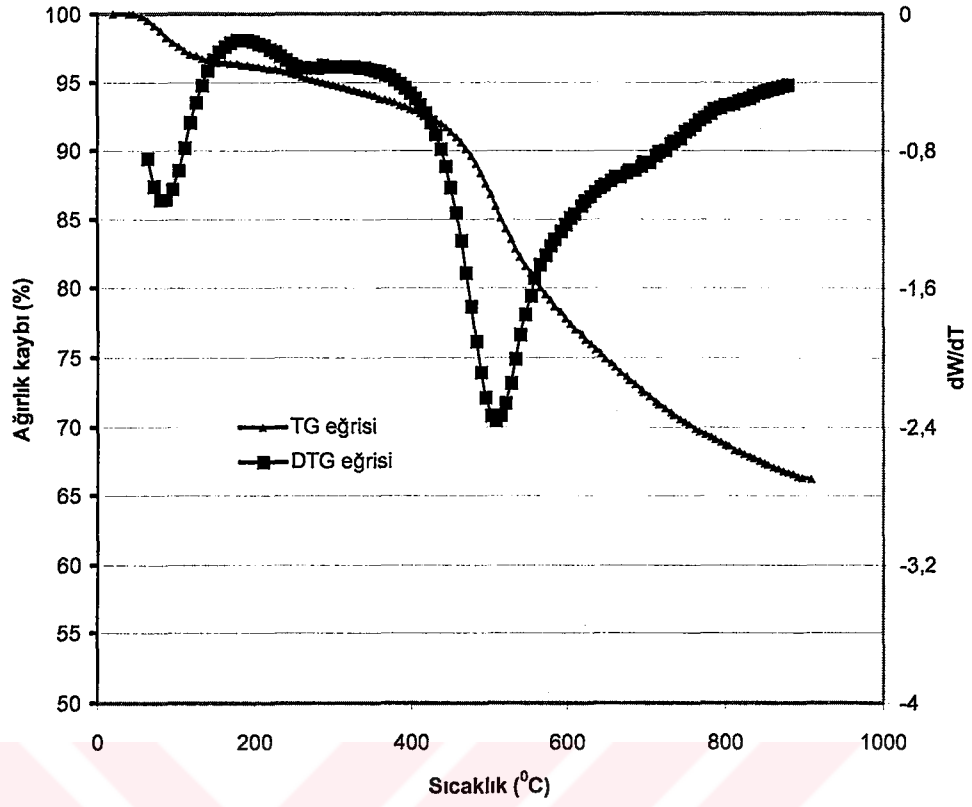
Deneylerde kullanılan orijinal haldeki numuneye ait Termogravimetrik (TG) ve Derivativ Termogravimetik (DTG) eğrileri Şekil 5.1'de gösterilmiştir. İnert bir ortamda ısıtılan bitümlü kömür tipik davranışını göstermiştir. Örnek, su yitimini 100 °C civarında tamamlamıştır. 100- 500 °C arasında önemli bir ağırlık kaybı meydana gelmemiştir. Bu aralıktaki sınırlı ağırlık kaybı muhtemelen başlayan yumuşama ile yüzeye yakın gözeneklerdeki uçucuların yitimine bağlıdır. 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda uçucuların yitimine bağlı yüksek hızlı bir ağırlık kaybı olmuştur ve 720 °C'de pik göstermiştir. 900 °C'nin sonunda toplam ağırlık kaybı % 34 civarında gerçekleşmiştir.

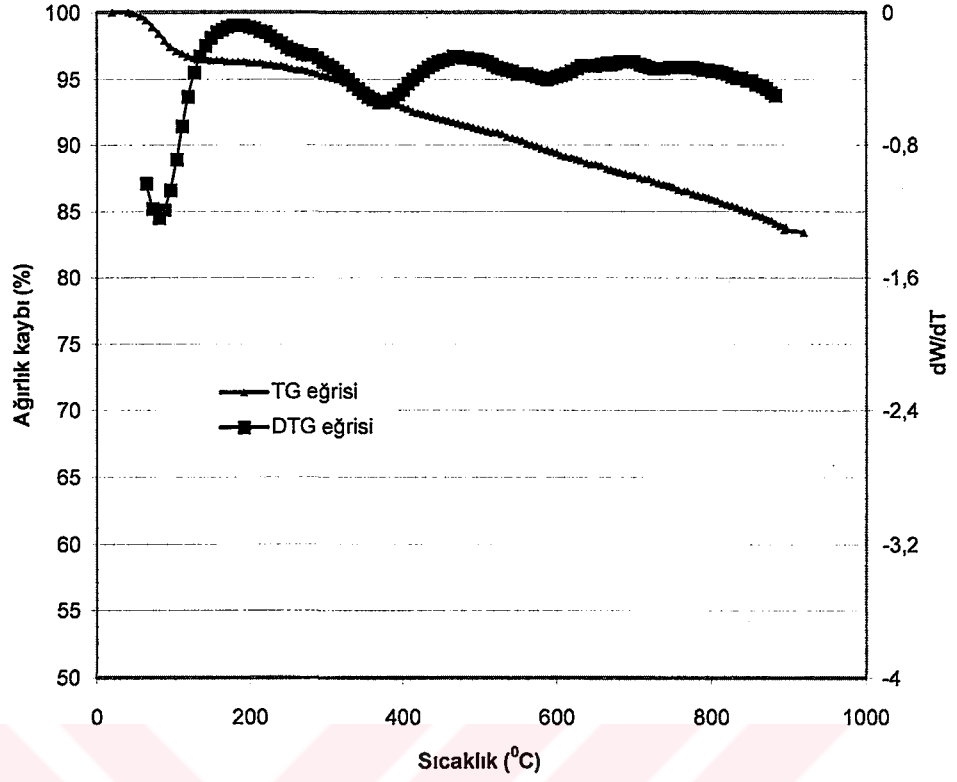
Şekil 5.2'de KOH ile aktifleştirilmiş ürüne ait TG ve DTG eğrileri gösterilmiştir. Bu numunede, 150 °C'ye kadar olan sıcaklıklardaki ağırlık kaybı yaklaşık % 7 olmuş ve hızlı gerçekleşmiştir. 450 °C'ye kadar görülen ağırlık kaybı, KOH'ın ergime derecesi (380 °C) civarında başlayan ergime ile gelişen su ve hidrojen kayıplarına bağlı olarak gerçekleşmiştir (Chemical Handbook, 1988). 450 °C sıcaklıkta meydana gelen su yitimi, KOH'ın dehidrasyonuna bağlı olarak gerçekleşmiştir. Söz konusu sıcaklığa kadar olan hidrojen yitimi ise; kömür KOH etkileşimi sırasında kömür yapısındaki -H'li grupların

–OK gruplarıyla yer değiştirmesi sonucunda meydana gelmiştir (Hsu and Teng, 2000). 450 °C’de arasında toplam ağırlık kaybı % 11 olmuştur. 450- 650 °C arasındaki sıcaklıklarda meydana gelen ağırlık kaybı, orijinal numune eğrilerinde gözleendiği gibi, kömür bünyesindeki bakiye uçucu-katran yitimine bağlı olarak gerçekleşmiştir. Ayrıca 891 °C’de –CO₃ grubunun yitimi ile kalsinasyon söz konusudur ve açığa CO₂ çıkmaktadır (Hsu and Teng, 2000). Bu nedenle 890 °C’nin üstündeki sıcaklıklarda ağırlık kaybı artmıştır. KOH ile aktifleştirilen numunenin 900 °C’deki toplam ağırlık kaybı % 27’dir.

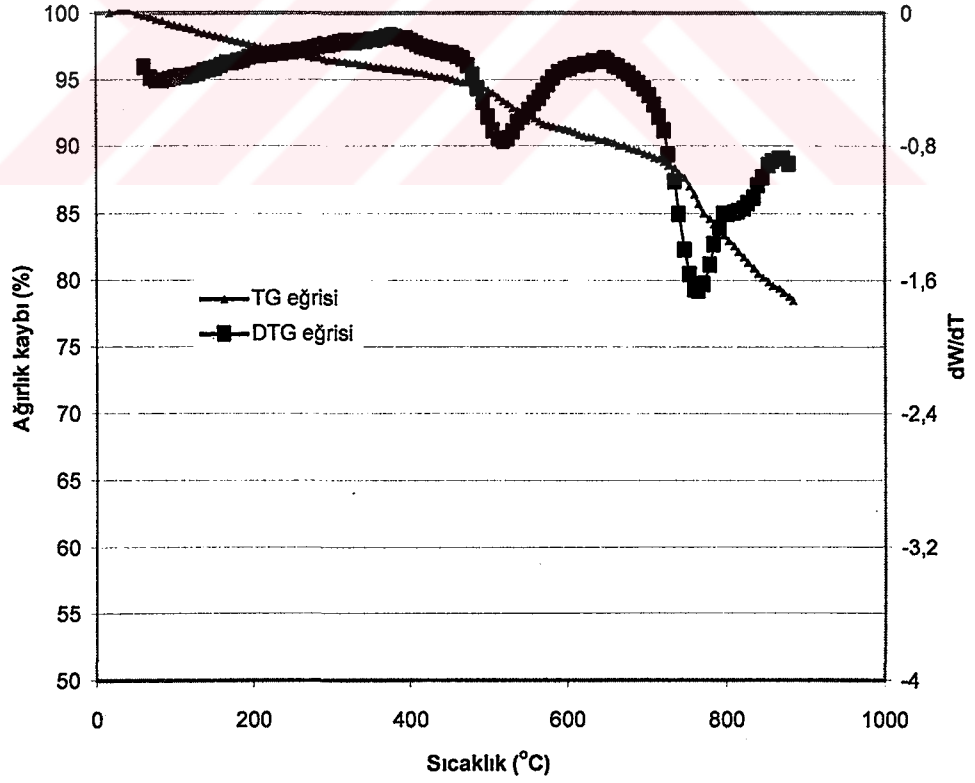
NaOH ile aktifleştirilmiş numuneye ait TG ve DTG eğrileri şekil 5.3’te gösterilmiştir. Bu numunede 150 °C’ye kadarki sıcaklıklarda ağırlık kaybı, yaklaşık % 4 olmuş ve yavaş bir şekilde meydana gelmiştir. Buradaki ağırlık kaybı NaOH’ın hidrolizi sonucu meydana gelen sudan kaynaklandığı düşünölebilir. 200-400 °C arasında ağırlık kaybı durmuş 500-600 °C arasında yavaş gerçekleşmiştir. 600 °C’nin üstündeki sıcaklıklarda ağırlık kaybı bir miktar daha artmıştır. Orijinal numunede ve KOH ile aktifleştirilmiş numunede görölen yüksek ağırlık kaybının NaOH ile aktifleştirilmiş numunede meydana gelmemesi, katrana bağlı ürünlerin numunenin bünyesine bağlanmasından kaynaklandığı düşünölebilir. 900 °C’deki toplam ağırlık kaybı % 18 olup KOH ve LiOH ile aktifleştirilen numunelere göre daha azdır. Sonuç olarak NaOH’ın diğer aktifleştiricilere göre daha fazla kömürün uçucu maddelerini bastırđıęı veya çeşitli mekanizmalarla kömürü bünyesine bağladığı söylenebilir.

LiOH ile aktifleştirilmiş numuneye ait TG ve DTG eğrileri şekil 5.4’te gösterilmiştir. Bu numunenin ise 150 °C’ye kadar ağırlık kaybı yaklaşık % 2 olmuş ve yavaş bir şekilde gerçekleşmiştir. 200-400 °C arasında ağırlık kaybı yavaş olmuş ve 450 °C’den yüksek sıcaklıklarda hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Bunun nedeni LiOH’ın ergime derecesinin 445 °C olması ve ergime ile gelişen su ve hidrojen kayıplarıdır. 600 °C’den yüksek sıcaklıktaki ağırlık kaybı kömür ile kimyasal aktifleştiricinin etkileşimi sonucu oluşan Li₂CO₃’ün ergime noktasıyla (618 °C) başlayan kalsinasyonudur (Chemical Handbook, 1988). 900 °C sıcaklık sonunda LiOH ile aktifleştirilen numunede toplam ağırlık kaybı % 22’dir. Bu sonuçta, LiOH kimyasal aktifleştiricisinin kömür yüzeyi ile etkileşimde olduğu ve bu etkileşimler sayesinde kömür içindeki fonksiyonel bazı grupları serbest hale getirdiği şeklinde yorumlanabilir.





Şekil 5.3 NaOH ile aktifleştirilmiş numunenin TG ve DTG eğrileri.



Şekil 5.4 LiOH ile aktifleştirilmiş numunenin TG ve DTG eğrileri.

5.2.4 Infrared Spektrumları (FTIR)

Aktif karbon üretmek amacıyla aktivasyon ve karbonizasyon gibi belirli aşamalardan geçirilen Amasra Kömür numunesinde, bu aşamalar sonunda meydana gelen yapısal değişimleri belirlemek amacıyla Bölüm 4.2.4'te belirtildiği şekilde FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem ile kabaca kömür içindeki fonksiyonel grupların azalış ve artışlarındaki değişimler belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 5.5'de Orijinal Amasra Kömür numunesinin FTIR grafikleri gösterilmiştir. Grafiğe göre, 500-600, 1038, 1438, 1600, 2927-2851, 3100-3800 cm^{-1} arasında piklerin varlığı dikkat çekmektedir. Bu piklerden 500-600 cm^{-1} arasındaki piklerin kömür içinde yer alan C-H gruplarının varlığını, 1038 cm^{-1} 'deki pikin aromatik C-H düzlem içi eğilmesini, 1438 cm^{-1} 'deki pikin kömür içinde yer alan karbonat ($-\text{CO}_3$) yapısının varlığını, 1600 cm^{-1} 'deki pikin C=O grubunun varlığını, 2927-2852 cm^{-1} arasındaki pikler asimetric ve simetric metilen gerilme titreşimlerinin ($\text{R}-\text{CH}_3$) varlığını, 3100-3800 cm^{-1} arasındaki şiddetli yayvan pik ise kömürde mineral yapı ve OH gruplarının varlığını, literatürde yer alan fonksiyonel grupların karakteristik piklerinin uyumuyla göstermektedir.

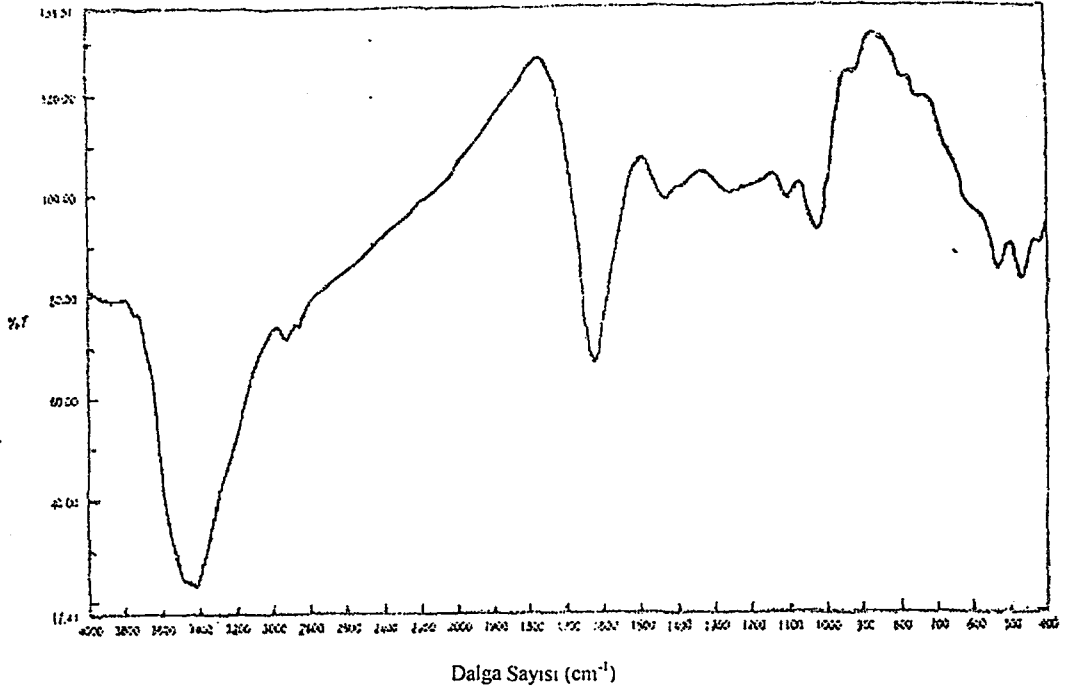
Şekil 5.6'da gösterilen KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbona ait grafikte, orijinal kömür numunesindeki 3055 cm^{-1} 'de görülen ve aromatik C-H gerilme titreşimini ifade eden pik şiddeti azalmış, 2851 cm^{-1} 'de görülen ve alifatik yapıyı gösteren pikte bir değişiklik gözlenmemiştir. C=C ve C=O gruplarının varlığını ifade eden 1600 cm^{-1} 'deki pik şiddetini azaltmıştır. Bunun nedeni olarak, kömürün yüksek sıcaklıkta karbonize edilmesi, KOH gibi çok güçlü bir bazın karbon yapısını bozması gösterilebilir. 1038 cm^{-1} 'deki aromatik C-H düzlem içi eğilmesini gösteren pik kaybolmuştur. HCl ile muamele sonucunda 1438 cm^{-1} 'deki karbonat pikinin şiddetini azalttığı ve 500-600 cm^{-1} 'deki C-H piklerinin şiddetini azalttığı görülmüştür. 3640 cm^{-1} bandında HCl ile muamele sonucu bazı klorür minerallerinin karakteristik pikleri ortaya çıkmıştır.

Şekil 5.7'de gösterilen NaOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbona ait grafikte, 1600 cm^{-1} bandındaki pikin KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonunkine oranla daha büyük şiddetli olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise, KOH'ın NaOH'a göre daha kuvvetli baz oluşu ve karbon yapısını daha fazla bozmasıdır. 3055 cm^{-1} 'deki aromatik C-H gerilmelerini gösteren pikler kaybolmuş ve klorür minerallerinin pikleri görülmüştür.

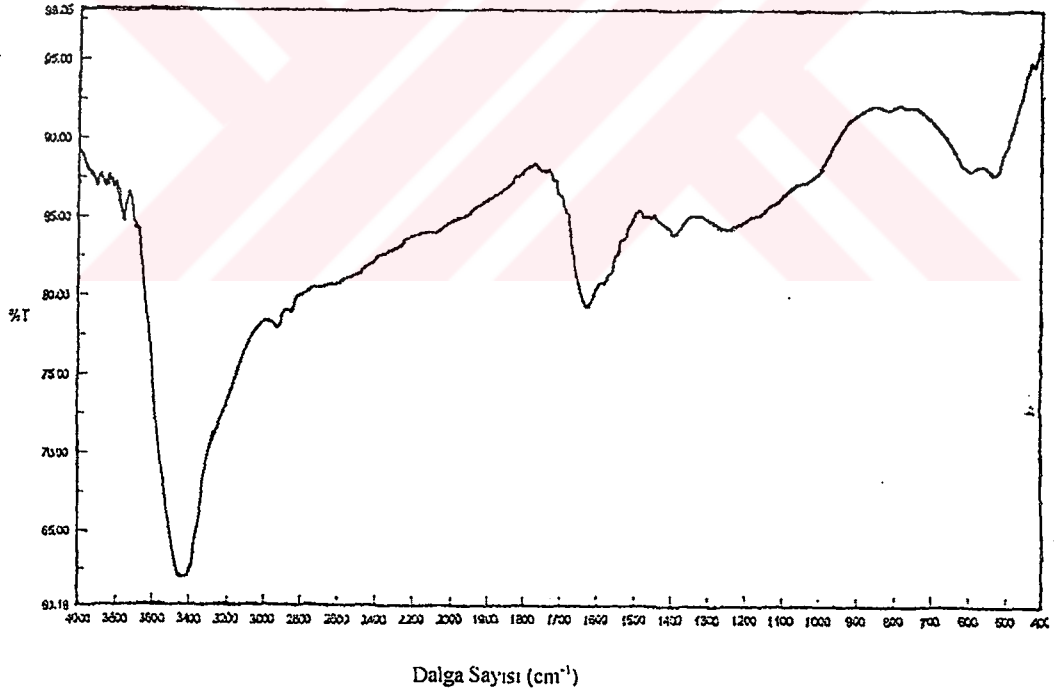
1038 cm^{-1} 'deki aromatik C-H düzlem içi eğilmesini gösteren pik kaybolmuştur. 1438 cm^{-1} 'deki karbonat piki şiddeti azalmıştır. 3640 cm^{-1} bandında HCl muamele sonucu bazı klorür minerallerinin karakteristik pikleri ortaya çıkmıştır. Ayrıca 500-600 cm^{-1} 'de görülen C-H pikleri de kaybolmuştur.

Şekil 5.8'de gösterilen LiOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbona ait grafikte, 1600 cm^{-1} bandındaki pikin KOH ve NaOH'a göre daha büyük şiddetli olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise LiOH'ın diğerlerinin içinde en az kuvvetli oluşu ve karbon yapısını fazla etkileyemeyişidir. Yine bu spektrumda, 3055 cm^{-1} 'deki aromatik C-H pikleri ve 1438 $^{-1}$ 'de $-\text{CO}_3$ yapısını gösteren pikler kaybolmuştur. 1038 cm^{-1} 'de etkisini gösteren aromatik C-H gruplarının düzlem içi eğilmesini gösteren pik kaybolmuştur. 500-600 cm^{-1} 'de görülen C-H pik şiddetleri aynen değerini korumaktadır. 3640 cm^{-1} bandında HCl ile muamele sonucu bazı klorür minerallerinin karakteristik pikleri ortaya çıkmıştır.

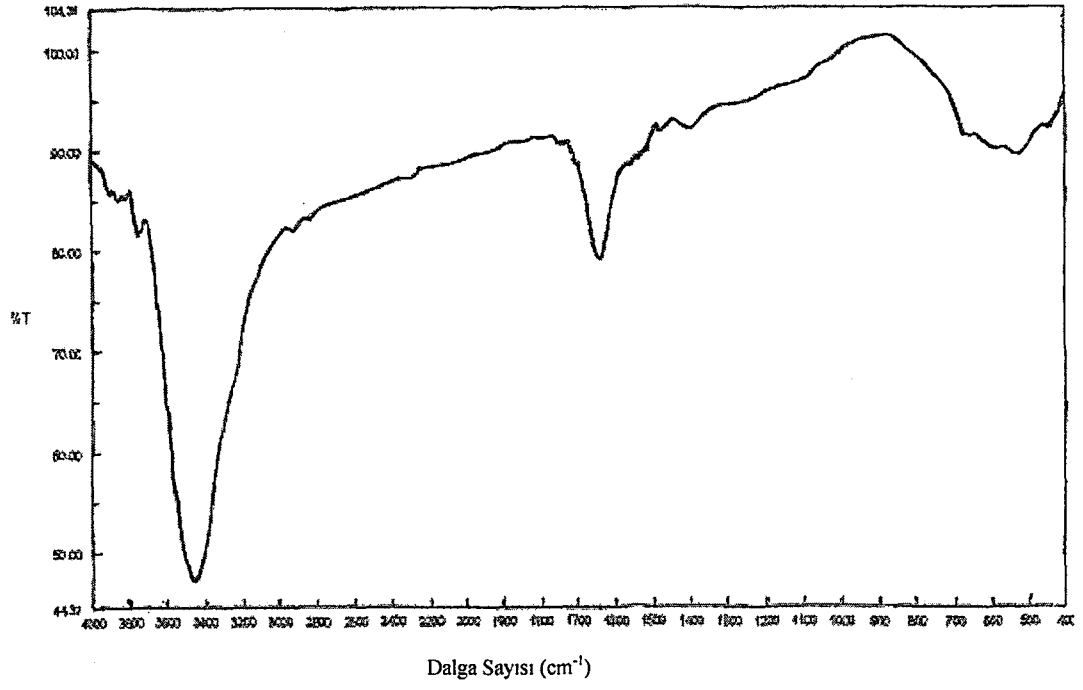




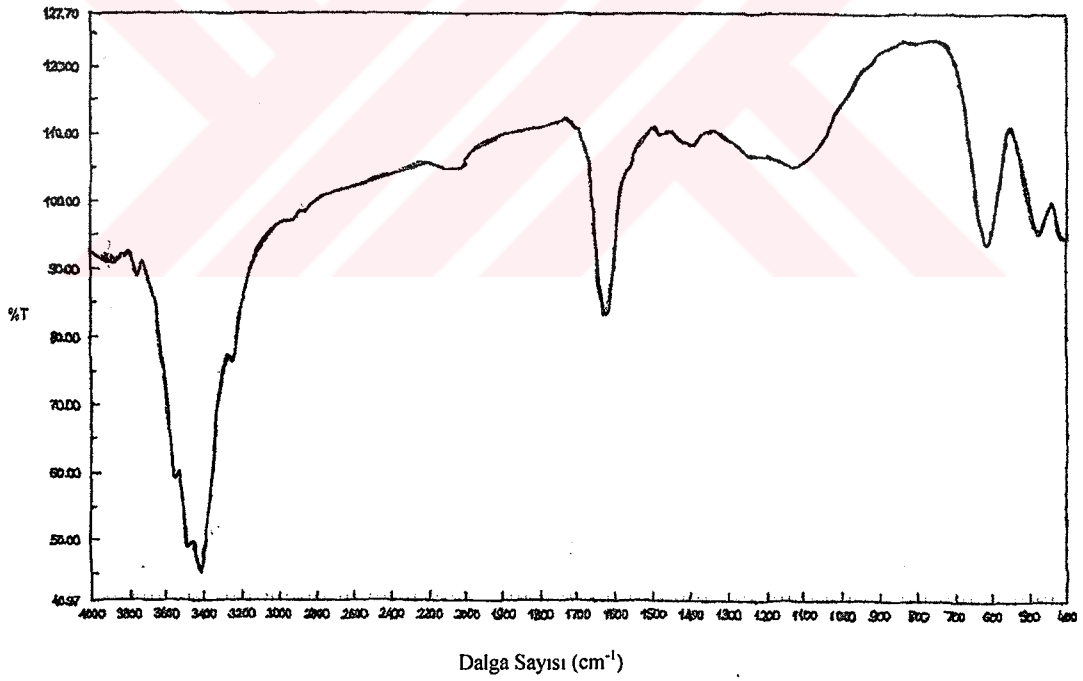
Şekil 5.5 Orijinal Amasra Kömür numunesine ait FTIR spektrumu.



Şekil 5.6 KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbona ait FTIR spektrumu.



Şekil 5.7 NaOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbona ait FTIR spektrumu.



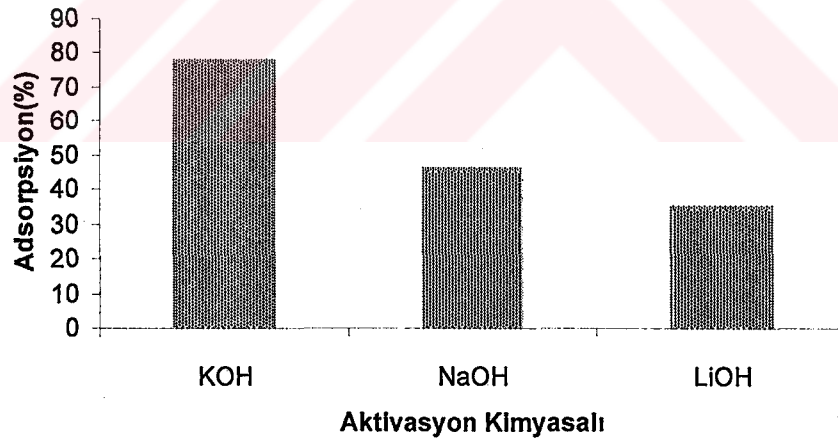
Şekil 5.8 LiOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbona ait FTIR spektrumu.

5.3 Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) İYONLARININ ADSORPSİYONU

5.3.1 Ön Deneyler

5.3.1.1 Aktivasyon Kimyasalının Saptanması

Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonuna aktif karbonun eldesinde aktivasyon aşamasında kullanılan aktivasyon kimyasalının etkisi araştırılmıştır. 1mg/L Cu(II) iyonu içeren çözeltinin 100 mL'si 1 g farklı özellikteki aktif karbonlarla, 240 dakika süre ile temas ettirilmiştir. KOH, NaOH ve LiOH gibi üç farklı aktivasyon kimyasalı ile üretilen aktif karbon örneklerinde litrede 1 g kullanılan ve KOH aktivasyon kimyasalı ile üretilen aktif karbon örneğinin adsorplama kapasitesi en yüksek bulunmuştur. Belirlenen adsorpsiyon oranları Şekil 5.9'da gösterilmiştir. Yapılan ön denemeler sonucunda, iyot adsorplama kapasiteleri sonucu ve aynı şartlarda adsorpsiyona tabi tutulan aktif karbon örnekleri içersinden en uygun olanı, KOH aktivasyon kimyasalı ile üretilen aktif karbon örneği olup, bundan sonraki adsorpsiyon deneyleri yine KOH ile aktive edilerek elde edilen aktif karbon ile yapılmıştır.

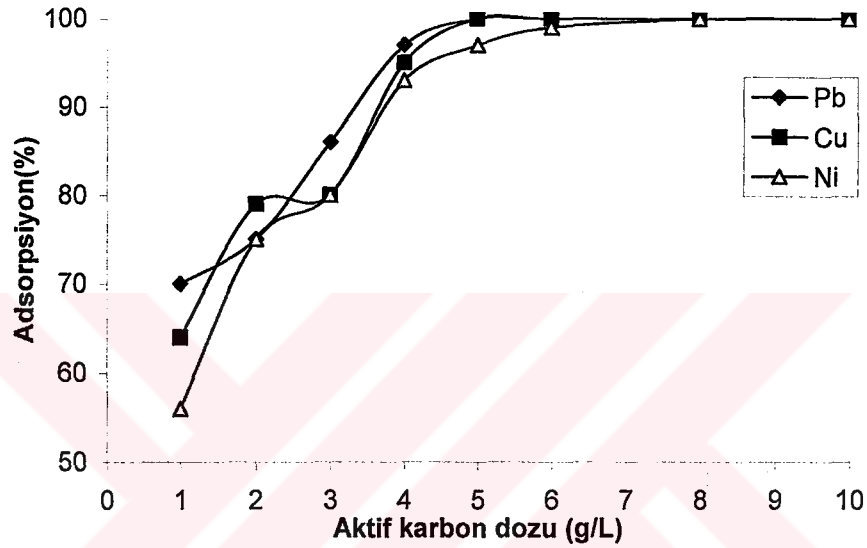


Şekil 5.9 Farklı aktivasyon kimyasalları ile üretilen aktif karbon örneklerinin adsorpsiyon sonuçları (1g/L aktif karbon, 1mg/L Cu(II) çözeltisinin 100 mL'si, temas süresi 240 dakika).

5.3.1.2 Aktif Karbon Dozunun Saptanması

Ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılan aktif karbon dozunun miktarını belirlemek üzere yapılan deneylerde farklı miktarlarda aktif karbon ile adsorpsiyon deneyleri

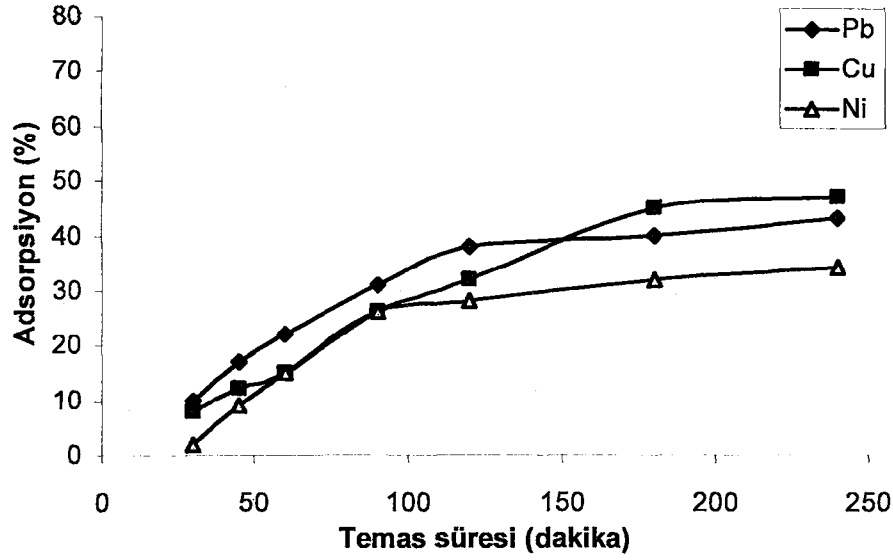
yapılmıştır. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 g/L aktif karbon miktarları, 1 mg/L Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonu içeren çözeltilerin 100 mL'si ile 240 dakika süre ile temas ettirilerek aktif karbonun ağır metal iyonları için doyum noktaları bulunmuştur. Bu deneyler sonucunda, adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak olan aktif karbonun uygun miktarları belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.10'da gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlarda, her üç çeşit ağır metal için de; aktif karbon miktarının 4 g/L olarak seçildiği deneylerde adsorpsiyonun % 100'e ulaştığı görülmüştür.



Şekil 5.10 Ağır metal iyonları için aktif karbonun doyum noktaları (1 mg/L Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) içeren 100 mL çözeltiler, temas süresi 240 dakika).

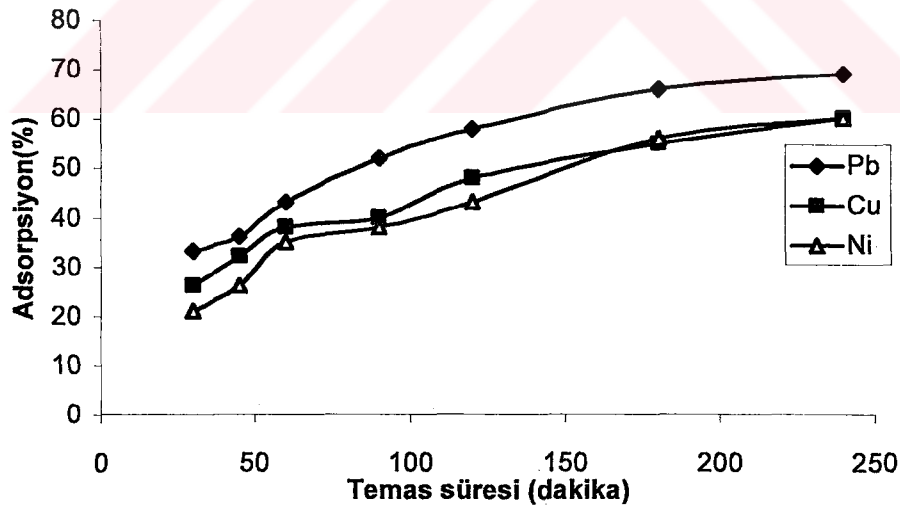
5.3.1.3 Ortam pH'nın Saptanması

Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu için uygun ortam pH'ını saptamak için; Ağır metal iyonları çözeltilerinin 100 mL'si ile uygun aktif karbon dozu karışımlarının pH 2 ve pH 4'te, farklı temas sürelerinde adsorpsiyona uğratılmıştır. Bu deneylerin sonucunda, adsorpsiyon yüzdesinin düşük olduğu ve literatür bilgileri doğrultusunda ortam pH'ı 7.5 olarak belirlenmiştir. Ortam pH'ı için pH 2'deki değişimler Şekil 5.11'de ve Ph 4'teki değişim Şekil 5.12'de gösterilmiştir.



Şekil 5.11 KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonun pH 2'de Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisinin etkisi (1 mg/L Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) çözeltilerinin 100 mL'si, aktif karbon dozu 4 g/L).

pH 2'de gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde, ilk 30 dakikada, kurşun iyonlarının % 10 'u, bakır iyonlarının % 8'i ve nikel iyonlarının ise % 2 'si adsorbe olabilmıştır. pH 2'de 240 dakika sonunda adsorpsiyon oranı % 40'larda seyretmektedir.



Şekil 5.12 KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonun pH 4'de Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (1mg/L Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) çözeltilerinin 100 mL'si, aktif karbon dozu 4 g/L).

pH 4'te gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde ise, ilk 30 dakikada, , kurşun iyonlarının % 30'u, bakır iyonlarının % 28'i ve nikel iyonlarının da % 19'unun adsorbe olduğu

görülmektedir. Bu değerler, pH 2'deki adsorpsiyon yüzdelere göre daha yüksektir. pH 4'te, 240 dakika sonunda kurşun iyonlarının % 69'u, bakır iyonlarının ancak % 60'ı ve nikel iyonlarının da % 60'ı adsorbe olabilmektedir. 240 dakika sonunda adsorpsiyon % 60'lar da seyretmektedir.

Bu değerlerden ulaşılan sonuç adsorpsiyon için ortam pH'ının yapılan denemelerden daha yüksek bir değer olması gerektiğidir. Bu denemeler sonucunda ağır metal adsorpsiyonu için ortam pH'ının 7.5 olmasına karar verilmiştir.

5.3.2 Adsorpsiyon Deneyleri

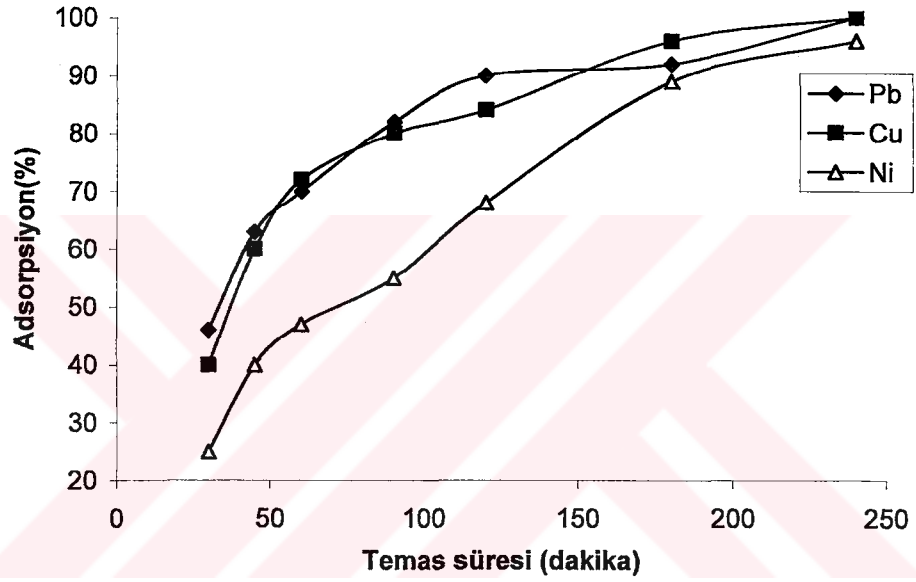
5.3.2.1 Temas Süresinin Etkisi

Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunda aktif karbonla temas süresinin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini incelemek için; başlangıç ağır metal konsantrasyonu konsantrasyonu 1 mg/L olan ağır metal çözeltilerinin 100 mL'si ile 4 g/L aktif karbon pH 7.5'ta farklı temas sürelerinde; 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 dakika temas ettirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.13'te gösterilmiştir.

Pb(II) iyonu adsorpsiyonu: Temas süresinin artırılmasıyla adsorbe olan kurşun miktarı artmakla birlikte, ilk 30 dakikada kurşunun % 46'sı adsorplanırken, 90 dakikalık bir temas süresinde adsorpsiyon verimi iki katına çıkmıştır. 180 dakikalık bir temas süresi sonucunda, çözeltideki kurşunun tamamı adsorplanmış aktif karbon yüzeyi kurşun ile doymuş hale geldiğinden artan temas sürelerinde ise Pb(II) iyonları için adsorpsiyon verimi etkilenmemiştir.

Cu(II) iyonu adsorpsiyonu: Başlangıç konsantrasyonu 1 mg/L olan Cu(II) çözeltisindeki bakırın % 40'ı ilk 30 dakika içerisinde adsorplanırken, 60 dakikalık temas süresi sonucunda bakırın % 72'si giderilmiştir. Temas süresi 180 dakika olduğunda ise bakırın giderme verimi % 96'ya ulaşmaktadır. 180 dakikadan daha uzun bir temas süresinin uygulanması giderme verimini önemli ölçüde etkilememektedir. Bu noktadan itibaren adsorbent yüzeyi Cu(II) iyonları ile doymuş hale geldiğinden temas süresinin artırılması bakır adsorpsiyonu yönünden bir yarar sağlamamaktadır.

Ni(II) iyonları adsorpsiyonu: Temas süresinin etkisinin incelendiği deneyler sonucu nikel iyonlarının 30 dakikalık bir temas süresi sonucunda, % 25'inin giderildiği, 60 dakikalık bir temas süresinde de giderme veriminin iki katına çıktığı görülmektedir. Nikel iyonları için 180 dakikalık bir temas süresi sonucunda % 89'unun giderildiği, 240 dakikalık bir temas süresinin sonucunda ise % 96'sının giderildiği görülmektedir. Bu durum, adsorpsiyon olayında; aktif karbon yüzeyi ile ağır metal iyonlarının belli bir etkileşim sürecinde olmaları gerektiğini ve aktif karbonun gözeneklerinin ağır metal iyonları tarafından doymuş hale gelebilmesi için uygun temas süresinin gerektiğini gösterir.



Şekil 5.13 KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbon ile ağır metal adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (1mg/L Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) çözeltilerinin 100 mL'si, aktif karbon dozu 4 g/L, pH 7.5).

5.3.2.2 Ortam pH'nın Etkisi

Ağır metal adsorpsiyonunda ortam pH'nın etkisini, pH 1, 2, 4, 6, 7, 8, 10'da hazırlanan çözeltilerin aktif karbon ile 180 dakika süre ile temas ettirilmesiyle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.14'te gösterilmiştir.

Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu: pH 1'de Pb(II) iyonlarının % 30'u adsorplanırken, pH 6'da % 68 adsorpsiyon oranı ve pH 8'de maksimum adsorpsiyon gerçekleşmektedir.

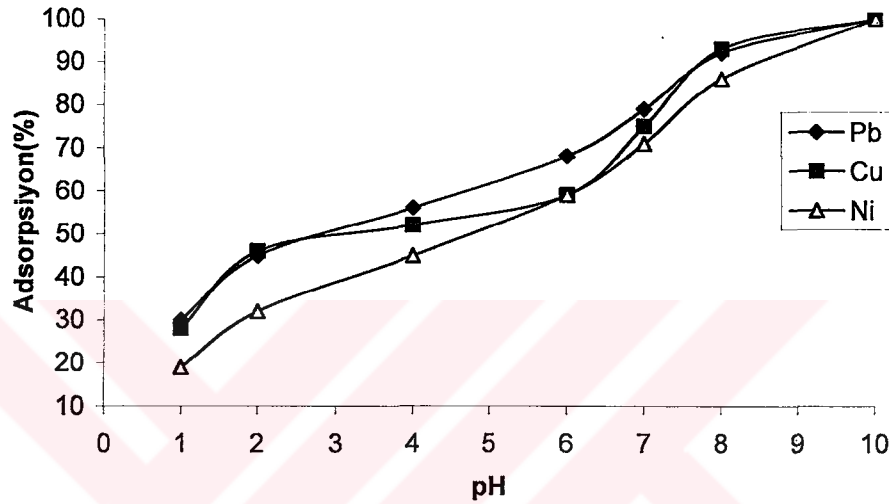
Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu: Deneylerde Cu(II) iyonlarının ancak % 28 'i adsorplanırken, pH 6'da adsorpsiyon oranı iki katına çıkmış ve pH 8 'de adsorpsiyon % 100'e ulaşmaktadır.

Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu: Ni(II) iyonlarının da düşük pH'ta düşük verimle adsorplandığı ve pH yükseldikçe adsorpsiyon veriminin arttığı görülmektedir. Ni(II) için ise; pH 1'de adsorpsiyon oranının % 19 olduğu, pH 6'da iki kattan fazla bir artış oranı olduğu ve pH 8'de nikel iyonlarının tamamen adsorbe olduğu görülmektedir.

Adsorpsiyon proseslerinde, adsorbentin yapısı ve yüzey özellikleri adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Orijinal kömür numunesi KOH aktivasyon kimyasalı ile aktifleştirildikten sonra karbonizasyona uğratılmıştır. Oluşan karbonizasyon ürünü, 0.5 M HCl çözeltisi ile muamele edildiği için, üretilen aktif karbonun yüzeyi H^+ iyonları bakımından daha zengin hale gelmiştir. Bunun sonucunda, H^+ iyonları ile aynı yüke sahip olan Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonları arasındaki itmelere dolayısı ile ağır metal iyonlarının düşük pH'taki adsorpsiyon verimi azalmaktadır. pH artışına paralel olarak yüzeydeki pozitif yük yoğunluğu azalırken, negatif yük yoğunluğu artmaktadır. Bunun sonucu olarak yüzey, pozitif yük yoğunluğuna sahip olan Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonları için daha uygun hale gelmektedir ve ağır metal iyonlarının yüzeydeki konsantrasyonu artacaktır. Ancak pH'ın artışına bağlı olarak yüksek pH'larda ağır metal iyonlarının hidroksit şeklinde çökmesi mümkün olabilmektedir. Örneğin kurşun hidroksitin çözünürlük çarpımı $K_{sp} = 2.5 \cdot 10^{-16}$ 'dır (Chemical Handbook, 1988). Pb(II) iyonlarının çökmesi için hesaplanan teorik pH değeri yaklaşık 8.6'dır. Yani Pb(II) iyonlarının hidroksit şeklinde çökmesi ancak bu pH değerinin üzerinde mümkündür. Ancak bu değer teorik olarak $Pb(OH)_2$ 'nin çözünürlük çarpımından hesaplanan bir değer olduğu için, ortamın iyonik yapısı farklıdır ve bu nedenle çökme olayının teorik çökme pH'ının civarında gerçekleşmesi muhtemeldir. Şekilden de görüldüğü gibi maksimum adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Ancak pH değerinin düzenli olarak artışıyla birlikte adsorpsiyon veriminin de düzenli olarak artması kurşunun hidroksit şeklinde çökmediğini ispatlamaktadır. Teorik çökme pH'ının altındaki değerlerde Pb(II) iyonlarının çökmesi mümkün olmadığından giderme prosesinde etkin olan mekanizmanın adsorpsiyon olduğu söylenebilir.

Cu(II) iyonlarının da yüksek pH'larda hidroksit şeklinde çökmesi mümkündür. Cu(OH)_2 için çözünürlük çarpımı $K_{sp} = 2.10^{-19}$ 'dur (Chemical Handbook, 1988). Başlangıç konsantrasyonu 1 mg/L olan Cu(II) çözeltisinin çökmeye başladığı teorik pH değeri 8'dir. Bu değerin altındaki pH'larda bakırın hidroksit şeklinde çökmesi mümkün değildir.

Bu durum Ni(II) iyonları için irdelenirse, Ni(OH)_2 için hesaplanan teorik çökme pH'ı 7.8'dir. Bu durumda pH 7.8 değerinin altında nikel iyonlarının çökmesi söz konusu değildir.



Şekil 5.14 KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonla ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna ortam pH'nın etkisi (1 mg/L Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) 100 mL'si çözeltileri, aktif karbon dozu 4 g/L, temas süresi 180 dakika).

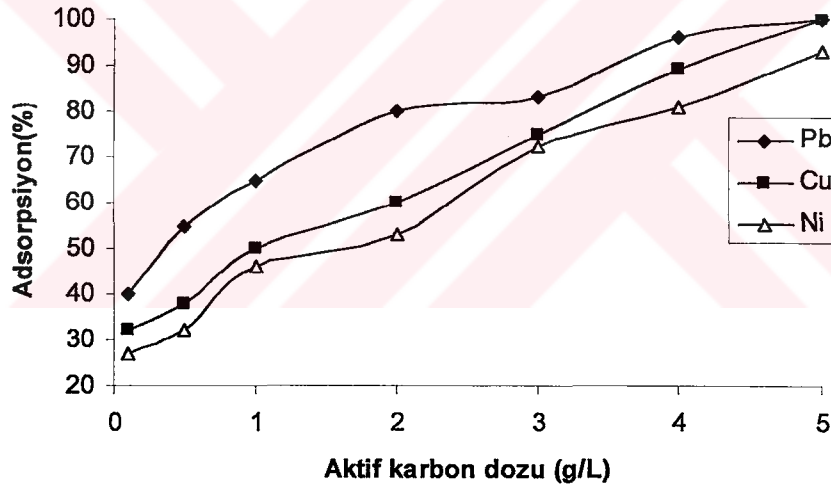
5.3.2.3 Aktif Karbon Dozunun Etkisi

Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonuna aktif karbon dozunun etkisi, 1 mg/L Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının 100 mL'sini içeren ağır metal çözeltileri, 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 g/L gibi farklı aktif karbon dozları ile optimum şartlarda temas ettirilerek incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 5.15'te gösterilmiştir.

Pb(II) iyonu adsorpsiyonu: 1 mg/L Pb(II) iyonu içeren çözeltiden, 0.1 g/L dozundaki aktif karbon belirtilen şartlarda mevcut kurşunun % 40'ını adsorplamıştır. Aktif karbon dozunun 1 g/L olarak kullanılmasıyla adsorpsiyon oranının % 65'e çıktığı görülmüştür. 4 g/L aktif karbon kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneyinde ise mevcut kurşunun % 96'sının giderildiği görülmüştür.

Cu(II) iyonu adsorpsiyonu: 1mg/L Cu(II) iyonu içeren çözeltiden, 0.1 g/L gibi düşük bir dozdaki aktif karbon, 180 dakika temas süresinde mevcut bakırın % 32'sini adsorplamış, aktif karbon dozunun 10 kat artırılmasıyla adsorpsiyon oranı % 50'ye yükselmiştir. Aktif karbon dozunun 4 g/l olarak kullanılmasıyla bakır iyonlarının tamamına yakını adsorplanmıştır.

Ni(II) iyonu adsorpsiyonu: 1mg/L Ni(II) iyonu içeren çözeltiden 0.1 g/L aktif karbon dozuyla nikel iyonlarının % 27 'si giderilmiş, 1 g/L aktif karbon dozunda adsorpsiyon oranı % 53'e çıkmış ve 4 g/l aktif karbon dozunda nikel iyonlarının % 81'i giderilmiştir. Bu değerlerden de görülmektedir ki, aktif karbon dozunun artırılmasıyla ağır metallerin adsorpsiyon oranında dozdaki artışa paralel olarak önemli bir artış meydana gelmektedir. Bunun nedeni olarak da, aktif karbon dozundaki artışın yüzey alanıyla orantılı olması ve yüksek yüzey alanıyla daha fazla ağır metalin adsorbe olabileceği söylenebilir.



Şekil 5.15 KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonun ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna aktif karbon dozunun etkisi (1 mg/L Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) çözeltilerinin 100 mL'si, pH 7.5, temas süresi 180 dakika).

5.3.2.4 Başlangıç Metal Konsantrasyonunun Etkisi

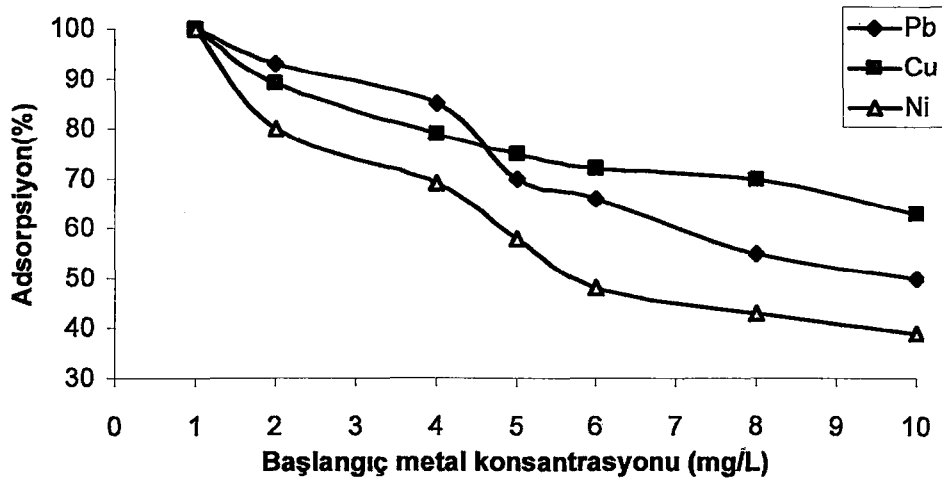
Aktif karbonun ağır metal iyonlarını adsorplamasında başlangıç metal konsantrasyonunun etkisini incelemek için; başlangıç metal konsantrasyonları: 1, 2, 4, 5, 6, 8, 10 mg/L olan ağır metal çözeltilerinin 100 mL'si optimum şartlarda adsorpsiyona uğratarak belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 5.16'da gösterilmiştir.

Pb(II) iyonu adsorpsiyonu: 4 g/L aktif karbon, 1 mg/L iyonları içeren çözeltiden Pb(II) iyonlarının % 100'ünü adsorplarken, kurşun iyonları derişimi 5 mg/L olması durumunda ise adsorpsiyon veriminin % 76'lara kadar indiğı ve derişimin 10 mg/L olması durumunda ise % 56'ya düştüşü belirlenmiştir.

Cu(II) iyonu adsorpsiyonu: 4 g/L aktif karbon 1 mg/L Cu(II) içeren 100 mL bakır çözeltisinin içindeki bakırın tamamına yakını adsorplarken, bakır iyonları derişiminin 5 mg/L olması durumunda ise adsorpsiyon yüzdesinin azaldığı ve % 70'e düştüşü görülmüşür. Bakır iyonları derişiminin 10 mg/L yapıldığı deneyde ise adsorpsiyon oranının % 52'ye kadar gerilediğı belirlenmiştir.

Ni(II) iyonu adsorpsiyonu: 4 g/L aktif karbon, 1 mg/L Ni(II) iyonları içeren çözeltiden nikel iyonlarının % 100' ünü adsorplamış, derişimin 5 mg/L olduğı durumda adsorpsiyonun % 58'e ve 10 mg/L olması durumunda ise % 39'a kadar düştüşü belirlenmiştir.

Bu verilerden elde edilen sonuç, başlangıç metal konsantrasyonunun artışıyla adsorpsiyon veriminde azalma olduğıdur. Bunun nedeni olarak, aktif karbonun kapasitesi kadar metal iyonunu adsorbe ettiğı ve gözeneklerinin dolarak daha fazla metal iyonunu adsorbe edememesi gösterilebilir.



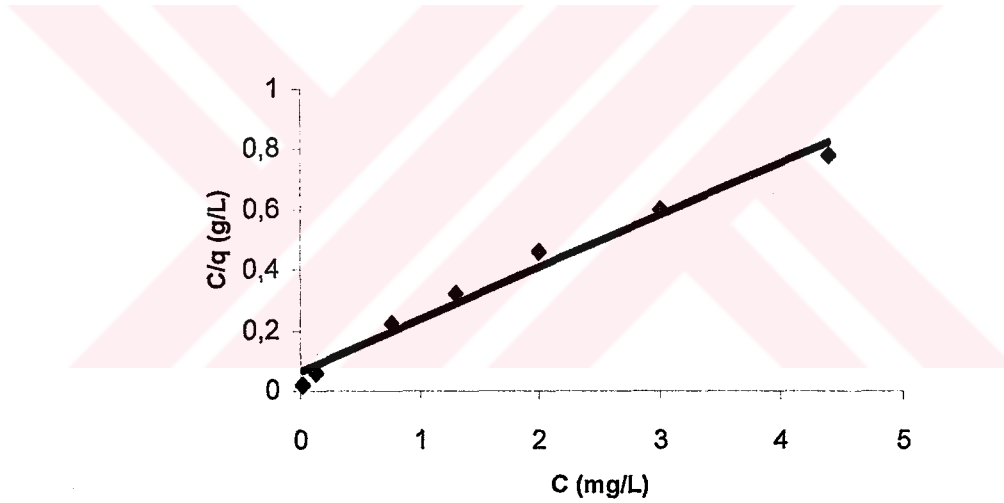
Şekil 5.16 KOH ile aktifleştirilen aktif karbon ile ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç metal konsantrasyonunun etkisi (Aktif karbon dozu 4 g/L, pH 7.5, temas süresi 180 dakika).

5.3.3 Adsorpsiyon İzotermi

Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının 1 ile 10 mg/L arasında değişen başlangıç konsantrasyonlarına sahip çözeltileri 4 g/L aktif karbon dozunda, 180 dakika süreyle temas ettirilmesi sonucu adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur. Elde edilen verilerin matematiksel ifadesi eşitlik (2.4)'te verilen Langmuir İzotermi ile (2.5) ve (2.6)'da verilen Freundlich İzotermine uygulanmıştır. Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) ağır metalleri için ayrı ayrı adsorpsiyon izotermi çizilmiştir.

5.3.3.1 Pb(II) Adsorpsiyon İzotermi

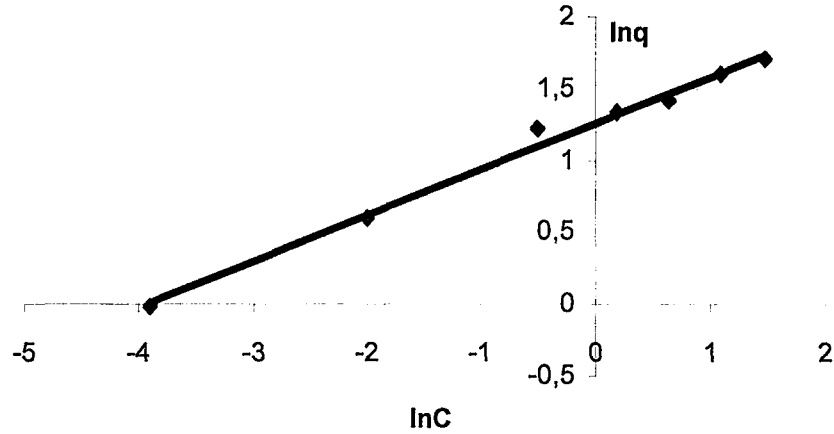
Başlangıç metal konsantrasyonu etkisinin incelendiği deneyler sonucunda çizilen, Pb(II) iyonlarına ait Langmuir İzotermi Şekil 5.17'de gösterilmiştir.



Şekil 5.17 KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonun Pb(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi (1-10 mg/L Pb(II) çözeltilerinin 100 mL'si, aktif karbon dozu 4 g/L, pH 7.5, temas süresi 180 dakika).

Elde edilen verilerin Langmuir İzotermine uygulanması ile ilgili, hesaplanan C/q değerlerine karşılık C değerleri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğruların eğim ve kayması lineer regrasyon programıyla hesaplanarak Langmuir sabitleri olan Q_{max} ve b değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan Langmuir sabitleri Çizelge 5.4'te verilmiştir. Freundlich İzotermi için $\ln q$ değerlerine karşılık $\ln C$ değerleri grafiğe geçirilerek Freundlich İzotermi çizilmiştir. Şekil 5.18'de Freundlich İzotermi gösterilmektedir.

Freundlich sabitleri olan K_f ve n sabitleri lineer regrasyon programıyla hesaplanarak Çizelge 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.18 KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonun Pb(II) iyonu adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi (1-10 mg/L Pb(II) çözeltilerinin 100 mL'si, aktif karbon dozu 4 g/L, pH 7.5, temas süresi 180 dakika).

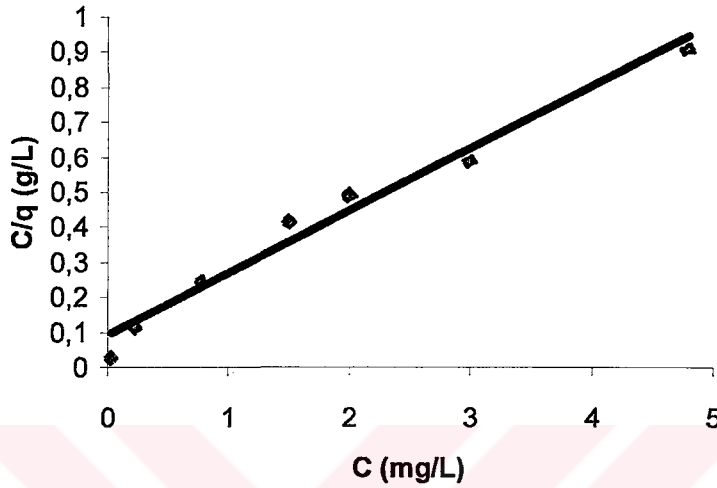
Çizelge 5.4 KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonun Pb(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.

Langmuir Sabitleri			Freundlich Sabitleri		
Q_{max} (mg/g)	b	R^2	K_f	n	R^2
6.25	1.33	0.98	3.50	3.12	0.99

İzoterm çalışmaları ile ilgili verilerden ve hesaplanan izoterm sabitlerinden, 1'e yakın çıkan regrasyon katsayılarının anlamı, sonuçların büyük ölçüde izoterm eşitliklerine uygulanabilirliği, hesaplanan Q_{max} ve K_f değerlerinden ise aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini, n değerinden ise adsorpsiyona yatkınlığının derecesini belirleyebiliriz. Üretilen aktif karbonun 1 gramı en fazla 6.25 g Pb(II) iyonu adsorplayabilir. Yapılan literatür araştırmasına göre, ticari olarak alınan aktif karbon ile yapılan Pb(II) iyonu adsorpsiyonu sonucu hesaplanan K_f :1.28 ve n ise 0.22 olarak bulunmuştur (Brasquet et al., 2002). Bu eşitliğin 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 değeri 1'den o kadar büyük olacaktır. Kaymanın artması oranında da K_f 'nin değeri artacaktır.

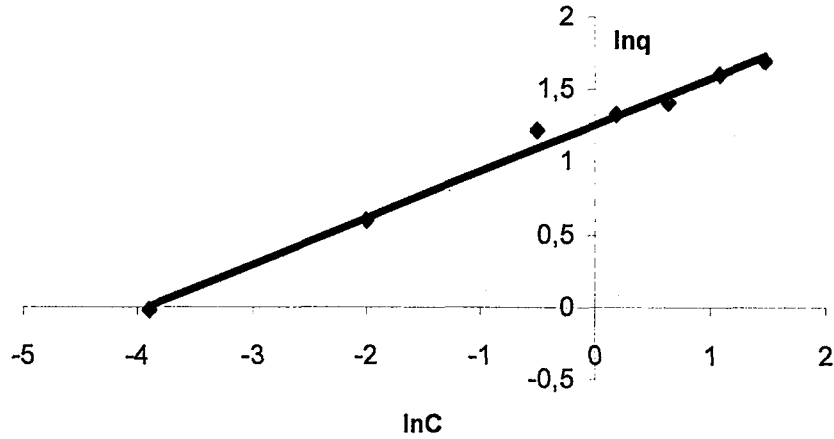
5.3.3.2 Cu(II) Adsorpsiyon İzotermi

Başlangıç metal konsantrasyonu etkisinin incelendiği deneyler sonucunda çizilen, Cu(II) iyonlarına ait Langmuir İzotermi Şekil 5.19'de gösterilmiştir.



Şekil 5.19 KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbon ile Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna ait Langmuir İzotermi (1-10 mg/L Cu(II) çözeltilerinin 100 mL'si, pH 7.5, aktif karbon dozu 4 gr/L, temas süresi 180 dakika).

Elde edilen verilerin Langmuir İzotermine uygulanması ile ilgili olarak, hesaplanan C/q değerlerine karşılık C değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğim ve kayması lineer regrasyon programıyla hesaplanmıştır. Langmuir İzotermiinde eğim $1/Q_{\max}$ 'a, kayma ise $1/(bQ_{\max})$ 'a eşit olduğundan bu iki eşitliğin ortak çözümünden Langmuir sabitleri hesaplanarak Çizelge 5.5'te verilmiştir. Freundlich eşitliğindeki sabitleri hesaplamak amacıyla, $\ln q$ 'ya karşılık $\ln C$ değerleri grafiğe geçirilmiştir. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi Şekil 5.20'de gösterilmiştir. $\ln q$ ile $\ln C$ arasındaki lineer ilişkilerden yararlanarak Freundlich sabitleri olan K_f ve n değerleri lineer regrasyon programıyla hesaplanarak Çizelge 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5.20 KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbon ile Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich İzotermi (1-10 mg/L Cu(II) çözeltilerinin 100 mL'si, aktif karbon dozu 4 g/L , pH 7.5, temas süresi 180 dakika).

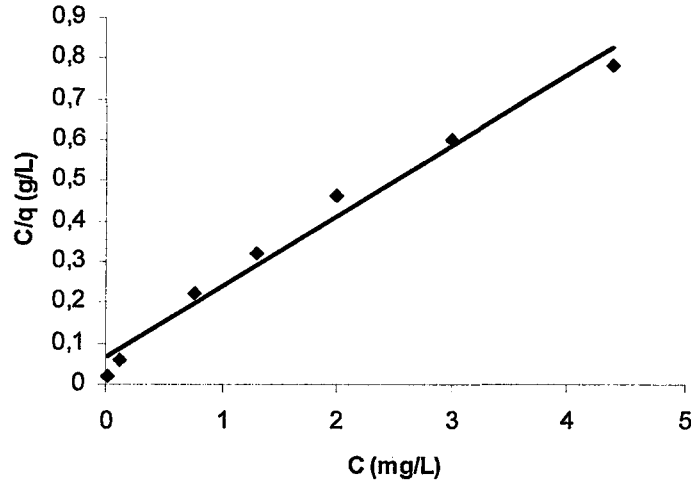
Çizelge 5.5 KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbon ile Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich İzoterm Sabitleri.

Langmuir Sabitleri			Freundlich Sabitleri		
Q_{max} (mg/g)	b	R^2	K_f	n	R^2
5.90	1.85	0.97	1.67	2.94	0.98

İzoterm çalışmaları ile ilgili yapılan deneylerde elde edilen sonuçların büyük ölçüde izoterm eşitliklerine uygulanabilirliği, seçilen konsantrasyon aralığında adsorpsiyonla giderme mekanizmasının etkili olduğunu göstermektedir. Her iki izoterm için elde edilen regrasyon katsayılarının 1'e yakın değerler olması yukarıdaki ifadeyi desteklemektedir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi olarak tarif edilen Langmuir İzotermindeki Q_{max} 'ın değeri 5.9 mg/g olarak, b değeri ise 1.85 olarak hesaplanmıştır. Q_{max} değeri ile birim gram aktif karbon tarafından adsorplanabilen maksimum bakır iyonu belirlenmiştir. Freundlich sabiti K_f 'nin değeri 1.67 ve n ise 2.94'tür. K_f ile iyonun adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. n'nin değeri 1'den büyüktür. Yapılan literatür araştırmasına göre, ticari aktif karbon ile yapılan Cu(II) iyonu adsorpsiyonu sonucu oluşturulan izotermelerde, Freundlich sabitleri olan K_f : 2.39 ve n ise 2.57 olarak hesaplanmıştır(Uzun, 2000).

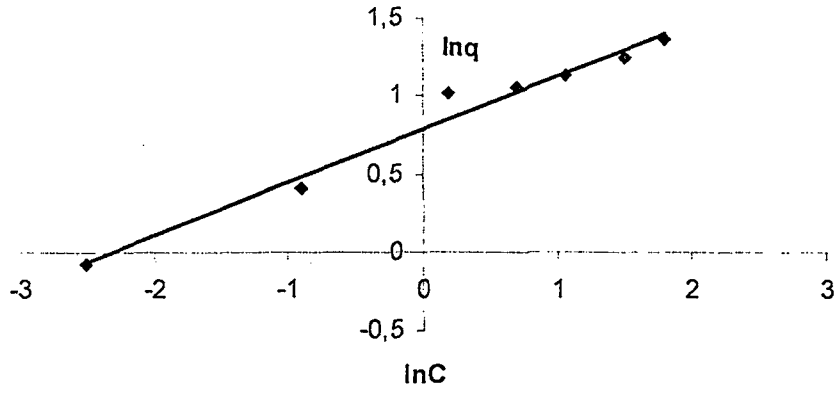
5.3.3.3 Ni(II) Adsorpsiyon İzotermi

Başlangıç metal konsantrasyonu etkisinin incelendiği deneyler sonucunda çizilen, Ni(II) iyonlarına ait Langmuir İzotermi Şekil 5.21’de gösterilmiştir.



Şekil 5.21 KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonun Ni(II) iyonu adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi (1-10 mg/L Ni(II) çözeltilerinin 100 mL’si, aktif karbon dozu 4 g/L, pH 7.5, temas süresi 180 dakika).

Deney sonuçlarına göre hesaplanan C/q değerlerine karşılık C değerleri grafiğe geçirilerek Langmuir İzotermi çizilmiştir. Lineer regrasyon programıyla $Q_{\max}$ ve b olan Langmuir sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan Langmuir sabitleri Çizelge 5.6’da verilmiştir. Freundlich İzotermi için, $\ln q$ değerlerine karşılık $\ln C$ değerleri grafiğe geçirildi. Çizilen Freundlich İzotermi Şekil 5.22’de gösterilmiştir. Lineer regrasyon programıyla hesaplanan Freundlich sabitleri olan K_f ve n değerleri Çizelge 5.6’da verilmiştir.



Şekil 5.22 KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonun Ni(II) iyonu adsorpsiyonuna ait Freundlich İzotermi (1-10 mg/L Ni(II) çözeltilerinin 100 mL'si, aktif karbon dozu 4 g/L, pH 7.5, temas süresi 180 dakika).

Çizelge 5.6 KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonun Ni(II) iyonuna ait Langmuir ve Freundlich sabitleri.

Langmuir Sabitleri			Freundlich Sabitleri		
Q_{max} (mg/g)	b	R^2	K_f	n	R^2
4.16	2.40	0.97	1.46	2.7	0.97

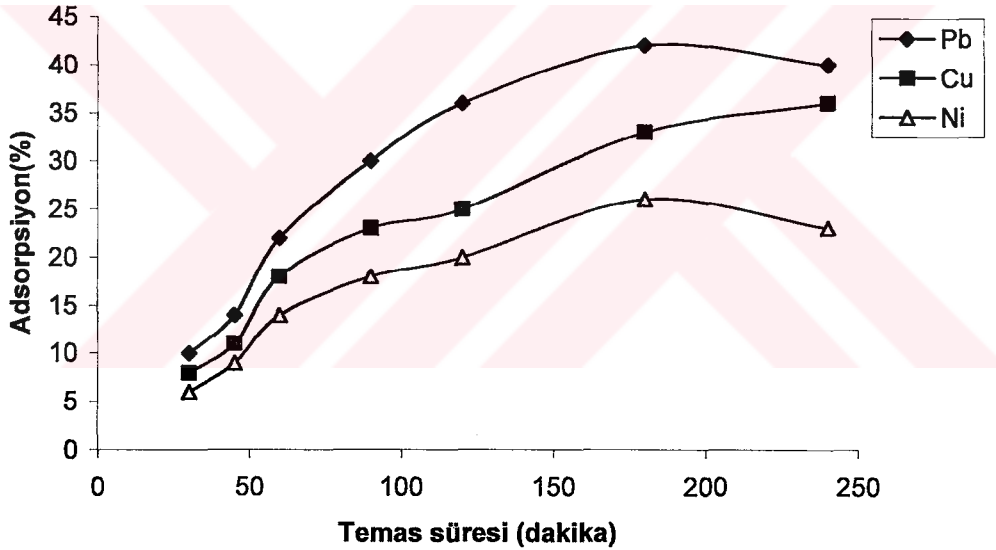
Deneylerden elde edilen sonuçlara göre çizilen Langmuir İzotermine sabit değeri olan Q_{max} değeri, 1 g aktif karbonun 4.16 mg Ni(II) iyonunu adsorplayabileceğini göstermektedir. K_f değeri 1.46, aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini ve n değeri 2.7 ise, adsorpsiyon şiddetini ifade etmektedir. Regrasyon katsayılarının 1'e yakın olması deney sonuçlarının izotermelere uygunluğunu göstermektedir. Yapılan literatür araştırmasına göre hazır alınan aktif karbon ile Ni(II) adsorpsiyonu çalışmaları sonucu hesaplanan Freundlich izoterm sabitleri olan K_f : 0.5 ve n değerleri ise 2.2 olarak bulunmuştur (Uzun, 2000).

Elde edilen sonuçlardan, Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının aktif karbon tarafından adsorplanma kapasitelerine göre sıralamasının; Pb(II)> Cu(II) >Ni(II) şeklinde olduğu belirlenmiştir. KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbon için ağır metal iyonlarından en fazla Pb(II) iyonunu adsorpladığı anlaşılmaktadır. Bunun nedeni olarak da, KOH gibi güçlü bir aktivasyon kimyasalı kullanılması ve karbonizasyon sıcaklığının 900 °C

olmasıdır. Bu durum kömür içinde oluşacak mikro gözenek duvarlarının yıkılarak mezo gözenek oluşumunu artırdığı ve iyon yarıçapı büyük olan Pb(II) iyonlarının diğer iyonlara göre mezo gözeneklere bağlanma olasılığının daha fazla olmasıdır. Böylelikle küçük iyonların büyük gözeneklerde tutunma şansının daha az olduğu düşünülebilir.

5.3.4 Karışım Halindeki Ağır Metallerin Adsorpsiyonu

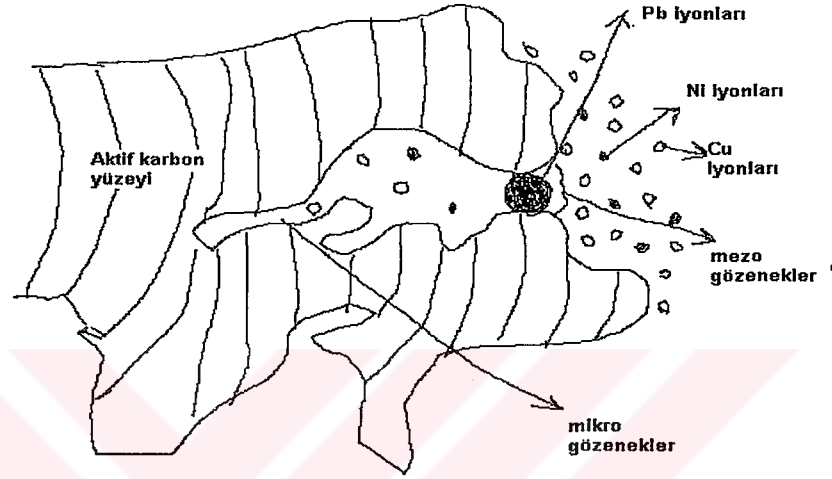
Atık sularda ağır metal iyonları karışımlar halinde bulunmaktadır. Bu kısım ile ilgili deneylerde, karışım halinde bulunan Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının, KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbon ile adsorpsiyonunun temas süresi ile değişimi incelenmiştir. Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının 1 mg/L'sini içeren 100'er mL çözeltileri karıştırılarak optimum koşullarda adsorpsiyona uğratılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.23'te gösterilmiştir.



Şekil 5.23 KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonun Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonları karışımının adsorpsiyonunun zaman ile değişimi (1'er mg/L Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) çözeltileri karışımının 100 mL'si, aktif karbon dozu 4 g/L, pH 7.5).

Karışım halinde bulunan ağır metal iyonları adsorpsiyonu için, ilk 30 dakikada Pb(II)'nin % 10'u Cu(II) iyonunun % 8'i ve Ni(II) iyonunun ise ancak % 6'sı adsorbe olabilmıştır. 240 dakika sonunda, Pb(II) iyonlarının % 40'ı, Cu(II) iyonlarının % 36'sı ve Ni(II) iyonlarının ise % 23'ü adsorbe olmuştur. Buradan, karışım halindeki ağır metaller içerisinde en fazla adsorpsiyon değerinin Pb(II) iyonlarına ait olduğu görülmektedir. Ağır metal iyonlarının tek başlarına adsorpsiyonlarında da olduğu gibi ağır metal iyonlarının

metal iyonlarının tek başlarına adsorpsiyonlarında da olduğu gibi ağır metal iyonlarının karışımı halinde de Pb(II) iyonunun aktif karbon tarafından adsorpsiyonunun en fazla olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeni olarak Pb(II) iyonunun engelleme etkisi gösterilebilir. Pb(II) iyonu, iyonik yarıçapının büyüklüğünden dolayı diğer ağır metaller olan Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının oluşan mezo gözeneklere girmesini önleyerek maksimum adsorpsiyona sahip olmuştur. Bu olay Şekil 5.24'te gösterilmektedir.



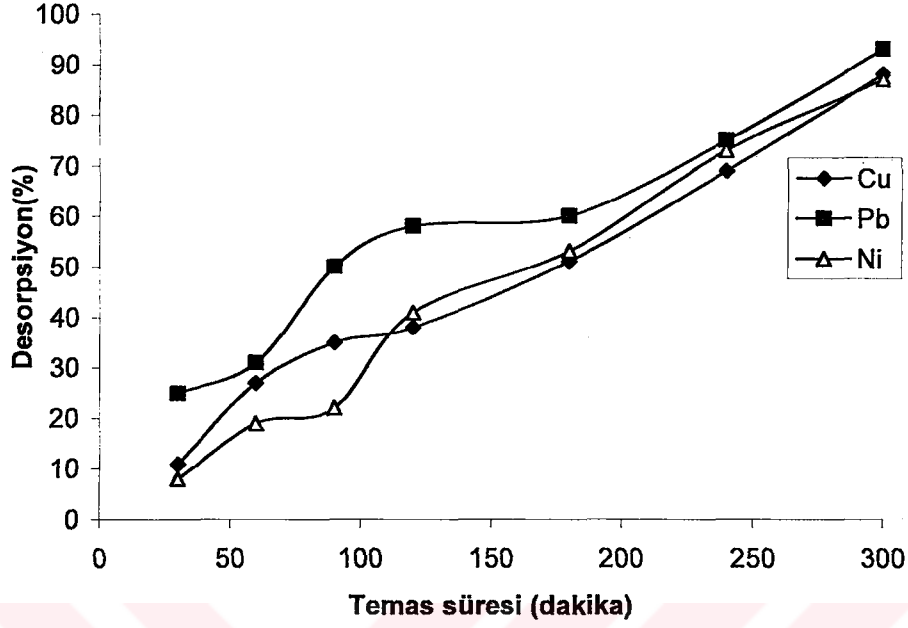
Şekil 5.24 Aktif karbon yüzeyinde gerçekleşen ağır metal adsorpsiyonunda Pb(II) iyonunun perdeleme etkisi.

5.3.5 Desorpsiyon

Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının aktif karbondan desorpsiyonu için, içerisinde 1 mg/L ağır metal iyonlarını bulunduran aktif karbonun 4 g/L'si, 1 M'lık H_2SO_4 çözeltisinin 100 mL'si ile, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 dakika gibi farklı temas sürelerinde temas ettirilmiştir. Şekil 5.25'de ağır metal iyonlarının aktif karbondan desorpsiyonu grafiği gösterilmiştir.

Desorpsiyon denemelerinin H_2SO_4 ile yapılmasının nedeni sülfürik asidin çok güçlü bir asit olup, bu nedenle iyonlarına ayrışma derecesinin yüksek oluşu nedeniyle çöktürme yeteneğinin fazla olmasındandır. Literatür incelemesinde, kullanılabilecek asitlerin güçlülük sıralaması: $H_2SO_4 > HCl > HNO_3$ şeklinde olduğu gözlemlenmiştir (Gündüz, 1993). Desorpsiyon olayında, aktif karbon içerisindeki ağır metal iyonlarının asit ile çöktürülmesi sonucu ağır metal iyonları aktif karbon gözeneklerini terk eder. Elde edilen sonuçlara göre, ilk 30 dakikada kurşun iyonlarının % 11'i, bakır iyonlarının % 25'i ve

oranları yaklaşık 2 katına çıkmıştır. 300 dakikalık süre sonunda ise, kurşun iyonları % 88, bakır iyonları % 93 ve nikel iyonları da % 87 oranında desorpsiyona uğramıştır.



Şekil 5.25 Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbondan desorpsiyonunun zamanla değişimi (4 g/L, 1 mg/L ağır metal iyonları içeren aktif karbon örnekleri, 100 mL 1 M'lık H₂SO₄ çözeltileri).

Elde edilen sonuçlarda görüldüğü üzere, ağır metal iyonlarıyla dolu olan aktif karbon rejenere edilebilmektedir ve deneylerde kullanılan aktif karbonlar tekrar kullanılabilir hale getirilebilmektedir.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1 SONUÇLAR

1. 'Kömürden Aktif Karbon Üretimi ve Ağır Metal Adsorpsiyonu' isimli çalışmada, hammadde olarak, Zonguldak Amasra Bölgesi Kömürleri kullanılmıştır.

2. Kömürden aktif karbon üretimi çalışmalarında, kimyasal aktivasyon yöntemi seçilmiş olup, aktivasyon kimyasalı olarak KOH, NaOH ve LiOH gibi 3 farklı kimyasal madde kullanılmıştır. Deneyler sonucunda 3 farklı özellikte aktif karbon elde edilmiştir. Çalışma; Elde edilen aktif karbonların özelliklerinin ve adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi olarak aşamalandırılmıştır.

3. Kömürden aktif karbon elde etme verimi aktivasyon kimyasalının değişimi ile farklılık göstermektedir. Aktivasyon ürünleri, 900 °C gibi çok yüksek bir sıcaklıkta karbonizasyona uğratıldığı için, elde edilen aktif karbon verimleri düşüktür. En yüksek verim KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonda görülmüştür.

Aktif karbonların kül içerikleri çok fazla bir farklılık göstermemekle birlikte, karbonizasyon sıcaklığının yüksek oluşu, kömür numunesinin içerdiği inorganik bileşikler ve aktifleştirmede kullanılan aktivasyon kimyasalları aktif karbonların kül içeriğinde başlıca etkenlerdir.

4. Elde edilen aktif karbon örneklerinin iyot sayıları 475 mg-I₂/g ile 875 mg-I₂/g arasında değişmektedir. İyot sayılarının değişimi, kullanılan baz karakterli aktivasyon kimyasallarının güçlülük derecesine göre değişmektedir. Buna göre, KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonun iyot sayısı 875 mg-I₂/g olup, diğerlerinden daha yüksektir.

5. Aktif karbon eldesinde kullanılan orijinal kömür numunesinin ve KOH, NaOH, LiOH ile aktifleştirilerek elde edilen aktivasyon ürünlerinin sıcaklık artışına bağlı olarak davranışlarını belirlemek amacıyla yapılan TGA deneyleri sonuçlarına göre, ağırlık kaybı sıralaması LiOH> KOH> NaOH ile aktifleştirilen numunelerde görülmüştür. Orijinal kömür numunesi tipik kömür davranışı göstermiş olup, aktifleştiricilerin kömürün iç ve yüzey gruplarıyla çeşitli etkileşimlerde bulunması, aktivasyon ürünlerinin farklı sıcaklıklarda ve farklı nedenlerden dolayı ağırlık kaybına neden olmuştur.

6. Orijinal kömür numunesinin ve KOH, NaOH, LiOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbon örneklerinin yapılarındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen FTIR analizi sonuçlarına göre, orijinal kömürdeki özellikle 1600 cm^{-1} 'deki C=C pikindeki değişimler dikkat çekmektedir. KOH kimyasalı güçlü baz özelliğinden dolayı kömürdeki karbon yapısını NaOH ve LiOH kimyasallarına göre daha fazla bozarak pik şiddetinin azalmasına neden olmuştur. Orijinal numunede görülmeyen klorür iyonları pikleri, HCl ile muamele sonucu aktif karbon ürünlerinde 3600 cm^{-1} bandında görülmüştür. Yine 1438 cm^{-1} bandında orijinal kömür numunesinde görülen CO_2 piki HCl ile muamele sonucu aktif karbon ürünlerinde kaybolmuştur.

7. Adsorpsiyon işleminde optimum şartları belirlemek amacıyla ön deneyler gerçekleştirilmiştir. KOH, NaOH ve LiOH gibi üç farklı aktivasyon kimyasalı ile aktifleştirilerek $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, 2 saat süreyle karbonizasyonundan elde edilen aktif karbon örnekleri ile Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunun incelendiği ön deneylerde, optimum şartlarda en etkin adsorpsiyonun % 78 ile KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbona ait olduğu saptanmıştır. LiOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbon ile optimum şartlarda yapılan adsorpsiyon deneylerinde, bu aktif karbon örneğinin çözelti içerisindeki mevcut Cu(II) iyonlarının ancak % 35'ini adsorplarken, NaOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbon örneği ise mevcut bakırın % 46'sını adsorplayabilmektedir. Bu değerlerden ve iyot sayıları değerlerinden de çıkarılacak sonuç; en etkin adsorpsiyonun KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbon örneklerine ait olduğudur. Bu nedenle, aktif karbon örneklerinin karakterizasyonu ve aktivasyon kimyasalı etkisinin adsorpsiyona etkisinin incelendiği deneyler hariç diğer deneylerde kömürün KOH aktivasyon kimyasalı ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbon örnekleri kullanılmıştır.

8. Ağır metal adsorpsiyonunda, ağır metal iyonlarının çözelti ortamından adsorpsiyonunda, kullanılacak olan uygun aktif karbon dozu bütün ağır metal iyonları için 4 g/L olarak bulunmuştur.

9. Üretilen aktif karbon ile çözelti ortamından ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada, adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli parametrelerden birinin ortam pH'ı olduğu tespit edilmiştir. Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının aktif karbonla adsorpsiyonunda, bu iyonların hidroksit halinde çökebileceği ihtimali göz önünde bulundurularak, adsorpsiyon deneyleri, bu iyonlar için hesaplanan teorik çökme pH değerlerinin altında gerçekleştirilmiştir. Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonu düşük pH'larda az bir verimle gerçekleşirken, pH'ın artması durumunda adsorpsiyon oranı yükselmektedir. Ağır metal iyonları için % 100 adsorpsiyon değeri pH 10'da gerçekleşmektedir. Fakat bu pH değeri, ağır metal iyonlarının hidroksitleri için hesaplanan teorik çökme pH'ının üzerinde olduğu için adsorpsiyon deneyleri pH 7.5'ta gerçekleştirilmiştir.

10. KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbon örnekleri ile Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyonunda, 180 dakikalık bir temas süresinin yeterli olduğu bulunmuştur. Ancak ilk 30 dakikada, 1 mg/L'lik Pb(II) çözeltisinden Pb(II) iyonlarının % 46'sı, Cu(II) iyonlarının % 40'ı ve Ni(II) iyonlarının ise % 25'i adsorplanmıştır ve 180 dakikadan daha fazla bir temas süresinin uygulanması halinde adsorpsiyon yüzdesinde kayda değer bir artış meydana gelmemiştir.

11. Ağır metal adsorpsiyonuna, ortam pH'ının etkisinin incelendiği deneylerde, ağır metal iyonları için maksimum adsorpsiyon pH 10'da gerçekleşmiştir. pH artışı ile adsorpsiyonda belirgin bir artmanın olduğu görülmüştür.

12. Adsorpsiyonda kullanılan aktif karbon dozunun artırılması ile adsorplanan kurşun, bakır ve nikel miktarlarının da arttığı belirlenmiştir. 1 mg/L olan Pb(II), Cu(II) ve Ni(II) çözeltileri 0.1 g/L dozunda aktif karbon ile temas ettirildiğinde kurşunun % 40'ı, bakırın % 32'si ve nikelin ise % 27'si adsorplanmıştır. Aktif karbon dozunun 10 kat artması durumunda ise adsorpsiyon oranları 2 katına çıkmakta ve aktif karbon dozunun 4 g/L'den daha fazla olması durumunda adsorpsiyon oranlarında önemli bir değişiklik olmamıştır.

13. Ağır metallerin, aktif karbon tarafından adsorpsiyonu çalışmalarında, başlangıç metal konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon yüzdesi azalmıştır. Aktif karbonun belirli bir kapasitesi vardır ve gözenekler iyonlarla doldukça aktif karbon artık ağır metal adsorplayamamaktadır. Adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulması için başlangıç metal konsantrasyonu ile ilgili deneylerin sonuçlarından yararlanılmıştır. Pb(II) iyonları adsorpsiyonu için Langmuir İzoterminden hesaplanan Q_{max} , 6.25 mg/g ve Freundlich Sabiti K_f ise 3.5 olarak hesaplanmıştır. Cu(II) iyonları adsorpsiyonu için Langmuir İzoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi Q_{max} , 5.9 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin bir ölçüsü olarak kabul edilen Freundlich sabiti K_f 'nin değeri de 1.67 olarak hesaplanmıştır. Ni(II) iyonları için Q_{max} , 4.16 mg/g ve K_f değeri de 1.46 bulunmuştur. Bu değerlerden de anlaşılabileceği üzere, KOH aktivasyon kimyasalı ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonun belirlenen ağır metal iyonlarının içinde en fazla adsorplanma kapasitesine sahip ağır metal iyonu Pb(II) iyonudur. Bu duruma, aktif karbonun güçlü bir baz olan KOH aktivasyon kimyasalı ile yüksek karbonizasyon sıcaklıklarında üretilmesi neden olarak gösterilebilir.

14. Ağır metal iyonlarının çevre ortamında karışım halinde bulunacağı düşüncesiyle yapılan karışım adsorpsiyonunda da aynı durumun ortaya çıktığı görülmüştür. Pb(II) iyonlarının engelleme etkisiyle karşılaşan Cu(II) ve Ni(II) iyonları daha az bir yüzdeyle adsorbe olmuşlardır. Bu durum aktif karbon içerisindeki mezo gözeneklerin iyonik yarıçapı daha büyük olan Pb(II) iyonu tarafından tıkanması ve diğer küçük yarıçaplı iyonların geçişine imkan vermemesi olarak açıklanabilir. KOH ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonun ağır metal iyonları karışımı adsorpsiyonunun zamanla değişimi incelenmiş ve 4 gr aktif karbon optimum pH'da, %40 Pb(II), % 36 Cu(II) ve % 23 Ni(II) iyonlarını adsorbe etmiştir.

15. Ağır metallerin aktif karbondan desorpsiyonu çalışmalarında ise, desorpsiyonun büyük bir yüzdeyle mümkün olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Kullanılan aktif karbonun ağır metal iyonları ile dolarak adsorpsiyon kapasitesini kaybettiği bilinmektedir. Yapılan çalışmalarda içerisinde 1 mg ağır metal iyonu adsorbe etmiş aktif karbonun 1 M H₂SO₄ ile desorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. 300 dakikalık bir süre sonunda, Pb(II)'nin % 88'i, Cu(II) iyonlarının % 93'ü ve Ni(II)'nin ise % 87 desorpsiyonu sağlanmıştır. Bu sonuçlardan, kullanılan aktif karbonun desorpsiyonu ile tekrar kullanımının mümkün olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.

Ayrıca, ağır metal iyonlarının pH nedeni ile çökme değil de adsorpsiyon prosesi ile giderildiği anlaşılmıştır.

6.2 ÖNERİLER

Bu çalışma sonucu ileriki çalışmalara ışık tutabilecek öneriler aşağıda verilmiştir.

1. Kömürden aktif karbon üretimi aşamasında, aktif karbonların gözenek yapısının oluşumunda karbonizasyon sıcaklığının önemi itibarıyla, karbonizasyon sıcaklığının değiştirilerek aktif karbon üretilmesi ve böylece farklı gözenek şekillerini içeren aktif karbonlar ile adsorpsiyon denemelerinin gerçekleştirilmesi gerekmektedir.
2. Kömürden kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbon çalışmalarında kömürün kül içeriği açısından konunun ayrı bir çalışma olarak detaylandırılması ve özellikle kimyasal aktifleştiricilerin kükürtlü yapılarla etkileşiminin mekanizma açısından incelenmesi gerekmektedir.
3. Kömür numunesinin aktivasyon aşaması incelendiğinde, aktivasyon süresi ile gözenek şekilleri arasında ilişkinin olduğu bilinmektedir. Ancak burada uygulanan aktivasyon süresi 9 saat gibi uzun bir süredir. Bu sürenin ekonomik analizi yapılmalı ve sürenin, benzer aktif karbon özelliklerini gösterecek şekilde azaltılmasına yönelik çalışmalar yapılmalıdır.
4. Adsorpsiyonun sıcaklıkla değiştiğini göstermek ve adsorpsiyonun kinetiğini araştırmak amacıyla diğer parametrelerin incelenmesi gerekmektedir.
5. Atık sular ve içme sularında ağır metal iyonlarının miktarları farklılık göstermektedir. Yapılan denemelerde aynı miktarda ağır metal iyonunun bulunduğu düşünülmüştür. Fakat adsorpsiyon deneylerinin çevre şartlarına uygunluğunu belirlemek açısından, çevre ortamından alınan su örnekleriyle adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmelidir.

KAYNAKLAR

- Ahmadpour, A., Do, D.D.,** (1996) The Preparation of Active Carbons From Coal by Chemical and Physical Activation, *Carbon*, Vol.34, pp. 471-479.
- Aktaş, Z.,** (2000) Adsorption of Non-ionic Surface Active Agent on Fine Coal and Lignite *Chemical Engineering Department*, Ankara University, pp. 311-321.
- Arol, A.İ. ve Yalçın, M.,** (1993) Altın Metalürjisi İçin Yerli Kaynaklardan Aktif Karbon Üretimi, *Türkiye 13. Madencilik Kongresi*, İstanbul, s. 413-426.
- Aydemir, Ö.,** (2004) Bitümlü Kömürlerden Aktif Karbon Üretiminde Bazı Kimyasal Reaktiflerin Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Zonguldak, 101 s.
- Babel, K., Jurewics, K.,** (2004) Preparation of Activated Carbon by KOH Activation, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.65, pp. 275-280.
- Bailey, H.,** (1990) *Industrial Oil and Fat Products*, Mercel Decker Inc.Vol. 2, pp.294-295.
- Bansal, R.C., Donnet, J.B. and Stoeckli, F.,** (1998) *Active Carbon*, Newyork, 479 Adsorption of Metal Ions by Pecan Shell-Based Granular Activated Carbons.
- Berkem, A.R., Baykut, S. and Berkem, M.L.** (1994) *Fizikokimya*, İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul, 245 s.
- Bilgin, A., Balkaya, N.,** (2003) Atıksudan Kurşun Adsorpsiyonunda Koyun Yünü Kullanımı, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Samsun, Cilt: 12, Sayı: 46, s. 1-4.
- Bishnoi, N.M., Bajaj, M., Gupta, A.,** (2003) Adsorption of Cr(VI) on Activated Rice Husk Carbon and Activated Alümina, *Department of Environmental Sciences and Engineering*, Vol.78, pp. 1-3.
- Brasquet, F.C., Reddad, Z., Kadirvelu, K., Cloirec, P.L.,** (2002) Modeling the of Metal İons Onto ACCs Using Surface Complexation Models, *Applied Surface Science*, Vol. 196, pp. 356-365.
- Buczek, B., Swiatkowski, A., Zietek, S., Trznadel, B.J.,** (2000) Adsorption Propertie and Porous Structure Within Granules of Activated Carbons With Different Burn-Of, *Fuel*, Vol.79, pp. 1247-1253.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Çam, G.,** (1999) Fosforik Asitle Aktifleştirilen Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Elde Edilmesi, Karakterizasyonu ve Pb(II) İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ, 87 s.
- Chiou, M.S., Ho, P.Y.,** (2004) Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads, *Dyes and Pigments*, Vol.60, pp. 69-84.
- Çiçek, İ.** (1998) Tarımsal Kaynaklı Atıklardan Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 65 s.
- Çokadar, H., İleri, R.,** (2003) Nikel (II) iyonunun Sulu Ortamda Granül Aktif Karbon ile Giderilmesi, *Çevre Koruma Dergisi*, Denizli, Cilt:12, Sayı: 46, s. 38-42.
- Döngel, B.** (1997) Zonguldak Kömürlerinden Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Zonguldak, 76 s.
- Ganan, J., Gonzalez-Garcia, C.M., Sabio, E.,** (2004) Preparation of Activated Carbons From Bituminous Coal Pitches, *Applied Surface Science*, Vol.238 , pp. 348-354.
- Gordon, M., Porter, J.F.,** (1997) Equilibrium Parameters for the Sorption of Copper, Cadmium and Zinc Ions onto Peat, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, Vol.69, pp. 309-320.
- Gündüz, T.,** (1993) *Kantitatif Analiz Laboratuar Kitabı*, Bilge Yayıncılık, Ankara, s. 135-159.
- Hsu, L.Y., Teng, H.,** (2000) Influence of Different Chemical Reagents On the Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coal, *Fuel Processing Tech.*, Vol.64, pp. 155-166.
- İlgar, G.,** (2001) Kömür Esaslı Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 76 s.
- Jagtoyen, M., Groppo, J.,** (1993) Activated Carbons From Bituminous Coals by Reaction H_3PO_4 : The Influence of Coal Cleaning, *Fuel Processing Tech.*, Vol.87, pp.85-96.
- Jankowska, H., Swiatkowska, A. And Choma, J.,** (1991) *Active Carbon*, Poland, 279 p.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kadirvelu, K., Kavipiya, M., Karthika, C., Radhika, M.,** (2003) Utilization of Various Agricultural Wastes For Activated Carbon Preparation and Application for the Removal of Dyes and Metal Ions From Aqueous Solutions, *Bioresource Tech.*, Vol.87, pp. 129-132.
- Kestioğlu, K.,** (1990) Fındık Kabuğundan Üretilen Aktif Karbonun Atık Su Arıtımına Uygulanması, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Dokuz Eylül Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir, 356 s.
- Kütahyalı, C., Eral, M.,** (2004) Selective Adsorption of Uranium From Aqueous Solutions Using Activated Carbon Prepared From Charcoal by Chemical Activation, *Separation and Purification Tech.*, Vol.40, pp. 109-114.
- Lee, W.H., Reucroft, P.J.,** (1998) Vapor adsorption on Coal-and Wood-Based Chemically activated Carbons (II) Adsorption of Organic Vapors, *Carbon*, Vol. 37, pp. 15-20.
- Li, Y.H., Lee, C.W Gullent, B.K.,** (2002) Importance of Activated Carbon's Oxygen Surface Functional Groups On Elemental Mercury Adsorption, *Fuel*, Vol. 78, pp. 451-457.
- Lillo-Rodenas, M.A., Lozano-Castello, D., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A.,** (2001) Preparation of Activated Carbons From Spanish Anthracite, Activation by NaOH, *Carbon*, Spain, Vol.39, pp. 751-759.
- Lua, A.C., Yang, T.,** (2003) Effect of Activation Temperature on the Textural and Chemical Properties of Potassium Hydroxide Activated Carbon Prepared From Pistachio-Nut Shell, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.96, pp. 1-8.
- Lyubchik, S.I., Lyubchik, A.I., Galushko, O.L., Tikhonova, L.P., Fonseca, I.M.,** (2004) Kinetics and Thermodynamics of the Cr(III) Adsorption on the Activated Carbon From Co-Mingled Wastes, *Colloids and Surfaces Physicochem. Eng.*, Vol.242, pp. 151-158.
- Mahramanhoğlu, M., Tuncer, G., Biçer, Ö., Özgen, Ö.,** (2000) Sulu Çözeltilerden Ağaçlı Kömürlerinden Üretilen Adsorbent Üzerine Kobalt Adsorpsiyonu, *Türkiye 12. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı*, İstanbul, s. 217-221.
- Mahramanhoğlu, M., Arıkan, B.,** (2002) Kömürden Elde Edilen Adsorbent İle Boyarmadde Uzaklaştırılması, *Türkiye 13. Kömür Kongresi Bildirileri Kitabı*, Zonguldak, s. 205-215.
- Netzer, A., Hughes, D.E.,** (1984) Adsorption of Copper, Lead and Cobalt by Activated Carbon, *Water Res.*, Vol.18, pp. 927-933.
- Özer, A., Çam, G.,** (2002) Fosforik Asitle Aktifleştirilen Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Karakterizasyonu, *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 181-190 s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Park, S., Kim, Y.,** (2004) Adsorption Behaviors of Heavy Metal Ions onto Electrochemically Oxidized Activated Carbon Fibers, *Materials Science and Engineering*, Vol.45, pp. 1-3.
- Sarıcı, Ç.** (2001) Bazı Türk Linyitlerinden Aktif Karbon Hazırlanabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 91 s.
- Tanyıldızı, M.Ş.,** (1999) Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Elde Edilmesi, Karakterizasyonu ve Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 79 s.
- Temur, Ç.,** (1999) Fe⁺³ İyonlarının Aktif Karbonla Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Dinamiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Erzurum, 37 s.
- Teker, M., İmamoğlu, M.,** (1998) Adsorption of Copper and Cadmium Ions by Activated Carbon From Rice Hulls, *Department of Chemistry*, Vol. 23, pp. 185-191.
- Tuncer, S.,** (2002) Sularda Bulunabilecek Bileşenlerin Kaynakları ve Sağlık Etkileri, *Kimya Teknolojileri Dergisi*, Bileşim Yayıncılık, s. 68- 76.
- Uzun, İ.,** (1997) Aktif Karbonla Sulu Çözeltilerden Bazı Ağır Metallerin Adsorpsiyon Kinetiği İle İzotermilerinin İncelenmesi ve Diğer Bazı Adsorplayıcılarla Yüzde Adsorpsiyon Sonuçlarının Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır, 84 s.
- Viraraghavan, T., Ganesh, A.K.,** (1993) Adsorption of Cadmium and Chromium From Wastewater by Peat, *Intern. J. Enviromental Studies*, Vol. 44, pp. 9-27.
- Yener, J.,** (1997) Atık Sulardaki Fenol ve Klorofenollerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, H.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 108 s.

BİBLİYOGRAFYA

Cheremision, P.N. and Ellerbusch, F., (1980) *Carbon Adsorption Handbook*, Publis Inc. The Butter Worth Group Second Printing, Michigan, pp.388 .

Encyclopedia of Chemical Technology, (1971) Ed. Kirk Othmer, Mercel Decker Inc., Vol. 2, pp. 880-920.

Hassler, J., (1967) *Activated Carbon*, Chemical Publishing Co. Inc., Leonard Hill-London, pp. 140-045.



ÖZGEÇMİŞ

Adil DURAL 1978’de Trabzon’un Vakfikebir İlçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini bu şehirde tamamladı. 1996 Yılında Vakfikebir Lisesinden mezun olduktan sonra aynı yıl KTÜ Fatih Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünü kazandı. 2000 yılında bu bölümden mezun olduktan sonra 2001 yılında Zonguldak’ta öğretmenlik hayatına başladı. 2002 yılında, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans yapmaya başladı ve halen eğitimine devam etmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Birlik Mahallesi,
Tünel Üstü Sokak,
No:5/A.

67100 ZONGULDAK

Tel : 05057707861

E-mail : adildural@hotmail.com