

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**CEVİZ KABUĞUNDAN AKTİF KARBON ELDESİ VE
ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE FOSFOR GİDERİMİ**

ŞEHRİBAN ZEYBEK

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

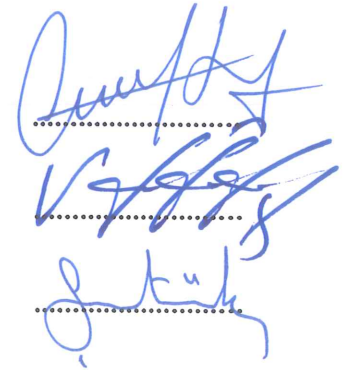
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CEVİZ KABUĞUNDAN AKTİF KARBON ELDESİ VE
ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE FOSFOR GİDERİMİ

ŞEHRİBAN ZEYBEK

Doç.Dr. Ayla ARSLAN
Danışman, Kocaeli Üniv.
Prof.Dr. Sevil VELİ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.
Doç.Dr. Elif İNCE
Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniv.



Tezin Savunulduğu Tarih: 04.07.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında bilgisi ve desteğiyle yanımda olan, tecrübelerini aktaran ve beni yüreklendiren tez danışmanım ve çok değerli hocam Doç. Dr. Ayla ARSLAN'a,

115Y820 numaralı “Endüstriyel Çamaşırhanelerde Atık Suyun Geri Kazanımına Yönelik Arıtım Süreçlerinin Geliştirilmesi” başlıklı TÜBİTAK projesinde yer almamı sağladıkları için Doç. Dr. Ayla ARSLAN'a ve Prof. Dr. Sevil VELİ'ye,

Deneysel çalışmalarım boyunca yardımcı olan ve bana her türlü imkanı sağlayan Arş. Gör. Eylem TOPKAYA'ya, karşılaştığım her zorlukta beni desteğinden mahrum bırakmayan Çevre Yüksek Mühendisi Çisil GÜLÜMSER'e,

Tez çalışmalarım süresince benden desteklerini ve sabırlarını esirgemeyen Çevre Yüksek Mühendisi Hatice KURTKULAK'a, Çevre Mühendisleri arkadaşlarım Merve Hazal METİN'e, Neslihan POLAT'a, Begüm BELAT'a,

Hayatım boyunca varlıkları ile bana güç veren, maddi ve manevi her türlü olanağı sağlayan, her zaman yanımda olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz - 2019

Şehriban ZEYBEK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT	viii
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	3
1.1. Fosfor.....	3
1.2. Fosforun Su İçerisinde Dağılımı	4
1.3. Fosfor Döngüsü	5
2. ATIKSULARDAN FOSFOR GİDERİM YÖNTEMLERİ	8
2.1. Kimyasal Yöntemlerle Fosfor Giderimi.....	9
2.2. Biyolojik Fosfor Giderimi	10
2.2.1. Phoredox (A/O) prosesi.....	11
2.2.2. Phostrip prosesi	12
2.2.3. Ardışık kesikli reaktörler (AKR).....	12
2.3. Fiziksel Fosfor Giderimi	13
3. ADSORPSİYON.....	14
3.1. Adsorpsiyon Türleri	14
3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	15
3.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	16
3.3.1. Langmuir izotermi.....	17
3.3.2. Freundlich izotermi	18
3.3.3. Dubinin – Radushkevich izotermi.....	19
3.3.4. Temkin izotermi	20
3.4. Adsorpsiyon Kinetiği	20
3.4.1. Sözde I. derece kinetik denklemi	20
3.4.2. Sözde II. derece kinetik denklemi	21
3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	21
3.6. Aktif Karbon.....	22
3.6.1. Aktif karbonun tanımı	22
3.6.2. Aktif karbonun özellikleri	23
3.6.3. Aktif karbon üretimi.....	25
3.6.3.1. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler.....	26
3.6.3.2. Fiziksel aktivasyon	27
3.6.3.3. Kimyasal aktivasyon.....	28
3.6.4. Aktif Karbonun Sınıflandırılması.....	30
3.6.4.1. Toz aktif karbon (PAC)	30
3.6.4.2. Granüler aktif karbon (GAC).....	30
3.6.4.3. Pelet aktif karbon	30
3.6.4.4. Küresel aktif karbon.....	31

3.6.4.5. Emprenye aktif karbon.....	31
3.6.4.6. Aktif karbon lifi	31
3.6.4.7. Polimer Kaplanmış Aktif Karbon	31
3.6.5. Aktif Karbonun Kullanım Alanları	31
3.6.5.1. Gaz faz uygulamaları	32
3.6.5.2. Sıvı faz uygulamaları	32
3.7. Literatür Çalışmaları.....	34
4.MATERYAL VE METOT	38
4.1. Kullanılan Ekipmanlar	38
4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	38
4.3. Ceviz Kabuklarının Hazırlanması	38
4.3.1. Ceviz kabuklarının kimyasal aktivasyonu.....	39
4.3.2. Ceviz kabuğunun karbonizasyonu	39
4.4. Aktif Karbonun Karakterizasyonu	41
4.4.1. Nem tayini	41
4.4.2. Kül tayini.....	41
4.4.3. İyot sayısı tayini	42
4.4.4. FTIR analizleri	42
4.4.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi.....	42
4.4.6. Çözeltilerin hazırlanması.....	43
4.5. Aktif Karbon ile Fosfor Giderim Çalışmaları	43
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	46
5.1. Aktif Karbon Eldesi.....	46
5.2. Aktif Karbon Örneğinin Karakterizasyonu	46
5.2.1. FT-IR analiz sonuçları.....	49
5.2.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi sonuçları.....	50
5.3. Elde Edilen Aktif Karbonla Fosfat Adsorpsiyonu Çalışmaları	52
5.3.1. Başlangıç pH'ının etkisi	53
5.3.2. Adsorbent dozunun etkisi.....	54
5.3.3. Karıştırma hızının etkisi	55
5.3.4. Sıcaklığın etkisi	55
5.3.5. Temas süresinin ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi	56
5.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	57
5.4.1. Freundlich izotermi	58
5.4.2. Langmuir izotermi.....	58
5.4.3. Temkin izotermi	59
5.4.4. Dubinin-Radushkevich izotermi	60
5.5. Adsorpsiyon Kinetiği Hesaplamaları	61
5.5.1. Sözde I. dereceden hız denklemi.....	61
5.5.2. Sözde II. dereceden hız denklemi.....	62
5.6. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	63
6.SONUÇLAR VE ÖNERİLER	66
KAYNAKLAR	69
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	81
ÖZGEÇMİŞ	82

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Su içerisinde toplam fosfor dağılımı.....	4
Şekil 1.2. Fosfor döngüsü	5
Şekil 2.1. A/O prosesi	11
Şekil 2.2. Phostrip prosesi.....	12
Şekil 2.3. AKR reaktörü.....	13
Şekil 3.1. Aktif karbonda bulunan gözenekler.....	24
Şekil 3.2. Aktif karbonun üretim şeması.....	26
Şekil 3.3. Fiziksel aktivasyon akım şeması.....	27
Şekil 4.1. ZnCl ₂ ile kimyasal aktifleştirme sonrası ceviz kabuğu.....	40
Şekil 4.2. Karbonizasyon sonrası ceviz kabuğu.....	40
Şekil 5.1. Fosfat giderimi üzerine aktivasyon çözültisinin etkisi.....	46
Şekil 5.2. Ham ceviz kabuğu ve aktif karbon örneğinin FTIR spektrumu	50
Şekil 5.3. Ham ceviz kabuğunun SEM görüntüleri	51
Şekil 5.4. Karbonizasyon sonrası elde edilen aktif karbonun SEM görüntüleri.....	52
Şekil 5.5. Farklı pH değerleri için adsorpsiyon kapasitesi ve giderim veriminin değişimi.....	53
Şekil 5.6. Farklı adsorbent dozları için adsorpsiyon kapasitesi ve giderim veriminin değişimi.....	54
Şekil 5.7. Farklı karıştırma hızları için adsorpsiyon kapasitesi ve giderim veriminin değişimi.....	55
Şekil 5.8. Farklı sıcaklıklar için adsorpsiyon kapasitesi ve giderim veriminin değişimi.....	56
Şekil 5.9. Farklı temas süresi ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi	57
Şekil 5.10. Farklı temas süresi ve başlangıç konsantrasyonunun fosfat giderim verimine etkisi.....	57
Şekil 5.11. Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi.....	58
Şekil 5.12. Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi.....	59
Şekil 5.13. Temkin adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi.....	59
Şekil 5.14. Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi	60
Şekil 5.15. Fosfat adsorpsiyonuna ilişkin sözde birinci mertebeden kinetik modeli.....	62
Şekil 5.16. Fosfat adsorpsiyonuna ilişkin sözde ikinci mertebeden kinetik modeli.....	62
Şekil 5.17. Fosfat adsorpsiyonuna ait termodinamik parametrelerin hesaplanması için lnKc değerlerine karşılık 1/T grafiği	64

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Fosfor çöktürmede yaygın kullanılan kimyasal maddeler.....	9
Tablo 3.1. R_L değerleri ile adsorpsiyon arasındaki ilişki	18
Tablo 3.2. $1/n$ değerleri ile adsorpsiyon arasındaki ilişki	19
Tablo 3.3. Aktif karbon üretiminde kullanılan ham maddeler.....	26
Tablo 3.4. Kimyasal aktivasyonda yaygın olarak kullanılan kimyasallar.....	29
Tablo 3.5. Aktif karbonların buhar faz uygulamaları	32
Tablo 3.6. Aktif karbonların sıvı faz uygulamaları.....	33
Tablo 5.1. Ham ceviz kabuğunun ve elde edilen aktif karbonun kül ve nem içeriği, iyot sayısının karşılaştırılması.....	47
Tablo 5.2. Çeşitli kabuklardan aktif karbon eldesi ve özellikleri ile ilgili literatür çalışmaları.....	48
Tablo 5.3. Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich izoterm sabitleri.....	60
Tablo 5.4. Fosfat adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri	63
Tablo 5.5. Fosfat adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	64

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

C	: Karbon
C _e	: Adsorbatın denge konsantrasyonu, (mg/L)
C _o	: Başlangıç konsantrasyonu, (mg/L)
H	: Hidrojen
k	: Denge sabiti, (L/mg)
k ₁	: Sözde I. dereceden adsorpsiyon hız sabiti, (dk ⁻¹)
k ₂	: Sözde ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti, (L/min)
K _f	: Freundlich adsorpsiyon sabiti, (L/g)
n	: Freundlich izoterm sabiti
N	: Azot
O	: Oksijen
R	: Evrensel gaz sabiti, (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)
R ²	: Regrasyon katsayısı
R _L	: Boyutsuz ayırma faktörü
q _e	: Denge durumunda adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
q _o	: Maksimum kapsama kapasitesi, (mg/g)
t	: Zaman, (dakika)
V _m	: Adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
ΔG ⁰	: Adsorpsiyon serbest entalpisi
ΔH ⁰	: Adsorpsiyon entalpisi
ΔS ⁰	: Adsorpsiyon entropisi
ε	: Polanyi potansiyeli
μm	: Mikrometre
°C	: Santigrad derece

Kısaltmalar

cm	: Santimetre
g	: Gram
FTIR	: Fourier Dönüşümün Kızılötesi Spektroskopisi
K	: Kelvin
kJ	: Kilojoule
L	: Litre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

CEVİZ KABUĞUNDAN AKTİF KARBON ELDESİ VE ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE FOSFOR GİDERİMİ

ÖZET

Bu çalışmada, Türkiye’de bol miktarda bulunan ve düşük maliyetli biyo kütle atığı olan ceviz kabuğundan aktif karbon elde edilmiş ve elde edilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden fosfor giderimi araştırılmıştır. %25’lik $ZnCl_2$ çözeltisi ile emdirme oranı 1:0,5 ve %30’luk $ZnCl_2$ ile emdirme oranı 1:1 olacak şekilde kabukların aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Aktivasyonu gerçekleştirilen kabuklar kül fırınında $600^{\circ}C$ de, 60 dk, 250 mL/dk N_2 gazı akımında karbonize edilmiştir. Optimum verim elde edilen aktif karbon; nem tayini, kül içeriği, iyot sayısı, FTIR ve SEM analizleriyle karakterize edilmiştir. Fosfat adsorpsiyonu çalışmasında sıcaklığın, adsorbent dozunun, pH’ın, karıştırma hızının, başlangıç konsantrasyonunun, sıcaklığın ve temas süresinin etkisi incelenmiştir. Optimum koşullar; başlangıç konsantrasyonu 25 mg/L, pH=6,5, sıcaklık $25^{\circ}C$, adsorbent dozu 0,5 g, karıştırma hızı 150 rpm ve temas süresi ise 120 dakika olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon çalışmasının sözde ikinci mertebeden kinetik modeline ve Langmuir izotermine uygun olduğu görülmüştür. 25, 35 ve $45^{\circ}C$ sıcaklıklarda yapılan termodinamik çalışmaları sonucunda Gibbs serbest enerji (ΔG^0) değerlerinin negatif olması adsorpsiyon sisteminin kendiliğinden gerçekleşen bir proses olduğunu, entropi değerlerinin (ΔS^0) pozitif olması adsorpsiyon sürecinde çözelti-adsorbent ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını, standart entalpi değişim değerinin (ΔH^0) pozitif değerde olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Aktif Karbon, Aktivasyon, Ceviz Kabuğu, Fosfor Giderimi.

ACTIVATED CARBON PRODUCTION FROM WALNUT SHELL AND PHOSPHORUS REMOVAL BY ADSORPTION METHOD

ABSTRACT

In this study, walnut shell, which is abundant in Turkey and low-cost biomass waste, has been used for activated carbon production and phosphate removal from aqueous solutions with the produced activated carbon was investigated. Activation of the shells was carried out with impregnation ratios of 1:0.5 and 1:1 for 25% and 30% of ZnCl₂ solutions, respectively. Activated shells were carbonized at 600°C for 60 min under 250 mL/min of N₂ gas flow. Activated carbon with the optimum efficiency was characterized by moisture content, ash content, iodine number, Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) analysis. The effects of the temperature, adsorbent amount, pH, mixing rate, initial concentration and contact time were investigated in the phosphate adsorption study. Optimum conditions were found as initial concentration of 25 mg/L, pH 6.5, temperature 25°C, adsorbent amount 0.5 g, mixing rate 150 rpm and contact time 120 min. In order to understand the adsorption mechanism, kinetic, isotherm and thermodynamic studies were conducted. The adsorption study was found to comply with the pseudo-second order kinetic model and consistent with Langmuir isotherm. As a result of thermodynamic studies performed at the temperatures 25, 35 and 45°C; the process was found as spontaneous according to negative value of Gibbs free energy (ΔG^0), increase of instability was presumed in between solution-adsorbent interface during the adsorption due to positive value of entropy (ΔS^0) and the adsorption was endothermic depending on the positive value of standard enthalpy change (ΔH^0).

Keywords: Adsorption, Activated Carbon, Activation, Walnut Shell, Phosphorus Removal.

GİRİŞ

Günümüzde nüfusun artması, sanayi ve teknolojinin hızla gelişmesiyle çeşitli kirleticiler sulara karışmakta ve su kaynaklarının kirlenmesine neden olmaktadır.

Genel olarak su kirliliği kentsel atıklardan, sanayiden, tarımsal faaliyetlerden, taşımacılık, termik ve nükleer santrallerden kaynaklanmaktadır. Canlıların yaşamını zorlaştıran, ekosistemin dengesini bozan ve kullanım amacına uygun olmayan sulara kirlenmiş veya kirletilmiş su denilmektedir (Öner ve Çelik, 2011). Su kirliliği günümüzde önemli bir çevre sorunudur çünkü kirlenmiş su ortamları, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar açısından tehlike oluşturmaktadır.

Evsel ve endüstriyel atık sular ile tarımsal alanlardan gelen akıntılardan dolayı içme suyu kaynaklarında fosfor yaygın olarak bulunmaktadır (Han ve diğ., 2017). Su kaynaklarında fosfor miktarının artması ötrofikasyona neden olduğundan günümüzde önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Ötrofikasyonun sonucu olarak, özellikle göl ve körfezlerde su kalitesi olumsuz yönde etkilenmekte ve doğal ekolojik denge bozulmaktadır. Bu nedenle atıksular arıtıldıktan sonra alıcı ortamlara deşarj edilmelidir (Balkaya, 2003).

Fosfor gideriminde; kimyasal, biyolojik ve fiziksel yöntemler kullanılmaktadır. Ancak hem kimyasal çöktürme hem de biyolojik arıtım yöntemleri bazı dezavantajlara sahiptir. Kimyasal çöktürmede; işletme maliyeti yüksek, büyük miktarlarda çamur oluşmakta ve atık suların nötralizasyonu gerekmektedir. Biyolojik arıtımda ise işletme koşulları çok spesifik olmalıdır (Han ve diğ.,2017). Bu nedenle son yıllarda adsorpsiyon, iyon değişimi, ters osmoz ve filtrasyon gibi fiziksel yöntemler geliştirilmiştir.

Adsorpsiyon prosesinin basit oluşu ve maliyetinin uygun olması nedeniyle sıkça kullanılmaktadır. Fosfor gideriminde cüruf, arıtma çamuru, uçucu kül, kaolinit ve birçok tarımsal atıktan elde edilen aktif karbonlar kullanılmaktadır.

Bu proste, adsorbent olarak endüstriyel atıkların ya da yan ürünlerin kullanılması maliyeti düşürmektedir (Xiong ve diğ., 2011; Han ve diğ.,2017; Huang ve diğ., 2009).

Bu çalışmada, ceviz kabuğundan aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden fosfor adsorpsiyonu incelenmiştir. Fosfor adsorpsiyonu üzerine; pH, sıcaklık, başlangıç çözelti konsantrasyonu, temas süresi, karıştırma hızı ve adsorbent dozunun etkisi incelenmiştir. Fosfor adsorpsiyonunun etkinliği ve giderim mekanizmasının ortaya konulması amacıyla elde edilen sonuçlar kullanılarak kinetik, izoterm ve termodinamik parametre değerleri hesaplanmıştır.



1. GENEL BİLGİLER

1.1. Fosfor

Fosfor (P) elementi ismini, Yunancada ışık anlamına gelen phôs (light) ve Venüs gezegeninin güneş doğmadan önceki görüntüsünü ifade eden phoros (bearer) kelimelerinden almaktadır. Fosfor elementi, 1669 yılında Alman kimyacı Hennig Brandt tarafından keşfedilmiştir. Modern kimyanın kurucusu Antoine Lavoisier, Brandt'in keşfinden yüz yıl sonra fosforu element olarak tanımıştır (Ashley ve diğ., 2011).

Atom numarası 15, atom ağırlığı 30,973761 g/mol olan fosfor (P), periyodik tabloda 5A grubu, 3. periyot ve p orbitali bölümünde yer almaktadır (URL-1). Fosfor, oksijene ilgisinin çok yüksek olmasından dolayı litofil bir elementtir (Kıvanç, 2011).

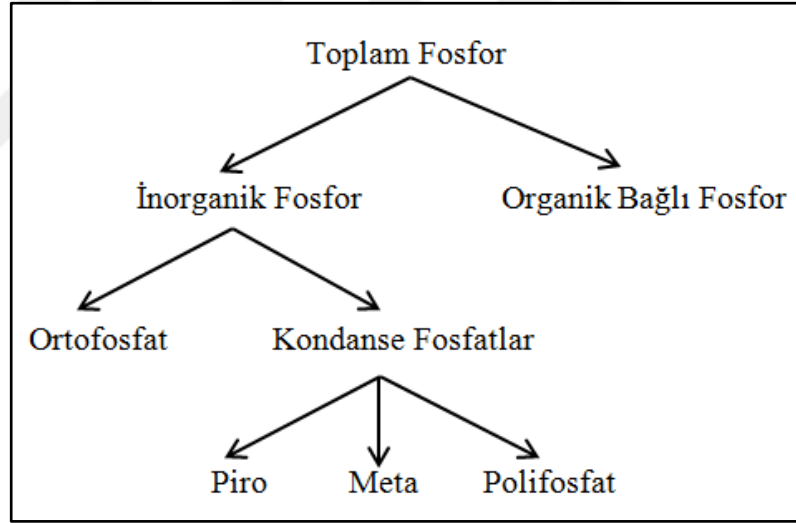
Canlı bünyelerinde; oksijen (O), hidrojen (H), karbon (C) ve azot (N) gibi önemli bir yapı elementi olmasından dolayı fosforun biyolojik önemi vardır (Kıvanç, 2011). Kemiklerin ve dişlerin yapısında genellikle kalsiyum fosfat tuzları ve hücre zarında ise fosfolipitler şeklinde, DNA ve RNA'nın yapısında fosfodiester halinde bulunmaktadır. Hücrede enerji deposu olarak kullanılan Adenozin trifosfat (ATP)'in yapısında da fosfora rastlanmaktadır. C, H, O ve N'den farklı olarak fosfor gaz halinde bir faza sahip değildir ve atmosferde serbestçe dolaşamaz (Ashley ve diğ., 2011).

Fosforun doğadaki temel deposu sular ve yer kabuğundaki fosfatlı kayalardır. Fosfatlı kayalar, 20. yüzyılın başlarından itibaren gübre olarak kullanıldığından önemli ölçüde işletilmektedir (Ekici, 2007). Dünya yüzeyindeki fosfat kayalarının %85'lik bölümü gübre üretiminde ve %15'lik bölümü ise deterjan, yem, alıştırma metalürjisi, gıda, kağıt, savunma ve kimya sanayisinde kullanılmaktadır. Bunun sonucunda kullanılan fosfatlar dolaylı yollardan yeniden doğaya dönmektedirler (Ayar, 2009).

1.2. Fosforun Su İçerisinde Dağılımı

Fosfor, genellikle atıksu ve yüzey sularında organik ya da inorganik fosfatlar şeklinde bulunmaktadır (Zhao ve diğ., 2011). Şekil 1.1'den de görüleceği üzere su ortamında bulunan fosfor formları genellikle ortofosfat, kondanse fosfatlar ve organik bağlı fosfordur (Ayberk, 2002; Samsunlu, 2011). Atıksulardaki temel fosfor bileşikleri ise genellikle daha az miktarda organik fosfat ile ortofosfat formlarıdır (İrdemez ve diğ., 2006).

İçme suyu arıtma tesislerinde suya düşük miktarda kondanse fosfatlar eklenir. Deterjanlı atıksular da büyük miktarda kondanse fosfat içerir (Ayberk, 2002). Kentsel atıksular 4 ile 15 mg/L arasında, endüstriyel atık sular (deterjan üretimi ve metal kaplama işlemleri gibi) ise 10 mg/L'den daha fazla miktarda fosfat içermektedir (Yıldız, 2004).



Şekil 1.1. Su içerisinde toplam fosfor dağılımı (Ayberk, 2002)

Poli-fosfatlar, birden fazla orto-fosfat gurubunun birleşmesiyle oluşmakta ve tipik P-O-P bağları içermektedirler. Poli-fosfatlar zincir yapısında moleküllerdir ve birden fazla orto-fosfat molekülünden su uzaklaşması ile elde edilen dehidrate şekiller olduklarından su ortamında zamanla hidrolize uğrarlar ve ortofosfat hallerine geri dönerler. Bu dönüşüm olayının hızı sıcaklığın bir fonksiyonudur ve sıcaklık kaynama noktasına yaklaştıkça hız artar. Hidroliz hızı, aynı zamanda pH'ın düşürülmesi ile arttırılabilir. Kompleks fosfatların hidrolizi aynı zamanda bakteriyel enzimlerle de

1.4. Fosfor Kirliliği

Fosforun sucul ortamlardaki kontrolü ve arıtımı, insan sağlığı ve doğal çevre üzerinde olumsuz etkilere sahip olduğundan çevre yönetiminde oldukça önemlidir (Vikranta ve diğ., 2018).

Su ortamlarında aşırı fosforun temel kaynakları; göllere, nehirlere ve diğer doğal sulara karışan fosfor içeren endüstriyel atıksulardır (Huang ve diğ., 2009). Ekonomi ve toplumdaki gelişmelerle birlikte tarım, sanayi gibi çeşitli insan faaliyetleri sonucu nitrat ve fosfor içeriği yüksek atıksuların miktarı artmaktadır (Fan ve Zhang, 2018). Gelişmiş ülkelerde fosforun tarımsal gübre olarak uygulanması ve 1950'lerden itibaren çamaşır deterjanlarında fosfor bileşiklerinin kullanımı dünyadaki su kütlelerinin ötrofikasyonunu hızlandırmıştır (Bhagowati ve Ahamad, 2019). Ötrofikasyon, besin elementlerinin (genellikle fosfor ve azot bileşikleri) neden olduğu rezervuar, göl ve nehirlerde biyolojik üretimin doğal prosesinin zenginleşmesidir (Sağlamtimur ve Sağlamtimur, 2018).

Ötrofikasyon; mikroorganizmaların aşırı büyümesine, büyük alg çoğalmalarına ve alglerin çöküp dip sularında çözünmüş oksijenin tükenmesine neden olmaktadır (Han ve diğ., 2017; Pawar ve diğ., 2016). Organik maddelerin oksijensiz ortamda parçalanması sonucu ise metan, amonyak ve hidrojen sülfür gibi kötü kokulu gazlar oluşmaktadır. Bu gazlar da başta balıklar olmak üzere birçok sucul hayvan üzerinde toksik etkiye sahiptir (Ekici, 2007; Saifuddin, 2019).

Sularda hem toksik alglerin artması hem de hipoksik bölgeler balıkların ölmesine, biyolojik çeşitliliğin azalmasına, besin ağlarının bozulmasına neden olmakta ve suda yaşayan organizmalara zarar vermektedir (Franco ve diğ., 2017; Leite ve Casenave, 2018).

Siyano bakterileri ihtiva eden alg patlaması, insanlarda ve hayvanlarda potansiyel bir tehlike oluşturabilir çünkü bazı siyano bakteriler toksinler salgılamaktadırlar (Han ve diğ., 2017). İçme sularının ötrofik bir su kütlesinden sağlanması da sağlık için risk taşımaktadır (Bhagowati ve Ahamad, 2019).

Ötrofikasyon; suda olması istenen balık ve kabuklu canlı türlerinde azalmaya, suların renginde, tadında ve estetik görünümünde bozulmaya sebep olmaktadır (Sağlamtimur ve Sağlamtimur, 2018). Bu nedenle çevreyi koruma açısından endüstriyel atıksulardan fosforun giderimi gereklidir (Huang ve diğ., 2009).



2. ATIKSULARDAN FOSFOR GİDERİM YÖNTEMLERİ

Evsel ve endüstriyel atıksular ile tarımsal alanlardan gelen yağmur suları, su kaynaklarındaki fosfor miktarlarının artmasına ve su kalitesinin bozulmasına neden olmaktadır (Balkaya, 2003; Zhang ve diğ., 2011). Bu nedenle fosforun atıksudan giderimi, göllerde ve durgun su kütlelerinde ötrofikasyonun kontrolü için gereklidir (Özacar, 2006).

Mevcut atıksu arıtma tesislerinde fosfor içeren atıksular kimyasal, biyolojik ve fiziksel yöntemlerle arıtılmaktadır (Jiang ve diğ., 2019). Alüm ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$), demir klorür ($FeCl_3$), demir sülfat ($FeSO_4$) veya kireç ($Ca(OH)_2$) ilave edilerek yapılan kimyasal çöktürme işlemi fosfor gideriminde sıkça kullanılmaktadır (Zelmanov ve Semiat, 2004). Kimyasal çöktürme, etkin bir yöntem olmasına rağmen kontrol sisteminin karmaşık olması, kimyasal maddelerin kullanılması, çöktürmede fazla miktarda fosfat çamurunun oluşması ve çamurun bertarafı gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır (Delaney ve diğ., 2011).

Biyolojik prosesler, atıksuyun kimyasal arıtımına nazaran daha düşük maliyetli bir alternatiftir. Biyolojik fosfor giderimi, mikroorganizmaların strese sokularak hücre büyümesi için normalden daha fazlasını adsorplamaları esasına dayanmaktadır (Mulkerrins ve Dobson, 2004). İleri biyolojik arıtma ile toplam fosforun %97'sine kadar arıtım sağlanabilmektedir ancak prosesi işletmede zorluklar ortaya çıkmaktadır (Clark ve diğ., 1997).

Fosfor arıtımında biyolojik ve kimyasal yöntemlerin maliyetlerinin yüksek olması ve güç işletme koşulları bu yöntemlerin kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle endüstriyel atıksulardan fosforun arıtımında güvenilir ve ekonomik teknolojilerin kullanımı gerekmektedir (Kıvanç, 2011).

2.1. Kimyasal Yöntemlerle Fosfor Giderimi

Fosfor gideriminde kimyasal çöktürme yaygın olarak kullanılmaktadır (Oğuz ve diğ., 2003). Çözünür fosfatın, çözünmeyen fosfat bileşiklerine dönüştürülmesi ile oluşan fosfat flokları çöktürme ya da filtrasyon ile ortamdan ayrılmaktadır. Diğer bir ifade ile Al^{3+} , Fe^{3+} ve Ca^{2+} tuzları gibi çok değerlikli metal iyonları kullanılarak sudaki fosfor, $Ca_x(OH)_y(PO_4)_z$, $Al_x(OH)_y(PO_4)_z$ ve $Fe_x(OH)_y(PO_4)_z$ şeklinde çöktürülerek atıksulardan uzaklaştırılmaktadır (Yıldız, 2004; Öztürk, 2006; Solak, 2013). Fosfor çöktürmede yaygın kullanılan kimyasal maddeler Tablo 2.1’de görülmektedir (Solak, 2013).

Tablo 2.1. Fosfor çöktürmede yaygın kullanılan kimyasal maddeler (Solak, 2013)

Kimyasal Madde	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı, g mol ⁻¹	Oluşan Ürünler
Alüminyum Tuzları			
Alüminyum klorür	AlCl ₃	133.5	AlPO ₄
Alüminyum sülfat	Al ₂ (SO ₄) ₃ .14H ₂ O	594.3	
Alüminyum sülfat	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	666.7	
Sodyum alüminat	Na ₂ Al ₂ O ₄ .3H ₂ O	218	
Demir Tuzları			
Demir Klorür	FeCl ₃	162.1	FePO ₄
Demir (II) sülfat	FeSO ₄ .7H ₂ O	278	
Demir (III) sülfat	Fe ₂ (SO ₄) ₃	400	
Demir (III) sülfat	Fe ₂ (SO ₄) ₃ .3H ₂ O	454	
Kalsiyum Bileşikleri			
Sönmemiş Kireç	CaO	56	Ca ₅ OH(PO ₄) ₃
Sönmüş Kireç	Ca(OH) ₂	74	Ca ₅ F(PO ₄) ₃
Kalsiyum Klorür	CaCl ₂	111	
Kalsiyum Hidroksit +NaF	Ca(OH) ₂ + NaF	74+42	
Magnezyum Tuzları			
Magnezyum sülfat	MgSO ₄	120	MgNH ₄ PO ₄

Kimyasal çöktürme ile fosfor giderimi pH’a bağlıdır ve çöktürme verimi hidroksil iyonunun artışına paralel olarak değişmektedir. En iyi çöktürme işlemi 8-11 pH aralığında gerçekleşmektedir (Salman, 1997).

Fosfor gideriminde yaygın olarak kullanılan metal tuzlarından demir klorür (FeCl_3) ve alüminyum sülfatın $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ yanı sıra anyonik polimerler de kullanılmaktadır (Morse ve diğ., 1998). Kireç ile fosfor gidermek alüm veya demir ile yapılan çöktürme işleminden oldukça farklıdır. Kireç suya ilave edildiğinde, önce sudaki doğal bikarbonat alkalinitesi ile kalsiyum karbonat çökeleği oluşturmak üzere reaksiyona girer. Daha sonra ortamdaki aşırı kalsiyum iyonları fosfat ile reaksiyona girerek hidroksilapatit çökeleğini oluşturacaktır. Bu nedenle gerekli kireç miktarı mevcut fosfat miktarına ve atıksuyun alkalinitesine bağlıdır (Şengül ve Küçükgül, 1997).

Fosfor gideriminde kimyasal seçimini etkileyen faktörler:

- Giriş fosfor konsantrasyonu,
- Atıksudaki askıda maddeler,
- Alkalinite,
- Kimyasal maddelerin maliyeti,
- Kimyasal madde kaynağının güvenilirliği,
- Oluşan çamurun kullanılabilirliği,
- Nihai uzaklaştırma metotları,
- Diğer arıtım süreçlerine uyumu olarak söylenebilir (Samsunlu, 2011).

2.2. Biyolojik Fosfor Giderimi

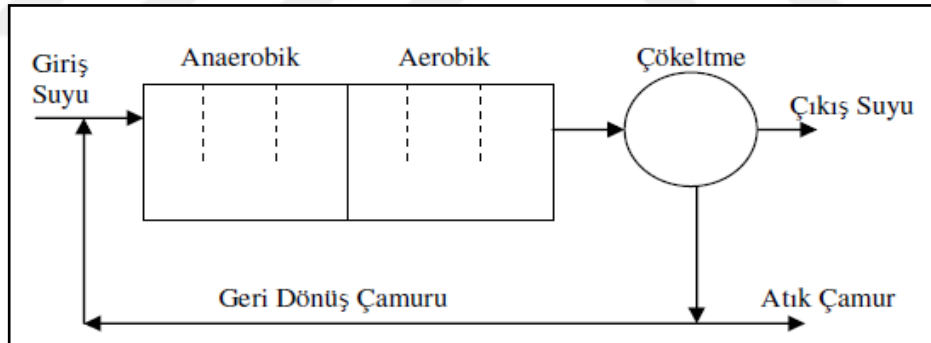
Atıksulardan fosforun biyolojik olarak giderimi 1950'lerden beri kullanılmaktadır (Huang ve diğ., 2009). Biyolojik prosesler ile fosfor giderimi, suda bulunan organik bağlı fosfatlar, ortofosfat ve polifosfatların hidroliz reaksiyonları ile ortofosfatlara ve serbest fosfatlara parçalanarak mikroorganizmaların kullanabileceği forma dönüştürülmesiyle gerçekleştirilmektedir (Solak, 2013). Giderilen toplam fosfor miktarı, ortamdaki net çamur miktarına bağlıdır (Kuru, 2012).

Başlıca biyolojik fosfor giderim yöntemleri aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Phoredox (A/O) prosesi,
- Phostrip prosesi,
- Ardışık kesikli reaktörler (AKR).

2.2.1. Phoredox (A/O) prosesi

A/O prosesi anaerobik kademedan sonra aerobik kademenin yer aldığı ve atıksulardan karbon oksidasyonu ve fosfor giderimini içeren iki kademeli birleşik bir yöntemdir (Şekil 2.1). Anaerobik ve aerobik kısımların her biri kendi içinde eşit olarak bölünmüş tam karıştırmalı kısımlardan oluşmaktadır (Berkün, 2017). Giriş atıksuyu ile çökeltimden alınan geri devir çamuru anaerobik reaktöre gelir ve burada anaerobik şartlar altında çözünür fosfat olarak ayrılmaktadır (Öztürk, 2006). Anaerobik koşullarda biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) giderimi de gerçekleşmektedir (Solak, 2013).

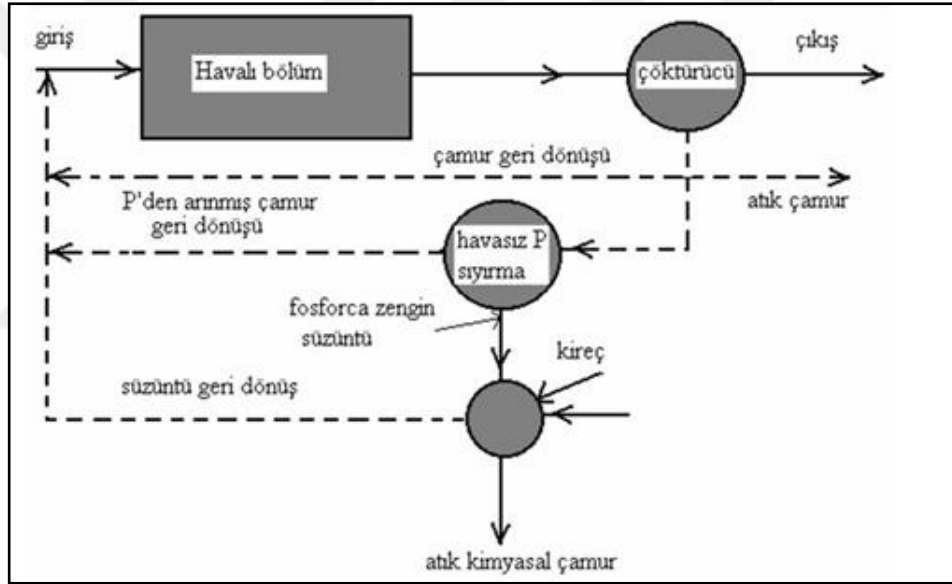


Şekil 2.1. A/O prosesi (Öztürk, 2006; Tchobanoglous ve Burton, 1991)

Aerobik reaktörde, fosforun mikroorganizmalar tarafından hücre bünyesine alınmasıyla atıksudaki fosfor konsantrasyonu azalmaktadır (Kuru, 2012). Suda azot ve fosforun yüksek miktardaki derişimleri için iyi bir giderim sağlayamaması, yüksek BOI/P oranı gerektirmesi, soğuk havalarda çalışma şartlarının sağlanamaması bu sistemin dezavantajlarındandır (Tchobanoglous ve Burton, 1991).

2.2.2. Phostrip prosesi

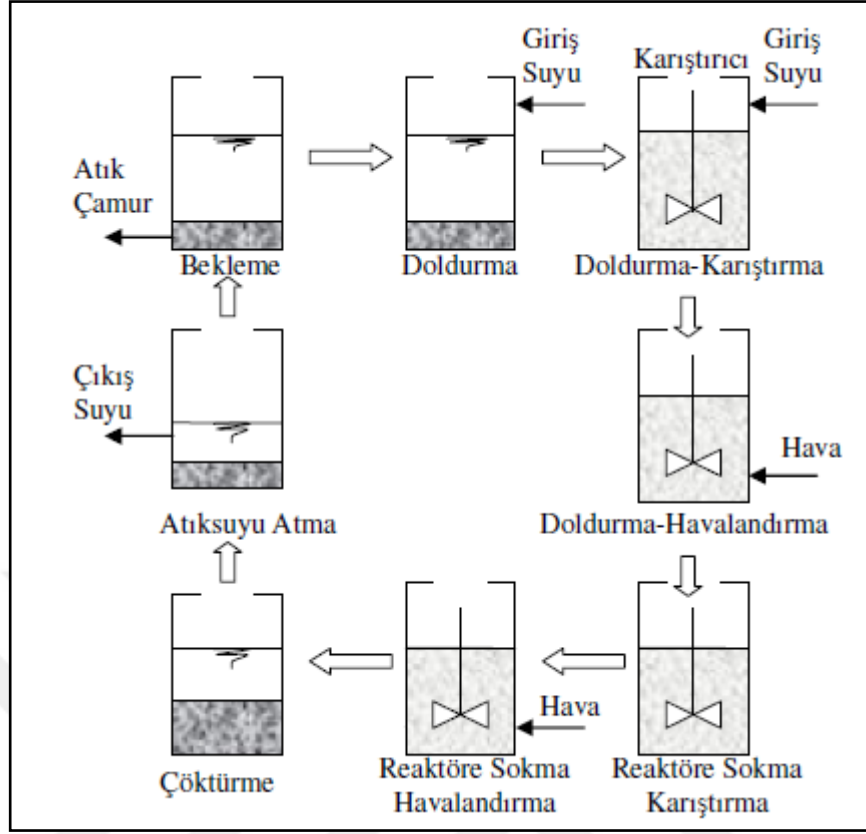
Phostrip prosesi biyolojik ve kimyasal işlemlerin bir arada uygulandığı bir yöntemdir (Şekil 2.2). Geri devir çamurunun bir kısmı anaerobik (havasız) fosfor sıyırma tankına alınır ve 8-12 saat arasında bekletilir (Doğan, 2010). Sıyırma tankında fosfor tutunmuş halde bulunduğu çamur fazından sıvı faza geçer. Böylece çamurun fosfor konsantrasyonu düşer, atıksuyunki ise yükselmiş olur. Bu şekilde fosfor içeriği düşen aktif çamur tekrar havalandırma tankına geri döndürülür. Fosforca zengin atıksu ise ayrı bir reaktöre alınır ve fosfor, kireç veya koagülantlar yardımıyla ortamdaki kimyasal çöktürme yapılarak uzaklaştırılır. Bu sistemler çıkış suyundaki fosforu 1,5 mg/L'ye kadar düşürebilir (Kıvanç, 2011; Berkün, 2017).



Şekil 2.2. Phostrip prosesi (Ekici, 2007)

2.2.3. Ardışık kesikli reaktörler (AKR)

Ardışık kesikli reaktörler; organik karbon, azot ve fosfor gideriminde kullanılmaktadır (Obaja ve diğ., 2003). Bu sistemlerin bakımı sürekli değildir, atıksu reaktöre doldurulmakta ve istenen yüksekliğe ulaştıktan sonra suyun bir kısmı reaktörden alınmaktadır. Reaktör sayısı, karıştırma hızı, oksijen miktarı ve her bir reaktörde kalma süresi duruma göre değişebilmektedir. Bu sistemlerin en büyük avantajı; her bir reaktörün tek bir tank içinde dizayn edilebilmesi ve her bir reaktörde birbirinden farklı alıkonma sürelerinin uygulanabilmesidir (Öztürk, 2006; Bortone ve diğ., 1992).



Şekil 2.3. AKR reaktörü (Bortone ve diğ., 1992; Öztürk, 2006)

2.3. Fiziksel Fosfor Giderimi

Kimyasal ve biyolojik yöntemler atıksulardan fosforun gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerin pahalı oluşu ve işletmede zorluklarının bulunması araştırmacıları daha ekonomik ve etkili fiziksel yöntemler geliştirmeye yönlendirmiştir (Han ve diğ., 2017). Bu yöntemlerden bazıları adsorpsiyon, iyon değişirme, kristalizasyon, membran, elektrokoagülasyon, ters osmoz ve elektrodializdir (Xing ve diğ., 2017; Namasivayam ve Sangeetha, 2004).

Adsorpsiyon, fosfor gideriminde düşük maliyetli ve kolayca temin edilebilen materyallerin kullanılmasıyla kullanışlı ve ekonomik olan yöntemlerden biridir (Özacar, 2003). Özellikle kalsiyum karbonat, kalsiyum kaolinit, kırmızı çamur, yarı yakılmış dolomit, uçucu kül, cüruf, zeolit, süngertaşı, titanyum dioksit, hindistan cevizi kabuğu ile yapılan çalışmalarda atık sulardan fosfor gideriminde başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Namasivayam ve Sangeetha, 2004).

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir maddenin diğeri bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki (sıvı-katı veya gaz-katı) ara yüzeyde tutulduğu işlem olarak tanımlanabilir. Katı yüzeyinde biriken maddeye adsorplanan (adsorbat), adsorplayan maddeye de adsorbent (adsorban) adı verilmektedir (Yagub ve diğ., 2014; Dabrowski, 2001).

Adsorpsiyon, adsorbentın yüzey molekülleri arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyonda etkin olan kuvvetler, adsorbent ile adsorplanan maddenin arasında konsantrasyon, basınç veya elektrostatik yüklerinin farklı olmasından meydana gelen kuvvetlerdir. Adsorbent yüzeyindeki atom veya moleküllerin denkleşmemiş kuvvetleri tarafından çözültide çözülmüş maddeler, adsorbent yüzeyine doğru çekilir ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bunun sonucu olarak çözültide çözülmüş maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir (Berkem ve Baykut, 1980).

3.1. Adsorpsiyon Türleri

Fiziksel adsorpsiyon: Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan madde ile adsorbent arasında uzun mesafeli ve zayıf olan Van der Waals etkileşimi (örneğin bir dispersiyon veya bir dipolar etkileşimi) vardır. Adsorplanmış olan tabaka monomoleküler ya da multimoleküler olabilir (Berkem ve Baykut, 1980; Atkins, 1994). Fiziksel adsorpsiyon, adsorbe edilen bir maddenin kritik sıcaklığına yakın veya daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleşen tersinir bir işlemdir (Dabrowski, 2001). Herhangi bir aktivasyon enerjisi gerektirmez (Odabaş, 2018).

Kimyasal adsorpsiyon: Kimyasal adsorpsiyonda, tanecikler kimyasal bir bağ (genellikle kovalent bağ) oluşturarak adsorbent yüzeyine tutunmaktadır (Atkins, 1994). Genellikle adsorplanan madde, adsorbent yüzeyi üzerinde bir molekül kalınlığında tabaka oluşturur ve moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorbent yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında,

adsorbentin adsorplama kapasitesi tamamlanmış olur. Reaksiyon genellikle tersinmezdir (Sarıkaya, 1993; Yagub ve diğ., 2014; Balçık, 2018).

Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, tepkime ısısından daha büyüktür ve aktivasyon enerjisi de yüksektir. Kimyasal adsorpsiyona karbon monoksidin tungsten; oksijenin gümüş, altın, platin ve karbon tarafından adsorplanması örnek verilebilir. Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon özelliği gösterirler. Hidrojenin nikel üzerindeki adsorpsiyonu bu duruma örnektir (Berkem ve Baykut, 1980).

İyonik (Değişim) Adsorpsiyon: İyonik adsorpsiyonun temeli, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonların adsorbent yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunması esasına dayanır. Burada önemli olan adsorbent ile adsorplanan moleküllerin iyon yükleri ve adsorbent maddesinin gözenek yapısıdır. Adsorbent ile zıt elektrik yüküne sahip olan iyonlardan yükü fazla olan ve iyon çapı küçük olanlar daha iyi adsorplanırlar. Ortamdaki iyonların eş yüklü olması durumunda daha küçük iyon çapındaki moleküller yüzey tarafından tercih edilmektedir (Mutlu, 2009).

3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Karmaşık bir proses olan adsorpsiyonda pH, sıcaklık, adsorbent dozu, karıştırma hızı gibi parametreler önemli rol oynamaktadır.

pH değeri, adsorpsiyonu özellikle de adsorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Adsorbentin yüzey yüklerine bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonları güçlü bir şekilde adsorbe edilir ve çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir (Anusha, 2013).

Adsorbentin, adsorpsiyon kapasitesini değiştiren diğer önemli fizikokimyasal proses parametresi sıcaklıktır. Eğer artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artıyorsa adsorpsiyon endotermiktir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesi azalıyor ise adsorpsiyon prosesi ekzotermiktir (Yagub ve diğ., 2014).

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır ve adsorpsiyon derecesi spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Gözenekli ve ince taneli adsorbentlerin daha geniş bir yüzey alanına sahip olması adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır (Anusha, 2013).

Adsorpsiyon hızı, sistemin karıştırma hızına bağlı olarak film difüzyonu veya partikül difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacağından film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Sistemde yeterli karışım sağlandığında film difüzyon hızı, hızı sınırlayıcı etmen olan partikül difüzyon noktasına doğru artar. Genelde partikül difüzyonu, yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızı sınırlayıcı etmen olabilmektedir (Ekici, 2007).

Adsorplanacak maddenin çözünürlüğü de adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. İyi çözünen bileşikler, çözünmeyenlere oranla daha zor adsorplanırlar (Ho ve Mackay, 1999).

Adsorbatın çözünürlüğünün yanı sıra molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Adsorpsiyon işlemi, (özellikle gözenek difüzyonunun hız belirleyici adım olduğu işlemlerde) molekül yapısı daha küçük moleküller için daha hızlı gerçekleşir (Döşemen, 2009).

Genellikle adsorbent dozunun artırılmasıyla adsorbent yüzeyindeki aktif bölge arttığı için giderim yüzdesi de artmaktadır (Ofomaja, 2008).

3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilmektedir (Berkem ve Baykut, 1980).

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon işleminde denge durumuna ulaşıldığında adsorpsiyon moleküllerinin sıvı faz ile katı faz arasındaki dağılımını göstermektedir. Adsorpsiyon izotermi, modellerin oluşturulmasında ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında önemli rol oynamaktadır. Adsorpsiyon izotermi, çözünen maddelerin adsorbent ile etkileşimini tanımlamada ve adsorbent kullanımını optimize etmede büyük öneme sahiptir (Tan ve diğ., 2007).

DeneySEL denge verilerini değerlendirmek için araştırmacılar pek çok izoterm modeli ortaya koymuşlardır. En yaygın kullanılan adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich, Temkin, BET (Brunauer-Emmett-Teller) ve Dubinin eşitlikleridir.

Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitlikleri, kimyasal adsorpsiyon için çok önemli olmakla beraber Langmuir ve Freundlich izotermi fiziksel adsorpsiyon için de aynı öneme sahiptir (Seydioğlu, 2009).

3.3.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, en yaygın kullanılan izoterm modelidir ve tek tabakalı homojen adsorpsiyonunu tanımlamak için kullanılmaktadır (Tan ve diğ., 2007). Langmuir denklemi aşağıdaki kabulleri kapsamaktadır (Berkem ve Baykut, 1980).

1. Adsorplanan tabaka monomolekülerdir.
2. Adsorpsiyon dengesi dinamiktir. Yani bir dt zaman aralığında adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyinden ayrılan gaz miktarına eşittir.
3. Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyiyle, desorpsiyon hızı ise daha önce monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzeyle orantılıdır.
4. Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir.

Langmuir izotermi Eşitlik (3.1) ile ifade edilmektedir;

$$q_e = (V_m k C_e) / (1 + k C_e) \quad (3.1)$$

Eşitlik (3.1) lineer hale getirilerek Eşitlik (3.2) elde edilir;

$$C_e / q_e = (1/k V_m) + (C_e / V_m) \quad (3.2)$$

$$V_m = \frac{k}{a_L} \quad (3.3)$$

Burada; q_e : denge halinde adsorplanan madde miktarını (mg/g), k : denge sabitini (L/mg), C_e : adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L), a_L : adsorpsiyon enerjisinin Langmuir sabitini ve V_m : adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)'ni göstermektedir.

Langmuir adsorpsiyon izotermi için uygun olup olmadığını belirlemek için boyutsuz ayırma faktörü (R_L) aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır;

$$R_L = 1 / (1 + a_L C_0) \quad (3.4)$$

R_L değerinin 1'den büyük olması adsorpsiyon prosesinin elverişsiz, 1'e eşit olması lineer, 0 ile 1 arasında ($0 < R_L < 1$) bir değer olması uygun (kendiliğinden gerçekleşen) ve 0 olması durumunda ise adsorpsiyonun tersinmez olduğunu göstermektedir (Annadurai ve diğ., 2008; Alkan ve Doğan, 2001; Alyüz ve Veli, 2009; Tan ve diğ., 2007).

Tablo 3.1. R_L değerleri ile adsorpsiyon arasındaki ilişki (Annadurai ve diğ., 2008)

R_L değeri	Adsorpsiyon tipi
$R_L > 1$	Uygun olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Uygun olan
$R_L = 0$	Tersinmez

3.3.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyon için geçerlidir (Alyüz ve Veli, 2007). Bu tip izotermelerde, belli miktarda adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı (x/m) basınçla veya konsantrasyonla hızla artmakta ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan molekülleri ile doymasıyla daha yavaş bir artış göstermektedir (Berkem ve Baykut, 1980). Bu değişim Freundlich eşitliği olarak bilinen aşağıdaki eşitliklerle ifade edilmektedir;

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3.5)$$

Burada; q_e : denge halinde adsorplanan madde miktarını (mg/g), C_e : denge halinde sıvı fazdaki adsorbat konsantrasyonunu (mg/L), K_f : Freundlich adsorpsiyon sabitini (L/g) ve $1/n$ sabiti ise heterojenliği göstermektedir.

Denklemin lineer hale getirilmesiyle aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.6)$$

$1/n$ değerinin 1'den büyük olması adsorpsiyon prosesinin elverişsiz, 1'e eşit olması durumunda lineer ve 1'den küçük çıkması durumunda ise adsorpsiyonun uygun olduğunu göstermektedir (Özdemir, 2012; Nollet ve diğ., 2003; Tan ve diğ., 2007).

Tablo 3.2. 1/n değerleri ile adsorpsiyon arasındaki ilişki (Özdemir, 2012)

1/n değeri	Adsorpsiyon tipi
1/n = 1	Lineer
1/n < 1	Uygun
1/n > 1	Elverişsiz

3.3.3. Dubinin – Radushkevich izotermi

Langmuir ve Freundlich izotermi, adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özelliklerini açıklamada yetersizdir (Sevil ve Alyüz, 2007). D-R (Dubinin–Radushkevich) izotermi, adsorpsiyon prosesinin fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon olduğu hakkında bilgi vermektedir (Alberti ve diğ., 2012). Sabit adsorpsiyon potansiyeli ya da homojen bir yüzey kabulüne dayanmadığı için Langmuir izoterminden daha geneldir (Hu ve Zhang, 2019; Sevil ve Alyüz, 2007). D-R izoterm eşitliği aşağıdaki gibidir;

$$\ln q_e = \ln V_m' - K' \varepsilon^2 \quad (3.7)$$

q_e : denge halinde adsorplanan madde miktarını (mg/g), V_m' : adsorpsiyonun kapasitesini (mg/g), K' : adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabiti ($\text{mol}^2\text{k/J}^2$) ve ε : Polanyi potansiyelini gösterir.

Polanyi adsorpsiyon potansiyeli (ε) aşağıdaki gibi tanımlanabilir;

$$\varepsilon = RT' \ln(1 + 1/C_e) \quad (3.8)$$

R: evrensel gaz sabitini ($\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) ve T' : sıcaklığı (K) göstermektedir.

Adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi olan (E) her bir mol adsorbatın yüzeye transferi ile değişen serbest enerjidir ve aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır;

$$E = (-2K')^{-0,5} \quad (3.9)$$

E değerinin büyüklüğü adsorpsiyon işleminin tipini tahmin etmek için kullanılabilir (Kilislioğlu ve Bilgin, 2003). E değerinin 1-8 kJ/mol arasında bir değerde olması

fiziksel adsorpsiyonun, 20-40 kJ/mol değerleri arasında olması ise kimyasal adsorpsiyonun göstergesidir (Romero-Gonzalez ve diğ., 2005; Tahir ve Rauf, 2006).

3.3.4. Temkin izotermi

Temkin izotermi, adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün lineer olduğunu ve adsorpsiyonun bağlanma enerjilerinin düzgün bir dağılımı ile karakterize olduğunu varsaymaktadır (Günay ve diğ., 2007). Temkin izotermi aşağıdaki eşitlikten hesaplanmaktadır;

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (3.10)$$

A: adsorbat-adsorbat etkileşimlerini temsil eden Temkin sabitini ve B: adsorpsiyon ısısı ile ilgili bir sabiti göstermektedir.

3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılmasıyla etkin adsorbat-adsorbent temas süresi ve adsorpsiyon işleminin hızının adsorpsiyonun hangi basamağı tarafından belirlendiği anlaşılabilir. Adsorpsiyon dört ana basamaktan meydana gelmektedir;

1. Gaz veya sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbenti kaplayan bir film tabakasına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilmektedir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat, adsorbentin gözeneklerine doğru ilerler.
3. Adsorbat, adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. En son olarak da adsorbatın, adsorbentin gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir.

En yaygın kullanılan kinetik eşitlik modelleri sözde birinci derece kinetiği ve sözde ikinci derece kinetik modelleridir (Başbüyük ve Forster, 2003; Chu ve Chen, 2002; Orbak, 2009).

3.4.1. Sözde I. derece kinetik denklemi

Birinci derece reaksiyon hızını temel alarak Lagergren tarafından geliştirilen sözde I. derece hız eşitliği aşağıdaki gibidir (Alyüz ve Veli, 2009);

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.11)$$

k_1 : sözde I. dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1}), q_t : t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_e : denge durumunda katı fazda adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g) ve t: zamanı (dakika) göstermektedir.

3.4.2. Sözde II. derece kinetik denklemi

Adsorpsiyon denge kapasitesine dayalı Pseudo II. derece kinetik modeli ise aşağıdaki gibidir;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.12)$$

k_2 : sözde II. dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk), q_t : t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_e : denge durumunda katı fazda adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g) ve t: zamanı (dakika) göstermektedir.

Yukarıdaki denklemlerden $\ln(q_e - q_t)$ ve t/q_t değerleri, t değerlerine karşı grafiğe aktarıldığında doğruların eğiminden k_1 ve k_2 değerleri hesaplanabilir. Deneysel veriler ve yukarıdaki denklemler de kullanılarak adsorpsiyon için en uygun kinetik ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunmaktadır (Alyüz ve Veli, 2009; Ho ve Mackay, 1999).

3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Serbest enerji değişimi (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) gibi termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmaktadır (Nollet ve diğ., 2003).

Adsorpsiyon işleminde Gibbs serbest enerji değişimi, klasik Van't Hoff denklemi ile elde edilen denge sabiti ile ilgilidir (Srivastava ve diğ., 2007);

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \quad (3.13)$$

Gibbs serbest enerji değişimi aynı zamanda aşağıdaki denkleme göre sabit sıcaklıkta adsorpsiyon entropi değişimi ve ısı ile de ilgilidir;

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (3.14)$$

Eşitlik (3.13) ve (3.14) birleştirilerek aşağıdaki denklem elde edilir;

$$\ln K_D = (\Delta S^0/R) - (\Delta H^0/RT) \quad (3.15)$$

ΔG^0 : Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol), ΔH^0 : entalpi değişimi (kJ/mol), ΔS^0 : entropi değişimi (kJ/mol K), T: mutlak sıcaklık (K), R: gaz sabiti ve K_D : denge sabitidir.

(3.15) no'lu eşitlikten yararlanılarak $\ln K_D$ 'ye karşı 1/T grafiği çizilerek eğimden ΔH^0 değeri ve kayımdan ΔS^0 değeri elde edilir (Srivastava ve diğ., 2007).

Entalpi değişimi ΔH^0 , Gibbs serbest enerji değişimi ΔG^0 ve entropi değişimi ΔS^0 aşağıdaki denklemlerden hesaplanabilmektedir (Yavuz ve diğ., 2003; Orbak, 2009);

$$\ln b = \ln b' - (\Delta H/RT) \quad (3.16)$$

$$\ln b' = -(\Delta G/RT) \quad (3.17)$$

$$\Delta S = ((\Delta H - \Delta G)/T) \quad (3.18)$$

$$b = \Delta S/R \quad (3.19)$$

burada b, Langmuir sabiti (L/mg)'dir.

ΔH^0 'ın negatif değerde olması adsorpsiyonun ekzotermik, pozitif değerde olması da adsorpsiyonun endotermik olduğunu ifade etmektedir. ΔG^0 'nin negatif değerlere sahip olması adsorpsiyonun kendiliğinden (spontan) gerçekleştiğini göstermektedir (Inyinbor ve diğ., 2016). ΔS^0 'in negatif değeri adsorbent-sıvı faz ara yüzünde adsorplanan madde derişiminde düşüş olduğunu ve böylece adsorbent üzerinde adsorplanan madde derişiminin arttığını belirtmektedir. ΔS^0 'in pozitif değeri ise adsorbent-sıvı faz ara yüzeyindeki rastlantısallığın arttığını göstermektedir (Goswami ve Ghosh, 2005).

3.6. Aktif Karbon

3.6.1. Aktif karbonun tanımı

Aktif karbon, geniş yüzey alanlı ve gözenek hacmi geliştirilmiş karbonlu malzeme olarak tanımlanabilmektedir (Alslaibi ve diğ., 2012). Adsorbenti ifade eden herhangi

bir kimyasal formül bulunmamaktadır (Yahya ve diğ., 2015). Aktif karbonlar, oldukça gelişmiş bir gözenek yapısına, geniş yüzey alanına ($3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ değerine ulaşabilir) ve değişken yüzey özelliklerine sahiptir (Alslaibi ve diğ., 2012).

Düşük inorganik ve yüksek karbon içeriğine sahip, ucuz hammaddeler aktif karbon üretimi için tercih edilmektedir (Akgöl ve diğ., 2015). Aktif karbon üretiminde en çok kullanılan odun, kömür ve hindistan cevizinin yanı sıra, birçok tarımsal kaynaklı atık ve ürün de sıvı ve gaz fazda bulunan bazı organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında değerlendirilmek üzere aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır (Tsai ve diğ., 1998; Hwan Oh ve Rae Park, 2002). Bu maddelerden hazırlanan aktif karbonlar genellikle $500\text{-}1500 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında iç yüzey alanına sahip olmaktadır.

3.6.2. Aktif karbonun özellikleri

Aktif karbon, %85-95 arasında karbon bileşeni ve hidrojen, oksijen, azot, sülfür gibi diğer elementleri de içermektedir. Tipik bir aktif karbonun elemental bileşimi; %88 C, %6-7 O, %0,5 N, %0,5 H ve %1 S içermektedir. Aktif karbonun oksijen içeriği kullanılan yöntemlere göre %1-20 arasında değişebilmektedir (Bansal ve Goyal, 2005; Akçakal, 2017).

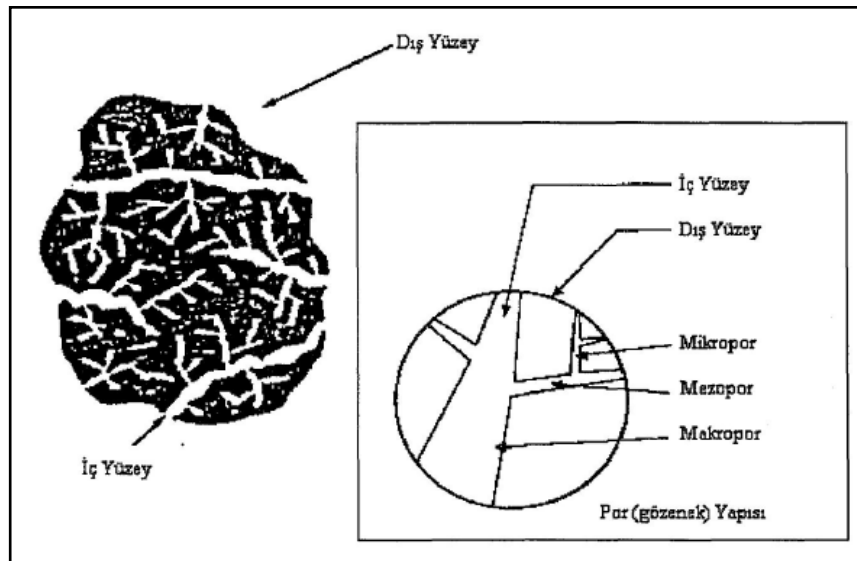
Aktif karbonun fizikokimyasal özellikleri kullanılan hammaddenin türüne ve aktivasyon koşullarına bağlıdır (Kim ve diğ., 2001). Çeşitli hammaddelerin başlangıç materyali olarak kullanılması ile üretilen aktif karbonlar üretim proseslerine bağlı olarak farklı özellikler göstermektedirler. Çeşitli ısıl ve kimyasal işlemlerin uygulanması, materyallerin başlangıçtaki gözenek yapısını geliştirir ve mikro gözeneklerin oluşmasını sağlar (Yahya ve diğ., 2015).

Aktif karbon gelişmiş gözenek yapısı, geniş yüzey alanı ve yüksek reaktivitesinden dolayı çok etkili adsorbentler olarak bilinmektedir. Bu özellikleri sayesinde sadece adsorbent olarak değil aynı zamanda kimyasalların saflaştırılması veya geri kazanılması, hidrometalurji endüstrisinde altın, gümüş ve diğer metallerin geri kazanımı, katalizörler ve katalizör destekleri olarak da kullanılmaktadır (Khalili ve diğ., 2000; Dias ve diğ., 2007; Danish ve Ahmad, 2018).

Gözenek yapısı aktif karbonun karakterizasyonunda incelenen fiziksel özelliklerinden biridir. Aktif karbonun gözeneklerinin büyüklüğü, adsorplanacak moleküllerin büyüklüğüne uygun olmalıdır. Çünkü aktif karbon ile adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü aktif karbonun gözenek büyüklüğüne yakın olan moleküller için daha fazladır (Döşemen, 2009). Gözenek büyüklüğü yarıçaplarına göre (Galiatsatou ve diğ., 2001);

- Mikro gözenekler ($r < 20 \text{ \AA}$),
- Mezo gözenekler ($20 \text{ \AA} < r < 500 \text{ \AA}$),
- Makro gözenekler ($r > 500 \text{ \AA}$) olarak üç gruba ayrılmaktadır.

Aktif karbonda bulunan makro gözeneklerin yarıçapları 500-1000 \AA arasındadır. Yüzey alanı 0,5-2 m^2/g ve özgül hacmi 0,2-0,8 cm^3/g arasındadır. Makro gözenekler, adsorpsiyonun gerçekleşmesi için karbon taneciklerinin içlerine doğru moleküllerin ilerleyebileceği kanallardan oluşmaktadır. Mezo gözenek içeren aktif karbonun özgül hacmi 0,7 cm^3/g , özgül yüzey alanları 200-450 m^2/g arasında ve etkin yarıçapları 40-200 \AA arasında olabilmektedir. Mezo gözenekler, orta büyüklükteki moleküllerin adsorpsiyonunda rol oynamaktadırlar. Mikro gözeneklerin etkin yarıçapları 20 \AA 'dan daha azdır. Yaklaşık olarak özgül hacimleri 0,15-0,5 cm^3/g ve özgül yüzey alanları genellikle toplam yüzey alanının en az %95'ini oluşturmaktadır. Mikro gözenekler iç yüzeyin önemli bir kısmını teşkil ederler. (Dubinin ve diğ., 1964; Orbak, 2009). Şekil 3.1'de aktif karbonda mevcut gözenekler gösterilmiştir;



Şekil 3.1. Aktif karbonda bulunan gözenekler (Orbak, 2009)

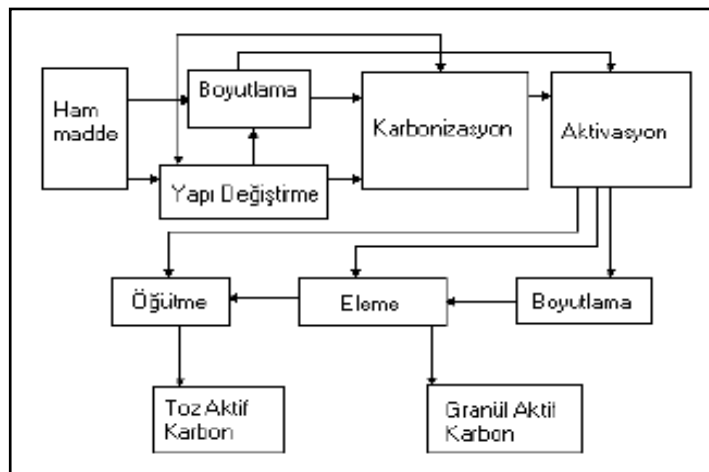
Lignin içeriği fazla olan maddelerden elde edilen aktif karbonlar daha çok makro gözenekli yapıya sahipken, selüloz içeriği fazla olanlardan elde edilen aktif karbonlar mikro gözenekli yapıya sahiptir (Savova ve diğ., 2001).

Aktif karbonun önemli parametrelerinden biri yüzey alanıdır. Aktif karbonun iç yüzeyi genellikle BET yüzeyi (m^2/g) olarak ifade edilmektedir ve yüzey alanı azot (N_2) gazı kullanılarak ölçülmektedir. Genel olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülmektedir (Akçakal, 2017).

Aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesi; gözenek özellikleri ve yüzey alanı dışında adsorbent yüzeyinin kimyasıyla da ilgilidir. Karbon içeren malzemelerin çoğunda karbon atomları aromatik halkalarda dizilmişlerdir ancak düzenli bir yapılaşma göstermezler. Düzensizlik nedeniyle temel yüzey bölgelerindeki karbon atomlarının kimyasal aktivitesi, kenar kısımlardaki karbon atomlarına göre daha düşüktür (Bansal ve Goyal, 2005).

3.6.3. Aktif karbon üretimi

Aktif karbon, fiziksel veya kimyasal aktivasyon yöntemleri ile elde edilmektedir (Rashidi ve Yusuf, 2017). Seçilen hammaddenin yapısına, uygulanan karbonizasyon ve aktivasyon şartlarına bağlı olarak farklı özelliklere sahip aktif karbonlar üretilebilmektedir (Selomulya ve diğ., 1999). Aktif karbonun genel üretim şeması Şekil 3.2’de görülmektedir.



Şekil 3.2. Aktif karbonun üretim şeması (Örkün, 2011)

3.6.3.1. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler

Aktif karbon, birçok farklı hammaddeden üretilmektedir. Ticari aktif karbonların, başlıca üretim hammaddeleri odun, kömür, petrol artıkları, linyit ve polimerler olmasına rağmen; son yıllarda düşük maliyetli, yenilenebilir hammaddelerin aktif karbon üretiminde kullanımının yaygınlaştığı görülmektedir (Pallarés ve diğ., 2018). Kömür ve linyitten elde edilen aktif karbonlar, yüksek oranda inorganik madde içerdiğinden ve demineralizasyon için yıkama işlemi gerektirdiğinden üretim süreci olarak uzun ve maliyetlidir (Galiatsatou ve diğ., 2001).

Son yıllarda ucuz, yüksek karbon ve düşük inorganik madde içeriğine sahip ve kolay bulunabilir olmalarından dolayı tarımsal kaynaklı atıklardan aktif karbon üretimi gerçekleştirilmektedir (Girgis ve diğ., 2007). Tarımsal atıklardan aktif karbon üretimi, başta ekonomik ve çevresel problemlerin çözümüne yönelik önemli bir katkıda bulunmaktadır (Dias ve diğ., 2007). Aktif karbon üretiminde kullanılan bazı düşük maliyetli hammaddeler Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 3.3. Aktif karbon üretiminde kullanılan ham maddeler (Dias ve diğ., 2007; Yahya ve diğ., 2015; Rafatullah ve diğ., 2010; Danish ve Ahmad, 2018)

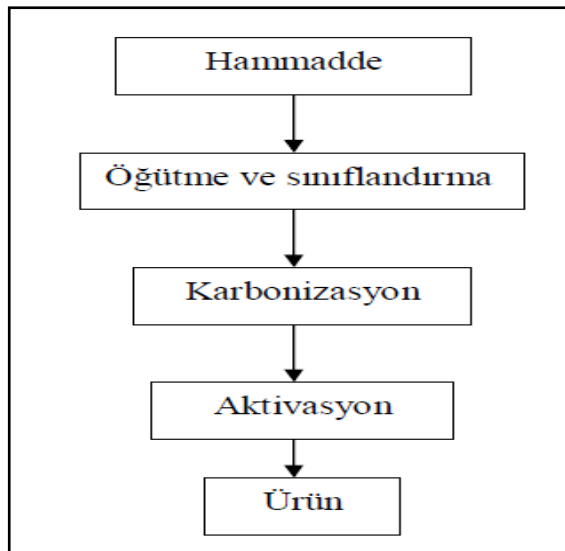
Linyitler	Pirinç kabukları
Maden kömürleri	Kentsel atıklar
Atık kağıtlar	Fındık kabuğu
Mısır koçanları ve atıkları	Deri atıkları
Zeytin çekirdeği	Buğday samanı
Pamuk sapları	Badem kabuğu
Meyve kabukları ve çekirdekleri	Ay çekirdeği kabuğu
Petrol artıkları	Şeker kamışı

Hammaddenin yoğunluk ve uçucu madde içeriği son derece önemlidir. Yüksek yoğunluk, aktif karbonun yapısal ve kullanım süresince ufalanmaya karşı dayanıklılığını arttırmaktadır. Hindistan cevizi kabuğu, meyve çekirdeği ve benzeri malzemelerin yoğunluklarının yüksek olması, geniş gözenek hacmine sahip ve birçok uygulama için uygun aktif karbonlar üretilmesine olanak vermektedir (Strelko, 1999).

Hammadde, gerekli olduğu durumlarda asit çözeltisiyle, çözücülerle veya sadece saf su ile yıkanarak mevcut safsızlıklardan arındırılmaktadır. Yıkama işlemlerinden sonra hammaddenin neminin giderilmesi amacıyla kurutma işlemi yapılmaktadır. Hammaddenin tanecik boyutunun üretilen aktif karbonun yüzey alanı, mikro gözenek hacmi gibi önemli özellikleri üzerine etkisi olduğundan aktivasyon öncesi önemli adımlardan biri de boyutlandırma (Orbak, 2009).

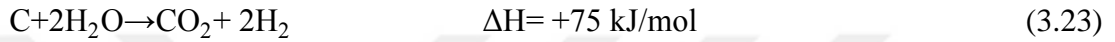
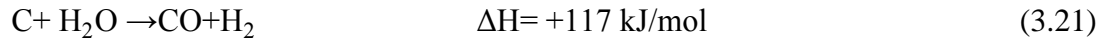
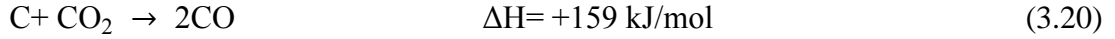
3.6.3.2. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, ham maddenin pirolizi ya da karbonizasyonu ile oluşan yapının aktivasyonu olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır (Li ve diğ., 2008). Karbonizasyon işleminde, oksijen ve hidrojen gibi elementlerin hammaddeden uzaklaştırılması amacıyla başlangıç materyali, inert bir atmosferde, 500-1000°C sıcaklıkları arasında piroliz edilmektedir (Bouchelta ve diğ., 2008). Karbonizasyon sonrası oluşan yapının karbon içeriği yüksektir ve gözenek yapısı adsorbent olarak kullanılması için yeterli olmadığından yüzey özellikleri aktivasyonla geliştirilmektedir (Bandosz, 2006). Aktivasyon işlemi; buhar, karbondioksit veya hava gibi hafif oksitleyici gazlar ile karbonizasyondan sonra elde edilen ürünün kısmi oksidasyonundan oluşmaktadır. Uçucu maddelerin ortamdaki uzaklaştırılması ile geniş yüzey alanı ve büyük gözenek hacmine sahip bir yapı ortaya çıkmaktadır (Girgis ve diğ., 2002). Şekil 3.3'te fiziksel aktivasyon akım şeması verilmiştir;

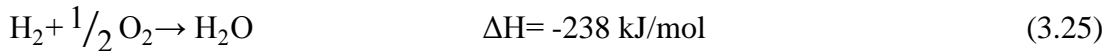
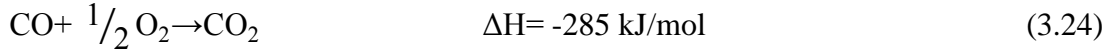


Şekil 3.3. Fiziksel aktivasyon akım şeması (Güngör, 2010)

Endüstriyel uygulamalarda, su buharı ve CO₂ en çok kullanılan aktivasyon maddeleridir. Çünkü bu aktifleştirici maddelerin reaksiyonlarının endotermik doğası proses kontrolünü kolaylaştırmaktadır (Pallarés ve diğ., 2018). Aktivasyon işlemi sırasında karbon ve oksitleyici gaz arasında çeşitli reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Su buharı ve CO₂ kullanılarak aktivasyon sırasında meydana gelen tepkimelerin bir kısmı aşağıda verilmiştir;



Oluşan bu tepkimeler endotermiktir (Pallarés ve diğ., 2018). Bu nedenle karbon partikülleri aktive edici gazlarla yoğun olarak temas ettirilmelidir. İşlem tepkime sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir, aksi halde ısı enerjisi zor elde edilir. 1073K'nin altında tepkime hızı azalır ve aktivasyon süreci durur. 800°C'nin altında tepkime hızı azalır ve ısı desteği aktivasyon sırasında açığa çıkan gazların (karbon monoksit ve hidrojen) yanması ile sağlanır.



Tek başına oksijen veya hava ile aktivasyon işleminde, karbon ve aktivasyon ajanı arasındaki reaksiyonlar ekzotermiktir. Oluşan yanma sadece gözeneklerle sınırlı kalmaz aynı zamanda ürünün yüzeyinde de meydana gelir. Ancak su buharı veya inert gaz karışımında az miktarda oksijenin bulunması, oldukça geniş gözenekli aktif karbon elde edilmesini sağlamaktadır (Strelko, 1999).

3.6.3.3. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon, ham maddeye çeşitli kimyasallar emdirilerek elde edilen materyalin, inert atmosfer altında ısı işleme (400-700°C) tabi tutulması esasına dayanmaktadır (Shamsuddin ve diğ. 2016). Fiziksel aktivasyona oranla, kimyasal aktivasyon daha basit bir yöntem olup daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürede

gerçekleştirilebilmektedir. Böylece enerji tasarrufu sağlanmaktadır. Ayrıca, kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonlar geniş yüzey alanı ve gelişmiş mikro gözeneklere sahiptir (Budinova ve diğ., 2006; Yang ve Qiu, 2010; Danish ve Ahmad, 2018). Kimyasal aktivasyon yönteminde kullanılan aktifleştirici maddelerin, dehidrasyon etkisi olduğundan katran oluşumu da engellenmektedir (Ceyhan ve diğ., 2013).

Aktifleştirici kimyasalların maliyeti ve karbonizasyon sonrası kimyasalların uzaklaştırılması için yıkama işlemine gerek duyulması kimyasal aktivasyonun dezavantajlarından (Maciá-Agulló ve diğerleri, 2004; Yorgun ve Yıldız, 2015). Fakat aktifleştirmek için kullanılan kimyasalların bir kısmı geri kazandırılabilir (Hwan Oh ve Rae Pak, 2002; Ioannidou ve Zabaniotou, 2007).

Kimyasal aktivasyon prosesinde çinko klorür, fosforik asit, alüminyum klorür, magnezyum klorür, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit gibi maddeler aktivasyon için kullanılmaktadır. Ancak en sık kullanılanlar çinko klorür, potasyum hidroksit ve fosforik asittir (Molina-Sabio ve Rodríguez-Reinoso, 2004; Ioannidou ve Zabaniotou, 2007). Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan çeşitli kimyasal maddeler Tablo 3.4'te verilmiştir;

Tablo 3.4. Kimyasal aktivasyonda yaygın olarak kullanılan kimyasallar(Ahmed, 2016; Dias ve diğ., 2007)

Sodyum fosfat	Fosforik asit
Sodyum sülfat	Kükürt dioksit
Sodyum klorür	Sülfürik asit
Mangan dioksit	Sodyum klorür
Mangan klorür	Çinko klorür
Potasyum hidroksit	Borik asit
Potasyum permanganat	Demir klorür
Kalsiyum hidroksit	Nitrik asit
Kalsiyum fosfat	Kalsiyum klorür

Kimyasal aktivasyon sürecinde hammadde, dehidrasyon veya oksitleyici özelliklere sahip olan bir aktive edici madde ile karıştırılmaktadır (Kılıç ve diğ., 2012). Kimyasal aktivasyon prosesinin mekanizması kullanılan aktivasyon maddesine göre değişiklik göstermektedir. Dolayısıyla kimyasal aktivasyon prosesine etki eden parametreler kullanılan aktivasyon maddesine bağlı olmaktadır. Örneğin lignin ile yapılan çalışmada $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 için en uygun aktivasyon sıcaklığının $400-600^\circ C$ arasında olduğu belirlenirken; $NaOH$, KOH , K_2CO_3 ve Na_2CO_3 gibi alkali metal içeren aktivasyon maddeleri için $500-800^\circ C$ arasında olduğu belirlenmiştir. Alkali metal içeren bileşiklerle yapılan aktivasyon işlemlerinde elde edilen aktif karbonların yüzey alanı $2000\text{ m}^2/\text{g}$ civarındadır ve bu değerler ticari aktif karbondan oldukça yüksektir (Hayashi ve diğ., 2000).

3.6.4. Aktif Karbonun Sınıflandırılması

3.6.4.1. Toz aktif karbon (PAC)

$100\text{ }\mu\text{m}$ 'den daha küçük tane boyutuna sahip toz halindeki aktif karbonlardır ve ortalama yarı çapları $15-25\text{ }\mu\text{m}$ aralığındadır (Akçakal, 2017). Bu tip aktif karbonların geniş yüzey alanları ve küçük difüzyon mesafesi vardır. Kullanımları oldukça kolaydır. Tıbbi uygulamalar, renk giderme ve atık suların temizlenmesi işlemlerinde en çok kullanılan aktif karbon türleridir (Özdemir, 2013).

3.6.4.2. Granüler aktif karbon (GAC)

Tanecik boyutu $0,6-4\text{ mm}$ arasında, düzensiz şekilli olan aktif karbonlardır. Toz aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutuna sahiptirler. Granül aktif karbonların kullanım alanı toz aktif karbonlar kadar geniş değildir ama geri kazanımı daha yüksektir (Bansal ve Goyal, 2005).

3.6.4.3. Pelet aktif karbon

Basınçla sıkıştırılmış ve $0,8-5\text{ mm}$ çapında silindirik yapıda olan aktif karbonlardır. Yüksek mekanik dayanıklılığından, düşük basınç sağlamasından, ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılmaktadır (Küçükgül, 2004).

3.6.4.4. Küresel aktif karbon

Katran, naftalin ve tetralin içerisinde eritilerek küresel aktif karbon elde edilmektedir. Bu küreler çözücü ile temas ettirilmekte ve naftalin ekstrakte edilmektedir. Böylece gözenek yapısı oluşturulmaktadır. Bu gözenekli küreler ağırlıkça %30 oksijen içeren oksidasyon gazlarının varlığında, 373–673K arasındaki bir sıcaklıkta ısıtılmaktadır. Katran küreler, oksijenin %10'unu kimyasal olarak adsorplamaktadır. Okside küreler, amonyak ile 423–973K sıcaklıkları arasında ısıtılmakta ve daha sonra CO₂ veya buhar ile aktive edilmektedir. Bu karbonların yüksek mekanik dayanıklılığı vardır ve NO₂, SO₂ adsorpsiyon kapasiteleri oldukça yüksektir (Özdemir, 2013).

3.6.4.5. Emprenye aktif karbon

Magnezyum, çinko, demir, lityum, iyot, gümüş, alüminyum, kalsiyum, ketonlar ve tersiyer aminler içeren karbonlar kullanılarak oluşturulmaktadır. Örneğin; iyot ile emdirilmiş aktif karbonlar, gazlardan SO₂ ve H₂S'in uzaklaştırılmasında katalizör olarak kullanılmaktadırlar (Özdemir, 2013).

3.6.4.6. Aktif karbon lifi

Aktif karbon lifleri; fenolik reçine, poliakrilik reçine, viskon gibi sentetik liflerin yüksek sıcaklık ve inert atmosferde karbonizasyonu ve ardından aktivasyonu ile elde edilen yapılardır. Atık su arıtımı için pahalı malzemelerdir (Bansal ve Goyal, 2005). Bu lifler 7-15 µm çapında olup toz aktif karbonlardan daha küçüktür.

3.6.4.7. Polimer Kaplanmış Aktif Karbon

Geçirgen ve pürüzsüz bir 'biocompatible' polimeri ile gözenekli karbonların etrafının ince tabaka halinde kaplanmasıyla elde edilen aktif karbonlardır (Avcı, 2011).

3.6.5. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbon; renk, tat, koku gideriminin yanında organik ve inorganik kirleticilerin giderilmesinde de önemlidir.

3.6.5.1. Gaz faz uygulamaları

Gaz faz uygulamalarında 1000-2000 m²/g yüzey alanına sahip ve sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlardan daha dayanıklı, daha yüksek yoğunluğa sahip granül halde veya farklı şekillere sahip aktif karbonlar kullanılmaktadır (Döşemen, 2009).

Gaz faz uygulamaları için kullanılan aktif karbonlar; çözücülerin geri kazanımı, gaz saflaştırma ve ayırma, katalitik uygulamalar olmak üzere başlıca üç gruba ayrılabilir (Orbak, 2009). Tablo 3.5'te aktif karbonların gaz faz uygulamaları gösterilmiştir;

Tablo 3.5. Aktif karbonların buhar faz uygulamaları (Orbak, 2009)

ENDÜSTRİ	TANIMI	TİPİK KULLANIMI
Çözücü geri kazanımı	Buhar emisyonlarının kontrolü için organik çözeltilerin geri kazanımı	Asetat fiberler (aseton), Eczacılıkla ilgili uygulamalar (metilen klor), film kaplama ve boya (etil asetal), manyetik bant
Karbondioksit	Fermentasyon işlemlerinde karbondioksit saflaştırılması	Aminlerin, merkaptanların ve alkollerin adsorpsiyonu
Endüstriyel havalandırma	Organik buharların adsorpsiyonu	-
Atık imha	Evsel, tıbbi ve kimyasal atıkların yüksek sıcaklıkta yakılarak imhası	Baca gazlarından dioksin ve ağır metallerin uzaklaştırılması
Kompozit fiberler	Köpük / lifli bileşenler içinde toz aktif karbonun empenyesi	Gaz maskeleri, suyun işlenmesi, ayakkabı içi koku gidericileri
Koku gidericisi	İstenmeyen kokuların giderilmesi	Filtre birimleri

3.6.5.2. Sıvı faz uygulamaları

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar, buhar faz uygulamalarında kullanılanlara göre farklılık göstermektedir. Bu türdeki aktif karbonların makro gözenek hacimleri fazladır ve bu durum büyük moleküllerin adsorpsiyonunu önemli ölçüde arttırmaktadır (Strelko, 1999).

Sıvı faz adsorpsiyonunda kullanılan aktif karbonlar granül, toz veya şekilli formlarda olabilmektedir. Aktif karbon seçimi genellikle seçilen yõteme ve işlemin ekonomisine dayanmaktadır (Menéndez-Díaz ve Martín-Gullón, 2006).

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar genellikle; endüstriyel atık su, içme ve yer altı suyu arıtımında ve birçok arıtma işleminde kullanılmaktadır (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007). Adsorpsiyon işlemi, su arıtımında; çözünmüş halde, tat ve kokuya sebep veren klorlu-hidrokarbon bileşikleri ve bazı ağır metallerin giderimi ve yüzey aktif maddelerin, tarım ilaçları gibi atıkların giderimi için uygulanmaktadır (Orbak, 2009). Tablo 3.6'da aktif karbonların sıvı faz uygulamaları gösterilmiştir;

Tablo 3.6. Aktif karbonların sıvı faz uygulamaları (Kumaş, 2015)

ENDÜSTRİ	TANIMI	TİPİK KULLANIMI
İçilebilir Su İşlemleri	Granül aktif karbon filtreler kullanılır	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması, kötü koku ve tadın giderilmesi
Alkolsüz İçecekler	Klor ile sterilizasyon	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve klorun giderilmesi
Altının Geri Kazanımı	Katı-sıvı ayırma işlemleri	Sodyum siyanitte çözülmüş altının geri kazanımı
Yer altı Suları	Yeraltı sularında bulunan istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması	Kloroform, tetrakloroetilen ve trikloreten içeren adsorplanabilir organik halojenlerin ve toplam organik halojenlerin giderimi
Endüstriyel Atık Sular	Atık suların çevre için uygun hale getirilmesi	BOI, KOI ve toplam organik halojenlerin azaltılması
Yüzme Havuzları	Organik içeriklerin uzaklaştırılması için ozon enjektisi	Kloramin seviyesinin kontrolü ve kalan ozonun uzaklaştırılması
Yarı İletkenler	Yüksek saflıkta su	Toplam organik karbonun azaltılması

3.7. Literatür Çalışmaları

Literatürde bitkisel kaynaklı hammaddelerden aktif karbon eldesi ve adsorpsiyonda kullanımı konularında çeşitli çalışmalar mevcuttur.

Yang ve diğerleri (2010); ceviz kabuklarını kullanarak vakum kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbon üretmişlerdir. Öncelikle ceviz kabuklarını 0,15-0,90 mm boyutuna getirip ve $ZnCl_2$ ile $ZnCl_2$:ceviz kabuğu oranı 2:1 olacak şekilde 48 saat $105^{\circ}C$ 'de kimyasal aktivasyona tabi tutmuşlardır. Ardından örnekler bir reaktör içerisine konularak elektrik fırını içerisinde vakum pompa altında $5^{\circ}C/dk$ ısıtma hızında $350-600^{\circ}C$ arasındaki farklı sıcaklıklarda karbonize edilmiştir. $450^{\circ}C$ 'de, emdirme oranı 2:1 ve sistem basıncının 30 kPa olduğu şartlarda elde edilen aktif karbonun yüzey alanı $1800 m^2/g$ 'dir.

Zabihi ve diğerleri (2010); ceviz kabuğu: $ZnCl_2$ oranı 1:0,5 ve 1:1 olacak şekilde $120^{\circ}C$ 'de 5 saat aktivasyon işlemi yapmışlardır. Aktivasyon işleminden sonra $5^{\circ}C/dk$ hızında azot atmosferinde örnekleri karbonize etmişlerdir. Emdirme oranı 1:1 olan aktif karbonun iyot sayısını 760 mg/g ve BET yüzey alanını $803 m^2/g$ olarak, 1:0,5 emdirme oranıyla elde edilen aktif karbonun iyot sayısını 737 mg/g ve BET yüzey alanını $780 m^2/g$ olarak bulmuşlardır.

Gua ve Rockstraw (2006); yaptıkları çalışmada pikan cevizi kullanarak aktif karbon üretmişlerdir. Aktif karbonlar; gözenek yapısı, FTIR analizleri ve asidik yüzey grupları ile karakterize edilmiştir. Ham pikan cevizi belirli bir boyuta getirilmiş ve %30'luk H_3PO_4 çözeltisi ile aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonun gözenek yapısının yüksek aktivasyon sıcaklıklarında daha gelişmiş olduğu ve BET yüzey alanının $1130 m^2/g$ olduğu belirlenmiştir.

Nazari ve diğerleri (2016); yaptıkları çalışmada, 5 g ceviz kabuğu $ZnCl_2$ ile 1:1 oranında emdirilmiş ve 6 saat karıştırılıp aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon sonrasında numuneler $105^{\circ}C$ 'de 24 saat kurutulmuştur. $300 cm^3/dk$ azot gazı altında, $5^{\circ}C/dk$ ısıtma hızında, $450^{\circ}C$ sıcaklığında, 60 dakika boyunca karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonun yüzey alanını $1,452 m^2/g$ ve ortalama por çapını 1,970 nm olarak bulmuşlardır.

Lu ve diğeri (2009); uçucu kül ile sudan fosfor giderimi üzerine yaptıkları çalışmada, fosforun giderim veriminin uçucu külün kalsiyum içeriğine bağlı olduğunu, pH'ın azaltılmasıyla verimin arttığını ve adsorpsiyon izoterminin Freundlich modeline uyduğunu gözlemlemişlerdir.

Xing ve diğeri (2017); aktifleştirilmiş siderit (ASO) ile sudan fosfor giderimi üzerine yaptıkları çalışmada ASO'nun sulu çözülden fosfor giderim performansı ve partikül büyüklüğü, temas süresi, pH, başlangıç fosfat konsantrasyonu, sıcaklık ve bir arada olan anyonların fosfor giderimi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Partikül boyutunun azaltılması (0,05-0,1 mm), temas süresinin artırılması (8 saat), pH'ın azaltılması (pH=3), 25°C'de başlangıç fosfat konsantrasyonunun 5 mg /L olması ile adsorpsiyonun arttığı gözlemlenmiştir.

Köse ve Kıvanç (2011); yumurta kabuklarından kalsinasyon ile aktif karbon elde ederek fosfor adsorplama kapasitelerini incelemişlerdir. Yıkayıp, kurutulan yumurta kabukları, 40-100 mesh aralığında öğütülmüştür. Kalsinasyon işlemi fırında 800°C'de 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Temas süresinin artırılması, sıcaklığın azaltılması (25°C), adsorbent dozajının artırılması ve pH'ın artması ile (pH=10) adsorpsiyonun arttığı gözlemlenmiştir.

Ragheb (2013); yaptığı çalışmada cüruf ve uçucu külü kullanarak sulu çözülden fosfat adsorpsiyonu üzerine çalışmıştır. Yaptığı çalışmada temas süresi, fosfat derişimi, sıcaklık, pH, adsorbent dozunun etkilerini incelemiştir. Uçucu kül kömür yakma tesisinden, cüruf demir üretim tesisinden temin edilmiştir. Uçucu kül için maksimum verim (%83) pH=7'de, cüruf için maksimum verim (%99) pH=5'te elde edilmiştir.

Jeon ve diğeri (2009); yengeç kabuğunun adsorpsiyon yöntemi ile fosfat giderimi üzerine çalışmışlardır. Kabuk parçacık büyüklüğü, sıcaklık, pH ve fosfat konsantrasyonunun fosfat giderme üzerine etkileri araştırılmıştır. Dekalsifikasyon ve ardından deproteinasyon ile yengeç kabuklarının ana bileşenlerinden biri olan kalsiyum karbonat, yengeç kabuklarının oda sıcaklığında 12 saat boyunca 2 N HCl ile işlenmesi yoluyla çıkarılmıştır. Protein de dekalsifik hale getirilmiş yengeç kabuklarının 1 N NaOH ile 100°C'de 5 saat süreyle muamele edilmesiyle çıkarılmıştır. Partikül boyutunun azaltılması (1000 µm), sıcaklığın azaltılması

(25°C), pH= 2-10 arası, fosfat konsantrasyonunun azaltılması, kabuğun yapısında bulunan kalsiyum karbonatın varlığı ile adsorpsiyonun arttığı gözlemlenmiştir. Maksimum fosfat giderme kapasitesi Langmuir izotermi vasıtasıyla 108,9 mg/g olarak bulunmuştur.

Bhargava ve Sheldarkar (1992); tarafından kimyasal aktivasyon yöntemiyle hint hurması kabuğundan aktif karbon elde edilmiştir. Aktifleştirme maddesi olarak $ZnCl_2$ kullanılmıştır ve elde edilen aktif karbon atıksulardan fosfatı gidermek için kullanılmıştır. Sabit bir başlangıç fosfat konsantrasyonu ve değişen adsorbent dozlarıyla karıştırmalı, kesikli reaktörlerde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. 4 g/L adsorbent dozuyla yapılan adsorpsiyon çalışmalarında en yüksek giderim yüzdesi elde edilmiştir.

Balkaya (2003); yaptığı çalışmada Akdeniz kıvıllı toprağını kullanarak sentetik atık sudan fosfat adsorpsiyonunu araştırmıştır. Kesikli sistemde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında, kullanılan toprak miktarının fosfat giderimine etkisi tartışılmıştır. Toprak numuneleri 105°C'de kurutulmuş ve 0,25- 0,35 mm tane boyutunda elenmiştir. Sentetik atıksuyun fosfat içeriği 37 mg/L ve pH değeri 7,03'tür. Sonuçlara bakıldığında artan toprak miktarı ile fosfat adsorpsiyonunun arttığı, 1 litrelik sentetik atıksu için 200 g toprak kullanılması durumunda ise fosfatın hemen hemen tümünün (%99,8) adsorplandığı görülmüştür. Langmuir izotermine ilişkin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0,739 mg/g, adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ise 0,170 L/mg olarak bulunmuştur.

Karageorgiou ve diğerleri (2007); kalsit üzerine orto-fosfat adsorpsiyonunu çalışmışlardır. K_2HPO_4 ile hazırlanan sentetik çözeltilerden fosfat giderimi üzerine pH'nın etkisi, fosfat-mineral oranı ve temas süresi üzerinde çalışılmıştır. 1 gram adsorbent dozunda ve 20 ppm başlangıç konsantrasyonu ile deneyler yapılmıştır. Çalışmada 15'inci dakikada %95'e yakın giderim verimine ulaşılmıştır. pH'ın ortofosfat adsorpsiyonunda belirleyici olduğu ve kimyasal etkileşimler sonucu oluşan apatitin de kalsit yüzeyinde adsorplanmış olabileceği ileri sürülmüştür. Sonuç olarak; doğal bir adsorbent olan kalsit üzerine ortofosfatların adsorpsiyonun ekonomik ve etkin bir şekilde gerçekleştirilebileceğini ve adsorpsiyon sonrası oluşan ürünün gübre olarak kullanılabilirliğini belirtmişlerdir.

Xie ve diğeri (2015); aktif alüminyum oksit (AAO) ve lantanyum oksit (LO) kullanarak adsorpsiyon ile fosfat giderimini incelemişlerdir. AAO ile fosfat giderim veriminin asidik pH (< 5) koşullarında ve LO ile fosfat giderim veriminin pH 10,5'ten sonra düştüğü gözlenmiştir. Başlangıç fosfat konsantrasyonunun 5,0 mgP/L'den, <0,5 mg P/L değerlerine düşürülmesi için gereken adsorbent dozları LO için 0,08-0,1 g/L ve AAO için 1,2 g/L olarak belirlenmiştir. Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri, AAO için 20,88 mg/g ve LO için 46,95 mg/g elde edilmiştir.

Zhang ve diğeri (2011); yeni bir adsorbent olarak lantan oksit (ACF-La) yüklü aktif karbon lifi kullanarak sudan fosfatın adsorpsiyonunu araştırmışlardır. ACF-La'nın hazırlanması için optimum koşullar; aktivasyon süresi 2,5 saat ve aktivasyon sıcaklığı 650°C olarak bulunmuştur. 30 mg P/L başlangıç fosfat konsantrasyonunda %97,6 giderim elde edilmiştir ve bu da ACF-La'nın etkili bir adsorbent olabileceğini göstermiştir.

Xiong ve diğeri (2011); midye kabuğunun sulu çözeltilerden fosfat giderimindeki etkinliğini değerlendirmek için laboratuvar ölçekli deneyler yapmışlardır. Midye kabuğunu toz haline getirilip 20 dakika boyunca 700°C'de kalsine etmişlerdir. Temas süresinin artması, adsorbent dozunun artırılması ve pH'ın azalması ile fosfat giderimi artmıştır. Adsorpsiyon izoterm çalışmalarında Temkin ve D-R denklemlerinin uygun olduğu ve bu yüzden adsorpsiyon işleminin kimyasal olduğu belirlenmiştir.

4.MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada ceviz kabuğundan aktif karbon eldesi ve elde edilen aktif karbonun fosfat gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Fosfatın, hazırlanan sentetik sulu çözeltiden gideriminde; pH, adsorbent dozu, karıştırma hızı, sıcaklık, temas süresi ve başlangıç çözelti konsantrasyonları parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

4.1. Kullanılan Ekipmanlar

Etüv (NÜVE model FN 500), çeneli kırıcı (ÜNAL model 100x100 mm), çalkalamalı su banyosu (NÜVE model ST 30), fırın (PROTHERM Kamara Tip Laboratuvar Fırını), pH metre (Thermo Scientific ORION STAR model A111), manyetik karıştırıcı (MTOPS MS300 HS), saf su cihazı (Millipore Direct Q-UV), hassas terazi (KERN Abs), spektrofotometre (HACH DR 5000) ve desikatör kullanılmıştır. Aktif karbon karakterizasyonu için ayrıca FTIR cihazı (Bruker Alpha) ve elektron mikroskobu (JEOL/JSM-6060 LV) kullanılmıştır.

4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmanın deneysel aşamalarında farklı kimyasal maddeler kullanılmıştır. Bunlardan kimyasal aktivasyon işleminde $ZnCl_2$ (Merck), stok fosfat çözeltisinin hazırlanmasında KH_2PO_4 (Merck), pH ayarlama $NaOH$ ve H_2SO_4 (Merck), ortofosfat tayininde $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ (Merck), $SnCl_2$ ve $C_3H_8O_3$ (Merck), fenolftalein (Merck) kullanılmıştır. İyot sayısı tayininde ise I_2 (Merck), KI (Merck), $Na_2S_2O_3.5H_2O$ (Merck), $K_2Cr_2O_7$ (Merck) ve indikatör olarak nişasta gibi kimyasal maddeler kullanılmıştır.

4.3. Ceviz Kabuklarının Hazırlanması

Ceviz kabukları ilk önce musluk suyuyla birkaç kez yıkanarak üzerindeki yabancı partiküllerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Kabuklar daha sonra distile sudan geçirilmiş ve etüvde $105^{\circ}C$ 'de 12 saat boyunca kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

Etüvde kurutulmuş kabuklar, 100x100 mm çeneli kırıcı kullanılarak 1-3 mm boyutuna getirilmiş ve ağzı kapalı kaplarda hava almayacak şekilde muhafaza edilmiştir.

4.3.1. Ceviz kabuklarının kimyasal aktivasyonu

Aktivasyon işlemi, boyutları 1-3 mm aralığındaki ceviz kabuğu ve %30'luk $ZnCl_2$ çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ceviz kabuğu ile $ZnCl_2$ çözeltisi, emdirme oranı 1:1 olacak şekilde çalkalamalı su banyosunda 4 saat, 80°C sıcaklıkta, 125 rpm'de karıştırılmıştır. Çalkalamalı su banyosundan çıkarılan numuneler kaba filtre kağıdından süzülüş, etüvde 105°C'de 12 saat boyunca kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

4.3.2. Ceviz kabuğunun karbonizasyonu

Kimyasal aktivasyon sonrasında kurutulmuş olan örnekler karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem için inert gaz olarak saf N_2 kullanılmıştır. Aktivasyonu gerçekleştirilen kabuklar porselen krozelere konularak önceden 15 dk azot akışı sağlanan fırın içerisine konulmuştur. Materyalde hava kalabileceğinden ve karbonizasyon esnasında yanmanın önlenmesi için fırına akış hızı 250 mL/dk olacak şekilde N_2 gazı geçirilmiştir. Daha sonra 10°C/dk ısıtma hızı ile 60 dakika boyunca 600°C sıcaklıkta karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Karbonizasyon işlemleri sonrasında kimyasal aktivasyon için kullanılan kimyasalı uzaklaştırmak için elde edilen aktif karbon numuneleri pH 6-6,5 olana kadar distile su ile yıkanmıştır. pH değeri ayarlanan numuneler etüvde 105°C sıcaklıkta 12 saat boyunca kurutulmuştur. Etüvde kurutulmuş granül haldeki aktif karbon örnekleri öğütücü yardımıyla öğütülmüş ve nem almaması için ağzı kapalı bir şekilde muhafaza edilmiştir. Şekil 4.1 ve 4.2'de 1:1 oranında $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş ceviz kabuğunun karbonizasyon öncesi ve karbonizasyon sonrası elde edilen aktif karbonun görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.1. $ZnCl_2$ ile kimyasal aktifleştirme sonrası ceviz kabuğu



Şekil 4.2. Karbonizasyon sonrası ceviz kabuğu

4.4. Aktif Karbonun Karakterizasyonu

Çalışmada elde edilen aktif karbonlar nem tayini, kül tayini, iyot sayısı tayini, FTIR, ve SEM görüntüleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu işlemler ve uygulamaları aşağıda başlıklar halinde verilmiştir.

4.4.1. Nem tayini

Elde edilen aktif karbon numunelerinin nem içeriğini tayin etmek için numuneler 105°C'lik bir etüvde kurutulmuş ve porselen krozelerin darası alınarak sabit tartıma getirilmiştir. Sabit tartıma getirilmiş krozelerin içerisine 1 gram etüvde kurutulmuş aktif karbon numunesi konularak 105°C sıcaklıktaki etüve konularak 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra krozeler soğumaları için desikatöre alınmıştır. Krozeler tartılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla nem miktarları hesaplanmıştır (Kumaş, 2015);

$$\% \text{ Nem} = \left[\frac{(C-D)}{(C-B)} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

B: Krozenin ağırlığı, (g)

C: Kurutma işleminden önce kroze ile birlikte aktif karbon numunelerinin ağırlığı, (g)

D: Kurutma işleminden sonra kroze ile birlikte aktif karbon numunelerinin ağırlığı, (g)

4.4.2. Kül tayini

Elde edilen aktif karbon örneklerinin kül içeriğini tayin etmek için numuneler 105°C'lik etüvde kurutulmuş, porselen krozelerin darası alınarak sabit tartıma getirilmiştir. Sabit tartıma getirilmiş krozelerin içerisine 1 gram etüvde kurutulmuş aktif karbon numunesi konularak kül fırınına yerleştirilmiştir. 650°C'ye ayarlanmış kül fırını içerisinde yaklaşık 10 saat yakma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemin sonunda krozeler soğumaları için desikatöre alınmıştır ve soğutulduktan sonra tekrar tartılmıştır. Krozelerde kalan kısım hassas terazide tartılarak aktif karbon örneğinin içerdiği kül miktarı aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır (ASTM 2866-94);

$$\% \text{ Kül} = \left[\frac{(D-B)}{(C-B)} \right] \times 100 \quad (4.2)$$

B: krozenin ağırlığı, g

C: yakma işleminden önce kroze ile birlikte aktif karbon numunelerinin ağırlığı, g

D: yakma işleminden sonra kroze ile birlikte aktif karbon numunelerinin ağırlığı, g

4.4.3. İyot sayısı tayini

Aktif karbon numunelerinin iyot sayısının belirlenmesi için içerisinde 1 g aktif karbon bulunan 250 mL'lik erlen içerisinde, 10 mL %5'lik HCl çözeltisi eklendikten sonra 30 saniye kaynatılmış ve soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan numunelerin üzerine 100 mL stok iyot çözeltisi ilave edilerek manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra filtre kağıdından geçirilen süzütünün 50 mL'si önceden ayarı yapılmış tiyosülfat çözeltisi ile titre edilmiştir. Titrasyon işleminde soluk sarı bir renk elde edildikten sonra süzüntüye 2 mL nişasta ila edilerek mavi renkli bir sıvı elde edilmiştir ve daha sonra renksiz bir sıvı elde edilene kadar titrasyona devam edilmiştir. Dönüm noktasına kadar harcanan tiyosülfat hacmi kaydedilmiş ve süzüntüdeki iyot miktarı hesaplanmıştır (ASTM-D4607-14.);

$$\frac{X}{M} = [(N_2 \times 12693) - (2,2 \times N_1 \times 126,93 \times S)] / M \quad (4.3)$$

N₁:Tiyosülfat normalitesini; N₂: İyot çözeltisinin normalitesini; S: Tiyosülfat sarfiyatını; M: Aktif karbon miktarını, X/M: Her bir gram aktif karbonun adsorpladığı iyot miktarını (mg/g) göstermektedir.

4.4.4. FTIR analizleri

Ham maddenin ve aktif karbonun yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla örnekler Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Bruker Alpha FTIR cihazıyla 400-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında analiz edilmiştir.

4.4.5. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi

Ham kabuğun, elde edilen aktif karbonun ve farklı başlangıç konsantrasyonlarında adsorpsiyon sonrası aktif karbonun yüzey yapısındaki değişiklikleri belirlemek amacıyla Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme ve Metalurji

Mühendisliği Bölümü'nde bulunan JEOL/JSM-6060 LV marka elektron mikroskobu kullanılarak örneklerin SEM görüntüleri alınmıştır.

4.4.6. Çözeltilerin hazırlanması

Standart Fosfat Çözeltisinin Hazırlanması: Deneylede kullanılan standart fosfat çözeltisi susuz potasyum dihidrojen fosfat (K_2HPO_4)'tan hazırlanmıştır. Bu amaçla 0,2195 g KH_2PO_4 saf suda çözünerek 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan 50 mg-P/L standart fosfat çözeltisi uygun şekillerde seyreltilerek deneylede kullanılmıştır.

İyot çözeltisi: 12,7 g iyot ve 19,1 g potasyum iyodür karıştırılıp üzerine 50-60 mL saf su eklenerek 4 saat boyunca, manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltinin hacmi 1 L'ye tamamlanarak karanlık bir ortamda ağzı kapalı olarak saklanmıştır.

Nişasta Çözeltisinin Hazırlanması: 1 gram nişasta bir miktar suda çözdürülmüş ve kaynatılmış su ile 1 L'ye tamamlanmıştır. Bu karışım 4-5 dakika kaynatılarak soğutulmuş ve iyot sayısı tayininde indikatör olarak kullanılmıştır.

0,1 N Sodyum Tiyosülfat ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) Çözeltisinin Hazırlanması: 24,82 g sodyum tiyosülfat, 75 mL kaynatılmış saf su ve 5 mL kloroform ile karıştırılmış, daha sonra 0,1 g sodyum karbonat ilave edilmiş ve üzerine saf su eklenerek 1 L'ye tamamlanmıştır.

%5'lik HCl Çözeltisi: 70 mL %37'lik HCl ile 550 mL saf su balon jode karıştırılarak hazırlanmıştır.

pH ayarlamaları için 0,1 N sodyum hidroksit ve sülfürik asit kullanılmıştır.

4.5. Aktif Karbon ile Fosfor Giderim Çalışmaları

Deneylede, ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon ile çözelti ortamından fosfor adsorpsiyonu üzerine pH, adsorbent dozu, karıştırma hızı, sıcaklık, temas süresi ve başlangıç çözelti konsantrasyonları gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Belirli konsantrasyonlarda hazırlanan fosfat çözeltilerinin absorpsiyonları spektrofotometrede ölçülmüş ve kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Absorpsiyon-Konsantrasyon grafiği olan kalibrasyon grafiğinin eğim ve kayma değerinden adsorplanana ilişkin çalışma denklemi elde edilmiş ve bu denklem yardımıyla C_0 ve C_e derişimleri hesaplanmıştır (Yang ve Qiu, 2010; Altun ve Pehlivan, 2012; Cao ve diğ., 2014; Ghaedi ve diğ., 2015). Bu derişim değerleri kullanılarak, Eşitlik (4.4.) ve (4.5)'te adsorpsiyon kapasitesi değeri (q_e) ve fosfat giderim yüzde değerleri hesaplanmıştır;

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (4.4)$$

$$\text{Verim (\%)} = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \quad (4.5)$$

C_0 : Adsorplananın başlangıç derişimini (mg/L); C_e : adsorplananın denge derişimini (mg/L); m: adsorbent miktarını (g) ve V: çözelti hacmini göstermektedir.

pH etkisini incelemek amacıyla, standart fosfat çözeltisinden 20 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ve pH'ları 2-10 aralığında değişen fosfat çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir çözelti içerisine 0,5 g adsorbent ilave edilerek 25°C sıcaklıkta, 150 rpm karıştırma hızında ve 150 dakika boyunca adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Fosfat adsorpsiyonu üzerine adsorbent dozunun etkisini incelemek amacıyla pH'ı 6,5 olan, 20 mg/L konsantrasyonunda fosfat çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin içerisine 0,1-0,9 g arasında değişen dozlarda adsorbent eklenerek 25°C sıcaklıkta, 150 rpm karıştırma hızında, 150 dakika boyunca adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Fosfat adsorpsiyonu üzerine karıştırma hızının etkisini incelemek amacıyla pH'ı 6,5 olan 20 mg/L konsantrasyonunda fosfat çözeltileri hazırlanmıştır. 50-200 rpm arasında değişen karıştırma hızlarında, 0,5 g adsorbent dozunda, 25°C sıcaklıkta ve 150 dakika boyunca adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Fosfat adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla pH'ı 6,5 olan 20 mg/L konsantrasyonunda fosfat çözeltileri hazırlanmıştır. 25-45°C arasında değişen

sıcaklıklarda, 0,5 g adsorbent dozunda, 150 rpm karıştırma hızında ve 150 dakika boyunca adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Fosfat adsorpsiyonu üzerine sürenin etkisini incelemek amacıyla pH'ı 6,5 olan 20 mg/L konsantrasyonunda fosfat çözeltileri hazırlanmıştır. 5-150 dakika arasında değişen sürelerde, 0,5 g adsorbent dozunda, 150 rpm karıştırma hızında ve 25°C'de adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

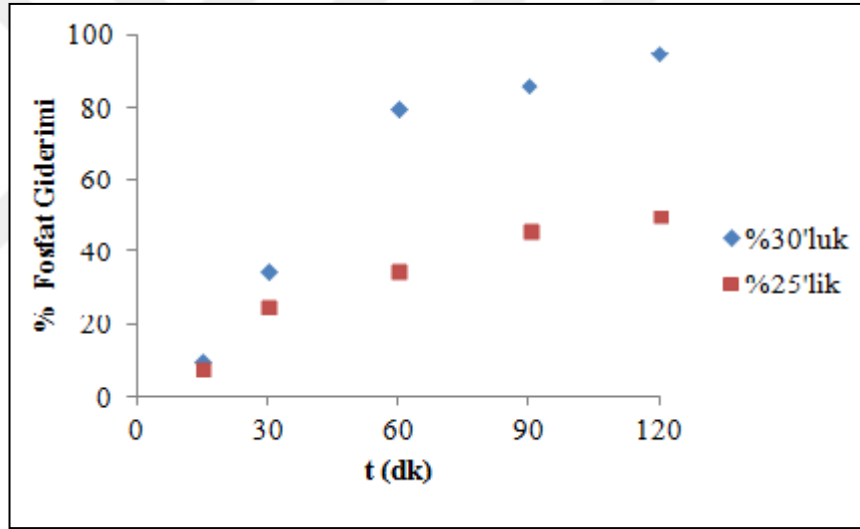
Fosfat adsorpsiyonu üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla pH'ı 6,5 olan 10-30 mg/L konsantrasyonlarda fosfat çözeltileri hazırlanmıştır. 5-150 dakika arasında değişen sürelerde, 0,5 g adsorbent dozunda, 150 rpm karıştırma hızında ve 25°C'de adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Deneyle sonucunda elde edilen veriler izoterm ve kinetik eşitliklerine uygulanmış ve termodinamik hesaplamalarda kullanılmıştır.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Aktif Karbon Eldesi

İlk aşamada %25'lik $ZnCl_2$ ile emdirme oranı 1:0,5, %30'luk $ZnCl_2$ ile emdirme oranı 1:1 olacak şekilde aktif karbonların aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Aktivasyondan sonra aynı şartlarda karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon numunelerinin fosfat giderme verimlerine bakılarak en iyi verimi veren %30'luk $ZnCl_2$ ile emdirme oranı 1:1 oranında aktifleştirilmiş aktif karbon ile fosfat giderme deneyleri yapılmıştır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Fosfat giderimi üzerine aktivasyon çözeltisinin etkisi

5.2. Aktif Karbon Örneğinin Karakterizasyonu

Bu çalışmada önemli bir atık olan ceviz kabuğundan büyük yüzey alanlı ve geniş gözenek hacimli bir aktif karbon elde edilmeye çalışılmıştır. Ceviz kabuğunun $ZnCl_2$ ile aktivasyonu ve daha sonra karbonizasyonu sonucu elde edilen aktif karbonun literatürle uyumlu olması ve yüzey alanı yanında farklı özellikleriyle de avantajlarını karşılaştırmak amacıyla karakterizasyonu yapılmıştır.

Tablo 5.1’de ham ceviz kabuğu ve elde edilen aktif karbonun kül ve nem tayini, iyot sayısı sonuçları karşılaştırılmıştır. Ham ceviz kabuğunda nem içeriği %3,37 iken aktif karbonda %1,03’e düşmüştür. Karbonizasyon prosesinin yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesi ile nem içeriğinin düştüğü söylenebilir.

Elde edilen aktif karbonun kül içeriği %5 civarındadır. Kimyasal aktivasyon sonrasında, aktivasyon ajanını aktif karbondan uzaklaştırmak için yıkama işlemi yapılmıştır. Ancak iyi adsorpsiyon özelliği bulunan aktif karbondan ZnCl₂ kimyasalı muhtemelen tam olarak uzaklaştırılmadığından küle geçmiş ve bu da kül yüzdesinin ham ceviz kabuğuna göre bir miktar daha yüksek çıkmasına neden olmuştur.

Aktif karbonda iyot sayısı, karbondaki mikro gözenek dağılımı ve yüzey alanı hakkında bilgi verir (Çiçek, 1998). Tablo 5.1’de görüldüğü üzere iyot sayısı değeri 449 mg/g bulunmuştur. Bulunan bu değer literatürde verilen iyot sayısı değerlerine yakın olup üretilen bu aktif karbonun adsorpsiyon yeteneğinin iyi olduğunu göstermiştir.

Tablo 5.1. Ham ceviz kabuğunun ve elde edilen aktif karbonun kül ve nem içeriği, iyot sayısının karşılaştırılması

Parametre	Ham Ceviz Kabuğu	Ceviz Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon
Nem İçeriği (%)	3,37	1,03
Kül içeriği (%)	1,05	5,09
İyot sayısı (mg/g)	301	449

Tablo 5.2’ye göre, literatürde mevcut çalışmalarda farklı kabuklardan elde edilen aktif karbonların kül içerikleri %1,23-8,20, nem içerikleri %2,87-11,02 aralıklarında, iyot sayıları ise 256-1114 mg/g aralığında değişmektedir.

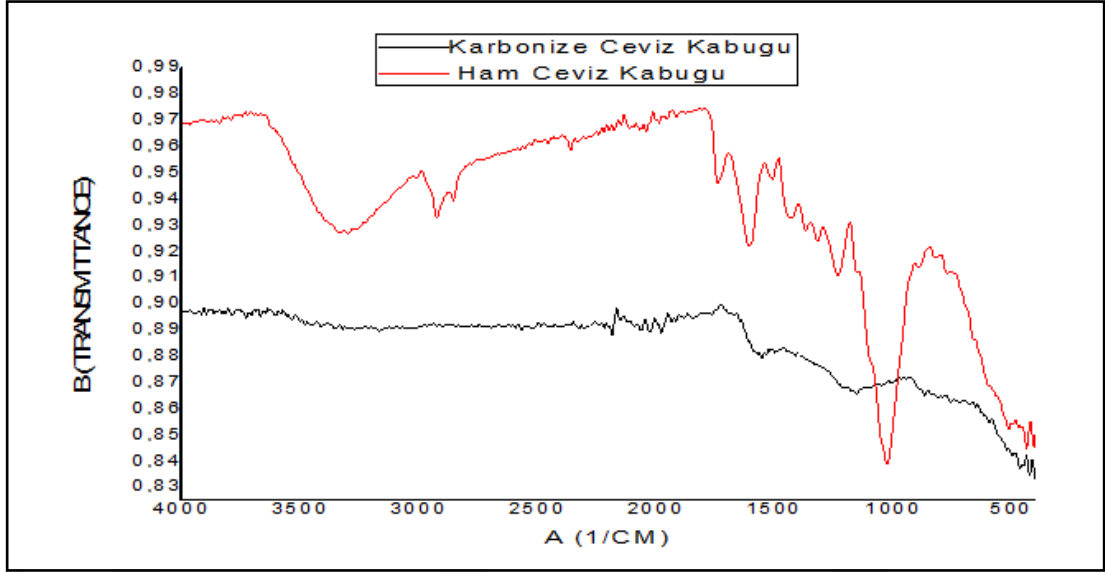
Tablo 5.2. Çeşitli kabuklardan aktif karbon eldesi ve özellikleri ile ilgili literatür çalışmaları

Kabuk	Aktivasyon Ajanı	Kül İçeriği (%)	Nem İçeriği(%)	İyot Sayısı (mg/g)	Referans
Badem Kabuğu	ZnCl ₂	-	-	256	(Çiçek, 1998)
Kestane, Fındık Kabuğu- Kayısı Çekirdeği, Üzüm Çekirdeği	ZnCl ₂	-	-	Kestane K:785 Fındık K: 276 Kayısı Ç: 400 Üzüm Ç:600	(Özçimen, 2007)
Fındık Kabuğu	ZnCl ₂	1,23	11,02	-	(Tuna, 1996)
Kestane Kabuğu	ZnCl ₂	-	-	917	(Döşemen, 2009)
Ceviz Kabuğu	ZnCl ₂	-	-	400	(Kim ve diğ., 2001)
Fındık Kabuğu	H ₃ PO ₄	5,32	-	397,7	(Şen, 2009)
Fındık Kabuğu	H ₃ BO ₃ K ₂ CO ₃	2,92	7,41	1009,71	(Sayın ve diğ., 2016)
Çam Kozalağı	H ₃ PO ₄	6,35	2,87	-	(Momcilovic ve diğ., 2011)
Yer Fıstığı Kabuğu	ZnCl ₂	8,20	9,00	1114	(Malik ve diğ., 2007)
Ceviz Kabuğu	ZnCl ₂	-	1,97	737	(Zabihi ve diğ., 2010)

5.2.1. FT-IR analiz sonuçları

Ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon örneklerinin ve ham ceviz kabuğunun yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FTIR analizine tabi tutulmuştur. Şekil 5.2’de ham ceviz kabuğuna ait FTIR spektrumu görülmektedir. Ham ceviz kabuğundan elde edilen FTIR spektrumu tipik selülozik ve ligno selülozik materyallerinkine benzemekte olup, FTIR spektrumunda 3348-3450 cm^{-1} ’deki geniş bant karboksil grubundaki –OH titreşimi ya da alkol, fenol ve lakton gruplarındaki –OH titreşimi ile (Yang ve Lua, 2003; F.L Ribeiro ve diğ., 2015), 2921-2930 cm^{-1} ’deki bantlar metil ya da metilen gruplarındaki C-H titreşimi ile , 2016 cm^{-1} ’deki bant tipik alkin grubuyla, 1735 cm^{-1} ’deki bant karbonil bileşiklerindeki (ketonlar,aldehitler, karboksilik bileşikler, asitler, esterler...) karbonil (C=O) gruplarıyla ,1635 cm^{-1} ’deki bant olefinik C=C titreşimi ya da doymamış alifatik yapılarındaki C=C titreşimi ile 1512 cm^{-1} ’deki bant aromatik halkanın iskelet yapısında yer alan C=C gerilimi ile, 1015 cm^{-1} ’de görünen keskin bant ise alkanlar, alkoller, fenoller, eterler, lipidlerdeki C-O ve C-C titreşimi ile ilişkilendirilmiştir (Yang ve Lua, 2003; Sricharoenchaikul ve diğ., 2008). Eğrilerde 586-726 cm^{-1} dalga boyu aralığında görülen zayıf bantlar CO_2 ’den gelen C=O titreşimi ile açıklanabilir.

ZnCl₂ ile aktifleştirilerek karbonize edilen ceviz kabuğunun FTIR spektrum eğrisinde ise, FTIR spektrum bantlarının şiddeti belirgin bir şekilde zayıflamıştır. 3340- 3365 cm^{-1} dalga boylarındaki zayıf ve geniş bant –OH hidroksil gruplarıyla, 2012 cm^{-1} ’deki zayıf bant tipik alkin grubuyla, 1750 cm^{-1} ’deki zayıf bant karbonil bileşiklerindeki (ketonlar,aldehitler, karboksilik bileşikler, asitler, esterler...) karbonil (C=O) gruplarıyla, 1562 cm^{-1} ’deki zayıf bantlar aromatik halkanın iskelet yapısında yer alan C=C titreşimi ile ,1180 cm^{-1} ’deki zayıf bantlar alkol, fenol.. gruplarındaki C-O titreşimi ile, 482 cm^{-1} ’deki dalga boyu da uzun zincir ile ilişkilendirilmiştir (Abdullah ve diğ., 2017; Fo ve Hameed, 2011; Jagtoyen ve diğ., 1992). Buna göre, aktifleştirme sonucu organik moleküllerin belirgin olan bant şiddetinin zayıflaması, ceviz kabuğunu oluşturan selülozik karakterdeki organik yapının bozulmasıyla açıklanabilir.



Şekil 5.2. Ham ceviz kabuğu ve aktif karbon örneğinin FTIR spektrumu

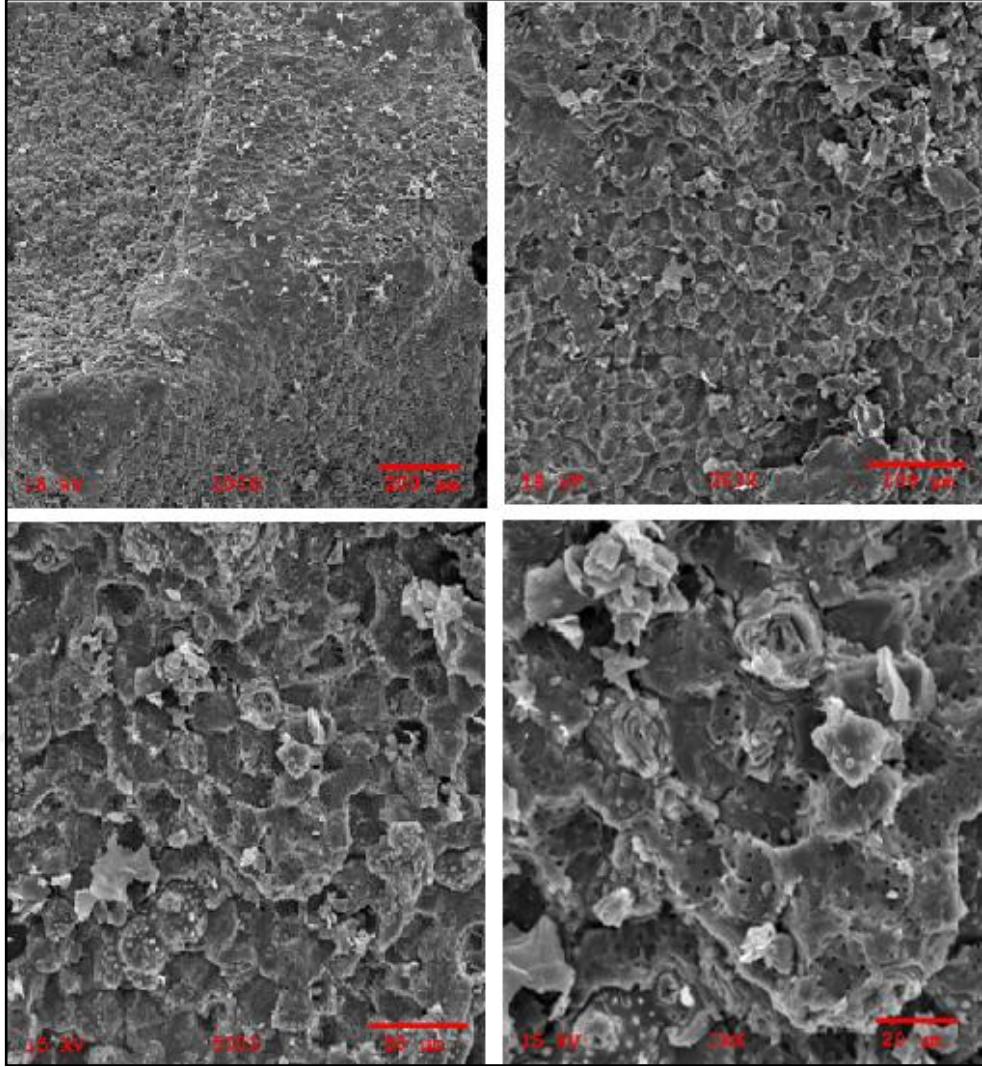
5.2.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi sonuçları

Çalışmada elde edilen aktif karbonun yüzey morfolojisini belirlemek amacıyla SEM görüntüleri çekilmiştir. Gözenek yapısında meydana gelen değişimlerin gözlemlenebilmesi için ham ceviz kabuğunun ve karbonizasyon sonrası elde edilen aktif karbonun SEM görüntüleri Şekil 5.3 ve 5.4'te sunulmuştur.

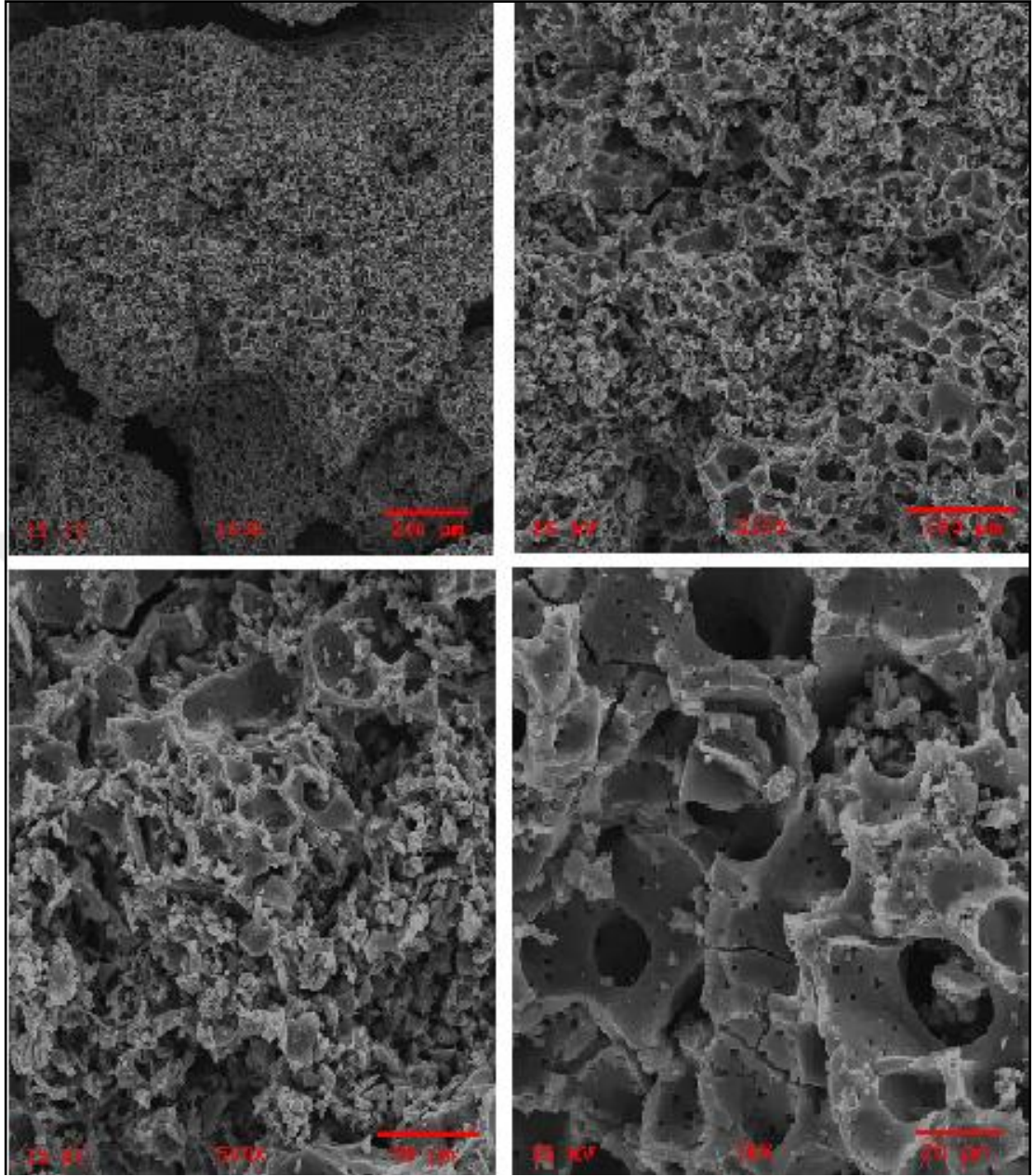
Şekil 5.3'te verilen SEM görüntüleri incelendiğinde ham ceviz kabuğunun yüzeyinin düzgün yapılı ve çok az girinti çıkıntıya sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca bazı gözeneklerin kapalı olduğu söylenebilir (Segovia-Sandoval ve diğ., 2018).

Aktive edici ajan olarak kullanılan $ZnCl_2$, karbonizasyon sırasında ceviz kabuğunun dehidrasyonunu ve oksidasyonunu sağlar ve böylece aktif karbonun mikro gözenek yapısı gelişir (Kim ve diğ., 2001). Ayrıca yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi de ceviz kabuğunun yapısındaki uçucu maddelerin uzaklaşmasıyla gözenekli yapı oluşturmaktadır. Şekil 5.4'te elde edilen aktif karbonların SEM görüntülerine bakıldığında ise yüzeyde $ZnCl_2$ ile gerçekleştirilen aktivasyon ve karbonizasyon sonrası farklı boyutlarda gözeneklerin olduğu görülmüştür. Gözeneklerin iç duvarları oldukça pürüzsüz görünmekle beraber içerisinde küçük gözeneklerin de mevcut olduğu ve aktif karbonun yüzeyinde girinti çıkıntıların arttığı dolayısıyla yüksek yüzey alanına sahip olduğu söylenebilir.

Karbonizasyon işleminden sonra yapılan yıkama işlemiyle $ZnCl_2$ aktif karbon yüzeyinden temizlenmiştir ve bu yıkama işlemi de girintili çıkıntılı yapıların ve mikro gözeneklerin oluşmasını sağlamıştır (Almansa ve diğ., 2004).



Şekil 5.3. Ham ceviz kabuğunun SEM görüntüleri (100x, 250 x, 500 x, 1kx)



Şekil 5.4. Karbonizasyon sonrası elde edilen aktif karbonun SEM görüntüleri (100x, 250x, 500x, 1kx)

5.3. Elde Edilen Aktif Karbonla Fosfat Adsorpsiyonu Çalışmaları

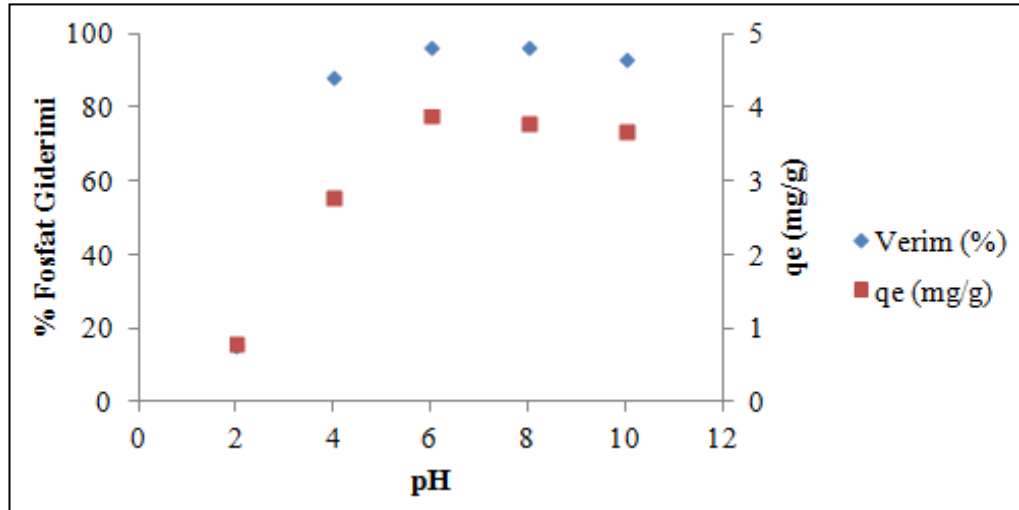
Bu çalışmada fosfatın sulu çözeltilerinden ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon ile adsorpsiyonu araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç pH'ı, adsorbent dozu, karıştırma hızı, sıcaklık, süre ve başlangıç konsantrasyonunun fosfat adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre optimum değerler belirlenmiştir. Elde edilen deneysel veriler ile Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermi çalışılmıştır. Adsorpsiyon

kinetik çalışmalarında ise elde edilen verilerin birinci ve ikinci derece yalancı kinetik modellerine uygulanabilirliği incelenmiş ve hız sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca termodinamik hesaplamaları yapılmıştır.

5.3.1. Başlangıç pH'ının etkisi

Adsorpsiyon proseslerinde başlangıç pH'ı adsorpsiyon verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Deneylede kullanılacak optimum çalışma pH'ını belirlemek için, başlangıç konsantrasyonları 20 mg/L olan ve pH'ları 2-10 aralığında değişen standart fosfat çözeltileri kullanılmıştır. 0,5 g adsorbent varlığında, oda sıcaklığında, 150 rpm karıştırma hızında ve 150 dakika boyunca adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen sonuçlar Şekil 5.5'te gösterilmiştir. pH'ın 4-8 arasında artması sonucu fosfat giderim veriminin de genel olarak arttığı görülmüştür. Fosfat giderim değerlerine bakıldığında pH değişimine bağlı olarak giderim verimindeki artış farkının fazla olmamasından dolayı diğer parametreler için yapılan çalışmalara çözeltinin orijinal pH'ı olan 6,5'te devam edilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değerlerinin değişimi incelendiğinde, pH 6,5'te en yüksek değerde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.5. Farklı pH değerleri için adsorpsiyon kapasitesi ve giderim veriminin değişimi ($C_0=20$ mg/L , 150 rpm, 0,5 g adsorbent, 150 dk)

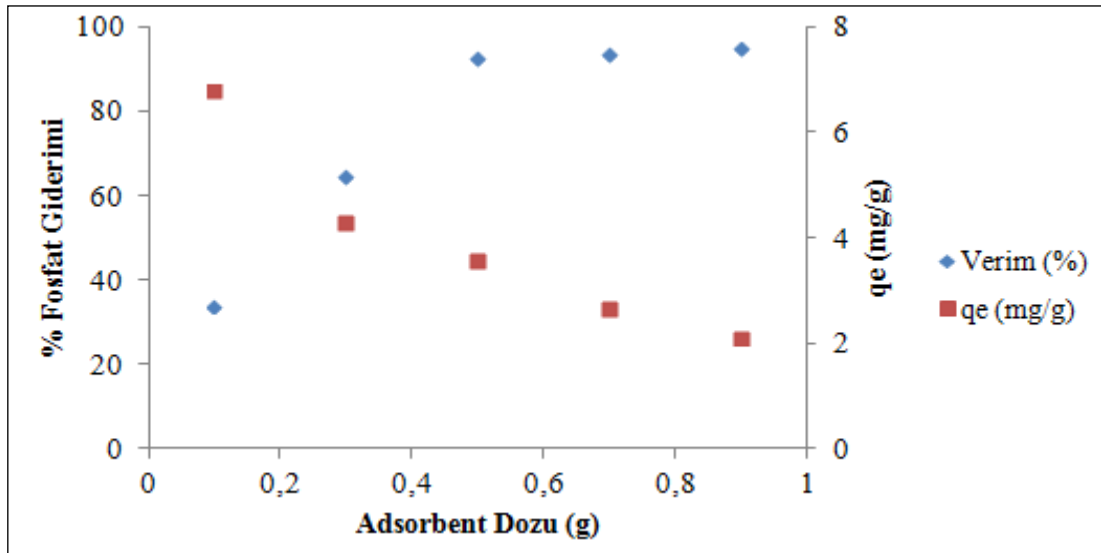
Asidik şartlarda, yüksek H^+ iyon konsantrasyonunun neden olduğu protonasyon ile fosfat adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Yüksek pH değerlerindeki azalmanın ise fosfat ve OH^- iyonlarının, adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon bölgeleri için rekabet

etmesinden kaynaklanıyor olabileceği belirtilmiştir (Xu ve diğ., 2013; Qiao ve diğ., 2019).

5.3.2. Adsorbent dozunun etkisi

Uygun pH belirlendikten sonra, adsorpsiyon çalışmalarında fosfat giderimi için adsorbent dozunun, adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi üzerindeki etkilerini belirlemek için farklı dozlarda adsorbent kullanılarak deneyler yapılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L ve pH'ı 6,5 olan standart fosfat çözeltileriyle oda sıcaklığında, 150 rpm karıştırma hızında ve 150 dakika boyunca yapılan adsorpsiyon işlemlerinde 0,1-0,9 g aralığında adsorbent kullanılmıştır.

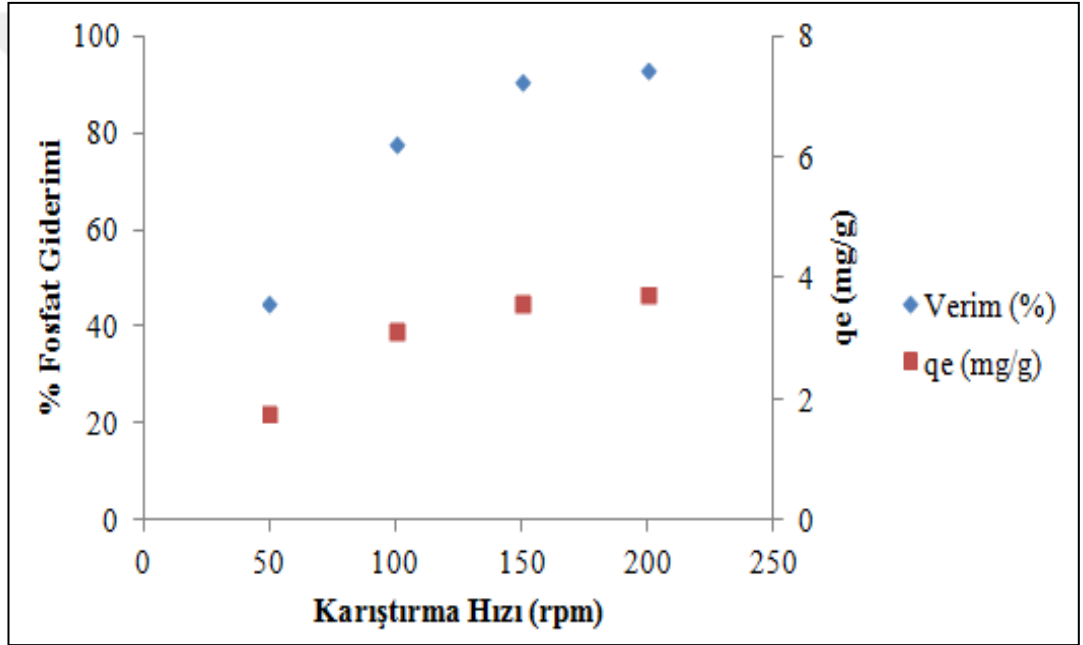
Deneysel çalışmalar sonucunda, adsorpsiyon kapasitesi değişimi ve fosfat giderim verimi (Şekil 5.6) hesaplanarak grafiğe aktarılmıştır. 0,9 g adsorbent için adsorpsiyon kapasitesinin 2,11 mg/g ve giderim veriminin %96 olduğu görülmüştür. En düşük giderim verimi 0,1 g adsorbent kullanılarak elde edilmiştir. Adsorbent dozunun artmasıyla fosfat giderim yüzdesinin de arttığı ve 0,5 g-0,9 g adsorbent dozları arasında giderim yüzdesinin birbirine yakın olduğu söylenebilir. Adsorbent dozundaki artış ile adsorpsiyon kapasitesinin azalması, adsorpsiyon prosesi boyunca aktif bölgelerinin doymamışlığından kaynaklanmaktadır (Özacar ve Şengil, 2005).



Şekil 5.6. Farklı adsorbent dozları için adsorpsiyon kapasitesi ve giderim veriminin değişimi ($C_0=20$ mg/L, pH 6,5, 150 rpm, 150 dk)

5.3.3. Karıştırma hızının etkisi

Adsorpsiyonda, yüksek verim elde etmek için adsorplanacak maddenin adsorplayıcı ile en etkili şekilde temas etmesi gerekmektedir. Bu nedenle en uygun karıştırma hızının belirlenmesi için başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L ve pH'ı 6,5 olan standart fosfat çözeltileriyle oda sıcaklığında, 0,5 g adsorbent varlığında, 150 dakika boyunca yapılan adsorpsiyon işlemleri 50-200 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Fosfat giderimi üzerine karıştırma hızının etkisi Şekil 5.7'de gösterilmiştir. Karıştırma hızı arttıkça fosfat giderimi yüzdesi de artmakla birlikte 200 rpm'de giderim % 96 olmuştur.

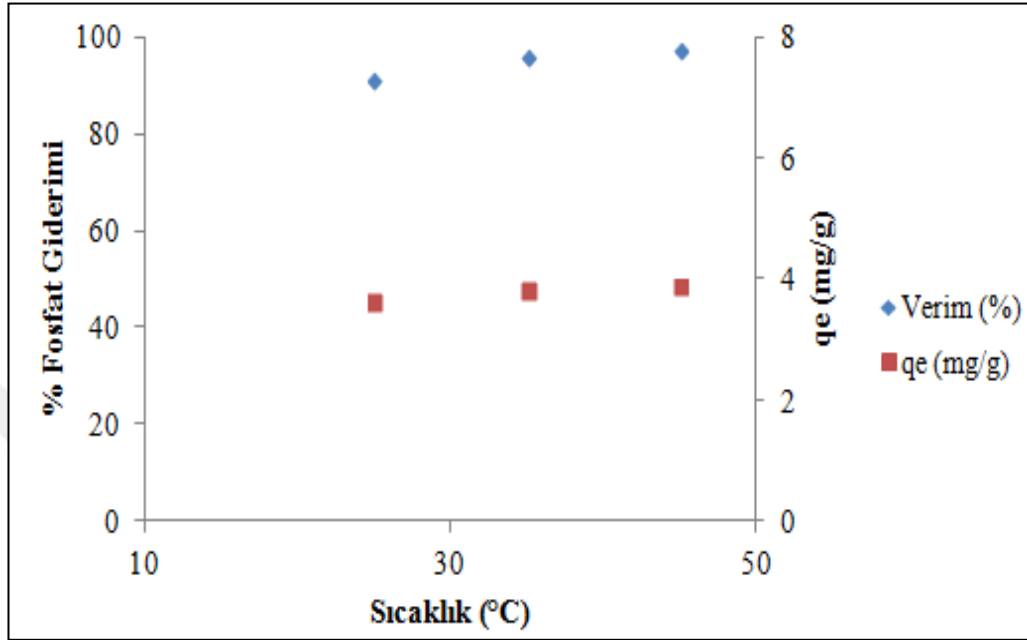


Şekil 5.7. Farklı karıştırma hızları için adsorpsiyon kapasitesi ve giderim veriminin değişimi ($C_0=20$ mg/L, pH 6,5, 0,5 g, 150 dk)

5.3.4. Sıcaklığın etkisi

Adsorpsiyon ortamının sıcaklığı, adsorpsiyon izotermelerini ve adsorpsiyonun endotermik (ısı alan) ya da ekzotermik (ısı veren) bir reaksiyon olup olmadığını göstermektedir. Başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L ve pH'ı 6,5 olan standart fosfat çözeltileriyle 150 rpm karıştırma hızında, 0,5 g adsorbent varlığında, 150 dakika boyunca yapılan adsorpsiyon işlemleri 25-45°C aralığında gerçekleştirilmiştir.

Fosfat giderimi üzerine sıcaklığın etkisi Şekil 5.8’de gösterilmiştir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin (q_e) de arttığı görülmüştür. Fosfat giderim verimi 25°C sıcaklıkta %91 ve 45°C sıcaklıkta %96 olarak hesaplanmıştır.

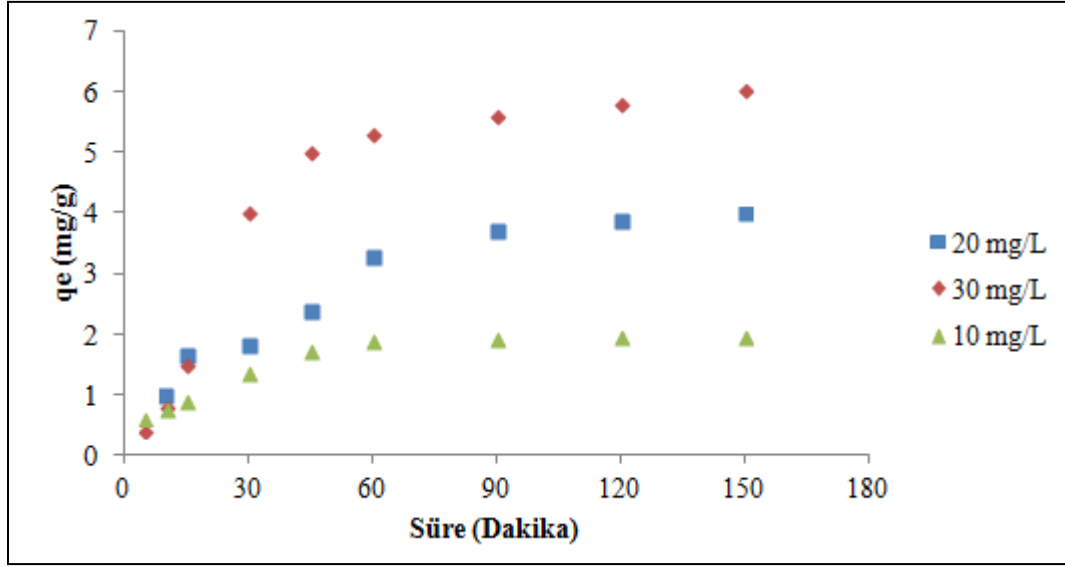


Şekil 5.8. Farklı sıcaklıklar için adsorpsiyon kapasitesi ve giderim veriminin değişimi ($C_0=20$ mg/L, pH 6,5, 0,5 g, 150 dk)

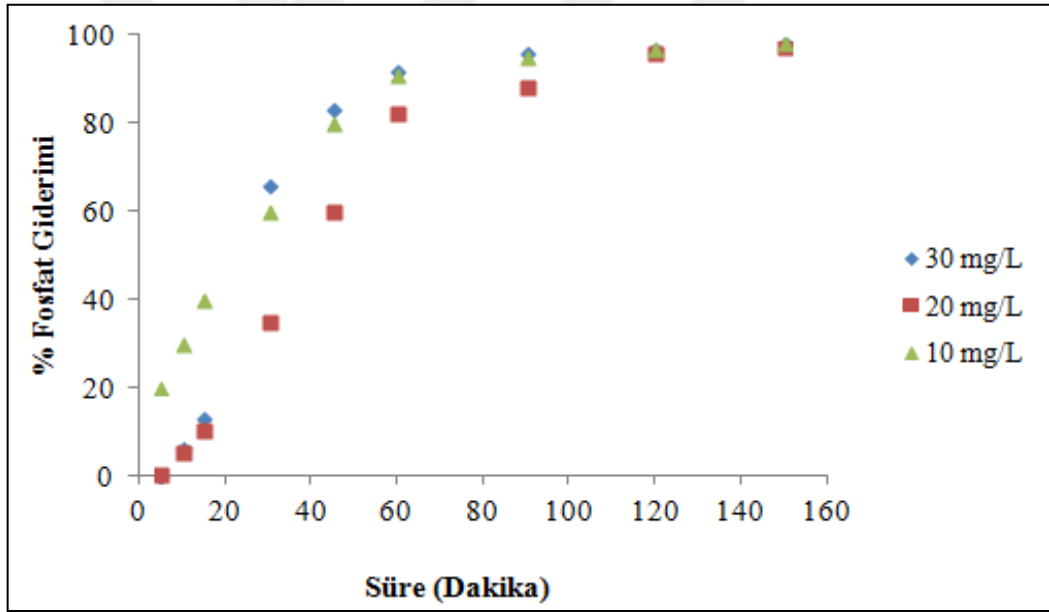
5.3.5. Temas süresinin ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Fosfatın adsorpsiyonunda temas süresinin ve başlangıç konsantrasyonunun etkisini araştırmak için başlangıç konsantrasyonu 10, 20, 30 mg/L ve pH'ı 6,5 olan standart fosfat çözeltileriyle 150 rpm karıştırma hızında, 0,5 g adsorbent varlığında, 25°C'de süreye bağlı deneyler yapılmıştır.

Şekil 5.9 ve 5.10 aktif karbon üzerinde fosfat adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonu ve temas sürelerinin etkilerini göstermektedir. Adsorplanan fosfat miktarı, başlangıç çözelti konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Bu artış başlangıç konsantrasyonlarının artması ile birlikte kütle transferinin yürütücü kuvvetinin baskın hale gelmesinden kaynaklanmaktadır (Tan ve diğ., 2009). Düşük başlangıç konsantrasyonlarında, düşük adsorpsiyon kapasiteleri ise adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerin dolgunluğa ulaşmadığını göstermektedir (Tomar ve diğ., 2014).



Şekil 5.9. Farklı temas süresi ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi (pH 6,5, 0,5 g, 25°C, 150 rpm)



Şekil 5.10. Farklı temas süresi ve başlangıç konsantrasyonunun fosfat giderim verimine etkisi (pH 6,5, 0,5 g, 25°C, 150 rpm)

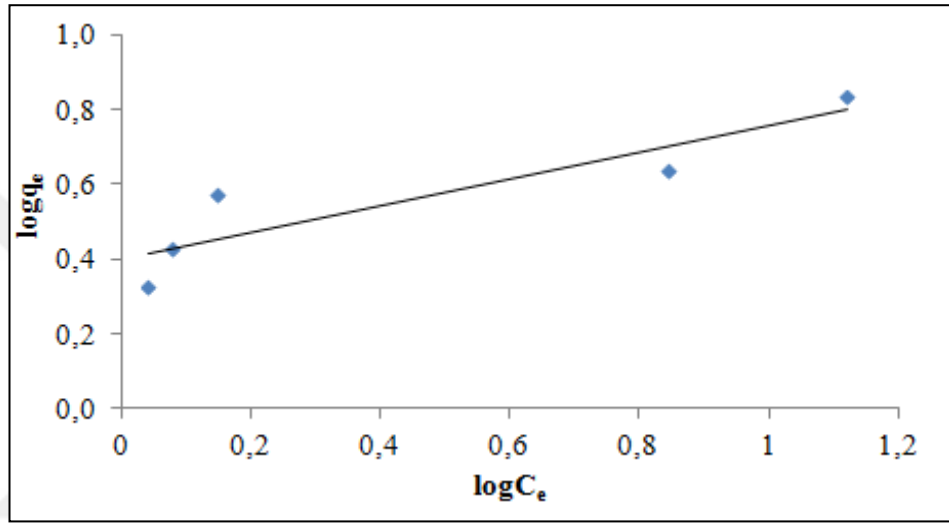
5.4. Adsorpsiyon İzotermleri

Başlangıç konsantrasyonları aynı olan fosfat çözeltilerinin, ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon için optimize edilen şartlarda deneyler yapılmış ve elde edilen veriler Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermlerine uygulanmıştır. Hesaplanan izoterm sabitleri Tablo 5.3'te verilmiştir.

Çizilen Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm grafikleri Şekil 5.11, 5.12, 5.13 ve 5.14'te verilmiştir.

5.4.1. Freundlich izotermi

$\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ değerleri grafiğe geçirilerek eğrinin eğim ve kaymasından adsorpsiyon kapasitesini gösteren K_F ve adsorpsiyon şiddetini gösteren n değerleri bulunmuştur. Elde edilen Freundlich izotermi Şekil 5.11'de verilmiştir.

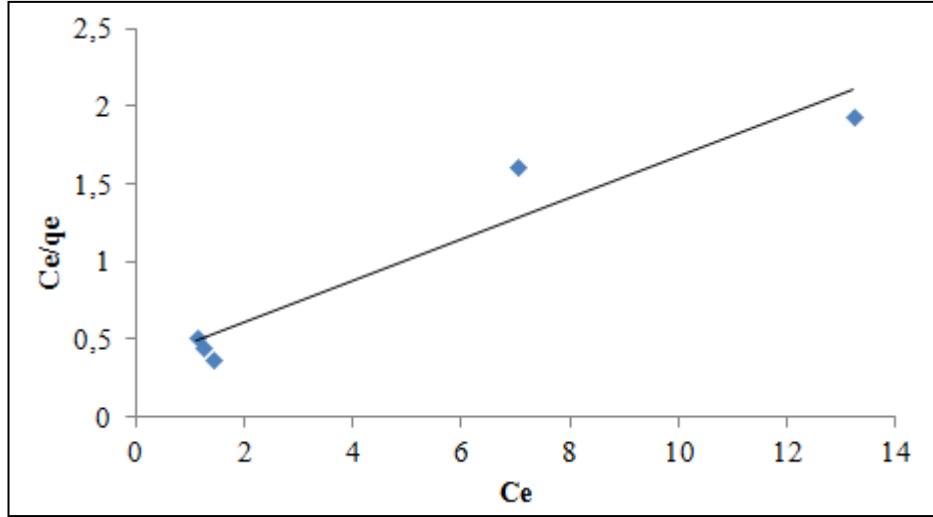


Şekil 5.11. Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi

Bu şekilden elde edilen $y = 0,3541x + 0,4003$ denkleminde faydalanılarak, K_F ve $1/n$ sabitleri hesaplanmıştır.

5.4.2. Langmuir izotermi

C_e değerlerine karşı C_e/q_e grafiğe geçirilerek eğrinin eğim ve kayması Langmuir sabitlerini verir. Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 5.12'de verilmiştir. Çizilen doğrunun eğim ve kayma değerlerinden hesaplanan V_m ve k adsorpsiyon sabitleri ve korelasyon katsayıları ise Tablo 5.3'te sunulmuştur.

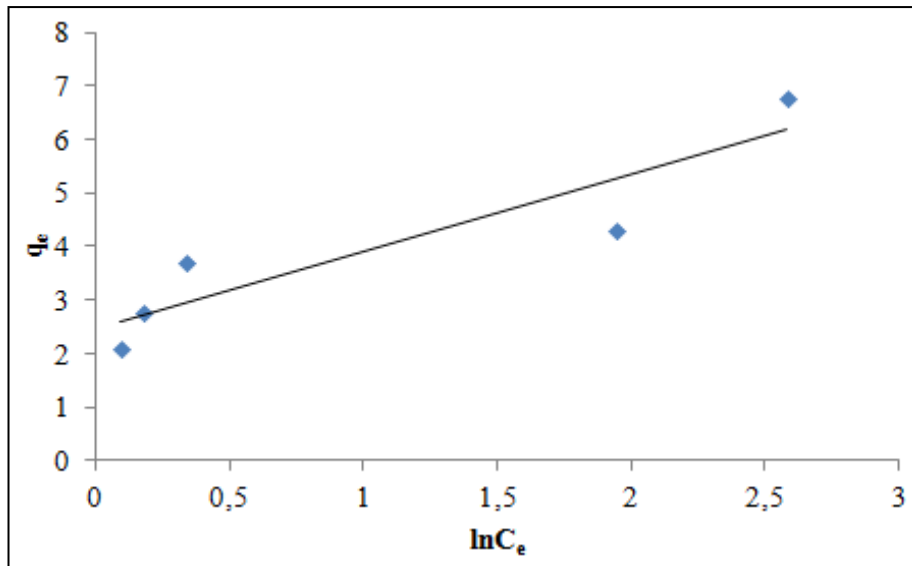


Şekil 5.12. Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi

Bu şekilden elde edilen $y = 0,1331x + 0,3457$ denkleminde faydalanılarak, V_m ve k sabitleri hesaplanmıştır.

5.4.3. Temkin izotermi

$\ln C_e$ 'ye karşı q_e değerleri grafiğe geçirilmiş ve eşitlikteki sabitler olan A ile B değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen Temkin izotermi Şekil 5.13'te verilmiştir. Hesaplanan A ve B katsayılarının değerleri Tablo 5.3'te sunulmuştur.

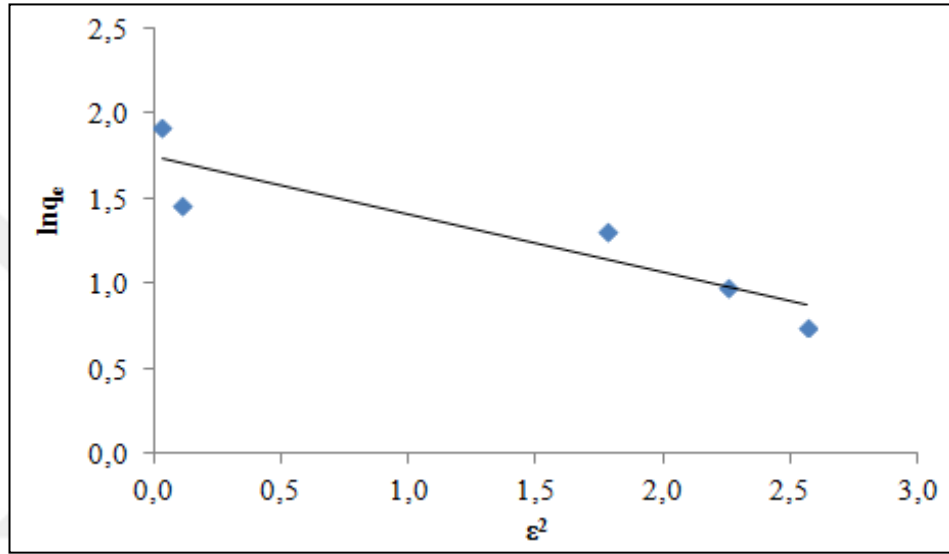


Şekil 5.13. Temkin adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi

Bu şekilden elde edilen $y = 0,1437x + 2,4782$ denkleminde faydalanılarak, A ve B sabitleri hesaplanmıştır.

5.4.4. Dubinin-Radushkevich izotermi

ϵ^2 'ye karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilmiş ve eşitlikteki sabitler olan K' , V'_m ve E değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen Dubinin-Radushkevich izotermi Şekil 5.14'te verilmiştir. Hesaplanan katsayıların değerleri Tablo 5.3'te sunulmuştur.



Şekil 5.14. Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi

Bu şekilden elde edilen $y = -0,3420x + 1,7468$ denkleminde faydalanılarak, K' , V'_m ve E sabitleri hesaplanmıştır.

Tablo 5.3. Hesaplanan Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm sabitleri

Langmuir Sabitleri	Freundlich Sabitleri	Temkin Sabitleri	Dubinin-Radushkevich Sabitleri
V_m (mg/g) = 7,61 $k = 0,38$ $R_L = 0,50$ $R^2 = 0,97$	$K_F = 2,51$ $n = 2,82$ $R^2 = 0,82$	$A = 5,632$ $B = 1,4337$ $R^2 = 0,84$	$K'(\text{mol}^2 \text{ kJ}^{-2}) = -0,3422$ $V'_m = 5,75$ E $(\text{kJ/mol}) = 1,21$ $R^2 = 0,85$

İzotermilerden elde edilen R^2 değerleri değerlendirildiğinde, elde edilen adsorbent için adsorpsiyonun Langmuir izotermi ($R^2=0,9718$) ile ifade edilebileceği görülmüştür. Bu durumun adsorbent yüzeyindeki aktif kısımların homojen dağılımlarından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. Langmuir izotermine göre hesaplanan V_m (maksimum adsorplama kapasitesi) değeri 7,61 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.3'te verilen adsorpsiyon sabiti, K değerleri kullanılarak boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda R_L sabiti 0,50 olarak hesaplanmış ve 0 ile 1 arasında değer aldığı görülmüştür. Bu değer de Langmuir izotermine adsorbent türü için uygun olduğunu göstermektedir (Alkan ve Doğan, 2001).

5.5. Adsorpsiyon Kinetiği Hesaplamaları

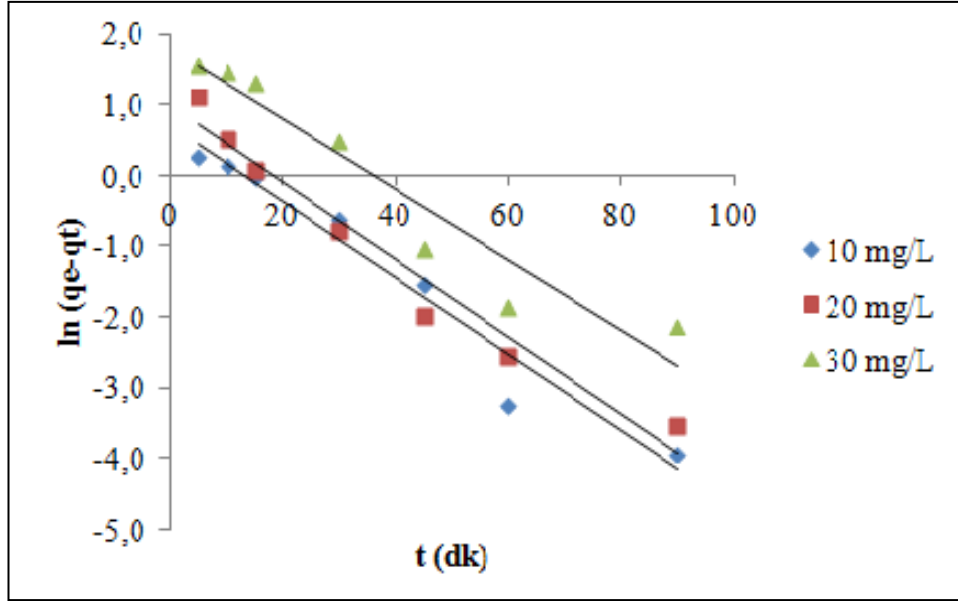
Elde edilen aktif karbon ile fosfat adsorpsiyonunun deneysel sonuçlarının yorumlanabilmesi, adsorpsiyon işlemine etki eden hız basamaklarının anlaşılabilmesi için kinetik çalışması yapılmıştır.

Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini belirlemek amacıyla sözde I. dereceden ve sözde II. dereceden kinetik modelleri uygulanmıştır.

5.5.1. Sözde I. dereceden hız denklemi

Adsorpsiyon işleminde, I. mertebeden adsorpsiyon hız sabitleri $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı zaman değerlerinin grafiğinden Şekil 5.15'te elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır. Elde edilen k_1 ve $q_{e,d}$ ve $q_{e,h}$ değerleri Tablo 5.4'te verilmiştir.

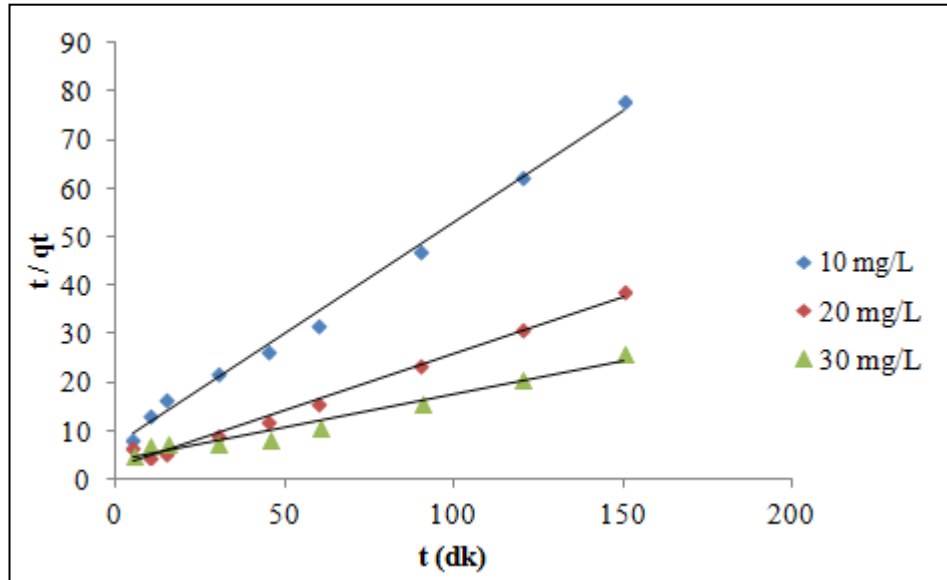
İdeal şartlarda, deneysel olarak bulunan $q_{e,d}$ değerinin $q_{e,h}$ değerine eşit olması gerekmektedir. Çizelgede sözü edilen değerlerin arasındaki farkın fazla olduğu görülmektedir. Korelasyon katsayısı değerinin 1'e yakın olmasına rağmen $q_{e,d}$ ve $q_{e,h}$ değerleri arasında oluşan bu fark nedeniyle adsorpsiyon sürecinin sözde I. mertebeden hız ifadesine uyduğu söylenemez.



Şekil 5.15. Fosfat adsorpsiyonuna ilişkin sözde birinci mertebeden kinetik modeli

5.5.2. Sözde II. dereceden hız denklemleri

İkinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitleri, t/q_t 'ye karşı zaman değerlerinin grafiğinden Şekil 5.16'da elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır. Elde edilen k_2 ve q_e değerleri Tablo 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.16. Fosfat adsorpsiyonuna ilişkin sözde ikinci mertebeden kinetik modeli

Deneysel verilerden elde edilen $q_{e,d}$ değerleri ile teorik olarak bulunan $q_{e,h}$ değerleri birbirlerine sözde II. dereceden kinetik modelde daha yakındır. Bu sonuçlara göre, ceviz kabuğunun $ZnCl_2$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon ile fosfat adsorpsiyonunun ikinci mertebeden bir adsorpsiyon süreci olduğu söylenebilir.

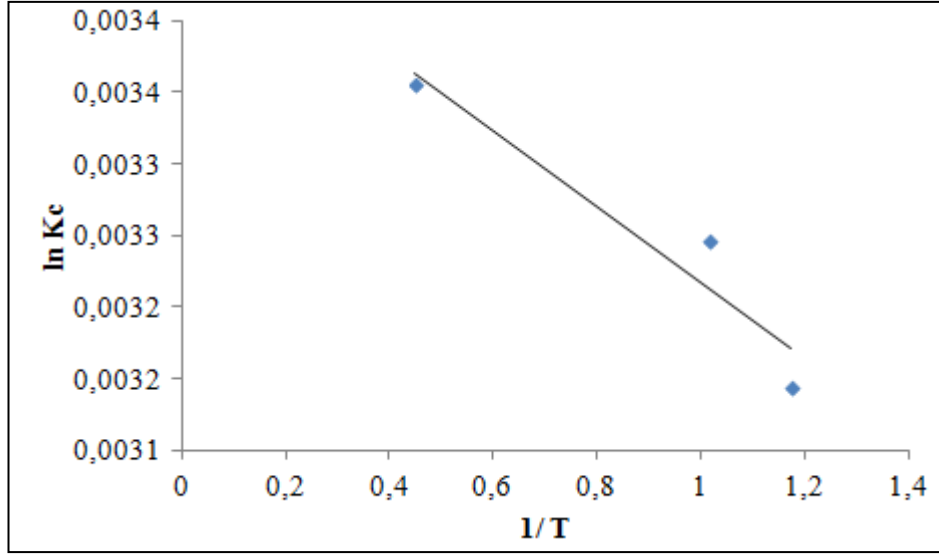
Tablo 5.4. Fosfat adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri

Sözde I.Mertebe Kinetik Modeli				
	$q_{e,d}$	$q_{e,h}$	k_1	R^2
10 mg/L	1,92	2,60	0,0542	0,95
20 mg/L	3,90	2,70	0,0547	0,96
30 mg/L	5,92	8,51	0,0657	0,97
Sözde II.Mertebe Kinetik Modeli				
	$q_{e,d}$	$q_{e,h}$	k_2	R^2
10 mg/L	1,92	2,16	0,02942	0,99
20 mg/L	3,90	4,15	0,02283	0,99
30 mg/L	5,92	6,20	0,00542	0,98

5.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Çalışmalar başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L olan, 298-318K arasındaki sıcaklıklarda, optimum şartlarda (pH, adsorbent miktarı, karıştırma hızı ve temas süresi) sürdürülmüştür. Ölçüm sonuçları Gibbs serbest enerji değişimi prensibine dayanarak yapılmıştır.

Aktif karbon üzerinde fosfat adsorpsiyonuna ait termodinamik parametrelerin hesaplanması için $\ln K_c$ değerlerine karşılık $1/T$ grafiği Şekil 5.17’de verilmiştir.



Şekil 5.17. Fosfat adsorpsiyonuna ait termodinamik parametrelerin hesaplanması için lnKc değerlerine karşılık 1/T grafiği

Şekil 5.17’de verilen grafiğin eğiminden Tablo 5.5’te verilen adsorpsiyondaki entalpi değişimi (ΔH^0), serbest enerji değişimi (ΔG^0) ve adsorpsiyon entropisi (ΔS^0) değerleri hesaplanmıştır.

Tablo 5.5. Fosfat adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

T(K)	K _c	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol K)
298	1,56	-1,11	1,56	0,00898
308	2,75	-2,59	1,68	0,01389
318	3,23	-3,10	1,75	0,01526

Tablo 5.5’teki sonuçlara göre 25, 35 ve 45°C (298, 308, 318 K) sıcaklıklarında elde edilen değerler görülmektedir. Negatif ΔG^0 değerleri de fosfatın elde edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun spontane (kendiliğinden gerçekleşen) bir adsorpsiyon türü olduğunu ve dışarıdan herhangi bir enerji verilmeksizin meydana geldiğini ifade etmektedir (Eren ve diğ., 2007; Dahri ve diğ., 2014).

Entropi değerlerinin (ΔS^0) pozitif olması adsorpsiyon sürecinde çözelti-adsorbent ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını ve karbonların fosfat moleküllerine karşı güçlü ilgisini göstermektedir (Hamdaoui ve diğ., 2008; Alkan ve diğ., 2007).

Standart entalpi değişim değerinin (ΔH^0) pozitif değerde olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir (Dahri ve diğ., 2014).



6.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ceviz kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon elde edilmiş ve elde edilen aktif karbon ile fosfat adsorpsiyonu çalışılmıştır. Elde edilen aktif karbon ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında pH'ın, sıcaklığın, karıştırma hızının, temas süresinin, konsantrasyonun ve adsorbent miktarının etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışması sonunda elde edilen veriler ile kinetik , izoterm, ve termodinamik çalışmaları yapılmıştır. Üretilen aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir.

Büyük yüzey alanlı aktif karbon elde edebilmek amacıyla ceviz kabuğuna $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon uygulanmıştır. Aktif karbon numunelerinin fosfat giderme kapasitelerine bakılarak en iyi verimi veren %30'luk $ZnCl_2$ ile emdirme oranı 1:1 oranında aktifleştirilmiş aktif karbon ile fosfat giderme deneyleri yapılmıştır.

Çalışmalarda kullanılacak olan aktif karbonun kül içeriğinin % 5,09, nem içeriğinin %1,03, iyot sayısının 449 mg/g olduğu belirlenmiştir.

Ham ceviz kabuğunun SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyin genel olarak az gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir. Aktif karbonların SEM görüntüleri incelendiğinde ise yüzeyinde gözenek artışı görülmektedir. Karbonizasyon öncesi uygulanan kimyasal aktivasyon işlemi ile kimyasal ajanın, maddenin gözenek dokusuna difüzyonu ile yüzey alanının artırılması sağlanmıştır. Elde edilen aktif karbonun dış yüzeyinin girintili çıkıntılı, farklı boyutlarda gözenekli yapıya sahip olduğu görülmektedir.

$ZnCl_2$ kullanılarak üretilen aktif karbonların FT-IR spektrumları, ham maddenin FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında katı ürünlerin fonksiyonel gruplarının oldukça az olduğu, ham maddede bulunan birçok fonksiyonel grubun katı ürünlerde yok olduğu görülmüştür.

Fosfat giderimi üzerine pH'ın etkisinin belirlenmesi için 2-10 pH değerleri arasında çalışılmıştır. Optimum pH değerini belirlemek için pH 2'den 10'a kadar arttırıldığında fosfat giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Orijinal pH olan 6,5'te ise %95 giderim elde edilmiştir. pH'ın daha da arttırılmasının adsorpsiyonu çok fazla etkilememesinden dolayı diğer parametreler çözeltinin orijinal pH değerinde çalışılmıştır.

Fosfat giderimi üzerine adsorbent dozunun etkisinin belirlenmesi için 0,1-0,9 g değerleri arasında adsorbent kullanılmıştır. En etkili adsorbent dozu 0,5 g olarak belirlenmiştir. Daha düşük adsorbent miktarında yeterli yüzey alanı olmamasından dolayı daha az verim sağlanmıştır, yüksek adsorbent miktarında ise verim çok fazla artmamıştır.

Fosfat giderimi üzerine sıcaklığın etkisi 25-45°C sıcaklıkları arasında incelenmiştir ve sıcaklık artışıyla birlikte fosfat gideriminin arttığı belirlenmiştir. En yüksek giderim verimi 45°C'de görülmüştür. Buna bağlı olarak adsorpsiyon olayının endotermik olduğu kanısına varılmıştır.

5-150 dk süreleri arasında temas süresinin etkisi incelendiğinde 120 ile 150 dakikalardaki fosfat giderim veriminin yakın olduğu bulunmuştur. 120. dakikadan sonra başlangıç konsantrasyonunun etkisinin olmadığı, her üç konsantrasyon için de aynı giderim veriminin elde edildiği gözlenmiştir. Bu durum adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon merkezlerinin doygunluğa ulaşması ile açıklanabilir.

Çalışmada elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde Langmuir izoterm modeline ($R^2 = 0,9718$) uygunluk gösterdiği görülmüştür.

Adsorpsiyonun kinetik incelemesi sırasıyla 10,20 ve 30 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında, 5 ile 150'nci dakikalar arasında ve 25°C sıcaklığında adsorpsiyon deneyleri ile yapılmıştır. Adsorpsiyon hızını etkileyen adsorpsiyon basamaklarının anlaşılabilmesi için sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. Elde edilen aktif karbon için sözde ikinci derece kinetik modelin uygun olduğu belirlenmiştir.

25, 35 ve 45°C’de elde edilen veriler ile hesaplanan Gibbs serbest enerji değişiminin (ΔG) negatif olması, adsorpsiyon işleminin uygulanan sıcaklıklar için kendiliğinden oluşan bir sistem olduğunu göstermektedir. Entropi değişiminin (ΔS) pozitif değer olması ise adsorbent ile adsorplanan ara yüzey arasındaki düzensizliğin arttığını göstermektedir. Entalpi değerinin pozitif değerde olması (ΔH) ceviz kabuğundan elde edilen adsorbent ile fosfat adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak fosfat gideriminde yüksek maliyetli olan aktif karbon yerine ucuz ve bol miktarda bulunan ceviz kabuğunun etkili bir adsorbent olarak kullanılabileceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

Abdullah N.S., Hussin M.H., Sharifuddin S.S., Mohamed Yusoff M.A., Preparation and Characterization of Activated Carbon from Moringa Oleifera Seed POD, *Sci.Int.(Lahore)*, 2017, **29**(1),7-11.

Ahmed M.J., Preparation of Activated Carbon from Date Palm Stones and Application for Wastewater Treatments: Review, *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, **102**, 168-182.

Akçakal Ö., Badem Kabuğu ile Kayısı ve Şeftali Çekirdeğinden Hazırlanan Lignoselülozik Karışımdan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2017, 463072.

Akgöl C., Eke P., Dere D., Odun Kömürü ve Ceviz Kabuğundan Aktif Karbon Eldesi ve Karakterizasyonu, *6. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi*, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, 2015.

Alberti G., Amendola V., Pesavento M., Biesuz R., Beyond the Synthesis of Novel Solid Phases: Review on Modelling of Sorption Phenomena, *Coordination Chemistry Reviews*, 2012, **256**(1-2), 28-45.

Alkan M., Doğan M., Adsorption of Copper (II) Onto Perlite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, **243**(2), 280-291.

Alkan M., Demirbaş Ö., Doğan M., Adsorption Kinetics and Thermodynamics of an Anionic Dye onto Sepiolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, **101**(3), 388-396.

Almansa C., Molina-Sabio M., Rodríguez-Reinoso F., Adsorption of Methane into ZnCl₂-activated Carbon Derived Discs, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **76**(1-3), 185-191.

Alslaibi M.T., Abustan İ., Ahmad M.A., Foul A.A., A Review: Production of Activated Carbon from Agricultural Byproducts via Conventional and Microwave Heating, *Chemical Technology and Biotechnology*, DOI: 10.1002/jctb.4028.

Altun T., Pehlivan E., Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Modified Walnut Shells, *Food Chemistry*, 2012, **132**, 693–700.

Alyüz B., Veli S., Kinetics and Equilibrium Studies for the Removal of Nickel and Zinc from Aqueous Solutions by Ion Exchange Resins, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167**(1-3), 482-488.

Annadurai G., Ling L.Y., Lee J.,F., Adsorption of Reactive Dye from an Aqueous Solution by Chitosan: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152**(1), 337–346.

Anusha G., Feasibility Studies on the Removal of Iron and Fluoride from Aqueous Solution by Adsorption Using Agro Based Waste Materials, A Thesis, Anna University, 2013.

Ashley K., Cordell D., Mavinic D., A Brief History of Phosphorus: From the Philosopher's Stone to Nutrient Recovery and Reuse, *Chemosphere*, 2011, **84**(6), 737–746.

ASTM-D4607-94, Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Number, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 2006.

ASTM 2866-94, Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 2004.

Atkins P.W., *Physical Chemistry*, 5. Edition, Oxford University Press, Oxford, 1994.

Avcı Ö., Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon İle Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011, 238993.

Ayar E., Bentonit Kili Kullanılarak Su Ortamından Fosforun Adsorpsiyon İle Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2009, 237319.

Ayberk S., *Çevre Kirliliği ve Kontrol Yöntemleri*, 3. baskı, Çevre Mühendisliği Ders Notu, İzmit, 2002.

Balçık B., Atık Lastiklerden Aktif Karbon Eldesi ve Boyar Madde Gideriminde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2018, 539889.

Balkaya N., Akdeniz Kızıl Toprağı Kullanılarak Atıksudan Fosfat Adsorpsiyonu, *Ekoloji*, 2003, **3**, 6-11.

Bandosz T. J., Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, Elsevier Ltd., 2006, 571 p.

Bansal R.C., Goyal M., Activated Carbon Adsorption, CRC Press Taylor & Francis Group, USA. 2005

Başbüyük M., Forster C.F., An Examination of the Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System, *Process Biochemistry*, 2003, **38**(9), 1311-1316.

Berkem A.R., Baykut S., *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No: 2735, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 1980.

Bhagowati B., Ahamad K.U., A Review on Lake Eutrophication Dynamics and Recent Developments in Lake Modeling, *Ecohydrology & Hydrobiology*, 2019, **19**(1), 155-166.

Bhargova D. S. and Sheldarkar, S. B., Effects of Adsorbent Dose and Size on Phosphate Removal from Wastewaters, *Environmental Pollution*, 1992, **76**, 51-60.

Bortone G., Gemelli S., Rambaldi A., Tilche A., Nitrification, Denitrification and Biological Phosphate Removal in Sequencing Batch Reactors Treating Piggery Wastewater, *Water Science & Technology*, 1992, **26**, 5-6.

Bouchelta C., Medjram M.S., Bertrand O., Bellat J.P., Preparation and Characterization of Activated Carbon from Date Stones by Physical Activation with Steam, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, **82**(1), 70-77.

Budinova T., Ekinci E., Yardım F., Grimm A., Björnbohm E., Minkova V., Goranova M., Characterization and Application of Activated Carbon Produced by H₃PO₄ and Water Vapor Activation, *Fuel Processing Technology*, 2006, **87**(10), 899-905.

Cao J., Lin J., Fang F., Zhang M., Huc Z., A New Adsorbent by Modifying Walnut Shell for the Removal of Anionic Dye: Kinetic and Thermodynamic Studies, *Bioresource Technology*, 2014, **163**, 199–205.

Ceyhan A.A., Şahin Ö., Baytar O., Saka C., Surface and Porous Characterization of Activated Carbon Prepared from Pyrolysis of Biomass by Two-stage Procedure at Low Activation Temperature and its the Adsorption of Iodine, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, **104**, 378-383.

Chu H.C., Chen K.M., Reuse of Activated Sludge Biomass: II. The Rate Processes for the Adsorption of Basic Dyes on Biomass, *Process Biochemistry*, 2002, **37**(10), 1129-1134.

Clark T., Stephenson T., Pearce A., Phosphorus Removal by Chemical Precipitation in a Biological Aerated Filter, *Water Research*, 1997, **31**(10), 2557-2563.

Çetin P., İçme Sularında Fosfor Giderimi İçin Yeni Bir Yöntem Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013, 3522277.

Çiçek İ., Tarımsal Kaynaklı Atıklardan Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1998, 75384.

Dabrowski A., Adsorption- from Theory to Practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2001, **93**(1-3), 135-224.

Dahri M. K., Kooh M. R. R., Lim L. B.L., Water Remediation Using Low Cost Adsorbent Walnut Shell for Removal of Malachite Green: Equilibrium, Kinetics, Thermodynamic and Regeneration Studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, **2**(3), 1434-1444.

Danish M., Ahmad T., A Review on Utilization of Wood Biomass as a Sustainable Precursor for Activated Carbon Production and Application, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **87**, 1–21.

Delaney P., McManamona C., P. Hanrahan J., P. Copleya M., D. Holmes J., A. Morrisa M., Development of Chemically Engineered Porous Metal Oxides for Phosphate Removal, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**(1), 382–391.

Dias J. M., Alvim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F., Riviera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Waste Materials for Activated Carbon Preparation and Its Use in Aqueous-phase Treatment: A Review, *Journal of Environmental Management*, 2007, **85**(4), 833-846.

Doğan F., Mevcut Atıksu Arıtma Tesislerinin Fosfor Giderimi İçin Rehabilitasyonunda Seçeneklerin Değerlendirilmesi, Çevre ve Orman Uzmanlık Tezi, Çevre ve Orman Bakanlığı, 2010.

Döşemen Y., Kestane Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009, 9693.

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

Ekici H., Kayısı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonla Sulardan Fosfat ve Bakır(II) Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2007, 200179.

Eren E., Afsin B., Investigation of a Basic Dye Adsorption from Aqueous Solution onto Raw and Pre-treated Sepiolite Surfaces, *Dyes and Pigments*, 2007, **73**(2), 162-167.

Fan C., Zhang Y., Adsorption Isotherms, Kinetics and Thermodynamics of Nitrate and Phosphate in Binary Systems on a Novel Adsorbent Derived from Corn Stalks, *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, **188**, 95–100.

F.L. Ribeiro R., C.Soaes V., M.Costa L., C.Nascentes C., Production of Activated Carbon from Biodiesel Solid Residues: An Alternative for Hazardous Metal Sorption from Aqueous Solution, *Journal of Environmental Management*, 2015, **162**, 123-131.

Foo K.Y., Hameed B.H., Preparation and Characterization of Activated Carbon from Sunflower Seed Oil Residue via Microwave Assisted K_2CO_3 Activation, *Bioresource Technology*, 2011, **102**(20), 9794- 9799.

Franco D., Jabari Lee Sebastian Arbelaez, Cohen N., Kim J., Removal of Phosphate from Surface and Wastewater via Electrocoagulation, *Ecological Engineering*, 2017, **108**, Part B, 589-596.

Galiatsatou P., Metaxas M., Kasselouri-Rigopoulou V., Mesoporous Activated Carbon from Agricultural Byproducts, *Microchimica Acta*, DOI: 10.1007/s006040170045.

Ghaedi M., Mazaheri H., Khodadoust S., Hajati S., Purkait M.K., Application of central composite design for simultaneous removal of methylene blue and Pb²⁺ ions by walnut wood activated carbon, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, **135**, 479-490.

Girgis B.S., Yunis S.S., Soliman A.M., Characteristics of Activated Carbon from Peanut Hulls in Relation to Conditions of Preparation, *Materials Letters*, 2002, **57** (1), 164-172.

Goswami S., Ghosh U. C., Studies on Adsorption Behaviour of Cr(VI) Onto Synthetic Hydrous Stannic Oxide, *Water SA*, 2005, **31**(4), 597-602.

Guo Y., Rockstraw D.A., Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, **100**, 12–19.

Günay A., Arslankaya E., Tosun İ., Lead Removal from Aqueous Solution by Natural and Pretreated Clinoptilolite: Adsorption Equilibrium and Kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **146**(1-2), 362-371.

Güngör C., Üzüm Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Bakır Gideriminde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2010, 283104.

Hamdaoui, O., Saoudi, F., Chiha, M., Naffrechoux, E., Sorption of Malachite Green by a Novel Sorbent, Dead Leaves of Plane Tree: Equilibrium and Kinetic Modeling. *Chemical Engineering Journal* , 2008, **143**(1-3), 73-84.

Han C., Lalley J., Iyanna N., Nadagouda M.N., Removal of Phosphate Using Calcium and Magnesium-modified Ironbased Adsorbents, *Materials Chemistry and Physics*, 2017, **198**, 115-124.

Hayashi J. I., Kazehaya A., Muroyama K. , Watkinson A.P., Preparation of Activated Carbon from Lignin by Chemical Activation, *Carbon*, 2000, **38**(13), 1873–1878.

Ho Y.S., Mackay G., Pseudo- second Order Model for Sorption Processes, *Process Biochemistry*, 1999, **34**(5), 451-465.

Hu Q., Zhang Z., Application of Dubinin–Radushkevich Isotherm Model at the Solid/solution Interface: A Theoretical Analysis, *Journal of Molecular Liquids*, 2019, **277**, 646-648.

Huang X., Liao X., Shi B., Adsorption Removal of Phosphate in Industrial Wastewater by Using Metal-loaded Skin Split Waste, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **166**, 1261–1265.

Hwan Oh G., Rae Park C., Preparation and Characteristics of Rice-straw-based Porous Carbons with High Adsorption Capacity, *Fuel*, 2002, **81**(3), 327-336.

Inyinbor A.A., Adekola F.A., Olatunji G.A., Kinetics, Isotherms and Thermodynamic Modeling of Liquid Phase Adsorption of Rhodamine B Dye onto *Raphia Hookeri* Fruit Epicarp, *Water Resources and Industry*, 2016, **15**, 14-27.

Ioannidou O., Zabaniotou A., Agricultural Residues as Precursors for Activated Carbon Production—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007, **11**(9), 1966-2005.

İrdemez Ş., Demircioğlu N., Yıldız Y.Ş., The Effects of pH on Phosphate Removal from Wastewater by Electrocoagulation with Iron Plate Electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **137**(2), 1231–1235.

Jagtøyen M., Thwaites M., Stencel J., McEnaney B., Derbyshire F., Adsorbent Carbon Synthesis from Coals by Phosphoric Acid Activation, *Carbon*, 1992, **30**(7), 1089-1096.

Jeon D., Yeom S., Recycling Wasted Biomaterial, Crab Shells, as an Adsorbent for the Removal of High Concentration of Phosphate, *Bioresource Technology*, 2009, **100**, 2646–2649.

Jiang J., Inhyuk Kim D., Dorji P., Phuntsho S., Hong S., Kyong Shon H., Phosphorus Removal Mechanisms from Domestic Wastewater by Membrane Capacitive Deionization and System Optimization for Enhanced Phosphate Removal, *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, **126**, 44-52.

Karageorgiou, K., Paschalis, M., Anastassakis, G.N., Removal of Phosphate Species from Solution by Adsorption onto Calcite Used as Natural Adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **139**, 447-452.

Khalili N.R., Pan M., Sandi G., Determination of Fractal Dimensions of Solid Carbons from Gas and Liquid Phase Adsorption Isotherms, *Carbon*, 2000, **38**(4), 573-588.

Kılıç M., Apaydın E., Ayşe V., Pütün E., Preparation and Surface Characterization of Activated Carbons from *Euphorbia Rigida* by Chemical Activation with ZnCl₂, K₂CO₃, NaOH and H₃PO₄, *Applied Surface Science*, 2012, **261**, 247-254.

Kışlalıoğlu M., Berkes F., *Ekoloji ve Çevre Bilimleri*, 4. Basım, Remzi Kitabevi, İstanbul, 2004.

Kıvanç B., Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Fosfat Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2011, 282904.

Kilislioğlu A., Bilgin B., Thermodynamic and kinetic investigations of uranium adsorption on amberlite IR-118H resin, *Applied Radiation and Isotopes*, 2003, **58**(2), 155-160.

Kim J., Sohna M., Kima D., Sohn S., Kwon Y., Production of Granular Activated Carbon From Waste Walnut Shell and Its Adsorption Characteristics for Cu²⁺ Ion, *Journal of Hazardous Materials*, 2001, **85**(3), 301–315.

Kocataş A., *Ekoloji ve Çevre Biyolojisi*, 10. Baskı, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 2008.

Köse E., Kıvanç B., Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell, *Chemical Engineering Journal*, 2011, **178**, 34–39.

Kumaş C., Fındık Kabuğundan Aktif Karbon Elde Edilmesinde Fosforik Asit ve Bor Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 2015, 398568.

Kuru B., Agro Endüstri Atıksularından Kimyasal Çöktürme ile Azot ve Fosfor Gideriminin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2012, 309673.

Küçükgül Y.E., Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2004, **6**(3), 41-56.

Leite B.Ç., Casenave C., Modelling Eutrophication in Lake Ecosystems: A Review, *Science of the Total Environment*, 2019, **651**, 2985–3001.

Li W., Zhang L., Peng J., Li N., Zhu X., Preparation of High Surface Area Activated Carbons from Tobacco Stems with K₂CO₃ Activation Using Microwave Radiation, *Industrial Crops and Products*, 2008, **27**(3), 341-347.

Lu S.G, Bai S.Q., Zhu L., Shan H.D., Removal Mechanism of Phosphate from Aqueous Solution by Fly Ash, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **161**, 95-101.

Maciá-Agulló J.A., Moore B.C., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., Activation of Coal Tar Pitch Carbon Fibres: Physical Activation vs. chemical Activation, *Carbon*, 2004, **42**(7), 1367-1370.

Malik R., Ramteke D. S., Wate S.R., Adsorption of Malachite Green on Groundnut Shell Waste Based Powdered Activated Carbon, *Waste Management*, 2007, **27**(9), 1129-1138.

Menéndez-Díaz J.A., Martín-Gullón I., Chapter 1 Types of Carbon Adsorbents and Their Production, *Interface Science and Technology*, 2006, **7**, 1-47.

Molina-Sabio M., Rodríguez-Reinoso F., Role of Chemical Activation in the Development of Carbon Porosity, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, **241**(1-3), 15-25.

Momcilovic M., Purenovic M., Bojic A., Zarubica A., Randelovic M., Removal of Lead(II) Ions from Aqueous Solutions by Adsorption onto Pine Cone Activated Carbon, *Desalination*, 2011, **276**(1-3), 53-59.

Morse G.K., Brett S.W., Guy J.A., Lester J.N., Review: Phosphorus Removal and Recovery Technologies, *The Science of the Total Environment*, 1998, **212**, 69-81.

Mulkerrins D., Dobson A.D.W., Colleran E., Parameters Affecting Biological Phosphate Removal from wastewaters, *Environment International*, 2004, **30**(2), 249-259.

Mutlu, S., Fındık Kabuğu ve Üzüm Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar ile Kurşun İyonlarının Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi ,İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009, 251900.

Namasivayam C., Sangeetha D., Equilibrium and Kinetic Studies of Adsorption of Phosphate onto ZnCl₂ Activated Coir Pith Carbon, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **280**(2), 359-365.

Nazari G., Abolghasemi H., Esmaili M., Batch Adsorption of Cephalexin Antibiotic from Aqueous Solution by Walnut Shell-based Activated Carbon, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, **58**, 357-365.

Nollet H., Roels M., Lutgen P., Van der Meeren P., Verstraete W., Removal of PCBs from Wastewater Using Fly Ash, *Chemosphere*, 2003, **53**(6), 655-665.

Obaja D., Mac S., Costa J., Sans C., Mata-Alvarez J., Nitrification, Denitrification and Biological Phosphorus Removal in Piggery Wastewater Using a Sequencing Batch Reactor, *Bioresource Technology*, 2003, **87**(1), 103-111.

Odabaş N., Aljimat İçeren Kompozitlerin Sentezi ve Organik Kirliticilerin Gideriminde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2018, 496260.

Ofomaja E.A., Sorptive Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Palm Kernel Fibre: Effect of Fibre Dose, *Biochemical Engineering Journal*, 2008, **40**(1), 8-18.

Oğuz E., Gürses A., Canpolat N., Removal of Phosphate from Wastewaters, *Cement and Concrete Research*, 2003, **33**(8), 1109-1112.

Orbak İ., Aktif Karbon ile Çevre Kirlitici Bazı Unsurların Giderilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009, 9626.

Öner Ö., Çelik A., Gediz Nehri Aşağı Gediz Havzası'ndan Alınan Su ve Sediment Örneklerinde Bazı Kirlilik Parametrelerinin İncelenmesi, *Ekoloji*, 2011, **78**, 48-52.

Örkün Y., Fındık Kabuğundan Fiziksel ve Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, İstanbul, 2011, 333073.

Özacar M., Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution onto Alunite, *Chemosphere*, 2003, **51**(4), 321-327.

Özacar M., Ayhan Şengil İ., Adsorption of Metal Complex Dyes from Aqueous Solutions by Pine Sawdust, *Bioresource Technology*, 2005, **96**(7), 791-795.

Özçimen, D., Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007, 223161.

Özdemir, U., Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat'ın (SDBS) Adsorpsiyonunda Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 301646.

Özdemir I., Şarap Endüstrisi Artığı Üzüm Saplarından Aktif Karbon Eldesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2013, 334583.

Öztürk M., Magnezyum Amonyum Fosfat (MAP) Çöktürmesi ile Atıksulardan Azot ve Fosfor Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2006, 181734.

Pallarés J., González-Cencerrado A., Arauzo I., Production and Characterization of Activated Carbon from Barley Straw by Physical Activation with Carbon Dioxide and Steam, *Biomass and Bioenergy*, 2018, **115**, 64-73.

Pawar R., Gupta P., Lalhmunsiana, C. Bajaj H., Lee S., Al-intercalated Acid Activated Bentonite Beads for the Removal of Aqueous Phosphate, *Science of The Total Environment*, 2016, **572**, 1222-1230.

Qiao H., Mei L., Chen G., Liu H., Peng C., Ke F., Hou R., Wan X., Cai H., Adsorption of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solution Using Amine Cross-Linked Tea Wastes, *Applied Surface Science*, 2019, **483**, 114-122.

Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A., Adsorption of Methylene Blue on Low-cost Adsorbents: A Review, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **177**(1-3), 70-80.

Ragheb S.M., Phosphate removal from aqueous solution using slag and fly ash, *HBRC Journal*, 2013, **9**, 270-275.

Rashidi N.A., Yusup S., A review on Recent Technological Advancement in the Activated Carbon Production from Oil Palm Wastes, *Chemical Engineering Journal*, 2017, **314**, 277-290.

Romero-Gonzalez J., Peralta-Videa J.R., Rodriguez E., Ramirez S.L., Gardea-Torresdey J.L., Determination of Thermodynamic Parameters of Cr(VI) Adsorption from Aqueous Solution onto Agave Lechuguilla Biomass, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2005, **37**, 343-347.

Sağlamtimur D.N., Sağlamtimur B., Sucul Ortamlarda Ötrofikasyon Durumu ve Senaryoları, *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2018, **7**(1), 75-82.

Saifuddin M., Bae J., Soo Kim K., Role of Fe, Na and Al in Fe-Zeolite-A for Adsorption and Desorption of Phosphate from Aqueous Solution, *Water Research*, 2019, **158**, 246-256.

Salman B., Eysel ve Atıksulardaki Fosfatların Termik Santral Uçucu Külleri ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1997, 66039.

Sarıkaya Y., *Fizikokimya: Problem çözümleri*, 1. Baskı, Gazi Büro Kitabevi, İstanbul, 1993.

Savova D., Apak E., Ekinci E., Petrov N., Budinova T., Razvigorova M., Minkova V., Biomass Conversion to Carbon Adsorbents and Gas, *Biomass and Bioenergy*, 2001, **21**(2), 133-142.

Sayın Z.E., Kumaş C., Ergül B., Fındık Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi, Afyon Kocatepe University *Journal of Science and Engineering*, 2016, 025805, 409-419.

Shamsuddin M.S., Yusoff N.R.N., Sulaiman M.A., Synthesis and Characterization of Activated Carbon Produced from Kenaf Core Fiber Using H₃PO₄ Activation, *Procedia Chemistry*, 2016, **19**, 558-565.

Samsunlu A., *Çevre Mühendisliği Kimyası*, 6. baskı, Birsen Yayınevi, İstanbul, 2008.

Samsunlu A., *Atıksuların Arıtılması*, 4. baskı, Birsen Yayınevi, İstanbul, 2011.

Segovia-Sandoval S.J., Ocampo-Pérez R., Berber-Mendoza M.S., Leyva-Ramos R., Jacobo-Azuara A., Medellín-Castillo A.N., Walnut Shell Treated with Citric Acid and Its Application as Biosorbent in the Removal of Zn(II), *Journal of Water Process Engineering*, 2018, **25**, 45–53.

Selomulya C., Meeyoo V., Amal R., Mechanisms of Cr(VI) Removal from Water by Various Types of Activated Carbons, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1999, **74**(2), 111-122.

Seydioğlu G., Bitkisel Atıkların Granül Aktif Karbon Üretiminde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009, 256352.

Solak M., Kesikli ve Sürekli Elektrokoagülasyon Prosesleri ile Atıksulardan Fosfat Giderimi ve Prosesin Optimizasyonu, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2013, 330817.

Sricharoenchaikul V., Pechyen C., Aht-ong D., Atong D., Preparation and Characterization of Activated Carbon from the Pyrolysis of Physic Nut (*Jatropha curcas* L.) Waste, *Energy & Fuels*, 2008, **22**, 31–37.

Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M., Adsorption Thermodynamics and Isothermic Heat of Adsorption of Toxic Metal Ions onto Bagasse Fly Ash (BFA) and Rice Husk Ash (RHA), *Chemical Engineering Journal*, 2007, **132**(1-3), 267-278.

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

Şen, N., Fındık Kabuklarından Aktif Karbon Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2009.

Şengül F., Küçükgül E.Y., *Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler*, 4.Baskı, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir, 1997.

Tahir S.S., Rauf N., Removal of a Cationic Dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Bentonite Clay, *Chemosphere*, 2006, **63**(11), 1842-1848.

Tan I.A.W., Ahmad A.L., Hameed B.H., Adsorption Isotherms, Kinetics, Thermodynamics and Desorption Studies of 2,4,6-trichlorophenol on Oil Palm Empty Fruit Bunch-based Activated Carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **164**, 473-482.

Tan I.A.W., Hameed B.H., Ahmad A.L., Equilibrium and Kinetic Studies on Basic Dye Adsorption by Oil Palm Fibre Activated Carbon, *Chemical Engineering Journal*, 2007, **127**(1-3), 111-119.

Tchobanoglous G., Burton F.L., *Wastewater Engineering 'Treatment and Reuse'*, Third Edition, McGraw Hill Book Company, New York, 1991.

Tsai W.T., Chan, C.Y., Lee S.L., A Low Cost Adsorbent from Agricultural Waste Corn Cob by Zinc Chloride Activation, *Bioresource Technology*, 1998, **64**(3), 211–217.

Tuna, M., Batı Karadeniz Yöresi Fındık Kabuklarının Aktif Karbon Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 1996.

URL-1: <https://www.atomicnumber.net/phosphorus/>, (Ziyaret Tarihi: 14.06.2019).

Veli S., Alyüz B., Adsorption of Copper and Zinc from Aqueous Solutions by Using Natural Clay, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **149**, 226–233.

Vikranta K, Kim K., Yong Sik Ok, Daniel C.W. Tsang, Yiu Fai Tsang, Balendu Shekhar Giri, Ram Sharan Singh, Engineered/designer Biochar for the Removal of Phosphate in Water and Wastewater, *Science of the Total Environment*, 2017, **616–617**, 1242-1260.

Xie J., Lin Y., Li C., Wu D., Kong H., Removal and Recovery of Phosphate from Water by Activated Aluminum Oxide and Lanthanum Oxide, *Powder Technology*, 2015, **269**, 351-357.

Xing B., Chen T., Liu H., Qing C., Xie J., Xie Q. , Removal of Phosphate from Aqueous Solution by Activated Siderite Ore: Preparation, Performance and Mechanism, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, **80**, 875-882.

Xiong J., Qi Y., Islam E., Yue M., Wang W., Phosphate Removal from Solution Using Powdered Freshwater Mussel Shells, *Desalination*, **276**(1-3), 2011, 317–321.

Xu X., Gao B., Tan X., Zhang X., Yue Q., Wang Y., Li Q., Nitrate Adsorption by Stratified Wheat Straw Resin in Lab-scale Columns, *Chemical Engineering Journal*, 2013, **226**, 1-6.

Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M., Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, **209**, 172-184.

Yahya M.A., Al-Qodah Z., Zanariah Ngah C.W., Agricultural Bio-waste Materials as Potential Sustainable Precursors Used for Activated Carbon Production: A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **46**, 218-235.

Yang J., Qiu K., Preparation of Activated Carbons from Walnut Shells via Vacuum Chemical Activation and Their Application for Methylene Blue Removal, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **165**(1), 209-217.

Yang T., Lua A.C., Characteristics of Activated Carbons Prepared from Pistachio-nut Shells by Physical Activation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **27**(2), 408-417.

Yavuz Ö., Altunkaynak Y., Güzel F., Removal of Copper, Nickel, Cobalt and Manganese from Aqueous Solution by Kaolinite, *Water Research*, 2003, **37**(4), 948-952.

Yıldız S., Yılmaz H., Kılıç E., *Fizikokimya*, 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara, 2001.

Yıldız E., Phosphate Removal from Water by Fly Ash Using Crossflow Microfiltration, *Separation and Purification Technology*, 2004, **35**(3), 241-252.

Yorgun S., Yıldız D., Preparation and Characterization of Activated Carbons from Paulownia Wood by Chemical Activation with H₃PO₄, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, **53**, 122-131.

Zabihi M., Haghghi Asl A., Ahmadpour A., Studies on Adsorption of Mercury from Aqueous Solution on Activated Carbons Prepared from Walnut Shell, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **174**, 251-256.

Zelmanov G., Semiat R., Phosphate Removal from Aqueous Solution by an Adsorption Ultrafiltration System, *Separation and Purification Technology*, 2014, **132**, 487-495.

Zhang L., Wan L., Chang N., Liu J., Duan C., Zhou Q., Li X., Wang X., Removal of Phosphate from Water by Activated Carbon Fiber Loaded with Lanthanum Oxide, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **190**(1-3), 848-855.

Zhao Y., Zhang L., Ni F., Xi B., Xia Peng X., Luan Z., Evaluation of a Novel Composite Inorganic Coagulant Prepared by Red Mud for Phosphate Removal, *Desalination*, 2011, **273**, 414-420.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Veli S., Arslan A., Topkaya E., Kurtkulak H., **Zeybek Ş.**, Gülümser Ç., Dimoglo A., Investigation of Greywater Treatment by Adsorption Process Using Polymeric Composites Supported with Activated Carbon, *3rd International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE)*, İzmir, Türkiye, 24-27 Nisan 2018.

Veli S., Arslan A., **Zeybek Ş.**, Kurtkulak H., Topkaya E., Gülümser Ç., Dimoglo A., Activated Carbon Production from Walnut Shell by Application of Different Activating Agents, *3rd International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE)*, İzmir, Türkiye, 24-27 Nisan 2018.

Veli S., Arslan A., Topkaya E., Kurtkulak H., **Zeybek Ş.**, Gülümser Ç., Dimoglo A., Investigation of the Use of Adsorbents Derived from Waste Shells with Addition of PAN/K₂S₂O₈ in Laundry Wastewater Treatment by Adsorption Methods, *4th International Conference on Environmental Science and Technology (ICOEST)*, Kiev, Ukrayna, 19-23 Eylül 2018.

Veli S., Arslan A., İşgören M., Topkaya E., Gülümser Ç., Kurtkulak H., **Zeybek Ş.**, Zor S., Dimoglo A., Synthesis of Waste Shells/Pyrrrole-FeCl₃ Composite and Application in Treatment of Industrial Laundry Wastewater, *International Congress on Engineering and Architecture (ENAR-2018)*, Alanya, Türkiye, 14-16 Kasım 2018.

Veli S., Arslan A., İşgören M., Topkaya E., Gülümser Ç., Kurtkulak H., **Zeybek Ş.**, Zor S., Dimoglo A., Evaluation of Reaction Variables in the Adsorption Process of Industrial Laundry Wastewaters with the Rice Husk Shell-PAN+ (K₂S₂O₈) Composite by Response Surface Methodology, *International Congress on Engineering and Architecture (ENAR-2018)*, Alanya, Türkiye, 14-16 Kasım 2018.

ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında Diyarbakır'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Diyarbakır'da tamamladı. 2011 yılında başladığı Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2015 yılında Çevre Mühendisi olarak mezun oldu. 2016-2019 yılları arasında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Aynı zamanda TÜBİTAK kapsamı altında 1003 nolu bir projede bursiyer olarak yer aldı.

