

**BİTKİSEL ATIKLARIN
GRANÜL AKTİF KARBON
ÜRETİMİNDE
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Güven SEYDİOĞLU

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık-2009

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Güven SEYDİOĞLU'un **Bitkisel Atıkların Granül Aktif Karbon Üretiminde Değerlendirilmesi** başlıklı **Çevre Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 26.11.2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Yard.Doç.Dr. ÖZGÜL GERÇEL
Üye	: Prof. Dr. A. SAVAŞ KOPARAL
Üye	: Yard.Doç.Dr. HAKAN DEMİRAL

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.....tarih vesayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİTKİSEL ATIKLARIN GRANÜL AKTİF KARBON ÜRETİMİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Güven SEYDİOĞLU

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Özgül GERÇEL

2009, 114 sayfa

Bu çalışmada, bitkisel atıklardan elde edilen granül aktif karbonlar kullanılarak adsorpsiyon yöntemi yardımıyla atıksulardan boyarmadde giderimi incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminde kullanılan granül aktif karbonlar kiraz çekirdeği ve ceviz kabuğunun potasyum karbonat (K_2CO_3) ile kimyasal aktivasyonu sonucunda elde edilmiştir. Boyarmadde olarak Asit Turuncu 7 kullanılmıştır. Yapılan kesikli çalışmalarda, başlangıç pH'ının, zamanın ve sıcaklığın birim adsorbent madde başına adsorplanan boyarmadde miktarına etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar, Asit Turuncu 7'nin granül aktif karbonlar (AC_{10} ve AC_{13}) üzerine adsorpsiyonunun Langmuir modeline diğer adsorpsiyon modellerinden daha iyi uyum sağladığını göstermiştir. Adsorpsiyon hız sabitlerini belirlemek için yalancı birinci ve yalancı ikinci mertebeden kinetik modeller kullanılmıştır. Farklı sıcaklıklarda, granül aktif karbon üzerine Asit Turuncu 7'nin adsorpsiyon kinetiğinin en iyi yalancı ikinci mertebeye kinetik modellerle tanımlandığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bitkisel atık, Granül aktif karbon, Adsorpsiyon, Asit Turuncu 7

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION OF BIOMASS WASTES FOR GRANULAR ACTIVATED CARBON PRODUCTION

Güven SEYDİOĞLU

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Environmental Engineering Program

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Özgül GERÇEL

2009, 114 pages

In this study, removal of dyestuff from wastewaters by adsorption with granular activated carbons obtained biomass wastes was investigated. Granular activated carbons used in adsorption process was obtained from cherry stone and walnut shell as a result of chemical activation by potassium carbonate (K_2CO_3). Acid Orange 7 was used as dyestuff. In batch studies, effects of initial pH, adsorption time and temperature was investigated on unit adsorbent per amount of adsorbed dyestuff. The results showed that Langmuir model appear to fit the adsorption better than other adsorption model for the adsorption of Acid Orange 7 onto granular activated carbons (AC_{10} and AC_{13}). Two kinetic models, first order and pseudo second order were used to predict the adsorption rate constants. It was found that kinetic of the adsorption of Acid Orange 7 onto granular activated carbons at different temperatures was the best described by the pseudo second order model.

Keywords: Biomass waste, Granular activated carbon, Adsorption, Acid Orange7

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmamın her aşamasında, birikimleri ve deneyimleriyle bu çalışmayı gerçekleştirmemde büyük katkısı bulunan, bilimsel desteğinin yanı sıra hiçbir zaman için benden manevi desteğini esirgemeyen danışman hocam **Sn. Yard. Doç. Dr.Özgül GERÇEL'e**

Ayrıca deneysel çalışmalarım esnasında değerli fikir ve yardımları için **Sn. Doç. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL'e**

Deneylerimde bana yardımcı olan arkadaşlarım **Ömer GÜNGÖR, Ersin AYTAÇ ve Cem ORGUN'a**

Tez çalışmam boyunca varlığını her zaman hissettiğim, maddi ve manevi olarak yanımda olan nişanlım **SEMA BAYRAK'a**

Burada olmamı sağlayan ve eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, hayatım boyunca minnettar kalacağım sevgili ailem; annem, babam ve kardeşime en içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Güven SEYDİOĞLU

Aralık 2009

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER ve KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. BOYA VE BOYARMADDE	3
2.1. Giriş.....	3
2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	4
2.2.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması	4
2.2.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler	4
2.2.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler.....	5
2.2.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma	7
2.2.2.1. Bazik boyarmaddeler	7
2.2.2.2. Asit boyarmaddeler	7
2.2.2.3. Direkt boyarmaddeler.....	8
2.2.2.4. Mordan boyarmaddeler	8
2.2.2.5. Reaktif boyarmaddeler	8
2.2.2.6. Küpe boyarmaddeler	9
2.2.2.7. İnkişaf boyarmaddeleri.....	9
2.2.2.8. Metal-kompleks boyarmaddeleri	10
2.2.2.9. Dispersiyon boyarmaddeleri	10
2.2.2.10. Pigment boyarmaddeleri	10
2.2.3. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma.....	11

2.2.3.1. Azo boyarmaddeleri	11
2.2.3.2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri	12
2.2.3.3. Polimetin boyarmaddeleri	12
2.2.3.4. Arilmetin boyarmaddeleri	13
2.2.3.5. Aza annulen boyarmaddeleri	13
2.2.3.6. Karbonil boyarmaddeleri	14
2.2.3.7. Kükürt boyarmaddeleri	14
3. BOYARMADE GİDERİM YÖNTEMLERİ.....	15
3.1. Kimyasal Yöntemler	16
3.1.1. Oksidasyon.....	16
3.1.1.1. H ₂ O ₂ -Fe(II) tuzları (fenton ayıracı).....	16
3.1.1.2. Ozonlama	17
3.1.1.3. Fotokimyasal yöntem	18
3.1.1.4. Sodyum hipoklorit (NaOCl) ile yükseltgeme	19
3.1.1.5. Elektrokimyasal yöntem.....	19
3.1.2. Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi	20
3.1.3. Cucurbituril ile arıtım.....	21
3.2. Fiziksel Yöntemler	21
3.2.1. Adsorpsiyon	21
3.2.2. Membran filtrasyonu.....	22
3.2.3. İyon değişimi	23
3.3. Biyolojik Yöntemler	24
3.3.1. Aerobik yöntem.....	24
3.3.2. Anaerobik Yöntem	25
3.3.3. Biyosorpsiyon	26
4. ADSORPSİYON.....	28
4.1. Adsorpsiyonun Tanımı ve Tarihçesi	28
4.2. Adsorpsiyon Türleri	29
4.3. Adsorpsiyon Esasları.....	32
4.3.1. Yüzey etkileşimleri	32
4.3.2. Adsorplanan – çözücü özellikleri.....	32

4.3.3. Sistem özellikleri.....	34
4.3.4. Adsorbent özellikleri.....	34
4.4. Adsorbentler.....	37
4.4.1. Doğal adsorbentler.....	37
4.4.1.1. Kitosan.....	37
4.4.1.2. Zeolitler.....	39
4.4.1.3. Killer.....	40
4.4.1.4. Çürümüş bitki turbası.....	42
4.4.2. Endüstriyel atıklar.....	42
4.4.3. Tarımsal atıklar.....	45
4.4.4. Modifiye edilen adsorbentler.....	47
4.4.4.1. Modifiye edilen killer.....	47
4.4.4.2. Kompleks karbon-mineral adsorbentler.....	48
4.4.4.3. Modifiye edilmiş tabakalı silikatlar.....	48
4.4.4.4. Modifiye edilmiş silika.....	50
4.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	50
4.5.1. Langmuir izotermi.....	50
4.5.2. Freundlich izotermi.....	52
4.5.3. BET izotermi.....	53
4.6. Adsorpsiyon Kinetiği.....	56
5. AKTİF KARBON.....	58
5.1. Aktif Karbonun Tanımı.....	58
5.2. Aktif Karbonun Tarihçesi.....	58
5.3. Aktif Karbonun Özellikleri.....	59
5.3.1. Yapısal özellikleri.....	60
5.3.1.1. Fiziksel özellikleri.....	62
5.3.1.2. Kimyasal yapı ve özellikleri.....	63
5.4. Aktif Karbonun Sınıflandırılması.....	65
5.4.1. Toz aktif karbon.....	65
5.4.2. Granül aktif karbon.....	66
5.4.3. Pellet aktif karbon.....	66
5.4.4. Küresel aktif karbon.....	66

5.4.5. Fibröz aktif karbon.....	66
5.5. Aktif Karbon Üretilmesi	67
5.5.1. Fiziksel aktivasyon.....	68
5.5.2. Kimyasal aktivasyon	69
5.6. Aktif Karbonun Uygulama Alanları.....	70
5.6.1. Sıvı faz uygulamaları	71
5.6.2. Gaz fazı uygulamaları	74
6. LİTERATÜR TARAMASI	77
7. MATERİYAL VE YÖNTEM.....	86
7.1. DeneYlerde Kullanılan Boyarmaddenin Özellikleri.....	86
7.2. DeneYlerde Kullanılan Adsorbentin DeneYsel Olarak Hazırlanması.....	87
7.3. Boyarmadde Çözeltilerinin DeneYsel Çalışmalar İçin Hazırlanması.....	87
7.4. Çalışmalarda Kullanılan DeneY Düzenegi	87
7.5. Boyarmadde Analizi.....	88
7.6. BET Analizi ve SEM Görüntüleri.....	88
8. BULGULAR	89
8.1. Asit Turuncu 7'nin Aktif Karbona Adsorpsiyonu	89
8.1.1. Başlangıç pH'ının etkisi.....	89
8.1.2. Zamanın etkisi.....	91
8.1.3. Sıcaklığın etkisi.....	92
8.2. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Denge Sabitlerinin Bulunması.....	93
8.2.1. Langmuir izoterm modeli.....	94
8.2.2. Freundlich izoterm modeli	96
8.2.3. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi.....	98
8.3. SEM (Scanning Electron Microscope) Görüntüleri.....	100
8.4. BET Analizleri	102
9. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	104
KAYNAKLAR	107

ŞEKİLLER DİZİNİ

4.1. Zeolitin yapısı	39
4.2. Atıksu arıtımında kullanılan adsorbentlerin pazar fiyatları	43
4.3. Brunauer, Emmett ve Teller'in Sınıflandırılmasına Göre Beş İzoterm Tipi.....	54
5.1 Grafit kristallerin yapısı	61
5.2 Aktif karbon tabakasının genel görünümü	61
7.1 Asit Turuncu 7'nin kimyasal yapısı	86
8.1. AC ₁₀ kodlu karbon için başlangıç pH'ının etkisi.....	90
8.2. AC ₁₃ kodlu karbon için başlangıç pH'ının etkisi.....	90
8.3. Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı olarak değişimi.....	91
8.4. AC ₁₀ kullanılarak Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	92
8.5. AC ₁₃ kullanılarak Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	93
8.6. AC ₁₀ kullanılarak Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon denge modeli izoterm grafiği.....	95
8.7. AC ₁₃ kullanılarak Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon denge modeli izoterm grafiği.....	95
8.8. AC ₁₀ kodlu karbonla yapılan Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon denge modeli izoterm grafiği	97
8.9. AC ₁₃ kodlu karbonla yapılan Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon denge modeli izoterm grafiği	97
8.10. AC ₁₀ kodlu karbonla yapılan Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebe kinetik modeline göre elde edilen hız grafiği	99
8.11. AC ₁₃ kodlu karbonla yapılan Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için yalancı ikinci mertebe kinetik modeline göre elde edilen hız grafiği.....	100

8.12. AC ₁₀ kodlu karbonun SEM görüntüsü.....	100
8.13. AC ₁₀ kodlu karbonun SEM görüntüsü.....	101
8.14. AC ₁₃ kodlu karbonun SEM görüntüsü	101
8.15. AC ₁₃ kodlu karbonun SEM görüntüsü	102

ÇİZELGELER DİZİNİ

4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	31
4.2. Adsorplanan katyon miktarı, arayüzey boşluğu, modifiye edilmiş silikatın bilinen yüzey alanı	49
5.1. Aktif Karbonun Sıvı Faz Uygulamaları	72
5.2. Aktif karbonun çözücü geri kazanımında kullanıldığı çeşitli endüstriyel uygulamalar	74
5.3. Aktif karbonun gaz faz uygulamaları.....	75
8.1. AC ₁₀ kodlu karbon için Asit Turuncu adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri	94
8.2. AC ₁₃ kodlu karbon için Asit Turuncu adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri	94
8.3. AC ₁₀ kodlu karbonla yapılan Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri	96
8.4. AC ₁₃ kodlu karbonla yapılan Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri	96
8.5. AC ₁₀ kodlu karbonla yapılan Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için sözde ikinci mertebe kinetik modeline göre elde edilen hız sabitleri	98
8.6. AC ₁₃ kodlu karbonla yapılan Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için sözde ikinci mertebe kinetik modeline göre elde edilen hız sabitleri	99
8.7. Elde edilen karbonların gözeneklilik özellikleri	103

SİMGELER ve KISALTMALAR

A	: Bir gram adsorbanın yüzey alanı
a	: Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
C	: t anında adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi
C_0	: Başlangıç boyarmadde derişimi
C_e	: Dengede adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi
GAC	: Granul Activated Carbon
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
K	: Reaksiyon denge sabiti
K_L	: Langmuir denge sabiti
K_F	: Freundlich denge sabiti
k_1	: Birinci mertbe adsorpsiyon hız sabiti
k_2	: İkinci mertbe adsorpsiyon hız sabiti
L	: Avagadro sabiti
n	: Deneysel sabit
n	: Adsorplanan maddenin mol sayısı
PAC	: Powder Activated Carbon
ppm	: Part per miliion (Milyonda bir kısım)
q	: t anında 1 g adsorbanın adsorpladığı madde miktarı
q_e	: Dengede birim adsorban başına adsorplanan boyarmadde miktarı
q_{makS}	: Adsorbentin maksimum kapasitesi (mg/g)
R	: İdeal gaz sabiti(J/mol.K)
SEM	: Scanning Electron Microscope
T	: Mutlak sıcaklık (K)
t	: Adsorpsiyon tabakalarının toplam kalınlığı
UV	: Ultra Viole
v	: Normal koşullarda indirgenmiş hacim (cm^3g^{-1})
ρ	: Azot molekülünün yoğunluğu
σ	: Çarpışma çapı

Alt ve Üst İndisler

A : Aktivasyon

F : Freundlich

L : Langmuir

a : Dehidrate edilmiş örnek

e : Dengede

1.GİRİŞ

Aktif karbon geçmişi çok eskilere dayanan, çeşitli endüstrilerde kullanımı gittikçe artan ve adsorpsiyon amacıyla kullanılan bir maddedir. Aktif karbon; yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon süreci ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş adsorbent malzeme olarak tanımlanabilmektedir [1].

Aktif karbonlar çok çeşitli hammaddelerden hazırlanır. Aktif karbon üretiminde en çok kullanılan hammaddeler kömür, odun ve hindistan cevizi olup bunlardan hazırlanan aktif karbonlar sıvı ve gaz fazda bulunan bazı organik ve inorganik bileşiklerin uzaklaştırılması işleminde kullanılmaktadır. Son 10 yıldır ise badem kabuğu, şeftali çekirdeği, kayısı çekirdeği kabuğu, fındıkkabuğu, şeker kamışı, pirinç kabuğu gibi tarımsal atıklardan düşük maliyetli aktif karbon üretimi yapılmaktadır. Aktif karbon üretimi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki yöntemle gerçekleştirilir. Fiziksel yöntemde ham maddeye 700–1100 °C sıcaklık aralığında su buharı, hava veya karbondioksit verilerek gerçekleştirilir. Kimyasal yöntemde ise kimyasal aktivasyon ajanları kullanılarak 400–900 °C aralığında ısıl işleme tabi tutulur [2].

Özellikle son yıllarda, evre ile ilgili denetimlerin hızla artmasıyla, endüstride su kirliliğinin gideriminde daha iyi yöntemlerin araştırılması hız kazanmıştır [3].

evre kirliliğinin bir parçası olan su kirliliği, alıcı su ortamlarının çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerle doğal niteliğinin ve görünümünün istenmeyen derecede bozulması olarak tanımlanır. Bu kirlenme insanların buldukları çeşitli yerlerden gelen atıklar ile çeşitli üretim ve endüstri işlemleri sonucu ortaya çıkan atık suların kaynakları [4].

Artık su arıtımı; suların çeşitli faaliyetler sonucu kirlenerek kaybettikleri fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek ve alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değıştirmeyecek hale getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım işlemlerinin birini veya birkaçını kapsar [4].

Tekstil endüstrisi üretim ve istihdam bakımından Türkiye'nin ve dünyanın önemli endüstrileri arasında yer almaktadır. Bu endüstri dalı meydana getirdiği

çevresel kirlilik yükü açısından değerlendirildiğinde, kullanılan hammaddeler, prosesler, uygulanan teknolojiler, kullanılan kimyasallar ve ürünler açısından çok karmaşık ve değişken bir yapı sergilemektedir [5]. Tekstil endüstrisinde, üretim aşamalarında kullanılan boyar maddeler, tekstil atık sularının özelliklerini belirleyen etmenlerin başında gelmektedir. Tekstil atık sularının rengi, kullanılan boyar maddenin tipine bağlı olarak kırmızı, kahverengi, mor ve siyah olarak değişmektedir [6].

Tekstil endüstrisi atıksuları yüksek konsantrasyonda boyar madde, BOİ, KOİ ve AKM ihtiva eden atıksulardır [7]. Tekstil endüstrisinde kullanılan bu boyalar endüstriyel atıklarla atılırlar ve sonuç olarak çoğunlukla yüzeysel su kaynaklarına deşarj edilirler. Endüstriyel atıksuların içerdiği bu boyar maddeler düşük derişimlerde bile gözle görülür biçimlerde belirlenebilir ve bu arada sucul yaşamı ve besin ağını etkilerler. Bu renkli bileşikler estetik açıdan kötü olması bir yana aynı zamanda güneş ışınlarının suya geçmesini engeller ve fotosentez reaksiyonlarının azalmasına neden olurlar [8]. Yapısal özellikleri ve çevre kirlenmesi açısından taşıdıkları önemleri nedeniyle boyama işlemlerinden kaynaklanan arıtma seçeneklerinin tanımlanmasında boyar maddelerin arıtılabilirliklerinin araştırılması önem taşımaktadır. Tekstil endüstrisi atıksularından renk giderimi, kimyasal çöktürme, oksidasyon, elektrokoagülasyon, adsorpsiyon, ozon ile oksidasyon gibi arıtma teknikleri kullanılarak yapılmaktadır [5, 9].

Yapılan bu çalışmada; K_2CO_3 kullanılarak kimyasal aktivasyonla ceviz kabuğu ve kiraz çekirdeğinin kabuğundan elde edilen granül aktif karbonlar tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan asit turuncu 7 boyasının sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda kullanılmıştır.

2. BOYA VE BOYARMADDE

2.1. Giriş

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak kelimesi ile ifade edilir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış tesirlerden korunması ya da güzel bir görünüm sağlanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere “Boya” denir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde kelimelerini birbiri yerine kullanırız. Bu iki sözcük eşanlamlı değildir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil, bir örtmedir. Boya kelimesinden sanatkar, ressam, badanacı vb.ler faydalanır. Genellikle boyalar anorganik yapıdadır. Ancak organik yapıda da olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler.

Cisimlerin (kumaş, elyaf vb.) kendilerini renkli hala getirmede uygulanan maddelere ise “Boyarmadde” denir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzemez. Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmiştir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz [10].

Boyarmadde gideriminde adsorpsiyon yönteminin kullanılabilmesi için boyarmaddenin şu özellikleri taşıması gerekmektedir:

- Boyarmadde adsorbent katılar tarafından adsorplanabilmesi için polar olmalıdır.
- Polar olmayan katılar tarafından adsorplanabilmesi için hidrofobik yapıda olmalıdır.

- Küçük molekül olmalıdır. Tercihen molekül eksenin yüzeye dik olması gerekmektedir.
- Yüzey fazla aktif olmamalıdır.
- Analizlerin kolay olması için renkli olmalıdır.
- Suda çözünür olmalıdır.

Tüm bu özellikleri bünyesinde toplayan tek bir madde yoktur. Adsorplanan madde olarak boyarmadde kullanılmasının boyarmaddenin tek molekülünün özelliklerinin bilinmesi ve kolayca saflaştırılabilmesi, molekül yapısının incelenmiş olması ve boyarmaddenin derişiminin spektrofotometrik metotlarla kolayca hesaplanabilmesi açısından avantajları vardır [11].

2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyanma özellikleri, kullanılış yerleri gibi çeşitli karakteristikler gözönüne alınabilir [10].

2.2.1. Boyarmaddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması

2.2.1.1 Suda çözünen boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır [10].

Anyonik suda çözünen boyarmaddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$), kısmen de karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler: ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yöntemindeki asit ve direkt boyarmaddeler bu tipin özelliklerindedir [10].

Katyonik suda çözünen boyarmaddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin $-\text{NH}_2$), asitlerle tuz oluşturmuş halde bulunmaktadır. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(\text{COOH})_2$ gibi organik asitler kullanılmaktadır [10].

Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler

Bunların molekülünde hem asidik hem bazik gruplar bulunmaktadır. Bunlar bir iç tuz oluşturmaktadırlar. Boyama sırasında bazik veya nötral durumda anyonik boyarmadde gibi davranış göstermektedirler [10].

2.2.1.2 Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırmak mümkündür [10].

Substratta çözünen boyarmaddeler

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girer [10].

Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler

Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler spray veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar [10].

Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu prensibe göre uygulanırlar [10].

Polikondensasyon boyarmaddeleri

Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bunların Inthion boyarmaddeleri elyaf üzerinde sodyumsülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar [10].

Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler

İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftasiyaninler bu sınıfa girerler [10].

Pigmentler

Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar [10].

2.2.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma

Genellikle boyama uygulayıcıları (boyacılar), boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemle elyafı boyayabileceğine bakarlar. Bu nedenle bu yöntemlere göre boyarmaddeleri şu şekilde sınıflandırılırlar [10].

2.2.2.1 Bazik (katyonik) boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşınırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyarmadde ilişkisi iyoniktir; boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur. Bazik boyarmaddelerle selülozik elyafın boyanmasında tanen, K-antimonil tartarat gibi maddelerle mordanlama gerekir. Işık ve yıkama haslıkları düşüktür [10].

2.2.2.2 Asit boyarmaddeler

Genel formülleri $Bm - SO_3^- Na^+$ (Bm: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla $-SO_3H$ sülfonik asit grubu veya $-COOH$ karboksilik asit grubu içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyarmaddelere asit boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerinin tuzları oluşudur. Asit boyarmaddeleri kimyasal bakış açısından anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Sülfonik asit grubu içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyarmaddeler de anyonik yapıdadır; fakat farklı yöntemlerle boyama yaptıklarından asit boyarmaddeler sınıfına girmez. Asit boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir [10].

2.2.2.3 Direkt boyarmaddeler (substantif boyarmaddeler)

Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklıdır. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suyu karşı dayanıklılığı (yaş haslıkları) sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemlerle yaş haslıkları düzeltilir [10].

2.2.2.4 Mordan boyarmaddeler

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa tespit eden madde ve bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile karasız bileşik oluştururlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa yerleştirilir; daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır [10].

2.2.2.5 Reaktif boyarmaddeler

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar.

Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında, bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir [10].

2.2.2.6 Küpe boyarmaddeler

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çektirilirlir. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direkt boyarmaddeler gibi elyaf affinitesi yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyarmaddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgediğinde enolat oksijenine dönüşür. Bunlardan ilkinde kromofor ikincisinde oksokrom özellik gösterir. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi gösterir [10].

2.2.2.7 İnkişaf boyarmaddeleri

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-AS boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıftandır. Bunlarda elyaf affinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür. Bu işlemle hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilir [10].

2.2.2.8 Metal-kompleks boyarmaddeleri

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdıkları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir [10].

2.2.2.9 Dispersiyon boyarmaddeleri

Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca poliester elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamid ve akrilik elyafı da boyarlar [10].

2.2.2.10 Pigment boyarmaddeleri

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilmektedir. Daha çok organik olanları tercih edilmektedir. Kimyasal bağ ve adsorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf üzerine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulur. Pigment kumaş yüzeyinde ince dağılmış açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi sakıncalı özellikleridir. Bu kusurları gidermek için son zamanlarda araştırmalar yapılmış ve ilerlemeler kaydedilmiştir [10].

2.2.3. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma

Boyarmaddeleri yapısal olarak sınıflandırırken, molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi, molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Aşağıda boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamalarının göz önüne alındığı bir kimyasal sınıflandırma verilmiştir.

Buna göre boyarmaddeler,

- Azo boyarmaddeleri
- Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri
- Polimetin boyarmaddeleri
- Arilmetin boyarmaddeleri
- Aza annulen boyarmaddeleri
- Karbonil boyarmaddeleri
- Kükürt boyarmaddeleri

olmak üzere yedi gruba ayrılır [10].

2.2.3.1 Azo boyarmaddeleri

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerinin sayısı çok fazladır. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışındaki tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubu vardır. Bunlar yapılarındaki kromofor grup olan azo grubu ile (-N=N-) karakterize edilir. Gruptaki azot atomları sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu yüzden molekülde en az bir aril grubu bulunur. Azo boyarmaddelerini genel olarak Ar-N=N-R şeklinde formüllendirebiliriz. Burada R aril, heteroaril veya enolleşebilen bir alkil grubudur.

Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuyla karşılaşılmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde

edilirler. Sentezlerin sulu çözeltisi içinde ve basit olarak değiştirilebilmesi çok sayıda Azo boyarmaddesinin elde edilmesine olanak sağlamaktadır.

Moleküldeki azo grubuna göre mono-, dis-, tris-, tetrakis... azo boyarmaddeleri olarak tanımlanırlar. Azo grubunu üç veya daha fazla içerenlere poliazo boyarmaddesi de denilir. Bir azo boyarmaddesi formülü, sistematik adı ve pratik tanımlama yöntemi olmak üzere üç şekilde belirtilebilir [10].

2.2.3.2 Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri

Bu sınıf boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro ve nitrozo grubuyla birlikte elektron verici grup içerirler. Nitro veya nitrozo grubu ile elektron verici grup birbirlerine göre –orto konumundadırlar.

Nitrozo boyarmaddelerinde fenol veya neftoller HNO_2 ile muamele edilirse nitrozolanır. Nitrozo bileşikleri diğer boyarmaddelerin sentezinde de kullanılır. Yalnız başlarına hiçbir boyarmadde özelliği taşımazlar. Orto-nitrozo bileşikleri kompleks oluşturucu karaktere sahiptir. Ağır metal tuzları ile meydana getirdikleri kompleksler boyarmadde özelliği gösterirler. Hidroksi nitrozo bileşikleri ve ağır metal tuzlarının verdiği kompleksler pigment veya (eğer başlangıç maddesi suflon grubu taşıyorsa) asit boyarmadde karakterine sahiptir. 1-nitrozo-2 naftol 'ün Fe^{+2} ile kompleksi (Pigmentrün B) ışık hasılığının iyi olması nedeniyle duvar kağıdı ve badana boyasında kullanılır. 1-nitrozo-2-naftol-6-suflon asidin demir kompleksinin sodyum tuzu Naftolgrün B olup bu, yün ipek ve kağıt boyanmasına uygundur. Ayrıca bu boyarmadde, donuk rengi ve ucuzluğu nedeniyle askeri kamuflaj boyarmaddesi olarak da kullanılır [10].

2.2.3.3 Polimetin boyarmaddeleri

Polimetin boyarmaddeleri renkli bileşikler arasında büyük bir grup oluştururlar.

Yapısındaki q yüküne göre polimetin boyarmaddelerini sınıflandırmak mümkündür. Eğer q pozitif ise katyonik, negatif ise anyonik, yüksüz ise nötral polimetin boyarmaddeleri olarak adlandırılır. Ayrıca metin zincirinin uzunluğuna

göre de sınıflandırma yapılabilir. Zincirde $n=0$ ise monometin boyarmaddesi, $n=1$ ise trimetin (veya karbo-), $n=2$ ise pentametın (veya dikarbo) boyarmaddeleri adı verilir [10].

2.2.3.4 Arilmetin boyarmaddeleri

Arilmetin boyarmaddelerinin genel formülleri $Ar-X=Ar$ şeklinde gösterilebilir. Bu formülde X, $-CH=$ veya $-N=$ olabilir. X 'in $-CH=$ olduğu durumlarda bu bileşiklere diarilkarbonyum, $-C$ (Ar) şeklindekilere ise triarilkarbonyum bileşikleri adı verilir. Bu grup $-N=$ ise, aza türevidir. Bütün arilmetin boyarmaddelerinde ve bunların aza analoglarında X 'le gösterilen bu grup absorpsiyon sisteminin temel parçasıdır. Bu tür boyarmaddelerin sayısız reaksiyonları bu grubun elektrofilik özelliğine dayanır.

Arilmetin boyarmaddelerinin aza analogları, kinominin, azin, oksazin ve tiazin sınıflarına ayrılır. Tiyazinler, $-S-$ grubu taşırlar ve tiyazin boyarmaddelerinin tipik örneği metilen mavisidir. Bu sınıf boyarmaddeler bugün yeterli olmayan haslık özellikleri nedeniyle tekstil alanında nadiren kullanılır. Ayrıca tıp ve biyolojide kullanılmaktadır [10].

2.2.3.5 Aza annulen boyarmaddeleri

Kapalı bir sistemin aromatik yapıya sahip olup olmadığı moleküler orbital teorisinde Huckel kuralına göre $(4n+2) \pi$ elektronlarının sayısı ile belirlenir. $n=1, 2, 3, \dots$ gibi bir tamsayı ise 6, 10, 14, 18, 22 elektronlu sistemler aromatik olabilir. Ancak aromatikliğim gerçekleşebilmesi için bu sayıdaki elektronların bulunduğu sistemin elektronlarının bir düzlemde bulunması ve delokalize olması gerekir. Ard arda $C=C$ ve $C-C$ bağlarından oluşan bir monosiklik halka $[n]$ annulen olarak da adlandırılabilir. Örneğin; bu adlandırmaya göre benzen $[6]$ annulen olarak da adlandırılabilir. $[n]$, π elektronlarının sayısını belirtir. Bu boyarmadde sınıfı, 18 π elektronlu ve konjuge durumda çift bağları olan halkalı bir renk verici yapıya sahiptir. Annulen tipi boyarmaddeleri en önemlileri olarak, kanın ve yeşil yapraklıların boyarmaddeleri ile ftolasiyanin boyarmaddelerini sayabiliriz [10].

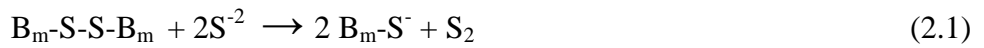
2.2.3.6 Karbonil boyarmaddeleri

Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklere karbonil boyarmaddeleri adı verilir.

Bu bileşiklerdeki karbonil grupları, molekülde kısa zincirli bir konjuge sistem bulunsa bile, uzun dalga boylu absorpsiyonlar oluşturabilirler. Örneğin; antrakinona 1-, 1,4- ve 1,5- konumlarında elektron verici grupların katılmasıyla görünür alanda absorpsiyon yapan bileşikler elde edilir. Yeşil renkli bir azo boyarmaddesinin yapısı çok karmaşık olmasına karşın, 1,4- difenilamino antrakinon gibi basit yapıda bir karbonil boyarmaddesi bu rengi verecek bir absorpsiyona sahiptir [10].

2.2.3.7 Kükürt boyarmaddeleri

Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı ve renkli organik bileşikler kükürt boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. $B_m-S-S-B_m$ şeklinde sembolize edilebilirler. Bu sınıf boyarmaddeler, bazik ortamda Na_2S ile kaynatılırsa, disülfür grupları (...-S-S...), merkapto gruplarına (...-S Na^+) dönüşerek suda çözünen leuko bileşikleri oluşturur.



Oluşan bileşiğin substantif karakteri yüksektir ve elyaf tarafından çekilebilir. Elyafa çekilen monomer molekülleri, yıkamadan sonra havanın oksijeni ile yükseltgenerek, elyaf içinde suda çözünmeyen başlangıç şekline dönüşürler. Bu davranışları ile küpe boyarmaddelerine benzerler. Bunlardan farkları, kullanılan indirgen maddedir. Küpe boyacılığında pahalı bir madde olan sodyum ditiyonit, kükürt boyacılığında ise Na_2S kullanılır [10].

3. BOYARMADDE GİDERİM YÖNTEMLERİ

Tekstil atıksularının deşarj sınırlarını sağlayacak şekilde arıtılması için genellikle birden fazla temel sürecin uygulanmasına gerek vardır. Bu süreçlerin seçimi için, tesis ve işletme masrafları, arazi gereksinimi, atıksu özelliklerindeki değişikliklere karşın istenilen çıkış suyu kalitesinin sağlanması gibi hususlar göz önüne alınmalıdır.

Tekstil endüstrisinde kirletici bileşenlerin arıtılmasında kullanılan teknolojiler;

- a. Askıda katı madde giderimi
 - Izgaradan geçirme
 - Çökeltme
 - Filtrasyon
 - Flotasyon
- b. BOİ/KOİ azaltma yöntemleri
 - Lagünler
 - Aktif çamur
 - Besi maddesi ilavesi
 - Sabit yataklı biyolojik reaktörler
 - Damlatmalı filtrele
 - Döner diskler
 - Aktif karbon adsorpsiyonu
 - Kimyasal pıhtılaştırma
- c. Yağ ve gres giderme
- d. Krom giderme
- e. Renk giderme
- f. Fenolik bileşiklerin giderilmesi
- g. Fosfat azaltma
- h. Azot azaltma
- i. Çamur azaltma

Tekstil fabrikaları atıksularının arıtılmaları genellikle üç ana etkene bağı olarak geliştirilmiştir. Bunlardan fiziksel olaylara dayanan mekanik arıtımda, atıksulardaki bazı maddeler çökeltme yoluyla giderilmektedir. İkincisi, fiziksel veya kimyasal olaylara bağı arıtım, üçüncüsü ise mikroorganizmaların temizleme özelliğine dayalı biyolojik arıtımdır [12].

3.1. Kimyasal Yöntemler

Tekstil atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atıksu kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır.

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi ve Cucurbituril ile arıtımdır [13].

3.1.1. Oksidasyon

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni uygulanmasının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atıksudaki boyar madde giderilir [13].

3.1.1.1 H₂O₂-Fe(II) tuzları (fenton ayıracı)

Fenton ayıracı (Fe(II) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) biyolojik arıtmayı inhibe edici ya da toksik atıksuların oksidasyonu için çok uygundur. Fenton ayıracı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir. Yapılan bir çalışmada fenton ayıracıyla yapılan ön oksidasyon prosesinde renk giderim hızının KOİ giderim hızına göre daha yüksek olduğu ve renk ile KOİ gideriminin büyük bir kısmının ön oksidasyon basamağında gerçekleştiği belirlenmiştir.

Atıksuların fenton ayıracı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi adsorbe olabilir organohalidler de giderilebilmektedir [13]. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir [6]. Fenton ayıracı ile arıtma bu açıdan H₂O₂ kullanılan yöntemlere göre daha avantajlı konumdadır

KOİ, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları yanında prosesin bazı dezavantajları da mevcuttur: Proses floklaşma işlemini de içerdiği için atıksudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar [13].

3.1.1.2 Ozonlama

Ozon uygulamaları 70'li yılların başında başlamıştır. Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Yapılan bir çalışmada 30 dakikalık bir zaman süresince ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boya içeren atıksularda başarılı bir renk giderimi sağlanırken, Vat boyar maddesi içeren atıksu için aynı başarıyı gösterememiş ve renk giderimi % 50 ile sınırlı kalmıştır.

Boya banyosu çıkış sularının ozonlandıktan sonra tekrar kullanılabilmesi tesis için kimyasal madde ve su tasarrufu sağlamakta, atıksu arıtma tesisinin yükü azalmaktadır. Yüksek kararsızlığına bağlı olarak oldukça iyi bir yükseltgen olan ozon aynı zamanda tekstil yaş proseslerinden kaynaklanan atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler ve taşıyıcılar gibi diğer kirleticilerin giderilmesine de yardımcı olmaktadır. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasında da oldukça etkilidir. Boya içeren atıksulara uygulanan dozaj, toplam renge bağlıdır ve giderilecek KOİ bir kalıntı ya da çamur oluşumuna veya toksik ara ürünlerin oluşumuna neden olmaz. Boya içeren atıksuların ozonlanmasında hız sınırlayıcı basamak ozonun gaz fazından atıksuya olan kütle transferidir. Azo boyar madde içeren atıksuların ozonlama yöntemiyle arıtıldığı bir çalışmada ozon transfer hızının, başlangıç boya konsantrasyonuna, uygulanan ozon dozlaması ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda ozonlamanın kimyasal oksijen ihtiyacını % 27 ile % 87 oranında düşürebildiği ve atıksuyun biyolojik parçalanabilirliğini 11

ila 66 kez arttırabildiği vurgulanmıştır [6]. Diğer önemli bir avantaj ise ozonun gaz durumunda uygulanabilir olması ve dolayısıyla diğer bazı yöntemlerin aksine atık çamur oluşmamasıdır. Boyalardaki kromofor grupları genellikle konjuge çift bağlı organik bileşiklerdir. Bu bağlar kırılarak daha küçük moleküller oluşturabilir ve renkte azalmaya neden olabilirler. Bu küçük moleküller atıksuyun kanserojenik ya da toksik özelliklerini arttırabilmektedir. Bu durumun önlenmesinde ozonlama ilave bir arıtım metodu olarak da uygulanabilmektedir.

Ozonlama ile renk gideriminde etkili olan başlıca faktörler: pH, sıcaklık, mekanik karıştırma, atıksu bileşenleri ve ozon dozu olarak sayılabilir [14]. Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atıksuyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir.

3.1.1.3 Fotokimyasal yöntem

Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO₂ ve H₂O'a dönüştürür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Yani, UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikale parçalanmasını sağlar.



Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir. Fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Yapılan bir çalışmada civa lambalarının kullanılmasına alternatif olarak lazer destekli fotokimyasal arıtım önerilmiştir. Ancak yapılan çalışma sonucunda yöntemin enerji verimliliği açısından iyi sonuçlar vermediği görülmüş, yeni ve daha etkili bir radyasyon kaynağının geliştirilmesi gerekliliği vurgulanmıştır.

Boyar maddenin giderim hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH'a, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun kompozisyonuna bağlıdır. Genellikle, pH 7 olduğunda, UV radyasyon şiddeti yüksek olduğunda, farklı boya sınıfları için farklı değerler alan optimum miktarda hidrojen peroksit uygulandığında ve boya banyosu yükseltgenme potansiyeli peroksitten büyük olan oksitleyici maddeler içermediğinde etkili bir renk giderimi söz konusudur. Boya içeren atıksuların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en önemli avantajı atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır [13].

3.1.1.4 Sodyum hipoklorit (NaOCl) ile yükseltme

Renkli atıksuların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metotta, Cl^+ ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metalkompleks boya çözeltileri arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez. Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımı azalmıştır [13].

3.1.1.5 Elektrokimyasal yöntem

Bu yöntem 1990'ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrod ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki arayüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu artırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin formlarının değişmesine yol açar ve boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok

azdır veya yoktur ve çamur oluşumu sözkonusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksit okside olmaktadır. Önceleri anot olarak grafit sıklıkla kullanılmaktaydı. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalar elektro-oksidasyon için ince tabaka halinde soy metallerle (Platin, rutenyum,...) kaplanmış titanyum elektrodlarının kullanımı üzerinde yoğunlaşmıştır. Tekstil boyarmaddesi içeren atıksularının elektrokimyasal olarak arıtıldığı bir çalışmada titanyum/platin anodu kullanılmış ve 18 dakikalık bir aktif arıtım süresinden sonra KOİ, BOİ ve renkteki azalmanın % 80'leri aştığı belirlenmiştir [15]. Pelegrini ve diğ. (1999) tarafından yapılan diğer bir çalışmada fotokimyasal yöntemin ardından uygulanan elektrokimyasal yöntemin verimi belirgin olarak arttırdığı belirlenmiştir. Bu kombine prosesin kullanılmasıyla 120 dakikalık bir reaksiyon süresinde C.I. Reaktif Blue 19 boyar maddesinin rengi tamamen giderilmiş ve %50 oranında mineralizasyon sağlanmıştır. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır [16]. Naumczyk ve diğ. (1996) tarafından yapılan çalışmada tekstil atıksularının elektrokimyasal arıtımı sürecinde oluşan kloroorganik bileşik miktarlarının oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yüksek akım hızlarının renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olması diğer bir dezavantajdır. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir [17].

3.1.2. Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi

Bu yöntemde flokleştirme ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atıksuya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen flokleştirme ile çözülmüş maddeler ve kolloidler giderilirler. En çok kullanılan kimyasallar arasında, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir. Yapılan bir çalışmada asit boya içeren bir atıksuda kimyasal çöktürme, kimyasal oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri denenmiş ve yöntemler renk giderim verimlilikleri açısından incelenmiştir. Kimyasal çöktürme deneylerinde makul kimyasal

dozlarıyla orta dereceden yüksek dereceye kadar renk giderimi sağlandığı ve kullanılan kimyasallar içinde alumun nispeten daha etkili olduğu görülmüştür. Kimyasal çöktürme yönteminde inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi, giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir [13].

3.1.3. Cucurbituril ile arıtım

Cucurbituril; glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. Şeklinin, Cucurbitaceae bitki sınıfının bir üyesi olan balkabağına benzemesinden dolayı bu şekilde isimlendirilmiştir. İsimdeki uril, bu bileşiğin üre monomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyaları için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle kompleks oluşturduğu bilinmektedir ve reaktif boyaların adsorpsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir yaklaşım ise giderim mekanizmasının hidrofobik etkileşimlere veya çözünemez cucurbituril-boya-kasyon agregatlarının oluşumuna dayandığı doğrudur [18]. Endüstriyel açıdan uygulanabilir bir proses için sabit yataklı sorpsiyon filtrelerine ihtiyaç vardır. Böylece adsorbentin fiziksel kuvvetlerle yıkanması ve cucurbiturilin kasyonların varlığıyla bozunması engellenebilir. Son yıllarda yapılan çalışmalar kimyasal mekanizmaların anlaşılması üzerinde yoğunlaşmakta ve proses üzerine pH'ın, sıcaklığın ve hidrolizin etkileri araştırılmaktadır [19]. Çoğu kimyasal yöntem gibi bu yöntemde de en büyük dezavantaj maliyettir.

3.2. Fiziksel Yöntemler

3.2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün

oluşumu sağlar. Adsorpsiyon prosesi, boya/sorbent etkileşimi, adsorbentin yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır.

Adsorbsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi sözkonusudur. Metodun performansı kullanılan karbonun tipine ve atıksuyun karakteristiğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olurken bu dezavantaj aşırı miktarda aktif karbon kullanılmasıyla giderilebilir. Ancak aktif karbon pahalı bir malzemedir.

Adsorbent olarak kullanılabilen diğer bir malzeme bataklık kömürüdür. Bataklık kömürü, boya içeren atıksulardaki polar organik bileşikleri ve geçiş metalleri adsorplayabilmektedir. Adsorbent olarak bataklık kömürünün kullanımı özellikle bol bulunduğu İrlanda ve İngiltere gibi ülkelerde söz konusudur. Bataklık kömürü aktif karbona göre daha ucuzdur ancak aktif karbonun toz haldeki yapısından kaynaklanan geniş yüzey alanı daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. Ağaç kırıntıları, uçucu kül+kömür karışımı, silika jeller, doğal killer, mısır koçanı gibi malzemeler de, boya gideriminde adsorbent olarak kullanılabilir. Bunların ucuz ve elde edilebilir oluşu boyar madde giderimindeki kullanımını ekonomik açıdan cazip kılmaktadır [13].

3.2.2. Membran filtrasyonu

Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Membran işlemlerinde üç faz söz konusudur. Bunlar; besleme, süzüntü ve derişik akımlardır. Arıtma işlemi, besleme akımındaki bir bileşenin membran tarafından belli bir oranda tutulması esasına dayanmaktadır. Membrandan geçen akım süzüntü, geçemeyen akım ise derişik akım olarak adlandırılmaktadır. Membrandan süzüntü tarafına doğru bir

geçişin olması için bir itici kuvvetin uygulanması gerekmektedir. Membranlar itici kuvvetlerin tipine göre gruplandırılmaktadır. Bunlar boşluk boyutlarına bağlı olarak ters ozmos, nanofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranları olarak adlandırılmaktadır [20]. Ters osmoz membranları çoğu iyonik türler için % 90'nın üzerinde verim gösterir ve yüksek kalitede bir permeat eldesi sağlar. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Yani, çok valanslı anyonlar tek valanslı anyonlara göre daha sıkı tutulurlar. Membranların bu karakteristiğine bağlı olarak boyalı atıksularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasal membrandan geçebilmektedir. Yapılan çalışmalar, membran filtrasyonu ile çıkış suyunda düşük konsantrasyonda boyar madde içeren tekstil endüstrilerinde suyun tesise geri kazandırılmasının mümkün olduğunu göstermektedir. Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımı açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir [13].

3.2.3. İyon değişimi

Boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemde, atıksu, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyar madde içeren atıksulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorbent kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir [13].

3.3. Biyolojik Yöntemler

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim prosesidir. Tekstil endüstrisi atıksuları için önerilen fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yüksek maliyet gerektirmeleri ve her boya için kullanılamıyor olmaları, uygulanmalarının sınırlı olmasına neden olmuştur. Son zamanlarda yapılan çalışmalar birçok boya türünü atıksudan giderebilme yeteneğine sahip yaygın mikroorganizma türlerinin mevcudiyetini vurgulamış ve biyoteknolojik metodları ön plana çıkarmıştır. Yani, teorik olarak biyolojik arıtma sistemleri kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması veya alıcı ortamlar için zararlı yan ürünlerin oluşmaması gibi özelliklerinden dolayı tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için ideal çözüm olarak kabul edilmektedir [13].

3.3.1. Aerobik yöntem

Tekstil endüstrisi atıksuları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki birçok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenemekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikleri biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atıksuyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir.

Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleridir. Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır. Azo, diazo ve reaktif boyar madde içeren bir tekstil atıksuyu renginin mikrobiyal proseslerle giderilmesinin araştırıldığı bir çalışmada aerobik kolonlardan izole

edilmiş saf bakteri kültürlerinin renk giderimini gerçekleştiremediği belirlenmiştir. Yapılan bir çalışmada atıksudaki azo boyar maddeler gibi reaktif boyaların ortalama % 10'unun aerobik biyokütleyle adsorbe olduğunu, geri kalanının ise aktif çamur tesisinden herhangi bir değişime uğramadan geçtiği belirtilmiş ve azo boyar madde içeren tekstil atıksularının renginin giderilmesinde aerobik arıtmanın yetersizliğini vurgulamıştır.

Ancak bazı boyar maddelerin aerobik olarak parçalanabileceği doğrultusunda çalışmalar da mevcuttur. Odunsu bitkilerde bulunan, yapısal polimer lignini parçalayabilen ve ksenobiyotik maddelerin parçalanması amaçlı çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan beyaz çürükçül küf *Phanerochaete chrysosporium*'un, lignin peroksidaz, manganeze bağlı peroksidaz gibi enzimleri kullanarak boyar maddeleri parçalayabildiği bilinmektedir. Ancak beyaz küflerin, ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde (pH=4,5-5) aktif olması ve atıksularda bulunma ihtimali düşük olan tiamin ile veratril alkol maddelerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları vardır [6].

3.3.2. Anaerobik Yöntem

Anaerobik arıtımın ilk basamağında asidojenik bakteriler karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organikleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştürürler. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat, karbon dioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler asetat ve karbondioksiti metana indirgerler. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanılabilir.

Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünebilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların aerobik proseslerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleşebilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksit dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu

elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo-reaktif boyaya taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağı indirgemektedir. Böylece anaerobik parçalanma sonucunda azo boyar maddelerdeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır. Bu olay oksijen tarafından inhibe edilmektedir. Bu nedenle boya atıklarını renksizleştirmek için ilk adım azo köprüsünün indirgenerek parçalandığı anaerobik koşullar altında arıtım olmalıdır. Yapılan bir çalışmada ilave karbon kaynağı olarak kullanılan optimum miktardaki tapioca nişastasının prosesin renk giderme kapasitesini arttırdığı vurgulanmıştır.

Yapılan bir çalışmada Reaktif Black 5 ve Synozol Red boyalarının anaerobik arıtma ile renksizleşebildikleri, kullanılan mikroorganizma kültürüne ve boya derişimine bağı olarak % 23 ile % 78 arasında değışen KOİ giderme verimlerinin elde edilebileceğı belirlenmiştir. Rengin tamamının giderilmesi azo boyar maddelerin renk veren N=N yapısının anaerobik kültür tarafından parçalanması ile mümkün olmuştur. KOİ'nin tamamen giderilememesi, meydana gelen ara ürünlerin anaerobik kültür tarafından parçalanamamasındandır.

Azo bağı kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de oluşabilmektedir. Boyar maddeler normalde sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik değılken, anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri gösterebilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım yöntemi olarak önerilmektedirler. Çünkü aromatik aminler, aromatik bileşimin halkasının açılması ve hidroksilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmektedirler. Böylece boyar madde içeren atıksuların kombine anaerobik-aerobik proseslerle arıtılması sonucu ilk basamakta etkili bir renk giderimi sağlanmakta ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik basamakta giderilebilmektedir [13].

3.3.3. Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atıksuların renginin giderilmesinde

kullanılabilmektedir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri sözkonusudur. Boyar madde içeren atıksu çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır [13].

4. ADSORPSİYON

4.1. Adsorpsiyonun Tanımı ve Tarihçesi

Adsorpsiyon, gaz veya sıvılardaki çözünen birim maddelerin katı adsorplayıcıların yüzeyinde toplanmasıdır. Katı yüzeydeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından dolayı akışkan içindeki moleküllerle katı yüzeyindeki moleküllerin etkileşmesi sonucunda adsorpsiyon meydana gelir. Eğer kütle aktarımı katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru gerçekleşiyorsa, bu olay desorpsiyon adını alır [4]. Burada gaz veya çözünen madde “adsorbat”, bunları adsorplayan katı veya sıvı da “adsorbent” olarak isimlendirilir [21].

Yüzey kuvvetlerinin dengelenmesinde yüzeyde bulunan aktif merkezler rol oynamaktadır. Esasen bir adsorbentin tüm yüzeyi adsorpsiyon için elverişli değildir. Yüzeydeki aktif merkezlerin sayısının artışıyla adsorpsiyon etkinliği artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi, yüzeydeki aktif merkezler ve/veya gözenekler adsorplanan madde molekülleri ile doymaya kadar devam eder. Adsorpsiyon prosesi dinamiktir ve dengeye ulaşıldığında adsorpsiyon durur. Denge halinde yüzeye adsorplanan moleküllerin hızı yüzeyden ayrılan (desorplanan) moleküllerin hızına eşittir [22].

Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında A. Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerinde ilk sistematik araştırmayı ise 1814 yılında Saussure yapmış, adsorpsiyon terimi ise 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür [23].

19.yy’ın sonlarında Amerikan fizikçi G.Gibbs adsorpsiyonun genel termodinamik kuramını çalışmıştır. 20.yy’da adsorpsiyon olayı I.Langmuir, M.Polanyi, J.de Boer, L.Gurvich, N.Shilov, M.Dubinin, A.Kiseyev, S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller, J.J.Kipling, C.H. Giles ve diğerleri tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir. Çözeltilerde adsorpsiyon, ilk olarak Lowitz tarafından 1785’te incelenmiş ve kısa süre sonra, rafinerizasyon işleminde şekerden renk giderimi için uygulanmıştır [21].

19.yy’ın ikinci yarısından sonra, Amerika’da su arıtım tesislerinde aktifleştirilmemiş odunkömürü filtreler kullanılmıştır. I. Dünya savaşında, gaz

maskelerinde kullanılmak üzere küçük miktarlarda granül aktif karbon üretilmiştir. 1920'lerde toz aktif karbon (PAC) klorofenolle kirlenen su kaynaklarında tat ve koku kontrolü için kullanılmıştır. Su kaynaklarının arıtımında kullanılan ilk GAC birimleri 1929'da Almanya Hamm'da ve 1930'da Michigan Bay City'de inşa edilmiştir. PAC ilk kez evsel atıksu arıtımında; 1930 yılında New Milford da kullanılmış, sonraki birkaç yıl içerisinde öncelikle tat ve koku kontrolünde kullanımı yaygınlaşmıştır [4].

Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Derişim değişimine bağlı olarak gerçekleşen difüzyon işlemi iki şekilde gerçekleşmektedir;

Film Difüzyonu: Adsorbent (katı) yüzeyinde oluşan ince sıvı filmi içinde bulunan adsorbatın (sıvı fazdaki moleküller) adsorbent yüzeyine difüzyonudur.

Por Difüzyonu: Adsorbat molekülünün çapına, derişimine vb. diğer şartlara bağlı olarak adsorbent yüzeydeki gözeneklerin içerisine doğru difüzyonudur [24].

4.2. Adsorpsiyon Türleri

Çözünmüş partiküller ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetleri türüne bağlı olarak üç tür adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

Adsorbent ile adsorbat arasındaki bağ dipol-dipol etkileşmesi ve Van der Walls kuvvetleri sonucunda oluşuyorsa adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur. Adsorbent ile adsorbat arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen, yani aralarında kimyasal bağların oluştuğu adsorpsiyon ise kimyasal adsorpsiyondur [25].

Fiziksel adsorpsiyon; karışımındaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında; adsorbentlerin yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirleme ve heterojen katalizli reaksiyonlarda önem kazanır. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup çoğu gazlarda sıvılaşma ısısı derecesindedir. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla moleköl kalınlığındadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle çok hızlı olduğundan gözlenen hız, adsorpsiyon süreci yerine

moleküllerin yüzey aktarım hızı ile denetlenir. Fiziksel adsorpsiyon, kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda önemli miktarda gözlenmez [26].

Fiziksel adsorpsiyonun dengesi tersinir olup, işlem çok hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon esnasında ortamda oluşan kuvvetler açısından, elektrostatik ve disperse adsorpsiyon olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır [27].

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır.

Kümeleşme şiddeti adsorplanan maddenin yani adsobatin molekül yapısına ve adsorbent yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlı olup, tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşturabilmektedir. Disperse adsorpsiyonda çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir [4].

Kimyasal adsorpsiyon ise aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı derecesindedir. Adsorplanmış tabaka monomolekül kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edildiği için ancak belirli minimum sıcaklık üzerinde reaksiyon hızla gelişir. Kimyasal adsorpsiyon, maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşir. Çizelge 4.1'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türlerinin belirlenmesinde önemli parametreler açıklanmaktadır.

Uygulamada fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ayırt edilebilmesi için deneysel çalışma yapılması gerekmektedir. Bu ayırım için gerekli kriterlerden birisi entalpi değışiminin büyüklüğüdür. Kimyasal adsorpsiyona eşlik eden entalpi değışimi, fiziksel adsorpsiyondakinden oldukça büyüktür. İkinci kriter ise sürecin oluşma hızıdır. Genellikle fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyona göre çok

daha hızlı gerçekleşir. Üçüncü bir kriter de sıcaklık aralığı veya adsorplanan miktara sıcaklığın etkisidir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı sıcaklık artışı ile daima düzenli olarak azalır. Adsorpsiyon tipleri arasında ayırım yapabilmek için diğer bir kriter ise, spesifiklik derecesidir. Fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir, bunun tersi olarak kimyasal adsorpsiyon katının yüzeyinde oluşup, tepkime olasılığı maddelerin doğasına bağlı olduğundan oldukça spesifikdir ve ancak kimyasal bir bağ oluşursa gerçekleşir [26].

Çizelge 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması [26]

Parametre	Kimyasal Adsorpsiyon	Fiziksel Adsorpsiyon
Bağ kuvvetleri	Moleküller içinde	Moleküller arasında
Adsorplayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal reaktif maddeler	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar, sıvılar ve çözülmüş katılar
Tersinirlik	Tersinir veya tersinmez olabilir	Tersinir
Hız	Sıcaklığa bağlı olarak hızlı veya yavaş olabilir	Hızlı ve difüzyonla denetimli
Entalpi etkisi	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları derecesinde	Daima ekzotermik ve yoğunlaşma derecesinde

İyonik Adsorpsiyon; adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim nedeniyle olmaktadır. Bir başka ifade ile adsorbent üzerine çözeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır. Negatif yüklü adsorbent parçacıkları ile pozitif yüklü adsorbat iyonları arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Bu nedenle, elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar [28].

4.3. Adsorpsiyon Esasları

4.3.1. Yüzey etkileşimleri

Yüzey veya ara yüzeydeki adsorpsiyon çoğunlukla, adsorbatın ve yüzeydeki atom, iyon veya moleküller arasındaki bağ kuvvetlerinin bir sonucudur. Adsorpsiyonun derecesi, adsorbatın çözelti fazına bağlı olan belirli bazı özellikleriyle (özellikle yüzey gerilimi ve çözünürlük) ile ilgilidir. Örneğin, birçok organik bileşik suyun yüzey gerilimini etkili bir biçimde düşürebilmekte ve pek çok bileşiğin sulu sistemlerinin enerji denklileri, katı-sıvı ve gaz-sıvı ara yüzeylerindeki ayırımında oluşmaktadır. Adsorpsiyonun boyutu, bileşiğin çözücü fazındaki çözünmezliği veya çözünmeye karşı gösterdiği dirençten etkilenmektedir. Kullanılan çözücüye bağlı olarak maddenin çözünmezliği önemlidir ve bu çözücü tarafından adsorplanan maddenin diğer fazlarla ara yüzeydeki adsorplanmaya eğilimi çok önemli olmaktadır. Bileşik ve içinde çözüldüğü çözücü arasındaki bağların adsorpsiyon işleminden önce kırılması da söz konusu olabilmektedir. Sonuçta, bileşiğin çözünürlüğü, bağların zayıf kuvvetli olmasını ve adsorpsiyonun derecesini etkileyen parametreler arasındadır [29].

4.3.2. Adsorplanan – çözücü özellikleri

Bir çözücü-adsorbat-adsorbent sistemi için, çözüldüğüden bir katıya adsorpsiyon, bir veya her iki karakteristik özelliğin bir sonucu olarak meydana gelmektedir. Esas itici güç, adsorbatın çözünmezlik karakteristiği veya adsorplananın adsorbent yüzeyiyle olan yakınlığı ile ilgili olabilmektedir. Adsorbat için, konsantrasyon, molekül kütlesi, molekül boyutu, molekül yapısı, moleküler polaritesi, konfigürasyonu ve temel yapısı adsorpsiyonu etkileyen parametrelerdir [29].

Adsorbentin gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır [30].

Genel olarak, bir bileşiğin çözücüdeki adsorpsiyonun derecesi ile bu bileşiğin aynı çözücüdeki çözünürlüğü arasında ters orantılı bir ilişki söz konusu

olmaktadır. Örneğin, molekül boyutu veya kütesinin artmasıyla beraber, organik bileşiklerin belirli bir kimyasal ortamda sudaki çözünürlüğü azalmaktadır. Çünkü bileşiğin karbon atom sayısı artarken hidrokarbon özelliği artmıştır. Böylelikle, sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon homolog bir seri şeklinde artmaktadır. Çünkü büyük hidrofobik (suyu iten) moleküllerin sudan uzaklaşması artan sayıda su (H₂O) bağlarının oluşumuna yol açar. Hızın moleküler boyuta bağlılığı ancak belirli bir kimyasal sınıf içinde veya bir homolog seri içinde genelleştirilebilmektedir. Bir kimyasal sınıfın büyük molekülleri adsorpsiyon için daha yüksek enerji veya itici güç içermekte ise, diğer bir kimyasal sınıfın küçük moleküllerinden daha hızlı adsorplayabilmektedir. Çoğu organik bileşikler iyoniktir. Yağ asitleri, fenoller, aminler ve çeşitli pestisitler uygun pH şartlarında suda iyonize olan maddelerden bir kaçıdır. Genellikle bileşiklerin belirli fiziksel ve kimyasal özellikleri iyonizasyonu değiştirmekte ve bu durum adsorplama yeteneğini etkileyebilmektedir. Amfoter bileşiklerle ilgili çoğu incelemeler göstermektedir ki; adsorplanan bileşikler yapısal olarak basit ve elektrostatik veya değişim reaksiyonları önemli olmadığı sürece, su gibi polar çözünenlerden adsorpsiyon, doğal türlerin karşısındaki iyonik formlardan daha büyük olmaktadır. Bileşikler karmaşık bir yapı halini aldıkça iyonizasyonun etkisi azalmaktadır. Polar bir çözünen polar bir adsorbentle, apolar bir çözücü içinden sağlam bir şekilde adsorplanmaktadır. Diğer taraftan tersi olduğunda, polar bir çözücü apolar bir adsorbent tercih etmektedir. Organik bileşiklerin polaritesi molekül içindeki yük ayrımının bir fonksiyonudur. Herhangi bir asimetric bileşik daha çok veya daha az polar olabilir. Fakat çok çeşitli tipteki fonksiyonel gruplar yüksek polariteli bileşikler üretmeye yatkın olmaktadır. Bunun örnekleri hidroksil, karboksil, nitro, nitril, karbonil, sülfon ve amin gruplarıdır. Ethanol (C₂H₅OH) polardır, hidroksil grubu negatif iken buna karşılık etil grubu pozitiftir. Örneğin sudaki çözünme, suyun pozitif hidrojen atomları ile çözünenin negatif grubu arasında hidrojen bağı oluşumu içerirken, suyun oksijen tarafında tersi söz konusu olmaktadır. Böylece, suyun çözünürlüğünün artan polariteyle beraber artması beklenmektedir [29].

4.3.3. Sistem özellikleri

Adsorpsiyon reaksiyonları genellikle ekzotermiktir. Verilen bir sistemdeki adsorpsiyon kapasitesi veya denge boyutunun genellikle azalan sıcaklıkla beraber arttığı görülmektedir. Diğer taraftan, genellikle adsorpsiyon kinetiği difüzyonla kütle aktarımı ile kontrol edildiğinden, sıcaklığın artmasıyla dengeye ulaşma hızı çoğunlukla artmaktadır. Hidrojen ve hidroksit iyonları, sulu faz uygulamalarında sıkça kullanılan adsorbentlerle etkileşim halinde olduğundan, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'sından etkilenmektedir. pH, bileşiklerin iyonizasyon derecesini yöneterek adsorpsiyonun büyüklüğünü de etkilemektedir. Doğal türler (asetik asit, fenol molekülleri,..) iyonik formlara göre (asetat iyonları, fenolat iyonları,...) sulu fazda daha güçlü adsorplamaya eğilimli olmaktadır. Adsorplanan karışımın bileşikleri hepsi birlikte adsorpsiyonu geliştirebilir, bağımsız olarak davranabilir veya biri diğerini engelleyebilir. Adsorplananların benzerlikleri büyüklüğün derecesiyle değişmezse ve aralarında adsorpsiyonu geliştiren belirli etkileşimler yoksa adsorpsiyon kapasitesi ve hızında düşüş beklenebilmektedir. Çünkü genellikle birden çok bileşiğin adsorpsiyonu, herbiri için var olan yüzey aktif bölgelerinin sayısını düşürmektedir [29]. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olmaktadır. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabeti olmaktadır [30]. Gözenekli adsorbentlerdeki difüzyon kontrollü adsorpsiyon hızıyla ilgili olarak, adsorplananın karışım halinde olduğu sistemlerdeki çok yavaş difüzlenen türler daha hızlı difüzlenenlerin tutunma hızını bastırabilmektedir [29].

4.3.4. Adsorbent özellikleri

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun veya olmasın tüm katılar az yada çok adsorplama yeteneğine sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan doğal katılara kömürler, zeolitler, çeşitli metal filizleri, yapay katılara ise aktif kömür, yapay zeolitler, silikajeller, metal oksitler, katalizörler örnek verilebilir [31].

Adsorbentlerin performans özellikleri büyük ölçüde iç partikülerin özellikleriyle ilgilidir. Genellikle, yüzey alanı ve por boyutuna bağlı olarak alan dağılımı adsorpsiyon kapasitesini belirleyici temel unsurlardır. Partikül yüzey alanının yapısı adsorpsiyon etkileşim türlerini etkileyen en önemli unsurdur [29].

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran gözenekli bir yapıya sahiptirler. Katıların içinde ve yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek denir. Gözenek büyüklüğü 2 nm'den küçük olanlara mikrogözenek (mikropor), 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek (mezopor) ve 50 nm'den büyük olanlara ise makrogözenek (makropor) denir. Adsorpsiyonda, bir adsorbentın adsorplama kapasitesi o adsorbentın etkinliği konusunda önemli bir gösterge olmaktadır. Bir gram adsorbent yüzeyinin moleküllerce tek tabaka olarak yani monomoleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denir ve genellikle $n_m/\text{mol g}^{-1}$ ya da $v_m/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ birimi cinsinden verilmektedir. Bu tabakanın alanı adsorbentın bir gramının sahip olduğu alana eşit olarak alınmaktadır. Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan a ile gösterilirse tek tabakanın ve dolayısıyla bir gram adsorbentın sahip olduğu yüzey alanı (A),

$$A=n.L.a \quad (4.1)$$

bağıntısından bulunmaktadır. Burada n , adsorplanan maddenin mol sayısı, L , Avagadro sabitidir ve bulunan A değerine özgül yüzey alanı denir. Molekül alanları literatürden bulunabildiği gibi kinetik gaz kuramından türetilen bağıntılardan da hesaplanabilmektedir. Örneğin, bir azot molekülünün kapladığı alan;

$$a=1.096(M/\rho L)^{2/3} \quad (4.2)$$

bağıntısı kullanılarak bulunabilmektedir. Buradaki M , azot gazının mol kütlelerini, L , Avagadro sabitini, ρ , azot molekülünün yoğunluğunu göstermektedir. Adsorbentın örtülü yüzey kesri olarak Eşitlik 4.3'de tanımlanan çıplak yüzey kesri $(1-\theta)$ olmaktadır. Yüzey tek tabaka ile kaplandığında $\theta =1$ olmaktadır. Buradaki n

(mol.g⁻¹) bir gram adsorbana tutunan maddenin molar miktarı ve v (cm³g⁻¹) normal koşullarda indirgenmiş hacimdir.

$$\theta = n/n_m = v/v_m \quad (4.3)$$

Çok tabakalı adsorpsiyondaki tabaka sayısı yaklaşık olarak n/n_m oranından, bir tabakanın kalınlığı yaklaşık olarak σ çarpışma çapına eşit olduğu varsayılarak adsorpsiyon tabakalarının toplam kalınlığı (t), Eşitlik 4.4'den bulunmaktadır.

$$t = (n/n_m)\sigma \quad (4.4)$$

Su, silikat üzerine kuvvetle adsorplanmakta, çünkü su molekülleri silisyum atomlarının koordinasyon tabakasına girerek aynı zamanda yüzeydeki oksijen atomları ile hidrojen bağları yapabilmektedir. Aktif kömür, benzeni ve aromatik hidrokarbonları ve diğer organik buharları, suyu adsorpladığından çok daha büyük bir kuvvetle adsorplayabilmektedir. Genel olarak, birçok -OH grubu içeren polar mineral adsorbentler, nişasta, selüloz gibi organik maddeler, su ve polar buharları tercihen adsorpladıkları halde, aktif kömür gibi polar olmayan adsorbentler organik buharları daha kuvvetli adsorplamaktadırlar. Kaynama noktası yüksek olan bir sıvı buharının molekülleri, kaynama noktası daha düşük olan bir sıvı buharının moleküllerinden daha büyük moleküller arası çekim kuvvetlerine sahiptir. Dolayısıyla kaynama noktası büyüdükçe adsorpsiyon da artmaktadır. Bu durum, gözenekleri buhar moleküllerini alacak kadar büyük olan bütün adsorbentler için geçerli olmaktadır [31].

Ticari uygulamalar için iyi bir sorban şu özelliklere sahip olmalıdır [32]:

1. Çok iyi ayırımlar için yüksek seçicilik
2. Minimum sorban kullanımı
3. Hızlı bir tutunma için elverişli kinetik ve taşınım özellikleri
4. Adsorbent miktarı ve özelliklerinin korunması amacıyla temas edilen akışkan içinde oldukça düşük çözünürlük içeren kimyasal ve ısı dayanıklılık
5. Kırılma ve aşınmanın önlenmesi için katılık ve mekanik dayanıklılık

6. Tankların kolay dolumu ve boşaltılmasının sağlanması için serbest akış eğilimli olmak
7. Uzun bir ömür için kirlenmeye karşı yüksek direnç
8. İstenmeyen kimyasal reaksiyonlara teşviğe meyilli olmamak
9. Görünür miktarda zor tutunan ve desorbe olan yüksek molekül ağırlıklı bileşik içeren ticari hammadde stoklarıyla kullanıldığı durumda, rejenere edilme kapasitesi
10. Mümkün olabildiğince düşük ücrete sahip olmak

4.4. Adsorbentler

Adsorpsiyon işleminin ilerleyişi, adsorbat ve adsorbentin etkileşimine ve oluşturdukları sistemin özelliklerine bağlıdır. Farklı kimyasal yapıdaki maddeler farklı adsorpsiyon özellikleri gösterirler. Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorbent kullanılmaktadır. Bunlar arasında tüm dünyada atıksu arıtımında en yaygın olarak kullanılan aktif karbondur. Fakat maliyetinin yüksekliği kullanımında kısıtlamalara sebep olmaktadır. Aktif karbon aynı zamanda inorganik maddelerin giderim performansını artırmak amacıyla kompleks yapıcı ajanlar da içermektedir. Bu durum maliyet bakımından uygun olmadığı için küçük ölçekli sanayilerde aktif karbon kullanımını sınırlar.

Belirtilen bu sorunlara bağlı olarak son yıllarda aktif karbon yerine alternatif olabilecek doğal, endüstriyel ve tarımsal atıklardan elde edilen adsorbentler kullanılmaktadır. Bu adsorbentler düşük maliyetleri, arıtımda gösterdikleri verimleri nedeniyle dikkat çekmektedirler [33].

4.4.1. Doğal adsorbentler

4.4.1.1 Kitosan

Kitosanın hammaddesi olan kitin, biyosorbentler arasında, selülozdan sonra en bol bulunan ikinci doğal polimerdir. Selülozun moleküler yapısına benzerlik göstermesine rağmen kitosan, kitinden daha önemlidir. Ağır metaller

için etkin bir tutucu olması nedeniyle, kitosan araştırmalarda giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır. Kabuklu deniz ürünlerinin yapısında bulunan kitosan, kitinin alkali N-deasetilasyonu ile üretilir. Ucuz adsorbentlere duyulan ihtiyaç, atık bertarafının fazlalaşan sorunları, sentetik reçinelerin artan fiyatları, kitosanı atıksu arıtımı için en etkili malzemelerden biri haline getirmiştir [33].

Atık çözeltilerden katyonların uzaklaştırılması işleminde kitin ve kitosanın katyon adsorplama özellikleri nedeniyle özel bir önemi vardır. Kitosanın yapısında bulunan amin grupları, adsorpsiyon işleminde kitosanın kitinden daha yüksek bir potansiyele sahip olmasının yanında çözünürlüğünün de yükselmesinin başlıca sebebidir. Ayrıca kitosanın üstün adsorpsiyon özellikleri şu faktörler ile desteklenmektedir:

- Çok sayıda hidroksil grubuna sahip olması sebebiyle kitosanın yüksek hidrofiliği vardır.
- Adsorpsiyonda kullanılmak üzere çok sayıda birincil amin gruplarına sahiptir.

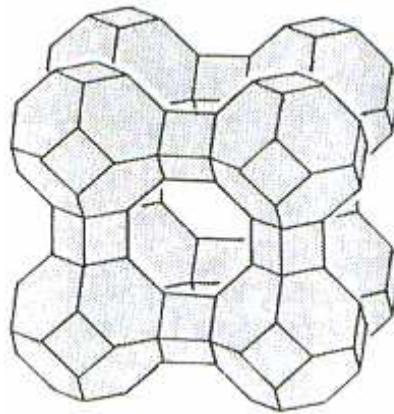
Kitosan polimer zincirinin esnek yapısı metal iyonları ile kompleksleşmede uygun yönlenebilir özelliktedir. Bununla birlikte kitosan gibi şelat oluşturan aminopolimerlerin düşük pH'a sahip atık sularda amin gruplarının protonlanması nedeniyle metal uzaklaştırılmasındaki verimlilikleri düşmektedir. Ayrıca kitosan gibi aminopolimerler asidik ortamda çözünür olmaları nedeni ile adsorbent olarak kullanılmamaktadır. Kitosanın asidik ortamlarda çözünürlüğünün engellenmesi ve kimyasal kararlılığını artırmak amacı ile çapraz bağlanması gerekmektedir. Bu dezavantajın üstesinden gelebilmek için bir metalle kompleksleşmiş kitosanın çapraz bağlanması ile reçine hazırlanması önerilmektedir. Bazı çalışmalarda ise kitosanın üzerine bazı ligandlar kimyasal olarak bağlanarak belirli metal iyonlarına karşı yüksek ilgi sağlanmış ve kitosanın kendisine özgü adsorpsiyonunun daha da arttırılmasına çalışılmıştır. Böylece kitosanın kimyasal modifikasyonu ile geçiş metal iyonu adsorpsiyon kapasitesinin yükseltilebildiği savunulmuştur [4]. Yapılan çeşitli çalışmalarda, bazı metal iyonlarının kitosan üzerinde tutulması incelenmiştir. Hg^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+6} , Cd^{+2} ve Zn^{+2} , nun kitosan ile gideriminde maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 815, 222, 164, 273, 250 ve 75 mg/g olarak bulunmuştur. Kitosanın tanecik boyutu

giderim verimi üzerinde etkilidir. 0,21–1 mm boyutundaki taneciklerle yapılan çalışmada 815 mg Hg⁺²/g giderilirken, tanecik boyutu 1,25–2,5 mm arasında değişen kitosan ile 430 mg Hg⁺²/g'lık bir adsorpsiyon kapasitesi sağlanmıştır [33].

4.4.1.2 Zeolitler

Adsorplayıcı denilince akla ilk gelen, doğal ve sentetik zeolitlerdir. Zeolitler, alkali ve toprak alkali metal katyonu içeren, kristal yapılı, sulu alüminosilikatlardır [34].

Zeolitlerin en önemli karakteristik özellikleri, yapısındaki kanallarda su molekülleri içermeleridir. Bu su moleküllerinin, hem katyonlara hem de silikat yapısına sıkı bağlı olduğu zeolitlerde, kristal yapısında herhangi bir değişim olmaksızın, su kaybı yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, büyük boşluklu bazı zeolitlerde yüzeye tutunan su, düşük sıcaklıklarda zeoliti terk eder. Susuzlaştırma adı verilen bu işlem sonucunda zeolitin kristal yapısı bir, iki ve üç boyutlu kanallara ve çok geniş bir yüzey alanına sahip olur. Zeolit 100–350 °C aralığında birkaç saat ısıtıldığında kanallardan geçebilecek büyüklükteki su, amonyak, civa buharı vb. moleküller, susuzlaşmış kanal ve gözenek yüzeylerinde tutunur. Kanalları geçemeyecek büyüklükte çapa sahip moleküller ise zeolite giremezler. Zeolitler, bu özelliklerinden dolayı “ moleküler elekler” olarak adlandırılırlar.



Şekil 4.1. Zeolitin yapısı

Zeolitler, gazların ve sıvıların adsorpsiyonu, iyon değiştirme ve reaksiyonları katalizleme olmak üzere üç önemli özelliğe sahip olmalarından dolayı endüstri alanında oldukça etkin bir yere sahiptirler. Yapılarındaki adsorplanmış suyun yapıdan kolayca uzaklaştırılması sonucu aktif hale gelen silika jel, aktif karbon ve zeolitler günümüzde en çok kullanılan ticari adsorbentlerdir. Sentetik zeolitler doğal zeolit türlerine göre daha mükemmel özelliklere sahip olmalarına rağmen doğal zeolitlerin doğada bol miktarda bulunması, ucuz olması ve modifiye etme imkanının olması nedeniyle endüstriyel alanda, tarım ve hayvancılık alanında ve çevre kirliliğin kontrolünde kullanım potansiyeli bulmuştur [35].

4.4.1.3 Killer

Kaolinit, montmorillonit, illit, klorit, sepiolit ve attapulgit gibi kil minerallerinden biri veya birkaçı yanında, kuars, kristobalit, amfibol, feldespat, kalsit, magnezit, dolomit, jips, alunit ve korendum gibi kil dışı minerallerden biri veya birkaçını içeren doğal maddelere genel olarak “kil” adı verilir [21]. Kil, taşların ve maden kütlelerinin fiziksel nedenlerle en ileri aşamada parçalanmalarıyla oluşan 4 µ veya daha küçük boyutlu taneciklerin bir araya gelmesiyle oluşan bir tortul kayaç türüdür [26]. Mineral iğerikleri ve kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin rengi; beyaz, gri, yeşil, sarı, mavi ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilir [21].

Ufak boyutlara ayrılan taş madenlerin büyük kısmı su veya diğer çözücüler tarafından kimyasal işlemlerden geğirildiğinde taneli yapılarını koruyamamakta ve giderek farklı bileşiklere dönüşmektedirler. Buna karşın, sadece küçülen ama taneli yapılarını koruyan bileşenler ise kili oluşturmaktadır. Bunlar; başta silisyum ve alüminyum olmak üzere, magnezyum, demir ve titanyum gibi dayanıklı elementleri içerirler. Ancak bu yapılar killeri değil, birbirleriyle veya çözünmüş haldeki sodyum, potasyum ve kalsiyum gibi alkali ve toprak alkalilerin iyonlarıyla birleşerek kil minerallerini meydana getirirler. Kil minerallerinin değişik şekil ve oranlarda bir araya gelmesiyle de killer oluşur. Kil mineralleri kimyasal olarak sulu alüminyum silikatlar şeklinde tanımlanabilirler. Killerin basit formülleri

$H_4Al_2Si_2O_9$ (kaolin) ve $HAlSi_2O_6$ (montmorillonit) şeklinde yazılabilir. Ancak bunlar pratik olarak minerallerin davranışı hakkında hiçbir şey ifade etmezler. Gerçek bileşimleri asla bu kadar basit değildir. Bununla birlikte, bu formüller Si/Al oranının ve su miktarının değişimini ve genellikle magnezyum, demir, kalsiyum ve alkali metallerin bağlı miktarlarını gösterirler. Bileşim ile özellikler arasında doğrudan bir ilişki yoktur. Elementleri benzer oranda olan iki kil; iyon değişim kapasitesi, sorpsiyon ve plastisite yönünden büyük farklılıklar gösterebilirken, diğer taraftan çok farklı bileşimlerdeki killer çarpıcı şekilde benzer özellikler gösterebilirler. Sadece kimyasal analizler killerin tanınmasında çok az yardımcıdır ve bu yüzden ayrıntılı yapı analizi gereklidir. Kil mineralleri çok küçük taneli olduğundan basit laboratuvar mikroskopları kristal morfolojisi çalışmaları için yetersizdir. Killer hakkında modern bilgilerin çoğu XRD analizleri ve elektron mikroskopları yardımıyla yapılır. Bu cihazlar ile kil yapısının genel modelleri yorumlanabilmekte, kimyasal bileşimleri tam olarak aydınlatılabilmekte ve kil minerallerinin bir sınıflandırması yapılabilmektedir [26].

İnorganik ve organik her türden molekül ve iyonu adsorplama gücün sahip olmaları killerin bilimsel ve teknolojik önemini daha da arttırmaktadır. Gaz veya buhar fazından, iki bileşenli veya çok bileşenli sıvı karışımlarından ve iyonik çözeltilerden seçimli adsorpsiyon yapabilen killer en önemli adsorbent maddeler arasında yer almaktadır. Killerin ya da kil minerallerinin mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek boyut dağılımı, mezo gözenek hacmi ve makro gözenek boyut dağılımı ile makro gözenek hacmi ve makro gözenek boyut dağılımının yanında yüzey alanı adsorplama özellikleri içinde yer almaktadır. Adsorplama özellikleri azotun 77 K'deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin ölçümü yanında cıva porozimetresi ve helyum-cıva porozimetresi sonuçlarının değerlendirilmesiyle belirlenir. İki bileşenli organik sıvı karışımlarından yapılan seçimli Gibbs adsorpsiyonu ölçülerek de killerin özgül yüzey alanı belirlenebilmektedir. Doğal yağ içindeki boyar maddeleri adsorbe eden bazı bentonit türü killer doğal ağartma toprağı olarak kullanılabilirler. Polimerleri de adsorbe edebilen bazı killer tarım topraklarının geliştirilmesinde kullanılmaktadırlar [21].

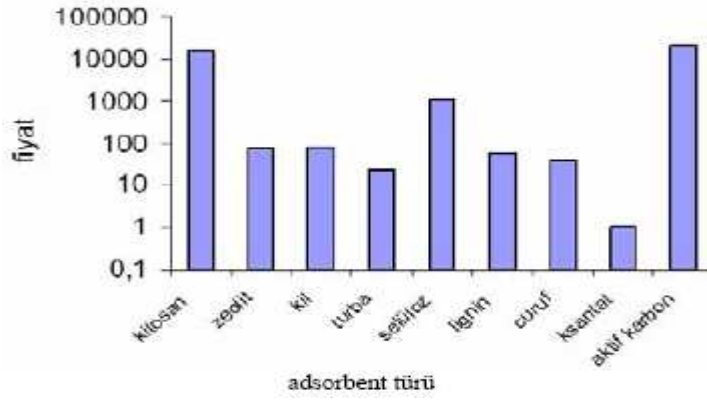
4.4.1.4 Çürümüş bitki turbası

Bitki turbası, temel olarak lignin ve selülozdan oluşan kompleks katı bir malzemedir. Genel olarak "Turba anaerobik şartların hakim olduğu alanlarda kısmen ayrılmış bitki ve hayvan artıklarının yüzeyde birikimi sonucu oluşmuş bir toprak katmanıdır" şeklinde tanımlanmaktadır [36]. Bitki turbasının geniş yüzey alanı vardır ($>200 \text{ m}^2/\text{g}$) ve gözenekleri fazladır. Bu nedenle ağır metal gideriminde kullanılabilir, fiyatı da düşüktür. Ötrofik ve oligotrofik türleri olan bataklık turbasının, Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} gibi metalleri içeren endüstriyel atıksuların arıtımında önemli bir rol oynadığı görülmüştür. Ötrofik bitki turbası selüloz bakımından fakir, humik maddeler açısından zengindir. Sphagnum çeşidi olan oligotrofik bitki turbası ötrofik bitki turbasından daha asidiktir ve daha fazla organik madde içerir. Her iki turba da yaklaşık % 85 humik asit ve % 15 fulvik asit içerir. Yukarıda adı geçen her iki turba kullanılarak, bakır giderimi için değiştirme kapasitesi araştırılmıştır. Ötrofik turba ile yapılan çalışmada $19,56 \text{ mg Cu}^{+2}/\text{g}$ adsorpsiyon kapasitesi sağlanmış ve ötrofik turbanın oligotrofik turbadan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Sphagnum turbası kullanılarak Cr^{+6} giderimi çalışılmıştır. Sphagnum turbasının adsorpsiyon kapasitesi $1,5-3,0 \text{ pH}$ aralığında $132 \text{ mg Cr}^{+6}/\text{g}$ turba olarak bulunmuştur. Arıtımda bu adsorbentin en etkili avantajı, sistemin basitliği, düşük maliyet ve çeşitli atıksuları kabul edebilen özelliğidir. Sphagnum turbası kullanılarak Cr^{+6} adsorpsiyonun araştırıldığı diğer bir çalışmada düşük pH şartlarının adsorpsiyon kapasitesinde artışa sebep olduğu bulunmuştur. Sphagnum turbası ile $\text{pH}=2$ 'de, $2,5$ 'deki duruma göre % 20 daha fazla Cr^{+6} adsorplanmış olduğu bulunmuştur [33].

4.4.2. Endüstriyel atıklar

Çeşitli endüstri dallarının faaliyetleri sonucunda oluşan atıklar adsorbent olarak kullanılabilme özellikleri ile dikkat çekmektedirler. Şekil 4.2'den de görüldüğü gibi diğer adsorbentlerle karşılaştırıldığında maliyetlerinin çok daha düşük olması en belirgin avantajlarıdır. Kül, Hindistan'da termal güç tesislerinin endüstriyel katı atığıdır ve bakır iyonu gibi ağır metaller için üstün giderim

kapasiteli en ucuz adsorbentlerden biridir. Kül pH=8’de 1,39 mg Cu⁺²/g adsorpsiyon kapasitesi sağlamıştır. Sıcaklığın yükselmesi ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür.



Şekil 4.2. Atıksu arıtımında kullanılan adsorbentlerin pazar fiyatları (ABD\$/ton) [33]

Diğer çalışmalar kül ve wallostonitinin homojen karışımı (1:1) kullanılarak, sulu çözeltiden Cr⁺⁶ gideriminde külün etkinliğini ortaya koymak amacıyla yapılmıştır. pH=2’de 2,92 mg Cr⁺⁶/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiş ve adsorpsiyon işlemi Langmuir izotermine uymuştur.

Gübre endüstrisinden kaynaklanan atık malzemelerden birisi olan demir (III) hidroksit, atıksudan Cr⁺⁶ gidermede ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Demir (III) hidroksit için pH=5,6’da, 0,47 mg Cr⁺⁶/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi sağlanmıştır.

Atık çamur da gübre sanayinden kaynaklanan ve iyi adsorplama kapasitesine sahip bir yan üründür. Srivastava ve diğerleri, sulu çözeltiden Cu⁺², Cr⁺⁶, Hg⁺² ve Pb⁺² giderimi için atık çamur kullanımı üzerine çalışmışlardır [37]. Bu ürün, Cr⁺⁶, Hg⁺² ve Pb⁺² için etkili giderim kapasitesi sergilemiştir. Benzer bir çalışma deniz ürünleri üretiminde oluşan atık çamur ile, Cu⁺² ve Cd⁺² giderimi için yapılmıştır. Atık çamurun, Cu⁺² ve Cd⁺² giderimi için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 20,97 ve 15,73 mg/g olarak bulunmuştur.

Kağıt endüstrisi atıksuyundan ekstraksiyon işlemi ile elde edilen lignin üzerine Pb⁺² ve Zn⁺² adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Ligninin Pb⁺² ve Zn⁺² için adsorpsiyon kapasitesi sırayla 1865 ve 95 mg/g olarak bulunmuştur.

Araştırmalar, ligninin yüksek adsorpsiyon kapasitesinin yüzeyinde bulunan polihidrik fenol gruplarına bağlı olduğunu göstermiştir. Yüksek sıcaklıkta, yüksek giderim elde edildiğinden adsorpsiyon endotermik bir işlemdir.

Ağır metalleri adsorplamada kullanılan diğer bir ucuz adsorbent, elik üretiminin yan ürünü olan ocak cürufudur. 1996'da ocak cürufu kullanılarak Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} sorpsiyonu çalışılmıştır. Metal iyon sorpsiyonu hidro-okso kompleksleri şeklinde oluşur ve yüksek adsorplama kapasitesi, adsorbentin i yüzeyinde cznebilir bileşiklerin meydana gelmesi ile ilgilidir.

Marangoz atölyelerinden elde edilen talaşın bakır giderimindeki rolü araştırılmıştır. Talaş için 13,80 mg Cu^{+2} /g adsorplama kapasitesi kaydedilmiştir. Talaşın bakır gideriminde iyi bir adsorbent olduğu belirlenmiştir. Yapılan bir çalışmada, talaş ile Cd^{+2} ve Pb^{+2} giderimini araştırılmıştır. Bu alışmada Cd^{+2} ve Pb^{+2} için arıtım verimleri sırasıyla % 96 ve % 98 olarak belirlenmiştir. Yapılan diğer çalışmada Shukla ve diğerleri, Ni^{+2} 'nin talaş üzerinde adsorpsiyonunda metal derişimi, adsorbent miktarı ve çözelti pH'nın etkilerini araştırmışlardır. Maksimum metal adsorpsiyonun pH= 2-5 aralığında gerçekleştiği ortaya konmuştur.

Aktive edilmiş kırmızı çamur kullanılarak sulu zeltilerden Cr^{+6} giderimi araştırılmıştır. Alüminyum endüstrisinin bir yan ürünü olan kırmızı çamur, temelde silika partiküllerinden, alüminyum, demir ve titanyum oksitten oluşur. Kırmızı amur için pH=5,2'de 1,60 mg Cr^{+6} /g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Sulu zeltilerden Cr^{+6} giderimi için atık lastiklerden elde edilen materyeller, bıkıcı tozu gibi ucuz adsorbentler de kullanılmıştır. Optimum değer olan pH=2'de atık lastiklerden elde edilen aktif karbonun ve granüler aktif karbonun adsorpsiyon kapasiteleri kıyaslanmıştır. Bununla birlikte talaşın adsorpsiyon kapasitesinin atık lastikten elde edilen aktif karbon ve granüler aktif karbona göre belirgin şekilde düşük olduğu bulunmuştur. Bu durum atık lastikten elde edilen aktif karbon ve granüler aktif karbonun tanecik boyutunun (0,2 mm) talaşa göre (0,65mm) daha düşük olmasıyla açıklanmıştır. Yapılan diğer bir çalışmada, şeker endüstrisinden kaynaklanan uçucu kül ile elektro kaplama atıksularından Cr^{+6} giderimi araştırılmıştır. Cr^{+6} adsorpsiyonu Freundlich ve

Langmuir izotermlerine uyum göstermiş ve giderim verimi 260 mg Cr⁺⁶/ g uçucu kül olarak bulunmuştur [33].

4.4.3. Tarımsal atıklar

Son yıllardaki çalışmalar, tarımsal yan ürünlerin/atıkların alternatif bir adsorbent veya aktif karbon üretimi için iyi bir hammadde olabileceği yönündeki eğilimi artırmıştır. Bu ise, bu atıkların yüksek karbon içeriğine sahip olmasından kaynaklanmıştır. Bitkilerin hücre duvarı 4:3:3 oranında selüloz-hemiselüloz ve lignin yapı birimlerinden oluşmaktadır. Bu yapı birimlerinde özellikle selüloz yeryüzü bitki örtüsünün temel organik yapısının yaklaşık 1/3'ünü oluşturmaktadır. Yeryüzünde, her yıl yaklaşık 33,124.10¹⁰ ton CO₂'in % 6'si selüloza dönüşmektedir. Tarımsal faaliyetler sonucu oluşan selülozlu tarımsal atıkların doğada parçalanabilirlikleri çok düşük olduğu için selülozlu atıklar çoğu kez bir kirlilik kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Oysa büyük miktarlarda ortaya çıkan ve çoğu zaman giderilmesi problem olan bu tür atıklar, kullanılabilir bir hammadde olarak değerlendirmek gerekir. Bu tür tarımsal atıkların karbon adsorbent üretiminde kullanılması bu tür yaklaşımlardan biridir.

Tarımsal yan ürünler iki şekilde adsorbent olarak hizmet vermektedir: İlki tarımsal atıkları herhangi bir işleme maruz bırakılmadan kullanımı, ikincisi ise karbonizasyon/aktivasyon işlemlerinden geçirildikten sonra kullanımıdır. Ham maddenin hava hariç, hiçbir kimyasal madde ilave edilmeksizin pirolizi ile oluşan basit karbonizasyonlu ürünler genellikle birkaç m²/g spesifik yüzey alanlarına sahip aktif olmayan maddelerdir. Katran gibi maddelerin parçalanması veya çökmesinin sonucu olarak gözenekler dolar veya en azından karbonun bozulması ile engellenir. Aktivasyon prosesinin amacı hacmi artırmak ve karbonizasyon sırasında yaratılan gözeneklerin çapını büyütmek ve yeni gözenekler yaratmaktır. Bunu sağlamak için genel olarak iki farklı aktivasyon tipi kullanılır. Bunlar; termal veya fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyondur [38].

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyalar yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı ve düşük biyolojik oksijen ihtiyacına sahip olmaları ile karakterize edilirler. Bu yüzden tekstil endüstrisi atıksularından boyar maddelerin gideriminde

adsorbsiyon prosesi çok geniş ölçüde kullanılmaktadır. Robinson ve ark. (2002) tarafında yapılan çalışmada, mısır koçanı ve arpa kabuğu boya gideriminde alternatif bir adsorbent olarak ele alınmıştır. İki farklı parçacık boyutunun ($\leq 600 \mu\text{m}$ ve $(1 \times 4) \text{ mm}$) adsorbsiyon etkinliğinin araştırıldığı bu çalışmada $\leq 600 \mu\text{m}$ parçacık boyutu ile ilk 5 saat içinde hızlı bir boya giderim oranı elde edilmiştir. Bu durum adsorbentlerin öğütülmesi ile elde edilen, ilave bağlanma yerlerinden kaynaklanabileceği şeklinde açıklanmıştır. $(1 \times 4) \text{ mm}$ partikül boyutunda ise daha yavaş bir hızda giderim görülmüştür. Bu durum ise boya moleküllerinin büyük boyutlu partiküllere daha uzun zamanda bağlandığı şeklinde açıklanmıştır. 100 mg/L boya çözeltisi 1 g adsorbent ile 48 saat alıkonma süresi sonunda, $\leq 600 \mu\text{m}$ parçacık boyutlu mısır koçanı ve $(1 \times 4) \text{ mm}$ parçacık boyutlu arpa kabuğu ile % 92 boya giderimi sağlanmıştır [39].

Muz kabuğu, mısır koçanı, hindistan cevizi ağacının testere tozu, pamuk kabuğu ve hint irmiği atığının H_2SO_4 ile muamelesinden oluşan aktif karbonların boya ve metal iyonlarının gideriminde uygulanabilirliği açıklanmıştır. Hg (II) ve Ni (II) ağır metalleri ile dört farklı boyanın adsorplanmasının incelendiği çalışmada, kısa sürelerde büyük miktarda giderim olduğu saptanmıştır.

Doğal sulardan ve atıksulardan metal iyonlarının gideriminde genellikle kimyasal çöktürme, membran filtrasyon, iyon değiştirme ve adsorbsiyon prosesleri kullanılmaktadır. Bu proseslerin her birinin, pratikte bazı üstünlüklerinin yanında bazı sınırlamaları da vardır. Aktif karbon özellikle aromatik organik moleküllerin adsorbsiyonunda oldukça etkindir. Bunun yanında yüzeyindeki oksijenlenmiş fonksiyonel gruplar sayesinde sulu ortamdan metal iyonlarını da adsorblayabilir. Yüksek gözeneklilik ve iyon değiştirme kapasitesi ile karakterize edilen bazı doğal maddeler adsorbent olarak kullanılabilir. Bu doğal maddelerden olan badem, fındık ve çeşitli türdeki ceviz kabuklarının aktivasyonu ile meydana gelen aktif karbon ile Cu(II) ve organik madde (aseton, asetonitril, 1,4 - dioxan, benzen ve toluen) giderimi incelenmiştir. % 50'lik H_3PO_4 ile 1:1 ağırlık oranında karıştırılan kabuklar $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de $0,5\text{--}1 \text{ saat}$, ardından $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat aktivasyon şartlarına maruz bırakılmıştır. $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat yapılan ilave oksidasyon adımının karbonun adsorplama yeteneğini veya yüzey alanını önemli derecede değiştirmediği saptanmıştır. Ayrıca üretilen deneysel karbonların bakır

gideriminde, ticari aktif karbonlardan daha iyi performans gösterdiği saptanmıştır [38].

4.4.4. Modifiye edilen adsorbentler

4.4.4.1 Modifiye edilen killer

Kil mineralleri, kolloidal boyutlu doğal veya sentetik malzemelerdir. Killer, tabakaya benzer yapılarından dolayı büyük bir yüzey alanına sahiptir ve killerin modifikasyon ile adsorpsiyon özelliği önemli ölçüde artmaktadır. Ayrıca, doğal killer apolar ve iyonik olmayan organik bileşikler için etkili adsorbentler değildir. Killerin modifikasyonu için kullanılan bileşiklerden en yaygın olanları; tetrametil amonyum, hekzadesiltrimetil amonyum, dodesiltrimetil amonyum, benziltrimetil amonyum ve tetrametilfenil amonyumdur. Kil minerallerini modifiye etmek için değişik yollar vardır. Bunlar;

Adsorpsiyon,

- İnorganik katyonlar ve katyonik komplekslerle iyon değişimi,
- Organik katyonlarla iyon değişimi,
- İnorganik ve organik anyonların birleşmesi,
- Organik bileşiklerin aşılınması,
- Asitler ile reaksiyon, değişik poli (hidroksimetal) katyonlar ile işlemler,
- Partikül içi polimerizasyon,
- Dehidroksilleme ve kalsinasyon,
- Kil minerallerinin işlenmesi, lipofilizasyon, ultrasound ve plazma gibi fiziksel işlemlerdir.

Temel olarak modifikasyon reaksiyonları iç tabaka katyonlarının (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} vb.) spesifik türler ile yer değiştirmesiyle gerçekleşmektedir [4].

4.4.4.2 Kompleks karbon-mineral adsorbentler

Karbon-mineral türü adsorbentler, mineral ve karbonlu bileşenlerini içeren yeni bir tür malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikleri mineral matriste biriken karbon miktarına bağlıdır.

Silika, poroz yapıdaki cam, alüminyum oksit (Al_2O_3), alüminyum silikatlar, zeolit, diatomitler ve diğer doğal ve sentetik adsorbentler bu tür adsorbentlerin en çok bilinen mineral bileşikleridir. Karbon-mineral adsorbentlerin orijinal yüzey özellikleri, kendileri için çok parlak bir gelecek vaat etmektedir.

Hazırlanma yöntemleri:

Kompleks karbon hazırlamada aşağıdaki yöntemler seçilebilmektedir:

1. Grafitlenmiş karbon siyahı partikülleri veya aktif karbon ile mineral adsorbent partiküllerinin mekanik karışımı
2. Jelleşmeden önce çözeltiye karbon partiküllerinin eklenmesiyle, karbon adsorbent partiküllerinin jel partikülleriyle (genellikle silika jel veya alümina) oluşan etkileşimi
3. Mineral adsorbent yüzeyiyle, fiziksel veya kimyasal olarak öncede bağlanmış organik bileşiklerin tam veya kısmi karbonizasyonu
4. Adsorbent ve katalizörlerin karbonlaştırılma prosesleri [4].

4.4.4.3 Modifiye edilmiş tabakalı silikatlar

Doğal tabakalı silikatlar, mikro gözenek, mezo gözenek ve makro gözenek yapılarındaki gözenekli adsorbentlerin karışımından oluşmaktadır. Bunların gözenek yapısı karakterine göre, tabakalı silikatlar iki sınıfa ayrılabilirler:

- Genleşen yapılı hücre (mont morillonite, vermiculite)
- Sabit yapılı hücre (kaolinite hydromica, polygorskite)

Adsorbent yüzeyindeki kimyasal modifikasyon, adsorbentin yapısal adsorpsiyon ve ayırma karakteristiklerini değiştirmek için birçok olanak sağlamaktadır. Organik katyonlar yalnızca, sabit yapılı hücreye sahip tabakalı silikatların dış yüzeylerinde adsorplanabilmektedir. Bu nedenle, kaolinit, hydromica ve paligorskitin adsorpsiyon karakteristiklerindeki değişimlerle,

silikanın organik bileşiklerle modifikasyonunun sebep olduğu adsorpsiyon özelliklerindeki değişimler aynı sonuca ulaşmaktadır. Minerallerin hem polar hem de apolar bileşiklerle ilgili olarak, adsorpsiyon yeteneklerinde bir kötüye gidiş gözlemlenmektedir

Çizelge 4.2. Adsorplanan katyon miktarı a (meq/g), arayüzey boşluğu d_{001} (nm), modifiye edilmiş silikatin bilinen yüzey alanı S (m²/g)

Mineral	Katyon	a	d_{001}	S(m ² /g)		
				N ₂	C ₆ H ₁₄	H ₂ O
Palygorskit	Ca ⁺²	0.23	1.04	224	153	302
	[C ₁₆ H ₃₃ NH ₃] ⁺	0.26	1.04	-	161	210
	[C ₁₆ H ₃₃ NH ₃] ⁺	0.47	1.04	-	147	131
Hydromika	K ⁺	0.26	1.02	120	120	150
	[C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅] ⁺	0.53	1.02	24	32	25
Kaolinit	Na ⁺	0.23	0.72	69	69	62
	[C ₁₈ H ₃₇ NH ₃] ⁺	0.25	0.72	49	51	25
	[C ₁₈ H ₃₇ NH ₃] ⁺	0.40	0.72	42	42	16
Montmorillonit	Ca ⁺²	1.00	1.00 ^a	15	32	481
	[(CH ₃) ₄ N] ⁺	0.85	1.38	155	105	191
	[C ₁₆ H ₃₃ NH ₃] ⁺	1.01	1.80	2.8	21	72
	[C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅] ⁺	0.75	1.77	2.8	27	91
Vermiculit	Na ⁺	1.50	1.25	-	9.1	169
	[(CH ₃) ₄ N] ⁺	0.06	1.25	1.4	9.3	169
	[C ₁₆ H ₃₃ NH ₃] ⁺	1.24	2.70;1.35	3.6	-	113

^aDehidrate edilmiş örnek

Genleşen yapılu hücreye sahip tabakalı silikatlarda modifikasyonun sebep olduğu adsorpsiyon ve ayırma özelliklerindeki değişimlerin özelliği, modifiye edilen organik katyonun boyutuna bağlı olmaktadır. Polar organik bileşiklerin (normal alkoller, aseton, etil asetat) ve aromatik hidrokarbonların molekülleri, uzun incirli organik katyonlarla modifiye edilmiş montmorillonitin yalnızca dış yüzeyinde değil iç yüzeyinde de adsorbe olmaktadır. Adsorplanan moleküllerin montmorillonite kristallerine penetrasyonu, ara yüzey boşluğundaki yeni düzenlemelerle birlikte görülmektedir [4].

4.4.4.4 Modifiye edilmiş silika

Diatomit, geniş-poroz camlar, silika jelleri gibi silika bazlı malzemelerden oluşan adsorbent ve tutucular, gaz kromatografisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu malzemelerin adsorpsiyon aktivitelerini bastırmak için, kimyasal adsorpsiyonla modifikasyon uygulanabilmektedir. Bu yöntem, Si-O-C, Si-O-Si veya Si-C gruplarının yüzey silanol gruplarıyla yer değiştirmesi sonucu gerçekleşmektedir. Alkil-klorosilanlar ve türevleri ile polimer molekülleri en çok kullanılan modifikatörlerdir [4].

4.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, bir adsorpsiyon sisteminin denge durumunu temsil etmesi için çok yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bu adsorbat, adsorbent ve adsorpsiyon prosesi hakkında faydalı bilgiler verebilir. Ayrıca bu yöntem, adsorbent yüzey alanına, gözeneklerinin hacmine ve boyut dağılımına, adsorpsiyon ısısına ve bir gaz veya buharın adsorbent üzerinde adsorplanabilirliğine karar vermeye yardımcı olur. Çeşitli adsorpsiyon izotermi türetilmiştir. En önemli adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich, Temkin, BET (Brunauer-Emmett-Teller) ve Dubinin eşitleridir. İlk üç izoterm eşitliği kimyasal adsorpsiyon için çok önemli olmakla beraber Langmuir ve Freundlich izotermi fiziksel adsorpsiyon için aynı öneme sahiptir. BET ve Dubinin eşitlikleri bir gaz veya buharın gözenekli karbon üzerinde fiziksel adsorpsiyonun analizi için önemlidir [40].

4.5.1. Langmuir izotermi

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılır; adsorplanan miktar bir limite erişir ki, bu tüm katı yüzeyini kapsayan adsorplanmış gazın bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılıktır. Oysa Freundlich ifadesi bu sonucu açıklayamaz.

1932'deki Nobel kimya ödülü sahibi Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı adsorpsiyon ve çözeltilerden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir ve aşağıdaki kabulleri kapsamaktadır.

1. Adsorplanmış tabaka monomolekülerdir.
2. Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir, yani dt zamanı içinde adsorplanan gaz miktan, katı yüzeyden ayrılan gaz miktarına eşittir.
3. Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile orantılıdır. Adsorplanmış moleküller dissosiyasyon değildir; dissosiyasyon halinde teori genelleştirilebilir [41].

Langmuir izotermi Eşitlik 4.5 ile ifade edilmektedir.

$$q_e = \frac{q_{maks} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.5)$$

Burada;

C_e : Denge de adsorplanmadan çözeltilde kalan boyarmadde derişimi (mg/L),

K_L : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili adsorplanan sorbente ilgisi ve aralarındaki bağı kuvvetliliğini gösteren Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg),

q_{maks} : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, sorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarı (veya adsorbentin maksimum kapasitesi) (mg/g)'dir.

Eşitliğin 4.5'in doğrusallaştırılmasıyla Eşitlik 4.6 elde edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{maks}} + \frac{1}{K_L q_{maks}} \quad (4.6)$$

C_e/q_e ' ye karşı C_e grafiğinin y eksenini kesim noktası ($1 / K_L q_{maks}$), eğimi $1/q_{maks}$ 'ı verir. q_{maks} ve K_L 'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder. Adsorpsiyon çok az, yani $K_L C_e \ll 1$ ise, denge birim sorben başına adsorplanan madde miktarı, çözültide adsorplanan madde miktarı ile doğru orantılıdır. Bu durumda;

$$q_e = q_{maks} K_L C_e \quad (4.7)$$

Adsorpsiyonun fazla olduğu durumda ise $K_L C_e \gg 1$ olup, dengede birim sorbent başına adsorplanan madde miktarı sabit kalır ve Eşitlik 4.7 ile ifade edilir.

$$q_e = q_{maks} \quad (4.8)$$

Langmuir modeli, seyreltik çözültideki adsorpsiyonda iyi sonuç vermektedir. Langmuir izoterminin esas karakteristiği denge faktörü olan R_L gibi boyutsuz denge parametresi ile ifade edilebilmektedir.

$$R_L = \left(\frac{1}{1 + K_L C_0} \right) \quad (4.9)$$

R_L değerinin 1'den büyük çıkması durumunda adsorpsiyon prosesi elverişsiz, 1'e eşit olması durumunda lineer, 0 ile 1 arasında bir değer olması durumunda favorable (uygun) elverişli ve 0 olması durumunda ise tersinmez olmaktadır [4].

4.5.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi denilen üstel izoterm, orta derişim veya basınçlarda adsorpsiyonu tamamen amprik olarak vermektedir. Belli miktarda adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı, derişimle ya da basınçla hızlı bir şekilde artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan molekülleriyle

doymasıyla daha yavaş artış gösterir. Bu değişmeyi göstermek için Freundlich denklemi kullanılır. [41].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.10)$$

Burada;

K_F : Sıcaklığa, sorbente ve adsorplanan boyarmaddeye bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti ($L^{1/n} mg^{1-1/n}/g$),

n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir.

Eşitlik 6.10.'un doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 4.11. ile verilir:

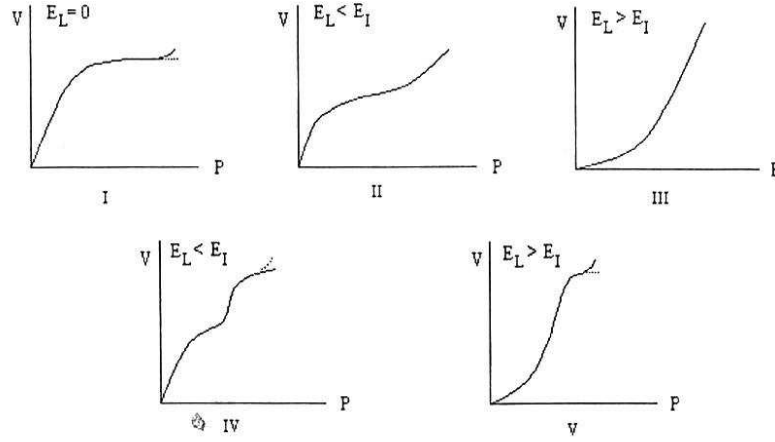
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.11)$$

$\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y ekseninin kesim noktasından ise $\ln K_F$ bulunur. $\ln K_F$ ve n değerlerinin büyük olması, sorbentin, adsorpsiyona eğilimi ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk gösterir. Heterojen yüzeylerdeki değişik merkezlerde aktif bağlanma merkezlerindeki içeriğinden dolayı Freundlich modeli, Langmuir modeline göre daha gerçekçi bir yaklaşımdır [4].

4.5.3. BET izotermi

Brunauer, bilinen örneklere göre beş çeşit izoterm ileri sürmüştür. Şekil 4.3'te P_0 , adsorplanan maddenin doygun buhar basıncı, E_1 ilk tabakadaki adsorpsiyon ısısı, E_L ise adsorplananın yoğunlaşma ısısıdır.



Şekil 4.3. Brunauer, Emmett ve Teller'in Sınıflandırılmasına Göre Beş İzoterm Tipi

Tip I: Langmuir izotermidir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonunu gösterir. Kimyasal adsorpsiyon da bu tür izoterme uymaktadır. Diğer izotermeler çok tabaka adsorpsiyonunu gösterir.

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

Tip III: Adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit veya daha düşük hallerde görülen ve az rastlanan adsorpsiyon izotermidir. Diferansiyel adsorpsiyon ısısının negatif veya pozitif olmasına bağlı olarak çok tabakalı adsorpsiyon Tip II ve Tip III izotermi verir. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon sadece adsorbatın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0 = 0,05-0,35$ mmHg) güvenilirdir. Adsorbentlerin çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET kuramı kritik sıcaklığın altındaki sistemlere yani buharlara uygulanır, gazlara uygulanmaz. BET

denkleminin türetilmesine kaynak olan fiziksel bir model, bazı önemli varsayımlarla, daha sonraları Hill tarafından düzenlenmiş biçimiyle şöyle verilmiştir.

1. Katı adsorbentin yüzeyi üniform (tekdüze) olup ilk tabakadaki gaz molekülleri birbirleri ile eşdeğer olan adsorpsiyon bölgelerinde adsorplanırlar.
2. İlk tabakada adsorplanmış moleküller yerleşmiş olup yüzey üzerinde serbestçe hareket edemezler.
3. Her bir tabakada adsorplanmış olan her bir molekül, bir sonraki tabakada gaz moleküllerinin adsorpsiyonu için bir yer sağlar.
4. Verilen bir tabakada moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur.
5. İkinci ve daha sonraki tabakalardaki bütün moleküllerin sıvı haldeki moleküller gibi olduğu ve aynı enerjiye sahip oldukları kabul edilmiştir. Yüzeyle doğrudan etkileşimde bulunan birinci tabakadaki moleküller ise farklı enerjilere sahiptir.

Adsorbentin çoğu, küçük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET izoterm denklemi genellikle;

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_0} \quad (4.13)$$

doğrusal biçimiyle kullanılır. Burada P_0 adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı, V_m tek tabaka kapasitesidir. C ise, $E_1 - E_L = RT \ln c$ bağıntısına göre adsorpsiyon ısısının, yoğunlaşma ısısını aşan miktarının bir ölçüsü olan bir sabittir. P/P_0 bağıl basınç değerine karşı $P/V(P_0 - P)$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir.

Doğrunun eğimi $\left[\frac{(c-1)}{V_m c} \right]$, kayması ise $\left(\frac{1}{V_m c} \right)$ 'dir. Çok tabakalı

adsorpsiyon kuramı kinetik sıcaklığın altındaki sistemlere, yani buharlara uygulanır, gazlara uygulanmaz. Çok tabakalı adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler

yoğunlaşma kuvvetleri olup kritik sıcaklığın üzerinde yalnızca tek moleküllü adsorpsiyon cereyan eder. Tip IV ve Tip V izoterm eğrileri adsorplanan maddenin P_0 doygun buhar basıncına doğru asimtotik olarak yaklaştığından bu durum kılcal bir yoğunlaşmanın cereyan ettiğini gösterir [35].

4.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması için etkin adsorbat-adsorbent etkileşim süresi yani alıkonma süresinden yararlanılır. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması önemlidir. Bir çözeltide bulunan adsorbat-adsorbent tarafından adsorplanması işleminde dört ana basamak vardır:

1. *Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport):* Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) oluşturduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. *Kütle transferi:* Film tabakasına gelen adsorbatın buradaki hareketsiz fazdan geçerek adsorbentin gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer diffusion).
3. *Intraparticle (moleküller arası) difüzyon:* Sonra adsorbatın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. *Adsorpsiyon:* En son olarak da adsorbat maddenin gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir.

Eğer adsorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına ters bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon

işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz.

Adsorpsiyon hızını belirlemek amacıyla yalancı birinci dereceden (Eşitlik 4.14) ve yalancı ikinci dereceden (Eşitlik 4.15) kinetik model denklemleri kullanılabilir.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{k_1}{q_m} x \frac{1}{t} + \frac{1}{q_m} \quad (4.14)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_m^2} + \frac{1}{q_m t} \quad (4.15)$$

Burada;

t : Zaman (dk),

k_1 : Yalancı birinci dereceden hız sabiti (dk^{-1}),

k_2 : Yalancı ikinci dereceden hız sabiti ($g/mg.dk$),

q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

q_t : Herhangi bir zamandaki adsorbe olan madde miktarıdır (mg/g).

Bu denklemlerden yararlanarak yalancı birinci derece için $1/t$ 'e karşı $1/q_t$ grafiği çizilirse, elde edilen doğrunun eğimi k_1/q_m 'i, ordinatı kesim noktası ise $1/q_m$ 'i verir. Aynı şekilde yalancı ikinci derece için Eşitlik 4.10'dan t 'e karşı t/q_t grafiği çizilirse, eğim $1/q_m$ ve ordinatı kesim noktası da $1/k_2 q_m^2$ olur. Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun kinetik ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur [26].

5. AKTİF KARBON

5.1. Aktif Karbonun Tanımı

Aktif karbon yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon prosesi ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş adsorbent malzeme olarak tanımlanabilmektedir. Bu yapıyı ifade eden herhangi bir kimyasal formül bulunmamaktadır. Aktif karbonun genişletilmiş yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi eşsiz bir adsorbent olarak kullanılmasını sağlar. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0,2 mL/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400 m²'den (azot gazı kullanılarak BET yöntemine göre ölçülen yüzey alanı) daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin angstrom arasında değişmektedir [42].

Organik esaslı aktif karbon; bileşim olarak % 87–97 oranlarında karbon içermekte olup geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve proseste katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir [42].

Aktif karbon endüstride çok yaygın olarak kullanılan adsorbentlerden birisidir. Onun kullanımı renk giderimi, hava kirliliğini arıtma, çözelti geri kazanım, metal madeni uygulamaları ve atık arıtım gibi pek çok alanda düşünülebilir. Birçok su otoritesi aktif karbonu kimyasal arıtım prosesinin bir parçası olarak kullanır. Toz aktif karbon ve granül aktif karbon tat, koku ve rengi düzenlemek için kullanılır. Aktif karbon; turba, linyit, kömür, mangal kömürü ve fındık, ceviz gibi maddelerin kabuklarından çeşitli işlemler sonucu hazırlanır [43].

5.2. Aktif Karbonun Tarihçesi

Aktif karbonun bilinen en eski kullanımı M.Ö. 375 yıllarına dayanmaktadır. Mısırlılar ve Sümerliler bronz üretiminde bakır, kalay ve çinkonun indirgenmesinde ağaç kömürünü kullanmışlardır. Odun kömürünün tıp alanında kullanımına ilişkin bilgilere M.Ö. 1550 yıllarına ait Mısır papirüslerinde, daha sonra da Hipokrates ve Pliny kayıtlarında rastlanmıştır. Hipokrates ve

Pliny'nin kayıtlarına göre odun kömürü, epilepsiden şarbona kadar geniş bir alanda tedavi amaçlı olarak kullanılmıştır. Aktif karbon, endüstriyel anlamda ilk defa 1811 yılında İngiltere'de, çok az miktarda karbon içeren kemik külü ile şeker çözeltisinin ağartılması işleminde kullanılmıştır. Kemik külünün yapısı kalsiyum fosfat ve çok az miktarda karbondan oluşmaktadır. Bu nedenle gerçek anlamda karbon değildir. Bitkisel maddelerden renk giderici olarak kullanılan odun kömürü eldesi 1856–1863 yılları arasında İngiliz patenti olarak yayınlanmıştır. 1900'lü yıllarda, aktif karbonun üretimi ve geliştirilmesinde iki çok önemli sürecin patenti alınmıştır. İlk ticari ürünler Eponit patenti altında 1909 yılında ağaç esaslı başlangıç malzemesi, 1911 yılında da turba esaslı başlangıç malzemesi kullanılarak Avrupa'da üretilmiştir. Aktif karbonun Amerika'daki ilk üretimi 1913 yılında Westvaco Corp. tarafından Filteher adı altında, başlangıç malzemesi olarak kağıt üretim sürecinin bir yan ürünü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1. Dünya Savaşı sırasında ortaya çıkan ihtiyaçlar, aktif karbonun gelişiminde büyük rol oynamıştır. 1918 yılında, koruyucu gaz maskelerinde kullanılmak üzere Hindistan cevizi kabuğundan sert ve granül aktif karbon üretilmiştir. Savaşın ardından aktif karbon şeker pancarının rafine edilmesi ve içme suyunun saflaştırılmasında ticari anlamda geniş uygulama alanı bulmuştur. 2. Dünya Savaşıyla birlikte Filipinler ve Hindistan kaynaklı Hindistan cevizi ticaretinin sekteye uğraması, yerel hammadde kullanımını zorunlu kılmıştır. Buna bağlı olarak 1940 yılında kömürden aktif karbon üretimine yönelinmiştir. Takip eden yıllarda aktif karbonun üretimi çevre kirliliğini engelleme amacına uygun olarak ilerlemiştir [22].

5.3. Aktif Karbonun Özellikleri

Aktif karbonun ana bileşeni karbondur ve % 85–95 arasında bulunur. Ek olarak aktif karbonlar; hidrojen, azot, sülfür ve oksijen gibi diğer elementleri içerir. Bu heteroatomlar kaynak hammaddeden türer veya aktivasyon prosesi ve diğer hazırlama işlemleri boyunca karbonla birlikte oluşur. Tipik bir aktif karbonun elemental bileşiminde; % 88 C, % 0,5 H, % 0,5 N, % 1 S ve % 6–7 O bulunur. Aktif karbonun oksijen içeriği kaynak madde ve hazırlanışa göre % 1–20

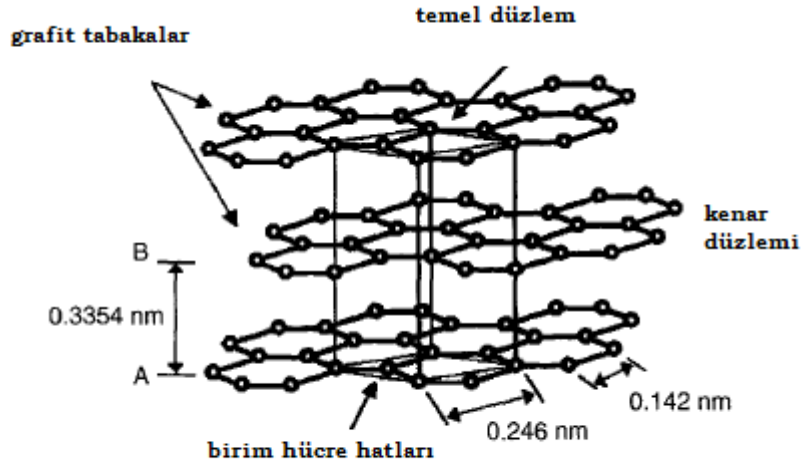
arasında değişebilir. En yaygın olarak kullanılan aktif karbonlar 800–1500 m²/g yüzey alana 0,2–0,6 cm³/g gözenek hacmine sahiptir [40].

Özel uygulamalar için toz, granül, pellet veya lif formunda aktif karbonlar üretilebilmektedir. Toz haldeki aktif karbon granüllerin öğütülmesi elde edilmektedir. Granül aktif karbon, granül haldeki başlangıç maddelerinden üretilebildiği gibi, toz haldeki aktif karbonların bir bağlayıcı vasıtası ile granül hale getirilmesinden de elde edilebilir. Pellet haldeki aktif karbon üretiminde ise, başlangıç maddesi uygun bir bağlayıcı ile pellet haline getirilir ve aktive edilir. Lif formundaki aktif karbonlara örnek olarak da aktif karbon fiberler, poliakrilik ve fenolik reçineler gibi sentetik fiberlerin inert gaz atmosferi altında ve yüksek sıcaklıkta karbonize edilip aktive edilmesiyle üretilmektedir [22].

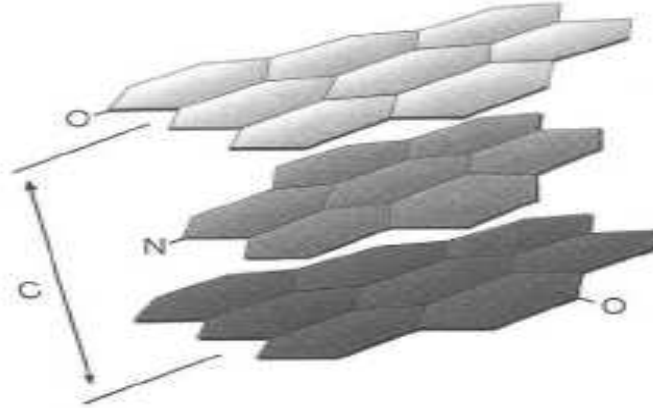
5.3.1. Yapısal özellikleri

Aktif karbonunu molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbonla, karbon siyahı arasındaki fark karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde edilmektedir. Karbon siyahı ve aktif karbonun temel birim yapısı saf grafitin yapısına benzemektedir. Karbon siyahı, boyama amacıyla kullanılan bir çeşit renk pigmentidir.

Aktif karbondaki grafitik bölüm çoğunlukla 6–7 tabakadan oluşmaktadır ve Şekil 5.1’de görüldüğü gibi her bir bölümün ortalama çapı yaklaşık olarak 10 nm’dir. Tabakalar yoğun ve düzenli hegzagonal halkalardan oluşmaktadır ve iki bitişik tabaka 0,3354 nm aralık ile ayrılmaktadır. Tabaka üzerindeki iki komşu karbon atomunun mesafesi 0,142 nm’dir. Bu, grafit için baskın yapıdır. Grafit bölümün boyutu inert atmosfer ve yüksek sıcaklıkta (>1000 °C) grafitizasyon işlemi ile arttırılabilir [44].



Şekil 5.1 Grafit kristallerin yapısı [44].



Şekil 5.2 Aktif karbon tabakasının genel görünümü [44].

Hazırlama metodundan ve safsızlıkların olmasından dolayı mikrokristal yapıda bazı boşluklar oluşmaktadır. Hazırlama işlemi veya hammaddenin doğasından dolayı, düzlemin kenarındaki halka yapılar heterosiklidir. Heterosiklik gruplar, adsorpsiyon, desorpsiyon özelliklerini ve komşu düzlemin uzaklığını etkilemektedir. Aktif karbonun yapısı, grafitte göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon

sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkları, bazı molekül kırılmasına uğramış, rasgele sıralanmış, biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla ‘turbo ince tabakalı’ olarak belirtilebilmektedir. Aktif karbonlardaki yüksek mertebeden yapısal bozukluklar nedeniyle, düzlemsel katmanların köşelerindeki karbon atomları için birçok tepkime olasılığı vardır. Sonuç olarak, genellikle kırık grafitik halka sistemlerinin kenarlarında mevzilenmiş oksijen içeren organik fonksiyonel gruplar karbonun yüzeyinde bulunmaktadır [1].

5.3.1.1 Fiziksel özellikleri

Yüzey alanı

Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m^2/g) ifade edilir. Yüzey alanı azot (N_2) gazı kullanılarak ölçülür. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının yaklaşık 1000 m^2/g olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür. İdeal yapıdaki bir aktif karbonda gözenekler 0,2–1,0 cm^3/g civarındadır. Yüzey alanı ise 400–1000 m^2/g aralığında olmakla birlikte özel amaçlı üretimlerde bu değer aşılabilmektedir. Gözenek boyutları ise 0,3 ile binlerce nanometre aralığında değişiklik göstermektedir [45].

Gözeneklilik

Gözenek büyüklüğünün belirlenmesi, karbonun özelliklerinin anlaşılmasında oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Gözenek çapının belirlenen N_2 adsorpsiyonunda yararlanılır. Bu gerçekleştirebilen cihazlar sayesinde por dağılımı ve gözenek yapısı belirlenir. Gözenekler silindirik veya konik şeklinde olabilir.

Mikro gözenekler moleküler boyutlara sahiptir ve etkili yarıçapları 2 nm'nin altında olmaktadır. Bu gözeneklerde adsorpsiyon hacim doldurma yoluyla gerçekleşir ve kılcal yoğunlaşma gerçekleşmemektedir. Bu gözeneklerdeki adsorpsiyon enerjisi mikro gözeneklerin zıt duvarlarında adsorpsiyon kuvvetlerinin örtüşmesinden dolayı daha geniş olan mezo gözenek veya gözeneksiz yüzeylere kıyasla daha fazladır. Mikro gözenekler genellikle 0,15- 0,7 cm³/g gözenek hacmine sahiptir. Bu gözeneklerin spesifik yüzey alanı aktif karbonun toplam yüzey alanının yaklaşık % 95'ini oluşturur. Aktif karbonun mikro gözenek yapıları genellikle, gaz veya buhar adsorpsiyonu daha küçük alanlardaysa X-ray kırılma tekniği kullanılarak karakterize edilir.

Mezo gözenekler, aynı zamanda geçişken gözenekler olarak da adlandırılır, 2–50 nm aralığında değişen etkin boyutlara sahiptirler, hacimleri 0,1–0,2 cm³/g arasında değişir. Bu gözeneklerin yüzey alanı toplam aktif karbonun yüzey alanının % 5'ini geçmez. Ancak bazı özel yöntemler kullanılarak mezo gözenekliliği arttırmak mümkündür. Mezo gözeneklerin hacmi 0,2–0,65 cm³/g'a kadar arttırılabilir ve yüzey alanları 200 m²/g' a kadar çıkabilmektedir. Bu gözenekler genellikle, gazların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri, civa porozimetresi ve elektron mikroskopisi vasıtasıyla karakterize edilir.

Makro gözeneklerin, adsorbatın yüzey alanına katkısı çok az olduğundan dolayı ve 0,5 m²/g geçmediğinden dolayı adsorpsiyon prosesinde kayda değer bir önemi yoktur. Makro gözenekler, 50 nm'den daha geniş etkin yarıçapa sahiptir ve gözenek hacmi 0,2–0,4 cm³/g arasındadır. Bu tür gözenekler adsorbatın mikro ve mezo gözenekler arasında geçişini sağlayan bir kanal gibi davranır. Mezo gözenekler civa porozimetresi kullanılarak karakterize edilir [40].

5.3.1.2 Kimyasal yapı ve özellikleri

Serbest elektronların (özellikle polar ve polarize olabilen maddeler) varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedir. Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle bağ yapmış elementleri içermektedir. Bu elementler hammaddeden gelebilmekte veya ideal olarak gerçekleştirilemeyen karbonizasyon sonucunda ortaya çıkmakta ve aktivasyon sürecince yüzeyle kimyasal bağ

yapmaktadır. Mineral madde yapısı, aktif karbonun özelliklerini etkilemektedir. Mineral madde yapısı, aktif karbonun cinsine ve bileşimine göre değişmektedir. Elektrolit olmayan çözeltilerin adsorpsiyonunda mineral maddenin küçük miktarları bile önem taşımaktadır. Aktif karbonun x-ışın difraksiyon paterni, onun grafit yapılı çok küçük kristallerden oluştuğunu göstermiştir. Bununla beraber karbonun grafit yapısındaki tipik üst üste olan tabakalar yoktur. Aktif karbon yapısında kristaller sadece 0,7–1,1 nm kalınlığında ve 2 – 2,5 nm genişliğindedir ki bu da grafitte gözlenen yapıdan oldukça küçüktür. Kristaller arası boşluklar ise amorf yapıdaki karbonlar tarafından doldurulmaktadır. Bu atomlar diğer atomlarla (özellikle oksijen) üç boyutlu bağlar kurmuş haldedir. Karbonun düzensiz dizilişi sayısız çatlak ve yarıkla parçalanmıştır ki bu parçalanmalar genellikle silindirik yapıdaki gözeneklerin (porların) oluşumunu sağlar. Bünyede bulunan büyük miktardaki mikro gözenekler, aktif karbona geniş bir iç yüzey alanı sağlar. Bu da adsorpsiyon özelliklerinin temelini oluşturmaktadır. Bununla birlikte aktif karbonlar yaklaşık % 20 mineral içerebilir. Bu maddeler kül veya yanma sonrası kalan madde olarak da tanımlanmaktadır. Aktif karbonun yapısı, kullanılan başlangıç maddelerine göre farklılıklar göstermektedir. Bunlara bağlı olarak aktif karbon yapısında silika, alkali ve toprak alkali bileşikler bulunabilir. Aktif karbonun üretiminin bir parçası olan yüzey oksidasyonu, hidroksil, karbonil ve karboksilik gruplar aracılığıyla karbona amfoterik özellik sağlar [1].

Karbon kökenli maddelerde bulunan hidrojen, oksijen ve diğer hetero atomlar, karbonlarla bağlar oluşturur. Bu atomlar, karbon atomlarını çevreleyen kuvvetli valansları tam olarak dolduramayacağı için, kristal yapının uçlarına ve köşelerine bağlanırlar. Eğer kristal kafes içerisindeki karbon atomlarının hatalı bir yerleşimi söz konusu ise, bu atomlar enerjilerini azaltmak için oksijen, hidrojen ve diğer atomlarla tepkimeye girerler. Yüksek enerjili karbon atomları, kendi valanslarını komşu basit bir kristale bağlanarak ya da karbonizasyon boyunca ısı bozunma ürünlerine bağlanarak doldururlar. Oluşan kompleks bileşikler, 4 farklı yüzey oksitleri formundadır.

- Güçlü karboksilik gruplar
- Zayıf karboksilik gruplar

- Fenol grupları
- Karbonil grupları

Yapıdaki bu asidik oksitlerin ayrılması, alkali çözeltiler ile nötralizasyonla sağlanır. İnert gaz atmosferi ve vakum altında yapılan ısı işlem de bu grupların karbondan uzaklaştırılmasını sağlayabilir [22].

5.4. Aktif Karbonun Sınıflandırılması

Aktif karbonun özellikleri, yüzey karakteristikleri ve davranışları göz önünde bulundurularak sınıflandırılması karmaşık bir işlemdir. Zira sadece, örneğin yüzey alan gibi tek bir özelliğe göre sınıflandırma yapmak aktif karbonun kalitesi hakkında yeterli fikir vermez. Çünkü adsorplanan molekülün büyüklüğü değiştiğinde, kullanılır yüzey alanı da değişmektedir. Buna rağmen, yüzey alanı ve gözenek yapısı ile ilgili bilgiler, karşılaştırma amacıyla kullanılabilir. Aslında adsorpsiyon kapasitesi, aktif karbonunun kalitesi hakkında fikir verebilecek tek parametre olarak değerlendirilebilmektedir [1].

Aktif karbon toz ve granül şeklinde elde edilebilir. Aynı zamanda bazı özel uygulamalar için pellet, küresel ve fibröz şeklinde de hazırlanır [40].

5.4.1. Toz aktif karbon

Baskın olarak 0,18 mm'den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Başlıca sıvı faz uygulamalarda ve baca gazı arıtımında kullanılır. Bu tip aktif karbonunu geniş yüzey alanı ve küçük yayılım mesafesi vardır. Çözelti fazı adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Kullanımı oldukça kolaydır. Karbon, çözeltilere eklenir, karıştırılır, kısa bir süre temas ettirilir (5–30 dak.) ve filtrasyonla ayrılır. Bu gruba giren aktif karbonlar, tıbbi uygulamalar ve renk giderme için kullanılmaktadır [46].

5.4.2. Granül aktif karbon

0,2–5 mm aralığındaki boyutlardaki düzensiz şekillerdeki parçacıklar halindedir. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılır. Toz aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutu ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptir. Gaz ve sıvı adsorpsiyonu uygulamalarında tercih edilmektedir. Tanecik boyutu uygulama sürecine göre değişir.

5.4.3. Pellet aktif karbon

Basınçla sıkıştırılmış ve 0,8–5 mm çapında silindirik yapıdadır. Düşük basınç düşüşü sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır [1].

5.4.4. Küresel aktif karbon

Katran, naftalin ve tetralin içerisinde eritilerek küreler elde edilmektedir. Bu küreler Hafta çözücüsü ile temas ettirilmekte ve naftalin ekstrakte edilmektedir. Bu şekilde gözenek yapısı oluşturulmaktadır. Bu gözenekli küreler ağırlıkça % 30 oksijen içeren oksidasyon gazlarının varlığında 373–673 K arasındaki bir sıcaklığa ısıtılmaktadır. Katran küreler, oksijenin % 10'unu kimyasal olarak adsorblar. Okside küreler, amonyak ile 423–973 K sıcaklıkları arasında ısıtılır. Daha sonra CO₂ veya buharla aktive edilir. Bu karbonların yüksek mekanik dayanıklılığı vardır ve SO₂, NO₂ adsorpsiyon kapasitesi çok yüksektir [46].

5.4.5. Fibröz aktif karbon

Aktif karbon lifleri; fenolik reçine, poliakrilik reçine, viskon gibi sentetik liflerin yüksek sıcaklık ve inert atmosferde karbonizasyonu ve ardından dikkatlice aktivasyonu ile elde edilen yapılardır. Elde edilen bu yapının diğer aktif karbonlara göre başlıca üstünlükleri;

- Dar ve düzgün mikro gözenek yapısı ile soğurulacak faz ile daha kolay etkileşim sağlaması,
- Küçük ve düzgün lif yarıçapı ile daha hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon sağlaması,
- Grafit yapısı sayesinde daha yüksek elektrik iletkenliğine ve daha yüksek sıcaklık dayanımına sahip olması,
- Daha kuvvetli ve elastik yapısıyla kağıt ve giysi gibi farklı uygulama alanlarında kullanılabilmesi.

Tüm bu özellikleriyle aktif karbon liflerin gelecekte çok geniş kullanım alanlarına sahip olacakları düşünülmektedir. [47].

5.5. Aktif Karbon Üretilmesi

Odun, fındıkkabuğu, meyve çekirdekleri gibi doğal hammaddelerin yanı sıra, polimer bazlı sentetik hammaddeler gibi karbon içeren tüm maddeler aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Başlangıç malzemesinin seçimi, kolay elde edilebilmesine, ucuzluğuna ve safiyetine bağlıdır. Yeterli miktarda karbon içeren, kolay elde edilebilen ve düşük maliyete sahip hemen her madde, aktif karbon hammaddesi olarak kullanılabilir. Kullanılacak olan hammaddenin

- Üretilecek aktif karbon veriminin iyi olması
- İnorganik madde içeriğinin düşük olması
- Maliyetinin düşük ve kolay elde edilebilir olması
- Depolama sürecinde bozulmaması
- Kolay aktive edilebilmesi kriterlerini sağlaması gerekmektedir

Aktif karbon üretiminde, karbon içermeyen kısımların bünyeden uzaklaştırılması sırasında karbon içeren malzemenin de bir kısmı okside olarak uzaklaşmaktadır. Bu işlem sonucu yeni bağlar oluşur ve yüksek miktarda gözenek içeren yapı elde edilir. Günümüzdeki üretim yöntemlerinde yabancı maddelerin uzaklaştırılması, karbonizasyon ve bölgesel oksidasyonlar yeterli kalmamakta, sonuç ürün eldesi için diğer aktivasyon işlemlerine de gerek duyulmaktadır.

Aktif karbon, üretim prosesi fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere ikiye ayrılır.

Genel olarak üretim prosesi aşağıdaki adımları içermektedir:

1. Bünyedeki fazla suyun uzaklaştırılması (dehidratasyon)
2. Organik maddelerin elementel karbona dönüşümü, karbon olmayan partiküllerin uzaklaştırılması (karbonizasyon)
3. Aktivasyon yöntemleri kullanılarak porların genişletilmesi ve yüzey fonksiyonel gruplarının iyileştirilmesi [48].

5.5.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon hammaddenin 800 – 1000 °C sıcaklıklarına ısıtılması ve oksitleyici gazlar yardımıyla aktivasyonun gerçekleştirilmesi işlemidir. Yüksek sıcaklıklar söz konusu olduğu için ısı aktivasyonu olarak da adlandırılır. Fiziksel aktivasyona verilen bir başka isim de aktivasyon sırasında ortama oksitleyici gaz gönderildiği için gaz aktivasyonudur. Genellikle fiziksel aktivasyon, piroliz ve aktivasyon olmak üzere iki basamaktan oluşur. Aktive edilecek hammadde öncelikle piroliz işlemine tabi tutulur. Piroliz sırasında uçucu maddenin uzaklaşması ile mikro gözenekler oluşur. İkinci adımda uygulanan aktivasyon işleminde aktifleyici gazlar piroliz işleminde oluşan gözeneklerin içlerine dolarak karbon ile tepkimeye girerler. Bu sırada kalan uçucular da uzaklaşarak geniş yüzey alanına ve mikro ve mezo gözeneklere sahip aktif karbonu oluştururlar. Aktifleşme basamağında en çok kullanılan gazlar karbondioksit, su buharı veya ikisinin karışımıdır. Aktifleşme sırasında oluşan endotermik tepkimeler aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



Elde edilen aktif karbon sınıflandırılır ve elenip tozu giderilerek kullanıma hazır hale getirilir. Gaz aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonlar da kimyasal

aktivasyondan elde edilenler gibi iyi bir gözenek yapısına sahiptirler. Hem sıvı hem de gaz fazdan, molekül ve iyonların adsorpsiyonu için etkin bir şekilde kullanılırlar [49].

5.5.2. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işlemi, genel olarak, kimyasal aktifleyici bir madde ile hammaddenin belirli bir sıcaklıkta bozundurulması esasına dayanmaktadır. Kimyasal aktivasyon sürecinde hammadde dehidrasyon maddesi ve oksitleyici ortam olarak fonksiyon gösteren bir aktive edici madde ile karıştırılır. Kimyasal aktivasyon sürecinde çinko klorür, fosforik asit, alüminyum klorür, magnezyum klorür, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit gibi birçok madde aktivasyon maddesi olarak kullanılabilir, fakat bunlardan en sık kullanılanları çinko klorür, potasyum hidroksit ve fosforik asittir.

Lignoselülozik yapıların karbonizasyonu sırasında yapıda büzülme meydana gelmektedir. Karbonizasyon sırasında meydana gelen bu boyut değişimi kimyasal aktivasyon sürecinde daha büyük önem kazanmaktadır. Çünkü aktivasyon maddesi yapıların içerisine nüfuz ederek artan sıcaklıkla birlikte beklenen büzüşmenin olmasını engeller. Yani aktivasyon maddesi mikro gözeneklilik oluşumu sırasında bir kalıp gibi davranış gösterir.

Kimyasal aktivasyon sürecinde oldukça düşük süreç sıcaklığının bir sonucu olarak grafitik bazal yüzeyler bulunmaz. Onun yerine her tanecik, kısmen aromatik, kısmen alifatik organik molekül ya da neredeyse sonsuz sayıda farklı monomerlerden oluşan çapraz bağlı polimerler olarak bulunabilir. Böylece mikro gözeneklerdeki duvarlar bile düzgün olmayıp pürüzlü bir durum gösterir ve çok miktarda farklı cinsten atomlar (en çok oksijen) içerir.

Kimyasal aktivasyon sürecinin mekanizması kullanılan aktivasyon maddesine göre farklılık göstermektedir. Dolayısıyla kimyasal aktivasyon sürecine etki eden parametreler de kullanılan aktivasyon maddesine bağlı olmaktadır. Örneğin lignin ile yapılan çalışmalarda $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 için en uygun aktivasyon sıcaklığı 500–600 °C arasında belirlenirken; NaOH, KOH, K_2CO_3 ve Na_2CO_3 gibi alkali metal içeren aktivasyon maddeleri için bu değer 500–800 °C

arasında olduğu belirlenmiştir. Alkali metal içeren bileşiklerle yapılan aktivasyon işlemlerinde elde edilen aktif karbonların yüzey alanı 2000 m²/g civarındadır ve bu değerler ticari aktif karbondan oldukça yüksektir.

Kimyasal aktivasyon yönteminin üstünlükleri:

- Aktivasyon genel olarak tek adımda gerçekleştirilmektedir,
- Fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon sıcaklığı gerektirmektedir,
- Fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon süresi gerektirmektedir,
- Daha yüksek katı ürün verimi,
- Gelişmiş mikro gözenek hacmi,
- Daha büyük yüzey alanı oluşturabilmektedir.

Olumsuz yönleri ise;

- Kullanılan aktivasyon maddesinin çevreye etkisi
- Aktif karbon içerisinde kullanılan aktivasyon maddesinden kaynaklanan safsızlıklar oluşması,
- Aktivasyon işlemi sonrasında yıkama sürecine gerek duyulmasıdır.

Kimyasal aktivasyon işleminde önemli bir faktörde susuz aktivasyon maddesinin, başlangıç kuru maddeye ağırlıkça oranı şeklinde tanımlanan emdirme derecesidir. Hammadde ile aktive edici madde, karbonizasyon sürecinden önce aşağıdaki şekillerde muamele edilebilmektedir.

- Hammadde ile aktive edici maddenin fiziksel olarak doğrudan karıştırılması
- Hammadde ile aktive edici maddenin belirli bir derişimindeki çözeltisinin karıştırılması
- Hammadde ile aktive edici maddenin birlikte yoğrularak hamur haline getirilmesinden sonra 110 °C'de kurutulması [1].

5.6. Aktif Karbonun Uygulama Alanları

Aktif karbonlar eşsiz ve çok yönlü adsorbentlerdir ve istenmeyen koku, tat, renk gideriminde, endüstriyel ve atıksulardan diğer organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında, çözücü geri kazanımı, yaşam alanları,

restoranlar, yiyecek üretim ve kimyasal sanayisinde ortam havasının temizlenmesinde, çeşitli şurup ve farmasötik ürünlerden renk gideriminde, otomobil ekzosları ve endüstriyel gazların kontrolünde, birçok kimyasal, farmasötik saflaştırmada ve çeşitli gaz fazı uygulamalarında kullanılır. Ayrıca, hidrometalurjik alanda altın, gümüş ve diğer metallerin geri kazanımında, katalizör ve katalizör destekçisi olarak kullanımı da artmaktadır. Buna ek olarak, tıpta toksinlerin ve belirli rahatsızlıklarda bakteriyel enfeksiyonların uzaklaştırılmasında kullanımı bilinmektedir.

Yaklaşık olarak toplam üretilen aktif karbonların % 80'i (~300,000 ton/yıl) sıvı faz uygulamalarında yaklaşık % 20'side gaz fazı uygulamalarında kullanılmaktadır [40].

5.6.1. Sıvı faz uygulamaları

Yaygın olarak aktif karbon, çözeltilerden organik safsızlıkların uzaklaştırılması da dahil olmak üzere bir çok saflaştırma işleminde kullanılmaktadır. Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar toz veya granül şeklinde olabilmektedir. Toz haldeki aktif karbonların tane büyüklüğü 15–25 µm, granül ve değişik formlardaki aktif karbonların tane büyüklüğü de 0,3–3 mm arasındadır. Sıvı faz uygulamalarında kullanılmak üzere üretilen aktif karbonların % 60'ı toz formundadır. Toz haldeki aktif karbonun yaygın olarak kullanıldığı alan, karıştırma tanklarının kullanıldığı sistemlerdir. Bu tür işlemlerde, kullanılan aktif karbon tipi, sıvı faz ile temas süresi ve işlemde kullanılacak aktif karbon miktarı önem taşımaktadır. İşlem sonunda aktif karbon, filtrasyon veya çökelme yolu ile ortamdan alınmaktadır.

Granül haldeki aktif karbonlar ise genellikle sıvı fazın sabit bir yataktan geçirildiği sürekli sistemlerde kullanılmaktadır. Sıvı faz içindeki safsızlıklar, yatak içindeki aktif karbon tarafından adsorbe edilirler. Yatakta bulunan aktif karbon yeterli doygunluğa ulaştığında işlem sona erdirilir. Endüstriyel uygulamalarda en az iki sabit yatak veya kolon seri halde kullanılmaktadır.

Çizelge 5.1. Aktif Karbonun Sıvı Faz Uygulamaları [42]

Endüstri	Tanımı	Tipik Kullanımı
İçilebilir su işlemleri	Granül aktif karbon filtreler kullanılır	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması, kötü koku ve tadın giderilmesi
Alkolsüz içecekler	İçilebilir su işlemleri, klor ile sterilizasyon	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve klorun giderilmesi
Altının geri kazanımı	Leaching işlemleri	Sodyum siyanitte çözülmüş altının geri kazanımı
Petrokimya	Kullanılan buharın temizlenmesi	Yağ ve hidrokarbonları uzaklaştırılması
Yer altı suları	Yeraltı sularındaki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması	Kloroform, tetrakloroetilen ve trikloroetan içeren adsorplanabilir organik halojenlerin ve toplam organik halojenlerin azaltılması
Endüstriyel atıksular	İşlemler sırasında açığa çıkan suların çevre için uygun hale getirilmesi	Biyolojik oksijen içeriğinin, kimyasal oksijen içeriğinin ve toplam organik halojenlerin azaltılması
Yüzme havuzları	Organik içeriklerin uzaklaştırılması için ozon enjektisi	Kloramin seviyesinin kontrolü ve kalan ozonun uzaklaştırılması
Yarı iletkenler	Yüksek saflıkta su	Toplam organik karbonun azaltılması
Alkoller	İçilebilir su işlemleri	Fenol ve trihalometanların uzaklaştırılması

Aktif karbonun sıvı faz uygulamalarındaki ilk kullanımı, Amerika Şeker Rafinerileri Şirketi tarafından gerçekleştirilmiştir. Şeker kamışından şeker üretiminde, şeker kamışının sap kısımlarından aktif karbon üretilerek, şeker şurubundan renk giderimi yapılmıştır. Gıda maddelerinin çoğunun kristalizasyon veya damıtma gibi fiziksel yöntemlerle saflaştırılması ya da iyileştirilmesi mümkün olamamaktadır. Aktif karbon kullanımı ile gıda maddesinin başka değerlerine zarar verilmeksizin safsızlıklarının giderilmesi mümkündür. Bu özelliği dolayısıyla pek çok gıda maddesinin tat ve renk veren maddelerinin giderilmesinde aktif karbon kullanımı yaygındır.

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların yaklaşık % 24'ü içme suyu iyileştirmede kullanılmaktadır. Günümüzde içme suyu kaynaklarının çoğu çevresel etkiler başta olmak üzere bakteri, virüs, bozunmuş bitki örtüsü, halojenli maddeler, pestisitler ve pek çok uçucu organik madde ile kirlenmiş durumdadır. İçme suyundaki koku ve tat probleminden dolayı dezenfeksiyon

işlemlerinde fazla miktarda klor kullanılması, çoğu kez suyun özelliklerini daha da kötüleştirmiştir. Su, 1 mg/litre'den daha az derişimde doğal ve doğal olmayan organik bileşikler içerebilir. Bu bileşikler, suyun klorla dezenfeksiyonu aşamasında klor ile tepkimeye girerek oldukça karmaşık ve tehlikeli bileşikler oluşturmaktadır. Örneğin, amonyak ve hümik asitlerin sebep olduğu sudaki kahverengi rengi gidermek için klorla yapılan dezenfeksiyonda, fenol, klor ile tepkimeye girerek klorofenollere dönüşür. Yine fazla klor kullanımında uygun pH ve yüksek sıcaklıkta THM (trihalometan) oluşumu artmaktadır. İçme suyu iyileştirmede yaygın olarak kullanılan havalandırma, kimyasal oksidasyon ve aktif karbonla fiziksel adsorpsiyon yöntemlerinden en etkilisi aktif karbonla yapılan adsorpsiyondur.

İçme suyu iyileştirmeden başka aktif karbon, atık su arıtmada da yaygın olarak kullanılmaktadır. Atıksu arıtmada esas, ağır metallerin, organik kimyasal maddelerin ve mineral tuzların uzaklaştırılmasıdır. Kimyasal ve biyolojik arıtma sistemlerine ek olarak, granül aktif karbon içeren filtreler kullanılarak apolar organik maddelerin giderilmesi mümkün olabilmektedir.

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların % 6'sı yenilebilir yağların iyileştirilmesinde kullanılır. Hindistan cevizi yağı, hurma çekirdeği yağı, çeşitli bitkisel ve hayvansal yağlardan kırmızı, mavi ve yeşil pigmentlerin uzaklaştırılmasında ve ağartma toprağı ve aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon sadece renk gidermede değil, aynı zamanda yağlardaki koku verici maddelerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Aktif karbonun bir başka kullanım yeri de alkollü içki üretiminde istemeyen tat ve kokuların giderilmesidir. Örneğin viski damıtıldığı zaman hiç de hoş olmayan bir tada sahiptir. Aktif karbon kullanımı ile hoş olmayan tat verici maddeler uzaklaştırılarak, üretilen içkinin depolanmasına imkan sağlanır. Aktif karbon, altın veya gümüşün siyanür ile çözündürülmesinden sonra, çözeltiye geçen altın ve gümüş komplekslerini yüzeyine adsorplayarak çözeltiden geri kazanılmasını sağlar. Siyanürlü çözelti ile temas ettirilen 1 ton aktif karbon, yaklaşık 715 kg altın adsorplar. İlaç endüstrisinde de, çoğu antibiyotik, vitamin ve steroidler, fermentasyon ürünlerinden çözücü özütleme ve damıtma işlemlerini takiben aktif karbonla adsorplanarak izole edilirler [22].

Aktif karbonun, dünyadaki çevresel uygulama ve su temizleme alanlarındaki kullanımını, yıllık 300 milyon kg olup, bu değer her yıl % 7 oranında artış göstermektedir [42].

5.6.2. Gaz fazı uygulamaları

Gaz faz uygulamalarında, sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlardan daha sağlam ve yüksek yoğunluğa sahip granül halde veya şekillendirilmiş aktif karbonlar kullanılmaktadır. Gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlarda bulunan küçük gözenekler, gazlar ve organik buharlar için seçicilik ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Gaz faz uygulamaları, toplam aktif karbon kullanımının % 20'sini oluşturmaktadır.

Çizelge 5.2. Aktif karbonun çözücü geri kazanımında kullanıldığı çeşitli endüstriyel uygulamalar

Endüstriyel alan	Kullanılan Çözücü
Lastik ve kauçuk üretimi	Benzen, Toluen, Petrol Eteri
Sentetik deri ve fiberlerin üretimi	Aseton, hekzan, toluen, izopropil alkol
Yapıştırıcı üretimi	Toluen, hekzan, Petrol Eteri
Plastik film ve folyo üretimi	Eter, aseton, alkoller, tetrahirofur
Kuru temizleme	Tetrakloroetan (perkloroetilen)

Çizelge 5.3. Aktif karbonun gaz faz uygulamaları [1]

Endüstri	Tamımı	Tipik Kullanımı
Çözücü Geri Kazanımı	İşlemin ekonomisini optimize etmek ve buhar emisyonlarının kontrolü için organik çözücülerin geri kazanımı	Asetat fiberler (aseton), Eczacılıkla ilgili uygulamalar (metilen klor), film kaplama ve boya (etil asetal), manyetik bant
Karbondioksit	Fermantasyon işlemlerinde karbondioksit saflaştırılması	Aminlerin, merkaptanların ve alkollerin adsorpsiyonu
Endüstriyel Havalandırma	Organik buharların adsorpsiyonu	
Atık İmha	Evsel, kimyasal ve klinik atıkların yüksek sıcaklıkta yakarak imhası	Baca gazlarından dioksinlerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması
Sigara	Ağızlıkta toz ve tanecikli filtreler	Tadı ve kokusunun kontrolü veya sigara dumanındaki zararlı elementlerin bazılarının ekstraksiyonu (özütlemesi)
Şartlandırma	Isıtma ve havalandırma	Havaalanları, ofisler
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

Aktif karbonun endüstriyel alandaki önemli uygulamalarından biri çözücü geri kazanımıdır. Organik çözücülerin yüksek uçuculuk özellikleri, atmosfere doğrudan verildiğinde yangın, patlama ve sağlık problemleri gibi olumsuz sonuçlara yol açabilmektedir. Aktif karbonlar, adsorpsiyon ve sonrasında desorpsiyon ile çözücülerin geri kazanımı için etkin olarak kullanılmaktadır. 1.Dünya Savaşı sırasında, Almanlar'ın, klor gazı kullanmalarından dolayı

koruyucu filtre olarak granül aktif karbon içeren gaz maskeleri üretilmiştir. Havadaki kirleticileri adsorplamak için de maksimum adsorplama kapasitesine sahip aktif karbon filtreler havalandırma ünitelerinde kullanılmaktadır. Aktif karbon aynı zamanda cilt üzerinden insan vücuduna nüfuz eden sinir gazlarına karşı da koruma sağlamaktadır. Bunun için hızlı ve etkin adsorpsiyona izin verecek şekilde ince veya fiber şeklinde aktif karbon içeren koruyucu giysiler kullanılmaktadır. Gaz ayırımı ve saflaştırılmasındaki diğer kullanım alanları ise; doğal gazdan propan ve diğer ağır bileşenlerin ayrılması, hidrojen, azot, helyum, amonyak, CO₂ ve CO gibi gazlardan safsızlıkların uzaklaştırılması olarak sıralanabilir. Motorlu araçlardan çıkan gazların çevreyi kirletmesini engellemekte de aktif karbon filtreler kullanılmaktadır [50].

6. LİTERATÜR TARAMASI

Juan ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada, özellikle gaz adsorpsiyonunda kullanılmak üzere $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu ile Çin köknar talaşından vakum koşulları altında karbon elde etmişlerdir. Vakum ve atmosfer koşulları altında elde edilen karbonun mikro gözenek yapısı, adsorpsiyon özellikleri ve yüzey morfolojisini incelenmiştir. Hazırlanan aktif karbonlar SEM, FTIR ve N_2 adsorpsiyonu kullanılarak karakterize edilmiştir. Vakum koşulları altında hazırlanan karbon, atmosfer koşulları altında hazırlanan karbondan daha yüksek BET yüzey alanı ($1079 \text{ m}^2/\text{g}$) ve toplam gözenek hacmine ($0,5665 \text{ cm}^3/\text{g}$) sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç; vakum etkisiyle sistemdeki O_2 miktarının azalması ve organik buharların ikincil reaksiyonunun sınırlanmasına bağlanmıştır. Hazırlanan aktif karbonun çok iyi gelişmiş mikro yapıya ve yüksek mikro gözenekliliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre, Çin köknar talaşı aktif karbon hazırlamak için uygun bir hammadde olduğuna ve müsait yüzey özellikleriyle düşük maliyetli bir adsorbent olarak kullanılabilmesine karar verilmiştir [51].

Preethi ve arkadaşlarının (2006) yaptıkları çalışmada safraninin sıvı çözeltilerden mısır koçanından hazırlanan aktif karbon üzerine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Başlangıç pH'sı, adsorbent miktarı, başlangıç boya derişimi, tanecik boyutu ve karıştırma hızını içeren proses değişkenlerinin etkilerini çalışmak için kesikli adsorpsiyon tekniği kullanılarak deneyler yapılmıştır. Safraninin adsorpsiyonunun, adsorbent miktarının ve sıcaklığın artışıyla ve daha ince tanecik boyutuyla arttığı bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon miktarı, pH değerinin 5–9 aralığında $pH > pH_{zpc(\text{zero point charge})}$ olduğu durumda gözlemlenmiştir. Sonuçlar; denge verilerinin hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyum sağladığını göstermiştir. Ayrıca, mısır koçanından yapılan aktif karbonun düşük maliyetli bir sorbent olduğu ortaya konulmuştur [52].

Ahmedna ve arkadaşlarının (2000) yaptıkları çalışmada; yumuşak ve düşük yoğunluklu olan tarımsal yan ürünleri temsil eden grup 1 (pirinç sapı ve kabuğu, şeker kamışı küspesi) ve sert, yüksek yoğunluklu tarımsal yan ürünleri temsil eden grup 2'de (pikan cevzinin kabuğu) belirlenen hammaddeler granüler

aktif karbona dönüştürülmüştür. Grup 1 ve 2'deki materyallerden elde edilen karbonlar hem fiziksel hem de kimyasal aktivasyon vasıtasıyla hazırlanmıştır. Karbonlar fiziksel (sertlik, yığın yoğunluğu), kimyasal (kül, iletkenlik, pH), yüzey alanı ve adsorpsiyon özelliklerine (melas renk giderimi, şeker ağartma) göre değerlendirilmiş ve referans alınan 2 farklı ticari karbonla karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, hammadde olarak kullanılan yan ürün türünün, kullanılan bağlayıcı-yapıştırıcı maddenin ve aktivasyon metodunun granüler aktif karbonun özelliğini belirlediğini ortaya koymuştur. Bağlayıcı madde olmaksızın, şeker ağartılmasında kullanılacak karbonda arzu edilen özellikler açısından şeker kamışı küspesi, piring sapı ve kabuğundan elde granüler aktif karbona göre daha iyi bir potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir. Pikan cevizi kabuğundan üretilen granüler aktif karbonlar, bütün incelenen özellikler bakımından referans alınan ticari karbonlara yakın değerler vermiştir [53].

Azizian ve arkadaşlarının (2009) yaptıkları çalışmada, kesikli bir sistemde metil violet'in granüler aktif karbon vasıtasıyla sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon çalışmaları denge ve kinetik çalışmalarını içermektedir. Denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak matematiksel olarak modellenmiştir. Denge verileri izotermelere çok iyi uyum sağlamıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi denge durumunda 0,095 g/g bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe modelleri vasıtasıyla belirlenmiştir. Elde edilen derişim-bağımsız hız sabitleri ve Langmuir izotermiyle adsorpsiyon kinetikleri modellenmiştir [54].

Demirbaş ve arkadaşlarının (2008) yaptığı çalışmada, H₂SO₄ kimyasal aktivasyonu ile kayısı çekirdeğinden aktif karbon hazırlamışlar ve bu karbonla bazik bir boya olan astrazon sarı 7GL'nin sulu çözeltilerden giderilebilirliğini incelemişlerdir. Adsorbent, FTIR, BET ve SEM kullanılarak karakterize edilmiştir. Başlangıç boya derişimi, adsorbent miktarı ve sıcaklık gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkileri kesikli sistemler kullanılarak araştırılmıştır. Bazik boyanın giderimi için optimum koşullar; pH 10, 6 g/L adsorbent miktarı ve 35 dakikalık denge süresi olarak bulunmuştur. Yalancı birinci mertebe, ikinci mertebe ve difüzyon kontrollü kinetik model karşılaştırıldığında giderim hızının difüzyon kontrollü kinetik modele bağlı olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon izoterm

verileri Langmuir ve Freundlich modellerine iyi uyum sağlamıştır. 50 °C'de adsorpsiyon kapasitesi 221,23 mg/g olarak hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar, kayısı çekirdeğinden yapılan aktif karbonun bazik boyanın sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için alternatif bir adsorbent olduğunu göstermiştir [55].

Schröder ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada çeltik ve buğday sapı, zeytin çekirdeği, Antep fıstığı kabuğu, ceviz kabuğu gibi çeşitli atık biyokütlelerden aktif karbon elde etmişlerdir. Karbon yapılmadan, atık biyoküteller kurutulmuş sonrasında 500–600 °C sıcaklık aralığında ve 10 K/dakika ısıtma hızında piroliz edilmiştir. Piroliz sonrasında elde edilen charların aktivasyonu 800–900 °C sıcaklık arasında buhar aktivasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak; kabuklu yemişlerde 1000–1300 m²/g gibi yüksek yüzey alanı elde edilirken saplarda en fazla 800 m²/g'a kadar bir yüzey alanına ulaşılabilmektedir. Bunun nedeninin saplarda yüksek kül içeriği ve kabuklarındaki yüksek karbon içeriğinden dolayı olabileceği belirtilmiştir. Aktif yüzey BET yöntemiyle belirlenmiştir. Aktif karbon üretim sürecinde, temel materyal olarak birçok biyokütle türünün uygunluğunun test edilmesi yanında, deneyler ısıtma hız ve piroliz sıcaklığı, aktivasyon süresi ve sıcaklık olduğu gibi buhar akışı gibi parametrelerin belirlenmesi proses zincirinin aynı oranda büyütülmesine izin verdiği tespit edilmiştir [56].

Olivares-Marin ve arkadaşlarının (2006) yaptıkları bu çalışmada; kiraz çekirdeği kullanılarak KOH kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon hazırlanmıştır. KOH ile aktive edilmiş bir dizi ürün 400–900 °C arasında değişen sıcaklıklarda karbonlaştırılmıştır. Elde edilen ürünler gaz adsorpsiyonu (N₂, -196 °C), civa porozimetresi, helyum ve civa yağunluk ölçümleriyle karakterize edilmiştir. Yüzey alanının gelişim derecesi ve gözeneklilik karbonlaştırma sıcaklığının yükselişiyle artmıştır. 900 °C'de elde edilen karbon için spesifik yüzey alanı (BET) 1624 m²/g, mikro gözenek hacmi 0,67 cm³/g, mezo gözenek hacmi 0,28 cm³/g ve makro gözenek hacmi 1,84 cm³/g olarak bulunmuştur [57].

Martinez ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada, zeytin çekirdeği ve ceviz kabuğundan kütlece % 50 ve % 75 KOH aktivasyonu ile aktif karbon elde etmişlerdir. Elde edilen iki farklı karbon iyot adsorpsiyonu yapılarak değerlendirilmiştir. Karbonların yüzey karakterizasyonları SEM kullanılarak

yapılmıştır. Zeytin çekirdeğinden üretilen karbonun verimi ceviz kabuğundan elde edilen karbondan daha yüksek bulunmuştur. En yüksek verimli karbonlar her iki hammadde içinde kütlece % 75 KOH aktivasyonu ile elde edilen karbonlardır. Hammaddenin özellikleri, aktivasyon kimyasalının derişimi, tanecik boyutunun iyot adsorpsiyonunu etkilediğı bulunmuştur. En iyi adsorpsiyon özellikleri % 75 KOH derişimindeki aktivasyonla zeytin çekirdeğinden üretilen toz aktif karbondan alınmıştır. Ceviz kabuğundan elde edilen karbon, zeytin çekirdeğinden elde edilen karbona göre mezo gözenekli bir yapıya sahip olup gözeneklilik daha homojen bir yapı göstermiştir [58].

Güzel ve arkadaşları (2002) yaptıkları çalışmada vişne çekirdeklerinden farklı koşullar altında hazırlanan aktif karbonları incelemiştirlerdir. Karşılaştırma amacıyla Merck 2524 ve Merck 2184 kodlu karbonlar kullanılmıştır. P-nitrofenol, metilen mavisi, turuncu II ve Victoria mavisinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonuna karar verilirken, karşılaştırma için 77 K sıcaklıkta N₂ adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Elde edilen yüzey alan değerlerine göre en iyi aktif karbon 4 saat boyunca % 10'luk H₂SO₄ ile aktive edildikten sonra elde edilen aktif karbon olmuştur. Elde edilen bu karbonun özellikleri Merck marka ticari karbona yakın özellikler göstermiştir [59].

Soleimani ve Kaghazchi yaptıkları (2008) çalışmada altın işleme atıksuyundan altın ayırımında kullanmak üzere düşük maliyetli ve etkili bir adsorbent hazırlanması için tarımsal katı atıklardan şeftali çekirdeğinin sert kabuğundan aktif karbon elde etmeye çalışmışlardır. Yapılan deneylerde adsorbent miktarı, aktif karbonun tanecik boyutu ve karıştırma hızı gibi farklı adsorpsiyon parametreleri çalışılmıştır. Sonuçlar; optimum işletme koşulları altında, atıksudaki altının % 98'nin sadece 3 saatlik bir sürede adsorplandığını göstermiştir. Altının desorplanma çalışmaları NaOH çözeltisi ve organik çözücüler kullanılarak ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda altının geri dönüşümünün bu metotla yapılabileceğı ortaya konmuştur [60].

Gerçel ve arkadaşları (2008) yaptıkları çalışmada, kesikli bir sistemde sulu çözeltilerden temas süresi, karbon miktarı, pH ve sıcaklık parametreleri dikkate alınarak disperse turuncu 25 boyasının aktif karbon üzerinde adsorpsiyonunu

araştırmışlardır. Denge izoterminin tanımlanması için Langmuir, Freundlich ve DR adsorpsiyon modelleri uygulanmış ve izoterm sabitleri belirlenmiştir. Langmuir izoterm modeli deneysel verilere iyi uyum göstermiştir. Disperse turuncu 25 boyasının adsorbent üzerine maksimum adsorpsiyon kapasitesi 20 °C sıcaklıkta 118,93 mg/g olarak hesaplanmıştır. Birinci merteye, yalancı birinci merteye modelleri ve intrapartiküler dağılım modelleri kinetik verileri tanımlamada kullanılmıştır ve hız sabitleri değerlendirilmiştir. Sonuçlar olarak, *Euphorbia rigida* bitkisinden H₂SO₄ kullanılarak kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonun ticari aktif karbonlara kıyasla disperse boyaların çıkış sularından giderimi için düşük maliyetli bir madde olarak kullanılabilceği ortaya konulmuştur [61].

Demirbaş ve arkadaşlarının (2009) yaptıkları çalışmada kesikli adsorpsiyon sisteminde fındikkabuğundan yapılan karbon yardımıyla sulu çözeltilerden Cu (II) adsorpsiyonu çalışılmıştır. Adsorbent miktarı (0,5–3 g/L), başlangıç bakır iyon derişimi (25–200 mg/L), pH (2–6) ve sıcaklık (293–323 K) gibi bakır adsorpsiyonunu etkileyen faktörler incelenmiştir. Adsorpsiyon sürecinin hızlı olduğu görülmüş ve dengeye yaklaşık 90 dakikada ulaşılmıştır. Maksimum adsorpsiyon pH 6 civarında meydana gelmiştir. Bütün adsorpsiyon modelleri karşılaştırıldığında adsorpsiyon sistemi yalancı ikinci merteye kinetik modeline uyum sağlamıştır. Denge verileri Langmuir izotermiyle çok iyi uyum göstermiş ve 323 K’de Cu (II) iyonunun tek tabakada adsorpsiyon kapasitesi 58,27 mg/g olarak hesaplanmıştır [62].

Gad ve El-Sayed yaptıkları (2009) çalışmada, melas özünü H₃PO₄ (BPH) ve KOH (BPK) kimyasal ajanlarını kullanarak 500 °C’de karbonlaştırılmasıyla aktif karbon elde edilmesi için kullanmışlardır. Aktif karbonun fizikokimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Rhodamin B’nin adsorpsiyondaki etkinliği, adsorbent çeşidinin fonksiyonu, pH, tanecik boyutu, karıştırma süresi, sıcaklık, başlangıç boya derişimi ve desorpsiyon gibi parametreler kullanılarak çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar, RhB’nin BPH ile adsorplanmasının BPK ile adsorplanmasından yaklaşık 10 kat daha fazla olduğu (198,6 ve 21,5 mg/g) göstermiştir. Kinetik çalışmalar, RhB’nin adsorpsiyonunun yalancı birinci merteye kinetik modele uyum sağladığını göstermiştir. Adsorsiyon 5 izoterm

modeli (Langmuir, Freundlich, Temkin, Harkins- Jura ve Halsey izoterm eşitlikleri) kullanılarak analiz edilmiştir. En yüksek r^2 değeri (0,997) Langmuir izotermine elde edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi q_m , 0,25 nm tanecik boyutu ve başlangıç pH'sı 5,7'de 263,85 mg/g ve 20 °C sıcaklık, 100–600 mg/L başlangıç boya derişimi aralığının için dengeye gelme süresi 240 dakika olarak bulunmuştur. Sıcaklığın etkisi adsorpsiyonun endotermik ($\Delta H=4,151$ kJ/mol, $\Delta S=65,786$ J/mol-K) olduğunu ve Gibbs enerjisinin ($\Delta G= -7,939$ 'dan $-26,729$ kJ/mol'a) azaldığını ispatlamıştır. Desorpsiyon çalışmaları su, HCl ve NaOH kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen verilere göre adsorbentin etkili ve ekonomik olduğu sonucuna varılmıştır [63].

Karagöz ve arkadaşları (2008) yaptıkları çalışmada, farklı doygunluk oranlarıyla H_2SO_4 aktivasyonu ile ayçiçeği kekinden aktif karbon hazırlanması için çalışmışlardır. Laboratuarda hazırlanan aktif karbonlar, sulu çözeltilerden metilen mavisinin giderimi için adsorbent olarak kullanılmıştır. Sıvı faz adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve her bir katif karbonun maksimum adsorpsiyon kapasitesine karar verilmiştir. Sıcaklık, pH, başlangıç metilen mavisi derişimi, temas süresi gibi çeşitli süreç parametrelerinin her iki karbona adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Metilen mavisinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için kinetik model çalışılmıştır. Bütün karbon örnekleri için Langmuir izotermi Freundlich izotermine göre daha iyi uyum sağlamıştır. Adsorpsiyon hızı iyi bir korelasyonla yalancı birinci mertebe kinetik modele uyum sağladığı bulunmuştur. Elde edilen deney sonuçlarına göre 0,85 doyurma oranında elde edilen karbonla maksimum adsorpsiyon sonucuna varılmış, maksimum metilen mavisi adsorpsiyonu 25 °C'de pH 6'da gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi metilen mavisinin derişimi arttıkça artış gösterdiği belirlenmiştir [64].

Arsıanoğlu ve arkadaşları (2005) şeftali pulpundan elde edilen toz aktif karbon ile boya giderimi için, farklı derişimlerde ve 20–60 °C sıcaklık aralığında çalışmışlardır. İzoterm çalışmaları sırasında adsorbent miktarının ve temas süresinin etkisi incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda 420 nm 'de elde edilen absorbans değerleri kullanılarak Langmuir, Temkin, Frumkin modelleri üzerinde çalışılmıştır. Bunun sonucunda tüm sıcaklıklarda adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Temkin modellerine çok uygun olduğu belirlenmiştir. Kinetik

çalışma sonucunda ise adsorpsiyon reaksiyonunu en iyi temsil eden modelin Elovich, adsorpsiyon aktivasyon enerjisi de 13,79 kJ/mol olarak bulunmuştur [65].

Galiatsatou ve arkadaşları (2002) yaptıkları çalışmada farklı yanma seviyelerindeki gözenek oluşumunun, sulu çözeltilerden çinkonun adsorpsiyonuna olan etkisini incelemişlerdir. Bu çalışma için kullanılan ana malzeme zeytin pulpundan çıkarılan çözücüdür. Ayrıca şeftali ve kayısı çekirdekleri de kullanılmaktadır. Zeytin pulpundan çıkarılan çözücünden elde edilen bazik ve asidik karbonların ikisinin de, çözeltinin pH'ının 7 olduğu durumda iyi bir adsorpsiyon yeteneğine sahip olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kapasiteleri genelde, çekirdeklerin kül içeriğine ve çözeltinin pH'ına bağlı olarak değişim göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen aktif karbonun su kirleticilerinin giderilmesinde etkili bir adsorbent olduğu ispatlanmıştır [66].

Yalçın ve arkadaşlarının (2002) yaptıkları çalışmada hindistan cevizi kabuklarından yapılan aktif karbonun siyanür uzaklaştırmasıyla altın üretimi için en uygun madde olduğu belirtilmiştir. Buna rağmen altın üretimindeki artış diğer kaynakların tüketilmesini gerektirmektedir. Fındıkkabuklarının, kayısı ve şeftali çekirdeklerinin çokluğu ve kolay bulunabilirliği onları da alternatif bir kaynak yapmıştır. Bu çalışmada bu malzemelerden yapılan aktif karbonların altın metalurjisindeki sürekliliklerini belirlemek üzere çeşitli testler yapılmıştır. Karbonizasyon ve aktivasyon parametreleri en iyi şekilde kullanılmıştır. Altın yükleme kapasitesi ve adsorpsiyon kinetikleri üzerine çalışılmıştır [67].

Martins ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada pirinç kabuğu, okaliptus talaşı, şeftali çekirdeğinden elde edilecek etkili adsorbentlerin yapılabilirliğini incelemişlerdir. Üç farklı çeşitteki karbon düşük sıcaklıklarda piroliz yoluyla üretilmişlerdir. Üretilen karbonlar aletli metot olan fizikokimyasal, adsorpsiyon ve ısı değer saptaması ile karakterize edilmiştir. Üretilen karbonların yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip ve aktif kömür üretimi için uygun olduğu saptanmıştır [68].

Molina ve arkadaşları (2004) yaptıkları çalışmada aktivasyon kimyasal olarak fosforik asit, çinko klorür ve potasyum hidroksit kullanarak zeytin ve şeftali çekirdeğinden granüler aktif karbon elde etmişlerdir. Her ne kadar üç

kimyasal büyük mikro gözenek gelişimini sebep olsa da, aktivasyonun derecesi arttırıldığında aralarında bazı farklılık göstermektedirler. Bu yüzden mikro gözenek genişliğini arttıran potasyum hidroksit, çinko klorür küçük mezo gözenek oluştururken, fosforik asit daha heterojen gözenek boyutu oluşmasını sağlamaktadır. Gözenek oluşumundaki bu farklılıklar her kimyasal için farklı aktivasyon mekanizmasından kaynaklanmaktadır [69].

Carabasa ve arkadaşları (1998) tarafından yapılan çalışmada farklı tipte aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon prosesi ile kahverengi renkli şeftali suyunun renginin iyileştirilmesi incelenmiştir. Adsorpsiyon dengeleri oluşturmak için, üç tipte aktif karbon için 10-50 °C sıcaklık aralığında çalışılmıştır. 420 nm’de elde edilen absorbans değerleri, Langmuir ve Freundlich izotermiyle ilişkilendirilmiştir. Kinetik çalışması ayrıca 420 nm de elde edilen absorbans değerleri, çözülebilir katı içeriği, hidroksimetilfurfural (HMF) ve farklı sıcaklıklardaki üç aktif karbonun çeşitli miktarları için, meyve suyunun pH’ı gibi parametrelerin zamanla değişimini de sunmaktadır. Adsorpsiyon prosesine göre meyve suyunun rengindeki iyileşme, 420 nm’deki absorbans değerleri ve HMF içeriğindeki azalma ile saptanmıştır. Ayrıca pH’ın arttığı ve çözülebilir katıların azaldığı gözlenmiştir. Başlangıçta adsorpsiyon hızı çok hızlıdır fakat sonra yavaşlar ve asimptotik formda dengeye ulaşır. Daha sonra, uygun meyve suyu elde edebilmek için temas süresinin 10-15 dakika olarak yeterli olacağı bulunmuştur. Optimum proses sıcaklığının 30-50 °C aralığında ve en etkili karbonun da 2-4 mm parçacık boyutundaki granüler aktif karbon olduğu belirlenmiştir [70].

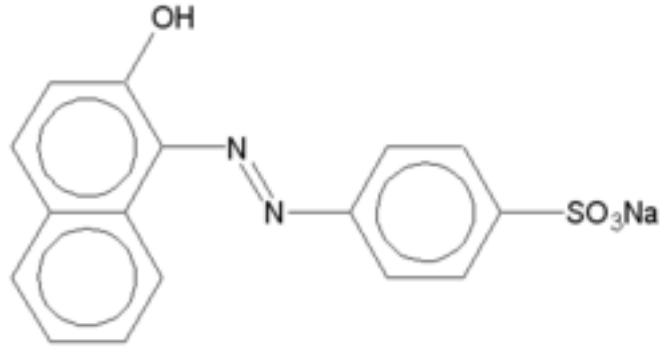
Daifullah ve arkadaşları (2003) yaptıkları çalışmada botanik kaynaklı beş malzemedan elde edilen aktif karbonlarla bazı testler yapmışlardır. Bu beş malzeme; hurma çekirdeği, şeftali çekirdeği, zeytin çekirdeği, pamuk sapı ve badem kabuğudur. Oldukça iyi adsorpsiyon yeteneğine sahip karbonlar elde edilmiştir. Bunlar sırasıyla şunlardır: şeftali çekirdeği, badem kabuğu, pamuk sapı, zeytin çekirdeği ve hurma çekirdeğidir. Asitlik/bazlık karakteristikleri Boehm titrasyon metoduyla belirlenmiştir. Kalıntı fosfat içeren bütün karbonlar ve yüzey oksijen komplekslerini fazla miktarda içeren karbonların çoğu asidik yapıdadır. Gözeneklerden ya da yüzey kimyasal özelliğinden herhangi biriyle

düzensiz olarak ilişkili olan BTEX'in düşük miktarları adsorplanabilmiştir. 625 K'de hava ile okside edilmiş aktif karbonun artan asitliği ve birim alan başına uzaklaştırılan BTEX kapasitesinin gelişimi kadar, gözenek sayısının azaltılmasında da önemli bir gelişme sağlamıştır [71].

7. MATERYAL VE YÖNTEM

7.1. Deneylerde Kullanılan Boyarmaddenin Özellikleri

Genel formülleri $Bm - SO_3^- Na^+$ (Bm: boyarmadde, renkli kısım) şeklinde yazılabilen asit boyarmaddeleri, molekülde bir veya birden fazla $-SO_3H$ sülfonik asit grubu veya $-COOH$ karboksilik asit grubu içerirler. Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyarmaddelere asit boyarmaddeler ismi verilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerinin tuzları oluşudur. Asit boyarmaddeleri kimyasal bakış açısından anyonik boyarmaddeler grubuna girer. Sülfonik asit grubu içeren direkt, metal-kompleks ve reaktif boyarmaddeler de anyonik yapıdadır; fakat farklı yöntemlerle boyama yaptıklarından asit boyarmaddeler sınıfına girmez. Asit boyarmaddelerle elyaf ilişkisi iyonik bağ şeklindedir [10].



Şekil 7.1 Asit Turuncu 7' nin kimyasal yapısı

7.2. Deneyselerde Kullanılan Adsorbentin Deneysel Olarak Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan granüler aktif karbon; ceviz kabuğu ve kiraz çekirdeği kabuğunun kimyasal işleminden geçirilmesinden sonra fırında karbonizasyona tabi tutulmasıyla elde edilmiştir. Granüler aktif karbonlar elde edilmeden, karbon üretiminde hammadde olarak kullanılacak olan ceviz ve kiraz çekirdeği kabukları değirmende öğütülerek tanecik boyutu $1,4 < D_p < 2$ mm boyutuna indirgenmiştir. Sonrasında; boyutlandırılmış hammaddeler K_2CO_3 ile kütlece 1:1 oranda karıştırılarak 12 saat boyunca aktivasyona tabi tutulmuştur. Ardından hazırlanan numunelere ısı işlem uygulanmıştır. Karbonizasyon işlemi, oksijensiz bir ortam oluşturulmak için azot verilen fırında 850 °C'de 2 saat bekletme süresi ardından numunelerin soğutulmasıyla tamamlanmıştır. Karbonizasyon işleminden sonra saf suyla yıkanarak elde edilen karbonların üzerindeki kimyasal kalıntılar uzaklaştırılmıştır. Üzerindeki kimyasal kalıntıları uzaklaştırılan karbonlar etüvde 105 °C'de 24 saat süresince kurutulmuştur. Öğütme ve eleme işlemleri sonrasında $0,71 < D_p < 1,4$ mm boyutuna getirilen karbonlar deneysel çalışmalarda kullanılacak hale getirilmiştir. Elde edilen iki farklı granül aktif karbondan kiraz çekirdeğinin kabuğundan elde edilene AC_{10} , ceviz kabuğundan elde edilene ise AC_{13} kodu verilmiştir.

7.3. Boyarmadde Çözeltilerinin Deneysel Çalışmalar İçin Hazırlanması

Deneyselerde kullanılan stok boyarmadde çözeltisi 1 g/L olarak alınan Asit Turuncu 7 boyarmaddesinden hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltiler istenilen derişimlere uygun şekilde stok çözeltilerden seyreltilerek elde edilmiştir.

7.4. Çalışmalarda Kullanılan Deney Düzenegi

Adsorpsiyon deneyleri, kesikli düzende çalışan tepkime kaplarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabı olarak; izoterm çalışmalarda 25 mL boyarmadde hacmine sahip 50 mL'lik erlenler ve kinetik çalışmalarda ise 150 mL

boyarmadde hacmine sahip 250 mL'lik kapaklı erlenler kullanılmıştır. Deneyle sabit karıştırma hızı ve sıcaklığın sağlandığı karıştırılmalı su banyosunda yürütülmüştür.

7.5. Boyarmadde Analizi

Deney süresince adsorplanmadan ortamda kalan Asit Turuncu 7 boyarmaddesinin derişimi spektrofotometrik olarak, 475 nm'de absorbans okunarak tayin edilmiştir. UV-Vis analizleri Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan Shimadzu UV-1700 PharmaSpec UV spektrofotometresi ile yapılmıştır.

7.6. BET Analizi ve SEM Görüntüleri

Elde edilen karbonların yüzey alanları Autosorb 1C (Quantchrome) azot adsorpsiyon cihazı kullanılarak belirlenmiş ve SEM görüntüleri Zeiss Evo 50 elektron mikroskobu yardımıyla çekilmiştir.

8. BULGULAR

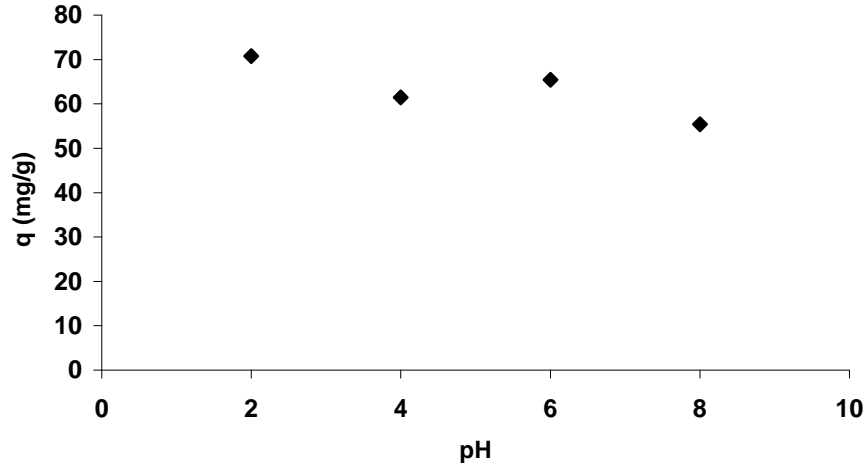
Bu çalışmada, iki farklı hammaddeden kimyasal aktivasyon yardımıyla elde edilen AC₁₀ ve AC₁₃ kodlu karbonlar kullanılarak sabit karıştırma hızında çalışan kesikli sistemde başlangıç pH'ının, zamanın, sıcaklık ve boyarmadde derişiminin Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu üzerindeki etkileri araştırılmış ve iki farklı karbon karşılaştırılmıştır. Deneysel sonuçlar herhangi bir t anında ve dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarı (q, q_e) ve adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi (C, C_e) cinsinden verilmiştir.

Elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Ayrıca, boyarmaddenin adsorpsiyon kinetiği modellenerek, derişim ve sıcaklığa bağı olarak kinetik sabitler yine aynı yöntemle hesaplanmıştır.

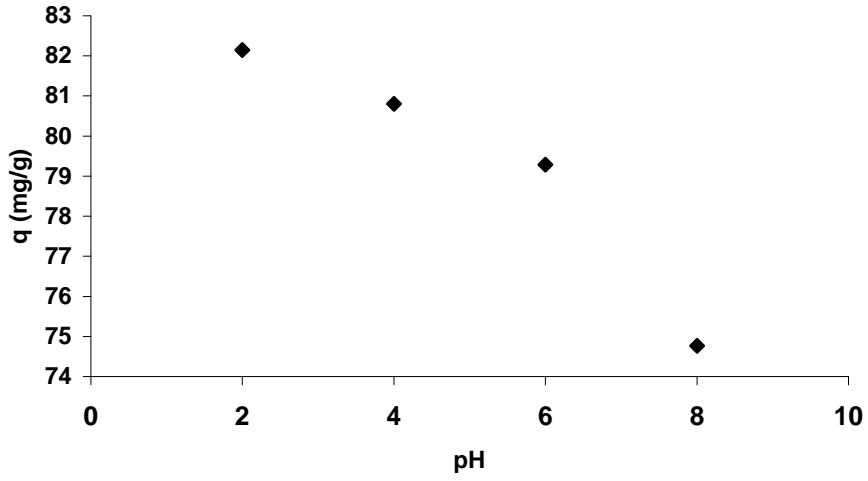
8.1. Asit Turuncu 7'nin Aktif Karbona Adsorpsiyonu

8.1.1. Başlangıç pH'ının etkisi

K₂CO₃ aktivasyonu ile elde edilen AC₁₀ ve AC₁₃ kodlu granül aktif karbonların adsorbent olarak kullanıldığı kesikli çalışmalarda, başlangıç pH'ının dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan Asit Turuncu 7 miktarına etkisi, 100 mg/L boyar madde derişiminde ve pH= 2–8 aralığında incelenmiştir. Şekil 8.1 ve Şekil 8.2'den de görüldüğü gibi her iki karbon içinde pH değeri yükseldikçe adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi pH 2'de AC₁₀ ve AC₁₃ kodlu karbonlar için sırasıyla 70,73 mg/g ve 82,14 mg/g bulunduğundan sonraki çalışmalarda çözelti pH'sı 1 mL 1N H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak pH 2'ye ayarlanmıştır.



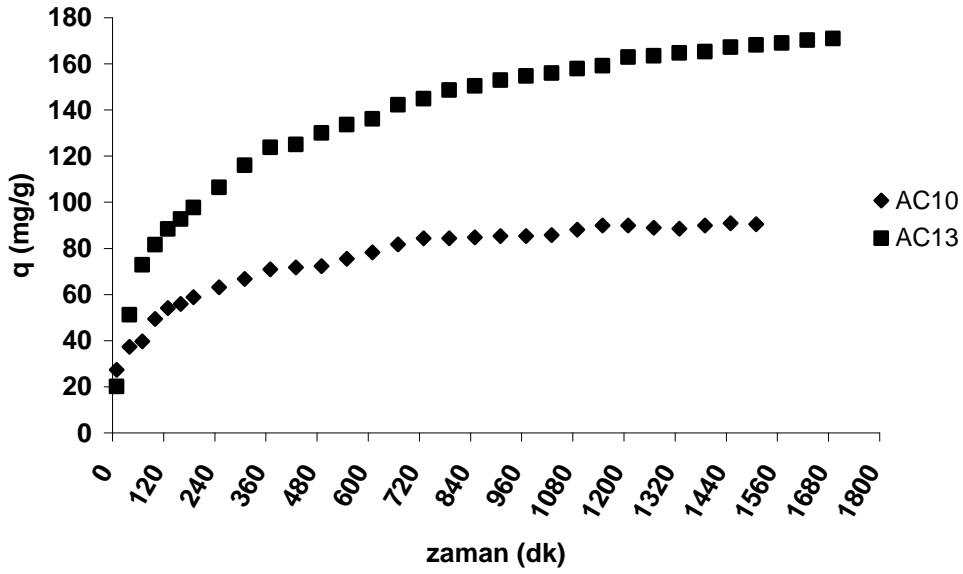
Şekil 8.1. AC₁₀ kodlu karbon için başlangıç pH'ının etkisi (Başlangıç boya derişimi 100mg/L, Süre 24 saat, sıcaklık 25⁰C, 0,03g adsorbent/25ml çözelti)



Şekil 8.2. AC₁₃ kodlu karbon için başlangıç pH'ının etkisi (Başlangıç boya derişimi 100mg/L, Süre 24 saat, sıcaklık 25⁰C, 0,03g adsorbent/25ml çözelti)

8.1.2. Zamanın etkisi

Zamanın dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan Asit Turuncu 7 miktarına ve adsorpsiyon hızına etkisinin incelendiği çalışmalar pH 2, 250 mg/L başlangıç boyarmadde derişimi, 50 °C sıcaklıkta ve 120 mg/150 mL adsorbent derişiminde yapılmıştır.



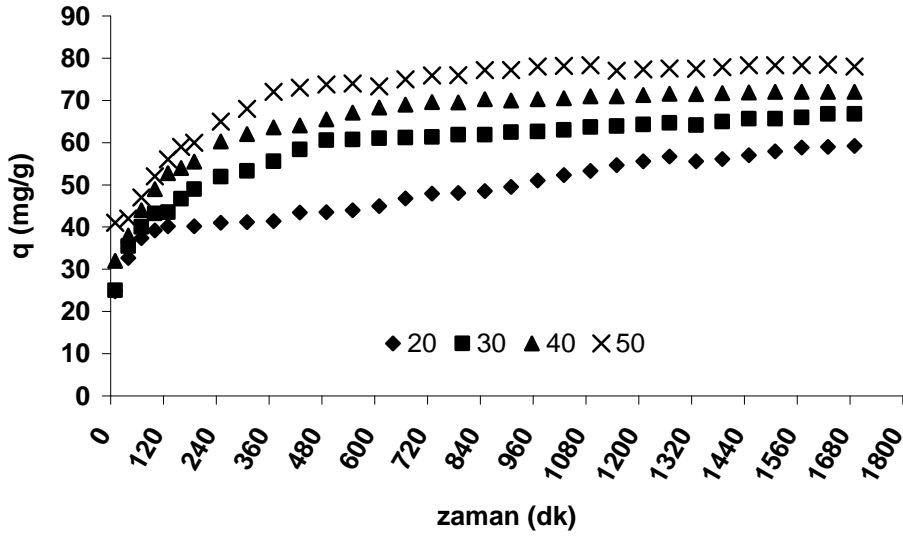
Şekil 8.3. Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için 250 mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin zamana bağlı olarak değişimi (120 mg adsorbent/150mL, pH=2, 50 °C sıcaklık)

Zamanın etkisinin araştırıldığı çalışmalar sonucunda AC₁₀'nun 1510 dakikada denge derişimine ulaşırken, AC₁₃'ün ise 1690 dakikada denge derişimine ulaştığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra Şekil 8.3'e göre aynı koşullar altında AC₁₃ karbonunun AC₁₀'a göre daha yüksek bir adsorplama kapasitesine sahip olduğu görülmektedir.

AC₁₀ karbonunda Asit Turuncu 7 tutulumunun büyük bölümü 6 saat içinde gerçekleşirken AC₁₃ karbonu için bu yaklaşık 10 saate gerçekleşmiştir. AC₁₃ karbonunda boyarmadde tutunması miktar olarak daha fazla ve dengeye ulaşma süresinde daha uzun olmaktadır.

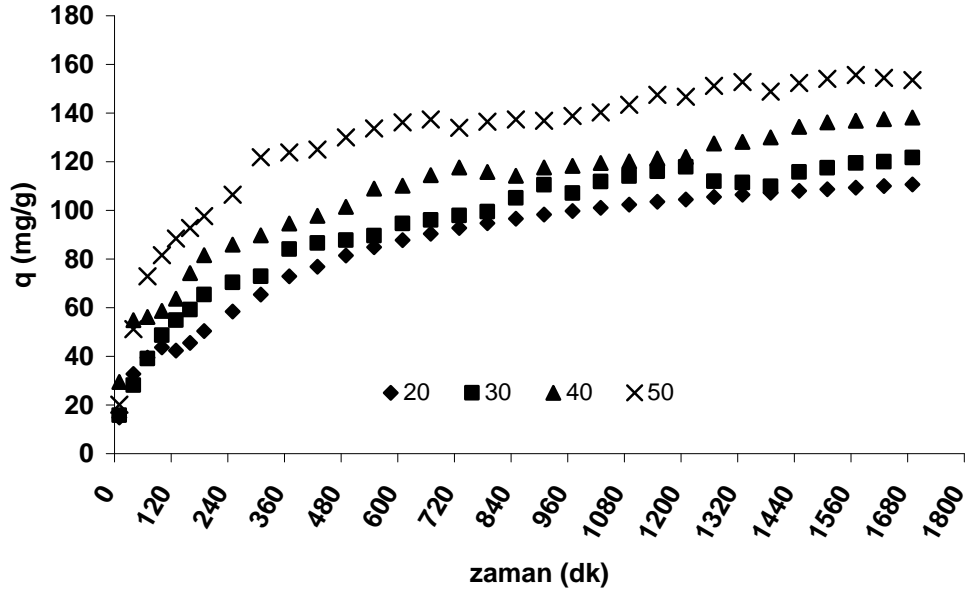
8.1.3. Sıcaklığın etkisi

Her iki karbon içinde sıcaklığın birim adsorbent başına adsorplanan Asit Turuncu 7 miktarı etkisi pH 2’de 250 mg/L başlangıç boya derişimi, 120 mg/150mL adsorbent derişimi ve 20, 30, 40, 50 °C’de incelenmiştir.



Şekil 8.4. AC₁₀ kullanılarak Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için 250 mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa bağı olarak değişimi (120 mg adsorbent/150mL, pH=2)

Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisinin incelendiği çalışmada, AC₁₀ için 20 °C’de 59,20 mg/g, 30 °C’de 66,80 mg/g, 40 °C’de 72 mg/g, 50 °C’de 78 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Verilerden de görüldüğü gibi sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerine olumlu bir etkisi vardır. Şekil 8.4’te de AC₁₀ için sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi görülebilmektedir.



Şekil 8.5. AC₁₃ kullanılarak Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için 250 mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi (120 mg adsorbent/150mL, pH=2)

AC₁₃ için sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalarda 20, 30, 40 °C sıcaklıklarda denge koşullarında ulaşılan adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 110,62 mg/g, 121,71 mg/g, 138,11 mg/g'dır. Çözelti sıcaklığı 50 °C'ye çıkarıldığındaysa adsorpsiyon kapasitesi (q) 153,50 mg/g değerine ulaşmıştır. AC₁₃ karbonu AC10'a göre daha yüksek boyarmadde adsorpsiyon kapasitesine sahiptir ve sıcaklıktan daha fazla etkilenmektedir.

8.2. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi ve Denge Sabitlerinin Bulunması

AC₁₀ ve AC₁₃ kodlu aktif karbonlar kullanılarak farklı sıcaklık ve başlangıç derişimlerinde yapılan çalışmalarda, birim aktif karbon kütlesi başına adsorplanan Asit Turuncu 7 miktarıyla (q_e) çözeltide kalan Asit Turuncu 7 miktarı (C_e) miktarı arasındaki dengeyi tanımlamak için Langmuir ve Freundlich denge modelleri kullanılmıştır.

8.2.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modeline uyumluluğun araştırılması için yapılan deneysel çalışmalar pH 2’de, 100–500 mg/L başlangıç boyarmadde derişim aralığı ve 20 mg/ 25 mL adsorbent derişimi koşulları altında yapılmıştır.

AC₁₀ ve AC₁₃ karbonları kullanılarak Asit Turuncu 7 adsorpsiyonunda elde edilen doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 8.6 ve Şekil 8.7’de; bu modele ait adsorpsiyon sabitleri ise Çizelge 8.1 ve Çizelge 8.2’de verilmiştir.

Çizelge 8.1. AC₁₀ kodlu karbon için Asit Turuncu adsorpsiyonun farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon (Eşitlik 4.6) modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

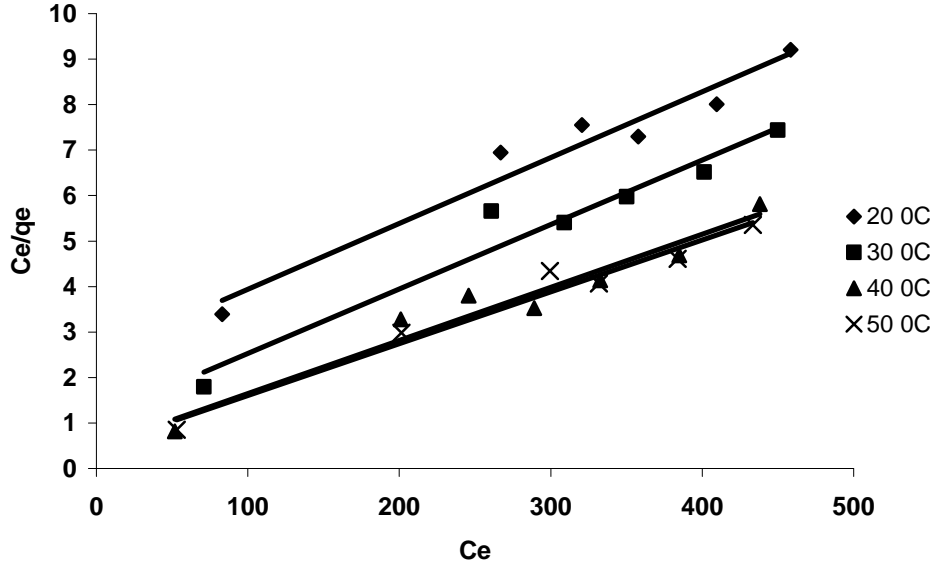
T (°C)	R ²	q _{max}	R _L	K _L
20 °C	0,9515	68,97	0,256	0,005824
30 °C	0,9508	70,42	0,136	0,01274
40 °C	0,9459	85,47	0,075	0,02437
50 °C	0,9684	87,72	0,074	0,02478

Çizelge 8.2. AC₁₃ kodlu karbon için Asit Turuncu adsorpsiyonun farklı sıcaklıklarda Langmuir adsorpsiyon (Eşitlik 4.6) modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

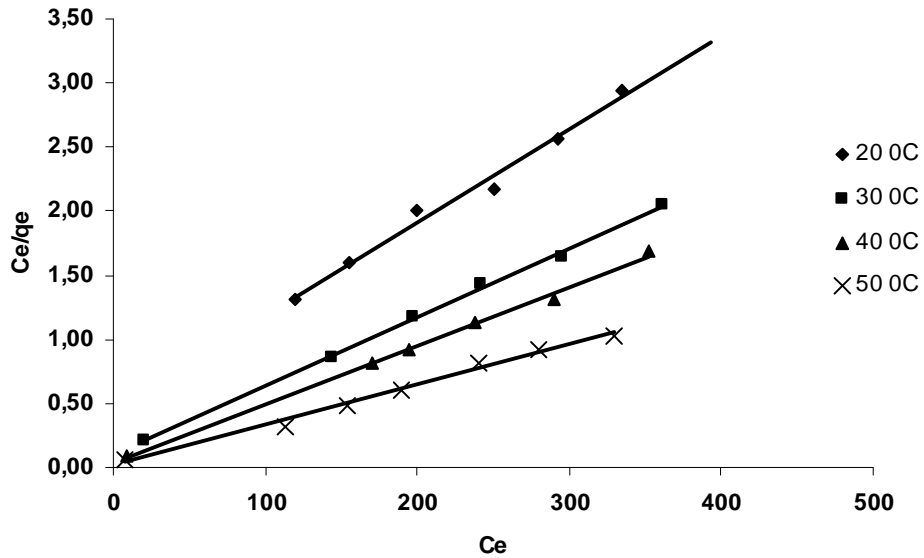
T (°C)	R ²	q _{max}	R _L	K _L
20 °C	0,9985	136,98	0,110	0,0161
30 °C	0,9984	185,18	0,035	0,0544
40 °C	0,9974	217,4	0,013	0,148
50 °C	0,9903	322,6	0,0097	0,203

Langmuir modeline uygunluğun araştırıldığı çalışmaların sonucunda elde edilen bulgular her iki karbon için q_{maks} değerinin sıcaklık artışıyla arttığını göstermiştir. İki karbon karşılaştırıldığında Çizelge 8.2 ve Çizelge 8.3’ten de görüleceği gibi aynı sıcaklık değerleri için AC₁₃ kodlu karbonun AC₁₀ kodlu karbona göre daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. 500 mg/L başlangıç boyarmadde derişimi ve 20, 30, 40, 50 °C sıcaklıklarında elde edilen q değerleri AC₁₀ için sırasıyla 49,82 mg/g, 60,46 mg/g, 75,37 mg/g, 80,97 mg/g; AC₁₃ için 133,76 mg/g, 175 mg/g, 208,28 mg/g ve 323,53 mg/g olarak bulunmuştur.

AC₁₀ ve AC₁₃ ile yapılan Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için hazırlanan Langmuir denge modeli grafikleri Şekil 8.6 ve Şekil 8.7’de verilmiştir.



Şekil 8.6. AC₁₀ kullanılarak Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon denge modeli izoterm grafiği



Şekil 8.7. AC₁₃ kullanılarak Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon denge modeli izoterm grafiği

R_L , denge parametresi veya ayırma faktörü olarak bilinen boyutsuz bir sabittir. Eşitlik 4.9.'a göre elde edilen R_L değerleri 0 ile 1 arasında değerler olarak bulunmuştur. Bulunan R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında çıkması adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu gösterir.

8.2.2. Freundlich izoterm modeli

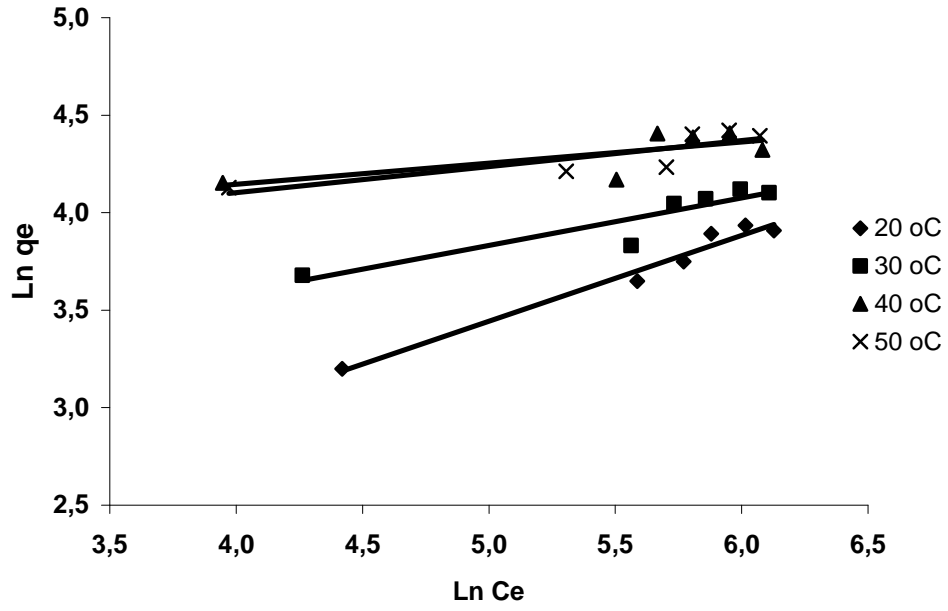
Adsorpsiyon işleminin Freundlich izoterm modeline uygunluğunun belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmalar pH 2'de, 100–500 mg/L başlangıç boyarmadde derişim aralığında ve 20mg/25 mL adsorbent derişiminde gerçekleştirilmiştir. AC₁₀ ve AC₁₃ karbonlarıyla Asit Turuncu 7 boyarmaddesinin, farklı sıcaklık koşulları altında elde edilen doğrusallaştırılmış Freundlich adsorpsiyon izotermi Şekil 8.8, Şekil 8.9'da ve bu modele ait adsorpsiyon sabitleri Çizelge 8.3 ve Çizelge 8.4'te verilmiştir.

Çizelge 8.3. AC₁₀ kodlu karbonla yapılan Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon modeline (Eşitlik 4.11) göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

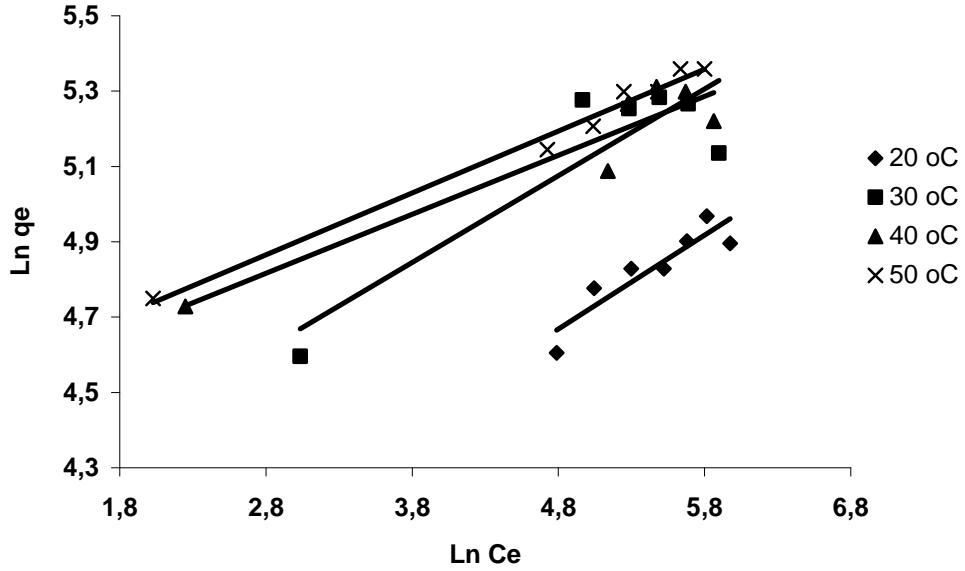
T (°C)	R ²	n	K _f
20 °C	0,9719	2,269	3,453
30 °C	0,8493	4,105	13,651
40 °C	0,5244	9,242	40,985
50 °C	0,7147	7,491	35,478

Çizelge 8.4. AC₁₃ kodlu karbonla yapılan Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon modeline (Eşitlik 4.11) göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

T (°C)	R ²	n	K _f
20 °C	0,8266	4,016	32,24
30 °C	0,7921	4,34	52,96
40 °C	0,8975	6,382	79,63
50 °C	0,9858	6,086	81,9



Şekil 8.8. AC₁₀ kodlu karbonla yapılan Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon denge modeli izoterm grafiği



Şekil 8.9. AC₁₃ kodlu karbonla yapılan Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon denge modeli izoterm grafiği

AC₁₀ ve AC₁₃ kodlu karbonlar kullanılarak pH 2’de ve farklı sıcaklık değerlerinde yapılan çalışmalardan elde edilen verilere göre iki karbon karşılaştırıldığında AC₁₀ için korelasyon katsayısı olan R² değerinin 0,5244 ile 0,9719 arasında değiştiği Çizelge 8.3’ten görülmektedir. Aynı şekilde AC₁₃ için R² değerleri 0,7921 ile 0,9858 arasında değiştiği Çizelge 8.4’te belirtilmiştir. AC₁₃ için hesaplanan adsorpsiyon sabiti olan K_f değerlerinin AC₁₀ için hesaplanan K_f değerlerinden büyük olmasından dolayı AC₁₃ kodlu karbonun AC₁₀’a göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğuna karar verilmiştir.

İzoterm modellerine uyumluluk karşılaştırıldığında elde edilen korelasyon katsayıları Langmuir modelinde daha yüksek olduğundan dolayı her iki karbonla da yapılan adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline daha iyi uyum gösterdiği görülmüştür.

8.2.3. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi

Yapılan kinetik çalışma deneylerinde AC₁₀ ve AC₁₃ kodlu karbonlar kullanılarak 250 mg/L derişimindeki Asit Turuncu 7 boyarmaddesinin farklı sıcaklık değerleri ve zaman aralıklarındaki adsorpsiyon sonuçları incelenmiştir.

20, 30, 40, 50 °C sıcaklıklar için 250 mg/L başlangıç boyarmadde derişimi ve 120 mg/150 mL çözelti kullanılması şartlarında yapılan deneysel çalışma sonuçlarında zamana bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi değişimi incelendiğinde, adsorpsiyon kapasitesinin her iki karbon içinde sıcaklığa bağlı olarak artış gösterdiği ve 1690 dakikalık karıştırma süresi sonunda dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 8.5. AC₁₀ kodlu karbonla yapılan Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda sözde ikinci mertbe kinetik modeline göre elde edilen hız sabitleri

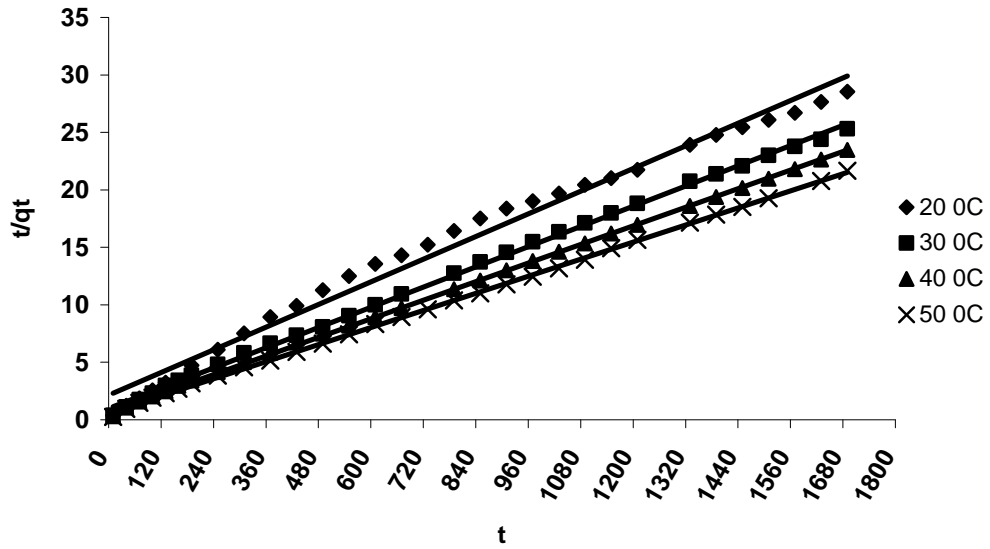
T (°C)	R ²	q _m	k ₂
20 °C	0,9855	60,97	0,000125
30 °C	0,9989	60,49	0,000213
40 °C	0,9987	74,07	0,000257
50 °C	0,9995	80,65	0,000261

Çizelge 8.6. AC₁₃ kodlu karbonla yapılan Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda sözde ikinci mertbe kinetik modeline göre elde edilen hız sabitleri

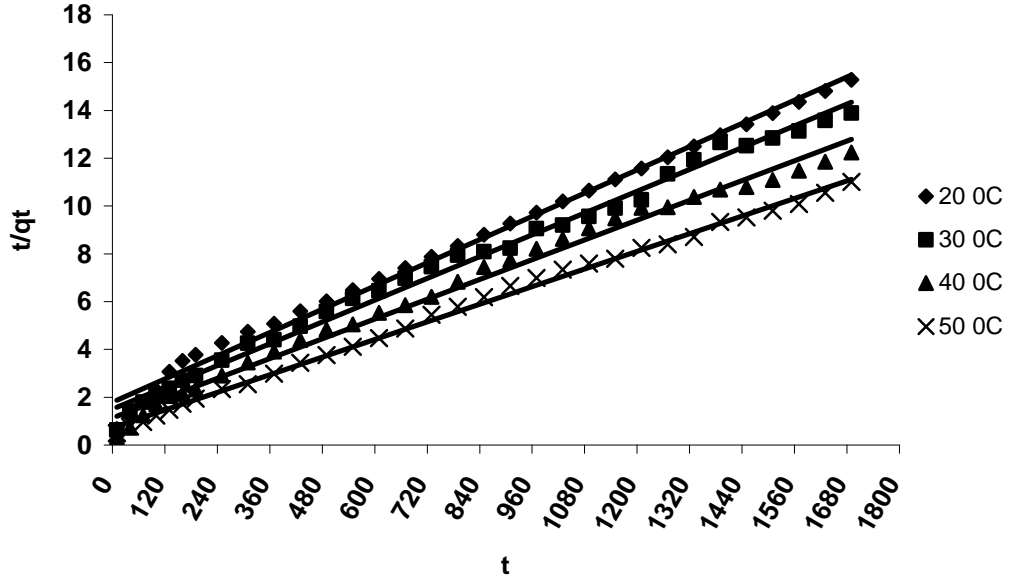
T (°C)	R ²	q _m	k ₂
20 °C	0,9929	123,45	3,64E-05
30 °C	0,9929	131,58	3,83E-05
40 °C	0,9904	144,93	4,19E-05
50 °C	0,9972	163,93	5,09E-05

Her iki karbon içinde elde edilen kinetik sabitler Çizelge 8.5 ve Çizelge 8.6'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre her iki karbon içinde korelasyon sabiti olan R² değeri bütün sıcaklıklarda 0,9855–0,9995 değerleri arasındadır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabit olan q_m değerleri karşılaştırıldığında, AC₁₃ karbonunun AC₁₀ karbonuna göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu açıkça görülebilmektedir. Ek olarak her iki karbonla yapılan adsorpsiyonun yalancı ikinci mertbe kinetik modeline uyum gösterdiği söylenebilir.

AC₁₀ ve AC₁₃ için farklı sıcaklıklarda hazırlanan yalancı ikinci mertbe kinetik model hız grafikleri Şekil 8.10 ve Şekil 8.11'de verilmiştir.



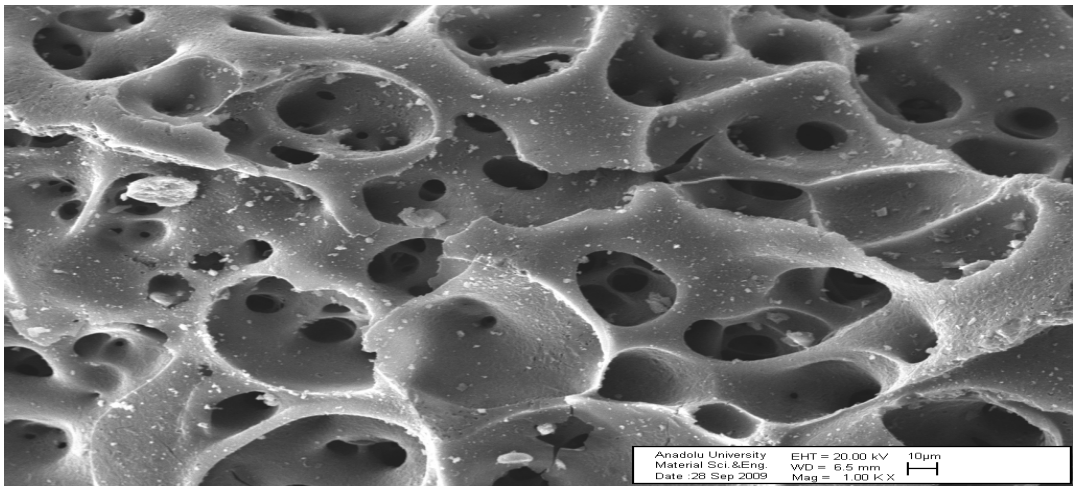
Şekil 8.10. AC₁₀ kodlu karbonla yapılan Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda yalancı ikinci mertbe kinetik modeline göre elde edilen hız grafiği



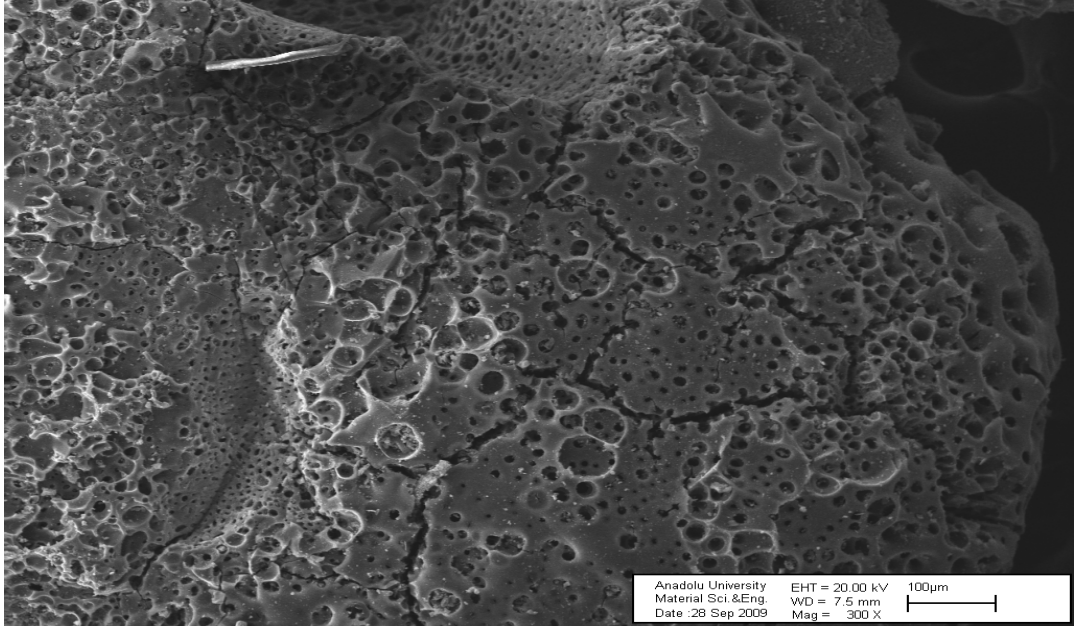
Şekil 8.11. AC₁₃ kodlu karbonla yapılan Asit Turuncu 7 adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda yalancı ikinci mertbe kinetik modeline göre elde edilen hız grafiği

8.3. SEM (Scanning Electron Microscope) Görüntüleri

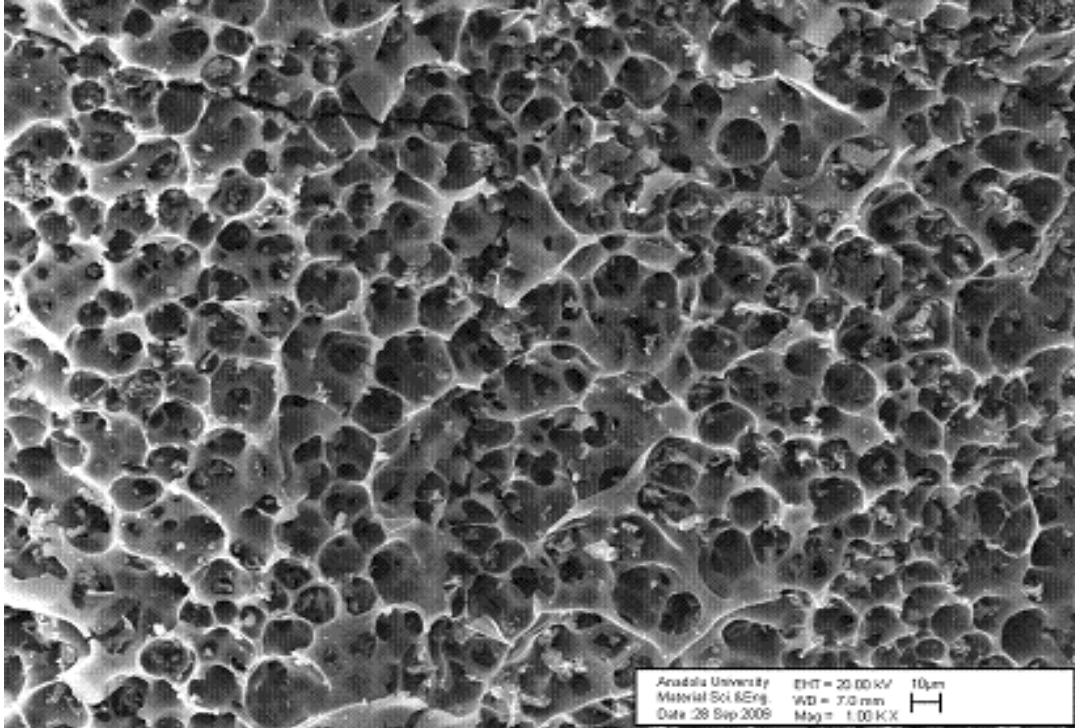
Ceviz kabuğu ve kiraz çekirdeği kabuğunun hammadde olarak kullanılarak kimyasal aktivasyonla elde edilen AC₁₀ ve AC₁₃ kodlu granüler aktif karbonların SEM görüntüleri Şekil 8.12, Şekil 8.13, Şekil 8.14 ve Şekil 8.15'te verilmiştir.



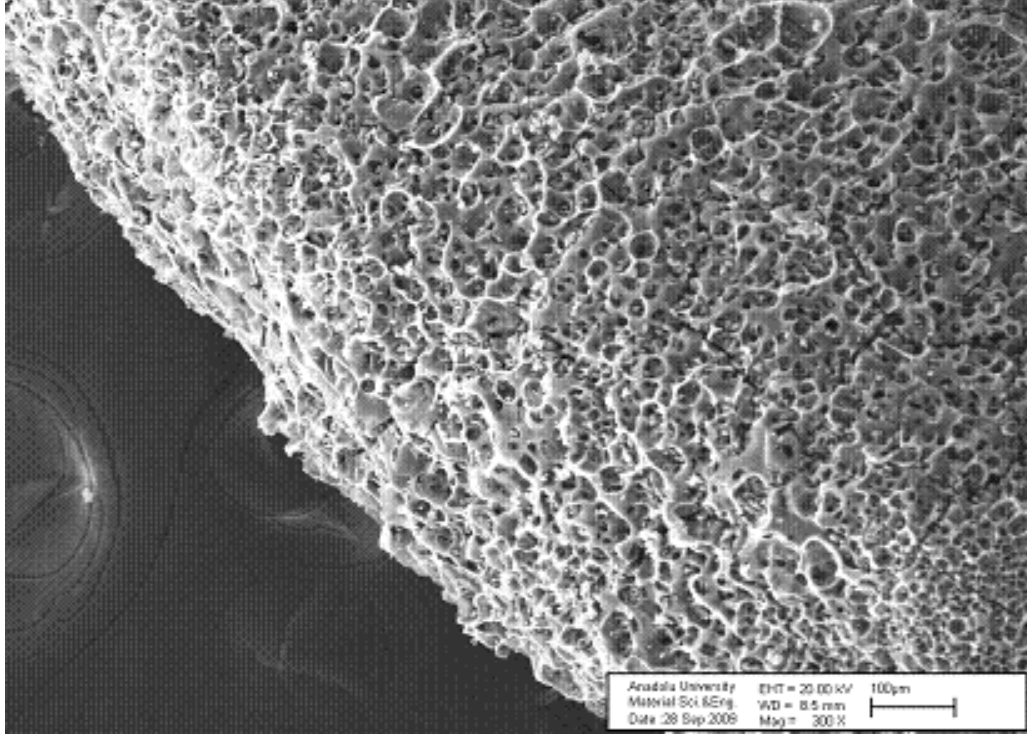
Şekil 8.12. AC₁₀ kodlu karbonun SEM görüntüsü



Şekil 8.13. AC₁₀ kodlu karbonun SEM görüntüsü



Şekil 8.14. AC₁₃ kodlu karbonun SEM görüntüsü



Şekil 8.15. AC₁₃ kodlu karbonun SEM görüntüsü

SEM görüntüleri incelendiğinde AC₁₀ kodlu karbonun farklı gözenek çaplarına, heterojen yapıda bir gözenek yapısına sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca gözeneklerin dairesel ve eliptik şekillerde olduğu gözlemlenmiştir. AC₁₃ kodlu karbon ise daha homojen ve sık bir gözenek yapısına sahip olduğu görülebilmektedir. Bu farklılığın karbonların elde edildiği hammaddelerin farklı yapısal özelliklere sahip olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

8.4. BET Analizleri

Ceviz ve kiraz çekirdeği kabuğundan K₂CO₃ aktivasyonu ile karbonizasyona tabi tutularak elde edilen AC₁₀ ve AC₁₃ karbonların spesifik yüzey alanları BET adsorpsiyon izotermi yardımıyla belirlenmiştir. Karbonların BET yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri ve ortalama gözenek çapları Çizelge 8.7’de verilmiştir. Ayrıca ortalama gözenek çaplarına bakıldığında mikro-mezo gözenekli bir yüzeye sahip oldukları söylenebilir. Ek olarak kesikli deneylerle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında AC₁₃ kodlu karbonun AC₁₀’a göre

daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması AC₁₃'ün daha yüksek yüzey alana sahip olmasını destekleyici yöndedir.

Çizelge. 8.7. Elde edilen karbonların gözeneklilik özellikleri

Numune	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Ortalama Gözenek Çapı (nm)
AC10	368,9	0,223	2,418
AC13	420,5	0,248	2,362

9. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada, tanecik boyutu $1,4 < D_p < 2$ mm olan ceviz kabuğu ve kiraz çekirdeği kabuğundan kütlece 1:1 K_2CO_3 ile 12 saat boyunca aktivasyona tabi tutulan hammaddelerin 850 °C sıcaklıkta karbonizasyonu ile elde edilen granül aktif karbonlar yardımıyla sulu çözeltilerden tekstil endüstrisinden yaygın olarak kullanılan Asit Turuncu 7 boyarmaddesinin giderimi çalışılmıştır.

pH'ın Asit Turuncu 7'nin AC_{10} ve AC_{13} karbonları üzerine adsorplanmasına etkisinin incelendiği çalışmalar 100 mg/L başlangıç boyarmadde ve 20 mg/25mL adsorbent derişimi, 25 °C sıcaklık koşulları altında pH 2–8 aralığında incelenmiştir. Çözeltinin pH değeri yükseldikçe birim adsorbent başına adsorplanan boyarmadde miktarının azaldığı görülmüştür. Çözelti pH'ı 2 olduğunda her iki karbon içinde en yüksek q değerleri elde edilmiştir. Sırasıyla bu değerler AC_{10} için $70,73$ mg/g, AC_{13} için $82,14$ mg/g olarak bulunmuştur.

Sıcaklığın, birim adsorbent miktarı başına adsorplanan Asit Turuncu 7'nin miktarına etkisinin incelendiği çalışmalar 20 – 50 °C sıcaklık aralığında, 250 mg/L başlangıç boyarmadde derişimi, pH 2 ve 120 mg/150 mL adsorbent madde derişimi koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre her iki karbon içinde birim adsorbent miktarı başına adsorplanan Asit Turuncu 7 miktarının sıcaklık artışıyla birlikte arttığı belirlenmiştir. Sırasıyla 20 , 30 , 40 , 50 °C sıcaklıklarda AC_{10} için elde edilen q değerleri $59,20$ mg/g, $66,80$ mg/g, 72 mg/g, 78 mg/g, AC_{13} için $110,62$ mg/g, $121,71$ mg/g, $138,11$ mg/g ve $153,50$ mg/g'dır. Burada q değerlerinden de görüleceği gibi aynı sıcaklık koşullarında AC_{13} kodlu karbon AC_{10} 'a kıyasla daha yüksek adsorplama kapasitesine sahiptir.

Zamanın birim adsorbent miktarı başına adsorplanan Asit Turuncu 7 miktarına etkisinin incelendiği çalışmalar, 250 mg/L başlangıç boyarmadde derişimi, 50 °C sıcaklık ve 120 mg/150 mL adsorbent derişimi koşullarında yapılmıştır. Her iki karbonun zamanla dengeye ulaşma grafikleri incelendiğinde (Şekil 8.3) AC_{10} karbonunda Asit Turuncu 7 tutunumunun büyük bölümünün 6 saat içinde gerçekleşirken AC_{13} karbonu için bu yaklaşık 10 saatte gerçekleşmiştir. AC_{13} karbonunda boyarmadde tutunması miktar olarak daha fazla ve dengeye ulaşma süresinde daha uzun olmaktadır.

Adsorpsiyon işleminin modellenmesi için yapılan deneyler 20–50 °C sıcaklık değerleri arasında, 100–500 mg/L başlangıç boyarmadde derişimi, pH 2 ve 20 mg/25 mL adsorbent derişimi koşullarında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminin Langmuir ve Freundlich denge modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Langmuir modeline uygunluğun araştırıldığı çalışmaların sonucunda elde edilen verilere göre q değerlerinin her iki karbon içinde sıcaklık artışıyla olumlu yönde artış gösterdiği belirlenmiştir. 20, 30, 40, 50 °C sıcaklık koşullarında ve 500 mg/L başlangıç boyarmadde derişiminde elde edilen q değerleri sırasıyla AC₁₀ için 49,82 mg/g, 60,46 mg/g, 75,37 mg/g, 80,97 mg/g, AC₁₃ için 133,76 mg/g, 175 mg/g, 208,28 mg/g ve 322,53 mg/g'dır. Eşitlik 4.6'ya göre hesaplanan ve korelasyon katsayısı olan R² değerleri karşılaştırıldığında (Çizelge 8.1 ve 8.2) AC₁₀ için bu değer 0,9508–0,9684 arasında, AC₁₃ için ise 0,9903–0,9985 arasında değiştiği görülmektedir. Denge parametresi olan R_L değerlerine bakıldığında her iki karbon içinde 0 ile 1 arasında olduğu görülmektedir. Bu değerlere göre her iki karbonla yapılan adsorpsiyon işleminin elverişli olduğu söylenebilir. Freundlich izoterm modeline uygunluğun araştırıldığı çalışmalar Langmuir modeline uygunluğun araştırıldığı koşullarla aynı koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen R² değerleri Çizelge 8.3 ve 8.4'te görüldüğü gibi sırasıyla AC₁₀ ve AC₁₃ için 0,5244 ile 0,9719 ve 0,7921 ile 0,9858 arasında değiştiği belirlenmiştir. İzoterm modellerine uyumluluk karşılaştırıldığında elde edilen korelasyon katsayılarına bakılarak adsorpsiyon prosesinin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyum sağladığı belirlenebilmektedir.

AC₁₀ ve AC₁₃ kdolu karbonlar kullanılarak yapılan kinetik çalışma deneyleri, 20–50 °C değerleri arasında değişen sıcaklık, pH, 250 mg/L başlangıç boyarmadde ve 120 mg/ 150 mL adsorbent derişimi koşullarında gerçekleştirilmiştir. Her iki karbonun adsorpsiyon kapasitesi sıcaklığa bağlı olarak artış gösterdiği ve 1690 dakika karıştırma süresinde dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen verilere göre (Çizelge 8.5 ve 8.6) her iki karbonunda yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyum sağladığı söylenebilmektedir.

Ceviz ve kiraz çekirdeği kabuğundan K₂CO₃ aktivasyonu ile karbonizasyona tabi tutularak elde edilen AC₁₀ ve AC₁₃ karbonların spesifik

yüzey alanları BET adsorpsiyon izotermi yardımıyla belirlenmiştir. Karbonların spesifik yüzey alanları AC₁₀ için 368.9 m² /g, AC₁₃ için 420,5 m²/g olarak bulunmuştur. Kesikli çalışmalarla yapılan adsorpsiyon çalışmalarında AC₁₃ kodlu karbonun AC₁₀'a göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması bunu destekleyici niteliktedir. SEM görüntülerine bakıldığında AC₁₀'nun farklı gözenek çaplarında heterojen bir gözenekliliğe sahipken AC₁₃'ün daha homojen bir gözenekliliğe sahip olduğu Şekil 8.12, 8.13, 8.14 ve 8.15'ten görülebilmektedir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlara bakıldığında, Asit Turunucu 7 boyarmaddesinin sulu çözeltilerden ceviz ve kiraz çekirdeği kabuğundan K₂CO₃ aktivasyonu yardımıyla karbonizasyona tabi tutularak yapılmış olan granül aktif karbonlarla giderilebileceği sonucuna varılmıştır. Bu tür çalışmalar farklı biyokütleler, aktifleyici kimyasallar ve değişik karbonizasyon sıcaklıkları denenerek geliştirilebilir. Alternatif arıtım tekniklerinin gelişmesi ve ülke teknolojisinin geliştirilmesi için bu tür çalışmalara daha çok önem verilmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] Uzun, I., *Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı, Eskişehir, 2008.
- [2] Köseoğlu, E., *Tarımsal yan ürünlerden kimyasal aktivasyon ile aktif karbon eldesi, karakterizasyonu ve sulu çözeltiden katyon adsorpsiyonunun incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Malatya, 2005.
- [3] Özcan, A.S., *Aktifleştirilmiş bentonit üzerine asit mavisi 294'ün adsorpsiyonu*, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi:6, 157-167, 2003.
- [4] Erkut, E., *Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 2008.
- [5] Ölmez, T., Kabdaşlı, I., Tünay, O., *Reaktif boya banyolarında kullanılan iyon tutucuların yüksek pH'da ozon oksidasyonu ile renk giderimi üzerine etkisi*, İstanbul Teknik Üniversitesi İTÜ Dergisi:1-3, 67-75, 2006.
- [6] Erdem, B., *Na-bentonit ve Organo-bentonit üzerine boya adsorpsiyonunun incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir, 2004.
- [7] Kestioğlu, K., Yalılı, M., Naharcı, B., *Yüksek KOİ içeren tekstil atıksularının fizikokimyasal, ozon/UV ve adsorpsiyon yöntemleriyle arıtılabilirliğinin araştırılması*, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi:1, 2005.
- [8] Attia, A. A., Girgis, B. S., Fathy, N. A., *Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies*, Dyes and Pigments, 282-289, 2008.
- [9] Şayan, E., *Ultras ses kullanarak reaktif tekstil boyarmaddesinin renk ve KOİ gideriminin modellenmesi ve optimizasyonu*, II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, İstanbul, Kasım 2005.

- [10] Başer, İ., İnanıcı, Y., *Boyarmadde kimyası*, Marmara Üniversitesi Yayınları, Yayın No: 482, İstanbul, 1990.
- [11] Kayıkçı, N., *Eskişehir yöresi bentonitlerinin yağ ağırtma kapasitelerinin belirlenmesi ve boyarmadde adsorpsiyonlarının incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı, Eskişehir, 1989.
- [12] Yavuz, Y., *Tekstil atıksularından boyarmaddelerin elektroadsorpsiyonla giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1998.
- [13] Kocaer, F.O., Alkan, U., *Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri*, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi:7, 47-55, 2002.
- [14] Eren, H.A., Anış, P., *Tekstil boyama atıksularının ozonlama ile renk giderimi*, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi:1, 2006.
- [15] Vlyssides, A.G. Papaioannou, D. Loizidou, M. Karlis, P.K., Zorpas, A.A., “Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater”, *Waste Management*, **20**, 569-574, 2000.
- [16] Pelegrini, R., Zamora, P.P., Andrade, A.R., Reyes, J., Duran, N., “Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **22**, 83-90, 1999.
- [17] Naumczyk, J. Szyprkiewicz, L. and Zilio-Grandi, F., “Electrochemical treatment of textile wastewaters”, *Water Science and Technology*, **34**(11), 17-24, 1996.
- [18] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., “Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative”, *Bioresource Technology*, **77**, 247-255, 2001.
- [19] Karcher, S., Kornmüller, A., Jekel, M., “Removal of reactive dyes by sorption/complexation with cucurbituril”, *Water Science and Technology*, **40**(4-5), 425-433, 1999.

- [20] Koyuncu, İ., Topacık, D., “Zeytinyağı endüstrisi atıksularının arıtılmasında membran teknolojisi uygulamalarının değerlendirilmesi”, *1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı Bildiriler Kitabı*, 179-181, Balıkesir, 2002.
- [21] Güzel, B., *Bazı yöresel killerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir, 2005.
- [22] Gündüzoğlu, G., *Şeker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı, Eskişehir, 2008.
- [23] Güven, M., *Sivrihisar yöresi sepiyoliti'nin su adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir, 2008.
- [24] Tantekin, T., *Malatya tekstil fabrikalarından kullanılan çeşitli boyaların atık kayısından elde edilen aktif karbon ile adsorpsiyonunun incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Malatya, 2006.
- [25] Doğan, A., *Bir pamuklu tekstil fabrikası atıksuyunun adsorpsiyon yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1989.
- [26] Öncü, E.M., *Killer üzerine çok halkalı organik bileşiklerin adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006.
- [27] Yıldırım, E., *Tekstil atıksularından adsorpsiyon yöntemiyle boyarmadde giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2003.
- [28] Kayacan, S., *Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyarmadde uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 2007.
- [29] Walter, J., “Adsorption theory: concepts and models”, *Adsorption Technology* (Ed:Slejko, T.), NewYork, 1985.

- [30] Sawyer, C. N., McCarty, P. L., Parkin, G. F., *Chemistry for environmental engineering*, 5th ed., McGraw Hill, 2003.
- [31] Türk, H. ve Tay, T., *Tetrafenilporfininligantlar İçeren Polimerik Adsorbanların Hazırlanması ve Protein Ayrımında Kullanılmalarının Araştırılması*, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: 021020, Eskişehir, Türkiye, 2005.
- [32] Seader, J.D. ve Henley, E.J., *Seperation process principles*, John Willey and Sons, Inc., NewYork, USA, 1998.
- [33] Alyüz, B., Veli, S., “Ağır metal içeren atıksuların arıtımında kullanılan düşük maliyetli adsorbentler”, *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, **3**, 94-101, 2005.
- [34] Tekeci, M., *ZSM-5 zeolitinde helyum ve argonun adsorpsiyonunun GCMC simülasyonu ile incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir, 2005.
- [35] Erdoğan, B., *Doğal ve modifiye doğal zeolitlerde etilen adsorpsiyonu ve bazı uygulamalar*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir, 2005.
- [36] Ayan, S., *Turba karakteristikleri ve ıslah çalışmaları*, Doğu Karadeniz Ormancılık Araştırma Müdürlüğü, Trabzon, 2000.
- [37] Srivastava S.K., Tyagi R., N Pant., “Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilzer plants”, *Water Res.*, **23**, 1161-1165, 1989.
- [38] Genç, N., Tarımsal yan ürünlerin atıksu arıtımında adsorbent olarak kullanımı, *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, **2**, 106-108, 2005.
- [39] Robinson T., Chandran B., Nigam P., “Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk” *Environment International*, **28**, 29-33, 2002.
- [40] Bansal, R.C., Goyal, M., *Activated carbon adsorption*, CRC Press Taylor & Francis Group, USA, 2005.

- [41] Bulut, Y., *Çeşitli bitkisel atıklar üzerinde ağır adsorpsiyon kinetiğinin ve dengesinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Diyarbakır, 2003.
- [42] Akyıldız, H., *H₃PO₄ aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2007.
- [43] Şeker, A.F., *Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyarmaddelerin aktif karbon ile gideriminin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze, 2007.
- [44] Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F., *Activated Carbon*, Elsevier Science & Technology Books, 2006.
- [45] Küçükgül, E.Y., *Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi*, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 2004.
- [46] Anonim, [http:// www.turkchemonline.com/index.php / nihai-urun/164-aktif-karbon](http://www.turkchemonline.com/index.php/nihai-urun/164-aktif-karbon), 2009.
- [47] Yang, T.Y., *Adsorbent: Fundamentals and Applications*, A. Jhon Wilwy&Sons Inc Publications, New Jersey, 2003.
- [48] Özçimen, D., *Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2007.
- [49] Varol, Apaydın, E., *Farklı biyokütlelere değişik ısı işlemler uygulanması ve elde edilen ürünün özelliklerinin belirlenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 2007.
- [50] Akikol, İ., *Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile sudan ağır metal giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2005.
- [51] Juan, Y., Ke-Qiang, Q., “Preparation of activated carbon by chemical activation under vacuum”, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 3385–3390, 2009.

- [52] Preethi, S., Sivasamy, A., Sivanesan, S., Ramamurthi, V., ve Swaminathan, G., “Removal of safranin basic dye from aqueous solution by adsorption onto corncob activated carbon”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 7627-7632, 2006.
- [53] Ahmedna, M., Marshall, W.E., Rao, R.M., “Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties”, *Bioresource Technology*, **71**, 113-123, 2000.
- [54] Azizian, S., Haerifar, M., Bashiri, H., “Adsorption of methyl violet onto granular activated carbon: equilibrium, kinetics and modeling”, *Chemical Engineering Journal*, **146**, 36–41, 2009.
- [55] Demirbaş, E., Kobya, M., ve Sulak, M.T., “Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon”, *Bioresource Technology*, **99**, 5368–5373, 2008.
- [56] Schröder, E., Thomauske, K., Weber, C., Hornung, A., ve Tumiatti, V., “Experiments on the generation of activated carbon from biomass”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **79**, 106–111, 2006.
- [57] Olivares-Marin, M., Fernandez-Gonzalez, C., Macias-Garcia, A., ve Gomez-Serrano, V., “Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide”, *Applied Surface Science*, **252**, 5980–5983, 2006.
- [58] Martinez, M.L., Torres, M.M., Guzman, C.A., Maestri, D.M., “Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells”, *Industrial Crops and Products*, **23**, 23–28, 2006.
- [59] Güzel, F., Uzun, İ., “Determination of the micropore structures of activated carbons by adsorption of various dyestuffs from aqueous solution”, *Turk J. Chem.*, **26**, 369-377, 2002.
- [60] Soleimani, M., Kaghazchi, T., “Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones – an agricultural waste”, *Bioresource Technology*, **99**, 5374–5383, 2008.

- [61] Gerçel, Ö., Gerçel, H.F., Koparal A.Ş., ve Ögütveren Ü.B., “Removal of disperse dye from aqueous solution by novel adsorbent prepared from biomass plant material”, *Journal of Hazardous Materials*, **160**, 668–674, 2008.
- [62] Demirbaş, E., Dizge, N., Sulak, M.T., Kobya, M., “Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon”, *Chemical Engineering Journal*, **148**, 480–487, 2009.
- [63] Gad, H.M.H., El-Sayed, A.A., “Activated carbon from agricultural by-products for the removal of rhodamine-B from aqueous solution”, *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 1070–1081, 2009.
- [64] Karagöz, S., Tay, T., Uçar, S., Erdem, M., “Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption”, *Bioresource Technology*, **99**, 6214–6222, 2008.
- [65] Arslanoğlu, F.N., Kar, F., Arslan, N., “Adsorption of dark coloured compounds from peach pulp by using powdered-activated carbon”, *Journal of Food Engineering*, **71**, 156–163, 2005.
- [66] Galiatsatou, P., Metaxas, M., Rigopoulou, V.K., “Adsorption of zinc by activated carbons prepared from solvent extracted olive pulp”, *Journal of Hazardous Materials*, **B91**, 187–203, 2002.
- [67] Yalçın, M., Arol, A.I., “Gold cyanide adsorption characteristics of activated carbon of non-coconut shell origin”, *Hydrometallurgy*, **63**, 201–206, 2006.
- [68] Martins, A.F., Cardoso, A.L., Stahl, J.A., Diniz, J., “Low temperature conversion of rice husks, eucalyptus sawdust and peach stones for the production of carbon-like adsorbent”, *Bioresource Technology*, **98**, 1095–1100, 2007.
- [69] Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., “Role of chemical activation in the development of carbon porosity”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **241**, 15–25, 2004.
- [70] Carabasa, M., Ibarz, A., Garza, S., Barbosa-Canovas, G.V., “Removal of dark compounds from clarified fruit juices by adsorption processes”, *Journal of Food Engineering*, **37**, 25–41, 1998.

[71] Daifullah, A.A.M., Girbis, B.S., “Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **214**, 181–193, 2003.