



Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü  
Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Anabilim Dalı  
Kimya Eğitimi Bilim Dalı

# İĞDE ÇEKİRDEĞİNDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE BOYAR MADDE ADSORPSİYONU

İsmail KORKUT

Yüksek Lisans Tezi

Van, 2018

İĞDE ÇEKİRDEĞİNDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE BOYAR MADDE  
ADSORPSİYONU

İsmail Korkut

Danışman

Dr.Öğr.Üyesi Yaşar GENEL

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü

Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Anabilim Dalı

Kimya Eğitimi Bilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Van, 2018

**KABUL VE ONAY**

İsmail KORKUT tarafından hazırlanan "İğde Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi ve Boyar Madde Adsorpsiyonu" başlıklı bu çalışma, 14.12.2018 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Cafer SAKA



Dr. Öğr. Üyesi: Yaşar GENEL (Danışman)



Doç. Dr. Halil DURAK



Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

Doç. Dr. Fuat TANHAN  
Enstitü Müdürü

## BİLDİRİM

Hazırladığım tezin/raporun tamamen kendi çalışmam olduğunu ve her alıntıya kaynak gösterdiğimi taahhüt eder, tezimin/raporumun kâğıt ve elektronik kopyalarının Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü arşivlerinde aşağıda belirttiğim koşullarda saklanmasına izin verdiğimi onaylarım:

- Tezimin/Raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir.
- Tezim/Raporum sadece Yüzüncü Yıl Üniversitesi yerleşkesinden erişime açılabilir.
- Tezimin/Raporumun 3 Yıl süreyle erişime açılmasını istemiyorum. Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir.

14.12.2018



İsmail Korkut

## TEŞEKKÜR

Tezimin konusunun belirlenmesinde, araştırma aşamasında, yön tayininde ve tamamlanmasında destek olan değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Yaşar Genel'e bana ayırdığı değerli zamanı ve sağladığı destek için minnettarım. Tezimin başlangıcından bitimine kadar bana destek olan, benden yardımlarını esirgemeyen, daima yanımda olan ve çalışmalarda paylaşımı öğreten Sayın Arş. Gör. İlyas Genel'e teşekkür ederim.

Son olarak da; gösterdikleri sabır ve verdikleri her türlü destek için öncelikle babama, anneme ve aileme ayrıca teşekkür ederim.

## ÖZET

KORKUT İsmail. *İğde Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi ve Boyar Madde Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Van, 2018.

Bu çalışmanın amacı, bir tür meyve olan iğde(*Elaeagnus*) türü, sultan iğdesi çekirdeğinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon elde ederek, boyar madde adsorpsiyonunu gerçekleştirmektir. Aktif karbon Mikrogözenekli bir adsorbandır. Bu adsorbant kömür, lignin, şeker ve Hindistan cevizi kabuğu, kayısı çekirdeği, zeytin çekirdeği dâhil çok çeşitli karbonlu materyallerden üretilir.

Aktif karbonun adsorpsiyon özelliğini etkileyen bazı faktörler vardır. Bunlar yüksek yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ayrıca mikro gözenek yapısı ve yüzey fonksiyonel gruplarıdır. Aktif karbon elde edilmesinde, Fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki farklı süreç kullanılmaktadır. Fiziksel aktivasyon yönteminde ham madde  $CO_2$ ,  $N_2$  ya da su buharı atmosferinde aktivasyon işlemi uygulanmaktadır. Kimyasal aktivasyon yönteminde ise hammadde, kimyasal bir madde ile ( $ZnCl_2$ ,  $KOH$ ,  $H_3BO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$  gibi) 400-900 °C de karbonize edilmektedir.

Bu çalışmada üretilen aktif karbonlar, aşılı olarak tabir edilen iri meyveli bir iğde çeşidi olan sultan iğdesi çekirdeklerinin  $ZnCl_2$ ,  $KOH$ ,  $H_3BO_3$  ile impregnasyonu sonucu kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonların yapı ve yüzey özellikleri incelenmiştir.

Kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak üretilen aktif karbonlar ile boyar madde adsorpsiyonu sıcaklık, zaman, pH ve konsantrasyona bağlı olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon denge deneysel verilerinden Langmuir ve Freundlich denklemlerine uyumları incelenerek sıcaklık ile değişimleri araştırılmıştır. Boyar madde adsorpsiyonu, hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyum göstermiştir.

Aktive edilmemiş maddenin boyar madde adsorpsiyon kapasitesi pH, konsantrasyon, karıştırma süresi ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Kimyasal aktivasyonun aktif karbonun kapasitesini yükselttiği ölçülmüştür.

ZnCl<sub>2</sub>, KOH, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile aktive edilen aktif karbonların boyar madde adsorpsiyonu çalışmaları sonucunda, kapasite olarak yüksek adsorpsiyon sırasıyla;KOH,ZnCl<sub>2</sub>,H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> olarak tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon termodinamiği incelenmiştir. Termodinamik veriler bütün adsorpsiyon işlemlerinin kendiliğinden yürüdüğünü göstermektedir.

### **Anahtar Sözcükler**

İğde (Elaeagnus) Çekirdeği, Aktif Karbon, Kimyasal aktivasyon, Yüzey alanı, Gözenek yapısı, Adsorpsiyon, Adsorpsiyon izotermi.

## ABSTRACT

KORKUT Ismail. *Activated Carbon Production and Dyestuff Adsorption from Elaeagnus Seed*, Master Thesis, Van, 2018.

The aim of this study is to achieve the adsorption of dyestuffs by obtaining activated carbon by chemical activation method from *Elaeagnus* seeds which is a kind of fruit. Activated carbon is a micro porous adsorbent. This adsorbent is produced from a wide variety of carbonaceous materials including coal, lignin, sugar and coconut shell, apricot kernel, olive core.

There are some factors affecting the adsorption property of activated carbon. These are high surface area, high adsorption capacity, micro pore structure and surface functional groups. Two different processes, namely physical and chemical activation, are used in obtaining activated carbon. In the physical activation method, the raw material is activated in the atmosphere of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> or water vapor. In the chemical activation method, the raw material is carbonized with a chemical substance (ZnCl<sub>2</sub>, KOH, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) at 400-900 ° C.

The activated carbons produced in this study were obtained by chemical activation by the impregnation of the large-fruited *Elaeagnus* seeds with ZnCl<sub>2</sub>, KOH, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Structure and surface properties of activated carbons were investigated.

Adsorption of dyes with activated carbons obtained by chemical activation method was investigated depending on temperature, time, pH and concentration. Adsorption equilibrium experimental data to the Langmuir and Freundlich equations by examining their compatibility with temperature was investigated. Dye adsorption was consistent with both Freundlich and Langmuir isotherm.

The adsorption capacity of the non-activated substance was investigated depending on the pH, concentration, mixing time and temperature. It has been measured



that chemical activation increases the capacity of activated carbon.

Dye adsorption of activated carbons activated by  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  As a result, high adsorption capacity was determined as  $\text{KOH}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , respectively.

Adsorption studies examined the thermodynamics of adsorption depending on temperature. Thermodynamic data indicate that all adsorption processes are self-contained.

### **Key Words**

Elaeagnus core, Activated carbon, Chemical activation, Surface area, Pore structure, Adsorption, Adsorption isotherm.

## İÇİNDEKİLER

<b>KABUL VE ONAY</b> .....	i
<b>BİLDİRİM</b> .....	ii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	iii
<b>ÖZET</b> .....	iv
<b>ABSTRACT</b> .....	vi
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	viii
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	xi
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xiii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	xv
<b>1. BÖLÜM: GİRİŞ</b> .....	1
<b>1.1. Amaç</b> .....	3
<b>1.2. Kapsam</b> .....	4
<b>2. BÖLÜM: KURAMSAL TEMELLER</b> .....	5
<b>2.1. Karbon</b> .....	5
2.1.1. Karbon Allotropları .....	6
2.1.1.1. <i>Elmas</i> .....	7
2.1.1.2. <i>Grafit</i> .....	8
2.1.2. Karbonun Uygulama Alanları .....	9
2.1.3. Karbonun Önemi .....	11
<b>2.2. Aktif Karbon</b> .....	11
2.2.1. Gözenek Yapısı .....	13
2.2.2. Aktif Karbonun Tarihçesi .....	16
2.2.3. Aktif Karbon Türleri .....	16
2.2.4. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler .....	17
2.2.5. Aktif Karbon Üretim Yöntemleri .....	18
2.2.5.1. <i>Fiziksel aktivasyon</i> .....	19
2.2.5.2. <i>Kimyasal aktivasyon</i> .....	20
2.2.6. Aktif karbon Uygulama Alanları .....	20
2.2.6.1. <i>Sıvı faz uygulamalar</i> .....	21
2.2.6.2. <i>Gaz faz uygulamalar</i> .....	22
2.2.7. Adsorpsiyon için Kullanılan Diğer Adsorban Maddeler .....	25
2.2.7.1. <i>Silikajel (SiO<sub>2</sub>)</i> .....	25

2.2.7.2. Alümina ( $Al_2O_3$ ) .....	26
2.2.7.3. Kil .....	26
2.2.7.4. Zeolit .....	26
<b>2.3. Adsorpsiyon .....</b>	<b>27</b>
2.3.1. Adsorpsiyon Türleri.....	28
2.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon .....	28
2.3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon .....	29
2.3.2 Adsorpsiyon Termodinamiği .....	29
2.3.3. Adsorpsiyon İzotermi. ....	30
2.3.4. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri.....	32
2.3.4.1. Freundlich izotermi.....	32
2.3.4.2. Langmuir İzotermi.....	32
2.3.4.3. Brunauer, Emmett ve Teller (B.E.T.) izotermi .....	33
2.3.5 Adsorpsiyon Kinetiğinde Kullanılan Denklemler .....	34
2.3.5.1. Yalancı-birinci dereceden hız denklemi .....	35
2.3.5.2. Yalancı-ikinci dereceden hız denklemi.....	36
2.3.5.3. Partikül içi (İntrapartikül) difüzyon modeli.....	37
2.3.6. Adsorpsiyonda Kütle Transferi.....	38
<b>2.4. Aktif karbonların Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler .....</b>	<b>41</b>
2.4.1. BET Yüzey Alanı.....	41
2.4.2. FT-IR (Fourier Transform İnfrared Spektroskopi) Tekniği .....	42
2.4.3. XRD ( X- Işınları Difraktometresi) Tekniği .....	42
2.4.4. Termal Analiz Yöntemleri .....	43
2.4.5. DTA (Diferansiyel Termal Analiz) Tekniği .....	43
2.4.6. TGA (Termogravimetrik Analiz) Tekniği .....	43
<b>2.5. Adsorpsiyon İşleminde Kullanılan Boyarmadde.....</b>	<b>43</b>
2.5.1. Metilen Mavisi.....	44
<b>3. BÖLÜM: MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>45</b>
<b>3.1. Materyal .....</b>	<b>45</b>
3.1.1. Kimyasallar .....	45
3.1.2. Cihazlar .....	46
3.1.3. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler .....	46
3.1.3.1. İğde bitkisi.....	46
<b>3.2. Yöntem .....</b>	<b>47</b>

3.2.1. Aktif karbon üretimi .....	47
3.2.1.1. iğde çekirdeğinden kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretimi .....	47
3.2.1.2 iğde çekirdeğinden fiziksel aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi .....	48
3.2.2.1. BET yüzey alanı ve gözenek boyutu .....	48
3.2.3. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	49
3.2.3.1. Boyar Madde Adsorpsiyonu .....	50
3.2.4. Boyar madde adsorpsiyonu kinetik ve termodinamik çalışmaları.....	51
<b>4. BÖLÜM: ARAŞTIRMA BULGULARI VE DEĞERLENDİRME.....</b>	<b>52</b>
<b>4.1. BET Yüzey Alanı Ölçümleri.....</b>	<b>52</b>
<b>4.2. Boyar madde adsorpsiyonu .....</b>	<b>52</b>
4.2.1. Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi .....	52
4.2.2. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi .....	55
4.2.3. pH'ın adsorpsiyona etkisi .....	58
4.2.4. Adsorpsiyon Sonuçlarının İzotermelere Uygulanması.....	59
4.2.4.1. Langmuir İzoterm Çalışması.....	60
4.2.4.2. Freundlich İzoterm Çalışması.....	61
4.2.5 Kinetik Çalışmaları .....	65
4.2.5.1. Yalancı-Birinci Mertebe Kinetik Çalışmaları .....	67
4.2.5.2. Yalancı-İkinci Mertebe Kinetik Çalışmalar .....	74
4.2.5.3. Sınır tabakası difüzyonu etkisi .....	80
4.2.5.4. Parçacık İçi Difüzyonu Etkisi.....	88
4.2.6. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi.....	94
4.2.7. Elementel Analiz Sonuçları .....	96
<b>5. SONUC VE ÖNERİLER.....</b>	<b>98</b>
<b>KAYNAKÇA .....</b>	<b>101</b>
<b>ÖZ GEÇMİŞ.....</b>	<b>105</b>

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

$^{\circ}\text{C}$	Santigrad derece
K	Kelvin
mL	Mililitre
L	Litre
g	Gram
mg	Miligram
$\text{cm}^3$	Santimetreküp
nm	Nanometre
mm	Milimetre
$\mu\text{m}$	Mikrometre
cm	Santimetre
$\Delta G^{\circ}$	Adsorpsiyon serbest entalpisi
$\Delta S^{\circ}$	Adsorpsiyon entropisi
$\Delta H^{\circ}$	Adsorpsiyon entalpisi
$\mu_a$	Kimyasal potansiyel
R	İdeal gaz sabiti
J	Joule
kJ	Kilojoule
dk	Dakika
st	Saat

DTA Diferansiyel Termal Analiz

FTIR Frouier Transform Infrared Spektroskopi

XRD X-Işınları Difraktometresi

$S_{\text{BET}}$  BET yüzey alanı

$S_{\text{dış}}$  Dış yüzey alanı

$S_{\text{mikro}}$  Mikrogözenek yüzey alanı

$V_{\text{toplam}}$  Toplam gözenek hacmi

$V_{\text{mikro}}$  Mikrogözenek hacmi

vb Ve benzerleri

vd Ve diğerleri

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. Karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	6
Çizelge 2. Karbonun kullanım alanları .....	10
Çizelge 3. Aktif karbonun temel özellikleri ve bileşimi .....	13
Çizelge 4. Aktif karbon üretiminde kullanılan çeşitli maddeler .....	18
Çizelge 5. Çeşitli maddelerin aktif karbon üretiminde kullanım yüzdesi .....	18
Çizelge 6. Kullanılan kimyasal maddeler .....	45
Çizelge 7. İC-2 Farklı sıcaklıklara ait yüzde adsorpsiyon değerleri .....	56
Çizelge 8. İC-3 Farklı sıcaklıklara ait yüzde adsorpsiyon değerleri .....	57
Çizelge 9. İC-4 Farklı sıcaklıklara ait yüzde adsorpsiyon değerleri .....	58
Çizelge 10. Langmuir izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	64
Çizelge 11. Freundlich izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları .....	65
Çizelge 12. İC-2 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız etkisi grafiklerine ait korelasyon katsayıları .....	71
Çizelge 13. İC-2 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız sabitleri .....	71
Çizelge 14. İC-3 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız etkisi grafiklerine ait korelasyon katsayıları .....	72
Çizelge 15. İC-3 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız sabitleri .....	72
Çizelge 16. İC-4 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız etkisi grafiklerine ait korelasyon katsayıları .....	73
Çizelge 17. İC-4 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız sabitleri .....	73
Çizelge 18. İC-2 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiklerine ait korelasyon katsayıları.....	77
Çizelge 19. İC-2 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiklerine ait hız sabitleri .....	77
Çizelge 20. İC-3 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiklerine ait korelasyon katsayıları.....	78
Çizelge 21. İC-3 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiklerine hız sabitleri .....	78

Çizelge 22. İC-4 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiklerine ait korelasyon katsayıları.....	79
Çizelge 23. İC-4 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiklerine ait hız sabitleri .....	79
Çizelge 24. İC-2 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyon eğrilerine ait korelasyon katsayıları .....	85
Çizelge 25. İC-2 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu hız sabitleri.....	85
Çizelge 26. İC-3 için Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyon eğrilerine ait korelasyon katsayıları .....	86
Çizelge 27. İC-3 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu hız sabitleri.....	86
Çizelge 28. İC-4 için Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyon eğrilerine ait korelasyon katsayıları .....	87
Çizelge 29. İC-4 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu hız sabitleri.....	87
Çizelge 30. İC-2 için Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon hız sabitleri .....	92
Çizelge 31. İC-1 için Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon hız sabitleri .....	93
Çizelge 32. İC-3 için Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon hız sabitleri .....	93
Çizelge 33. Metilen mavisi adsorpsiyonunda Gibbs serbest enerjisi değişimi değerleri .....	96
Çizelge 34 Ham maddenin ve Aktif karbonların Elementel Analiz Sonuçları .....	97



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Elmas da karbon atomlarının bağlantışı.....	8
Şekil 2. Grafitte atomların bağlantışı .....	9
Şekil 3. Aktif karbonun gözenek yapısı .....	14
Şekil 4. Aktif karbon gözenek sisteminin şematik olarak gösterimi.....	15
Şekil 5. Granüler aktif karbonun gözenek yapısı .....	17
Şekil 6. Adsorpsiyon izoterm tipleri .....	31
Şekil 7. Gözenekli katılarda difüzyon.....	38
Şekil 8. Metilen mavisinin kimyasal yapısı .....	44
Şekil 9. İC-2 ile farklı başlangıç konsantrasyonlarının yüzde adsorpsiyona etkisi.....	52
Şekil 10. İC-2 ile farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorplama kapasitesine etkisi	53
Şekil 11. İC-3 ile farklı başlangıç konsantrasyonlarının yüzde adsorpsiyona etkisi.....	53
Şekil 12. İC-2 ile farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorplama kapasitesine etkisi	54
Şekil 13. İC-4 ile farklı başlangıç konsantrasyonlarının yüzde adsorpsiyona etkisi.....	54
Şekil 14. İC-2 ile farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorplama kapasitesine etkisi	55
Şekil 15. İC-2 Farklı sıcaklıklardaki adsorplama kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi .....	56
Şekil 16. İC-3 Farklı sıcaklıklardaki adsorplama kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi .....	57
Şekil 17. İC-4 Farklı sıcaklıklardaki adsorplama kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi .....	57
Şekil 18. İC-2 Farklı pH değerlerindeki adsorplama kapasiteleri.....	58
Şekil 19. İC-3 Farklı pH değerlerindeki adsorplama kapasiteleri.....	59
Şekil 20. İC-4 Farklı pH değerlerindeki adsorplama kapasiteleri.....	59
Şekil 21. 25 C° sıcaklığında İC-2 ile MM adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.....	60
Şekil 22. 25 C° sıcaklığında İC-3 ile MM adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.....	61
Şekil 23. 25 C° sıcaklığında İC-4 ile MM adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.....	61
Şekil 24. 25 C° sıcaklığında İC-2 ile MM adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi .....	62
Şekil 25. 25 C° sıcaklığında İC-3 ile MM adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi .....	63
Şekil 26. 25 C° sıcaklığında İC-4 ile MM adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi .....	63
Şekil 27. İC-2 Farklı sıcaklıklardaki MM adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi ..	66
Şekil 28. İC-3 farklı sıcaklıklarda MM adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi .....	66

Şekil 29. İC-4 farklı sıcaklıklarda MM adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi .....	67
Şekil 30. İC-2 25 C° farklı konsantrasyonlarda MM adsorpsiyonunda yalancı birinci mertebe grafiği.....	68
Şekil 31. İC-2 100ppm’de Farklı sıcaklıklarda MM adsorpsiyonunda yalancı birinci mertebe grafiği.....	68
Şekil 32. İC-3 25 C° Farklı Konsantrasyonlarda MM adsorpsiyonunda yalancı birinci mertebe grafiği.....	69
Şekil 33. İC-3 100 ppm’de Farklı sıcaklıklarda MM adsorpsiyonunda yalancı birinci mertebe grafiği.....	69
Şekil 34. İC-4 25 C° Farklı konsantrasyonlarda MM adsorpsiyonunda yalancı birinci mertebe grafiği.....	70
Şekil 35. İC-4 100 ppm’de Farklı sıcaklıklar MM adsorpsiyonunda yalancı birinci mertebe grafiği.....	70
Şekil 36. İC-2 25 C° Farklı konsantrasyonlarda MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	74
Şekil 37. İC-2 100 ppm de Farklı sıcaklıklarda MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	74
Şekil 38. İC-3 25 C°de farklı konsantrasyonlarda MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	75
Şekil 39. İC-3 100 ppm için Farklı sıcaklıklarda MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	75
Şekil 40. İC-4 25°’de Farklı konsantrasyonlarda MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	76
Şekil 41. İC-4 100 ppm Farklı sıcaklıklarda MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	76
Şekil 42. 25 °C’de İC-2koh için farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi .....	80
Şekil 43. İC-2 100ppm 35 °C’de sınır tabakası difüzyonu eğrisi .....	81
Şekil 44. İC-2 100ppm 45 °C’de sınır tabakası difüzyonu eğrisi .....	81
Şekil 45. İC-3 25 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi .....	82
Şekil 46. İC-3 100 ppm 35 °C’de sınır tabakası difüzyonu eğrisi .....	82

Şekil 47. İC-3 100ppm 45 °C’de sınır tabakası difüzyonu eğrisi .....	83
Şekil 48. İC-4 25 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi .....	83
Şekil 49. İC-4 100 ppm 35 °C’de sınır tabakası difüzyonu eğrisi .....	84
Şekil 50. İC-4 100ppm 45 °C’de sınır tabakası difüzyonu eğrisi .....	84
Şekil 51. İC-2 25 C°’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi .....	88
Şekil 52. İC-2 100ppm 35 °C’de parçacık içi difüzyon eğrisi .....	88
Şekil 53. İC-2 100ppm 45 °C’de parçacık içi difüzyon eğrisi .....	89
Şekil 54. İC-3 25 C°’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi .....	89
Şekil 55. İC-3 100ppm 35 °C’de parçacık içi difüzyon eğrisi .....	90
Şekil 56. İC-3 100ppm 45 °C’de parçacık içi difüzyon eğrisi .....	90
Şekil 57. İC-4 25 C°’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi .....	91
Şekil 58. İC-4 100ppm 35 °C’de parçacık içi difüzyon eğrisi .....	91
Şekil 59. İC-4 100ppm 45°C’de parçacık içi difüzyon eğrisi .....	92
Şekil 60. İC-2 25°C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği....	95
Şekil 61. İC-3 25°C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği....	95
Şekil 62. İC-4 25°C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği....	96

# 1. BÖLÜM

## GİRİŞ

İçerisinde bulunduğumuz 21. yüzyıl, teknoloji ve sanayide çok hızlı gelişmelerin yaşandığı bir dönemdir. Bu gelişmelere paralel olarak, çevre kirliliğinde artış meydana gelmektedir.

Sanayi kolları genel olarak petrol, ilaç, boya, tekstil, kağıt v.b. sektörlerden meydana gelir. Bu endüstri alanlarında kullanılan kimyasal maddelerin bir miktarı, başta atık sular olmak üzere çevreye verilmektedir. Boyar maddeler, daha ziyade tekstil boyamada kullanılan renk verici maddeler olsa da birçok sanayi kolunda kullanılmaktadır. Bu alanlardan çıkan atık suların temiz su kaynaklarına karışmasıyla, suyun fiziksel ve kimyasal özellikleri değişir. Bu durumda suda istenmeyen kirlilikler meydana gelir. İnsan ve canlı sağlığı açısından, çok büyük tehlike unsuru olan bu kimyasalların, uzaklaştırılması büyük bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Son zamanlarda bu sorunun çözümü için birçok farklı alanlarda çalışmalar yapıyor.

Boyar maddelerin su kaynaklarından uzaklaştırılması için, yeni yol ve yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler içerisinde, en yaygın olarak kullanılanı, adsorpsiyon yöntemidir. Adsorpsiyon; gaz, sıvı fazdaki iyon ve moleküllerin yada çözünmüş haldeki katı moleküllerinin bir katı yüzeyine tutunması olayıdır. Adsorpsiyon olayı; fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere, iki farklı şekilde gerçekleşmektedir. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında genellikle; kinetik, denge ve termodinamik sonuçlar ortaya konulmaktadır. Adsorpsiyon olayının gerçekleşmesinde, birçok parametre etkin olmaktadır. Bu parametrelerin en önemlisi kullanılan adsorbandır. Adsorpsiyon işlemlerinde kil, zeolit, aktif karbon gibi pek çok adsorban kullanılmaktadır. Bu adsorbanların arasında yüksek adsorplama kapasitesi, elde edilme yöntemlerinin avantajları açısından aktif karbon daha çok tercih edilmektedir (patrick, 1995; Mukherjee, Kumar, Misra, & Fan, 2007)

Aktif karbon, uzun yıllardır çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. İlk zamanlarda genellikle odun ve kömürün yakılması ile elde edilen charlar aktif karbon olarak

kullanılmaktaydı. Daha sonra farklı alanlarda aktif karbona olan ihtiyaç arttıkça, üretim şekilleri de farklılık göstermeye başladı. Yüksek kalitede Aktif karbon, yüzey özelliklerine de bağlıdır. Bu yüzden aktif karbonun elde edilmesinde kullanılan ham madde büyük önem arz etmektedir. Odun, kömür, tarım ürünleri atıkları ve endüstriyel atıklar gibi çeşitli maddelerden aktif karbon üretilebilmektedir. Tarımsal atıkların kullanılması veya tarımda ekonomik değeri olmayan bitkisel ürünlerin kullanılması hem çevre sorunlarını azaltmakta, hem de ticari değeri olmayan ürünlerin ekonomik hayata katmaktadır. Ayrıca bu yolla aktif karbonun elde edildiği ham madde temininde maliyet düşmektedir.

Aktif karbon, temelinde iki yöntem ile elde edilmektedir. Bunlar fiziksel ve kimyasal aktivasyondur. Fiziksel aktivasyon ile hammadde 600-1100 °C aralığında, azot gazı, su buharı, hava veya karbondioksit atmosferinde ısıl işleme maruz bırakılmaktadır. Kimyasal aktivasyonda ise; materyal  $H_3BO_3$ ,  $KOH$ ,  $H_3PO_4$ ,  $K_2CO_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $H_2SO_4$  vb. kimyasal maddeler ile etkileştirilir. Daha sonra, 500-900 °C aralığında azot, karbondioksit, argon atmosferi altında ısıl işleme maruz bırakılır. Bu yöntemler uygulanarak, çeşitli yüzey alanına ve gözenek yapısına sahip farklı aktif karbonlar elde edilir. Endüstride en çok kullanılan aktif karbonlar ise toz aktif karbonlar ve granüler aktif karbonlardır (patrick, 1995; Bansal & Goyal, 2005)

Tarımsal atıklardan, Bitkisel yan ürünlerden ve Endüstriyel atıklardan üretilen aktif karbonların, kullanım alanları oldukça yaygındır. Sıvı fazlardaki endüstriyel sular, içme suyu kaynakları ve yeraltı sularının arıtımında, boyar madde gidermede, kimyevi ve farmakolojik arındırma işlemlerinde, metallerde geri dönüşüm olayında, gazlarda; çözücülerin geri dönüşümü, gaz maskeleri, klimalar, hava saflaştırma gibi iki binin üzerinde farklı proseste aktif karbon kullanılabilir. Günümüzde yapılan çalışmalarda, Endüstriyel boyar maddelerin nehirler, göller ve yer altı sularına karışması ayrıca ilaç atıklarının da su kaynaklarına karışması sonucu çevre ve ekolojik yaşam için tehdit oluşturabileceği saptanmıştır. Kimyasal arıtmada, aktif karbonun kullanılması ile boyar maddelerin ortamdaki uzaklaştırılması üzerine çalışmalar halen devam etmektedir (patrick, 1995; Boyd, Palmeri, Zhang, & Grimm, 2004)(Boyd, Reemtsma, Grimm, & Mitra, 2003).

### 1.1. Amaç

Modern yaşamla birlikte sanayi alanında hızlı gelişmeler ve buna bağlı faaliyetler her geçen gün artmaktadır. Özellikle tekstil atık suları ve diğer bazı sanayi faaliyetlerinin atıklarının su kaynaklarına karışmasıyla çevre kirliliğide artmaktadır. Bunun sonucu özellikle sanayinin yoğun olduğu bölgelerde içme sularında ve atık sularda boyar maddelerin su kaynaklarından adsorpsiyonu çevre kirliliğini azaltacak bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. Boyar maddeler genel itibariyle iki ana bileşenden oluşan moleküllerdir. Rengin kaynağı kromofor ve boyayı tekstil ürününe bağlayan fonksiyonel grup. Bilinen kimyasal yapısına göre veya uygulandığı tekstil ürününe göre sınıflandırılabilen yüzlerce çeşit boya vardır. Boyanın tekstil ürününe adsorbe olması tekstil ipliğine ve boyanın tipine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Adsorpsiyonun derecesi zaman, sıcaklık, pH ve yardımcı kimyasallar gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Boyama işlemlerinde bir takım yardımcı kimyasallar da kullanılmaktadır. Bunlar; Tuzlar, asitler, bazlar, tanponlar, kompleks yapıcılar, düzleştirici/dispers edici ve yüzey aktif maddeler, İndirgeyici maddeler, Oksideedici maddeler. Bu saydığımız maddeler, boyama işleminden sonra atık sularda boyar maddeler haricinde çok sayıda farklı kimyasal bileşiklerinde bulunabileceğini göstermektedir. Tekstil ve benzer sanayi kollarındaki boyama işlemlerinde farklı kimyasal sınıflardaki boyar maddelerin birlikte kullanılması, atık sulardaki bileşimi çok daha da karmaşık hale getirmektedir.

Bu çalışmada bir iğde (elagnus) türü olan sultan iğdesi çekirdeğinden, kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon elde edilmesi ve boyar madde adsorpsiyonu amaçlanmıştır. Yüksek BET yüzey alanına sahip, homojen boyut dağılımında olan, yüksekadsorpsiyon kapasitesindeaktif karbon elde edilmesi hedeflenerek, bu aktif karbonların kullanımı ile farklı süre, sıcaklık, pH, konsantrasyon dikkate alınarak metilen mavisi adsorpsiyonu amaçlanmıştır.

## 1.2. Kapsam

Bu tez çalışması iki ayrı bölümden oluşmaktadır, ilk bölümde iğde çekirdekleri kullanılarak aktif karbon elde edilir. Bu bölümde; sultan iğdesi çekirdeği kullanılarak, KOH, ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> impregnasyonu ile 800 °C de 1 saat kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon elde edilir.

Elde edilen 3 adet aktif karbonun BET tekniği ile karakterizasyonu yapılmıştır.

Tezin ikinci bölümünde ise, elde edilen aktif karbonlardan metilen mavisiyle elde edilen boyar maddenin, adsorpsiyon denge çalışması, kinetik çalışma, termodinamik çalışma, kütle transferi ve difüzyon çalışmaları yapılmıştır.

## 2. BÖLÜM

### KURAMSAL TEMELLER

#### 2.1. Karbon

Karbon, doğada yaygın olarak bulunan ametal bir kimyasal elementtir. IV A grubunun en hafif elementi olan karbon ametaldir. Karbonun atom numarası 6, atom kütlesi ise  $12,0107 \text{ u} \pm 0,0008 \text{ u}$  dür. Elektron dizilişi  $[\text{He}] 2s^2 2p^2$  şeklindedir. Karbonun kendi kendine bağ yapabilme yeteneği  $sp^3$ (elmas gibi)  $sp^2$ (grafit gibi) hibritleşmeleriyle sağlanır.  $sp^2$  hibritleşmesinde 3 tane dış elektron bulunur. Elektronların birbirleri arasındaki açı  $120^\circ$  dir. p orbitalindeki dördüncü elektron  $n$  bağ yapabilme kapasitesiyle komşu atomlara bağlanır. Karbonun bazı özellikleri Çizelge 1. de verilmektedir (Patrick, 1995).

Oldukça yaygın sayıda karbonlu bileşik bulunmaktadır. Karbon döngüsü yeryüzündeki yaşamın temelidir. Karbonun hidrojen, oksijen ve azotla oluşturduğu bileşikler canlı organizmalarda önemli bir yer kapsar. Karbon bileşikleri bütün canlı hücrelerin temelini oluşturur. Doğada bulunan bütün canlılar karbon bileşiklerinden oluşmaktadır. Yıldızlarda, güneşte, kuyruklu yıldızlarda, gezegenlerin atmosferinde bulunmaktadır. Yıldızlarda hidrojenintermonükleer yanma olayında temel rolü oynar. Mars'ın atmosferi % 96 civarında  $\text{CO}_2$  içermektedir.



**Çizelge 1.**Karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri(**Patrick, 1995**).

Sembolü	C
Atom numarası	6
Sınıfı	Ametal
Rengi	Grafit siyahtır. Elmas ise renksizdir
Kristal yapısı	Kübik
Grubu	4A grubu
Peryot	2. Peryot
Atom ağırlığı	12,010 g/mol
Erime sıcaklığı	3500 °C
Kaynama sıcaklığı	4800 °C
Standart hali	298 K de katı
İzotopları	10,12,13,14,15,16
Yükseltgenme	-4, +2, +4
Elektron biçimlenmesi	1s 2s 2p

Doğal radyo aktifliğe, yeryüzünün doğal saati de denilebilir. Özellikle radyoaktif yapısı olan Karbon-14 (C14) izotopu yardımıyla, antik eşyalardan, mumyalara, Arkeolojik eserlerden fosillere kadar her alanda yaş tayini yapılabilir(Breusch & Ulusoy, 1976).

Karbon, düşük sıcaklıklarda çok az tepkimeye girer. Karbonun yükseltgenmesinde zordur. Asit ve bazlar ile tepkimeye girmez. Yüksek sıcaklıklarda kükürt buharıyla birleşerek karbon sülfürü, bazı metaller ve silisyumla birleşerek karbürleri oluşturur. Karbon Oksijen ile birleşerek, Karbon monoksit (CO) ve Karbondioksiti (CO<sub>2</sub>) oluşturur. Ayrıca yüksek metallerle bileşik oluşturan oksijenle de kolayca birleşebilir. Bu sebeple, metalürji işlemlerinde, çinko oksit ve demir gibi metal oksit cevherlerin indirgenmesinde, bol miktarda Kok kömürü kullanılır.

### 2.1.1. Karbon Allotropları

Aynı maddenin değişik kristal biçimlerine allotrop denir. Anlamı değişik biçim(form)demektir.

Karbonun 4 tane allotropu vardır.

1. Amorf
2. Grafit
3. Elmas
4. Fulleren

Bunlar arasında en çok bilinen kristal yapılar elmas ve grafitir.

#### 2.1.1.1. Elmas

Elmas, maden rezervi olarak başlıca güney Afrika, Brezilya ve Hindistan'da bulunur. Elmas, kazılan toprağı yağlanmış yüzeyler üzerinde yıkamak suretiyle tutulur. Bu şekilde elde edilen elmasın bilinen kil ve parlaklığı yoktur. Bunlar sonradan kesilip parlatılırlar. Elmas saf iken saydam ve renksizdir. Bazen gül rengi, sarı, mavi ve yeşil renkli de olabilir. Yalnız renksiz ve açık renkli elmas ziynet eşyası olarak kullanılır. Bazı cinsleri de siyahtır. Bunlar *karbonado* adını alır, delme, yontma, kesme, perdahlama, petrol kuyularında ve temel açma işlerinde kullanılır. Elmasın parlaklığı yüksek kırılma indeksine sahip olmasından kaynaklanır. ( $n = 2,417$ dir, oysa adi camın  $n = 1,525$ dir) Üzerine gelen neredeyse bütün ışığı yansıtır. Elmasın yoğunluğu 3,10 ilâ 3,53 g/ml dir. Bütün cisimlerin en sertidir. Bu yüzden hemen her cismi çizebilir. Kendisi de ancak kendi tozu ile yontulur. Elmaslar 15000 atm basınçta 2000 °C de grafitte dönüşebilir. Elmas magmanın üst tabakasında oluşmaktadır. Elmasda karbon atomlarının bağlanması Şekil. 1 de verilmektedir (Patrick, 1995).



**Şekil 1.** Elmas da karbon atomlarının bağlantısı(Patrick, 1995).

### 2.1.1.2. Grafit

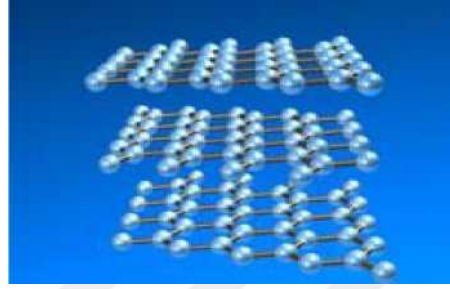
Grafit çelik griliğinde, metal parlaklığına sahip, kurşun gibi kâğıt üzerinde çizgi bırakan, pul pul veya yaprak yaprak bir cisimdir. Dokunulduğu zaman yağlımsı bir verir. Grafit elmasdan daha hafiftir. Yoğunluğu 2,26 dır. Isı ve elektriği iyi iletir. Grafitin billûr yapısı, elmasdan çok farklı, altıgenlerin bal peteği tarzında diziliminden oluşmuş düzlemlerin teşkil ettiği katmanların üst üste gelmesinden meydana gelmiştir. Katmanlar arasındaki karbon atomları mesafesi 1,4210 Å, elmas karbonları arasındaki mesafeden daha kısadır. Fakat tabakalar arasındaki karbon merkezleri arasındaki mesafe 15 de 3,354 A, elmas karbonları arasındaki mesafenin iki katından da fazladır. Bu mesafe sıcaklıkla artar. Oysaki katmanlar içindeki karbonlar arasındaki mesafe sıcaklıkla öncelikle kısalır ve 400° den itibaren ancak genişlemeye başlar. Düzlemlerde her bir karbon atomu diğer üç karbona bağlıdır. Grafitte müteakip atom katmanları birbiri üzerine sıralanmış, değillerdir

Grafit ağır petrolle karıştırılarak yağlama vasıtası olarak kullanılır, bununla yüksek sıcaklığa maruz kalan mekanik kısımlar yağlanır. Erime noktasının yüksek oluşundan grafitten, metalleri eritmede kullanılan potalar imal edilir ayrıca elektrikli fırınların elektrotlarında yapılır. Kâğıt üzerine grafit sürülünce çizgi şeklinde iz bırakır, bu nedenle kurşun kalemde kullanılır. Bu nedenle toz grafit kille karıştırılıp çubuk şekline getirilir. Kalem sertliği kilin relatif miktarına bağlıdır. Grafit, nükleer reaktörlerde moderator olarak da kullanılır.

Odun gibi organik maddeler kapalı bir yerde hava ve oksijensiz olarak ısıtılırsa daha basit maddelere dönüşür ve bu arada kömür meydana gelir. *Odun kömürü, kok,*

*kemik kömürü* böylece odun, maden kömürü ve kemiklerin kapalı kaptaki ısıtılmasıyla elde edilirler.

Grafit atomlarının bağlantısı Şekil 2 de verilmektedir(Patrick, 1995;Mahan, 1983).



**Şekil 2.** Grafitte atomların bağlantısı (Patrick, 1995)

#### 2.1.2.Karbonun Uygulama Alanları

Karbon oldukça yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Karbonun grafit formu, elmas formuna nazaran daha çok kullanılır. Bütün organik bileşiklerin yapısına katılan karbon, demir ve alaşımlarının işlenmesinde ayrıca sıvı yağların dehidrasyonunda kullanılır. Nükleer tepkimelerin kontrolünden, çelik yapımına, lastiklerin renklendirilmesinden plastik sanayiye, boya pigmentlerinin eldesinden yağlayıcı maddelerin yapımına kadar birçok alanda karbon elementinden yararlanır. Kurşun kalemlerin yapımında kullanılan grafit formu ve elmas formunun, karbon elementinin iki önemli allotropu olduğunu daha önce belirtmiştik. Karbon-14 izotopu radyoaktif yaş tayininde kullanılır. Son yıllarda özellikle elektronik ve nanoteknoloji alanında, Karbonun "fulleren" denen küre biçimli yada "nanotüp" denen silindir biçimli molekülleri kullanılmaktadır. Bu sayede bu alanlarda çok büyük ilerlemeler sağlanmaktadır. Karbonun kullanım alanları çizelge 2 de verilmektedir(Kirk & Othmer, 1953).

**Çizelge 2.** Karbonun kullanım alanları(Kirk ve ark, 1953).

**Havacılık Alanında**

Hortum ağızlıklarında  
Ses konilerinde  
Motor parçalarında  
Kontrol vanalarında  
Çıkış konilerinde  
Tüplerde  
Termal izolasyonda

**Kimyasal Alanda**

Santrifüj pompalarında  
Elektrokimyasal üretimlerde  
Elektrik fırınlarında  
Reaksiyon kulelerinde  
Tıbbi alanlarda  
Aktif karbon eldesinde  
Grafit eldesinde

**Elektriksel Alanda**

Elektrik motorlarında  
Güç makinelerinde  
Elektronik tüplerde  
Telefon ekipmanlarında  
Disklerde Akümülatörlerde,  
pillerde  
Devre kesicilerde  
Elektrik değişim makinelerinde

**Metallurji Alanında**

Demir gibi metallerin üretimi için elektrik fırınlarında  
Alimünyum potalarında

**Nükleer Alanda**

Reflaktörlerde,  
termal kolonlarda  
Koruyucularda  
Kontrol çubuklarında  
Petrol elementlerinde

**Diğer Alanlar**

Spektroskopik analizler  
Yapısal analizler

### 2.1.3.Karbonun Önemi

Karbon, çok olağan dışı bir elementtir. Karbonve onun bu olağan dışı özellikleri olmasaydı, Dünya'da yaşam olmazdı(Burnie, 1996).

Dünya yer kabuğundan ormanlarına, tüm bitki örtüsünden denizlere kadar her yerdeayrıca günlük yaşamımızdaki kullandığımız birçok materyalin temeli Karbondan meydana gelir. Örneğin Bilgisayarımızdan, mobilyalarımıza, kullandığımız doğal gazdan yediğimiz bütün gıdalara kadar, tüm hücrelerimize kadar her şeyin temelini teşkil eden bir elementtir.Karbonun, canlılar için önemi "Karbon, yapabildiği bileşiklerin sayısı ve çeşitliliği yönünden, diğer elementlerden tamamen farklı ve özgün bir yapıdadır. Şimdiye kadar karbonun yarım milyonun üzerinde farklı bileşiği ayrılmış ve tanımlanmıştır. Ama bu bile karbonun yetenekleri hakkında çok az bilgi verir. Çünkü karbon, tüm canlı maddelerin temelini oluşturur(Sidgwick, 1950).

Besin kaynaklarımızın temeli, karbona dayanmaktadır. Bitkilerin tamamı, fotosentez ile karbondioksit alırken; diğer yandan besinlerini üretirler. Böylece büyüyüp gelişirken, öte yandan insanlara ve hayvanlara besin kaynağı olurlar.

## 2.2. Aktif Karbon

Geniş gözenek yapısı ile karbon içeren, tüm kristal ve amorf yapıdaki maddeler için aktif karbon kavramı kullanılır.

Aktif karbon; linyit, kömür, odun ve fındık kabukları gibi karbonlu ham haldeki materyallerin 700-800°C arasındaki yüksek sıcaklıklarda pirolizi ve karbonizasyonu ile elde edilirler. Yüzey özellikleri ve gözenek yapıları nedeniyle yüksek adsorplama gücüne sahip çok yönlü adsorbanlardır. Aktif karbon, yüzeyinde bulunan oksit grupları ve anorganik safsızlıklar ayrıca benzersiz yüzey özellikleri sayesinde, diğer adsorbanlara nazaran birtakım üstünlükleri vardır. Bunlardan bazıları aşağıdadır.

- Kullanılmadan önce, havanın saflaştırılmasındaki benzer bir şekilde, nemin tam olarak uzaklaştırılmasına gerek olmadan, gazların ayırma ve sallaştırılması işlemlerinde kullanılan tek ticari adsorbandır. Aynı nedenle,

sıvı çözeltilerin işlenmesinde de sıklıkla kullanılmaktadır.

- \* Ulaşılabilir, geniş iç yüzeye (geniş gözenek hacmi) sahiptir. Bu nedenle a polar veya polaritesi küçük yapıdaki organik molekülleri diğer adsorbanlara göre daha fazla adsorplar.
- Aktif karbonun adsorpsiyon ısısı veya bağ kuvveti diğer adsorbanlardan genelde daha düşüktür. Adsorpsiyondaki temel kuvvetlerin spesifik olmayan van der Waals kuvvetleri olması bunun nedenidir. Bu yüzden adsorplanan moleküllerin yüzeyden sıyrılması daha kolaydır. Adsorbanın rejenerasyonu için gereken enerji miktarı da haliyle daha düşüktür (Yang, 2003).

Aktif karbonun adsorpsiyon özellikleri sadece yüzey alanı ve gözenek hacmi dağılımı ile açıklanamaz. Eşit yüzey alanına sahip olan fakat farklı yöntemlerle hazırlanan yada farklı aktivasyon işlemlerinden geçirilen aktif karbonlar çok farklı adsorpsiyon davranışları gösterebilirler. Aktif karbonun adsorpsiyonunda; yüzeydeki kimyasal grupların derişimi ve doğası, yüzeyin polaritesi, yüzey alanı ve gözenek hacmi dağılımı ile birlikte adsorbatın fiziksel ve kimyasal özellikleri de önemlidir.Çözeltiden adsorpsiyonda ise çözeltinin derişimi, pH değeri ve sıcaklığı gibi etkenler de önemlidir.

Aktif karbonlar kullanım amacına göre farklı formlarda bulunabilmektedirler. Toz halindeki aktif karbonlarda (PAC) adsorpsiyon hızlı gerçekleşir ancak rejenerasyonlar zor olur. Granüler aktif karbonlar (GAC) toz halindeki aktif karbonlara göre daha pahalıdır. Buna karşın daha kolay rejenere edilebilir. Ayrıca birkaç defakullanılabilirler. Tabi bunun için granül çapı, 0,6-4 mm arasında ve mekaniksel özellikleri de iyi olmalıdır. Granül ve toz haldeki aktif karbonlar, anorganik ve organik maddelerin uzaklaştırılmasında oldukça başarılıdır. Aktif karbon fiberleri (ACF) atık su arıtımı için pahalı materyallerdir, ancak adsorpsiyon sisteminin şekline göre kalıba sokulabilme özelliği vardır. Bu üstünlüğünün yanında akışa karşı düşük bir hidrodinamik direnç gösterir.

Aktif karbon yüzeyine, seyreltik çözeltilerde gerçekleşen adsorpsiyon sırasında

çözücünün adsorpsiyonu genelde ihmal edilir. Ancak çözücü ve çözünenlerin her oranda karıştığı çözeltilerde yarışmalı adsorpsiyon meydana gelir. Adsorpsiyonda, adsorban-çözelti bileşenleri ve adsorban-adsorbat arasındaki etkileşmeler, adsorbanın gözenekliliği ve yüzeyin heterojenliği, sterik etkiler ve adsorbatın yüzeye yönelimi önemli rol oynamaktadır (Bansal ve ark, 2005; Marsh & Rodriguez-Reinoso, 2006).

Tarihte, birçok medeniyetle birlikte özellikle mısırlılar su arıtımı için aktif karbonu kullanmışlardır. Aktif karbon, aslen 1. Dünya Savaşı esnasında zehirli gazlara karşı korunmak için, gaz maskelerinin kullanılması ile gelişme göstermiştir. Aktif karbonun temel özellikleri ve bileşimi Çizelge 3 de verilmektedir.

Aktif karbonlar sıvı ve gaz faz adsorpsiyon sürecinde kullanılmaktadır. Genel olarak aktif karbonun % 20'si ise gaz faz uygulamalarında %80 'i sıvı faz uygulamalarında kullanılmaktadır (Patrick, 1995).

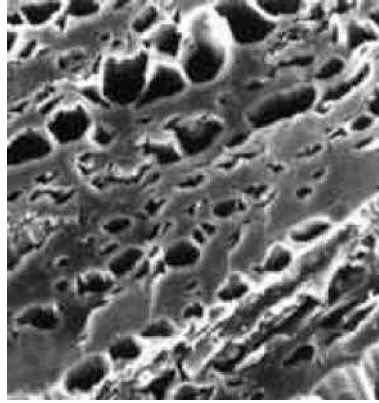
**Çizelge 3.** Aktif karbonun temel özellikleri ve bileşimi (Yang, 2003).

Renk alma özelliği	Min. 20 g metilen mavisi/100 g
Görünüş	ince, siyah
Sulu ekstratın pH'sı	4-6
Kuru madde	Min. % 90
Kül	Max.% 5
Demir	Max. 750 mg/L
Arsenik	Max.2 mg/L
Klorür	Max. % 0,1
Kurşun	Max. 10 mg/L
Bakır	Max. 20 mg/L
Sülfat	Max.% 0,1

### 2.2.1. Gözenek Yapısı

Aktif karbonun Gözenek yapısı, kullanım alanlarının belirlenmesi için oldukça önemli bir yere sahiptir. Aktif karbonun gözenek yapısı Şekil.3 de verilmektedir.





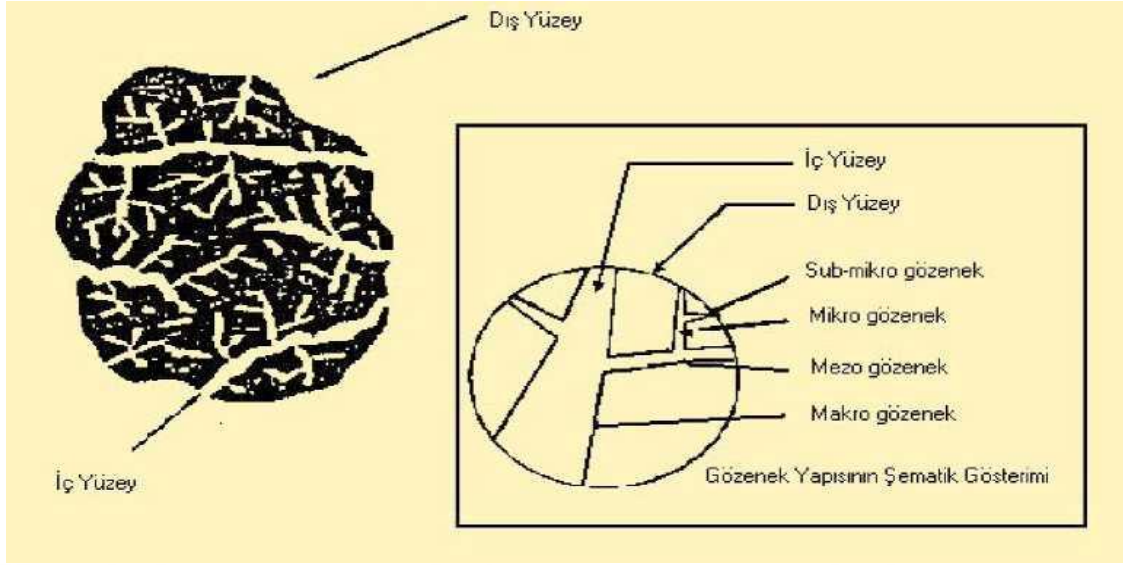
**Şekil 3.** Aktif karbonun gözenek yapısı(Bansal ve ark, 2005).

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü, yarıçaplarına göre 3'e ayırmaktadır.

- Mikrogözenekler(< 2 nm)
- Mezogözenekler (2 -50 nm)
- Makro gözenekler ( > 50nm)

Mikrogözenekler yine aralarında ultra mikrogözenekler (< 0,5 nm), süper mikrogözenekler (1-2 nm) olarak ikiye ayrılırlar(Patrick, 1995).

Aktif karbonun gözenek sistemi Şekil 4 de gösterilmektedir. İç yüzeyin büyük bir bölümünü Mikrogözenekler oluşturmaktadır. Mikrogözeneklere hızlı iletimi ise makrogözenekler sağlamaktadır. Adsorpsiyon olayını şöyle gerçekleşir; makrogözenekler molekülleri mezogözeneklere ileterek daha içeriye taşımış olur. Mezogözeneklerde bu molekülleri mikrogözeneklere iletir. Böylece adsorpsiyon gerçekleşmiş olur. Makrogözenekler diğer gözeneklere kıyasla, aktif karbonun içinde fazla oluşmazlar.



**Şekil 4.** Aktif karbon gözenek sisteminin şematik olarak gösterimi.

Gözenek yapısı aktif karbona avantaj sağladığı gibi dezavantajda yaratabilir. Örneğin nükleer sistemlerde gözeneklilik aranan bir özellik değildir. Çünkü karbon yapısı içerisinde gazlaşmaya izin vererek korozyon ve mekaniksel güçte düşmelere sebebiyet verir.

Katılarda gözenek yapısının kategorize edebilmek için fiziksel adsorpsiyona bakılır. Bu kategoriler;

- Gözenek büyüklüğü dağılımı ya da potansiyel enerji değişimi,
- Ortalama gözenek çapı,
- Gözeneklerin şekli,
- Farklı büyüklükteki gözeneklerin bağlı durumları,
- Gözeneklerin yüzey kimyası,
- Adsorpsiyon hızının difüzyon ile kontrolü vardır (Patrick, 1995).

### 2.2.2. Aktif Karbonun Tarihçesi

Eski mısırlılardan bu yana aktif karbon kullanılmaktadır. Başlangıçta, odundan aktif karbon üretilmiştir. Daha sonraları farklı kompleks yapıda aktif karbon üretimi yapıldığı da görülebilmektedir. Eski sümer ve Mısır medeniyetleri, odundan elde ettikleri aktif karbon yardımı ile bakır ve çinkoyu indirgediler. Ayrıca aktif karbon yardımıyla bronz üretebildiler. Eski Mısır yazıtlarında aktif karbonun bazı medikal işlemlerde kullanıldığı görülür. Epilepsi vb. hastalıkların tedavisinde papirüslerinde çeşitli medikal işlemler için kullanılan aktif karbon epilepsi, kabarcık gibi hastalıkların tedavisinde kullanımı ifade edilmiştir. Hippocrat ve Pliny aktif karbonla ilgili medikal birtakım konuları ifade etmiştir. Bussy, 1800'lü yıllarda karbonun renk giderimi üzerine, ürün parçacığının büyüklüğünebaşlangıç materyalinin etkisiniincelemiştir. Bussy, yaptığı çalışmalarda Çok yüksek sıcaklıklar ve uzun süreli karbonizasyon işleminin adsorpsiyon özelliklerini etkilediğini saptamıştır. Busy'nin yapmış olduğu çalışmalar aktif karbonun termal ve kimyasal süreçlerde üretimi ile ilgili ilk kayıtlı örnektir.

1. Dünya Savaşında zehirli gazlar yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Bu durum gaz maskelerine ihtiyaç doğurmuştur. Gaz maskelerinde zehirli gazları adsorbe eden aktif karbon kullanılmaktadır. Bunun sentezi ve yaygın olarak üretimi bu nedenle çok fazla önem arz etmiştir. Odun parçaları,  $ZnCl_2$  ile impregne edilerek aktive edilerek, granüler aktif karbon elde edilmiştir. Bu çalışmalar adsorplama ve fiziksel özellikleri kontrol edilerek üretilen ilk aktif karbonlardır. Aynı zamanda Amerika'da bilim adamı bir grup tarafından, farklı başlangıç materyallerinden üretilen aktif karbonlar üzerinde çeşitle araştırmalar yapmışlardır. Bunun sonucunda en iyi materyalin Hindistan cevizi kabuğu olduğu ortaya konmuştur. Yakın ve yeni dönemde yapılan Aktif karbon çalışmalarında ise, aktif karbon elde edilen ürünler çeşitlilik gösterdi ve kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak çeşitli impregnatlar ile aktivasyon işlemleri geliştirildi(Patrick, 1995).

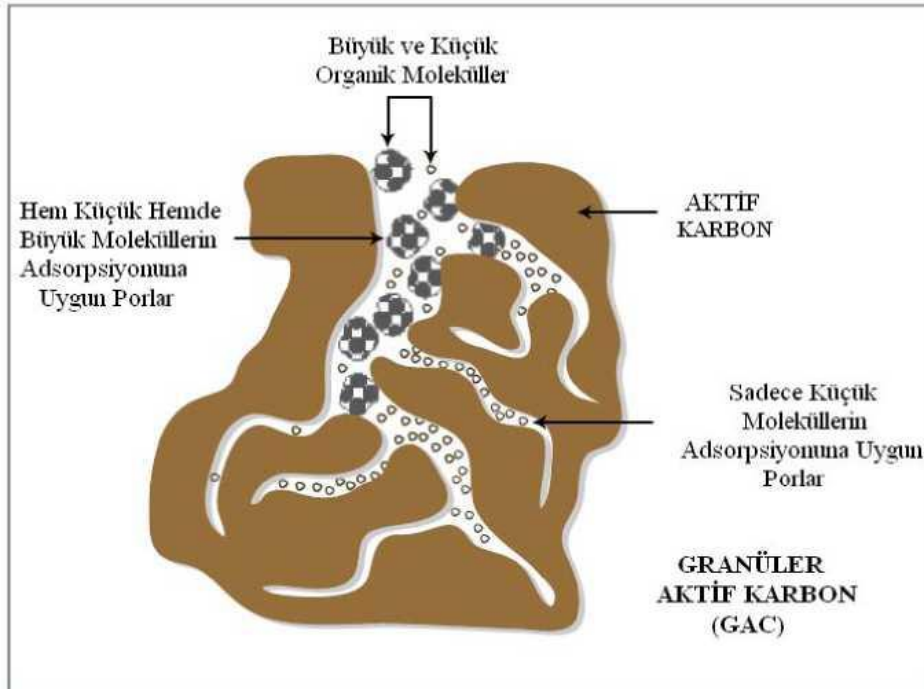
### 2.2.3. Aktif Karbon Türleri

Aktif karbon, üretim şekillerine göre 3'e ayrılır.

- Toz aktif karbonlar (<0,18 mm)

- Granüler aktif karbonlar (0,2-5 mm)
- Pellet aktif karbonlar (0,8-5 mm)

Toz halindeki aktif karbonlar, karbon ihtiva eden materyallerin kimyasal aktivasyonu sonucu üretilmektedir. Toz haldeki aktif karbonlar koku ve tat giderilmesinde kullanılmaktadır. Toz haldeki aktif karbonlar, Granüler aktif karbonlara göre daha geniş bir kullanım alanına sahiptir ancak granüler haldeki aktif karbonlarda geri dönüşüm açısından oldukça verimlidir. granüler aktif karbonun gözenek şekli Şekil 5 de verilmektedir(patrick, 1995; Marsh ve ark, 2006).



**Şekil 5.**Granüler aktif karbonun gözenek yapısı(Marsh ve ark, 2006).

#### 2.2.4. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Aktif karbonu belirleyen birtakım özellikler vardır. Bunlardan birkaçı;izlenecek olan süreç, adsorplanan madde, ekonomikliktir. Aktif karbonun üretiminde kullanılacak olan hammadde belirlenirken bu özellikler dikkate alınmalıdır. Ayrıca üretilecek olan aktif karbonda aranacak olan gözenek yapısı da göz önüne alınarak başlangıç materyali seçilmelidir.

Aktif karbon elde etmekte kullanılan hammaddeler temel olarak 3 ana grupta sınıfta gruplanmaktadır.

- Biyolojik kökenliler (tarımsal yan ürünler)
- Fosil yakıt kökenliler (linyit, odun)
- Endüstriyel atıklar (karbon içerikli atıklar)

Aktif karbon üretiminde kullanılan çeşitli maddeler Çizelge 4 de ve kullanılan başlangıç maddelerinin kullanım yüzdesi Çizelge 5 de verilmektedir.

**Çizelge 4.** Aktif karbon üretiminde kullanılan çeşitli maddeler (Marsh ve ark, 2006).

Hindistan cevizi kabuğu	Grafit
Pirinç kabuğu	Kösele atığı
Fındık kabuğu	Deniz yosunu
Meyve özü atığı	Şeker kamışı
Kömür	Linyit
Testere talaşı	Mısır kamışı
Kahve çekirdeği	Petrol
Meyve çekirdeği	Turba
Lignin	Tahıl
Odun	Kemik
Polimer atık	Kan

**Çizelge 5.** Çeşitli maddelerin aktif karbon üretiminde kullanım yüzdesi (Patrick, 1995).

Materyal	Kullanım(%)
Odun	35
Kömür	28
Linyit	14
Turba	10
Hindistan cevizi kabuğu	10
Diğer	3

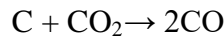
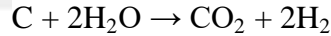
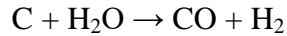
#### 2.2.5. Aktif Karbon Üretim Yöntemleri

Aktif karbon fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki şekilde üretilmektedir.

### 2.2.5.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon iki basamakta gerçekleşebilmektedir. Fiziksel aktivasyon mekanizmasında karbon içeren materyal CO<sub>2</sub>, hava, su buharı, gibi uygun gazlarla karbonizasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Karbonizasyon genellikle 600-900 °C sıcaklıkları arasında değişmekle beraber 1000°C'yi aşan sıcaklıklarda uygulanabilmektedir.

Fiziksel aktivasyon için başlangıç materyalinin hazırlanışı onun yapısına ve aktif karbonun istenen özelliklerine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Coconat kabuğu, odun, kömür gibi maddeler granüler aktif karbon oluştururlar. Başlangıç materyali, karbonizasyona tabi tutulmadan önce 500-1000 nm boyutlarına getirilmelidir. Karbonizasyon işleminden önce Bu uygulama makroskopik heterojenlik, üretimde homojenlik ve daha güçlü bir aktif karbon yapısı açısından önemlidir. Karbonizasyon esnasında;



Tepkimeleri gerçekleşir.

Karbonizasyonda genel olarak 400-600 °C de çoğu organik katı reaksiyon ile hidrojenlerini kaybeder. Ardından serbest radikal forma dönüşür. Böylece katı çapraz bağlı radikalleri oluştururlar. Karbonizasyon süreci gözenekli yapının daha fazla çoğalmasına vesile olmaktadır. Gözenek yapısında ilk değişme gazın ilerleyişine bağlı olarak mikrogözeneklerde meydana gelir. Makrogözeneklerde ve Mezogözeneklerde ise çok fazla değişim olmamaktadır. Karbonizasyon olayı esnasında gözenek yapısında meydana gelen değişim sıcaklık ve zamana bağlıdır. Belli bir süre sonunda ya da belirli bir sıcaklığın üstünde açılan gözenekler geri kapanabilmektedir. Bu duruma bağlı olarak fiziksel aktivasyon işlemi için, sıcaklık ve süren büyük önem arz etmektedir.

### 2.2.5.2. Kimyasal aktivasyon

Gözenekli aktif karbonların üretiminde diğer bir yöntem kimyasal aktivasyondur. Kimyasal aktivasyonda, başlangıç materyali bir kimyasalla karıştırılır. Ardından kimyasalın özelliğine bağlı olarak 500-900 °C aralığında aktivasyona maruz bırakılır. Kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyona göre farklı avantajları vardır. Bunlar;

- Karbonizasyon ve aktivasyon işlemi birlikte beraber gerçekleşir.
- Tek basamakta meydana gelirler.
- Gözenek gelişimi daha iyidir.
- Daha düşük sıcaklıklarda olur,

Kimyasal aktivasyon işlemi için kullanılan kimyasal maddeler farklılık göstermekle beraber genel olarak  $\text{NaOH}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kullanılmaktadır. Kimyasalların seçilmesi, genel anlamda son ürün yani aktif karbonun yüzey alanı ve gözeneklilik üzerine etkili temel parametrelerdir. Aktif karbon genel olarak 1970'li yıllardan bu yana  $\text{ZnCl}_2$  kullanılarak kimyasal aktivasyon metodu ile üretilmektedir. Süreç  $\text{ZnCl}_2$  sulu çözeltisi başlangıç materyali ile karıştırılarak başlar. Daha sonra yaklaşık olarak 100 °C de kurutulduktan sonra 500 °C de 1 saat aktivasyona tabi tutulur. Kimyasal aktivasyonda Ayrıca Alkali kimyasal maddeler de kullanılabilir. Yüksek yüzey alanlarına sahip aktif karbonlar kömür ve petrol kökenli maddelerin  $\text{NaOH}$  ve  $\text{KOH}$  ile impregnasyon sonucu elde edilmektedir. Sıcaklıklar genelde 800 °C olup başlangıç materyali olarak kullanılan hammaddeye göre 500, 600, 700 °C sıcaklıkları da kullanılabilir (Spahis, Addoun, Mahmoudi, & Ghaffour, 2008; Ji, Li, Zhu, Wang, & Lin, 2007).

### 2.2.6. Aktif karbon Uygulama Alanları

Aktif karbonlar elde edilirken kullanılan başlangıç materyali ve kullanılan yönteme bağlı olarak gaz faz ve sıvı faz uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılırlar.

### 2.2.6.1. Sıvı faz uygulamalar

Aktif karbon, Sıvı faz uygulamasında, çözelti saflaştırma(mısır şekeri, şeker kamışı ve pancar çözeltilerinin temizlenmesi) gibi,hayvansal ve bitkisel yağlardan, alkollü içeceklerden, meyve ve sebze sularından, içme sularından, koku ve tat giderilmesinde kullanılırlar.

Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları 3 bölümde incelenebilir.

#### 1. Aktif karbonun su arıtımında kullanımı

Su arıtma işlemi aktif karbonun sıkça kullanıldığı alanların başında gelir. Bu olaydaToz aktif karbon kullanılır. Sudaki tat ve kokunun giderilmesinde, organik yapıların adsorpsiyonunda aktif karbon kullanılır

Granüler aktif karbonların geri kazanımı yüksek olduğundan son yıllarda toz aktif karbonlardan daha pahalı olmasına rağmen yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Aynı zamandagranüler aktif karbonun adsorpsiyon özellikleri hızı ve kütle transferleri daha fazladır.

Son yıllarda sanayileşme vb. Çevre sorunlarına bağlı olarak İçme sularında, çok fazla sayıda sentetik organik element, pestisit ve diğer kirleticiler bulunabilmektedir. Yapılan çalışmalarda Granüler aktif karbonların trihalometan (THM), ağır metal, deterjan, poliaromatik hidrokarbonlar ve pestisitlerin gideriminde düşük konsantrasyonlarda etkin olduğu ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte organik tuzlarda ve yüksek çözünürlükteki kirliliklerdeetkili değildir.

Su arıtımında Granüler aktif karbonların önemli özellikleri;

Termal reaktivasyonu,Adsorpsiyon kapasitesi veTaşınım boyunca dirençteki az kayıpsularda meydana gelen bazı kirliliklerin molekül büyüklüklerine debağlı olarak aktif karbonlarda adsorpsiyon olur. Düşük çözünürlükteki küçük organik moleküllerin büyüklüğü 0,6-0,8 nm arasında değişir. Bu moleküller mikrogözeneklerde adsorblanır. Renk veren maddeler ve hümik asitler ise 1,5- 3,0 nm arasındadır. Boyar madde



adsorpsiyonu için uygun yer mezogözeneklerdir. Organik madde olarak değerlendirilecek olan Bakterilerin boyutları 500-2000 nm arasındadır. Bunların adsorpsiyonu makrogözeneklerde adsorplanmaktadır(patrick, 1995; Bansal ve ark, 2005).

## **2. Aktif karbonun renk giderilmesinde kullanımı**

Aktif karbonun diğer bir kullanım alanı da sıvı gıdalardan ve şeker çözeltisinden renklerin giderimidir. Aktif karbonlar kullanılarak renk yok edilebilmektedir. Ayrıca yüksek moleküler ağırlıktaki proteinlerin uzaklaştırılmasında da aktif karbon kullanılabilir. Aynı şekilde yemeklik yağlardan koku, renk ve tat giderilmesidir.

## **3. Altının geri kazanımı için aktif karbon kullanımı**

Aktif karbonların bir başka kullanım alanı da altının geri kazanımıdır. Altın üretimi, çıkarılması, işlenmesi yani altın teknolojisi ile ilgili çoğu bilgi için özel patent alınmıştır. Altın oksidasyonu  $Au(I)$   $Au(CNO)^{2-}$  çözeltisi içerisinde gerçekleşir. Altının geri kazanımı, sıvı fazdan siyanür hamurunun eklenmesi ile aktif karbon tarafından altının adsorpsiyonu ile olur. Bu süreç, literatürde CİP ( carbon-in-pulp) prosesi olarak adlandırılır. Altının adsorpsiyonu sonrası karbon yüklenmiş olan altın, çeşitli basamaklardan geçirilerek altın geri alınır (Patrick, 1995).

### *2.2.6.2. Gaz faz uygulamalar*

#### **a. Çözücülerin geri kazanımında aktif karbon kullanımı**

Günümüzde endüstride Aktif karbonların kullanımı oldukça yaygındır. Endüstride en önemli kullanım alanı çözücülerin geri kazanılmasıdır. polimerler yapıştırıcılar, kuru temizleme, Organik çözücüler, boya üretimi, gibi büyük endüstriyel alanlardaki kullanım oldukça yaygındır. Çözücülerin buharı havayla karışarak atmosfere yayıldığında, büyük çevre ve sağlık problemleri meydana gelir. Aktif karbon bu konuda önemli bir rol üstlenerek zararlı buharın biriktirilmesi ve geri dönüşümü ile

çözücülerin geri kazanımı ile hem tehlikeyi gidermekte hem de ekonomik olarak avantaj sağlamaktadır.

Geri dönüşümü sağlanan çözücüler kuru temizleme, aseton, , metilen klorür pentan, metil etil keton, tetrahidrofuran, benzen, kesilen ve toluendir. Aktif karbon yüzey ile çözücü etkileşimine bağlı olarak keton ve klorlü hidrokarbonlar gibi çözücülerin geri kazanılmasında bir takım zorluklar da yaşanmaktadır. Ketonlar çeşitli farklı derecelerde okside olabilirler. Bu esnada ısı açığa çıkarırlar. Oksidasyonun hızı da açığa çıkan ısının artmasına neden olmaktadır. Eğer ısının birikmesi önlenemez ise ve yeteri kadar oksijen sağlanamazsa yatak içerisinde istenmeyen olaylar meydana gelir (patrick, 1995; Bansal ve ark, 2005).

### **b. Filtrelerde aktif karbon kullanımı**

**Askeri amaçlı aktif karbon kullanımı:** 1. Dünya Savaşı esnasında Almanların, kimyasal bir silah olarak, klor gazını keşfetmelerine bağlı olarak, savunma olarak gaz maskesine ihtiyaç duyulmuştur. Askeri alandaki bu gelişmeye paralel olarak gaz maskelerinde granüler aktif karbonların zehirli gazları adsorpsiyonu özelliğinden yararlanılarak, gaz maskeleri seri olarak üretilmiştir.

1.Dünya savaşından bu yana devam eden kimyasal savaş tehdidigünümüzde halen kapsamlı gaz maskelerinin ihtiyacına paralel olarak üretimi devam etmektedir. Askeri anlamda insan sağlığı üzerinde Etkili gazların kullanılmasından dolayı, savunma ve koruma amaçlı olarak aktif karbonların hem fiziksel adsorpsiyon hem de kimyasal adsorpsiyon yoluyla gazların uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Yine savaş durumlarına karşı, sığınaklarda, filtrelerde, zırhlı araçların filtrelerinde ve başka çeşitli askeri amaçlarda aktif karbonlar kullanılmaktadır.

**Endüstriyel amaçlı aktif karbon kullanımı:**Endüstri geniş bir alandır. Bilim, sanayi, askeri ve tüm alanları kapsamaktadır. Tüm bu ve benzeri alanlarda insan sağlığına ve çevreye zararlı gazların havaya ve atmosfere karışmasını önlemek yada karıştıysa bile bu gazların giderimini sağlamak için aktif karbonlardan yararlanılır. Örneğin hidrojen sülfürve Kükürt dioksit gibi toksit gazlardan korunmak için aktif

karbonlar kullanılır.

**Nükleer uygulamalarda aktif karbon kullanımı:** İyot, ksenon, kripton, gibi Radyoaktif kimyasal sızıntıları önlemek için, nükleer reaktörlerde aktif karbonlar kullanılır. Nükleer amaçlı aktif karbonlar için başlangıç materyali olarak daha çok, Hindistan cevizi kabuğu ya da kömür temelli maddelerden kullanılmaktadır. Radyoaktif ksenon ve kriptonun uzaklaştırılmasında filtre süreci boyunca güvenli gaz ortama girinceye kadar sürmektedir.

**Genel hava temizlenmesinde aktif karbon kullanımı:** Metropoller, hastaneler, Sanayi bölgeleri, büyük binalar ve kalabalık şehir merkezi yerleri, tiyatrolar gibi, kalabalık nüfuslu bölgelerde havada bulunan, insan ve çevre sağlığı için zararlı kirliliklerin giderilmesinde kullanılmaktadır. karbon filtreleri granüler aktif karbon içerir. Havanın geri dönüşümü ve temizlenmesi, soğutma maliyetleri ile ısının azaltılmasında ekonomik avantajlar getirmektedir.

### **c. Kataliz işlemlerinde aktif karbon kullanımı:**

Aktif karbonlar yüksek yüzey alanlarına sahip olmaları ve yüksek aktivite özelliklerinden dolayı katalizör ve katalizör destek maddesi olarak da kullanılırlar. Karbon destekli katalizörler, hidrosülfürizasyon işlemleri için önemli avantaj sağlarlar. Karbonun kataliz işlemlerinde seçiminde;

Fiziksel yapısı,

Rejenerasyon ve reaksiyon sırasında stabilitesi,

Mekanik özellikleri,

İnertliği

Gözenekliliği

Yüzey alanın

önemli bir rolü vardır.

Aktif karbonun, katalizör destek maddesi olarak kullanılmasının sebebi;

Karbon yapısı çok yüksek sıcaklıklara dayanabilir

Karbon asidik ve bazik ortamda dirençlidir.

Karbon destek maddelerinin gözenek yapısı, uygulamalarda seçilen reaksiyona göre ihtiyaç duyulan özellikte olabilir. Bu durum Farklı boyutta kullanıma olanak verir.

Karbonlar, hazırlanışı ve başlangıçta kullanılan materyale bağlı olarak az ya da çok hidrofilik özellik gösterirler.

Aktif karbonlar, zeolitlere yada aliminyum silika ya göre daha ekonomik üretilebilir.

En çok kullanılan karbon destekli katalizörler;

Demir katalizörler

Platin katalizörlerdir(patrick, 1995; Bansal ve ark, 2005).

### **2.2.7. Adsorpsiyon için Kullanılan Diğer Adsorban Maddeler**

Endüstride, aktif karbon dışında kullanılan, farklı adsorban maddeler de vardır.

#### **2.2.7.1. Silikajel ( $SiO_2$ )**

Silisilik asidin koloidal çözeltisinin, koagülasyonundan silikajel elde edilir. Silikajelin bazı uygulama alanları aşağıda verilmektedir(Treybal, 1980; Do, 1980).

Alkollerin adsorpsiyonu

- Havadan nemin giderimi,
- Reaktif olmayan gazların kurutulması,
- Reaktif gazların kurutulması,
- Hidrojen sülfür adsorpsiyonu'dur.

#### 2.2.7.2. Alümina ( $Al_2O_3$ )

Alümina endüstride genel olarak gaz akımından suyun ayrılmasında kullanılır. Çeşitli alümina tipleri bulunmaktadır. Bunlar arasında en yaygın olarak kullanılanı  $\gamma$ -alüminadır.  $\gamma$ -alümina adsorpsiyon için moleküllerin gözeneklere taşınması için iyi bir makro gözenek hacmine ( $0,4-0,55 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), iyi bir yüzey alanına ( $200-300 \text{ m}^2/\text{g}$ ), ve gözenek boyutuna ( $100-300 \text{ nm}$ ) sahiptir(Treybal, 1980).

#### 2.2.7.3. Kil

Kil doğada oldukça bol bulunan bir mineral olmakla beraber saf halde kil bulmak çok zordur. Kil ile karışık, demir oksit, kalker, mika, silis bulunur. Kil esmer, sarımtırak, kırmızımtırak, gibi renklerde bulunabilir. Kilin yapısına bağlı olarak su çekme özelliği bulunur Bu sebeple kil daima nemlidir. Kili oluşturan maddeler, sulu alüminyum silikatlarıdır. Kil,  $mAl_2O_3.nSiO_2.pH_2O$  genel kimyasal bileşim formülüyle ifade edilir saf olduğu zaman hidrate Alümin Silikat (kaolinit) adını alır. Kaolinitin kimyasal formülü,  $Al_2O_3.SiO_2.2H_2O$  olarak ifade edilir. Kaolinitten başka kil mineralleri arasında bentonit, smektit, illit, de bulunabilmektedir(Bayraklı, 1987).

#### 2.2.7.4. Zeolit

Zeolitler aktif karbonlar kadar, oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler Temelde zeolitler, ortaklanmış oksijen atomları ile birbirine bağlanmış, tetrahedral moleküllerden oluşmuş, doğal kristal alüminasilikatlarıdır. Doğal zeolitler ve sentetik zeolitler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Zeolitlerin gözenek büyüklükleri  $0,3-1 \text{ nm}$  aralığında değişmektedir. (Treybal, 1980).

### 2.3. Adsorpsiyon

Moleküllerin, iyon yada atomların, katı bir yüzeye tutunmasına adsorpsiyon denir. Katı yüzeye tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir. Katı maddeye adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan madde adı verilir.

Adsorpsiyon olayı, sabit basınç ve sabit sıcaklık altında kendiliğinden meydana gelir. Bu nedenle adsorpsiyon sırasında serbest entalpi değişimi diğer adıyla adsorpsiyon serbest entalpisi  $\Delta G$  daima eksi işaretli olmalıdır. Adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi,  $\Delta S$  ve adsorpsiyon entalpi değeri  $\Delta H$  Herhangi şartta  $\Delta G$  değişimi;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 2.3.1.a$$

Standart şartlar için;

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad 2.3.1.b$$

Şeklinde verilmektedir.

Adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi,  $\Delta S$  ve adsorpsiyon entalpi değeri  $\Delta H$  2.3.1.a eşitliği ile sıcaklığa bağlı kalarak farklı değişimler göstermektedir.

Adsorplayıcının kütlesindeki artma veya azalma ölçülerek adsorplanan madde miktarı bulunur. Çözeltilerde adsorpsiyon sırasında ise çözeltinin derişimindeki değişimden, gaz adsorpsiyonu sırasında sıcaklık ve sabit hacimdeki gazın hacminden, gazın basıncıdaki azalma yolu ile adsorplanan madde miktarına geçilebilir(Sarıkaya, 2004).

Adsorpsiyon olayında, katı yüzeyde adsorbe edilen madde miktarı, basınca, sıcaklığa, ve adsorbe edilecek madde ile yüzey arasındaki enerjiye bağlıdır. Bu sebeple adsorbe edilen madde miktarı;

$$W = f(T, P, E)$$

şeklinde ifade edilir.

Sıcaklık, Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında sabit tutulursa, enerjide sabit olduğundan gaz fazından adsorpsiyon işleminde yalnızca basınca, çözültiden adsorpsiyonda ise yalnızca derişime bağı olarak değışkenlik gösterir. Bu duruma bağı olarak, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değışimini veren diyagramlara adsorpsiyon izotermi denir.

Adsorplayıcı ve adsorplanan ile birlikte basınç da sabit tutulursa, adsorplanan madde miktarı birtek sıcaklığa bağı olarak değışir. Bu durumda adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değışimini veren çizgilere adsorpsiyon izobarı denir.

Bir gram adsorplayıcı yığınının bir molekül tabakası ile yani monomoleküler olarak kaplanması için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denilmektedir. Bu tabakanın alanı adsorplayıcının bir gramının sahip olduğı alana eşittir(Özdemir, 2008).

### 2.3.1. Adsorpsiyon Türleri

#### 2.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki fiziksel çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon şeklidir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplayıcı ile adsorplanan madde arasında bir van der Waals etkileşimi vardır (bir dispersiyon veya dipolar etkileşim gibi). Vander Waals kuvvetleri, uzaktan etkili olmasına rağmen zayıf etkileşim gösterir. Eğer bir tanecik fiziksel yolla adsorplandığında salınan enerji, yoğunlaşma enerjisi ile aynı düzeydedir. Bu şekildeki küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilirler. Ayrıca termik hareketler şeklinde dağıtılırlar. Yüzey boyunca çarparak zıplayan bir molekül, enerjisini giderek kaybedecek, sonrasında yüzeye bağlanacaktır. Fiziksel adsorpsiyonlar çok tabakalı olup, çoğu fiziksel adsorpsiyon da tersinirdir(Sarıkaya, 2004; Lowel & Shields, 2013; Atkinstkins, De Paula & Keele 2018).

### 2.3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorplayıcı yüzey molekülleri yada atomlar arasındaki kimyasal bağdan kaynaklanır. Bu türden adsorpsiyonda kimyasal etkileşim söz konusu olduğu için daha güç desorpsiyon olur. Kimyasal adsorpsiyon işleminde moleküller veya atomlar genellikle bir kovalent bağ oluşumu ile yüzeye yapışırlar ve katı yüzeyinde, koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışırlar. Yüzey ile en yakın adsorplanmış atom arasındaki uzaklık, kimyasal adsorpsiyon için tipik olarak fiziksel adsorpsiyona göre daha kısadır. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekül, yüzey atomlarının doymamış elektronlarını karşılamak için parçalanabilir ve kimyasal adsorpsiyonun bir sonucu olarak, yüzeyde bu moleküllerde oluşan parçaların var olması katı yüzeylerin reaksiyonları katalizlemesine neden olmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonlar tek tabakalıdır ve tersinmezdir(Sarıkaya, 2004; Lowel ve ark, 2013; Atkins ve ark, 2018).

### 2.3.2 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasında ki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişim ve denge sabitini belirlemek için adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenmektedir. Her hangi bir gazın herhangi bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi; katı + gaz  $\Leftrightarrow$  katı adsorplanmış faz şeklindedir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi esnasında adsorplanmış fazın  $\mu_a$  kimyasal potansiyeli ( kısmi molar serbest entalpi);

$$\mu_a = \mu_o + RT \ln [ p/p_0 ] \quad 2.3.3$$

$$\ln [ p/p_0 ] = [ \mu_a - \mu_o ] / RT = \Delta G^0 / RT \quad 2.3.4$$

$$\Delta G^0 = RT \ln [ p/p_0 ] = -RT \ln K \quad 2.3.5$$

şeklinde olacaktır.



Adsorpsiyon sırasındaki standart entalpi değişimi  $\Delta H^0_{ads}$  değeri ve standartentropi değişimi  $\Delta S^0$  değerleri van't Hoff denklemi ile hesaplanmaktadır. Van't Hoffeşitliği;

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad 2.3.6$$

### 2.3.3. Adsorpsiyon İzotermi.

Gaz.-katı dengesi göz önüne alınarak, adsorpsiyon izotermi için yapılan ilk sistematik sınıflandırma 1940'da Brunauer, Deningu, Deming, ve Teller tarafından ortaya atılmıştır. Bu izotermi oluşumunu etkileyen bazı faktörler vardır. Bunlar;

- Adsorban tipi
- Adsorplanan tipi
- Gaz ve katı yüzey arasındaki moleküllerin etkileşimidir.

Şekil. 2.6 da altı tip adsorpsiyon izotermi şematik olarak verilmektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için bazı özellikleri tespit üzere düzenlenen bu izotermi bazıları, çözeltilerden adsorpsiyon içinde geçerlidir. Şekildeki  $p/p_0$  bağlı denge basıncını,  $c/c_0$  ise bağlı denge derişimini göstermektedir. Buradaki  $p_0$  doğun buhar basıncını,  $c_0$  ise doğun çözeltilinin derişimini göstermektedir. Bu izoterm tiplerini açıklayacak olursak;

**Tip I.** Bu izoterm ile mikrogözenekli katıların, kimyasal olarak adsorpsiyonu tanımlanmaktadır. Bu mikrogözeneklerin dolması, kısmen düşük basınçlarda ( $< 0.1 p/p_0$ ) meydana gelmektedir. Adsorpsiyon  $\sim 0.5 p/p_0$ 'da tamamlanmaya başlamaktadır.

**Tip II.** Bu izoterm tipi gözenekli olmayan ya da gözenek şekilleri farklı olan, katılardaki fiziksel adsorpsiyonu tanımlamaktadır. Tip II izotermi mikro gözeneklilik ve mezo gözenekliliğin karışımı olan maddelerde gözlenmektedir.

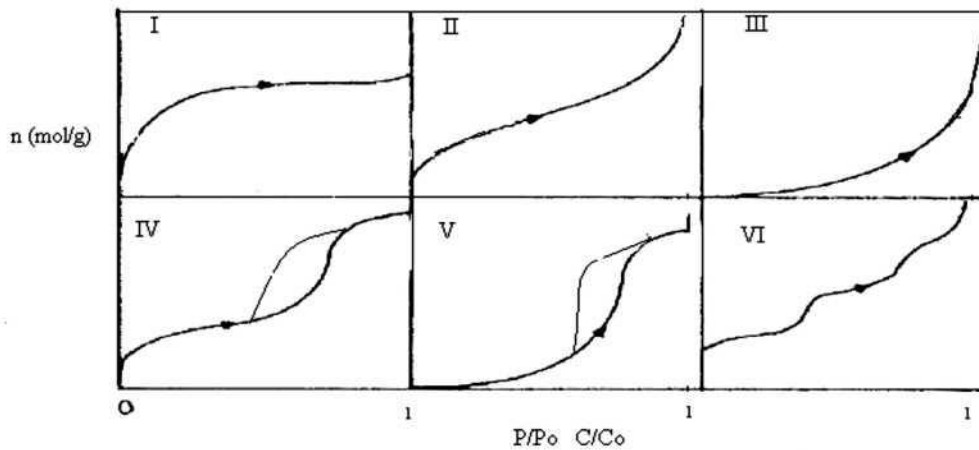
**Tip III.** Birinci tabakada adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük

olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorpsiyon gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

**Tip IV.** Birinci tabakada adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekil incelendiğinde adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerезisi denir. Bu durumda dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalması için açıklanır. Genellikle mikro ve mezo gözenekler içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

**Tip V.** Birinci tabakada adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorpsiyon gücü düşük olan mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

**Tip VI.** Basamaklı şeklinde ki bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir (patrick, 1995; Bansal ve ark, 2005; Sarıkaya, 2004; Lowel ve ark, 2013).



Şekil 6. Adsorpsiyon izoterm tipleri (Patrick, 1995)

### 2.3.4. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri

Adsorpsiyon verilerini ve adsorpsiyon izotermelerini değerlendirebilmek için birçok denklem türetilmiştir. Sıvı faz uygulamalarında kullanılan denklemlerden bazılarının özeti aşağıda verilmiştir.

#### 2.3.4.1. Freundlich izotermi

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeyindeki adsorpsiyonlar için Alman Fizikokimyacı Herbert Max Finley Freundlich (1880-1941) tarafından geliştirilmiş bir denklemdir.

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad 2.3.7$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $K_F$  ve  $n$  değerleri her sıcaklık için bir sabittir. Denklemin lineer formu;

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad 2.3.8$$

şeklinde ifade edilir. (Hameed & Ahmad, 2009).

Denklemin 2.3.8.'e göre,  $\ln q_e$ 'ye karşı  $\ln C_e$  grafiğinde eğim ve kayma değerlerinden sıra ile  $1/n$  ve  $k_f$  belirlenir.  $1/n$  değerinin 0-1 arasında yer alması adsorpsiyon olayının istemli olduğunu göstermektedir. Bu değer sıfıra yaklaştıkça adsorplayıcı yüzeyinin heterojenliğinin artması anlamına gelmektedir. Ayrıca  $1/n$  değerinin 1'e çok yakın olması Langmuir izoterm modeline de uyumlu olduğunu gösterir (Hong, Wen, He, Gan, & Ho, 2009).

#### 2.3.4.2. Langmuir İzotermi

Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir (Langmuir, 1918).

Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için de geçerli bir denklemdir. Bu denklem üç varsayıma dayanmaktadır;

1. Adsorpsiyon tek tabakalı kaplamanın ötesine geçemez.
2. Bütün adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir, yüzey mikroskobik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.
3. Belirli bir yörede adsorblanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu yörelerin boş ya da dolu olmasından bağımsızdır.

Langmuir denklemi;

$$q_e = (abC_e)/(1+bC_e) \quad 2.3.9$$

Denklem 2.3.9.'un doğrusallaştırılmasıyla denklem 2.3.10 elde edilir:

$$(C_e/q_e) = (1/ab) + (C_e/Q_0) \quad 2.3.10$$

$C_e$  değerine karşılık  $C_e/q_e$  değeri grafiğe geçirilerek kaymadan  $b$  ve eğimden  $a$  değerleri bulunur. Langmuir tipi adsorpsiyon prosesleri aşağıda denklemi verilen  $R_L$  boyutsuz ayırma faktörüne göre adsorpsiyonun durumu hakkında sonuç verilir.(Langmuir, 1918).

$$R_L = 1/(1+bC_0) \quad 2.3.11$$

$R_L$  değerinin 1'den büyük çıkması durumunda adsorpsiyon işlemi elverişsiz, 1'e eşit olması durumunda lineer, 0 ile 1 arasında bir değer olması durumunda istemli (kendiliğinden gerçekleşen) ve 0 olması durumunda ise tersinmez olmaktadır(Annadurai, Ling, & Lee, 2008).

#### 2.3.4.3. Brunauer, Emmett ve Teller (B.E.T.) izotermi

Brunauer, Emmett ve Teller aşağıdaki varsayımları yapmıştır:

- Katının yüzeyi bir tek moleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım çoklu moleküler tabakalar oluşturmaktadır

- Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelmektedir
- Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri, gazın sıvılaşmasında ki kuvvetlerin aynıdır. BET, bu varsayımlardan hareket ederek II ve IV izotermi için şu bağıntıyı önermişlerdir (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938).

$$V = Vm \frac{c.P}{(P_0 - P) \left[ 1 + \frac{(c-1).P}{P_0} \right]} \quad 2.3.12$$

Yukarıda gösterilen eşitlik, BET izotermi denklemdir. Eşitlikte V, P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart koşullara göre hesaplanmış hacmi;  $P_0$  olarak ifade edilir. T sıcaklığında adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı;  $V_m$  dir. yüzeyin tek bir moleküler tabaka tarafından kaplanması durumundaki adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri; c, verilen herhangi bir sıcaklıktaki sabittir (Brunauer ve ark, 1938).

### 2.3.5 Adsorpsiyon Kinetiğinde Kullanılan Denklemler

Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon işleminin zamana bağlılığına denir. Heterojen katı yüzeylerinde, denge teorisinde süregelen gelişim ile birlikte, heterojen yüzeylerde adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetik teorisinde gelişme göstermiştir.

Adsorpsiyon olayında zamana bağlı olarak gelişen kinetik olaylar;

- Yüzeyde moleküllerin difüzyonu (yüzey difüzyonu)
- Ara yüzeye doğru moleküllerin difüzyonu (dış difüzyon, yığın difüzyon)
- Gözeneklerin içine doğru moleküllerin difüzyonu (iç difüzyon)
- Adsorpsiyon ve/veya desorpsiyon işleminin başlaması şeklindedir.

Mikro gözeneklerde difüzyon genellikle Fick yasası ile açıklanmaktadır. Kinetik

işlemede toplam hız, en yavaş heterojen hızı aracılığı ile hesaplanmaktadır. Gözeneksiz ve mikro gözenekli katılarda gözenek içerisine difüzyon ihmal edilebilir. Bu durumda adsorpsiyon kinetiği ara yüzeyde, moleküllerin difüzyonu ve adsorpsiyon ya da desorpsiyon ile olmaktadır(Özdemir, 2008).

Adsorpsiyon kinetiğini açıklamak amacı ile birçok denklem türetilmiştir.

Bunlardan bazıları;

1. Yalancı birinci dereceden hız,
2. Yalancı ikinci dereceden hız,
3. Elovich,
4. Bangham,
5. Modifiye Freunlich,
6. Molekül içi difüzyon denklemleridir.

Bu tez kapsamında Yalancı birinci dereceden hız, Yalancı ikinci dereceden hız ve Molekül içi difüzyon denklemleri kullanılmıştır.

#### *2.3.5.1. Yalancı-birinci dereceden hız denklemi*

1898'de Lagargren tarafından ortaya konulan, bu adsorpsiyon hız eşitliği(Lagergren, 1898).

$$(d_q/d_t)=k_1(q_e-q)$$

2.3.13

denklemi şeklinde verilmektedir.

Eşitlik  $t=0$  da  $q=0$  ve  $t=t'$  de  $q=q_t$  sınır şartlarına göre lineer forma dönüştürülürse;

$$\log((q_e - q_t)) = \log q_e - (k_1/2.303)t \quad 2.3.14$$

şeklinde olacaktır. Burada;

t'ye karşılık  $\log(q_e - q_t)$  grafiğe geçirildiğinde eğimi  $k_1/2.303$ , kayması  $\log q_e$  olan bir doğru elde edilmektedir (Barrett, Joyner, & Halenda, 1951).

### 2.3.5.2. Yalancı-ikinci dereceden hız denklemleri

Yalancı ikinci dereceden hız denklemleri McKay ve Ho tarafından;

$$(d_q/d_t) = k_2(q_e - q_t)^2 \quad 2.3.15$$

şeklinde verilmektedir (Ho & McKay, 1998; Ho & McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, 1999).

Eşitlik lineer forma getirildiğinde;

$$(t/q_t) = (1/k_2 q_e^2) + (1/q_e)t \quad 2.3.16$$

şeklini alır. Bu denklemden;  $k_2$ : Yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg.dk)

t değerine karşılık  $t/q_t$  değeri grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğiminden  $q_e$  değeri, kaymadan hız sabiti ( $k_2$ ) bulunmaktadır. Bu değerler kullanılarak başlangıç adsorpsiyon hızı 'h' aşağıdaki denklem ile hesaplanır.

$$h = k_2 q_e^2 \quad 2.3.17$$

Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ), adsorpsiyon sürecinin fiziksel ve kimyasal olarak gerçekleştiği hususunda yararlı bilgiler vermektedir. Literatürde, aktivasyon enerjisinin 5-40 kJ/mol arasında yer alması durumunda olayın fiziksel, 40-800 kJ/mol arasında yer alması durumunda ise kimyasal olduğunu ifade ettiği belirtilmektedir (Nollet, Roels, Lutgen, Van der Meeren, & Verstraete, 2003)

$E_a$ , (aktivasyon enerjisi) Denklem 2.3.18'den belirlenir.

$$\ln k = \ln A - (E_a/RT) \quad 2.3.18$$

### 2.3.5.3. Partikül içi (İntrapartikül) difüzyon modeli

Adsorpsiyon yoluyla çözüeltiden taneciklerin uzaklaştırılması sistemi ya parçacık içi difüzyonu yada sınır tabaka difüzyonu veya her ikisi ile kategorize edilir. Adsorpsiyon işlemi genel olarak ardışık dört basamak üzerinden gerçekleştiği iddia edilir.

1. Taneciğin yığın çözüeltiden taşınması
2. Adsorplayıcı parçacıklarını çevreleyen sınır tabaka difüzyonu
3. Taneciklerin adsorplayıcı içine difüzyonu (parçacık içi difüzyon)
4. Adsorplayıcı içinde ve dış yüzeyinde adsorpsiyon ve desorpsiyon

1 ve 4 basamaklarının 2 ve 3 basamaklarına göre çok hızlı olduğu, bu yüzden 1 ve 4 basamaklarının hız belirleyici basamak olmadığı ve tüm adsorpsiyon sürecinin hızını, hızı en yavaş olan 2. veya 3. basamakların belirlediği şeklinde ifade edilir.(Ponnusami, Vikram, & Srivastava, 2008).

Adsorpsiyon sürecine ve kinetiğine difüzyon etkisi şöyle ifade edilir.(Weber & Morris, 1963)

$$q_t = K_{int} t^{1/2} + c \quad 2.3.19$$

şeklindedir.

Weber-Morris modelinde adsorpsiyon da gözenek difüzyonugerçekleşiyorsa,  $t^{1/2}$  değerlerine karşılık  $q_t$  değerleri grafiğe döküldüğünde orijindengeçen bir doğru elde edilir(Waranusantigul, Pokethitiyook, Kruatrachue, & Upatham, 2003).



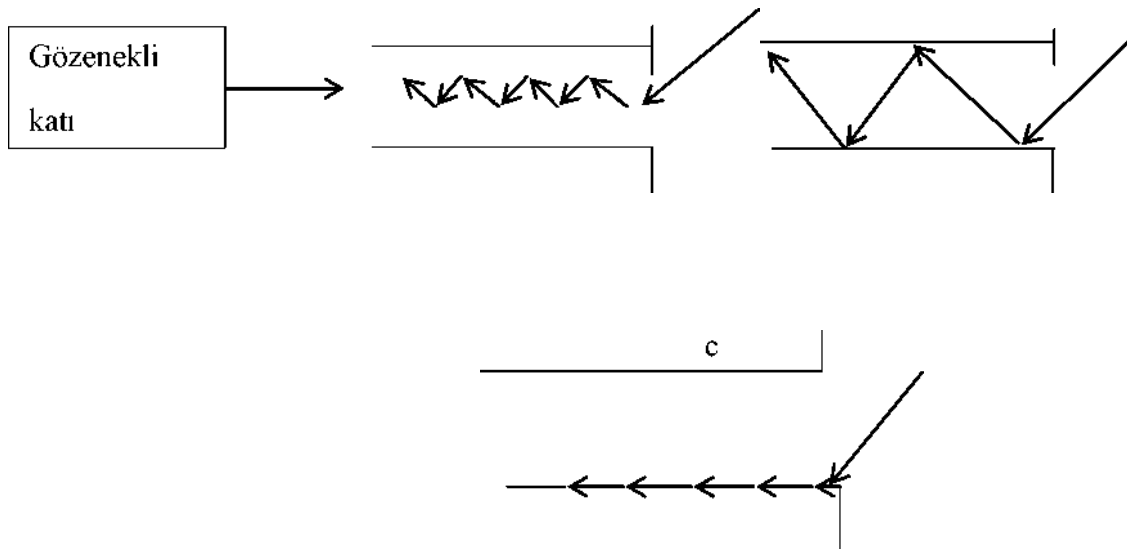
Bu durumda gözenek difüzyonu, hız belirleyici basamaktır.

Tanecik içi difüzyon modeli eğim çizgisinin orijinden geçmesi halinde, sınır tabaka etkisinin olmadığını ve tanecik içi difüzyonun hızı kontrol eden basamak olduğunu göstermektedir. Sınır tabaka difüzyonu ve tanecik içi difüzyon basamaklarının her ikisinin de etkili olduğu durumda ise eğri orijinden geçmemekte ve kayma değeri sınır tabaka difüzyonu etkisini göstermektedir(Bhattacharyya & Gupta, 2006).

### 2.3.6. Adsorpsiyonda Kütle Transferi

Herhangi bir maddenin yoğunluğun yüksek olduğu bir ortamdan, yoğunluğun düşük olduğu ortama geçmesinedifüzyon denir. Fizikokimyada difüzyon moleküllerin kinetik enerjilerine bağlı olarak rastgele hareketleridir

Katılara difüzyon, ayrı olarak incelenir ve katı içindeki difüzyonda üç farklı difüzyon ele alınır. a-Knudsen difüzyonu, b-Moleküler difüzyon, c-Yüzey difüzyonu (Geçiş bölgesi difüzyonu).



**Şekil 7.**Gözenekli katılarda difüzyon(Uysal, 2003)

Şekil 7de bu üç difüzyon modeli ile ilgili şematik gösterim verilmektedir.

Moleküllerin ortalama serbest yol uzunluğu X yönünde, gözeneklerin çapından daha küçük moleküller gözenek duvarının varlığını hissetmeden, moleküler difüzyonla, azalan konsantrasyon yönünde, katı içerisinde hareket etmektedir. Fakat ortalama serbest yol, gözeneklerin çapından daha büyükse moleküller birbirleri ile çarpışmadan, önce duvar ile çarpışma olasılığına sahiptir. Böylece hem gözenek duvarına, hem de birbirlerine çarpışmaları sonucu ilerleyen moleküllerin bu şekilde hareketine, Knudsen Difüzyonu denir. Ayrıca gözenek yüzeyine bir noktaya tutunan molekül, yüzeyi terk etmeden, yüzey üzerinde azalan konsantrasyon yönünde kayabilmektedir. Buna da yüzey difüzyonu adı verilir. Çoğu uygulamalarda bu yüzey difüzyonu önem taşımadığından, Knudsen ve moleküler difüzyonuna göre ihmal edilebilir(Uysal, 2003).

Adsorpsiyon sürecinde zaman ile difüzyon arasındaki ilişki J. Crank (Crank, 1979)tarafından;

$$(q_e/q_t) = 6(Dt/a^2)^{1/2} \{ \pi^{-1/2} + 2\sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc}(na/Dt^{1/2}) \} - 3(Dt/a^2) \quad 2.3.20$$

şeklindedir.

Adsorpsiyonun ilk süreleri içerisinde  $D=D_1$  olarak alınırsa eşitlik 2.3.20

$$(q_t/q_e) = 6(D_1/\pi a^2)^{1/2} t^{1/2} \quad 2.3.21$$

şeklindedir.

Adsorpsiyon da denge oluşuncaya kadar geçen sürelerde ise 2.3.20 eşitliği;

$\infty$

$$(q_t/q_e) = 1 - (6/\pi^2) \sum_{n=1}^{\infty} 1/n^2 \exp \{ (-Dn^2\pi^2 t)/a^2 \} \quad 2.3.22$$

$n=1$

şeklindedir.

2.3.22 eşitliği matematiksel çözümler yapıldıktan sonra yeniden yazılırsa

$$1-(q_e/q_t)=(6/\pi^2) \exp\{ (-D_2\pi^2/a^2)t\} \quad 2.3.23$$

Eğer

$$B= \{(D_2\pi^2/a^2)\} \quad 2.3.24$$

şeklinde alınırsa; 2.3.23 eşitliği;

$$\{1-(q_t/q_e)\}=(6/\pi^2) \exp[-Bt] \quad 2.3.25$$

halini almaktadır. Bu denklem lineerleştirilirse;

$$Bt= -0,4977-\ln\{1-(q_t/q_e)\} \quad 2.3.26$$

Eşitliği elde edilir.

Sınır tabaka boyunca dış difüzyon, gözenekli partikülde iç difüzyon kütle transferi yardımıyla gerçekleşmektedir. Bu kütle transferi;

$$N_t=k_L A(C_t-C_e) \quad 2.3.27$$

Şeklinde ifade edilir *Burada*;

$N_t$ : Film tabaka boyunca difüzyon hızı

$k_L$ : Kütle transfer katsayısı (cm/sn)

A: Adsorbatın dış yüzey alanı (cm<sup>2</sup>/g)

$C_t$ : Herhangi bir denge anındaki adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$ : Denge de adsorbat konsantrasyonu (mg/L) ‘dur.

$$q_t = \{(C_0 - C)V/W\} \quad 2.3.28$$

eşitliğini kullanarak 2.3.27 eşitliği tekrar düzenlendiğinde;

$$N_t = -V(dC_t/dt) = m(dq_t/dt) \quad 2.3.29$$

bulunmaktadır.  $C_t = C_0$  ve  $C_e = 0$   $t=0$  başlangıç şartları alınır;

$$(N_t)_{t=0} = k_L A C_0 \quad 2.3.30$$

olmaktadır.

2.3.16'den gelen  $k_2$  değeri, 2.3.29 ve 2.3.30 eşitlikleri kullanılarak kütle transfer katsayısı  $k_L$ ;

$$k_L = (mk_2 q_e^2 / C_0 A) \quad 2.1.30$$

olarak bulunmaktadır (Mckay, 1995).

## 2.4. Aktif karbonların Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

### 2.4.1. BET Yüzey Alanı

Aktif karbonların yüzey özellikleri genellikle BET denklemine bağlı kalınarak gösterilmektedir. BET analizi cihazlarında yüzey alanı  $N_2$ ,  $CO_2$ , He gazlarından biri kullanılarak ölçülmektedir. Aktif karbonların BET ve DFT (Density Functional Theory) plus analizleri yardımı ile aşağıda belirtilen yüzey özellikleri kolaylıkla belirlenmektedir (Webb & Orr, 1997).

- BET yüzey alanı
- Langmuir yüzey alanı
- Gözenek hacimleri (makro, mezo, mikro hacim)

- İç ve dış yüzey alanları
- İzoterm tipi
- Gözenek boyut dağılımı,
- Gözenek çapı

#### 2.4.2. FT-IR (Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi) Tekniği

Fourier transform spektroskopisi, elektromanyetik radyasyon veya diğer tip radyasyonlar kullanılarak, radyoaktif kaynakların; ısısal farklılıklarını temel alarak, ölçüm yapan bir tekniktir. Optik spektroskopisi, infrared spektroskopisi, elektron dönme rezonans spektroskopisi ve nükleer manyetik rezonans ve gibi çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılabilir. Bu yöntemde örneğe gönderilen ışık ile adsorbe edilen radyasyon, spektrumlar halinde ekrana yansımaktadır.

Aktif karbonun yüzey yapısının belirlenmesi ve fonksiyonel grupların incelenmesinde, FT-IR tekniği sıklıkla kullanılmaktadır. Aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesinde önemli olan fonksiyonel gruplar karbonil, karboksil ve hidroksil gruplar olmaktadır. FT-IR spektroskopisinde gözlenen pikler yardımı ile dalga boyu aralıkları göz önüne alınarak hangi fonksiyonel grupların etkin olduğu tespit edilebilmektedir (Bansal ve ark, 2005).

#### 2.4.3. XRD ( X- Işımları Difraktometresi) Tekniği

X-Ray Diffraction (XRD) spektroskopisi adıyla bilinen, X-Işını Difraksiyon spektroskopisi, adından da anlaşılacağı üzere, X-ışım denilen ultraviyole ışıandan daha kuvvetli, fakat gamma ışınından daha zayıf enerjili, ışın kullanılarak yapılan analiz tekniğidir. X-Ray Diffractometer sistemiyle yapılan bu karakterizasyonda örnek turline göre değişik uygulamalar görülebilmektedir. Çalışma prensibi olarak örneğe X-ışını gönderilerek kırılma ve dağılma verileri toplaması temel alınmaktadır.

Aktif karbonların kristal yapısının ve kill bileşiminin belirlenmesinde XRD tekniği önemli bir yer tutmaktadır. Bu analiz sonucunda aktif karbonun amorf, kristalin

ya da yarı kristalin formların hangisinde olduğu belirlenebilmektedir(Bansal ve ark, 2005).

#### 2.4.4. Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz yöntemleri numunenin fiziksel özelliklerindeki birtakım değişimlerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniklerdir. Bu fiziksel işlemlerden bazıları kaynama noktası, erime noktası, dehidrasyon noktası, izomer geçiş noktasıdır. Değişken parametreler; ısıtma hızı ve belirli bir sıcaklıkta tutma süresidir. Isıtma hızı farklı sıcaklık bölgelerinde farklı olabilmektedir. Tarama sıcaklığı 20-1200 °C arasındadır (Keattch & Dollimore, 1975).

Termal analiz yöntemleri, maddelerin yapı analizinde, safsızlıkların kontrolünde yaygın olarak kullanılmaktadır.

#### 2.4.5. DTA (Diferansiyel Termal Analiz) Tekniği

DTA yönteminde madde inert bir kaptaki ve yalıtılmış bir hücrede referans bir madde (alumina veya cam boncuk) belirli bir sıcaklık programına göre ısıtılmaktadır. Maddenin soğurduğu veya dışarı verdiği enerji aynı ısıtma programındaki referans madde ile karşılaştırılır, numune ve referans madde arasındaki sıcaklık zamana göre çizilerek DTA termogramı elde edilmektedir(Keattch ve ark, 1975).

#### 2.4.6. TGA (Termogravimetrik Analiz) Tekniği

Bu tekniğe göre madde, platin bir kap içerisine konulup ve teraziye destek olan quartz bir çubukla fırının içine sarkıtılmaktadır. Numune belirli bir sıcaklık programı dahilinde ısıtılmakta ve numunenin ağırlığındaki değişim sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilmektedir (Keattch ve ark, 1975).

### 2.5. Adsorpsiyon İşleminde Kullanılan Boyarmadde

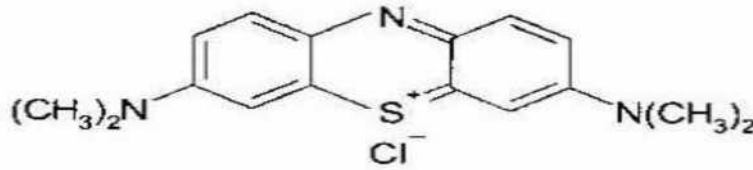
Bu çalışmada, kimyasal olarak boyar madde olan metilen mavisi (MM) kullanılmıştır.

### 2.5.1. Metilen Mavisini

Katyonic bir boyar madde olan metilen mavisinin (bazik mavi 9) (MM) kimyasal formülü  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$  molekül ağırlığı 373.90 g/mol'dur. Şekil.2.3 metilen mavisinin açık kimyasal formülünü göstermektedir. Metilen mavisini koyu yeşil renkli toz kristallerden oluşur ayrıca kokusuzdur. Metilen mavisinin çalışmamızda kullanılma sebebi, boyanın adsorpsiyon yeteneğinin yüksek olması ve tekstil endüstrisi başta olmak üzere birçok sanayi alanında en fazla kullanılan boyar madde olmasıdır (Tan, Ahmad, & Hameed, 2008).

Metilen mavisini tıp, kimya ve biyoloji gibi alanlar başta olmak üzere deri, tekstil kâğıt, ve plastik sanayisinde yaygın olarak kullanılan boyarmaddelerden biridir (Ravikumar, Deebika, & Balu, 2005).

Metilen mavisinin UV/VIS'daki maksimum dalga boyu 625 nm'dir.



**Şekil 8.** Metilen mavisinin kimyasal yapısı (Tan ve ark, 2008)

Metilen mavisine direkt olarak maruz kalındığında gözde yanmalar meydana gelebilir. Yutulduğunda ise gastrointestinal sisteme (mide-bağırsak sistemi) ishal, bulantı oluşumuna sebep olacak şekilde zarar verir. Ayrıca uzun süreli solunduğunda, siyanoz (morarma hastalığı), methemoglobinemi, kasılma hastalığı, nefes darlığı gibi hastalıklara neden olmaktadır (Tan ve ark, 2008)

### 3. BÖLÜM

#### MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışması kapsamında, aktif karbon üretiminde kullanılan hammadde bir iğde türü olan sultan iğdesi çekirdeğidir. Elde edilen aktif karbonlar çevreyi kirleten endüstriyel boyar maddelerin giderilmesinde kullanılmıştır. Bu çalışmada seçilen boyar madde, metilen mavisi (MM)'dir.

##### 3.1. Materyal

Deney Çalışmalarında kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Bu deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

##### 3.1.1. Kimyasallar

Bu çalışmada, metilen mavisi (MM), amonyak (NH<sub>3</sub>), Sodyum hidroksit (NaOH) Hidro klorik asit (HCL) Potasyum Hidroksit (KOH), çinko klorür (ZnCl<sub>2</sub>) Borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) gibi kimyasallar kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan kimyasallar; Edukim, Carlo-Erba, Riedel-de Halen, Merck firmalarından temin edilmiştir. Kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 6'da gösterilmiştir.

**Çizelge 6.** Kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan maddenin adı	Kimyasal formülü	Firma ismi	Ürün No
Metilen mavisi	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	Carlo-Erba	428984
Sodyum hidroksit	NaOH	Riedel-de Halen	62260
Hidroklorik asit	HCl	Carlo Erba	1789
Amonyak	NH <sub>3</sub>	Edukim.	TD01A0022
Potasyum hidroksit	KOH	Merck	B1041112511
Çinko klorür	ZnCl <sub>2</sub>	Carlo Erba	393007
Borik Asit	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Carlo Erba	302177



### 3.1.2. Cihazlar

İğde çekirdeğinin öğütülmesinde şimşek laborteknik marka HD-702 model değirmen kullanılmıştır. Numunelerin kurutulması için Nüve PN500 tipi sirkülasyonlu etüv kullanılmıştır. BET yüzey alanı tayinleri Tristar 3000 Micromeritics cihazında yapılmıştır. Karıştırma işlemlerinde heidolph MR Hei-End marka çoklu karıştırıcı, farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon çalışmalarında Clifton markalı su banyosu kullanılmıştır. Numune miktarları ölçümünde Denver Instrument Uhossos ve Precisa 3100 C terazileri kullanılmıştır. Konsantrasyon ölçüm işlemlerinde Shimadzu marka 1240model UV/VIS spektrofotometresi kullanılmıştır. pH ölçümünde Metler Toledo marka pH metre kullanılmıştır. 10 ml lik Rainn marka XLS model otomatik pipet kullanılmıştır. 1 ml lik Volac marka R880E model otomatik pipet kullanılmıştır. Yakma işlemlerinde Protherm marka PC-442 model kül fırını kullanılmıştır. Fırının sıcaklığını ayarlamak için Honeywell marka DC 10101 model Brülör Kontrol Cihazı kullanılmıştır. Saf su elde etmek için new human power I marka New 1150331 model su arıtma cihazı kullanılmıştır.

### 3.1.3. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

#### 3.1.3.1.İğde bitkisi

İğde (*Elaeagnus*), bir tür meyve ve bu meyveyi veren iğde ağacı türlerine verilen genel addır. Azotu kökünde depolayabilme özelliği sayesinde en verimsiz topraklarda dahi yetişir. Ayrıca kuraklığa dayanıklılığı sebebiyle pek çok türü erozyonla mücadelede kullanılabilir. Yaz kış yeşildir ve yapraklarını döker. Türkiye'de özellikle Güneydoğu ve İç Anadolu bölgesinde yetişir. Bağ ve bahçe kenarlarında çit bitkisi olarak da kullanılır. Böbrek rahatsızlığı olan kişilere bolca yemeleri tavsiye edilmektedir. Meyveleri zeytin büyüklüğünde ve sarı-kahverengi olup, yenilebilir. Bağırsak bozukluklarını ve ağız pasını gidermek için de kullanılır.

En yaygın ve kültüre alınmış türlerden biri kuş iğdesidir (*Elaeagnus angustifolia*) ve bunun aşılı çeşitleri iri meyveli olup sultan iğdesi adıyla tanınır. Dünyada özellikle Asya, Avrupa ve Kuzey Amerika'ya yayılmış çok çeşitli iğde türleri bulunmaktadır. En

önemli diğer bilinen türlerden ikisi japon iğdesi (*Elaeagnus umbellata*) ve *Elaeagnus multiflora* (Gumi-Kırmızı iğde) olarak sayılabilir.

Türkiye'de özellikle karasal iklime sahip olan pek çok ilde yetiştirilebilmektedir(Gültekin, 2007).

### 3.2. Yöntem

Bu tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalar aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada farklı yapılardakikimyasal aktiveleştiriciler kullanılarak aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiş ve üretim Parametreleri belirlenmiştir. İkinci aşamada ise yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar kullanılarak boyarmadde adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır.

#### 3.2.1. Aktif karbon üretimi

Aktif karbon üretiminde kullanılacak sultan iğdesi çekirdeği öğütülerek elenmiştir. İnce öğütülen Sultan iğdesiçekirdeğikarbon üretimi için kullanılmıştır.

Aktif karbon hazırlanması fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyon yönteminde  $ZnCl_2$ ,  $KOH$ ,  $H_3BO_3$ aktifleştiricileri kullanılmıştır.

Kimyasal madde emdirilmiş her bir hammadde 24 ve 48 saat bekletildikten sonra etüvde  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12-24 saat kurutulmuştur. Kimyasal emdirilmiş numune aktivasyon için  $800\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık ve90 dk. süreleri için azot ortamında bekletilerek aktiveleştirilmiştir. Oda sıcaklığına kadar soğuyan numune fırından alınmıştır.

#### 3.2.1.1. iğde çekirdeğinden kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretimi

-500+125 pm partikül boyut aralığındaki iğde çekirdeği 30 g alınmış ve ağırlıkça aynı miktarda olacak şekilde farklı aktiveleştiriciler ( $ZnCl_2$ ,  $KOH$ ,  $H_3BO_3$ ) ile beher içinde karıştırılmıştır. Karışımın üzerini tam kapatacak seviyeye kadar saf su eklenerek 24 saat süre ile oda sıcaklığında bekletilerek aktiveleştirilmiştir. Ardından Kül fırınında azot gazı varlığında  $800\text{ }^\circ\text{C}$  fırında aktivasyonu yapılmıştır. Daha sonra fırın oda sıcaklığına

kadar soğutulmuş, numune fırından alınmıştır. Aktifleştirilmiş madde, 30 mL 1 M HCl ile muamele edilmiştir. Ardından saf su ile yıkanmıştır. Bütün aktifleştiriciler de aynı ölçekler ve süreçler kullanılarak işlemler yapılmıştır.

### 3.2.1.2 iğde çekirdeğinden fizikselaktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi

-500+125 Nm partikül boyut aralığındaki yaklaşık 30 g öğütülmüş iğde Çekirdeği, külfırında azot gazı varlığında 800 °C sıcaklığında 90 dk.sürede fiziksel aktivasyona tabi tutulmuştur. Oda sıcaklığına kadar soğutulan aktif karbon daha sonra fırından çıkarılarak desikatöre konulmuştur.

Bu tez çalışması kapsamında elde edilen aktif karbonların kodlanması aşağıda belirtildiği gibidir.

İC-0: Öğütülmüş iğde çekirdeği

İC-1: Kimyasal madde impregnasyonu uygulanmadan elde edilen aktif karbon

İC-2: KOH impregnasyonu ile elde edilen aktif karbon

İC-3: ZnCl<sub>2</sub> impregnasyonu ile elde edilen aktif karbon

İC-4 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> impregnasyonu ile elde edilen aktif karbon

### 3.2.2. Aktif karbon karakterizasyonu

Fiziksel ve kimyasal aktivasyon sonrasında elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu BET yüzey alanı ve elementel analizleri yapılmıştır.

#### 3.2.2.1. BET yüzey alanı ve gözenek boyutu

Bu çalışmada kullanılacak farklı boyuttaki iğde çekirdeği yüzey alanı, gözenek yapısı ve dağılımını belirlemek amacıyla BET yüzey alanı tayinleri Tristar 3000 Micromeritics cihazı yardımı ile ölçülmüştür. Bu çalışmada 60° C de kurutulan örneklerden yaklaşık 0.1 gr tartılarak Tristar 3000 Micromeritics cihazında 77° K de N<sub>2</sub>

adsorpsiyonu ile ölçümler gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Sultan iğdesi çekirdeğinden elde edilen aktif karbonlar kullanılarak MM adsorpsiyonu incelenmiştir, adsorpsiyon çalışmaları, kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında incelenen parametreler aşağıda verildiği gibidir.

Çözelti başlangıç pH'ı (pH; 2,5,7,8 ve10)

Ortam sıcaklığı (25,35,45 C°)

Aktif karbon miktarı 0.100 gr

Adsorban başlangıç derişimi (10,20,50,100 ppm)

Karıştırma hızı sabit. 150 rpm

Adsorpsiyon çalışmalarının başlangıcında sıcaklık 25 °C ve başlangıç derişimi 100 PPM olmak üzere sabit tutularak farklı pH değerleri için optimum çalışma pH'ı belirlenmiştir. Zaman ile derişim değişimini belirlemek için ilk önce adsorpsiyon hassasiyeti yüksek olan (2, 10, 20, 30, 40, dk.) aralıkları alındı daha sonra 60. dk. Ardından yarım saat aralıklarla (90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 dk.) çözelti içerisinde numuneler alınmıştır. Çözelti başlangıç pH'nın tespit edilmesinin ardından adsorbatların başlangıç derişimi, ve işlem sıcaklığı karıştırma süresi parametrelerinin etkileri ayrı ayrı incelenmiştir.

Zamana bağlı olarak çözelti içerisindeki MM iyonlarının derişim değişimi UV spektrofotometresi ile takip edilmiştir. MM iyonları için UV spektrofotometresinde(Shimadzu mini-1240) çeşitli dalga boylarında okuma yapılmıştır.

Zamanla çözeltildeki MM iyonlarının değişimi UV spektrofotometresi ile takip edilmiştir. Denge durumunda adsorplanan adsorbat miktarı  $q_e$  (mg/g) ve yüzde uzaklaştırma %Ads (% R) değeri eşitlik 3.2.1 ve 3.2.2 kullanılarak hesaplanmıştır

%Ads değerleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\%Ads (R) = \{(C_0 - C_t) / C_0\} \times 100 \quad 3.2.1$$

Gram başına adsorplanan madde miktarı ( adsorpsiyon kapasitesi ) aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır

$$q_e = \{(C_0 - C_e) V / M\} \quad 3.2.2$$

$q_e$ : Birim adsorbent başına adsorplanan madde miktar (mg/g)

$C_0$ : Çözelti başlangıç derişimi (mg/L)

$C_t$ : t anındaki adsorplanan madde derişimi (mg/L)

$C_e$ : Denge durumunda çözeltilde adsorplanmadan kalan maddenin derişimi (mg/L)

V: Çözelti hacmi (mL)

M: Adsorbent miktar (g)

%Ads (R): Adsorplanan çözeltilde derişimi yüzdesi

### 3.2.3.1. Boyar Madde Adsorpsiyonu

Bu çalışmada Sultan iğdesi çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile MM farklı derişim, farklı sıcaklık, farklı pH ve farklı sürelerdeki adsorpsiyon izotermi incelenmiştir.

10,20,50 ve 100 mg/L olan MM için çözeltiler 250 mL olarak hazırlanan çözelti içerisinde 0.100 gr aktif karbon ile hazırlanmıştır. Karıştırma hızı 150 rpm olan karıştırıcı da 25,35 ve 45 °C sıcaklıklarda; 2,5,7,8 ve 10pH seviyelerinde ilk önce adsorpsiyon hassasiyeti yüksek olan (2, 10, 20, 30, 40, dk.) aralıkları alındı daha sonra 60. dk. Ardından yarım saat aralıklarla (90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 dk.) adsorpsiyonun dengeye geldiği süreye kadar karıştırılırken UV/VIS spektrofotometresinde MM 625 nm'de ölçülmüştür.

#### 3.2.4. Boyar madde adsorpsiyonu kinetik ve termodinamik çalışmaları

Bu bölümde  $ZnCl_2$ ,  $H_3BO_3$ , KOH ile aktive edilen, iğde çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar kullanılarak MM çözeltilerinin üzerine aktif karbonların kinetik ve termodinamik etkileri incelenmiştir.

Yapılan denge konsantrasyon deneyleri doğrultusunda % adsorpsiyon miktarının 250 mg/L derişimin deki MM'nin daha fazla olduğu dikkate alınarak, 250 mg/L 250 şer mL MM çözeltilerine 0.100 gr Karıştırma hızı 150 rpm olan karıştırıcı da 25,35,45 C° sıcaklıklarda; 2,5,7,8 ve 10pH seviyelerinde ilk önce adsorpsiyon hassasiyeti yüksek olan (2, 10, 20, 30, 40, dk.) aralıkları alındı daha sonra 60. dk. Ardından yarım saat aralıklarla (90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 dk.) karıştırılırken UV/VIS spektrofotometresinde MM 625 nm'de ölçülmüştür.

## 4. BÖLÜM

### ARAŞTIRMA BULGULARI VE DEĞERLENDİRME

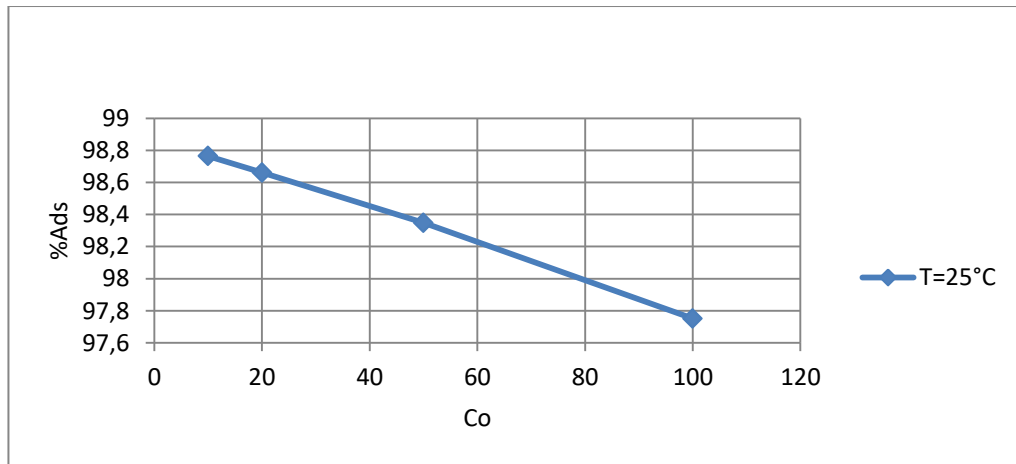
#### 4.1. BET Yüzey Alanı Ölçümleri

Kullanılan iğde çekirdeği ve aktif karbonların özellikleri BET yüzey analizör teknikleri kullanılarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre İC-2 için yüzey alanı  $324 \text{ m}^2/\text{g}$ , İC-3 için yüzey alanı  $1836 \text{ m}^2/\text{g}$ , İC-4 için yüzey alanı  $106 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak ölçülmüştür.

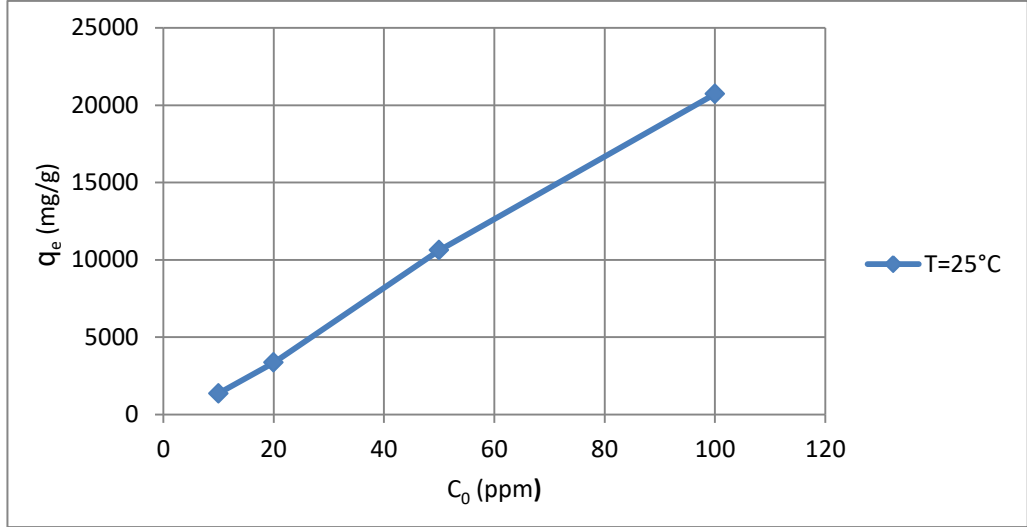
#### 4.2. Boyar madde adsorpsiyonu

##### 4.2.1. Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi

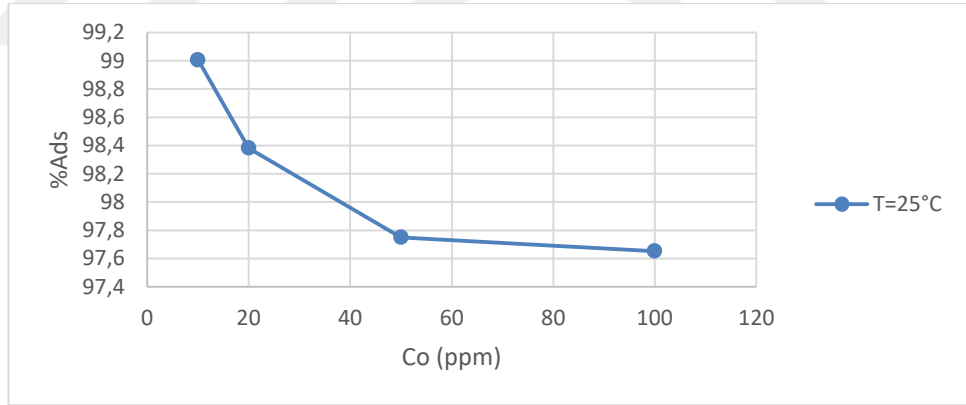
Bu çalışmada (10, 20, 50 ve 100 mg/L) konsantrasyonlarda MM çözeltisi kullanılarak, İC-2, İC-3, İC-4 aktif karbonlarından  $0.100 \text{ gr}$  kullanılarak, ilk önce adsorpsiyon hassasiyeti yüksek olan (2, 10, 20, 30, 40, dk.) aralıkları alındı daha sonra 60. dk. Ardından yarım saat aralıklarla (90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 dk.) dakikalık süreler içerisinde adsorpsiyonun dengeye ulaştığı aralığa kadar başlangıç derişiminin adsorpsiyon yüzdesi ve adsorplama kapasitesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Konsantrasyon ile adsorpsiyon yüzdesi ve adsorplama kapasitesi arasındaki değişim MM için sırasıyla Şekil 9, 10, 11, 12, 13, 14 da verilmektedir.



Şekil 9. İC-2 ile farklı başlangıç konsantrasyonlarının yüzde adsorpsiyona etkisi

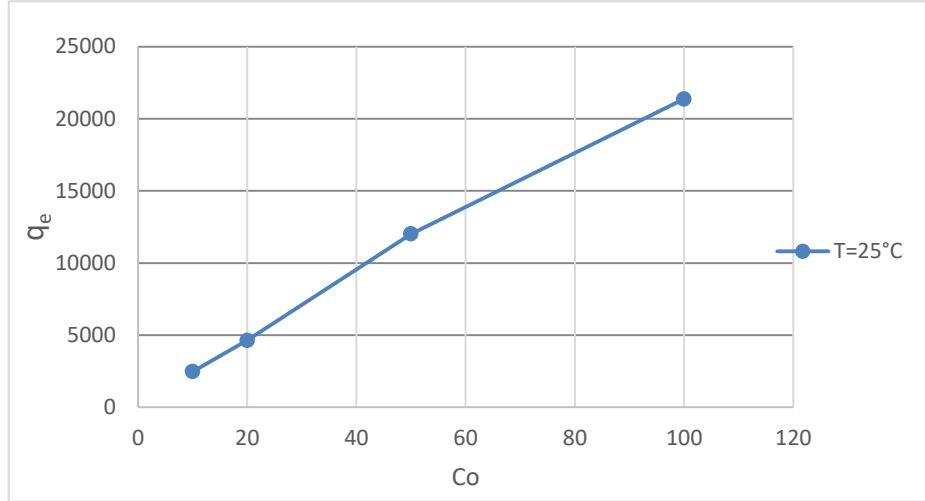


**Şekil 10.** İC-2 ile farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorplama kapasitesine etkisi

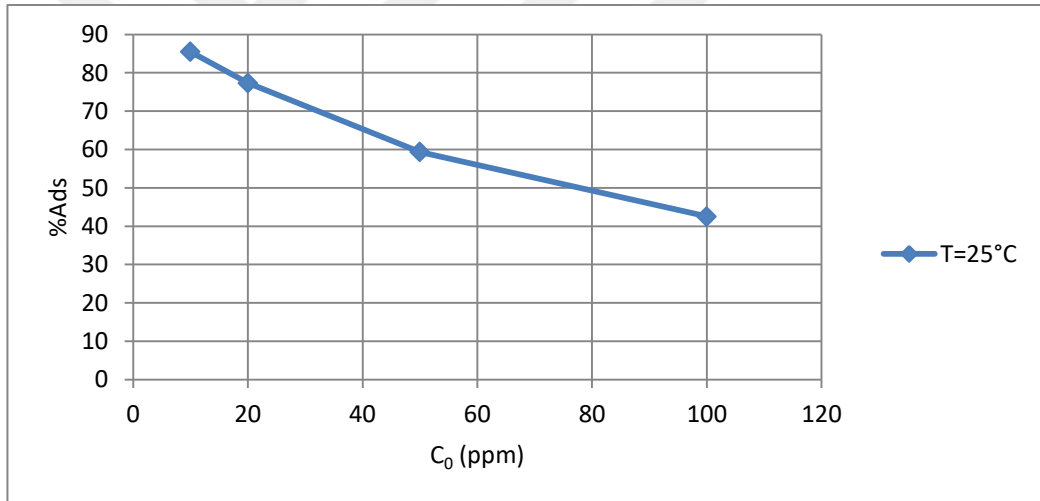


**Şekil 11.** İC-3 ile farklı başlangıç konsantrasyonlarının yüzde adsorpsiyona etkisi

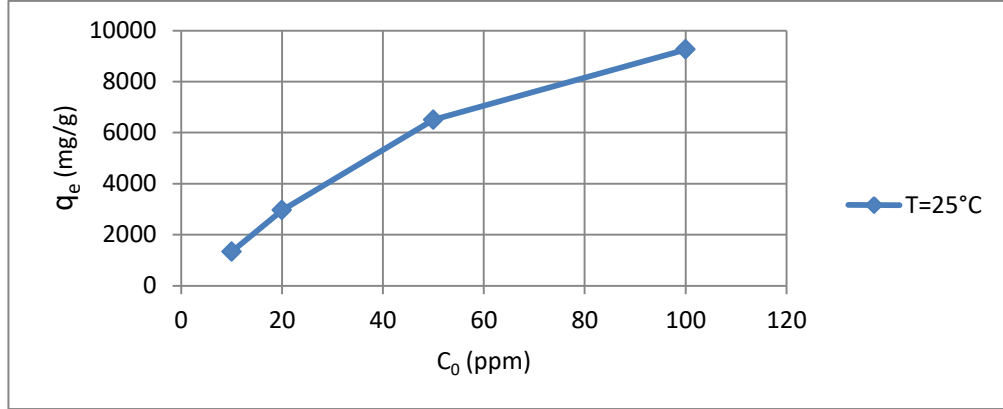




**Şekil 12.** İC-2 ile farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorplama kapasitesine etkisi



**Şekil 13.** İC-4 ile farklı başlangıç konsantrasyonlarının yüzde adsorpsiyona etkisi

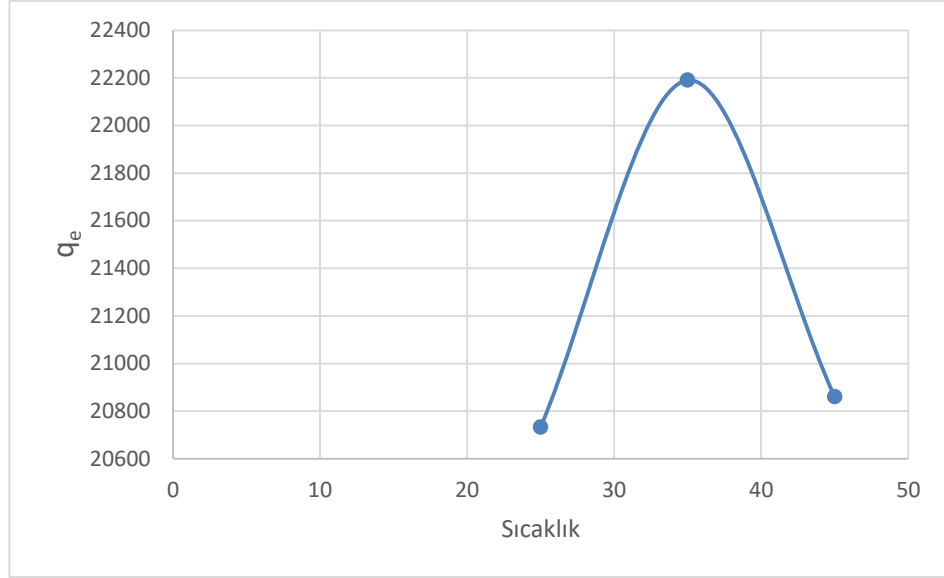


**Şekil 14.** İC-2 ile farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorplama kapasitesine etkisi

Şekil 9, Şekil 11, Şekil 13, incelendiğinde, başlangıç adsorbat konsantrasyonu arttıkça yüzde adsorpsiyon değerinin azaldığı görülmektedir. Şekil 10, Şekil 12, Şekil 14 incelendiğinde ise başlangıç adsorbat konsantrasyonu arttıkça birim adsorban (aktif karbon) başına giderilen metilen mavisi miktarının da arttığı görülmektedir. Adsorbat konsantrasyonlarındaki artışa bağlı olarak düşük adsorpsiyon yüzdesi elde edilmesi adsorban yüzeyindeki uygun alanların doygunluğa ulaşması ile açıklanabilir. Ancak, başlangıç adsorbat konsantrasyonu katı ve sıvı fazlar arasındaki tüm moleküllerin kütle aktarımına karşı gösterdiği direnci kırması bakımından önemli bir yürütücü kuvvet görevi görmektedir. Bu nedenle, adsorbat konsantrasyonunun artması ile birim adsorban başına daha çok metilen mavisi giderilmiştir (Çiçek, Özer, & Özer, 2007).

#### 4.2.2. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

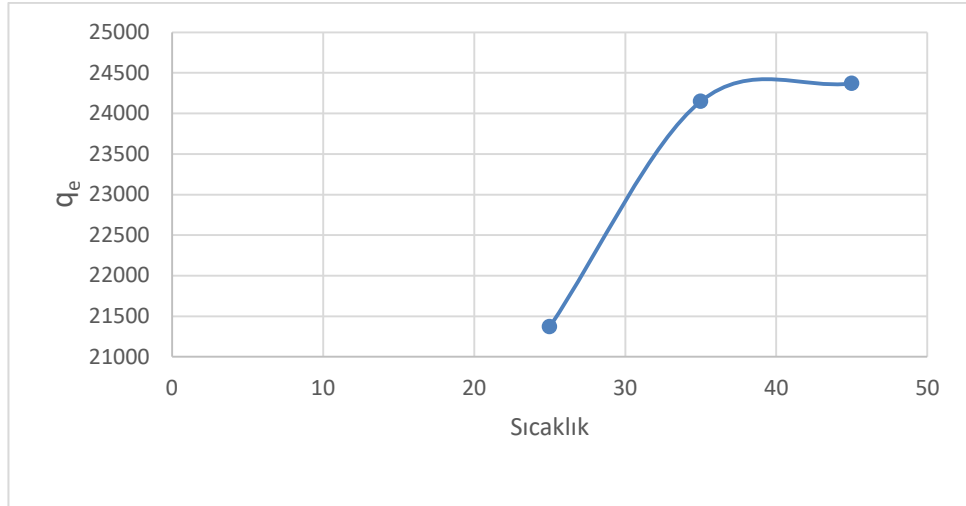
Farklı sıcaklıklardaki adsorplama kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi; İC-2 için Şekil 15'de, İC-3 için Şekil 16'da, İC-4 için Şekil 17'de görülmektedir. Farklı sıcaklıklara ait yüzde adsorpsiyon değerleri İC-2 için Çizelge 7'de, İC-3 için Çizelge 8'de, İC-4 için Çizelge 9'de verilmektedir. Grafik ve çizelgeler incelendiğinde, sıcaklığın adsorpsiyon yüzdesi ve kapasiteleri üzerinde pozitif bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bu durum adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimlerle yeni adsorpsiyon bölgelerinin oluşması ve sıcaklık arttıkça adsorbat moleküllerinin difüzyon hızlarının artması ile açıklanabilir (Nasuha, Hameed, & Din, 2010).



**Şekil 15.** İC-2 Farklı sıcaklıklardaki adsorplama kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi

**Çizelge 7.** İC-2 Farklı sıcaklıklara ait yüzde adsorpsiyon değerleri

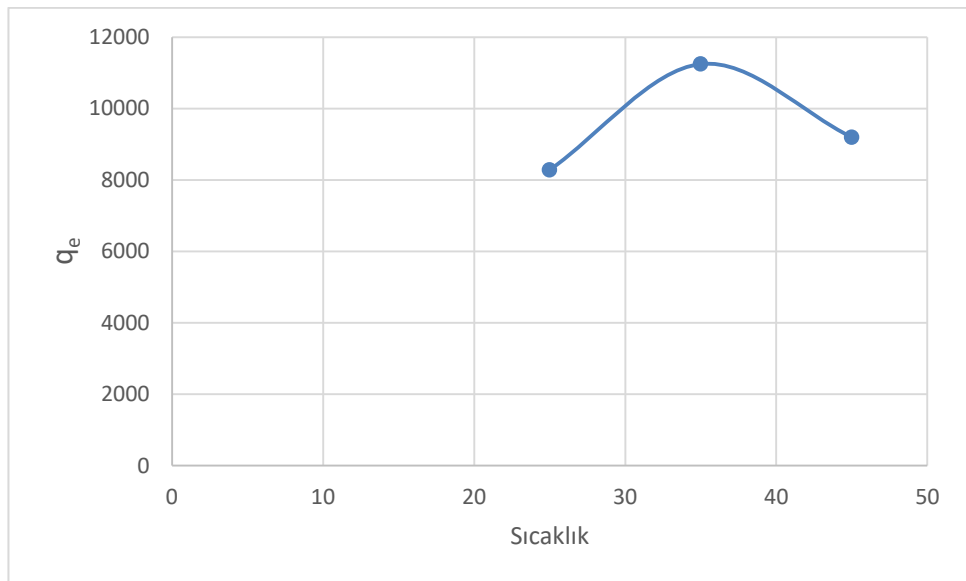
C <sub>0</sub> (ppm)	% Adsorpsiyon		
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C
100	95,9583	97,06912	96,65462



Şekil 16.İC-3Farklı sıcaklıklardaki adsorplama kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi

Çizelge 8. İC-3 Farklı sıcaklıklara ait yüzde adsorpsiyon değerleri

C <sub>0</sub> (ppm)	% Adsorpsiyon		
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C
100	97,65231	97,62988	97,68896



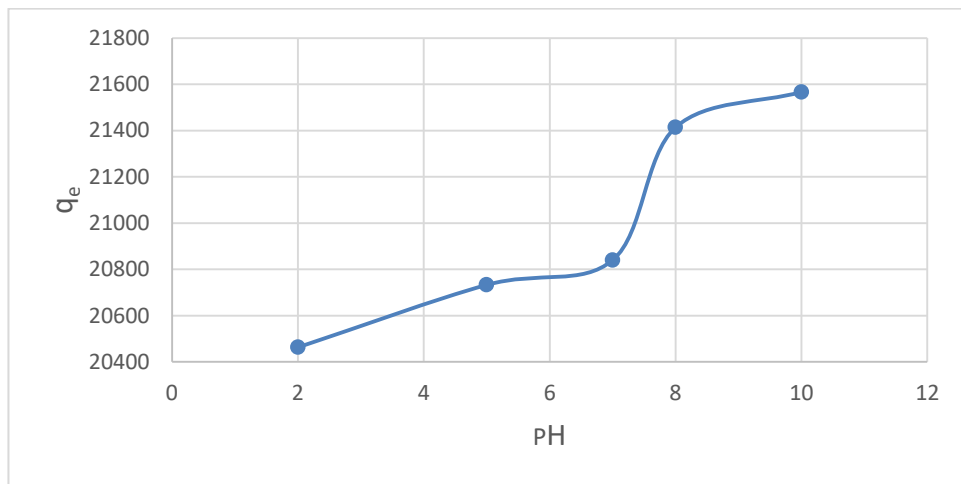
Şekil 17.İC-4 Farklı sıcaklıklardaki adsorplama kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi

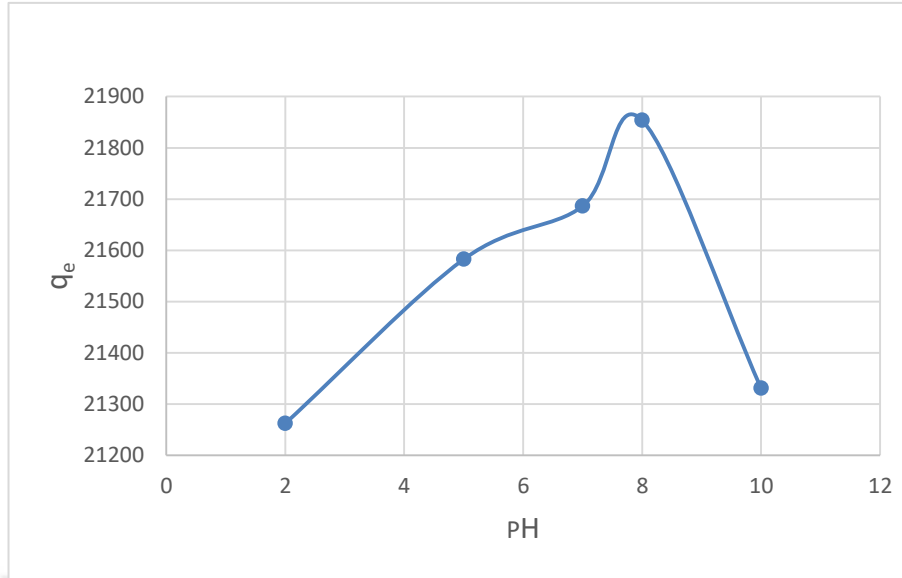
**Çizelge 9.**İC-4 Farklı sıcaklıklara ait yüzde adsorpsiyon değerleri

C <sub>0</sub> (ppm)	% Adsorpsiyon		
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C
100	38,04503	47,00678	42,64152

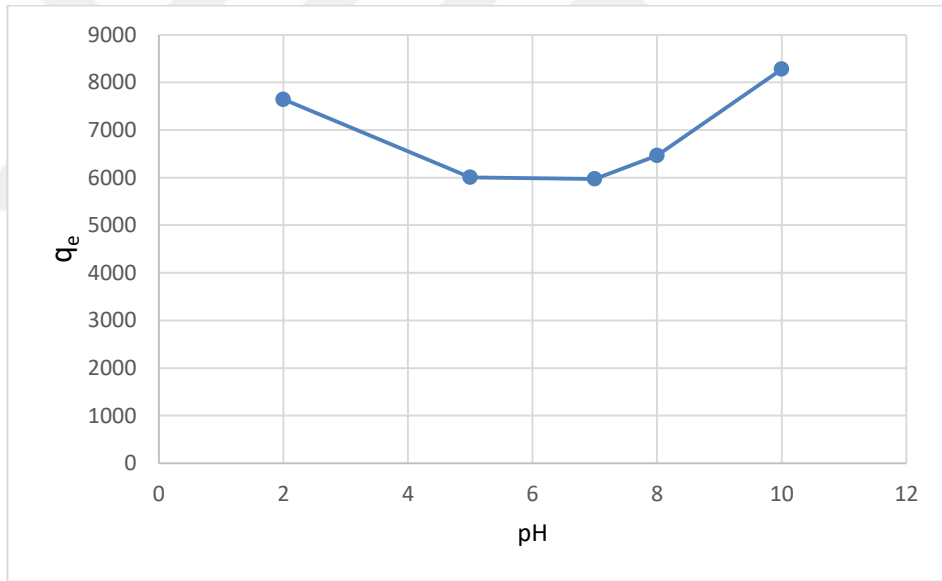
### 4.2.3. pH'in adsorpsiyona etkisi

Şekil 18 incelendiğinde İC-2 için pH arttıkça metilen mavisi adsorpsiyonunun arttığı ve pH 10'da en fazla olduğu görülmektedir. Şekil 19 incelendiğinde İC-3 için çözeltinin pH'ı 2 iken metilen mavisi adsorpsiyonu en az olduğu, pH değeri 8 de metilen mavisi adsorpsiyonunun en fazla olduğu görülmektedir. Şekil 20 incelendiğinde İC-4 için pH 5-7 de metilen mavisi adsorpsiyonunun birbirine yakın olduğu pH 10'da ise en fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, metilen mavisinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu konu edilen benzer çalışmalarda da görülmektedir. Metilen mavisinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda düşük pH değerlerinde daha az adsorpsiyon verimi alınması, katyonik bir boya olan metilen mavisi iyonları ile çözeltide bulunan H<sup>+</sup> iyonlarının etkili rekabet etmesi ve aktif karbon yüzeyinin pozitif yüklenmesi ile açıklanabilir (Hameed, 2009).

**Şekil 18.** İC-2 Farklı pH değerlerindeki adsorplama kapasiteleri



**Şekil 19.**İC-3 Farklı pH değerlerindeki adsorplama kapasiteleri



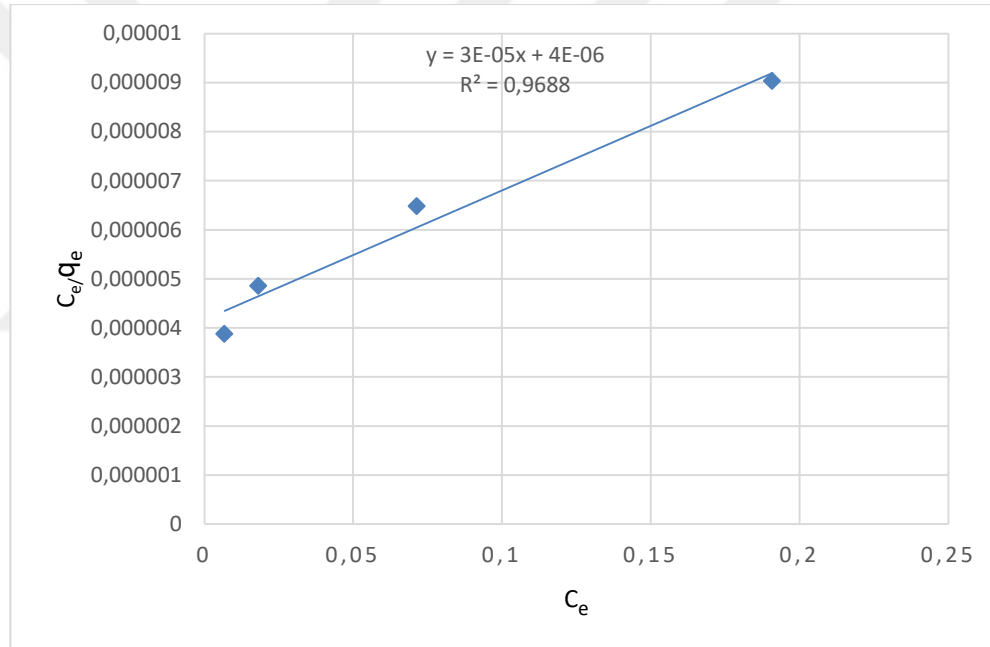
**Şekil 20.**İC-4 Farklı pH değerlerindeki adsorplama kapasiteleri

#### 4.2.4. Adsorpsiyon Sonuçlarının İzotermelere Uygulanması

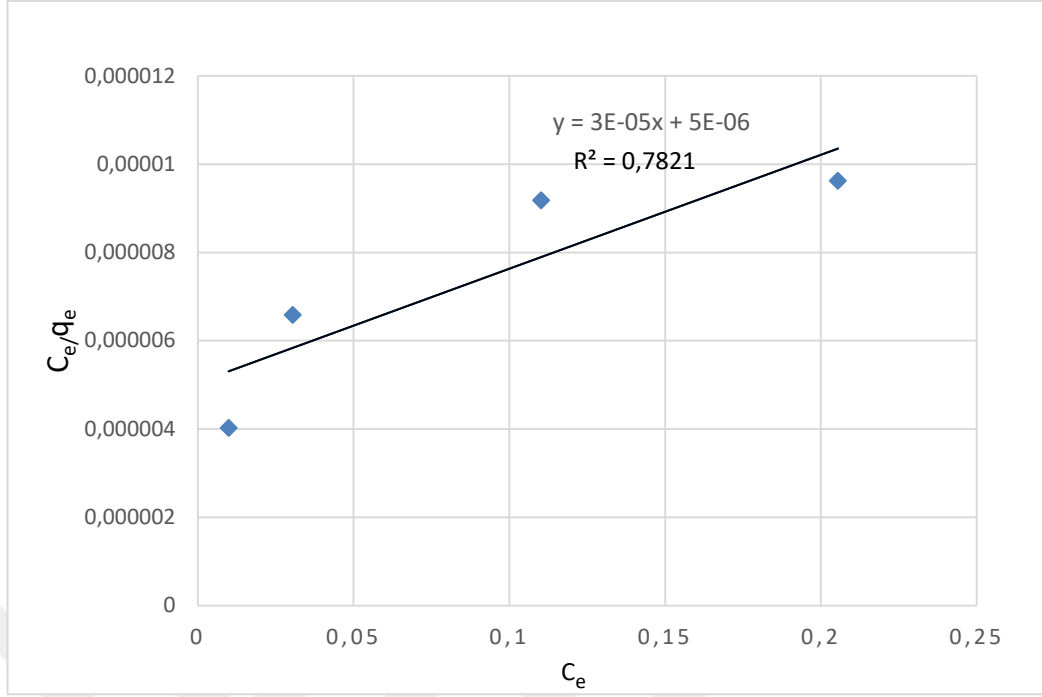
Bu tez çalışması kapsamında en çok kullanılan adsorpsiyon izoterm denklemlerinden Freundlich ve Langmuir izoterm denklemleri ile hesaplamalar yapılmıştır.

#### 4.2.4.1. Langmuir İzoterm Çalışması

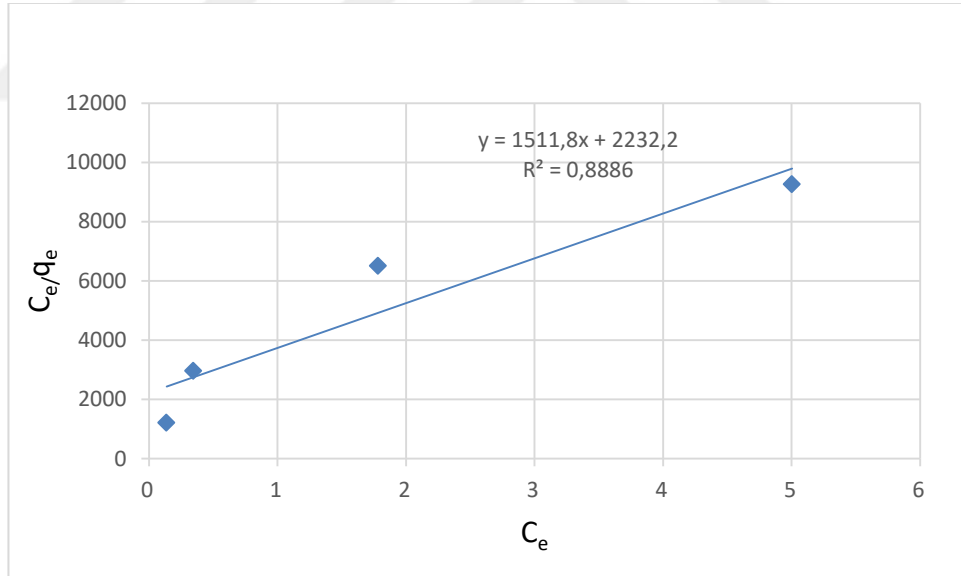
Bu tez çalışmasında (10, 20, 50, 100 mg/L) konsantrasyonlarda MM ve çözültisinin 0.100 gr KOH, ZnCl<sub>2</sub>,H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>ilempregasyonu sonucu aktive edilen sultan iğdesi çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile adsorpsiyonun denge verilerinden faydalanarak Langmuir izotermi çizilmiştir. Şekil 21, Şekil 22 ve Şekil 23’de 25 C<sup>0</sup> sıcaklığında MM için Denklem 2.3.9’e göre çizilen Langmuir izoterm eğrileri verilmektedir.Langmuir izotermde, Ce/qe değerinin, Ce karşılık değişimi grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğruların eğimleri ve kesim noktaları sırasıyla 1/b ve 1/ab sabitlerinindeğerini verecektir. Buradan da Langmuir izoterm sabitleri (a ve b) hesaplanmıştır (çizelge 4.4)



Şekil 21.25 C<sup>0</sup> sıcaklığında İC-2 ile MM adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi



Şekil 22.25 25 °C sıcaklığında İC-3 ile MM adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi



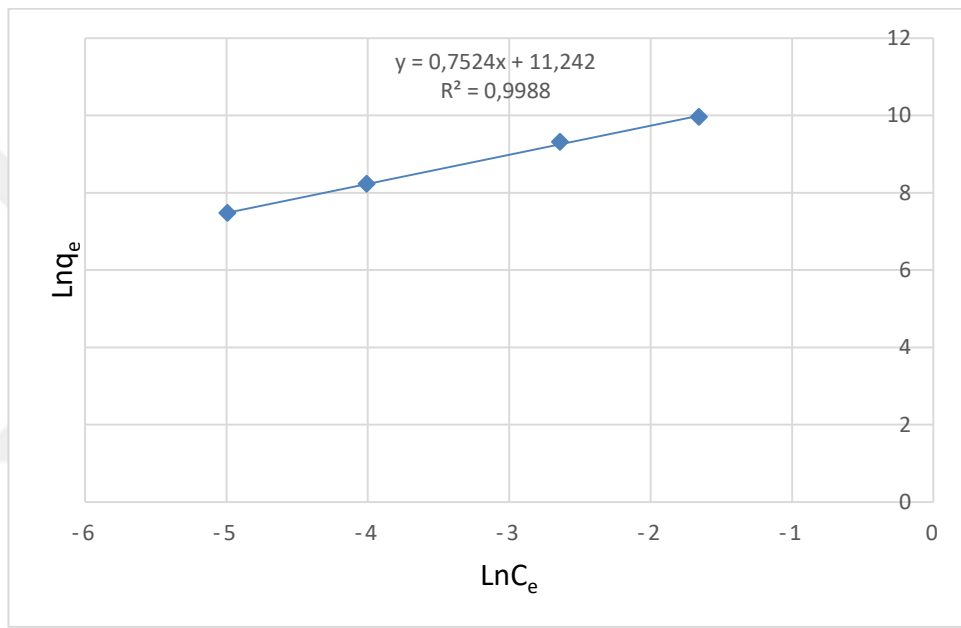
Şekil 23.25 25 °C sıcaklığında İC-4 ile MM adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi

#### 4.2.4.2. Freundlich İzoterm Çalışması

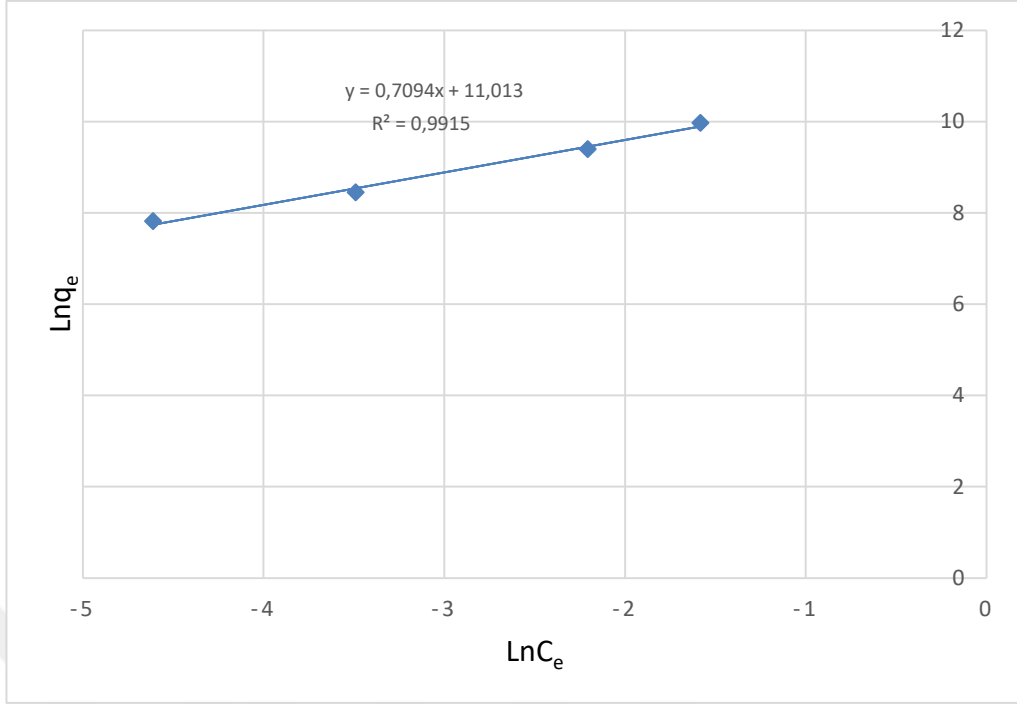
Freundlich izotermi  $\ln q_e$ 'nin  $\ln C_e$ 'ye karşı grafiğe dökülmesiyle oluşturulmuştur. (Şekil 24,25, 26) Eğrilerden yararlanılarak  $K_F$  ve  $n$  sabitleri



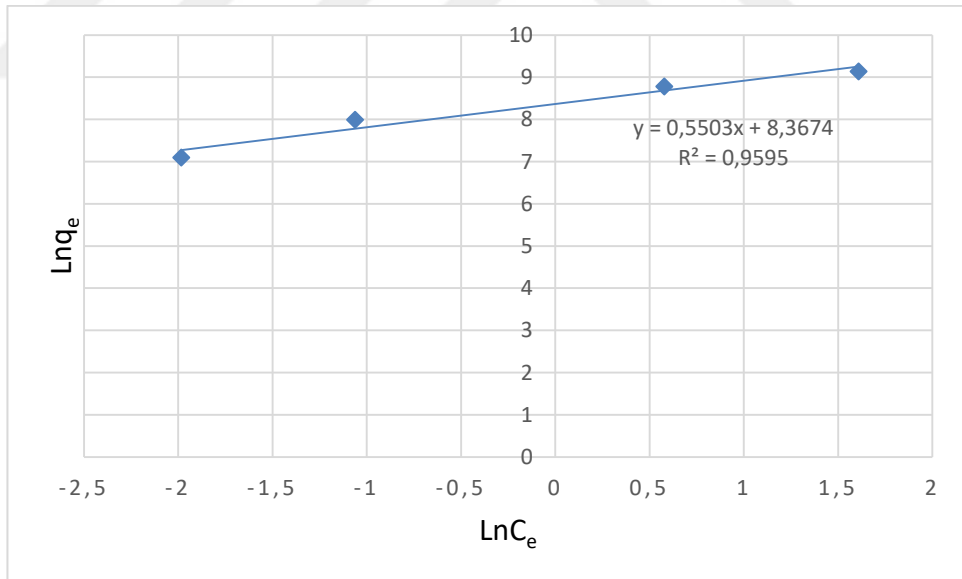
hesaplanmıştır (Çizelge 10). Yapılan hesaplamalar sonucu  $n$  (adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden sabit) 1'den büyük olarak bulunmuştur. Bu durum ( $n > 1$ ) adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir. Bulguların doğrusal bir grafik oluşturmasından ve korelasyon katsayısının 1'e çok yakın olmasından dolayı Freundlich izotermine metilen mavisi adsorpsiyonuna uygun izoterm olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline uygunluk göstermesi metilen mavisi adsorpsiyonunda yüzeyde heterojen bir şekilde dağılmış olan aktif bölgelerin rol oynadığını göstermektedir.



Şekil 24.25 C° sıcaklığında İC-2 ile MM adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi



Şekil 25.25 C° sıcaklığında İC-3 ile MM adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi



Şekil 26.25 C° sıcaklığında İC-4 ile MM adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi

Bu sonuçlara göre, İC-2, İC-3 ve İC-4 ile Metilen Mavisi adsorpsiyonu Freundlich izotermine daha net uymakla birlikte, yapılan hesaplamalar sonucu hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyduğu gözlenmiştir. MM adsorpsiyonunda tek başına homojen bir adsorpsiyon gerçekleşmez, bu nedenle sadece Langmuir izotermine uyum göstermemektedir. Langmuir izotermi ile beraber heterojen adsorpsiyon şeklini tanımlayan Freundlich izotermine de uygunluk görülmektedir. Adsorbanların doğal bir malzemedan olması, düzgün gözeneklere sahip olmaması ve yüzey alanının düşük olması bu sonucu desteklemektedir. Bu tamamen MM'nin aktif merkezler arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri ve molekül büyüklüklerinin oldukça fazla olmasından kaynaklanmaktadır. n değerlerinin 1-10 aralığında kalması ve  $R_L$  değerinin 0 ile 1 arasında bir değer olması durumunda istemli (kendiliğinden gerçekleşen) MM adsorpsiyonunda verimli bir adsorpsiyon işleminin gerçekleştiğini göstermektedir. Artan konsantrasyonla beraber  $R_L$  değerlerinde meydana gelen azalmalar düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon işleminin daha verimli olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Derişim artıka  $R_L$  değerlerine bağılı kalarak adsorpsiyon verimi de azalmaktadır ki bu sonuç konsantrasyon-adsorpsiyon yüzdesi değışim grafiklerinde de doğrulamaktadır.

**Çizelge 10.**Langmuir izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları

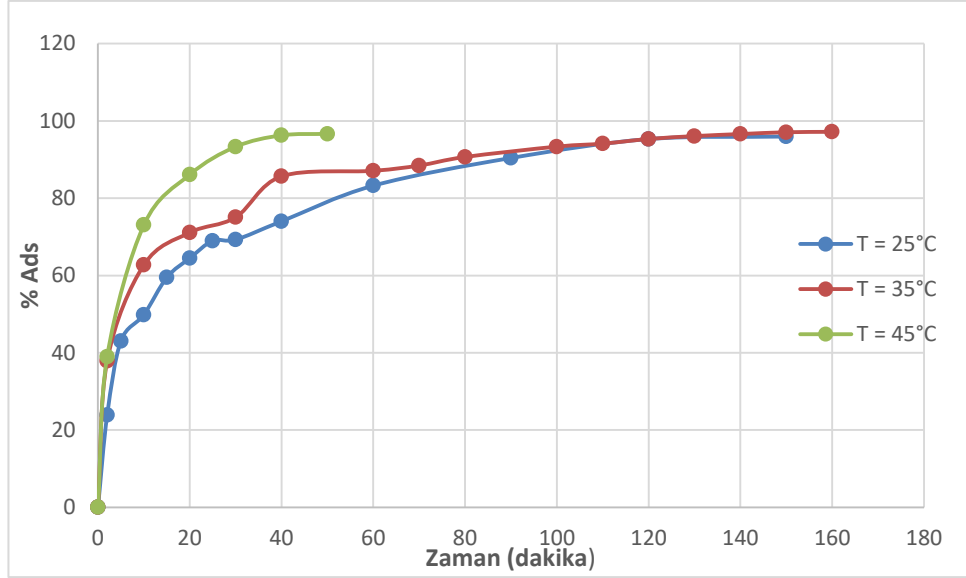
<b>Langmuir İzotermi</b>					
	<b>a(l/mg)</b>	<b>b(l/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>R<sub>L</sub></b>	
İC-2	333	7,5	0,9688	100ppm	0,015
				50ppm	0,028
				20ppm	0,080
				10ppm	0,158
İC-3	333	6	0.7821	100ppm	0,018
				50ppm	0,032
				20ppm	0,081
				10ppm	0,142
İC-4	111	0,9	0.9962	100ppm	0,113
				50ppm	0,202
				20ppm	0,420
				10ppm	0,641

**Çizelge 11.**Freundlich izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları

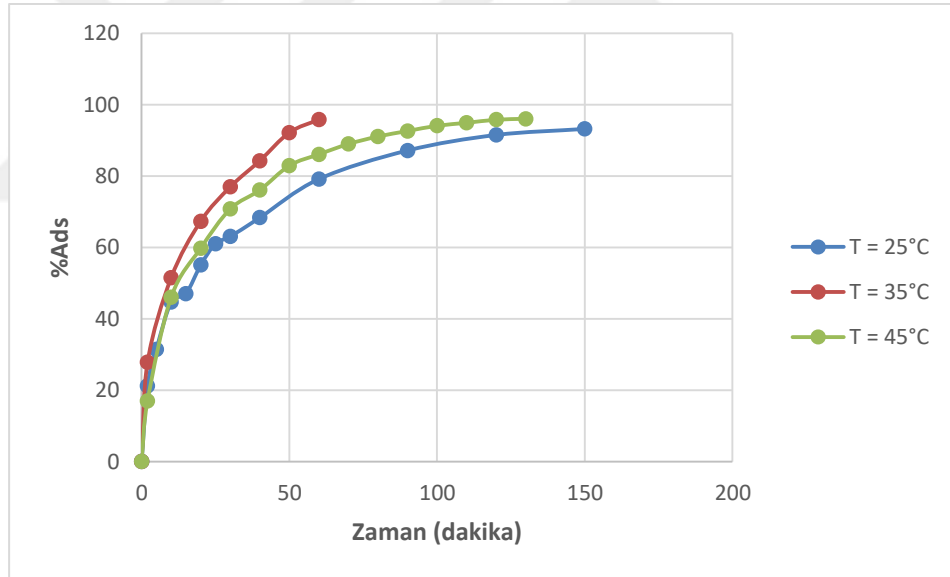
<b>Freundlich</b>		<b>İzotermi</b>	
	<b>n</b>	<b>K<sub>f</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
İC-2	1.971	430.442	0.9595
İC-3	1.326	762.673	0.993
İC-4	1.418	606.575	0.9915

#### 4.2.5 Kinetik Çalışmaları

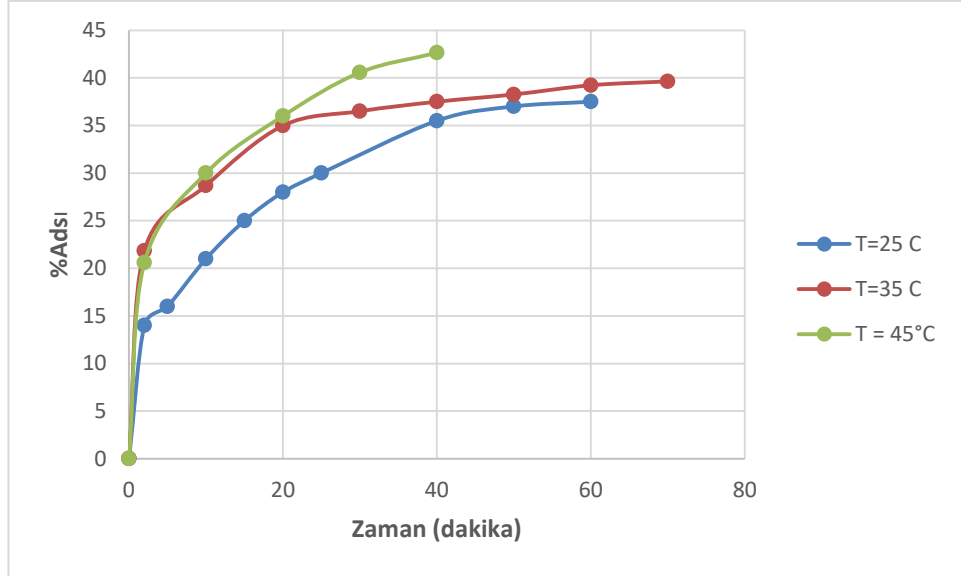
Adsorpsiyon işleminin zamana bağlı olarak incelenmesinin adsorpsiyon kinetiği olarak adlandırıldığını daha önceden belirtmiştik. Bu konu ile alakalı olarak literatürde oldukça fazla çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda çoğunlukla yalancı birinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve tanecik (partikül) içine difüzyon denklemleri, adsorpsiyon kinetiğinin açıklanması için kullanılmıştır. Bu tez kapsamında kinetik inceleme için bahsi geçen izotermeler kullanılmıştır. Bu çalışmada 100 mg/L konsantrasyonunda MM çözeltisinin zamana bağlı olarak ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, KOH ile aktifleştirilen aktif karbonun adsorpsiyonu incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda (25, 35, 45 C°) adsorpsiyon mekanizmaları incelenmiştir.



Şekil 27.İC-2 Farklı sıcaklıklardaki MM adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi



Şekil 28.İC-3 farklı sıcaklıklarda MM adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi

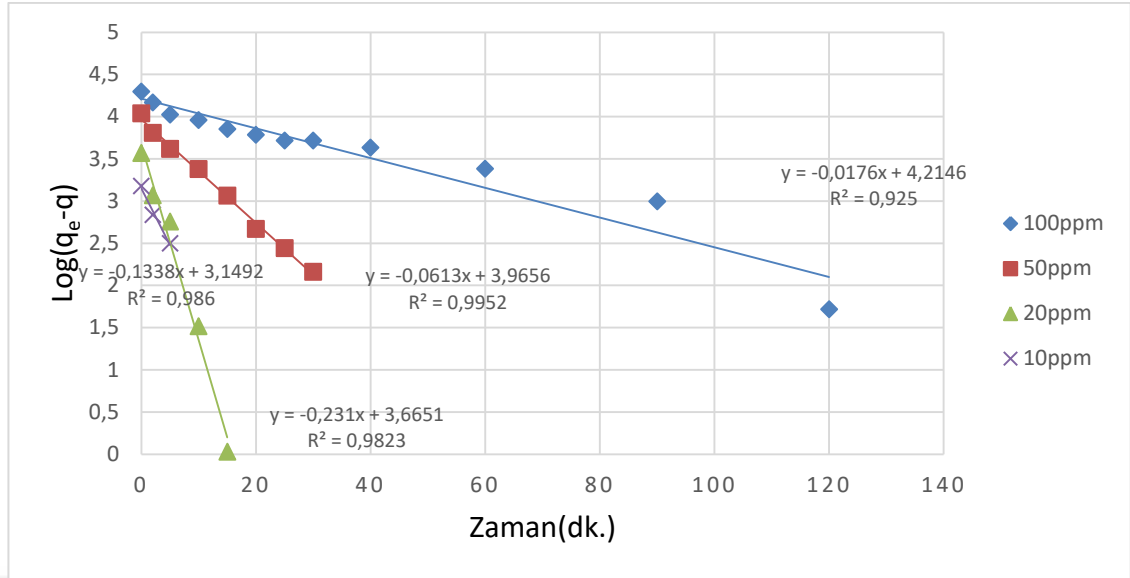


Şekil 29.İC-4 farklı sıcaklıklarda MM adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi

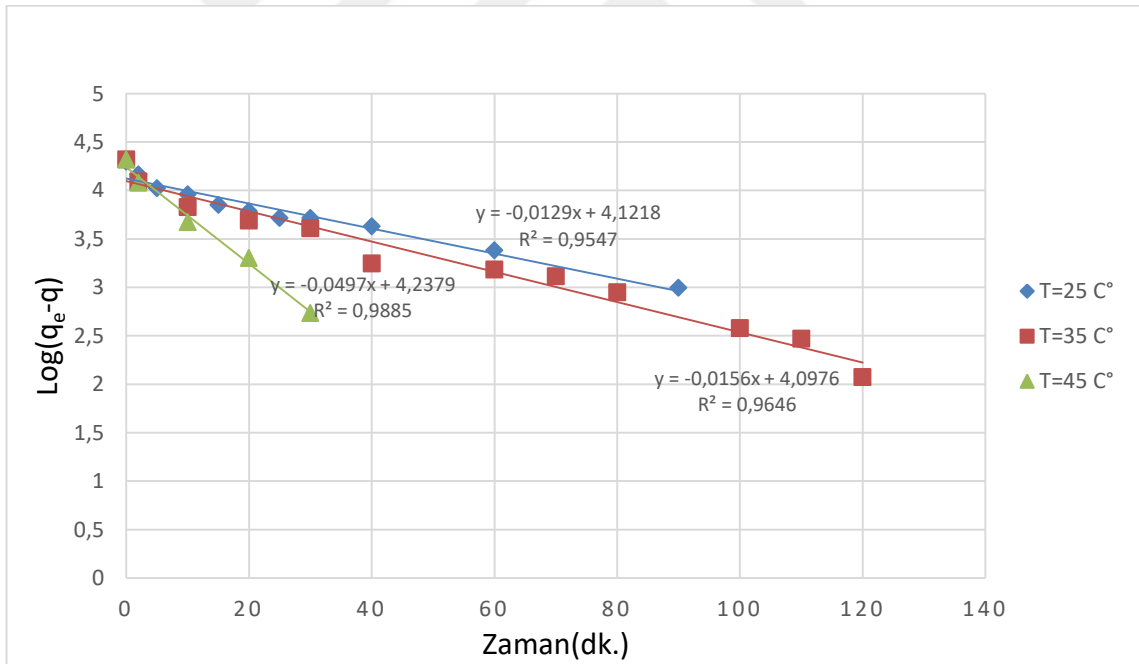
Şekil 27, 28 ve 29 incelendiğinde; 100 mg/L konsantrasyonundaki İC-2 ile MM'nin adsorpsiyonunda ilk 2 dakikada % 40'lara kadar adsorplandığı, İC-3 %20'lere, İC-4 % 15'lere kadar adsorplandığı bütün sıcaklıklar için görülmektedir. Zaman ile birlikte adsorplanan yüzde miktarı artmakta ve belirli bir süreden sonra sabit kalmaktadır. 3 aktif karbonunda Metilen mavisinin adsorpsiyonu için uyumlu olduğu gözlenmektedir.

#### 4.2.5.1. Yalancı-Birinci Mertebe Kinetik Çalışmaları

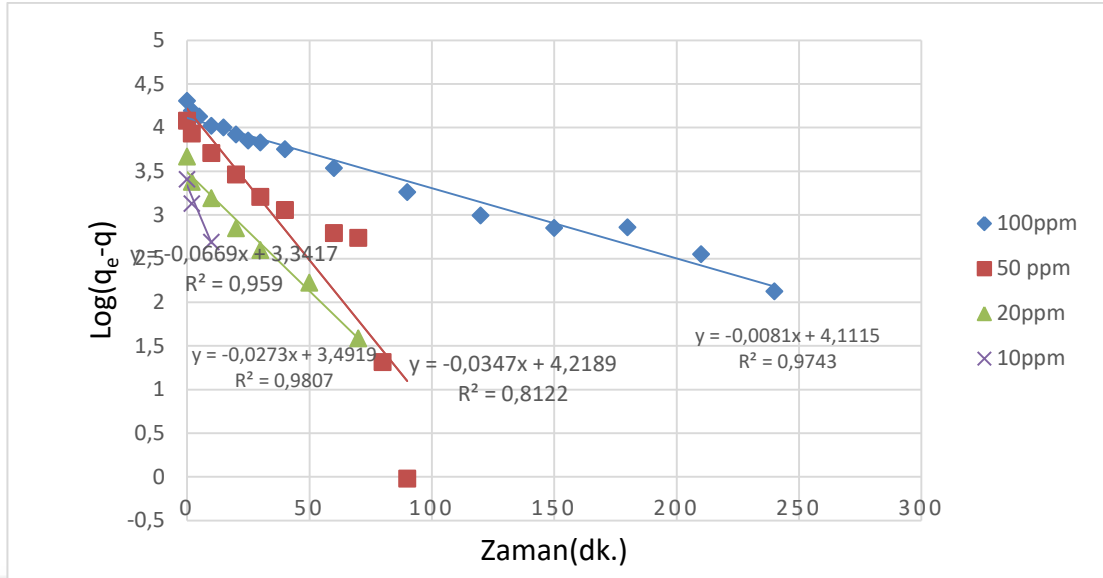
100 mg/L konsantrasyonundaki MM çözeltisinin İC-2, İC-3, İC-4 tarafından adsorpsiyonu yalancı-birinci mertebe kinetiği ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar ve konsantrasyonlar için Denklem 2.3.13'e göre çizilen yalancı-birinci mertebe grafikleri IC-2 için Şekil 30-31, İC-3 için Şekil 32-33 ve İC-4 için Şekil 34-35'de verilmektedir.



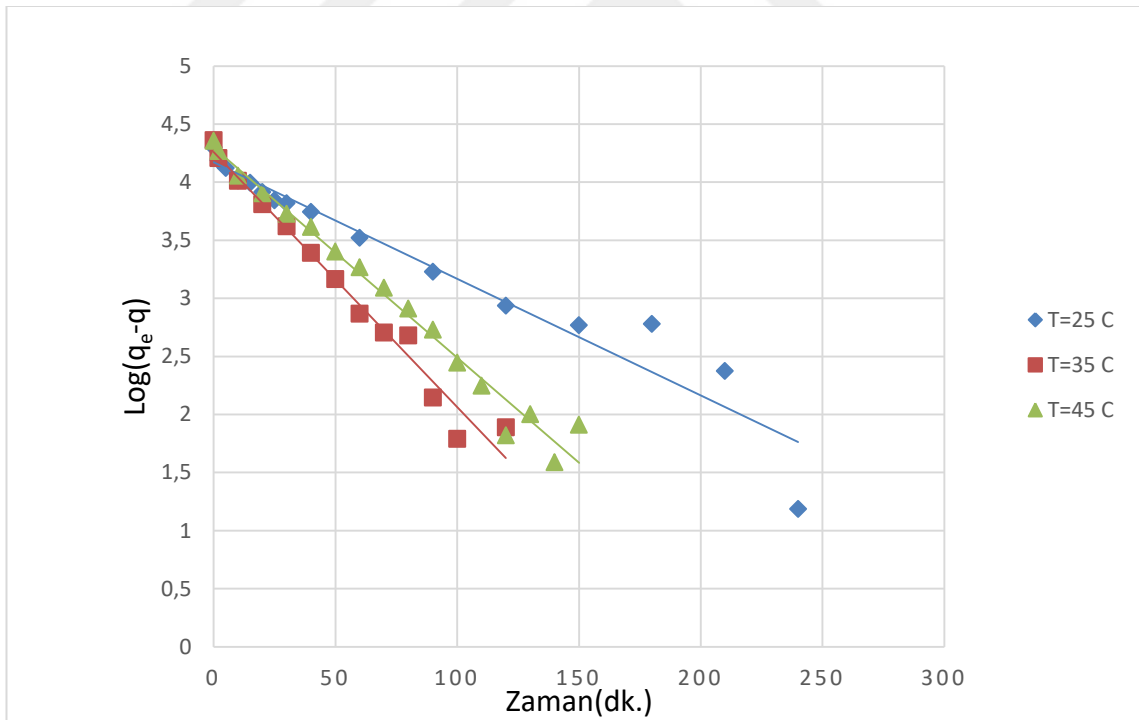
Şekil 30. İC-2 25 ° farklı konsantrasyonlarda MM adsorpsiyonunda yalancı birinci merteye grafiği



Şekil 31. İC-2 100ppm'de Farklı sıcaklıklarda MM adsorpsiyonunda yalancı birinci merteye grafiği

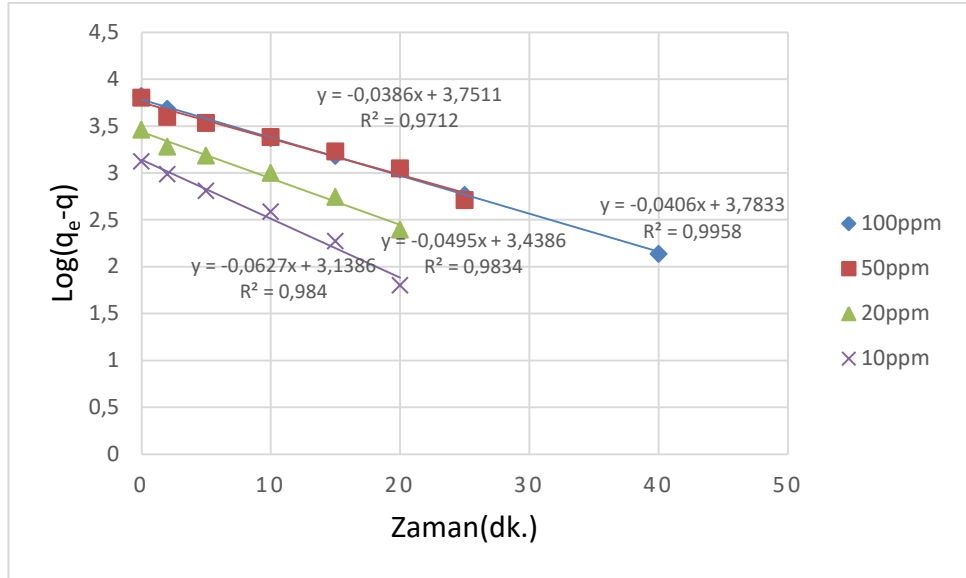


Şekil 32. İC-3 25 °C Farklı Konsantrasyonlarda MM adsorpsiyonunda yalancı birinci mertebe grafiği

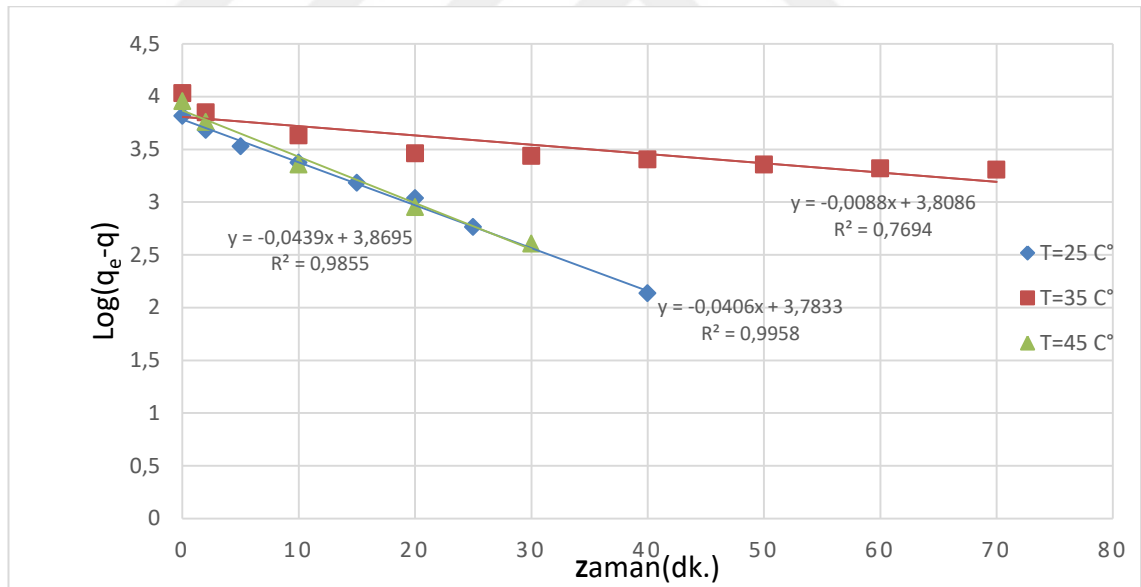


Şekil 33. İC-3100 ppm'de Farklı sıcaklıklarda MM adsorpsiyonunda yalancı birinci mertebe grafiği





Şekil 34.İC-4 25 C°Farklı konsantrasyonlarda MM adsorpsiyonunda yalancı birinci mertebe grafiği



Şekil 35.İC-4 100 ppm'de Farklı sıcaklıklar MM adsorpsiyonunda yalancı birinci mertebe grafiği

**Çizelge 12.**İC-2 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız etkisi grafiklerine ait korelasyon katsayıları

İC-2	R <sup>2</sup>		
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C
<b>C<sub>0</sub> (ppm)</b>			
<b>100</b>	0,9250	0,9646	0,9885
<b>50</b>	0,9952		
<b>20</b>	0,9823		
<b>10</b>	0,986		

**Çizelge 13.** İC-2 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız sabitleri

İC-2	K <sub>1</sub> (Dakika <sup>-1</sup> )		
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C
<b>C<sub>0</sub> (ppm)</b>			
<b>100</b>	0,040533	0,035927	0,114459
<b>50</b>	0,141174		
<b>20</b>	0,531993		
<b>10</b>	0,308141		

**Çizelge 14.**İC-3 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız etkisi grafiklerine ait korelasyon katsayıları

İC-3	R <sup>2</sup>		
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C
<b>C<sub>0</sub> (ppm)</b>			
<b>100</b>	0,9743	0,9743	0,9795
<b>50</b>	0,8122		
<b>20</b>	0,9807		
<b>10</b>	0,959		

**Çizelge 15.** İC-3 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız sabitleri

İC-3	K <sub>1</sub> (dakika <sup>-1</sup> )		
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C
<b>C<sub>0</sub> (ppm)</b>			
<b>100</b>	0,018654	0,018654	0,041684
<b>50</b>	0,079914		
<b>20</b>	0,062872		
<b>10</b>	0,154071		

**Çizelge 16.**İC-4 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız etkisi grafiklerine ait korelasyon katsayıları

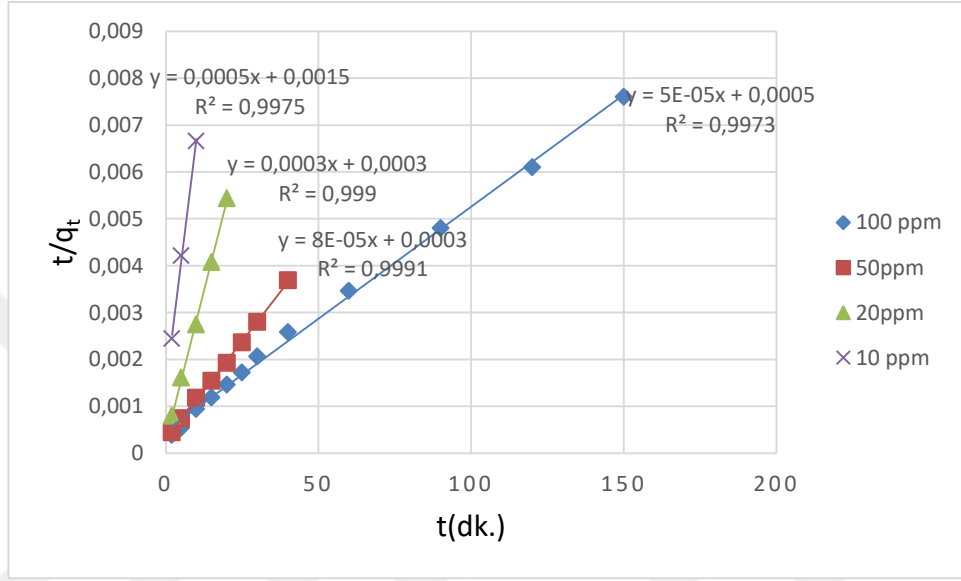
İC-4	$R^2$		
	$T = 25^\circ\text{C}$	$T = 35^\circ\text{C}$	$T = 45^\circ\text{C}$
$C_0$ (ppm)			
100	0,9958	0,7694	0,9855
50	0,9712		
20	0,9834		
10	0,984		

**Çizelge 17.** İC-4 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız sabitleri

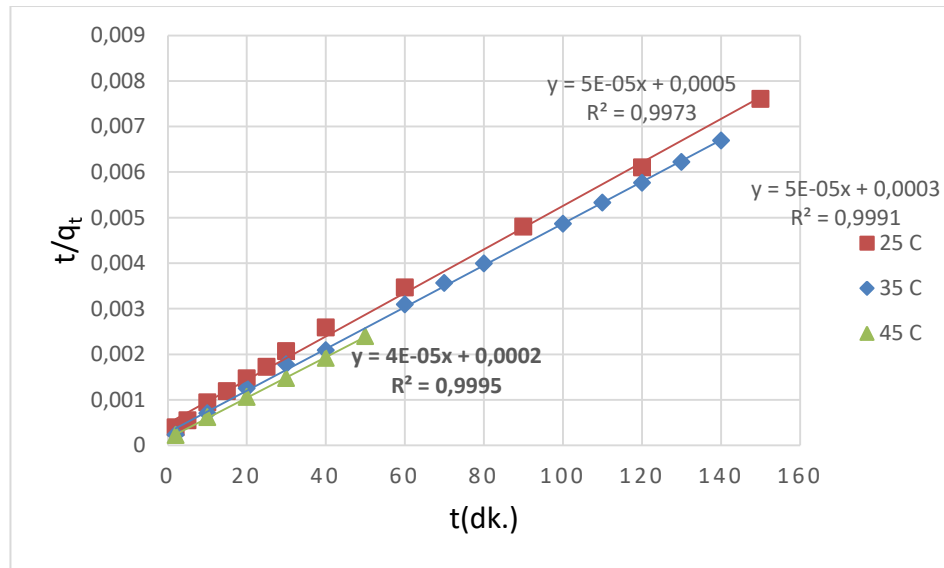
İC-4	$K_1(\text{dakika}^{-1})$		
	$T = 25^\circ\text{C}$	$T = 35^\circ\text{C}$	$T = 45^\circ\text{C}$
$C_0$ (ppm)			
100	0,093502	0,020266	0,101102
50	0,088896		
20	0,113999		
10	0,144398		

#### 4.2.5.2. Yalancı-İkinci Mertebe Kinetik Çalışmalar

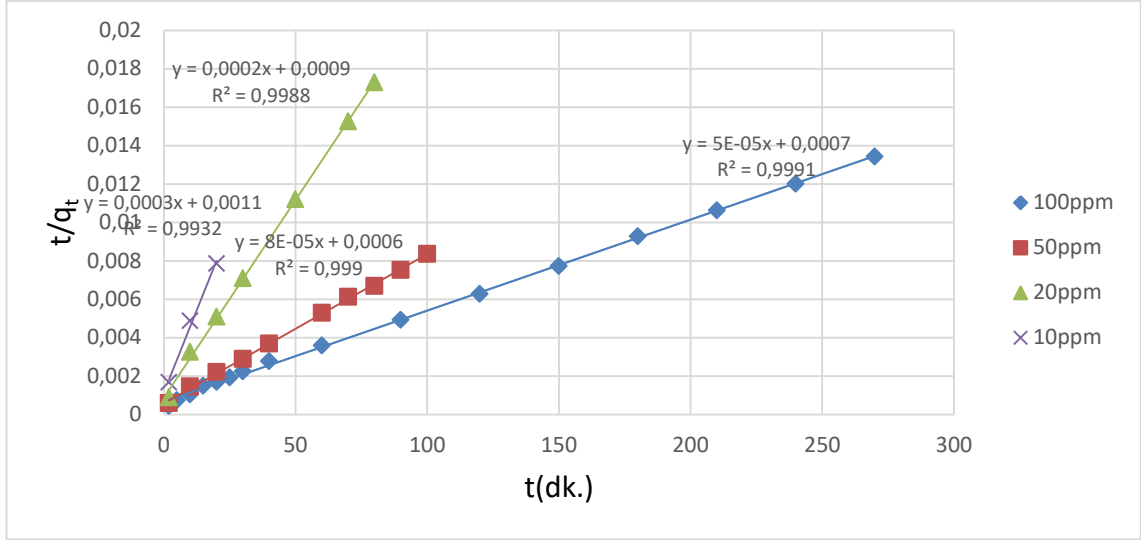
100 mg/L konsantrasyonundaki MM çözeltisinin İC-2, İC-3 ve İC-4 tarafından adsorpsiyonu yalancı-ikinci mertebe kinetiği ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar için Denklem 2.3.15'e göre çizilen yalancı-ikinci mertebe grafikleri Şekil 36, 37, 38, 39, 40, 41'de verilmektedir.



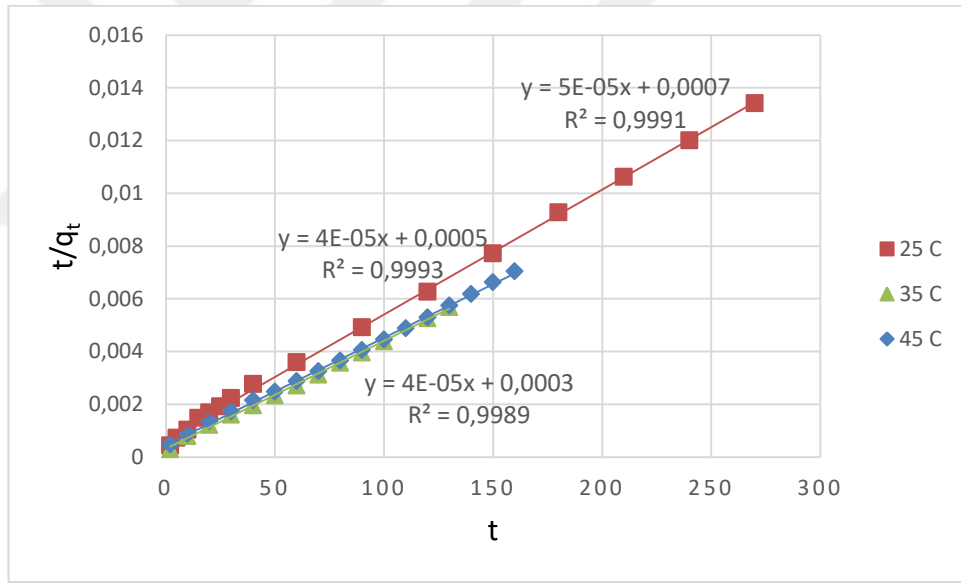
Şekil 36. İC-2 25 C° Farklı konsantrasyonlarda MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği



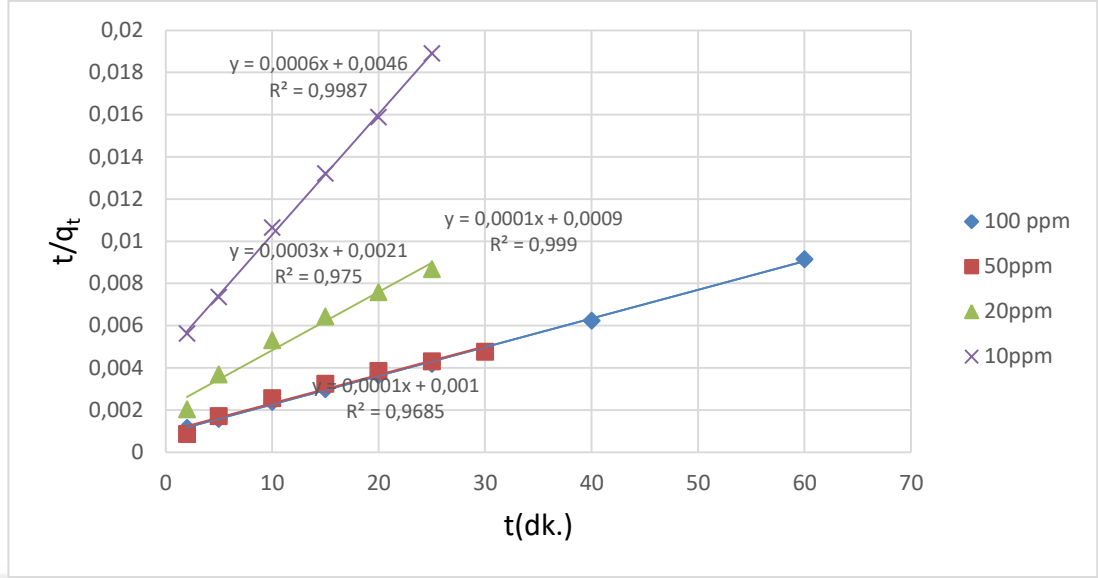
Şekil 37. İC-2 100 ppm de Farklı sıcaklıklarda MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği



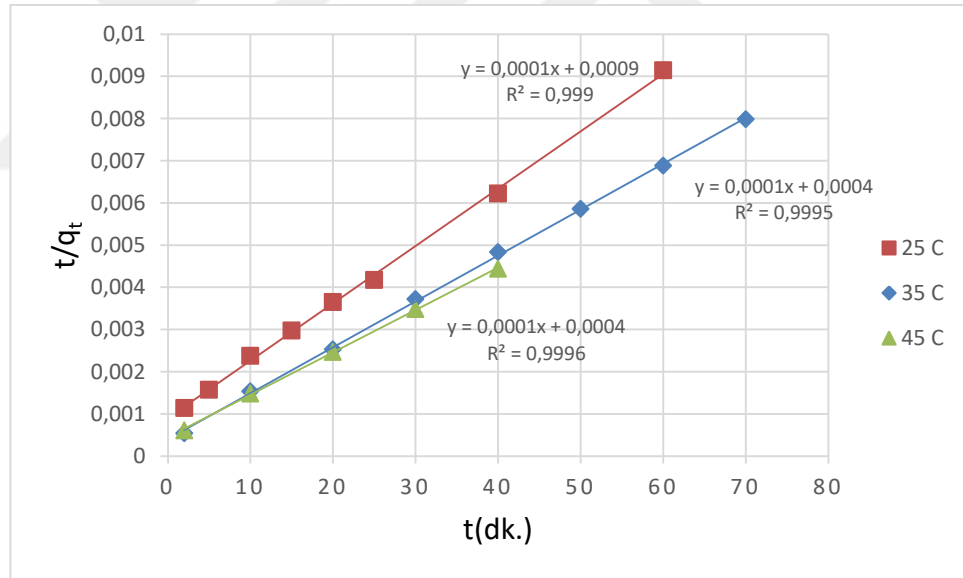
Şekil 38.İC-3 25 C'de farklı konsantrasyonlarda MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği



Şekil 39.İC-3100 ppm için Farklı sıcaklıklarda MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği



Şekil 40. İC-4 25° de Farklı konsantrasyonlarda MM adsorpsiyonunda yalancı-ikincimertebe grafiği



Şekil 41. İC-4 100 ppm Farklı sıcaklıklarda MM adsorpsiyonunda yalancı-ikinci merteye grafiği

**Çizelge 18.** İC-2 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiklerine ait korelasyon katsayıları

İC-2	$R^2$		
	$T = 25^\circ\text{C}$	$T = 35^\circ\text{C}$	$T = 45^\circ\text{C}$
$C_0$ (ppm)			
100	0,9973	0,9991	0,9995
50	0,9991		
20	0,999		
10	0,9975		

**Çizelge 19.** İC-2 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiklerine ait hız sabitleri

İC-2	$k_2$ ( $\text{g. mg}^{-1} \cdot \text{dakika}^{-1}$ )		
	$T = 25^\circ\text{C}$	$T = 35^\circ\text{C}$	$T = 45^\circ\text{C}$
$C_0$ (ppm)			
100	0,0005	0,0003	0,0002
50	0,0003		
20	0,0003		
10	0,0015		



**Çizelge 20.** İC-3 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiklerine ait korelasyon katsayıları

İC-3	R <sup>2</sup>		
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C
C <sub>0</sub> (ppm)			
100	0,9991	0,9989	0,9993
50	0,999		
20	0,9988		
10	0,9932		

**Çizelge 21.** İC-3 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiklerine hız sabitleri

İC-3	k <sub>2</sub> (g. mg <sup>-1</sup> . dakika <sup>-1</sup> )		
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C
C <sub>0</sub> (ppm)			
100	0,0007	0,0003	0,0005
50	0,0006		
20	0,0009		
10	0,0011		

**Çizelge 22.** İC-4 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiklerine ait korelasyon katsayıları

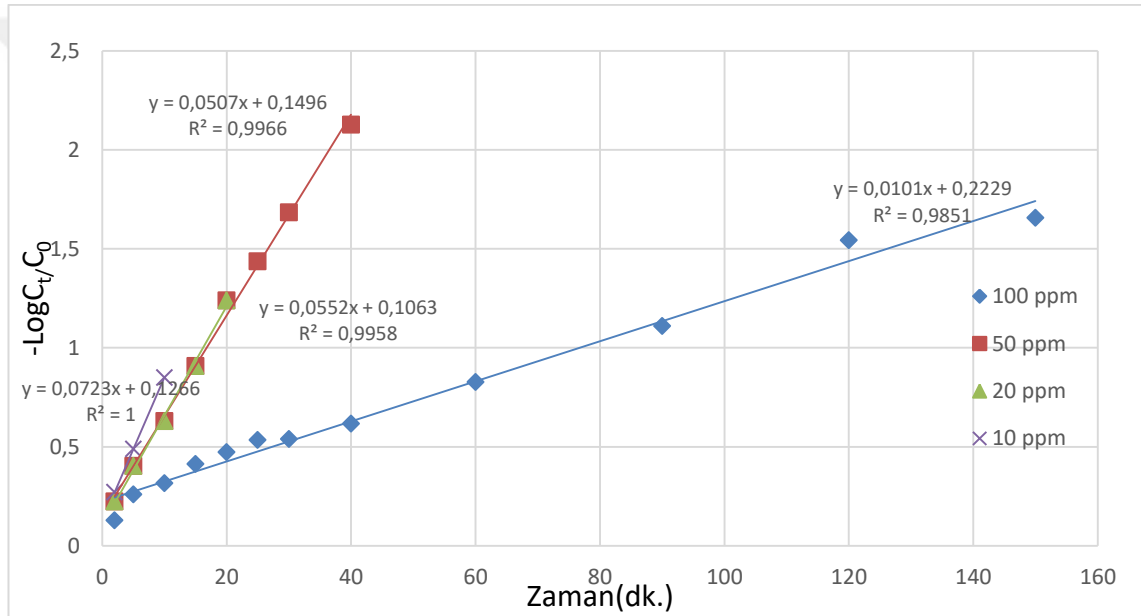
İC-4	R <sup>2</sup>		
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C
<b>C<sub>0</sub> (ppm)</b>			
<b>100</b>	0,999	0,9995	0,9996
<b>50</b>	0,9685		
<b>20</b>	0,975		
<b>10</b>	0,9987		

**Çizelge 23.** İC-4 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiklerine ait hız sabitleri

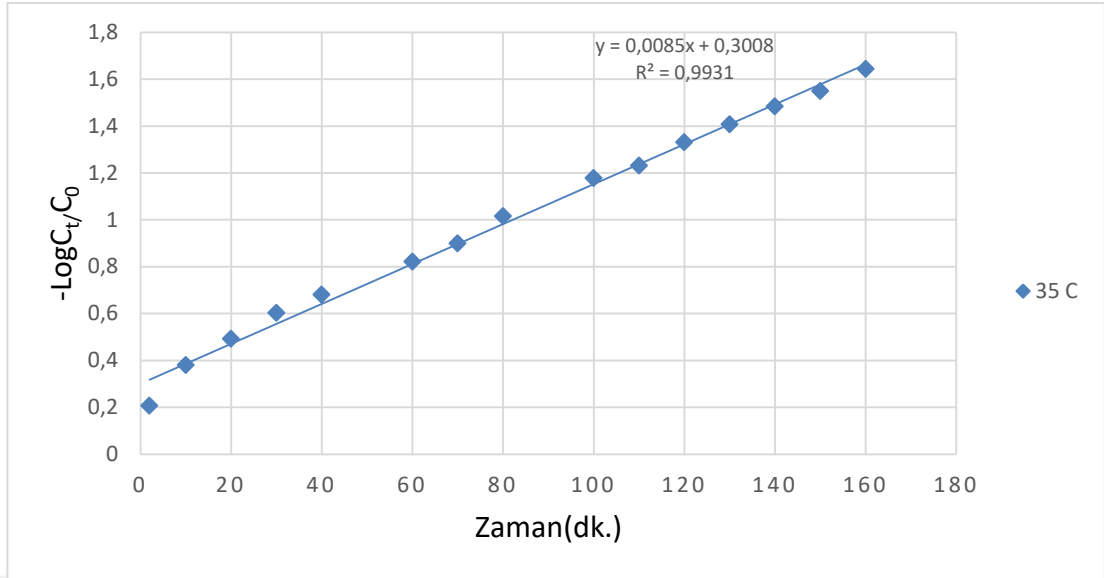
İC-4	k <sub>2</sub> (g. mg <sup>-1</sup> . dakika <sup>-1</sup> )		
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C
<b>C<sub>0</sub> (ppm)</b>			
<b>100</b>	0,0009	0,0004	0,0004
<b>50</b>	0,001		
<b>20</b>	0,0021		
<b>10</b>	0,0046		

#### 4.2.5.3. Sınır tabakası difüzyonu etkisi

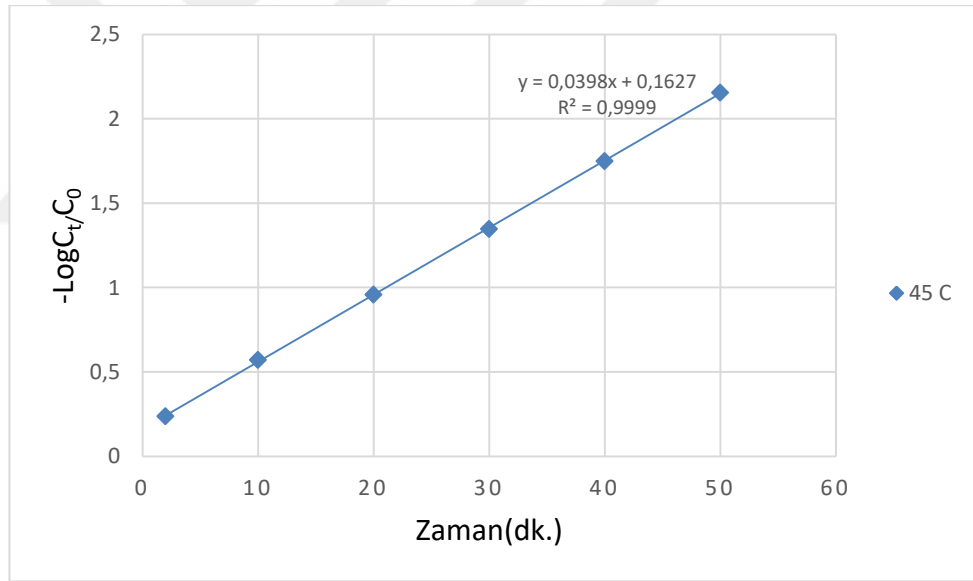
Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonu basamağının etkisini incelemek amacıyla  $-\log (C_t/C_0)$  değerlerinin zamana karşı grafiği çizilmiş ve elde edilen eğrilerin doğrusallığı incelenmiştir. (Şekil 42, Şekil 43, Şekil 44, Şekil 45, Şekil 46, Şekil 47, Şekil 48, Şekil 49, Şekil 50). Buna göre, eğrilerin ihmal edilebilir sapmalar dışında doğrusallığa oldukça yakın oldukları görülmektedir (Çizelge 24, Çizelge 26, Çizelge 28). Bu sonuçlar adsorpsiyon işleminin ilk dakikalarında sınır tabakası difüzyonunun etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Sınır tabakası difüzyonu hızına ait katsayılar; Çizelge 25, Çizelge 27, Çizelge 29'de verilmiştir.



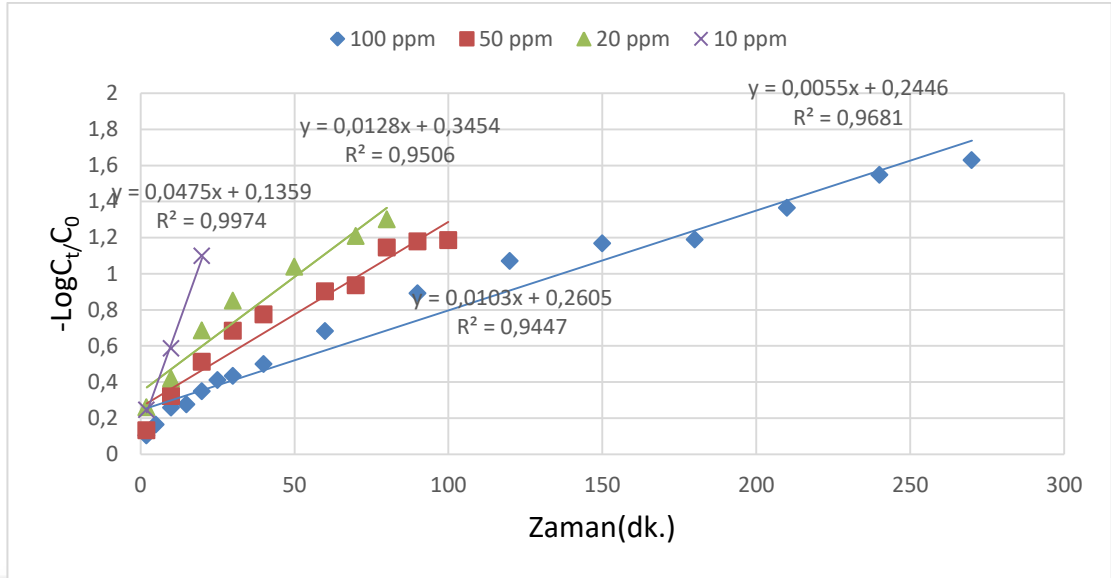
Şekil 42. 25 °C'de İC-2KOH için farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi



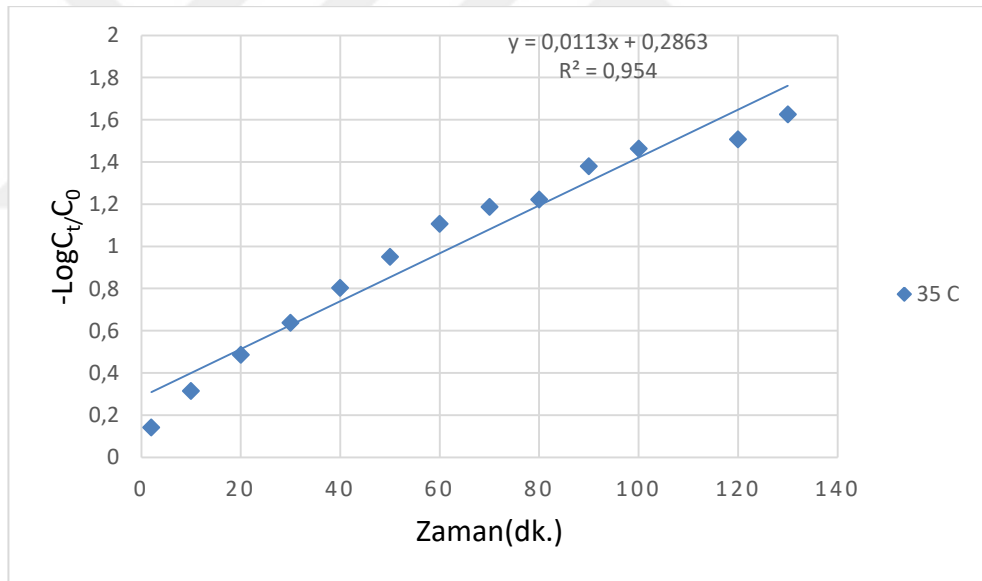
Şekil 43. İC-2 100ppm 35 °C’de sınır tabakası difüzyonu eğrisi



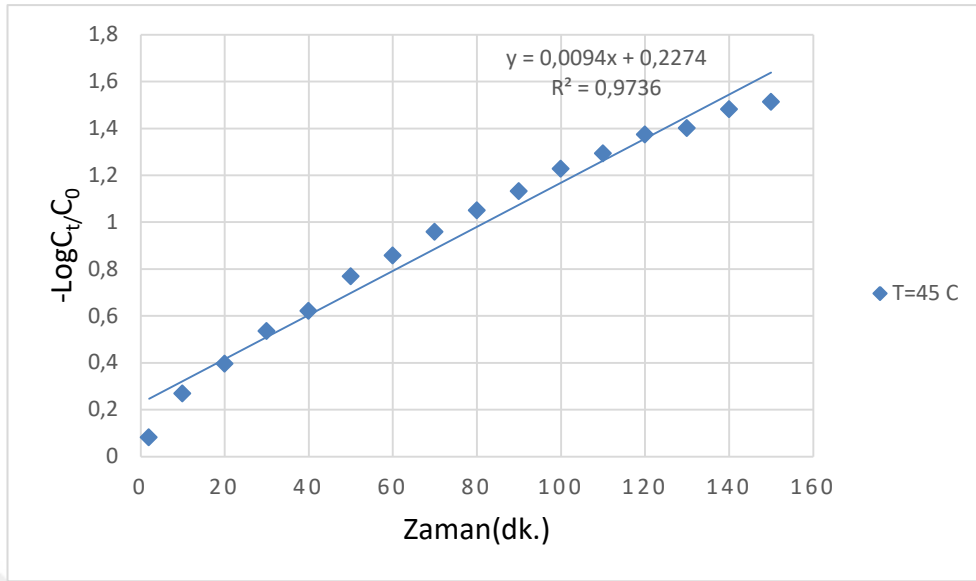
Şekil 44. İC-2 100ppm 45 °C’de sınır tabakası difüzyonu eğrisi



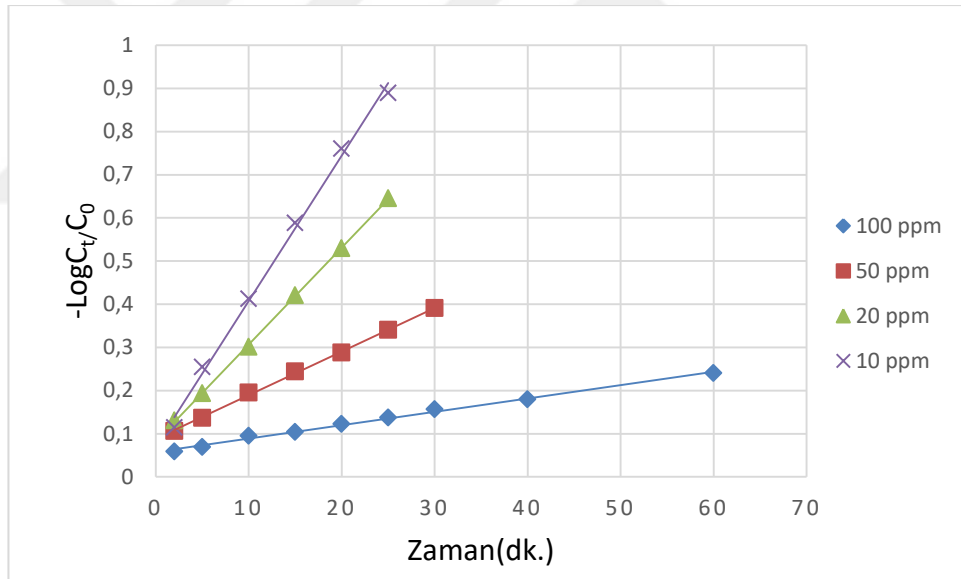
Şekil 45. İC-3 25 °C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi



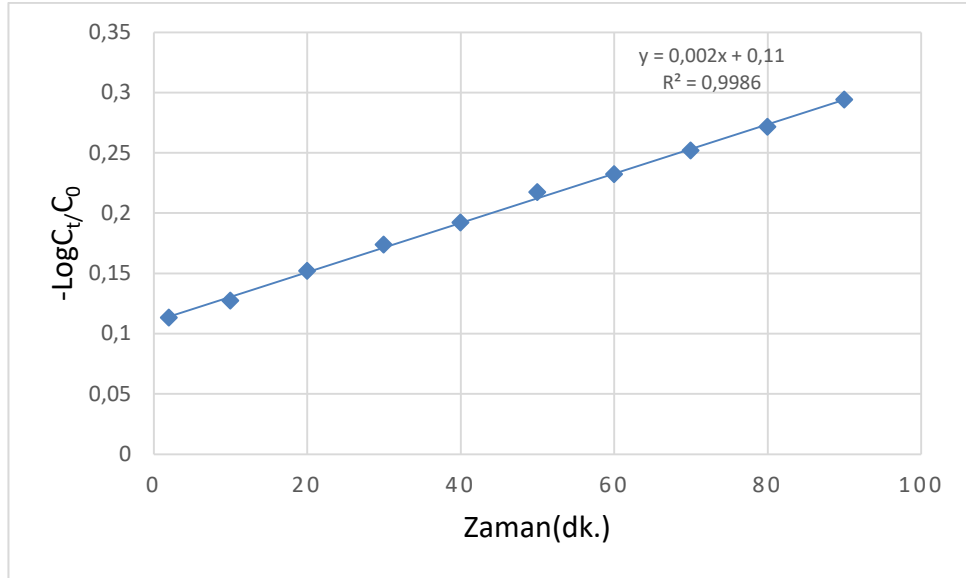
Şekil 46. İC-3 100 ppm 35 °C'de sınır tabakası difüzyonu eğrisi



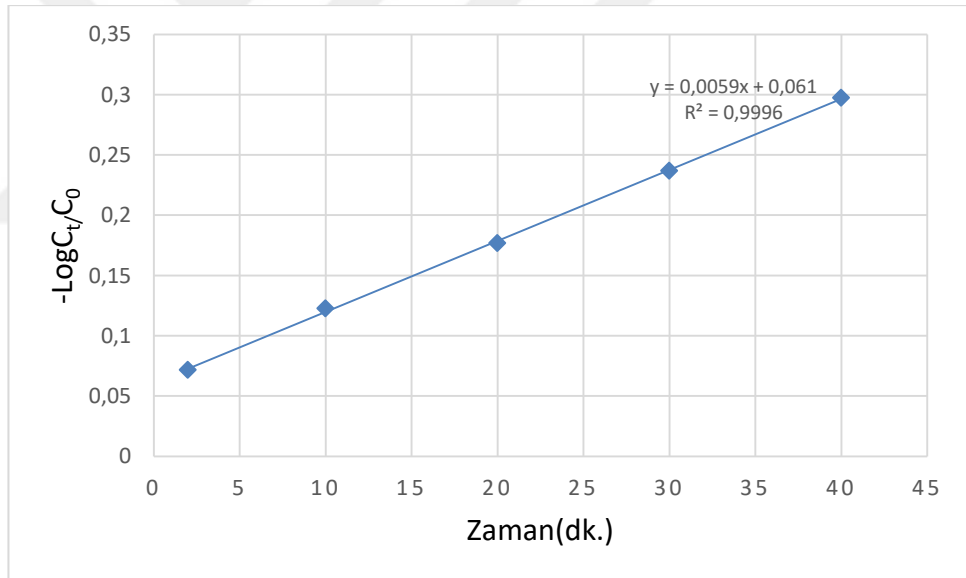
**Şekil 47.**İC-3 100ppm 45 °C’de sınır tabakası difüzyonu eğrisi



**Şekil 48.**İC-4 25 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi



Şekil 49.İC-4 100 ppm 35 °C’de sınır tabakası difüzyonu eğrisi



Şekil 50.İC-4 100ppm 45 °C’de sınır tabakası difüzyonu eğrisi

**Çizelge 24.**İC-2 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyon eğrilerine ait korelasyon katsayıları

İC-2	R <sup>2</sup>		
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C
<b>C<sub>0</sub> (ppm)</b>			
<b>100</b>	0,9851	0,9931	0,9999
<b>50</b>	0,9966		
<b>20</b>	0,9958		
<b>10</b>	1		

**Çizelge 25.**İC-2 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu hız sabitleri

İC-2	k (dakika)		
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C
<b>C<sub>0</sub> (ppm)</b>			
<b>100</b>	0,0101	0,0085	0,0398
<b>50</b>	0,0507		
<b>.20</b>	0,0552		
<b>10</b>	0,0723		



**Çizelge 26.**İC-3 için Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyon eğrilerine ait korelasyon katsayıları

İC-3	R		
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C
<b>C<sub>0</sub> (ppm)</b>			
<b>100</b>	0,9681	0,9931	0,9999
<b>50</b>	0,9447		
<b>20</b>	0,9506		
<b>10</b>	0,9974		

**Çizelge 27.**İC-3 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu hız sabitleri

İC-3	k		
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C
<b>C<sub>0</sub> (ppm)</b>			
<b>100</b>	0,0055	0,0113	0,0094
<b>50</b>	0,0103		
<b>20</b>	0,0128		
<b>10</b>	0,0475		

**Çizelge 28.**İC-4 için Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyon eğrilerine ait korelasyon katsayıları

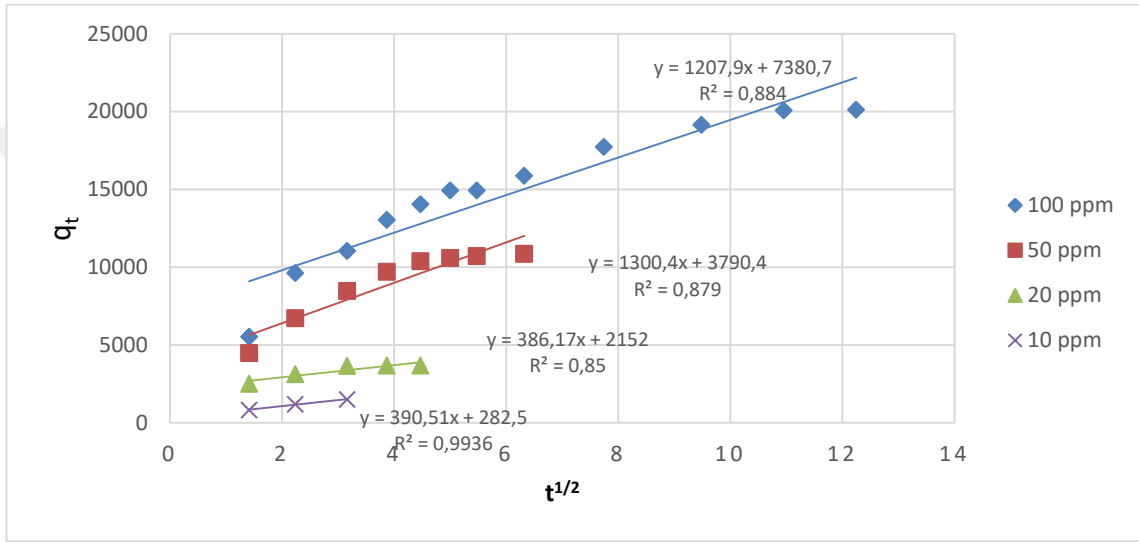
İC-4	R <sup>2</sup>		
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C
<b>C<sub>0</sub> (ppm)</b>			
<b>100</b>	0,9946	0,9986	0,9996
<b>50</b>	0,999		
<b>20</b>	0,9997		
<b>10</b>	0,996		

**Çizelge 29.**İC-4 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu hız sabitleri

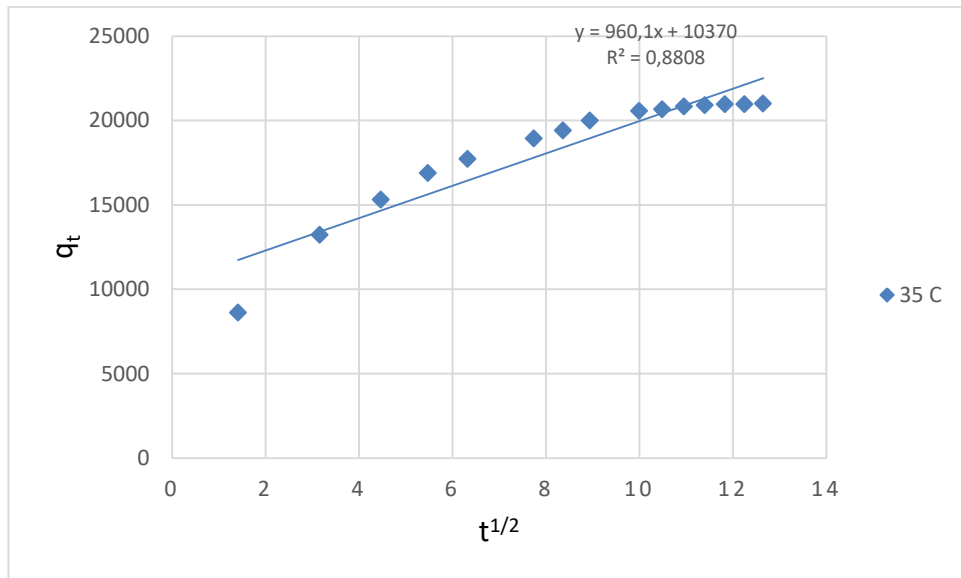
İC-4	k (dakika <sup>-1</sup> )		
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C
<b>C<sub>0</sub> (ppm)</b>			
<b>100</b>	0,0031	0,002	0,0059
<b>50</b>	0,0101		
<b>20</b>	0,0224		
<b>10</b>	0,0336		

#### 4.2.5.4. Parçacık İçi Difüzyonu Etkisi

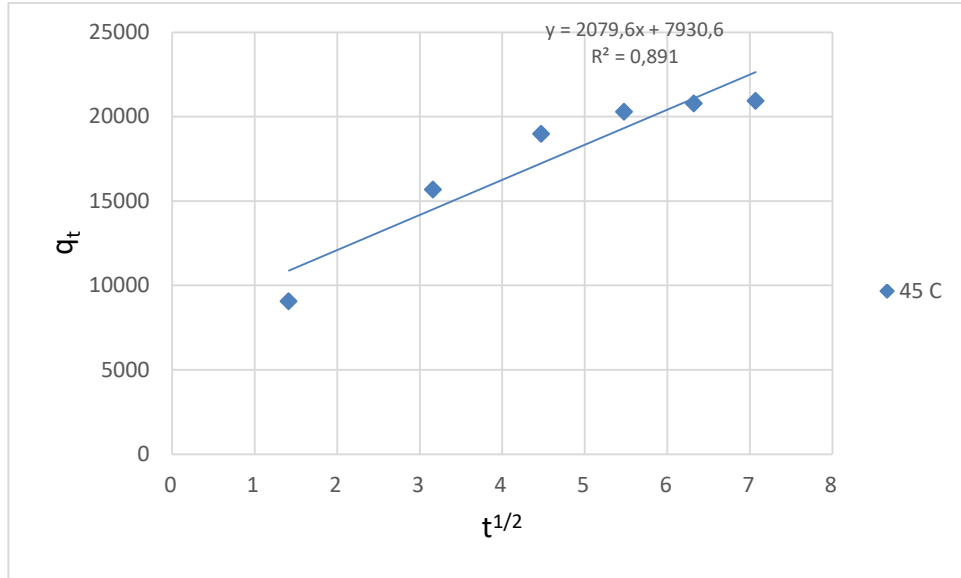
Parçacık içi difüzyonun etkisinin bulunması amacıyla herhangi bir andaki birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı değerlerinin ( $q_t$ ) zamanın kareköküne karşı farklı ortam sıcaklıklardaki değişimi grafiğe geçirilmiştir. (Şekil 51, Şekil 52, Şekil 53, Şekil 54, Şekil 55, Şekil 56, Şekil 57 ve Şekil 58). Elde edilen grafiklerin eğiminden parçacık içi difüzyon hız katsayıları hesaplanmıştır. Bu yolla hesaplanan hız katsayıları Çizelge 4.25, Çizelge 4.26 ve Çizelge 4.27’de verilmiştir.



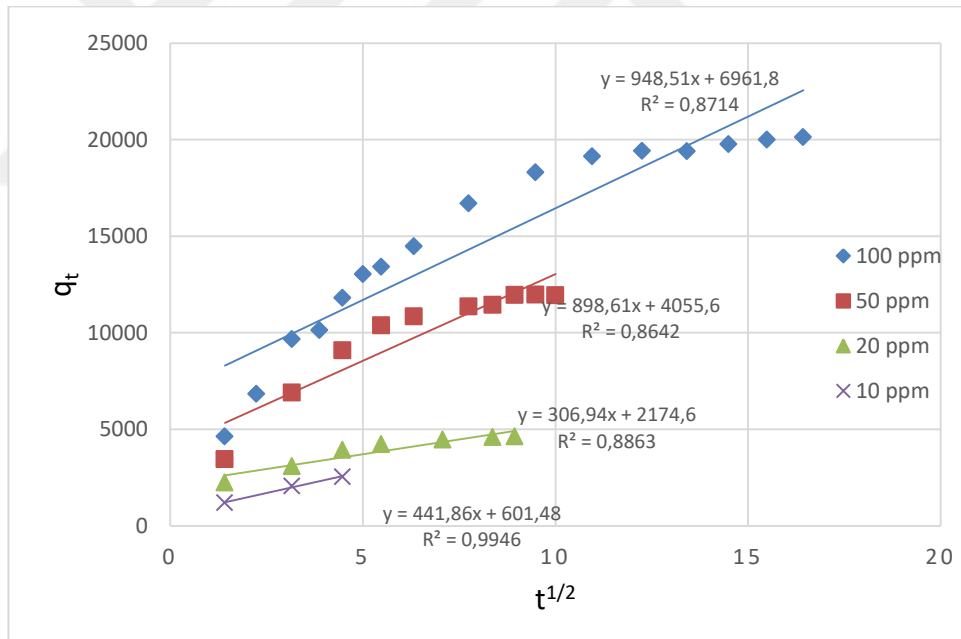
Şekil 51. İC-2 25 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi



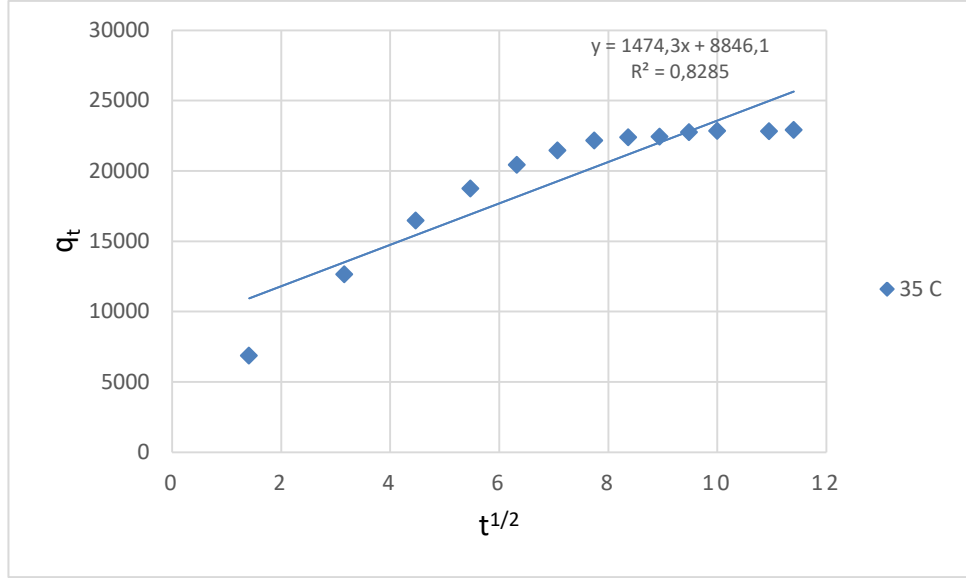
Şekil 52. İC-2 100ppm 35 °C’de parçacık içi difüzyon eğrisi



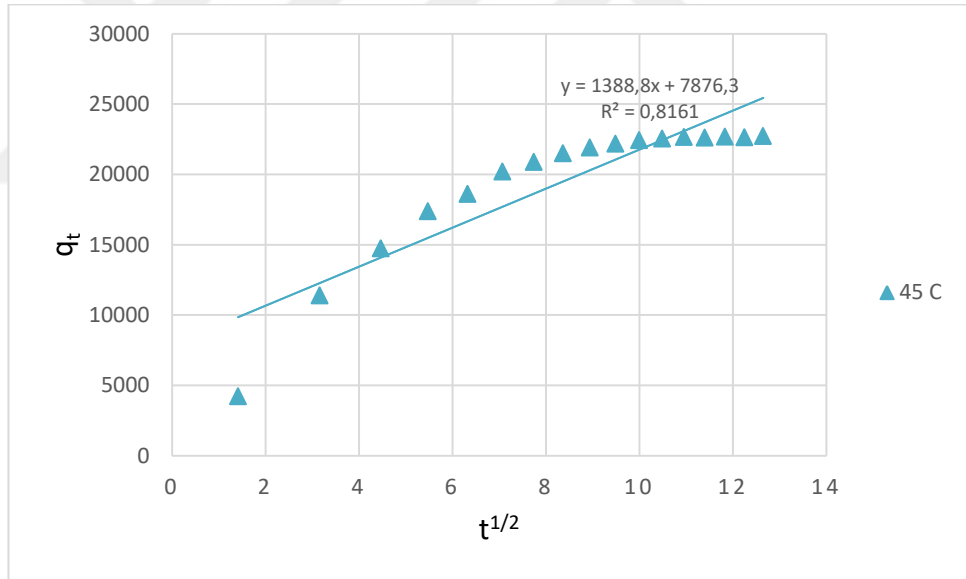
Şekil 53.İC-2 100ppm 45 °C’de parçacık içi difüzyon eğrisi



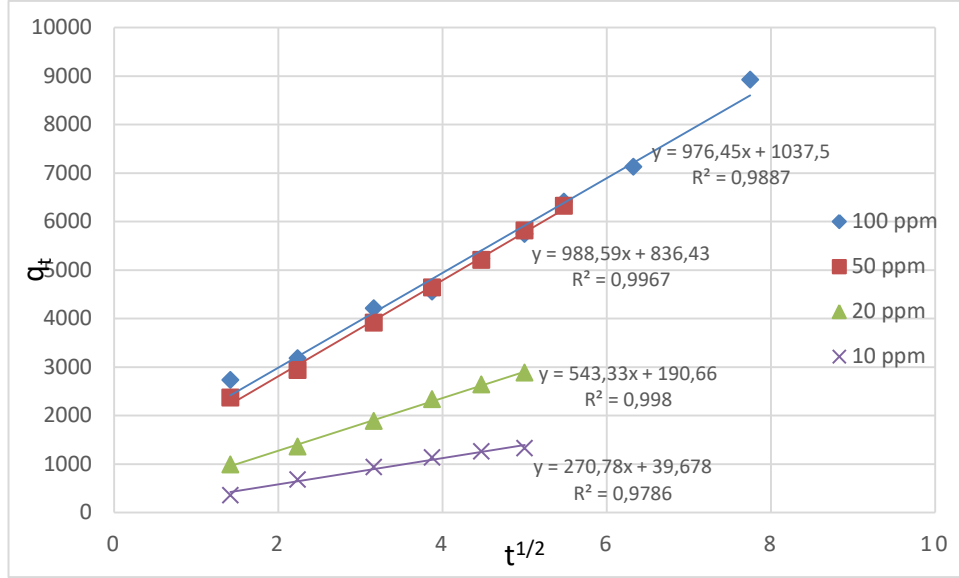
Şekil 54.İC-3 25 C°’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi



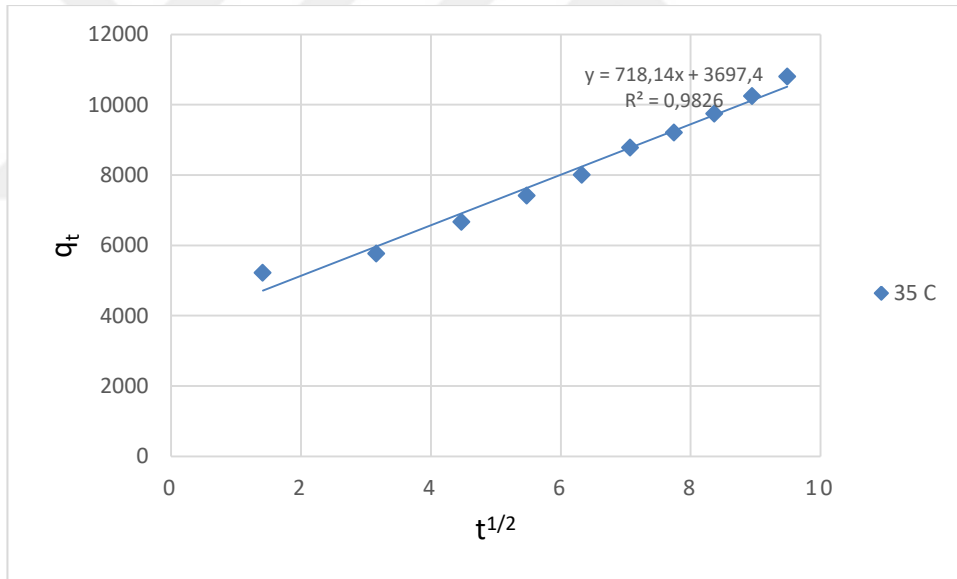
Şekil 55.İC-3 100ppm 35 °C’de parçacıkçidifüzyon eğrisi



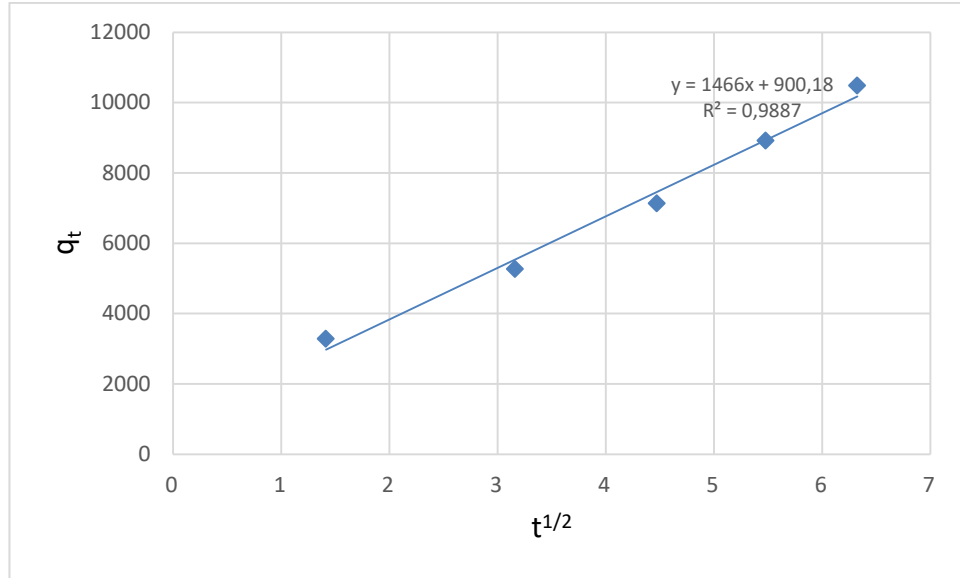
Şekil 56.İC-3 100ppm 45 °C’de parçacıkçidifüzyon eğrisi



Şekil 57.İC-4 25 C° de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi



Şekil 58.İC-4 100ppm 35 °C'de parçacık içi difüzyon eğrisi



**Şekil 59.**İC-4 100ppm 45°C'de parçacık içi difüzyon eğrisi

İC-2, İC-3 ve İC-4 İçin Farklı başlangıç metilen mavisi konsantrasyonları ve sıcaklıklarda parçacık içi difüzyon grafiklerinde zamanın kareköküne karşı  $q_t$  eğrilerinin orijinden geçmemesi parçacık içi difüzyonun, tek başına hızı kontrol eden basamak olmadığını, sınır tabakası ve parçacık içi difüzyon basamaklarının her ikisinin de etkin olduğunu göstermektedir(Basibuyuk & Forster, 2003).

**Çizelge 30.**İC-2 için Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon hız sabitleri

İC-2	$K_p$ ( $\text{mg}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{dakika}^{-1/2}$ )		
	$T = 25^\circ\text{C}$	$T = 35^\circ\text{C}$	$T = 45^\circ\text{C}$
<b><math>C_0</math> (ppm)</b>			
<b>100</b>	1207,9	960,1	2079,6
<b>50</b>	1300,4		
<b>20</b>	385,8		
<b>10</b>	390,51		

**Çizelge 31.**İC-3 için Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon hız sabitleri

İC-3	Kp (mg <sup>-1</sup> . g. dakika <sup>1/2</sup> )		
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C
<b>C<sub>0</sub> (ppm)</b>			
<b>100</b>	948,51	1474,3	1388,8
<b>50</b>	898,61		
<b>20</b>	306,94		
<b>10</b>	441,86		

**Çizelge 32.**İC-4 için Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon hız sabitleri

İC-4	Kp (mg <sup>-1</sup> . g. dakika <sup>-1/2</sup> )		
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C
<b>C<sub>0</sub> (ppm)</b>			
<b>100</b>	976,45	718,14	1466
<b>50</b>	988,59		
<b>20</b>	543,33		
<b>10</b>	270,78		



#### 4.2.6. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi

Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi amacıyla  $\Delta G^\circ$  değerleri hesaplanmıştır. Aşağıdaki eşitlik yardımı ile  $K_c$  değerleri bulunmuştur.

$$K_c = C_a / C_e \quad (4.2.6.1)$$

$K_c$ : Görünür denge sabiti

$C_a$ : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/l)

$C_e$ : Dengedeki çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

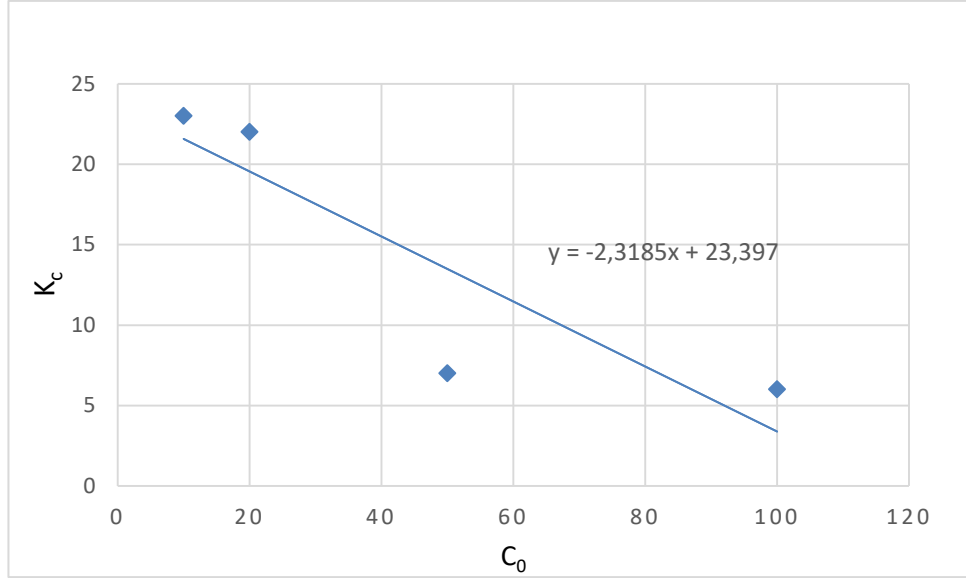
Eşitlik (4.2.6.1) yardımı ile bulunan  $K_c$ 'nin başlangıç boyar madde konsantrasyonlarına( $C_o$ ) karşı grafiğe dökülmesi ile(Şekil 4,51, Şekil 4.52, Şekil4,53) oluşan doğrunun kesim noktasından bulunan  $K_c^\circ$  (standart termodinamik denge sabiti), (4.2.6.2) eşitliğine yerleştirilerek Adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi değişimi bulunur.

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_c^\circ \quad (4.2.6.2)$$

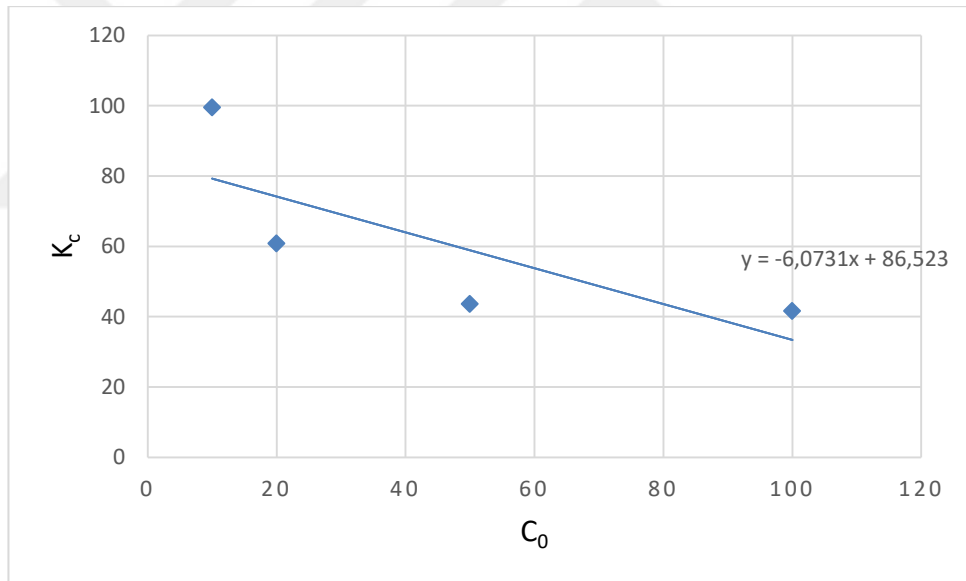
$$\ln K_c^\circ = (\Delta S^\circ / R) - [(\Delta H^\circ / R) \cdot (1/T)] \quad (4.2.6.3)$$

$R$ : İdeal gaz sabiti (J.mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

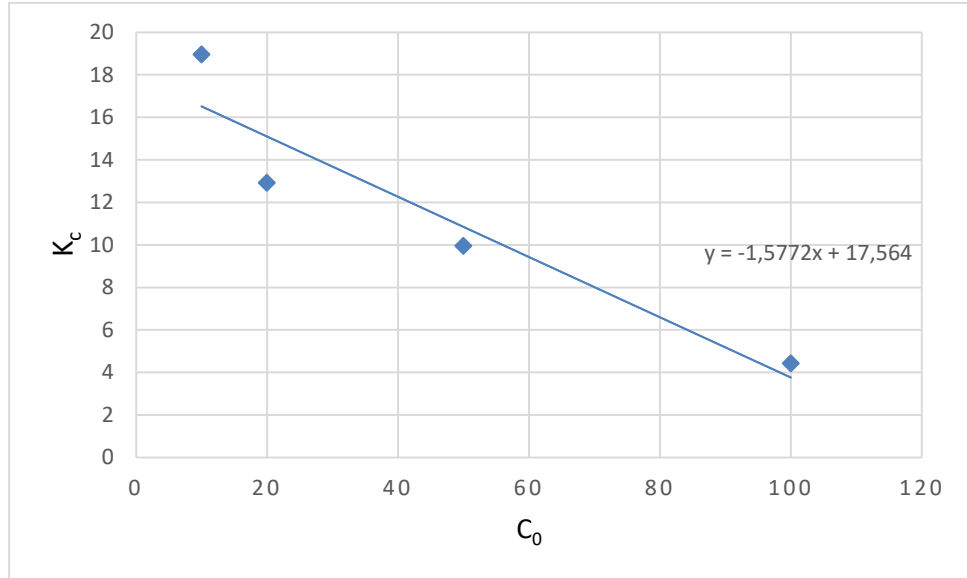
Eşitlik.(4.2.6.3) kullanılarak,  $\ln K_c^\circ$  değerinin  $1/T$  değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşandoğrunun eğimi ve kesim noktası ile  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  hesaplanmaktadır.  $\Delta H^\circ$ 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik,  $\Delta G^\circ$ 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği Gibbs serbest enerjisi değişiminin negatif olması ile anlaşılabilir.  $\Delta S^\circ$ 'nin pozitif değerleri ise katı / çözültü ara yüzeyindeki rastlantısallığın artmasını göstermektedir (Aksu, 2002)



Şekil 60.İC-2 25°C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği



Şekil 61.İC-3 25°C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği



Şekil 62.İC-4 25°C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği

Çizelge 33.Metilen mavisi adsorpsiyonunda Gibbs serbest enerjisi değişimi değerleri

T = 25°C	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
İC-2	-7,81081
İC-3	-11,051
İC-4	-7,10035

Hesaplamalar sonucunda, İC-2, İC-3, İC-4 için Gibbs serbest enerjisinin negatif çıkması Adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini işaret etmektedir.

#### 4.2.7. Elementel Analiz Sonuçları

Elde edilen aktif karbonların ve ham örneklerin elementel Analiz sonuçları Çizelge 34’te verilmektedir.

Elde edilen aktif karbonların C miktarları incelendiğinde bütün aktif karbonlarda ham örneklerine kıyasla bir artış gözlenmektedir. Öğütülmüş iğde çekirdeğinin (İC-0) C miktarı %46,8955, herhangi bir impregrant kullanılmadan karbonize edilen (İC-1) C

miktarı % 59, KOH ile impregnasyonu sonucu elde edilen (İC-2) C miktarı %98,2854, ZnCl<sub>2</sub> ile impregnasyonu sonucu elde edilen (İC-3) C miktarı %65,2426, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ile impregnasyonu sonucu elde edilen (İC-4) C miktarı %60,7058 olarak bulunmuştur.

**Çizelge 34**Ham maddenin ve Aktif karbonların Elementel Analiz Sonuçları

Örnek adı	% C	% H	% N	% S	% O
İC-0	46,8955	5,6819	1,8431	0	45,5795
İC-1	59,1144	0,5471	1,2248	0	39,1137
İC-2	98,2854	0,8632	1,4514	0	0
İC-3	65,2426	1,1883	4,5234	0	29,0457
İC-4	60,7058	0,5675	1,4364	0	37,2903

## 5. BÖLÜM

### SONUC VE ÖNERİLER

Bu çalışmada bir İğde (*Elaeagnus*) çeşidi olan sultan iğdesi çekirdekleri ile fiziksel aktivasyon ve KOH,  $ZnCl_2$ ,  $H_3BO_3$  impregnatları kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon eldesi ardından İC-2, İC-3, İC-4, aktif karbonları ile Metilen Mavisi adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır. Yüzey özellikleri belirlemek amacı ile BET yüzey alanı tayinleri Tristar 3000 Micromeritics cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Başlangıç adsorbat (metilen mavisi) konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkisini incelemek üzere 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm ve 100 ppm başlangıç konsantrasyonlarında denemeler yapılmıştır. Başlangıç adsorbat konsantrasyonu arttıkça İC-2, İC-3, İC-4, aktif karbonları ile yüzde adsorpsiyon değerlerinin azaldığı, buna karşın birim adsorbat başına giderilen adsorbat miktarlarının ise arttığı saptanmıştır. Artan adsorbat konsantrasyonlarında düşük adsorpsiyon yüzdesi elde edilmesi, adsorbat yüzeyindeki uygun alanların doygunluğa ulaşması ile açıklanabilir. Ancak, başlangıç adsorbat konsantrasyonu katı ve sıvı fazlar arasındaki tüm moleküllerin kütle aktarımına karşı gösterdiği direnci kırması bakımından önemli bir yürütücü kuvvet görevi görmektedir. Bu nedenle, adsorbat konsantrasyonunun artması birim adsorbat başına daha çok metilen mavisi miktarının giderilmesini sağlamıştır (Çiçek ve ark, 2007).

İC-2, İC-3, İC-4, aktif karbonları ile Metilen mavisinin farklı başlangıç konsantrasyonlarında yapılan çalışmada sırasıyla 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda denemeler gerçekleştirilmiştir. Çalışmada sıcaklığın metilen mavisi adsorpsiyonu üzerinde olumlu etkiye sahip olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda görülen yüksek adsorpsiyon verimi, adsorbat moleküllerinin aktiviteilerinin artmasıyla gelişen adsorbat ile adsorbat arasındaki etkileşimler sonucunda yeni adsorpsiyon bölgelerinin oluşması ve sıcaklık arttıkça adsorbat moleküllerinin difüzyon hızlarının artması ile açıklanabilir (Nasuha ve ark, 2010).

pH'ın adsorpsiyon verimi üzerine etkisini incelemek için 100 ppm başlangıç konsantrasyonunda 25°C sıcaklıkta sırasıyla 2-5-7-8-10 pH değerlerinde çalışmalar

yapılmıştır. Denemeler sonucundaki değerlere göre İC-2 ve İC-4 için pH 10'da, İC-3 için pH 8'de en yüksek adsorpsiyon verimi alınmıştır. Çözeltinin pH'ı 5 ve daha düşük iken metilen mavisi adsorpsiyonun en az olduğu, pH değeri 7'e yaklaştıkça metilen mavisi adsorpsiyonunun arttığı ve pH 8-10 aralığında birbirine yakın sonuçlar alındığı görülmüştür. Metilen mavisinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda düşük pH değerlerinde (pH<5) daha az adsorpsiyon verimi alınmıştır. Bu durum, çözeltilerde bulunan H<sup>+</sup> iyonlarının katyonik bir boya olan metilen mavisi iyonları ile etkili rekabet etmesi sonucunda, metilen mavisinin aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplara tutunmasının zorlaşması ile açıklanabilir. Ayrıca, düşük pH değerlerinde aktif karbon yüzeyinin pozitif yüklenmesinden dolayı yüzeyle adsorbat iyonları arasında zayıf bir elektrostatik çekim oluşmuş ve bu durum azalan pH değerlerinde daha az adsorpsiyon verimi elde edilmesine neden olmuştur. (Hameed, 2009).

Sabit konsantrasyonda temas süresi arttıkça, adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Yapılan adsorpsiyon denemelerinde 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm ve 100 ppm başlangıç konsantrasyonlarına sahip numuneler için dengeye gelme süreleri bulunmuştur. 10 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip numunelerde İC-2 için 25 dakika sonunda, İC-3 için 10 dakika, İC-4 için 20 dakika sonunda dengeye ulaştıkları görülmüştür. 20 ppm'de İC-2 25 dakika, İC-3 20 dakika, İC-4 80 dakikada dengeye ulaşmıştır. 50 ppm'de İC-2 30 dakika, İC-3 40 dakika, İC-4 100 dakikada dengeye ulaşmıştır. 100 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip numunelerde İC-2 için 60 dakika sonunda, İC-3 için 150 dakika, İC-4 için 270 dakika sonunda dengeye ulaştıkları görülmüştür.

Denge verileri farklı sıcaklıklar ve farklı konsantrasyonlarda, ayrı ayrı Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine uygulanmıştır. Langmuir izoterminden hesaplanan 25°C sıcaklıktaki maksimum adsorpsiyon kapasitesi İC-2 için 333, İC-3 için 333, İC-4 için 111 mg/g olarak bulunmuştur (Çizelge 10)

Metilen mavisinin, İC-2, İC-3, İC-4 aktif karbonları üzerine Adsorpsiyonun kinetik incelemelerini yapmak için 2inci dakikadan başlayarak, 10. Dakika ardından 10''ardakika artan aralıklarla, denge sürelerine kadar olan dakikalarda 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Sistemin birinci dereceden,

yalancı ikinci dereceden ve ikinci dereceden hız kinetiği modelleri ile sınır tabakası ve parçacık içi difüzyon modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. En uyumlu model hesaplanan korelasyon katsayılarının incelenmesiyle saptanmıştır. İC-2 ile 25°C için ortalama  $R^2=0,9982$ , İC-3 ile  $R^2=0,9975$ , İC-4 ile  $R^2=0,9853$  olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre en uyumlu model, yalancı ikinci derece kinetik modeli olduğu belirlenmiştir. Bu durum adsorpsiyon sisteminde yalancı ikinci derece kinetik modelinin hız belirleyici basamak olduğunu göstermektedir. Yalancı ikinci derece kinetik modeline ait hız katsayıları incelendiğinde, sıcaklık arttıkça hız sabiti değerlerinin arttığı görülmektedir (Çizelge 19, Çizelge 21, Çizelge 23). Bu durum, sıcaklığın adsorpsiyonu hızlandırıcı etkisinin varlığını gösterir. Lagergren doğrularının orijinden geçmemesi adsorpsiyon mekanizmasının kompleks olduğunu ve sınır tabakası ile partikül içi difüzyonlarının hızı tayin eden basamağa etkisi olduğunu göstermektedir.

Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi sonucu elde edilen, Gibbs serbest enerjileri (Çizelge 33) İC-2 -7,81081, İC-3 -11,051 ve İC-4 -7,10035 olarak bulunmuştur. Gibbs serbest enerjilerinin negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini işaret etmektedir. Genelde,  $\Delta G^0$  değerinin 0 ile (-20) kJ/ mol arasında olması olayın fiziksel adsorpsiyon olduğunu ifade eder.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar incelendiğinde, iğde çekirdeğinin, KOH,  $ZnCl_2$  ve  $H_3BO_3$  ile impregnasyonu ile elde edilen aktif karbonun endüstride adsorban olarak kullanılabilirliği görülmüştür. Şekil 4.1, Şekil 4.3, Şekil 4.5'te görüldüğü gibi yüksek adsorpsiyon giderimi yüzdeleri İC-2 (% 97,92-99,04) , İC-3 ( 97,65-99,006) İC-4 (% 32,25-38,04) göz önüne alındığında, metilen mavisi gibi bazik boyar maddelerin gideriminde elde edilen aktif karbonların kullanılabilirliği görülmüştür. Aktif karbon eldesi için gerekli iğde çekirdeği kolaylıkla temin edilebilir, her mevsimde bulunabilir nitelikte olup, gıda işleme tesislerinde de işlem artığı olarak çok fazla miktarda ve topluca çıkmaktadır. Bu maddenin değersiz görülerek doğada çürümeye bırakılması yerine aktif karbona dönüştürülmesi çok önemli bir katma değer artışı sağlayacaktır. Böylece çok tüketilen bir endüstri girdisinin yerli kaynaklardan sağlanmış olması ülkemiz ekonomisine önemli katkıda bulunacaktır.

## KAYNAKÇA

- Aksu, Z. (2002). Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*. *Process biochemistry*, 38(1), 89-99.
- Annadurai, G., Ling, L., & Lee, J. (2008). Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of hazardous materials*, 152(1), 337-346.
- Atkins, P., De Paula, J., & Keele, J. (2018). Physical chemistry. *Oxford: Oxford university press*.
- Bansal, R., Goyal, M. (2005). Activated carbon adsorption. Boca Raton: CRC Press.
- Barrett, E., Joyner, L., & Halenda, P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical society*, 73(1), 373-380.
- Basibuyuk, M., & Forster, C. (2003). An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. *Process Biochemistry*, 38(9), 1311-1316.
- Bayraklı, F. (1987). Toprak ve bitki analizleri. Samsun: *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları*, Yayın, (17).
- Bhattacharyya, K., & Gupta, S. (2006). Adsorption of Fe (III) from water by natural and acid activated clays: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Adsorption*, 12(3), 185-204.
- Boyd, G., Palmeri, J., Zhang, S., & Grimm, D. (2004). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) in stormwater canals and Bayou St. John in New Orleans, Louisiana. *Science of the Total Environment*, 333(1-3), 137-148.
- Boyd, G., Reemtsma, H., Grimm, D., & Mitra, S. (2003). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Science of the total Environment*, 311(1-3), 135-149.
- Breusch, F. L., & Ulusoy, E. (1976). *Genel organik kimya*. İstanbul: Fatih Yayınevi.
- Brunauer, S., Emmett, P., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *ournal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- Burnie, D. (1996). *Life*. London: Eyewitness Science.
- Crank, J. (1979). *The mathematics of diffusion*. Oxford: Oxford university press.
- Çiçek, F., Özer, D., & Özer, A. (2007). Low cost removal of reactive dyes using wheat bran. *ournal of Hazardous Materials*, 146(1-2), 408-416.



- Do, D. (1980). Adsorption analysis: equilibria and kinetics. *London: Imperial college press.*, (Vol. 2, pp. 1-18).
- Gültekin, H. (2007). *Yabani meyveli ağaç türlerimiz ve fidan üretim teknikleri*. Ankara: Çevre ve Orman Bakanlığı, Ağaçlandırma ve Erozyon Kontrolü Genel Müdürlüğü, Fidanlık ve Tohum İşleri Daire Başkanlığı.
- Hameed, B. (2009). Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. *Journal of Hazardous materials*, 162(2-3), 939-944.
- Hameed, B., & Ahmad, A. (2009). Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of hazardous materials*, 164(2-3), 870-875. .
- Ho, Y., & McKay, G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical engineering journal*, 70(2), 115-124.
- Ho, Y., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Hong, S., Wen, C., He, J., Gan, F., & Ho, Y. (2009). Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 630-633.
- Ji, Y., Li, T., Zhu, L., Wang, X., & Lin, Q. (2007). Preparation of activated carbons by microwave heating KOH activation. *Applied Surface Science*. 254(2), 506-512.
- Keatch, C., & Dollimore, D. (1975). *Introduction to Thermogravimetry*, Heyden. London: Google Scholar.
- Kirk, R., & Othmer, D. (1953). *Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 2. The Interscience Encyclopedia, Inc.* New York.
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *ournal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- Lowel, S., & Shields, J. (2013). Powder surface area and porosity. *Springer Science & Business Media*, Vol. 2.
- MAHAN, B. H. (1983). *Üniversite kimyası*. Ankara: hacettepe üniversitesi.
- Marsh, H., & Rodriguez-Reinoso, F. (2006). *Chapter 5—Activation processes (thermal or physical)*. *Activated Carbon*. Oxford: Elsevier Science Ltd.
- Mckay, G. (1995). *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater*. Tokyo: *CRC press*.

- Mukherjee, s., Kumar, s., Misra, A., & Fan, M. (2007). Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal. *Chemical Engineering Journal*, 133-144.
- Nasuha, N., Hameed, B., & Din, A. (2010). Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. *Journal of hazardous materials*, 175(1-3), 126-132.
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., & Verstraete, W. (2003). Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 53(6), 655-665.
- Özdemir, Ç. (2008). *2008), Çeşitli polimerik temelli atıklardan yüksek yüzey alanlı aktif karbon eldesi, karakterizasyonu ve uygulama alanları.. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora tezi*
- patrick, j. w. (1995). *Porosity in carbon*. london: Edward Arnold.
- Ponnusami, V., Vikram, S., & Srivastava, S. (2008). Guava (*Psidium guajava*) leaf powder: novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 152(1), 276-286.
- Ravikumar, K., Deebika, B., & Balu, K. (2005). Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis. *Journal of hazardous materials*, 122(1-2), 75-83.
- Sarikaya, Y. (2004). *Fizikokimya*. Ankara: Gazi Kitapevi.
- Sidgwick, N. (1950). The chemical elements and their compounds. *Clarendon Press*, Vol. 2, p. 1526.
- Spahis, N., Addoun, A., Mahmoudi, H., & Ghaffour, N. (2008). Purification of water by activated carbon prepared from olive stones. *Desalination*. 222(1-3), 519-527.
- Tan, I., Ahmad, A., & Hameed, B. (2008). Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination*. 225(1-3), 13-28.
- Treybal, R. (1980). *Mass transfer operations*. Malaysia: Hill Book Company
- Uysal, B. (2003). *Kütle transferi: esasları ve uygulamaları*. Ankara: *Gazi Üniversitesi yayınları*.
- Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., & Upatham, E. (2003). Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Environmental pollution*, 125(3), 385-392.
- Webb, P. A., & Orr, C. (1997). *Analytical methods in fine particle technology*, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA. *Google Scholar*.
- Weber, W., & Morris, J. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31-60.

Yang, R. (2003). *Adsorbents: fundamentals and applications*. New Jersey: John Wiley & Sons.



## ÖZ GEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : İsmail Korkut

Doğum Yeri ve Tarihi : Malatya 10.05.1984

### Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : İnönü Üniversitesi Fen Bilgisi Öğretmenliği

Yüksek Lisans Öğrenimi : Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Eğitimi

### İletişim

E-Posta Adresi : shrimatajjai@gmail.com



YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
Eğitim Bilimler Enstitüsü

LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
Eğitim Bilimler Enstitüsü

03/01/2019

Tez Başlığı / Konusu

İzde Gelenekten Aktif Karbon Üretimi ve Boyar Maddeler  
Adının Sınırları

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 124..... sayfalık kısmına ilişkin, 02./01./2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnika.....intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 10..... (ondokuz.....) dir.

Uygulanan Filtreler Aşağıda Verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit match size to 7 words)

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi İnceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içemediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

03./01./2019  
İsmail Karbuç  
Adı, Soyadı, İmza

Adı Soyadı : İsmail Karbuç  
Öğrenci No : 140201051  
Anabilim Dalı : Ortaöğretim Fen ve Matematik Eğitimi  
Programı : Kimya Eğitimi  
Statüsü : Y. Lisans  Doktora

DANIŞMAN  
Dr. Öğr. Üyesi Yasar Ferit  
03./01./2019

491

ENSTİTÜ ONAYI  
UYGUNDUR

03/01/2019  
Servet ÇAN  
Enstitü Sekreteri