

**T. C.
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FENOLÜN AKTİF KARBONA ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Kübra VENEDİK
(201592121147)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Uğur SALGIN

**SİVAS
OCAK 2017**

KÜBRA VENEDİK'in hazırladığı ve “Fenolün Aktif Karbona Adsorpsiyonu” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Uğur SALGIN**
 Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL**
 Hacettepe Üniversitesi

Doç. Dr. Ünsal AÇIKEL
Cumhuriyet Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İdris ZORLUTUNA
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından M-635 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.



Bütün hakları saklıdır.
Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Kübra VENEDİK, 2017

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

11.01.2017

Kübra VENEDİK

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Bilgi ve deneyimlerinden sürekli yararlandığım, tezin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Uğur SALGIN'a çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması süresince bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Prof. Dr. Sema SALGIN, Araş. Gör. Derya DİNÇYÜREK'e;

Bu tezin çalışmalarıyla ilgili her türlü desteği sağlayan İstanbul Büyükşehir Belediyesi, Su ve Kanalizasyon İşleri Başkanı (İSKİ) Fatih TURAN ve ilgili tüm personeline, sağladıkları burs için Türkiye Çevre Koruma Vakfı (TÜÇEV) Başkanı Prof. Dr. Mustafa ÖZTÜRK'e;

Tez çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen babam Bülent VENEDİK, annem Fatma VENEDİK, kardeşim Rabia VENEDİK ve arkadaşlarım Erhan TARHAN, Sevcan BABATUMAZ'a çok teşekkür ederim.

"Fenolün Aktif Karbon Adsorpsiyonu" konulu yüksek lisans tez projeme M-635 nolu proje kapsamında ekonomik açıdan destek sağlayan Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Birimine de çok teşekkür ederim.

ÖZET

FENOLÜN AKTİF KARBONA ADSORPSİYONU

Kübra VENEDİK

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Uğur SALGIN

2017, 97+xvi sayfa

Bu çalışmada, sudaki fenolik kirleticilerin ticari aktif karbona adsorpsiyonu ve doymuş aktif karbonların son yıllarda yaygın kullanım alanına sahip olan süperkritik CO₂ teknolojisi ile rejenerasyonu gerçekleştirilmesidir. Sulu çözeltisinden fenolün aktif karbona adsorpsiyon sürecinde; başlangıç fenol derişimi, aktif karbon derişimi, karıştırma hızı, ortam pH'ı ve sıcaklığı gibi işletme parametrelerinin adsorpsiyonu hızına ve verimliliğine etkileri araştırılmıştır. Deneysel bulgulardan yararlanarak adsorpsiyon kinetik modelinin kaydırılmış birinci mertebe ya da kaydırılmış ikinci mertebe kinetiğine uyumu incelenmiş ve kinetik sabitler belirlenmiştir. Bunun yanı sıra adsorpsiyon dengesinin Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermlerine uyumları da araştırılmış ve izoterm sabitleri belirlenmiştir. Aktif karbonların adsorpsiyon-rejenerasyon döngüsü gerçekleştirilmiş ve aktif karbonların ayırma prosesinde yeniden kullanılabilir potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Aktif karbon, Adsorpsiyon, Fenol, Süperkritik CO₂ Rejenerasyonu.

ABSTRACT

ADSORPTION OF PHENOL ON ACTIVATED CARBON

Kübra VENEDİK

Master of Science Thesis, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Uğur SALGIN

2017,97 pages

In this study, it was carried that adsorption of phenolic pollutant in water on commercial activated carbon and regeneration of saturated activated carbons with supercritical CO₂ technology which has widespread use in recent years. In the adsorption process of phenol from its aqueous solutions on to activated carbon, the effects of some operating parameters such as initial phenol concentration, activated carbon concentration agitation rate, ambient pH and temperature on the adsorption rate and the adsorption yield were investigated. Utilizing experimental findings, the compatibility some adsorption kinetic models with the pseudo-first order or pseudo-second order adsorption kinetics was examined and also the kinetic constants were determined. In addition, Freundlich and Langmuir adsorption isotherms to define of the adsorption equilibrium relationship were investigated and the isotherm constants were also determined. The adsorption-regeneration cycle of activated carbons was carried out and it has been determined that activated carbons have reusable potential in the separation process.

Key Words: Activated carbon, Adsorption, Phenol, Supercritical CO₂ regeneration.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER DİZİNİ	xv
KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1 Ekosisteme Fenol ve Türevlerinin Etkisi.....	2
1.2 Atık Suların Arıtılmasında Kullanılan Yöntemler.....	4
1.2.1 Kimyasal yöntemler.....	4
1.2.2 Fiziksel yöntemler.....	7
1.3 Atık ve İçme Sularındaki Fenolün Uzaklaştırılması.....	8
1.4 Adsorbentler.....	9
1.4.1 Doğal adsorbentler.....	10
1.4.2 Sentetik adsorbent türleri.....	10
1.4.3 Aktif karbon.....	11
1.4.3.1 Aktif karbonun karakterizasyonu.....	12
1.4.3.2 Aktif karbonun sınıflandırılması.....	14
1.5. Adsorpsiyon.....	16
1.5.1 Adsorpsiyon basamakları.....	16
1.5.2 Adsorpsiyon türleri.....	17
1.5.3 Adsorpsiyona etki eden faktörler.....	17
1.5.4 Adsorpsiyon izotermi.....	19
1.5.5 Adsorpsiyon kinetik modelleri.....	24
1.5.5.1 Kaydırılmış birinci mertebeli kinetik model.....	25
1.5.5.2 Kaydırılmış ikinci mertebeli kinetik model.....	25
1.6 Adsorbentlerin Rejenerasyonu.....	26
1.6.1 Aktif karbonun rejenerasyon yöntemleri.....	26
1.7 Süperkritik CO ₂ Teknolojisi ile Adsorbentlerin Rejenerasyonu.....	28
1.8 Konuya Yönelik Yapılan Çalışmalar.....	30
2. MATERYAL VE METOD	35
2.1 Materyal.....	35
2.2 Fenol için Kalibrasyon Doğrusunun Hazırlanması.....	35
2.3 Partikül Boyut Dağılımı Analizleri.....	36
2.4 Fenolün Aktif Karbona Adsorpsiyonu.....	37
2.5 Aktif Karbonun Toplam Yüzey Alanı, Gözenek Hacmi ve Ortalama Gözenek Yarıçapının Belirlenmesi.....	39
2.6 Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi.....	39
2.7 Şişme Deneyleri.....	40

2.8 Termal Gravimetrik Analiz	41
2.9 Süperkritik CO ₂ ile Aktif Karbonun Rejenerasyonu ve Yeniden Kullanılabilirliği	41
3. DENEYSEL BULGULAR	43
3.1 Aktif Karbonun Karakterizasyonu	43
3.1.1 Şişme deneyleri	43
3.1.2 Gözenek dağılımı analizi.....	44
3.1.3 Termal gravimetrik analizler	45
3.2 Aktif Karbona Fenolün Adsorpsiyonu	45
3.2.1 Başlangıç fenol derişiminin etkisi	45
3.2.1.1 Adsorpsiyon verimine başlangıç fenol derişimini etkisi.....	48
3.2.1.2 Adsorpsiyon kinetik modellerine başlangıç fenol derişiminin etkisi	50
3.2.2 Karıştırma hızının etkisi	53
3.2.2.1 Adsorpsiyon verimine karıştırma hızının etkisi	54
3.2.2.2 Adsorpsiyon kinetik modellerine karıştırma hızı etkisi	55
3.2.3 Sıcaklık etkisi	57
3.2.3.1 Adsorpsiyon verimine sıcaklığın etkisi.....	59
3.2.3.2 Adsorpsiyon kinetik modellerine sıcaklığın etkisi.....	60
3.2.4 Partikül boyutu etkisi	61
3.2.4.1 Adsorpsiyon verimine parçacık boyutunun etkisi.....	66
3.2.4.2 Adsorpsiyon kinetik modellerine parçacık boyutunun etkisi.....	69
3.2.5 pH etkisi	74
3.2.5.1 Adsorpsiyon verimine pH'ın etkisi	77
3.2.5.2 Adsorpsiyon kinetik modellerine pH'ın etkisi	78
3.3 Deneysel Verilerin Adsorpsiyon İzoterm Modellerine Uygulanması.....	80
3.4 Süperkritik CO ₂ ile Rejenere Edilen Aktif Karbonun Yeniden Kullanılabilirliği	83
4. SONUÇLAR	86
KAYNAKLAR	93

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 Fenolün molekül yapısı.	2
Şekil 1.2 Aktif karbon gözeneklilik yapısı (EPA, 2013).	11
Şekil 1.3 2011 yılı ürün bazında küresel aktif karbon üretiminin dağılımı (Öztaş, 2015).	14
Şekil 1.4 2012 Yılı kullanılan sektör bazında küresel aktif karbon pazarının dağılımı (Öztaş, 2015).....	15
Şekil 1.5 Adsorpsiyon basamakları ve adsorbanın tutunma mekanizması (EPA, 2013; Perry, 2008).	17
Şekil 1.6 Gözenekli katılarda gözlenen adsorpsiyon izoterm tipleri.	24
Şekil 1.7 Saf bir maddenin faz diyagramı (Dinçer ve ark., 2007).	28
Şekil 2.1 Fenol çözeltisi için kalibrasyon doğrusu ($\lambda=270$ nm).	36
Şekil 2.2 Aktif karbonun partikül boyutlarına göre fraksiyonlama işlemi.	36
Şekil 2.3 Adsorbanın ön işlem süreci.	38
Şekil 2.4 Fenolün aktif karbona adsorpsiyon süreci.	38
Şekil 2.5 Yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı cihazı.....	39
Şekil 2.6 Taramalı elektron mikroskobu.....	40
Şekil 2.7 Mastersizer 3000 cihazı.	40
Şekil 2.8 Süperkritik akışkan ekstraksiyon cihazı.	41
Şekil 3.1 Granül formdaki aktif karbonun boyut analizi.	43
Şekil 3.2 Granül formdaki aktif karbonun şişme analiz sonuçları.....	44
Şekil 3.3 Aktif karbonun 20–800 °C arasında incelenen TGA termogram sonucu.	45
Şekil 3.4 Başlangıç fenol derişimi etkisi ($T=25$ °C, $N=150$ rpm, $m_{AC}=0.25$ g).	46
Şekil 3.5 Başlangıç fenol derişimi etkisi ($T=25$ °C, $N=150$ rpm, $m_{AC}=0.5$ g).....	47
Şekil 3.6 Başlangıç fenol derişimi etkisi ($T=25$ °C, $N=150$ rpm, $m_{AC}=1$ g).	47
Şekil 3.7 Başlangıç fenol derişiminin adsorpsiyon verimine etkisi ($T=25$ °C, $N=150$ rpm, $m_{AC}=0.25$ g).	49
Şekil 3.8 Başlangıç fenol derişiminin adsorpsiyon verimine etkisi ($T=25$ °C, $N=150$ rpm, $m_{AC}=0.5$ g).	49
Şekil 3.9 Başlangıç fenol derişiminin adsorpsiyon verimine etkisi ($T=25$ °C, $N=150$ rpm, $m_{AC}=1$ g).	50
Şekil 3.10 Farklı fenol derişimlerinde 1. mertebe kinetik modeli için $t - \log [q_e - q(t)]$ değişimleri ($m_{AC}=0.25$ g).....	51
Şekil 3.11 Farklı fenol derişimlerinde 1. mertebe kinetik modeli için $t - \log [q_e - q(t)]$ değişimleri ($m_{AC}=0.5$ g).....	51
Şekil 3.12 Farklı fenol derişimlerinde 1. mertebe kinetik modeli için $t - \log [q_e - q(t)]$ değişimleri ($m_{AC}=1$ g).	51
Şekil 3.13 Başlangıç fenol derişimi etkisi ($T=25$ °C, $N=250$ rpm, $m_{AC}=0.5$ g).	54
Şekil 3.14 Başlangıç fenol derişiminin adsorpsiyon verimine etkisi ($T=25$ °C, $N=250$ rpm, $m_{AC}=0.5$ g).	55
Şekil 3.15 Farklı karıştırma hızlarında 1. mertebe kinetik modeli için $t - \log [q_e - q(t)]$ değişimleri ($m_{AC}=0.5$ g) a) $N=150$ rpm b) $N=250$ rpm.	56
Şekil 3.16 Düşük karıştırma hızında sıcaklık etkisi	

	($C_o=200$ ppm, $N=150$ rpm, $m_{AC}=0.5$ g).....	58
Şekil 3.17	Düşük karıştırma hızında sıcaklık etkisi ($C_o=200$ ppm, $N=250$ rpm, $m_{AC}=0.5$ g).....	59
Şekil 3.18	Karıştırma hızı ve sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisi ($C_o=200$ ppm, $m_{AC}=0.5$ g).	60
Şekil 3.19	Farklı sıcaklıklar ve karıştırma hızlarında 1. mertebe kinetik modeli için $t - \log [q_e - q(t)]$ değişimleri ($m_{AC}=0.5$ g).....	61
Şekil 3.20	Farklı tanecik büyüklükleri için başlangıç fenol derişimi etkisi ($T=25$ °C, $N=150$ rpm, $m_{AC}=0.25$ g) a) $212 < D_p < 600$ µm, b) $600 < D_p < 1000$ µm, c) $D_p > 1000$ µm.....	63
Şekil 3.21	Farklı tanecik büyüklükleri için başlangıç fenol derişimi etkisi ($T=25$ °C, $N=150$ rpm, $m_{AC}=0.5$ g) a) $212 < D_p < 600$ µm, b) $600 < D_p < 1000$ µm, c) $D_p > 1000$ µm.....	64
Şekil 3.22	Farklı tanecik büyüklükleri için başlangıç fenol derişimi etkisi ($T=25$ °C, $N=150$ rpm, $m_{AC}=1$ g) a) $212 < D_p < 600$ µm, b) $600 < D_p < 1000$ µm, c) $D_p > 1000$ µm.....	65
Şekil 3.23	Farklı tanecik büyüklükleri için başlangıç fenol derişiminin adsorpsiyon verimine etkisi ($T=25$ °C, $N=150$ rpm, $m_{AC}=0.25$ g).....	66
Şekil 3.24	Farklı tanecik büyüklükleri için başlangıç fenol derişiminin adsorpsiyon verimine etkisi ($T=25$ °C, $N=150$ rpm, $m_{AC}=0.5$ g).	67
Şekil 3.25	Farklı tanecik büyüklükleri için başlangıç fenol derişiminin adsorpsiyon verimine etkisi ($T=25$ °C, $N=150$ rpm, $m_{AC}=1$ g).	68
Şekil 3.26	Farklı parçacık boyutlarında AC için 1. mertebe kinetik modeli $t - \log [q_e - q(t)]$ değişimleri ($m_{AC}=0.25$ g) a) $212 < D_p < 600$ µm, b) $600 < D_p < 1000$ µm, c) $D_p > 1000$ µm.....	70
Şekil 3.27	Farklı parçacık boyutlarında AC için 1. mertebe kinetik modeli $t - \log [q_e - q(t)]$ değişimleri ($m_{AC}=0.5$ g) a) $212 < D_p < 600$ µm, b) $600 < D_p < 1000$ µm, c) $D_p > 1000$ µm.....	71
Şekil 3.28	Farklı parçacık boyutlarında AC için 1. mertebe kinetik modeli $t - \log [q_e - q(t)]$ değişimleri ($m_{AC}=1$ g) a) $212 < D_p < 600$ µm, b) $600 < D_p < 1000$ µm, c) $D_p > 1000$ µm.....	72
Şekil 3.29	Farklı pH değerleri için başlangıç fenol derişimi etkisi ($T=25$ °C, $N=150$ rpm, $m_{AC}=0.5$ g).	75
Şekil 3.30	Farklı pH değerleri için başlangıç fenol derişimi etkisi ($T=25$ °C, $N=250$ rpm, $m_{AC}=0.5$ g).	76
Şekil 3.31	Adsorpsiyon verimine pH etkisi ($T=25$ °C, $N=150$ rpm, $m_{AC}=0.5$ g).	77
Şekil 3.32	Adsorpsiyon verimine pH etkisi ($T=25$ °C, $N=250$ rpm, $m_{AC}=0.5$ g).	78
Şekil 3.33	Farklı pH değerlerinde AC için 1. mertebe kinetik modeli $t - \log [q_e - q(t)]$ değişimleri ($m_{AC}=0.5$ g) a) $N=150$ rpm b) $N=250$ rpm.	79
Şekil 3.34	Deneysel bulguların adsorpsiyon izoterm modellerine m_{AC} 'nin etkisi a) Langmuir izotermi, b) Freundlich izotermi.	81
Şekil 3.35	Deneysel bulguların adsorpsiyon izoterm modellerine karıştırma hızı etkisi a) Langmuir izotermi, b) Freundlich izotermi.	82
Şekil 3.36	Süperkritik CO ₂ ile farklı koşullarda rejenerasyonu gerçekleştirilen aktif karbonların adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi.	88
Şekil 3.37	Aktif karbonun SEM görüntüsü.	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 Fenolün fiziksel ve kimyasal özellikleri (Lide,1999).....	3
Çizelge 1.2 Gözeneklerin genişliklerine göre sınıflandırılması.....	9
Çizelge 1.3 Aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili değerler	12
Çizelge 1.4 Granül ve toz aktif karbonların genel özellikleri.....	13
Çizelge 1.5 Ekstraksiyon uygulamalarında kullanılan bazı akışkanların kritik sıcaklık ve basınç değerleri.....	29
Çizelge 3.1 Farklı aktif karbon ve fenol başlangıç derişimleri için kaydırılmış 1. mertebe kinetik model sabitleri.....	52
Çizelge 3.2 Farklı karıştırma hızları için kaydırılmış 1. mertebe kinetik model sabitleri.....	57
Çizelge 3.3 Farklı sıcaklıklar ve karıştırma hızları için 1. mertebe kinetik sabitleri ...	61
Çizelge 3.4 Farklı parçacık boyutundaki aktif karbonlar için 1. mertebe kinetik sabitleri.....	73
Çizelge 3.5 Farklı pH değerlerindeki aktif karbonlar için 1. mertebe kinetik sabitleri.....	80
Çizelge 3.6 Fenol adsorpsiyon m_{AC} etkisinin Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	81
Çizelge 3.7 Fenol adsorpsiyon karıştırma hızı etkisinin Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri	82

SİMGELER DİZİNİ

b	Langmuir izoterm adsorpsiyon sabiti, (m^3/kg)
B	Temkin izoterm sabiti
B_D	Dubinin–Radushkevich izoterm modeli için adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit, (mol^2/kJ^2)
C_e	Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan fenol derişimi, (kg/m^3)
C_t	Herhangi bir t zamanında adsorplanan fenol derişimi, (kg/m^3)
E	Birim mol adsorban başına harcanan adsorpsiyon enerjisi, ($J/kmol$)
k₁	Kaydırılmış birinci merteye modelin tepkime hız sabiti, ($1/s$)
k₂	Kaydırılmış ikinci merteye kinetik modelin hız sabiti, ($1/kmol s$)
K_F	Freundlich izoterm adsorpsiyon sabiti
K_T	Temkin izoterm sabiti
n	Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi
P	Basınç, (Pa)
P_c	Kritik basınç değeri, (Pa)
q_e	Birim adsorban başına adsorbana toplanan madde miktarı, (kg/kg)
q_{max}	Adsorbenin maksimum adsorpsiyon kapasitesidir, (kg/kg)
q_t	Herhangi bir t zamanında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarını, (kg/kg)
R_L	Langmuir izoterm modeli için boyutsuz bir denge parametresi
t	Zaman, (s)
T_c	Kritik sıcaklık değeri, (K)
V	Hacim, (m^3)
V_c	Kritik molar hacim değeri, (m^3)
ε	Polanyi sabiti, ($J/kmol$)

KISALTMALAR DİZİNİ

AC	: Aktif Karbon
BET	: Yüzey Alanı
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
GAK	: Granül Aktif Karbon
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
NBC	: Nükleer Biyolojik Kimyasal
NLDFİ	: Gözenek Boyut Dağılımı
scCO₂	: Süperkritik Karbondioksit
SCF	: Süperkritik Akışkan
TAK	: Toz Aktif Karbon
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Endüstriyel alanlardaki faaliyetlerin kontrolsüz biçimde gelişmesi, yoğun nüfus artışı ve aşırı tüketim gibi faktörler insanların hayatını olumsuz yönde etkileyen değişik çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Su kirliliği günümüzde karşılaşılan çevresel sorunların en önemlileri arasındadır. Su kirliliği insanların yaşam ortamlarından ve değişik endüstriyel süreçler sonucu oluşan atık sulardan kaynaklanmaktadır. Atık sulardaki fenol ve türevleri çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkmaktadır. Özellikle tekstil, boya, kozmetik, deri, plastik, kağıt ve petrokimya gibi çok değişik endüstri alanlarındaki atık sularda çok miktarda özellikle fenol ve türevleri bulunmaktadır. Bu nedenle endüstriyel atık suların şehir su dağıtım ağlarına verilmeden önce fenol ve türevleri gibi değişik kirleticilerden uzaklaştırılması gerekmektedir (Arslan, 2014).

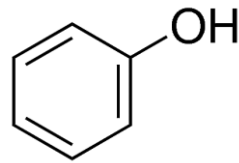
Endüstriyel atık sulardaki hem insan sağlığı hem de ekosistem üzerine olumsuz etkiye sahip kirleticileri giderilmek için kimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon, ters ozmos, iyon değiştirme, adsorpsiyon, organik çözücü ekstraksiyonu ve biyolojik süreçleri gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında, çok sayıda kirleticinin etkin biçimde gideriminde adsorpsiyon prosesi hem işletme hem de endüstriyel boyutta uygulanabilirliği açısından günümüzde kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Adsorpsiyon, su ve hava gibi bir akışkan yığnında bulunan değerli ya da istenmeyen atık maddelerin ayrılmasında kullanılan oldukça yaygın ve etkin bir ayırma yöntemidir. Birçok organik ve inorganik madde gözenekli katılara adsorplanarak ayrılabilir. Endüstrinin birçok alanında, çeşitli amaçlarla kullanılan aktif karbon, ticari potansiyeli yüksek olan bir malzemedir. Aktif karbon, evrensel ve çok yönlü bir adsorbenttir. Geniş spesifik yüzey alanı, yüzeyinin yüksek derecede reaktivitesi ve uygun gözenek boyut dağılımı gibi spesifik özellikleri onu diğer adsorbentlerden farklı kılar (Wang ve ark., 2007).

Bu çalışmada, sularda kirlilik oluşturan ve Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından yüzey sularında en fazla 1 ppb derişiminde bulunabileceği belirtilen bir organik toksik kirletici olan fenolün farklı derişimlerdeki derişik sulu çözeltileri kullanılarak ticari olarak kullanılan aktif karbona adsorpsiyon süreci incelenecektir. Bu süreçte ayırma verimliliğinin iyileştirilebilmesi için temel ayırma

parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Bunu yanı sıra, adsorbanların rejenerasyonu veya yeniden kullanılabilirliği için süperkritik akışkanlar ile fenolün geri kazanım süreçleri incelenmiştir.

1.1 Ekosisteme Fenol ve Türevlerinin Etkisi

Benzen halkasındaki hidrojenlerinden biri/birkaçı yerine hidroksil (–OH) gruplarının bağlanmasıyla meydana gelen aromatik bileşiklere fenoller denir. Karbolik asit veya hidroksibenzen olarak da adlandırılan fenol çok yönlü bir organik bileşiktir. Birinci dünya savaşına kadar sadece kömür katranından elde edilen fenoller daha sonra benzenin sülfolanması ve özellikle sülfatın hidroliziyle sentetik olarak elde edilmektedir. Fenollerin değeri moleküllerinde bulunan hidroksil sayısına bağlı olup bir hidroksil varsa 1, iki hidroksil varsa 2 değeri olarak adlandırılır. Kapalı kimyasal formülü C_6H_6O olan fenol, fenolik bileşiklerin en basitidir. Sıvı ve buhar halinde olup kendine özgü kokuya sahip zehirli bir maddedir (Girods, 2009). Dezenfektan olarak kullanılabilir. Zayıf asidik özelliğe sahip olup formaldehit ile polimerleşme tepkimesi vererek plastik oluşturabilir. Fenol moleküllerinde bulunan hidroksil grupları fenollerin de alkoller gibi güçlü moleküller arası hidrojen bağları oluşturmasını sağlamaktadır. Bu güçlü hidrojen bağları fenollerin kaynama noktalarının aynı molekül kütlesine sahip hidrokarbonların kaynama noktalarından daha yüksek olmasına neden olmaktadır. Fenolün açık formdaki molekül yapısı Şekil 1.1’de gösterilmiş olup çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri ise Çizelge 1.1’de verilmiştir (Akdoğan, 2013).



Şekil 1.1 Fenolün molekül yapısı.

Çizelge 1.1 Fenolün fiziksel ve kimyasal özellikleri (Lide,1999)

Özellik	
Kimyasal formülü	C ₆ H ₆ O
Molar kütle (g/mol)	94.11
Erime noktası (°C)	40.15
Kaynama noktası (°C)	181.70
Çözünürlük (g/L)	80
UV-vis için λ_{\max} (nm)	270.75
Asitlik pK _a	9.98

Fenol ve türevleri; petrokimya, kağıt, tekstil, plastik, kimya, tarım ilaçları ve boya endüstrileri gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Tatlımsı, buruk bir kokuya sahip olan fenolün havadaki en yüksek üst limit değeri 40 ppb iken suda ise 1–8 ppm arasındadır (Arslan ve ark., 1998). Fenol ve türevlerinden kaynaklı su kirliliği insan sağlığı ve ekosistem için en önemli problemlerden birisidir. İnsan sağlığı üzerinde fenol akut ve kronik etkilere sahiptir. Ağız, deri ya da solunum yoluyla fenole maruz kalındığında deri, göz ve mukoza membranlarında tahriş edici etkiler görülmektedir. Uzun periyotlarda fenole maruz kalınması bazı kronik etkilere neden olmaktadır. Bunlar iştahsızlık, aşırı kilo kaybı, ishal, baş dönmesi, koyu renkli idrar, sindirim sisteminde tahriş, kan basıncındaki değişimler sonucunda karaciğer ve böbrekte ortaya çıkan hasarlar ve bunun yanı sıra sinir sisteminin olumsuz olarak etkilenmesi sayılabilir. İnsan ve ekosistem üzerine etkileri nedeniyle fenol ve türevleri hem Dünya Sağlık Örgütü (WHO) hem de EPA tarafından belirlenen 126 öncelikli kirlenici arasında 11. sırada yer almaktadır (Özkaya, 2006). Fenol içerikli içme sularının dezenfeksiyon işleminde yapılan klorlama işlemi sonucunda içme sularında kötü koku ve tada neden olan kanserojen klorofenoller oluşur. Klorofenoller düşük derişimlerde bile yüksek toksik özellik gösterebilmekte ve aşırı derecede çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu istenmeyen özelliklerinden dolayı su kaynaklarına deşarjından önce bu tür atık suların arıtılması zorunludur (Arslan, 2013). Fenoller protoplazmik zehir olduklarından tüm canlı hücre türlerine zarar verirler. Fenollerin öldürücü dozları deri tarafından adsorplanabilir. Fenol varlığı (0.001–0.1 mg/L) suda tat ve koku olarak anlaşılabilir (Göçmen, 1983). Fenollü su tüketimi şiddetli böbrek bozukluklarına, ağır sarsıntılara ve hatta ölümlere neden olabilir. Klor içeren fenollerin zehirli etkisi ise izomere bağlı olarak değişim gösterir.

Klorlu fenollerin çoğu deride ve gözde oldukça yıpratıcı özelliğe sahip olup transdermal olarak önemli miktarda da deri tarafından absorplanabilir. Fenol ve türevleri zehirli maddeler olup hayvansal dokular üzerinde yakıcı etkileri bulunmaktadır. Bu nedenle, kullanımlarında deri ile temasından kaçınılmalı ve ayrıca buharlarının da solunumundan kaçınılmalıdır (Uyar, 1983). Fenol içerikli atık sular çok zehirli olup 2 g/L'nin üzerindeki fenol derişimi balıklar için zehirleyici etkiye sahiptir. Sularda fenol derişiminin 4 gün süreyle 10–100 mg/L aralığında bulunması sucul hayatı öldürür. Teorik oksijen ihtiyacı 2.4 mg O₂/mg fenol olan fenoller yüksek derişimlerde su içindeki oksijeni tüketir (Lanoutte, 1977; Göçmen, 1983; Gattrell ve Kirk, 1990).

1.2 Atık Suların Arıtılmasında Kullanılan Yöntemler

Atık su arıtımı, atık suların deşarj edildikleri su kaynaklarının; fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerden birini ya da birkaçını kapsamaktadır. Endüstriyel atık suların içerisinde bulunan, fenol ve türevleri tehlikeli zararlı maddeler grubunda yer aldığından bu maddelerin ekosisteme zarar vermeden ortadan kaldırılması veya geri kazanılması gerekmektedir. Atık su arıtımında yaygın olarak kullanılan yöntemler adsorpsiyon, oksidasyon, kimyasal oksidasyon, iyon değişimi, membran filtrasyonu, osmoz ve flotasyon sayılabilir (Uyar, 1983).

1.2.1 Kimyasal yöntemler

Kimyasal yöntemin atık sularda uygulanmasının en büyük avantajı, bazı değişikliklere izin verilebilmesidir. Bu sayede, atık su kalitesinde meydana gelen değişiklikler kullanılan kimyasal maddelerde veya uygulanan dozda yapılan değişikliklere kolayca tolerans gösterebilmektedir. Yükseltgenme, kimyasal flokülasyon ve çöktürme, cucurbituril ile arıtım, yaygın olarak bilinen kimyasal yöntemlerdir (Gogate ve Pandit, 2003).

- a) *Yükseltgenme*: Serbest radikallerin oluşumuna dayanan yükseltgenme yöntemleri, kirliliğe neden olan molekülleri tamamen mineralize etmek ve daha sonra biyolojik süreçlerde kullanabilmek amacıyla daha zararsız ve daha küçük zincir bileşikler haline getirmek için kullanılan yöntemlerdir (Gogate ve Pandit, 2003).

- i. *H₂O₂-Fe(II) tuzları (Fenton ayıracı) ile yükseltgenme:* Toksik ve biyolojik olarak giderilmesi zorlu olan bileşikler için biyolojik arıtma yetersiz kalmakta ve Fenton ayıracı ile yükseltgenme işlemi tercih edilmektedir. Asidik ortamda ile H₂O₂ birleşmiş Fe⁺³ tuzlarının reaksiyonu ile oluşmakta olan Fenton ayıracı ile yükseltgenme reaksiyonu sonucunda hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Fenton ayıracı, kimyasal yükseltgenme işlemlerinde yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi gerektiğinde kullanılmaktadır. Bu yöntem ile metal türündeki boyalarda bulunan ağır metaller de çöktürülebilmektedir. Çamur sorununun ortaya çıkışı, yöntemin dezavantajı olarak atık sudaki kirleticilerin çamura geçmesine dayanmaktadır (Martinez, 2003).
- ii. *Ozonlama:* Ozon oksijenin bir allotropudur. Normal şartlarda gaz olup kendine özgü kokuya ve mavimsi bir renge sahiptir. Ozonun sudaki çözünürlüğü ve kararlılığı; sıcaklığa, pH ve kısmi basınca bağlıdır. Kararsız halde bulunan ozon havanın oksijeninden elde edilir. Ozon tekstil atık sularının arıtılmasında kullanılan kimyasal oksidasyon yöntemlerinden biridir. Ozonlama ile suda çözünmeyen boyalar dışındaki bütün boyaların renkleri giderilebilir. Fakat ham tekstil atık suyunda ozonlama yeterince verimli olmadığından dolayı son uygulama olarak ya da kimyasal arıtma işlemini takiben kullanımı daha verimli olabilir. Ozonlama sonucunda KOİ çok azalır ve biyolojik oksijen gereksinimi (BOİ) artar. Bir başka problemse boyarmaddelerin ozon tarafından parçalanma sonucunda oluşan ürünlerinin omurgasız sucul canlılar üzerinde olumsuz etkilerinin olduğu yönündedir. Birçok boyarmadde kükürt, klorür ve klor içerdiğinden dolayı parçalanma ürünleri zaman zaman oldukça toksik olabilmektedir. Alkali şartlarda ozonun bozunması daha çabuk gerçekleştiği için atık suyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerektiği ve yüksek maliyetli olması ozonlama yönteminin başka bir dezavantajıdır (Robinson ve ark., 2001).
- iii. *Fotokatalitik yükseltgenme:* H₂O₂ varlığında Uv ışını ile CO₂ ve H₂O'a dönüştürülmektedir. Bu yöntemde boyarmadde molekülleri, parçalanma Uv ışınının H₂O₂'i aktive ederek yüksek derişimlerde iki hidroksil radikali oluşturmasıyla gerçekleşmektedir. H₂O₂'i aktive ederek iki hirdoksil iyonuna parçalanmasını sağlamaktadır. Fotokimyasal yöntemlerde Uv ışını genellikle

Hg ark lambalarıyla sağlanmaktadır. Organik maddenin kimyasal yükseltgenmesi bu şekilde gerçekleşmektedir (Robinson 2001).

iv. *Sodyum hipoklorit (NaOCl) ile yükseltgenme*: Bu metotta klor, boyarmadde moleküllerinin amino gruplarıyla etkileşime girerek azot bağının kırılmasına yol açmaktadır. Klor derişiminin artışıyla birlikte renk giderimi de artmaktadır. Metal kompleks boya çözeltileri, NaOCl ile arıtmadan sonra kısmen de olsa renkli kalırken, dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleştirilememektedir. Son yıllarda ekosistem üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı boyarmadde giderimi için klor kullanımı giderek azalmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002).

v. *Elektrokimyasal yöntem*: Bu yöntem 1990'ların başında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Elektrokimyasal bir tepkimede yük, elektrot ile iletken sıvı içindeki türler arasında, ara yüzeyde transfer olmaktadır. Katotta yük, reaktantlar tarafına geçerek reaktif türleri indirgemektedir. Anotta ise yük, türlerden elektroda geçerek iyonların yükseltgenmelerine sebep olmaktadır. Bu yöntem kimyasal madde tüketiminin eser miktarda veya hiç kullanılmaması, çamur oluşumunun olmaması, renk gideriminde yüksek verim elde edilen bir yöntem olması ve kirliliğe neden olan maddelerin parçalanması gibi avantajlara sahiptir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde H₂O ve CO₂'e yükseltgenmektedir. Fotokimyasal yöntemin ardından uygulanan elektrokimyasal yöntemin de verimi belirgin olarak artırdığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, bu yöntemin atık suların elektrokimyasal arıtım prosesinde oluşan klorlu organik bileşik miktarlarının yüksek olması, yüksek akım hızlarının atık su gideriminde doğrudan bir azalmaya yol açması ve kullanılan elektriğin maliyeti büyük dezavantajları arasında sıralanabilir (Kocaer ve Alkan, 2002).

b) *Kimyasal flokülasyon ve çöktürme yöntemi*: Bu yöntemde flokülasyon ve çöktürme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanmaktadır. Atık suya kimyasal maddelerin katılması sonucu oluşan floklaşma ile çözülmüş maddeler ve kolloidler giderilebilmektedir (Tünay, 1996). Kimyasal çöktürme yönteminde sürecin oluşturulmasındaki masraflarının yanı sıra, işletme masrafları önem taşımaktadır. Giderin önemli bir kısmını, floklaşma maddeleri ve meydana

gelen çamurun ortadan kaldırılabilmesi için kullanılması yöntemin dezavantajlarıdır (Tünay, 1996).

- c) *Cucurbituril ile arıtım*: Cucurbituril glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. 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. Maliyeti diğer kimyasal yöntemler gibi dezavantajdır (Robinson ve ark., 2001).

1.2.2 Fiziksel yöntemler

Adsorpsiyon: Adsorpsiyon, klasik arıtma ile arıtılması güç olan zehirlilik, renk, koku vb. kirlilik oluşturan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde (adsorban) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunarak ayrılması işlemidir. Granüler veya toz haldeki aktif karbon atık suların gideriminde en çok kullanılan adsorbanlardır. Bu adsorbanlarla yapılan çalışmalar sonucu yüksek verim değerleri elde edilmiştir. Aktif karbonun rejenere edilmesinin kompleks bir proses olmasından dolayı kullanımı sınırlıdır. Bu nedenle son yıllarda daha ucuz adsorbanların kullanılabilirliği artırılmaktadır (Robinson ve ark., 2001).

Membran sistemleri: Ticari amacı ile kullanılan membran sistemleri ultrafiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializdir. Membran sistemlerinin atık sudan çeşitli kirlleticileri uzaklaştırmada, çıkan suyun yeniden kullanılması ve bazı kirleticili türevlerinin geri kazanımı gibi avantajları vardır. Ancak bu yöntem kullanıldığında membranda yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılması problemiyle karşılaşmaktadır (Kocaer ve Alkan, 2002).

İyon değişimi: Boyama işlemi sırasında özellikle boyalar, liflere kovalent bağlarla tutundukları için bunlar, adsorpsiyon gibi basit yöntemlerle uzaklaştırılmamaktadırlar. Ayrıca selülöz gibi adsorpsiyon kapasitesi yüksek adsorbanlar için rejenerasyon işlemi uygulanmamaktadır. Bu yöntemde atık su, mevcut doyumluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyarmadde içeren atık sulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Ancak organik çözücülerin pahalılığından dolayı yöntemin maliyetli oluşu dezavantajdır (Erkut, 2008).

1.3 Atık ve İçme Sularındaki Fenolün Uzaklaştırılması

Atık sularda bulunan fenol ve türevlerinin arıtılması için çeşitli arıtma yöntemleri vardır. Çoğu zaman bu yöntemlerin uygulanması ardışık şekilde olur. Hem fizikokimyasal hem de biyolojik arıtma yöntemleri endüstriyel ölçekli tesislerde başarıyla uygulanmakta ve oldukça iyi arıtma verimlerinin elde edildiği bilinmektedir (Sokol, 1986).

Fenollü atık sular kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılarak arıtılmaktadırlar. Kimyasal olarak arıtma işlemlerinin temeli defonolizasyondur. Yüksek derişimlerde fenol içeren atık sulardan fenolü gidermek için çeşitli ayırma işlemleri uygulanmaktadır. Bu işlemler; NaOH ile ekstraksiyon, aktif karbon ile adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon olarak kısaca özetlenebilir.

Endüstrinin çeşitli kollarında kullanılan bir madde olan fenolün geri kazanımı, gerek suların arıtımında gerekse üretim ekonomisine yeniden kazandırılmasının sağlanmasında oldukça pahalı olan işlemler gerektirmektedir. Gerektirdiği ileri teknoloji ve teknik işletim kapasitesi açısından sadece yüksek donanımlı ve/veya üretim kapasitesine sahip endüstriyel tesislerde kurulabilmektedir. Sadece fenol arıtımının önerildiği durumlarda ise biyolojik yöntemler kullanılır. Biyolojik arıtım; biyofiltreler, aktif çamur yöntemi, uzun havalandırılmalı aktif çamur sistemleri ve doğal sulama yatakları şeklinde farklı yöntemlerle uygulanabilmektedir.

Biyolojik arıtıma, çözülmüş organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından parçalanması ile giderilmesi işlemidir. Bir çok bakteri ve mantar aromatik bileşikler karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır (Erhan, 2000). Yeterli seviyede biyolojik arıtım verimi elde edilmesinin temel koşulu, toksik madde derişimini belirli bir düzeyde tutabilmektir. Tesislerde en önemli işletme problemlerinden biri de bu sebepten kaynaklanmaktadır. Toksik madde limit değerleri tesisin toplam organik madde içeriğine ve işletme verimine bağlıdır (Yıldız, 2001). Yapay biyolojik arıtma yöntemleri için 150–160 mg/L'lik bir fenol derişimi limit değer olarak verilmektedir. Doğal biyolojik arıtma (sulama ve filtre yatakları) için limit değer 125–500 mg/L fenoldür. Bununla birlikte iyi bir arıtma verimini sağlayabilmek için katran ve yağların tamamen, azotlu bileşiklerin ise kısmen uzaklaştırılması gerekmektedir. Uzaklaştırılmaması durumunda ise yağ ve bazı azot bileşikler mikroorganizmaların gelişimi açısından olumsuz etki yaratabilirler. Buna ek olarak atık sulara bir miktar

fosfat tuzları ilavesi de gerekmektedir. Kok ve havagazı tesislerinden kaynaklanan fenollü atık suların arıtımında iki kademeli damlatmalı filtreler kullanılmaktadır. Filtre yatağı, yüksek fırın cürufu veya granit mıcırı ile doldurulur. Bu şekilde yapılan arıtma sonucunda birinci filtre yatağına gelen maksimum fenol yükü 800 mg/L'yi aşmamalıdır. Fenollü atık suların arıtımında aktif çamur yöntemi de kullanılmaktadır. Bunun için fenollü atık sulara evsel atık su ilavesi gereklidir. Fenol içeriğinin arıtımına bağlı olarak gerekli hava miktarı ve havalandırma süresi de artar. Damlatmalı filtrelere verilen organik yükleme günlük değer olarak 400–500 g BOİ/m³ ve aktif çamur tesislerine verilen günlük değer ise 1000–1200 g BOİ/m³'ü aşmamalıdır (Şengül ve Küçükgül, 1990).

1.4 Adsorbentler

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere tüm katılar bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın adsorplama potansiyeline sahiptirler. Adsorplama potansiyeli yüksek olan katılar gözenekli yapıya sahiptirler. Katıların içerisinde ve yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Gözenekler, gerçekte herhangi bir geometrik yapıya sahip değildir. Silindir, şişe, koni ya da V şeklinde gözeneklerin olabileceği ileri sürülmektedir (Gregg ve Sin, 1982).

Gözenekler, Dubinin (1960) tarafından belirtildiği gibi ortalama genişliklerine ve büyüklüklerine göre sınıflandırılır. Gözeneklerin genişliklerine (açıklıklarına) göre uluslararası sınıflandırılması (IUPAC, The International Union of Pure and Applied Chemistry) yapılmış ve bu sınıflandırma Çizelge 1.2'de verilmiştir (Collins, 1972).

Çizelge 1.2 Gözeneklerin genişliklerine göre sınıflandırılması

Gözenek tipi	Ortalama gözenek çapı
Mikrogözenek	< 2 nm
Mezogözenek	2–50 nm
Makrogözenek	> 50 nm

Her gözenek boyut aralığı tipik adsorpsiyon etkilerine karşılık gelir ve bunlar elde edilen izoterm eğrilerinin tipinden anlaşılabilirler. Küçük gözeneklerdeki etkileşim potansiyeli büyük gözeneklerdekinden daha yüksektir. Bunun nedeni duvarların yakın olması ve adsorplanan miktarın mikro gözeneklerde yoğunlaşmasıdır. Mezo gözeneklerde kılcak yoğunlaşma meydana gelir. Makro gözenek aralığında

gözenekler o kadar büyüktür ki izoterm eğrisinden bilgi edinmek pratik olarak imkansızdır. Makrogözenekler, adsorpsiyon prosesinde çok önemli bir rol oynamamakla birlikte mezo ve mikro gözenekler difüzyonun hızlı olmasını sağlarlar. Gazların ve uçucu bileşiklerin adsorpsiyonunda daha çok mikro gözenekler etkinken, sıvı moleküllerin adsorpsiyonunda mezo gözenekler etkilidir (Dubinin, 1979). Farklı amaçlar için endüstride çok değişik adsorbentler kullanılmaktadır. Genel olarak adsorbentler; *doğal adsorbentler* (kömür, kitosan, zeolit, kil, selüloz gibi) ve *sentetik adsorbentler* (aktif karbon, aktif alümina, silika jel, katalizörler gibi) olmak üzere iki gruba ayrılabilir.

1.4.1 Doğal adsorbentler

Doğal adsorbentler, kolay elde edilebilen ve düşük maliyetli maddeler olup bazılarının özellikleri aşağıda belirtilmiştir. Yeraltındaki bitki ve hayvan artıklarının çok uzun bir sürede sıcaklık ve basıncın etkisiyle çeşitli fiziksel ve kimyasal değişimlere uğraması sonucunda oluşan kömür kompleks ve heterojen yapıdaki katı bir adsorbenttir. Yapısındaki fonksiyonel grupların çeşitliliği nedeniyle endüstride yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Biyolojik adsorbentler arasında selülozdan sonra en bol bulunan bir doğal polimer olan kitosan ağır metallerin geri kazanımında etkin bir adsorbenttir. Selüloz ise yenilenebilir doğal bir polimerdir. Stronsiyum ve Sezyum gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında ise iyon değiştirme özelliklerinden dolayı zeolitler de etkin adsorbentlerdir. Zeolitler doğal kristal yapıda aminosilikatlardır. Ağır metal gideriminde etkin bir adsorbent olan killer, doğada bol miktarda bulunan minerallerdir.

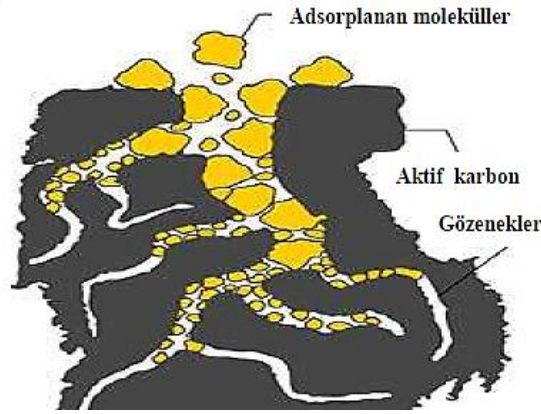
1.4.2 Sentetik adsorbent türleri

Sentetik adsorbentler, doğal adsorbentlere göre maliyeti daha yüksek olan, ihtiyaca ve kullanım alanına göre istenilen özelliklerde (yüzey özellikleri) üretilen maddelerdir. Bazı endüstriyel ve tarımsal atıklar (kül, atık çamur, talaş gibi) dışında belli başlı birkaç sentetik adsorbent şu şekilde sıralanabilir; endüstriyel olarak kullanılan adsorbentler arasında en önemli ve/veya yaygın adsorbent çeşidi aktif karbondur. Genelde kurutma proseslerinde kullanılan uzun kullanım ömrü, düşük maliyeti ve düşük rejenerasyonu enerjisiyle avantaj sağlayan silika jel endüstride yaygın kullanılan bir başka adsorbenttir. Hemen hemen tüm endüstriyel tesislerde kurutma işlemlerinde kullanılan aktif alümina bir çeşit alüminyum oksit olarak karşımıza çıkmaktadır. İçme suyu arıtma, su yumuşatma, demineralizasyon

proseslerinde kullanılabilir olan kuvvetli asidik katyon değiştirici özelliğe sahip reçineler ise bir başka sentetik adsorbent çeşsidir.

1.4.3 Aktif karbon

Aktif karbon yüksek karbon iğeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon işlemi ile iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş adsorbent malzeme olarak tanımlanır. Aktif karbonun yapısını ifade eden bir kimyasal formül bulunmamaktadır. Aktif karbon genişletilmiş yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi sayesinde çok tercih edilen bir adsorbenttir. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0.2 mL/g'dan ve iç yüzey alanı ise 400 m²'den daha büyüktür. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin Angström arasında değişmektedir. Organik yapıda olan aktif karbon iğerik olarak % 87–97 oranlarında karbon iğermekte olup geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot bulunur. Bunun yanı sıra kullanılan hammadde ve proste katılan diğer kimyasal maddelerin iğeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de iğerebilmektedir (Akyıldız, 2007). şekil 1.2'de aktif karbonun yapısı şematik olarak görölmektedir.



şekil 1.2 Aktif karbon gözeneklilik yapısı (EPA, 2013).

Spesifik özellikleri nedeniyle aktif karbon çok yaygın kullanım alanı olan bir materyaldir. Aktif karbonun başlıca kullanım alanları; katalizör ve katalizör destek maddesi olarak, çözeltilerin ve gazların saflaştırılması, atık su arıtımı, adsorpsiyon prosesleri, istenmeyen tat, koku, renk giderimi, alkol saflaştırılması, tıp, uçucu çözücülerin geri kazanılması, solunum aygıtları ve gaz maskeleri, nükleer biyolojik kimyasal (NBC) koruyucu elbise ve filtrelerdir.

1.4.3.1 Aktif karbonun karakterizasyonu

Ticari aktif karbon, kullanım yeri ve amacına göre farklı özelliklere sahip olabilir. Bu özellikleri aşağıda sıralanmıştır (Yeganeh, 2006).

Gözenek–parçacık boyutu ve dağılımı: Her iki özellik adsorpsiyon hız ve kapasitesini önemli ölçüde etkileyen faktörlerdir.

Görünen yoğunluk: Aktif karbon kalitesinin bir ölçüsü olup belirli koşullarda belli bir hacimdeki maddenin kütlesi olarak tanımlanabilir.

Sertlik: Aşınma ve yıpranmaya karşı direncin bir ölçüsü olup uzun süreli kullanımlarda önem taşımaktadır.

Yüzey alanı: Aktif karbonun toplam (iç ve dış) yüzey alanı genellikle BET yöntemiyle belirlenir ve m^2/g olarak ifade edilir. Yüzey alanını belirlemek için azot (N_2) gazı kullanılır ve 77 K’de ölçüm gerçekleştirilir. Kullanım alanına göre farklı yüzey alanlarına sahip aktif karbon kullanılır. Literatürde bulunan aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler aşağıda verilmiştir;

Çizelge 1.3 Aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili değerler

Yüzey alanı	400–1600 m^2/g
Gözenek hacmi	$>0.30 m^3/kg$
Gözenek genişliği	0.3 nm–1 μm

Kapasite ve Adsorplama hızı (kinetiği): Adsorpsiyon kapasite parametreleri aktif karbonun yüzeyine alabileceği madde miktarını karakterize etmek için kullanılan bir terimdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesine sadece denge konumunda ulaşılabilir. Kinetik parametreler adsorpsiyon hızını belirlemede kullanılır ve adsorpsiyon kapasitesine ihmal edilecek düzeyde etkiye sahiptirler.

Kül içeriği: Aktif karbonun kül içeriği yapısındaki safsızlık olarak görülen minerallerin bir ölçüsüdür. Yüksek kül içeriği mekanik dayanımı düşürerek, adsorpsiyon kapasitesini zayıflatmaktadır.

pH: Aktif karbonun pH’ı kullanım alanına göre değişiklik göstermekle birlikte, su arıtım işlemlerinde genellikle nötr pH tercih edilir.

İyot Sayısı: Aktif karbonun en temel parametrelerinden biri olup performansını karakterize etmede kullanılır. Aktiflik seviyesinin (yüksek değer yüksek aktivasyon derecesini gösterir) ve mikro gözenek içeriğinin bir göstergesidir.

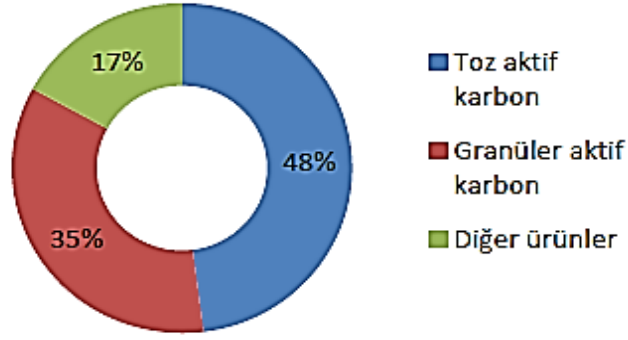
Metilen mavisi adsorpsiyonu: Mezo gözenekli aktif karbonların yapı ölçüsüdür.

İletkenlik: Aktif karbonun iletkenliği kullanım alanına bağlı olmakla beraber, sulardan ağır metal giderimi gibi işlemlerde düşük olması istenir. Çünkü yüksek iletkenlik değerine sahip aktif karbon yüzeyi, metallerle etkileşime girerek birleşeceğinden adsorpsiyon prosesi kısıtlanabilir.

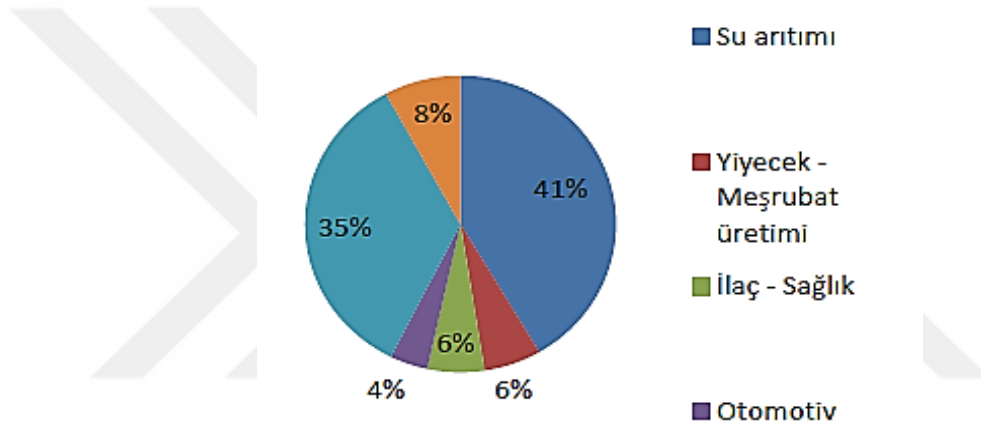
Klor uzaklaştırma yarılama değeri: Aktif karbonun klor uzaklaştırma verimliliğinin ölçme testidir. Klor seviyesini 5 ppm'den 2.5 ppm'e indirmeye özeliğidir, daha düşük yarı değer süresi mükemmel performansı gösterir (Gürten, 2008). Çizelge 1.4'de granül ve toz formdaki aktif karbonun özellikleri verilmiştir. Şekil 1.3'de 2011 yılına ait küresel aktif karbon üretiminin dağılımı, Şekil 1.4'de 2012 yılına ait küresel aktif karbon kullanım alanlarının dağılımı verilmiştir.

Çizelge 1.4 Granül ve toz aktif karbonların genel özellikleri (Öztaş, 2015)

Parametre	Birim	Granül aktif karbon	Toz aktif karbon
Toplam yüzey alanı	m ² /g	700–1300	800–1800
Özgül ağırlığı	kg/m ³	400–500	360–740
Sudaki partikül yoğunluğu	kg/L	1–1.5	1.3–1.4
Partikül boyut aralığı	mm (µm)	0.1–2.36	5–50
Gözenek yarıçapı	Å	16–30	20–40
İyot numarası	mg/g	600–1100	800–1200
Kül içeriği	%	≤ 8	≤ 6
Nem içeriği (pakette)	%	2–8	3–10



Şekil 1.3 2011 yılı ürün bazında küresel aktif karbon üretiminin dağılımı (Öztaş, 2015).



Şekil 1.4 2012 Yılında çeşitli endüstri faaliyetlerinde kullanılan granüler aktif karbon pazarının dağılımı (Öztaş, 2015).

1.4.3.2 Aktif karbonun sınıflandırılması

Aktif karbonun özellikleri, yüzey karakteristikleri ve davranışları göz önünde bulundurulduğunda sınıflandırılması zor bir işlem haline gelmiştir. Çünkü yüzey alanı gibi tek bir özelliğe göre sınıflandırma yapmak aktif karbonun kalitesi hakkında yeterli bilgi vermez. Adsorplanan molekülün büyüklüğü değiştikçe yüzey alanı da değişmektedir. Buna karşın yüzey alanı ve gözenek yapısı ile ilgili bilgiler, karşılaştırma amacıyla kullanılabilir. Aslında adsorpsiyon kapasitesi, aktif karbonun kalitesi hakkında bilgi edinebilmek adına önemli bir parametre olarak değerlendirilebilmektedir (Uzun, 2008). Aktif karbon toz ve granül şeklinde elde edilebilir. Aynı zamanda bazı özel uygulamalar için pellet, küresel ve fibröz şeklinde de hazırlanır.

Toz formdaki aktif karbonlar, genel olarak 0.18 mm'den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Başlıca sıvı faz uygulamalarda ve baca gazı arıtımında kullanılır. Bu tip aktif karbonun geniş yüzey alanı ve küçük yayılım mesafesi vardır. Çözelti fazı adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Kullanımı oldukça kolaydır. Karbon, çözeltiliye eklenir, karıştırılır, kısa bir süre temas ettirilir (5–30 min) ve filtrasyonla ayrılır. Bu gruba giren aktif karbonlar, tıbbi uygulamalar ve renk giderme için kullanılmaktadır.

Granül formdaki aktif karbonlar, boyutları 0.2–5 mm aralığında değişen 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 boyutuna göre uygulama süreci değişir.

Pellet formunda aktif karbonlar, 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 (Uzun, 2008).

Küresel formdaki aktif karbonlar, 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 kütleye %30 oksijen içeren oksidasyon gazlarının varlığında 373–673 K arasındaki bir sıcaklığa ısıtılmaktadır. Katran küreler, oksijenin %10'unu kimyasal olarak adsorplar. Okside küreler, amonyak ile 423–973 K sıcaklıkları arasında ısıtılır. Daha sonra CO₂ veya buharla aktive edilir. Bu aktif karbonlar yüksek mekanik dayanıklılığa sahip olup SO₂ ve NO₂ için adsorpsiyon kapasiteleri çok yüksektir.

Fibröz formundaki aktif karbon ise aktif karbon lifleri; fenolik reçine, poli akrilik 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;

- i. Dar ve düzgün mikro gözenek yapısı ile soğurulacak faz ile daha kolay etkileşim sağlaması,

- ii. Küçük ve düzgün lif yarıçapı ile daha hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon sağlaması,
- iii. Grafit yapısı sayesinde daha yüksek elektrik iletkenliğine ve daha yüksek sıcaklık dayanımına sahip olması,
- iv. 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 (Yang, 2003).

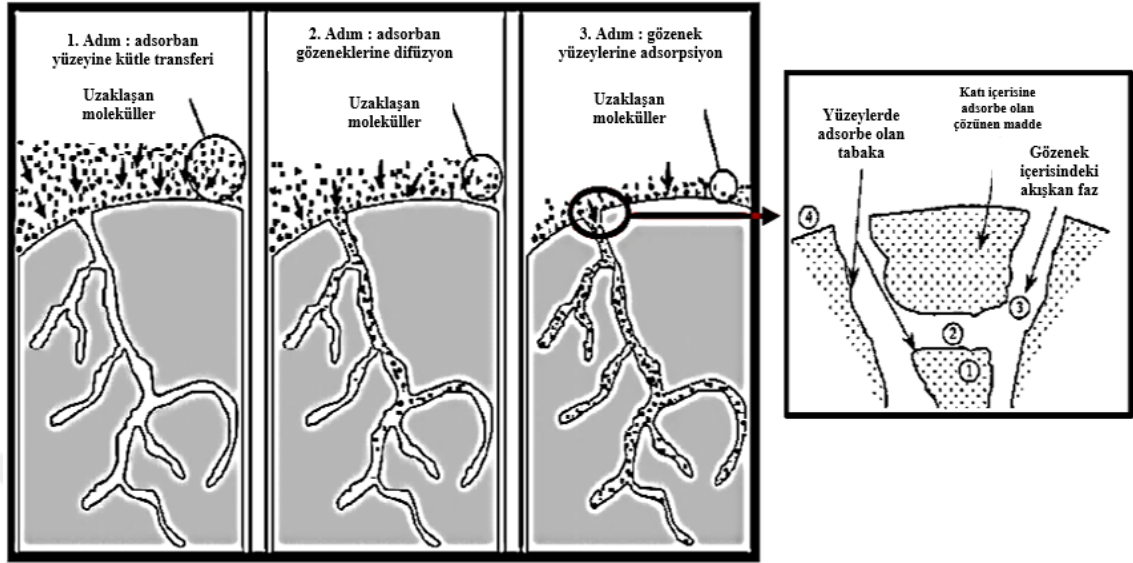
1.5 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon ve absorpsiyon prosesleri, birlikte sorpsiyon prosesleri olarak da anılmaktadır. Adsorpsiyon prosesleri, kirleticilerin doğadaki akıbeti ve taşınımları açısından ve tasarlanmış reaktörlerdeki kirleticilerin giderilmesi için oldukça önemlidir. Adsorpsiyon, çoğunlukla bir fazdan diğer bir faza kirletici konsantrasyonunu ya da hareketini tanımlamak için kullanılır. Adsorpsiyon, bir fazdaki iyonların veya moleküllerin diğer bir faz yüzeyinde yoğunlaştığı ve konsantre olduğu bir süreçtir. Konsantre olan madde adsorbat (adsorbate) ve adsorbe eden katı ise adsorbent (adsorbent) olarak adlandırılmaktadır (Sawyer ve ark., 2013).

1.5.1 Adsorpsiyon basamakları

Adsorpsiyon süreci birkaç basamakta gerçekleşir. Birinci basamakta adsorbat moleküllerin buldukları yığından adsorbent yüzeylere transferleri gerçekleşir. İkinci basamakta, adsorplanan moleküller; adsorbent dış yüzeylerinden önce makro gözeneklere ve daha sonra geçiş gözenekleri olan mezo gözeneklere ve son olarak da mikro gözeneklere doğru difüzyon ederler. Birçok adsorpsiyon işleminde, adsorpsiyonun gerçekleştiği gözenekler mikro gözeneklerdir. Bu nedenle mikro gözeneklerin aynı zamanda adsorbent yapısının yüzey alanını belirlemede büyük ölçüde etkilidir. Üçüncü basamakta ise moleküller, gözeneklerin yüzeylerine doğru adsorbe olmaya başlar. Kütle aktarımı, difüzyon ve adsorpsiyon basamaklarını içeren genel bir mekanizma Şekil 1.5’de gösterilmiştir. Adsorbe olan molekül içeren sıvı yığın ile temas eden adsorbent yüzeyi arasındaki kimyasal potansiyel farkından, birinci ve ikinci basamaklardaki mekanizmalar gerçekleşir. Üçüncü basamakta ise, adsorbent yüzeyi ile moleküller arasında fiziksel ya da kimyasal bir bağlanma

gerçekleşmektedir. Birbirleri ile temas yoğunluğunun en fazla olduğu bu adım, birinci ve ikinci adıma göre daha hızlı biçimde gerçekleşir (EPA, 2013).



Şekil 1.5 Adsorpsiyon basamakları ve adsorbana tutunma mekanizması (EPA, 2013; Perry, 2008).

1.5.2 Adsorpsiyon türleri

Moleküller arası düşük çekim gücünden veya van der Waals kuvvetleri nedeniyle fiziksel adsorpsiyon meydana gelmektedir. Adsorplanan molekül katı yüzey üzerinde serbest hareket edebilir, adsorplanan madde üst üste birkaç katman oluşturabilir. Genellikle tersinirdir, yani desorpsiyonu mümkündür (madde yüzeye tutunduğu gibi yüzeyden de ayrılabilir). Kimyasal adsorpsiyonda (kemisorpsiyon) ise kimyasal bileşiği oluşturan kuvvetler gibi güçlü kuvvetler sonucu oluşur. Adsorplanan madde adsorban yüzeyinde bir molekül kalınlığında tek tabaka oluşturur ve adsorbat yüzey üzerinde tek bir noktaya adsorplanır, serbest hareket etmez. Kimyasal adsorpsiyon nadiren tersinirdir, adsorplanan tabakanın giderimi için genellikle adsorban yüksek sıcaklıkta yakılmaktadır (Sawyer ve ark, 2013).

1.5.3 Adsorpsiyona etki eden faktörler

- pH*: Çözelti pH faktörü atık sularda bulunan, fenol ve türevleri adsorpsiyon sürecinde önemli rol oynamaktadır (Önal, 2006). Çözeltinin pH'ı iyonizasyon derecesini ve iyon yüklerini etkilemekte böylece adsorbanın yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetinin değişmesine neden olmaktadır. pH ortamdaki hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının fonksiyonudur. Adsorbanın yüzey yüklerine bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonlarının kuvvetli bir

şekilde adsorplanmalarından dolayı çözeltilerdeki diğer iyonların adsorpsiyonu engellenmektedir. Asidik pH'larda adsorban yüzeyinin pozitif yüklenme olasılığı arttığı için adsorban yüzeyi negatif yüklü iyonlar için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH değerlerinde ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenmektedir (Kılıç, 2009).

- ii. *Adsorban miktarı ve yapısı:* Adsorbanın fizikokimyasal yapısının adsorpsiyonun hızı ve kapasitesi üzerinde büyük ölçüde etkisi bulunmaktadır. Adsorpsiyon adsorbanın büyük ölçüde yüzey alanına bağlı olduğundan adsorpsiyon hızı ve kapasitesi spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Adsorbanın spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmını belirtmektedir. Bu nedenle adsorbanın partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonun verimini arttırmaktadır (Treybal, 1981).
- iii. *Çözeltinin başlangıç derişimi:* Çözeltinin başlangıç derişiminin artmasıyla adsorplanan madde miktarı hızla artar, ancak adsorban yüzeyinin adsorplanan moleküllerle doymasından sonra çözelti derişiminin artması adsorpsiyonu yavaşlatır (Aksu, 2008).
- iv. *Temas süresi:* Adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli faktörlerden birisi de adsorban ile çözeltinin temas süresidir. Adsorban etrafını çevreleyen sıvı film tabakasındaki maddeyi hızla adsorplar ve ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Temas süresi arttıkça adsorpsiyon hızında azalma görülür. Çünkü belirli bir süre sonunda adsorplanan madde ile çözücüdeki madde arasında denge kurulur. Adsorbanın adsorplama işlemini en iyi yaptığı zaman aralığı denge süresini ifade eder (Arslan, 2009).
- v. *Sıcaklık:* Adsorpsiyon işleminde sıcaklık önemli bir parametre olup hem adsorpsiyon hızını hem de adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Sıcaklığın adsorpsiyon işlemine etkisi adsorpsiyonun türünün ekzotermik veya endotermik olmasına bağlı olarak değişir. Eğer sıcaklık artışıyla beraber adsorpsiyon kapasitesi de artarsa, adsorpsiyon endotermik bir işlem olmaktadır. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azalması adsorpsiyonun ekzotermik bir süreç olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon bir denge işlemi olduğundan çok küçük sıcaklık değişimleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememektedir (Senthilkumaar, 2006).

- vi. *Karıştırma hızı*: Karıştırma adsorban ile adsorplanan moleküllerin çarpışma olasılığını arttırarak adsorpsiyon işlemini etkileyen diğer bir faktördür. Karıştırma hızı arttıkça adsorpsiyon hızı da artar. Belli bir karıştırma hızı sonunda adsorplanan madde ile çözücüdeki madde arasında denge kurulur. Karıştırma hızının çok fazla olması durumunda adsorban ile adsorplanan arasındaki bağ bozulacağından dengeye ulaşılan karıştırma hızının üzerine çıkılmamalıdır. Adsorpsiyon dengesinin kurulması adsorplanan ile adsorbanın türüne bağlı olarak değişim gösterebilir (Treybal, 1981).

1.5.4 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak amacıyla oluşturulmuş matematiksel ifadelerdir. Adsorpsiyon izotermi denge koşulları altında belirli bir sıcaklıkta adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe olan madde miktarıyla dengedeki çözelti derişimi arasındaki ilişkiyi ifade eden denklemdir. Adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı ve analizinde işlevsel bir rol oynadığı gibi genel olarak adsorbanın adsorplanan madde ile nasıl etkileştiğini tanımlar. Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için deneysel verilerin farklı izoterm modelleri ile olan uyumu incelenerek en uygun izoterm modeli belirlenir. Çünkü belirli koşullar altındaki veriler bir matematiksel modele uyarken başka koşullarda bu matematiksel modele uyum göstermez. Bu nedenle adsorpsiyon denge mekanizmasını açıklamak için genel bir matematiksel model bulunmamaktadır (Zhang ve ark., 2008). Adsorpsiyon izotermi kullanım nedenleri;

- i. Adsorbanın verilen atık suyun arıtımı için ekonomik olup olmadığını anlamak,
- ii. Kullanılan adsorbanın adsorplayabileceği maksimum kirletici miktarını belirlemek,
- iii. Adsorbanın atık sularda bulunan kirleticileri nasıl etkili bir şekilde adsorplayabileceği hakkında bilgi edinmek,
- iv. Kullanılan adsorbanın ömrünü belirleyebilmek için kullanılır (Güneysu, 2003).

En yaygın kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleri aşağıda belirtilmiştir.

- i. Langmuir izoterm modeli
- ii. Freundlich izoterm modeli

- iii. Temkin izoterm modeli
- iv. Dubinin–Radushkevich izoterm modeli
- v. Brunauer–Emmett–Teller (BET) izoterm modeli

Langmuir izoterm modeli: Yaygın olarak kullanılan bu adsorpsiyon izoterm modeli 1919 yılında Langmuir tarafından önerilmiştir (Balcı, 2014). Langmuir izoterm modelinde, adsorbanın yüzeyinde adsorplayıcı noktaların olduğunu kabul edilir. Her adsorplayıcı konumun bir molekülü adsorpladığı kabul edilir ve oluşan tabakanın bir molekül kalınlığında olduğu varsayılır. Langmuir izoterm modelinde; adsorpsiyon, adsorbat derişimlerindeki artışın doğrusal olarak değişim gösterir. Denge halinde maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığından, yüzey tek tabakayla kaplanmış olur. Bu durumda adsorbe edilen adsorbat miktarı sabittir. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi tek düze dağılım gösterir (Sawyer ve ark, 2013; Langmuir, 1916; Balcı, 2014). Langmuir adsorpsiyon modeli Eşitlik [1.1]'de verilmiştir.

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad [1.1]$$

Burada;

C_e : denge koşullarında çözültide adsorplanmadan kalan fenol derişimi (mg/L), b : adsorpsiyon entalpisi ile ilgili adsorplanan sorbente ilgisi ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg), q_{max} : yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için, adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan fenol miktarı ya da adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) olarak ifade edilir. Eşitlik [1.1]'ün doğrusallaştırılmasıyla Eşitlik [1.2] elde edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad [1.2]$$

C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiğinin y–ordinatının kesim noktası $1/bq_{max}$ ve eğimi ise $1/q_{max}$ 'ı verir. q_{max} ve b 'nin büyüklüğü yüksek adsorpsiyon kapasitesine işaret eder. Adsorpsiyon çok az, yani $bC_e \ll 1$ ise, denge birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı, çözültide adsorplanan madde miktarı ile doğru orantılıdır. Bu durumda eşitlik aşağıdaki forma indirgenir.

$$q_e = q_{max}bC_e \quad [1.3]$$

Adsorpsiyonun fazla olduğu durumda ise $bC_e \gg 1$ olduğundan dengede birim sorbent başına adsorplanan madde miktarı sabit kalır ve Eşitlik [1.4] ile ifade edilir.

$$q_e = q_{max} \quad [1.4]$$

Langmuir izoterm modeli seyreltik çözeltilerdeki adsorpsiyonda çok iyi sonuç vermektedir. Langmuir izoterminin esas karakteristiği denge faktörü olan R_L gibi boyutsuz bir denge parametresi ile ifade edilmektedir.

$$R_L = \frac{1}{(1+bC_0)} \quad [1.5]$$

R_L 1'den büyük olması durumunda adsorpsiyon prosesi gerekli ayırma işlemi için uygun olmaz. $R_L=1$ olması durumunda lineer, $0 < R_L < 1$ durumunda ayırma işlemi adsorpsiyona uygun ve $R_L = 0$ olması durumunda ise ayırma işleminde tersinmezdir (Erkut, 2008).

Freundlich izoterm modeli: Freundlich, adsorpsiyon prosesini ifade eden ampirik bir matematiksel denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbantın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojen olup farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşmaktadır. Freundlich izoterm modeli heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısı ve ilgisinin eşit olarak dağılmadığı çok tabakalı adsorpsiyon proseslerinde kullanılabilir. Bu model Eşitlik [1.6]'de tanımlanmıştır.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad [1.6]$$

Burada;

K_F : sıcaklığa, sorbente ve adsorplanan fenole bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti (1/mg), n : adsorpsiyon şiddetini gösteren

adsorpsiyon derecesi olarak ifade edilir. Eşitlik 1.6'nın doğrusallaştırılmış formu Eşitlik [1.7]'de gösterilmiştir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad [1.7]$$

$\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y ordinatının kesim noktasından ise $\ln K_F$ bulunur. $\ln K_F$ ve n değerlerinin büyük olması adsorbanın, adsorpsiyona eğilimi ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk gösterir (Febrianto ve ark., 2009).

Temkin izoterm modeli: Adsorban–adsorbat etkileşimlerinin adsorpsiyon üzerindeki dolaylı etkilerini ifade eden Temkin adsorpsiyon izoterm modeli ampirik bir denklem olarak türetilmiştir. Bu izoterm modeline göre adsorban yüzeyindeki aktif noktalar doldukça adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün logaritmik yerine lineer olarak azaldığı kabul edilmektedir. Temkin izoterm modelinin lineerleştirilmiş hali Eşitlik [1.8]'de verilmiştir.

$$q_e = (B \ln K_T) + (B \ln C_e) \quad [1.8]$$

Burada;

C_e : adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L), q_e : birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), B ve K_T : Temkin izoterm sabitleri olarak tanımlanır. q_e 'ye karşılık $\ln C_e$ 'nin grafiğe geçirilmesiyle Temkin izoterm sabitleri B ve K_T bulunabilir (Vargas ve ark., 2011).

Dubin–Radushkevich izoterm modeli: Dubinin–Radushkevich (D–R) izotermi, gaz fazda uygulanan adsorpsiyon için geliştirilen, mikro gözenek hacim doldurma teorisine dayanılarak türetilmiştir. Bu izoterm adsorbe edilen bir tabakanın çoklu tabaka karakteri sergilediğini varsayar. D–R adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon enerjisini hesaplamada kullanılır. Bu enerji değerleri adsorpsiyonun işleyişi hakkında bilgi verir. Enerji değerinin 8 kJ/mol'dan küçük olması durumunda van der waals

kuvvetlerinin etkili olduğu anlaşılır. D–R adsorpsiyon izotermi eşitlikleri Eşitlik [1.9], [1.10] ve [1.11]'de verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_{max} - B_D \varepsilon^2 \quad [1.9]$$

Burada;

q_e : birim adsorban başına adsorbana toplanan madde miktarı (mg/g), q_{max} : maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), B_D : adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit (mol^2/kJ^2), ε : Polanyi sabiti (kJ/mol) olarak tanımlanır.

$$E = \frac{1}{2B_D^{0.5}} \quad [1.10]$$

Burada;

E : birim mol adsorbat başına harcanan adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)'dir.

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{c_e}\right) \quad [1.11]$$

Burada C_e , adsorpsiyon sonrasında çözültide kalan madde miktarı (mg/L) olarak tanımlanır. $\ln q_e$ 'nin ε^2 'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile B_D ve q_{max} bulunur (Onyango ve ark., 2004; Dabrowski, 2001).

Brunauer–Emmett–Teller (BET) izoterm modeli: Bir adsorbanın karakterizasyonunda kullanılan en önemli parametrelerden biri de adsorbanın yüzey alanıdır. Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izoterm modeli gözenekli katıların spesifik yüzey alanlarını tayin etmede kullanılır. Bu model çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için uygulanmakta olup BET izotermi olarak bilinen Eşitlik [1.12]'de verilmiştir.

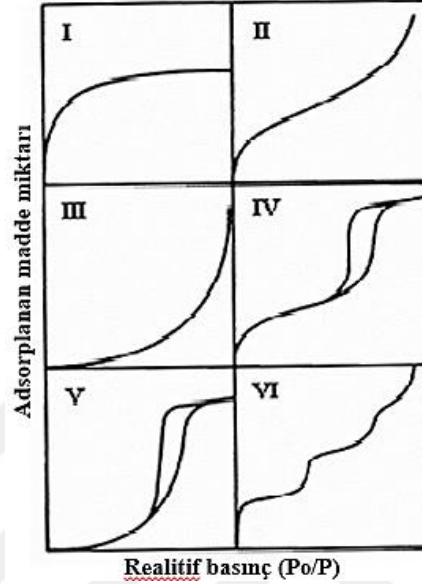
$$\frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{cV_m P_0} \frac{P}{P_0} = \frac{P}{V(P_0-P)} \quad [1.12]$$

Burada;

V : belirli bir sıcaklık ve basınç koşulunda adsorplanmış gazın standart koşullara göre hesaplanmış hacmini, P_0 : belirli sıcaklıkta adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı,

V_m : yüzeyin tek bir tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart koşullardaki hacmi, c : verilen herhangi bir sıcaklıkta bir sabit olup adsorplama gücünün bir ölçüsüdür (Wang ve ark., 2005).

Gözenekli katılarda görülen izoterm eğrileri Şekil 1.6' da görülmektedir.



Şekil 1.6 Gözenekli katılarda gözlenen adsorpsiyon izoterm tipleri.

Tip I: Çok küçük gözeneklere sahip adsorplayıcılarda görülür. Genellikle mikro gözenekli katıları karakterize eder. Bu tip izoterm, diğerlerinden farklı olarak hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonda görülebilir. Tip II ve Tip IV: Gözeneksiz veya geniş gözeneklere sahip katılara özgü izoterm türleridir. Mezo ve makro gözenekli katılarda görülebilir. Tip III ve Tip V: Adsorplanan moleküllerin birbirine ilgisi katı yüzeyinden daha fazla olduğunda görülür. Bu durum yüzey alanı ve gözenek analizi için elverişli değildir. Tip VI: Gözeneksiz veya tekdüze (uniform) yüzeye sahip katılarda görülür (Leofanti ve ark., 1998).

1.5.5 Adsorpsiyon kinetik modelleri

Adsorpsiyon hızını ve mekanizmasını belirlemek adsorpsiyon işleminin gerçekleştirileceği proseslerin tasarımı için oldukça önemlidir. Adsorpsiyon mekanizması adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile birlikte kütle taşınım ilkelerine de bağlıdır. Kinetik modeller kimyasal tepkimelerin ne kadar hızlı gerçekleştiğini ve tepkime hızını etkileyen faktörlerin durumunu açıklayan eşitliklerdir. Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde en yaygın olarak kullanılan

kinetik modeller; kaydırılmış birinci ve/veya ikinci mertebe kinetik modelidir (Uğurlu, 2009).

1.5.5.1 Kaydırılmış birinci mertebe kinetik model

Lagergren tarafından 1898 yılında geliştirilen kaydırılmış birinci mertebe kinetik modele göre katı-sıvı sistemleri için adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi Eşitlik [1.13]'de ifade edilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1[q_e - q(t)] \quad [1.13]$$

Burada;

q_e : denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), $q(t)$: herhangi bir t zamanında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarını (mg/g), t : zaman (min), k_1 : kaydırılmış birinci mertebe modelin tepkime hız sabiti (1/min) olarak tanımlanır. Bu kinetik modelin lineerleştirilmiş hali Eşitlik [1.14]'de gösterilmiştir.

$$\log [q_e - q(t)] = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad [1.14]$$

Eşitlik [1.14]'den yararlanılarak $\log [q_e - q(t)]$ değerlerine karşılık t değerleri grafiğe geçirilerek k_1 ve q_e sabitleri bulunur (Gupta ve Bhattacharyya, 2011).

1.5.5.2 Kaydırılmış ikinci mertebe kinetik model

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik model olan sözde ikinci mertebe kinetik model Ho ve Mc Kay tarafından geliştirilmiştir (Li ve ark., 2008). Bu modele göre adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi Eşitlik [1.15]'de verilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2[q_e - q(t)]^2 \quad [1.15]$$

Burada;

k_2 : kaydırılmış ikinci mertebe kinetik modelin hız sabiti ($\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$) olarak tanımlanmış ve denklemin lineerleştirilmiş hali Eşitlik [1.16]'da verilmiştir. Eşitlik

[1.16]'dan yararlanılarak $1/[q_e - q(t)]$ değerlerine karşılık t değerleri grafiğe geçirilirse k_2 ve q_e sabitleri bulunur.

$$\frac{1}{[q_e - q(t)]} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad [1.16]$$

1.6 Adsorbanların Rejenerasyonu

Adsorbanların yeniden kullanılabilirliği yani rejenerasyonu bir ayırma prosesi için hem maliyet hem de prosesin işletmesi açısından önemlidir. Adsorbanların rejenerasyonunda kullanılan yöntemler aşağıda açıklanmıştır.

1.6.1 Aktif karbonun rejenerasyon yöntemleri

Aktif karbonların fiyat artışları, adsorplanan madde açısından doymuş hale gelmiş olan aktif karbonların yeniden kullanımını sağlamak ve adsorpsiyon süreçlerini ekonomik açıdan daha çekici kılmak amacıyla rejenerasyon prosesleri geliştirilmiştir. Rejenerasyon işlemlerinde ısı yöntemleri, kimyasal yöntemler ya da uygun bir çözücü ile yer değiştirme işlemleri gibi değişik yöntemler uygulanabilir (Yuen ve Hameed, 2009).

Aktif karbonlar belirli bir kullanım ömrü sonunda adsorpsiyon kapasitelerini doldurarak işlevini gerçekleştiremez duruma gelirler. Bu durumda kullanılan aktif karbon ve kirletici uygun ise farklı rejenerasyon yöntemleri uygulanarak tekrar işlev kazandırılabilir. Rejenerasyon işlemlerinin gerçekleştirilemediği durumda ise adsorbanlar bertaraf edilirler. En çok tercih edilen rejenerasyon yöntemleri; ısı desorpsiyon, buhar uygulama, kimyasal ve basınçla rejenerasyon, ekstraksiyon, biyolojik rejenerasyon ve ısıl reaktivasyon olarak sıralanabilir. Genellikle bu yöntemler arasında en çok tercih edilen aktif karbonun uygulama amacına göre de değişim göstermesine karşın genellikle ısıl rejenerasyon yöntemidir. Bütün bu yöntemlerin uygulanma amacı adsorpsiyon ile yapıya bağlanan moleküllerin tekrar geri alınarak aktif karbon gözeneklerine işlevsellik kazandırmak ve tekrar kullanılabilir hale getirmektir (Menendez ve ark., 2006).

Kimyasal rejenerasyon: Kimyasal rejenerasyon işleminde doymuş hale gelen aktif karbon; metanol, etanol, benzen gibi çözücüler kullanılarak süperkritik ya da kritik altı noktada rejenere edilir. Dezavantajı ikinci kullanımda organik çözücü tam olarak

adsorplanamaz ve kimyasallar adsorbentlerin adsorplama kapasitesini azaltmaktadır. Kimyasalları tekrar uzaklaştırmak zor ve pahalı bir işlemdir.

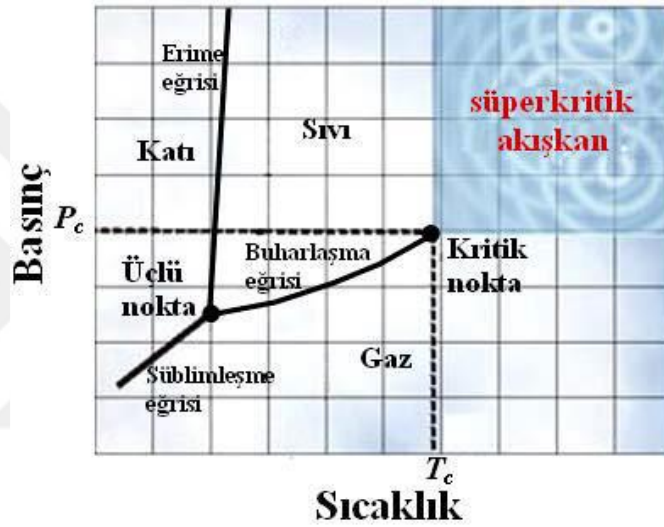
Biyorejenerasyon: Doymuş aktif karbon bakterilerle etkileştirilerek rejenere edilmektedir. Dezavantajı çok yavaş ve sadece biyo bozunabilir maddelere uygulanabilir olması kullanım alanını kısıtlamaktadır.

Isıl rejenerasyon: Çok kullanılan bir yöntem olup 800–1000 °C gibi yüksek sıcaklıklarda buhar ya da sıcak azot kullanılarak organik kirleticinin aktif karbondan ayrılması esasına dayanır. Dezavantajı uzun süreçte gerçekleşmesi, enerji tüketiminin fazla olması ve en önemlisi birçok ısıtma soğutma tekrarları sonucunda aktif karbonun fizikokimyasal yapısının zarar görmesidir (Yuen ve Hameed, 2009). Son yıllarda mikrodalga enerji ile rejenerasyon çalışmaları üzerinde yoğun araştırmalar gerçekleştirilmektedir. Mikrodalga ile rejenerasyon ısıl yöntemle benzerdir. Ancak ısıtma mekanizmaları birbirinden farklıdır. Mikrodalga son yıllarda dikkat çeken, moleküler düzeyde ısıtma kabiliyetine sahip bir rejenerasyon yöntemidir. Enerji ve zaman tasarrufu sağlaması, çevreci bir yöntem olması ve aktif karbonun adsorpsiyon hızını, kapasitesini dolayısıyla performansını koruması mikrodalga rejenerasyonunun en büyük avantajlarıdır (Ania ve ark., 2005). Mikrodalga rejenerasyon sadece aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini korumakla kalmayıp, rejenerasyon süresini geleneksel yöntemlere göre %90 civarında azaltmıştır (Menendez ve ark., 2010). Bunların dışında ısıtıcı kaynağı ile ısıtılan materyal arasında doğrudan bir etkileşimin olmaması, yüksek ısıtma hızı ve ısıtma ve kurutma süreçlerinde iyi bir kontrolün sağlanması da avantajları arasında sayılabilir (Jones ve ark., 2002).

Elektrokimyasal rejenerasyon: Elektrokimyasal rejenerasyon işlemi elektrolitik hücrede kullanılmış adsorban maddenin uygulanan gerilim altında rejenerasyonuna dayanır. İşlem sırasında adsorplanmış olan organik maddelerin desorpsiyonu veya parçalanması gerçekleşir ve böylece adsorpsiyon kapasitesi düzenlenir. Aktif karbonun elektrokimyasal rejenerasyonu hakkında ilk çalışma Owen ve Barry tarafından yapılmış ve rejenerasyon verimi % 61 olarak belirlenmiştir. Daha sonra bazı araştırmacılar tarafından fenol, boyar madde, toluen gibi organik maddelerin adsorpsiyonunda kullanılmış aktif karbonun rejenerasyonu çalışılmış ve % 95'in üzerinde rejenerasyon verimine ulaşılmıştır (San Miguel ve ark., 2001).

1.7 Süperkritik CO₂ Teknolojisi ile Adsorbanların Rejenerasyonu

Süperkritik akışkanlar sıcaklık ve basınçları, kritik noktaları (T_c ve P_c) üzerinde olan gaz ve sıvılardır. Kritik nokta, bir maddenin sıvı ve buhar fazının denge halinde bulunabildiği en yüksek sıcaklık ve basınç değerlerini ifade eder. Kritik noktanın üzerindeki sıcaklık ve basınçta bulunan madde süperkritik akışkan olarak adlandırılır. Kritik sıcaklığın üzerinde sıvı veya gaz olmayan üniform tek bir faz bulunur (Şekil 1.7). Kritik sıcaklığın altında ise yoğunlaşma ile sıvı faz ya da buharlaşma ile gaz faz mevcuttur. Kritik noktada akışkanın sıkıştırılabilirliği sonsuza kadar gider (Erkonak, 2007).



Şekil 1.7 Saf bir maddenin faz diyagramı (Dinçer ve ark., 2007).

Maddenin kritik molar hacime (V_c) sahip olduğu bu noktadaki sıcaklık kritik sıcaklık (T_c), basınç ise kritik basınçtır (P_c). Kritik molar hacim, T_c ve P_c değişkenlerine bağlıdır. T_c ve P_c 'de, sıvının molar hacmi gazın molar hacmine eşittir. Her maddenin kendine özgü bir V_c , T_c , P_c değeri vardır. Bazı maddeler için bu değerler Çizelge 1.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.5 Ekstraksiyon uygulamalarında çoğunlukla kullanılan bazı akışkanların kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri (Brunner, 1994)

Bileşik	T_c (°C)	P_c (bar)
Su	374.1	221.2
CO ₂	31	73.8
Propan	96.7	42.5
Etanol	240.8	61.4
Hekzan	234.4	30.1
Dietil eter	193.55	36.4
Aseton	235.0	47.0
İzopropil alkol	235.2	47.6

Süperkritik akışkanlar, basınç ve sıcaklığın değiştirilmesi ile kimyasal yapılarında bir değişiklik olmayan fakat fizikokimyasal özellikleri (yoğunluk, difüzyon hızı, dielektrik sabiti gibi) gaz ile sıvı arasında değişen akışkanlardır. Yani akışkan bu noktada ne tam bir gaz ne de tam bir sıvı gibi davranır. Dolayısıyla süperkritik akışkan sürekli olarak özellikleri ayarlanabilir bir çözücü olarak düşünülebilir. Süperkritik akışkanlarda kütle aktarımı oldukça hızlıdır ve difüzyon katsayısı sıvı durumuna kıyasla 10 kat daha yüksektir. Süperkritik akışkanların bu özellikleri, özellikle atık su arıtımında oldukça fayda sağlamaktadır.

Süperkritik akışkanların sıvılardan daha düşük viskozite ve daha yüksek difüzyon hızına sahip olması, yüksek ayırma verimliliğine sahip olduklarını gösterir. Süperkritik akışkanların bu özellikleri, bir katının veya sıvının ekstraksiyonunda kütle aktarım hızını artırıcı bir rol oynar. Normal koşullarda sıvı olarak su moleküllerini ele alacak olursak, güçlü kohezyon kuvveti nedeniyle oluşan yüksek yüzey gerilimine sahiptir. Bu etki görülebilir bir etkidir. Süperkritik akışkanların ise yüzey geriliminin sıfır olması, mikrogözenekli yapılar içine kolaylıkla difüze olabilmelerini sağlar. Difüzyon katsayısı, süperkritik akışkanlara yönelik süreçlerin modellenmesinde vazgeçilmez bir parametredir (Dinçer ve ark., 2007).

Süperkritik akışkanların geniş bir kullanım alanı vardır. En yaygın kullanılan süperkritik akışkanlar karbondioksit ve sudur. Süperkritik karbondioksit kolay bulunması, ucuz olması, zehirleyici olmaması gibi özelliklerinden dolayı süperkritik akışkan olarak en çok tercih edilen akışkandır. Bunun yanı sıra düşük toksik özelliği, inert olması, yanıcı ve patlayıcı özellik göstermemesi, yaygın bulunabilirliği diğer

önemli avantajları arasındadır. Süperkritik CO₂ (scCO₂) endüstriyel ölçeklerindeki uygulamalarında karşılaşılan problemlere pozitif yönde katkı sağlamasına karşın birçok kimyasal ve biyokimyasal madenin scCO₂ ortamındaki çözünürlükleri düşüktür. Gıda ve farmakolojik uygulamalarda geleneksel organik çözücülere alternatif olarak düşünülmektedir (Dinçer ve ark., 2007; Söğüt ve ark., 2007). Süperkritik akışkan (SCF) süreçleri, bilimsel ve teknolojik açıdan hızla gelişen bir alan haline gelmiştir. Son yıllarda, Almanya başta olmak üzere Amerika Birleşik Devletleri ve Japonya'da bu konuyla ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde yürütülmektedir. Bazı kullanım alanları; süperkritik akışkan ekstraksiyonu, süperkritik akışkan kromatografisi, kimyasal reaksiyonlar, nano ve mikro parçacık oluşturma, süperkritik akışkanlar ile kurutma, süperkritik su oksidasyonu, biyodizel üretimi ve soğutma olarak sıralanabilir. Ayrıca çözünürlüğünün ayarlanabilir olmasından dolayı, süperkritik akışkanlar ayırma ve saflaştırma, fraksiyonlama, yağların modifikasyonu, suların arıtılması gibi çok değişik uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir (Braker, 1980).

Süperkritik akışkan birçok alanda kullanımının yanı sıra son yıllarda adsorbanların yeniden kullanılabilirliği (rejenerasyonu) konusunda da tercih edilmeye başlanmıştır. Su arıtımında kullanılan adsorbanların adsorpsiyon sonucunda kirlenmesiyle yüklü olması ve adsorbanın türüne göre pahalı olması ve tekrar kullanılmasının istenilmesi sonucunda süperkritik akışkan teknolojisiyle adsorpsiyon sonucu adsorbanda biriken kirlenmenin uzaklaştırılması mümkündür. Atık suların arıtımında çoğu zaman kullanılan aktif karbon adsorpsiyon sonucunda atık sudaki kirlenmelerle yüklenir ve aktif karbonun tekrar kullanılabilmesi için rejenerasyonu gerekir. Bu durumda, adsorbanların süperkritik akışkan teknolojisi ile yeniden kullanılabilirliği mümkün hale gelebilir.

1.8 Konuya Yönelik Yapılan Çalışmalar

Literatür bulguları incelendiğinde, atık su arıtımında kullanılan adsorbanın çoğunlukla aktif karbon olduğu görülmüştür. Aktif karbon kullanılarak atık suların çeşitli kirlenmelerin uzaklaştırılmasına ve kullanılan aktif karbonun rejenerasyonuna yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalara bakacak olursak:

Halifax ve arkadaşları yaptıkları çalışmada biyokütle (Hurma çekirdeği) kökenli aktif karbona 4 nitrofenol (4-NP) adsorpsiyonu gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlar kömür

kökenli ve biyokütle (fındık kabuğu) kökenli ticari aktif karbonlarla karşılaştırılmıştır. Deneyle kesikli çalışan reaktörde 25–40 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır. 4–NP derişimi 0.5–2.0 g/L aralığındadır. Adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich izotermine uymaktadır. Sonuç olarak aktif karbonun bu çalışma aralıklarında 4–NP adsorpsiyonu için etkin bir adsorbent olduğunu belirtmişlerdir (Halifax ve ark., 2003).

Akdoğan yaptığı çalışmada, sulu çözeltilerden boyar madde, fenol ve pestisit gideriminde, endüstriyel atık olan tütün tarla atığından karbonizasyon işlemi sonucu aktif karbon elde etmiş ve adsorpsiyon çalışmaları üzerine; çözeltilerin pH'ı, adsorbant miktarı, başlangıç boyar madde, fenol ve pestisit derişimi, temas süresi ve sıcaklık gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkilerini incelenmiştir. Deneysel sonuçlara göre en yüksek boyar madde, fenol ve pestisit giderimi sırasıyla %98, %96 ve %96 olarak belirlenmiştir. Elde edilen verilerle adsorpsiyon izotermi, kinetik eşitlikler ve termodinamiksel ifadeler belirlenmiş ve incelenmiştir. Yapılan tüm deneylerde çözeltilerin başlangıç derişimi, temas süresi ve çözeltilerin sıcaklığı deneylerinde çözeltilerin derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon sonuçları Langmuir, Freundlich, D–R ve Temkin izotermine uygulanmış ve dört izoterm aralarında karşılaştırıldığında 20, 30, 40 ve 50 °C için r^2 değerlerinin Freundlich izotermi ile iyi bir uyum gösterdiği gözlenmiştir. Adsorpsiyonun termodinamiği incelendiğinde serbest enerji değişimi ΔG° 'nin negatif değerlerde hesaplanması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir (Akdoğan, 2013).

Liu ve arkadaşları granül aktif karbon (GAC) üzerine pentaklorfenolün (PCP) adsorpsiyonunu, modifiye bir mikrodalga fırında rejenerasyonunu ve mikrodalga gücü, GAC miktarı, GAC'nin nem miktarı ve mikrodalga enerjiye maruz kalma süresi gibi parametreleri araştırmışlardır. Adsorpsiyon deneyini 250 rpm karıştırma hızında, 25 °C sıcaklıkta, 4 saat süre ile 10 g GAC ve 2000 mg/L PCP çözeltilisini etkileştirilerek gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon sonrasında çözeltiler ve GAC filtrasyonla ayrılmıştır. GAC ile 7 mikrodalga rejenerasyon döngüsü gerçekleştirmişler ve rejenerasyon sonunda GAC'in miktarında kütlece % 5.5 azalma gözlemlenmiştir. Mikrodalga gücünü belirlemede diğer parametreler sabit tutularak (198 mg PCP, 10 g GAC 10 min maruz kalma süresi ve % 52.5 su bileşimi) 160,

320, 480, 640, 850 W'lık güçler denenmiş ve en uygun güç 850 W olarak bulunmuştur. Ayrıca bozunmanın hızlı olabilmesi için GAC'ın düşük nem içeriği hatta kuru olmasının gerektiğini vurgulamışlardır. Saf GAC'ın yüzey alanı 896.5 m²/g iken rejenere olmuş GAC'nin 983 m²/g olarak bulmuşlardır. Ayrıca rejenere olmuş GAC'ın saf GAC'a göre adsorpsiyon kapasitesinin çok daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. 7 kez rejenere edilmiş GAC'nin her bakımdan daha iyi yüzey özelliklerine sahip olduğunu, atık sulardan PCP alınımı için uygun, kolay, hızlı, enerji tasarrufu sağlayan bir proses olduğunu ve diğer benzer organik kirleticilere uygulanabileceğini vurgulamışlardır (Liu ve ark., 2004).

Kaustubha ve arkadaşları *Tectona Grandis* talaşından çinko klorür aktivasyonu ile hazırladıkları aktif karbonları atık sulardan fenol gideriminde kullanmışlardır. Çok iyi bir gözeneklilik ve yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar elde etmek için farklı kimyasal oranlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonlarla yapılan adsorpsiyon çalışmalarında fenol giderimi %92 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon sürecinin mekanizmasını açıklamak için kinetik modeller, adsorpsiyon denklemini ifade etmek için ise Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır (Mohanty ve ark., 2005).

Ania ve ekibi, fenol adsorpsiyonunda kullanılmış aktif karbonların rejenerasyonu için mikrodalga etkileşimi ve alışlagelmiş ısıtma yöntemlerini kullanmışlar ve bu iki yöntemin mikro ve mezo gözenek yapısı ile aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Bu amaçla kömürün, fiziksel aktivasyonu ve odunun kimyasal aktivasyonu (H₃PO₄) ile elde edilen aktif karbonlara belli derişimde (2 g/L) fenol çözeltisi adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Kullanılmış aktif karbonların rejenerasyonu iki ayrı şekilde yapılmıştır. Bu yöntemlerden ilkinde aktif karbonlar bir elektrik fırınında N₂ atmosferde 850 °C'ye ısıtılmıştır. Diğer yöntemde ise tek modlu bir mikrodalga sistemi kullanılmıştır. Rejenere edilen aktif karbonların karakterizasyonu için, N₂ ve CO₂ adsorpsiyon izotermi verileri kullanılmıştır (Ania ve ark., 2005).

Namane ve arkadaşları tarafından granüller aktif karbon kullanılarak çeşitli fenol bileşiklerinin asit ve baz boyaların adsorpsiyonu deneyleri yapılmış ve ticari aktif karbon ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada granüller aktif karbon kahve tortunun kimyasal aktivasyonu ile hazırlanmıştır. Üretilen ve ticari granüller aktif karbonlara

fenollerin ve boyaların (asit ve baz) adsorpsiyon izotermi kesikli çalışma ile saptanmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları süresince fenol giderimi üretilen aktif karbonda %91, ticari aktif karbonda ise %95 olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçları Freundlich ve Langmuir izoterm modellerin her ikisine uyduğunu saptamışlardır (Namane ve ark., 2005).

Tsai ve arkadaşları yaptıkları çalışmada asidik boyanın, tarımsal atık olan şeker kamışı kırıklarının $ZnCl_2$ ile aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Langmuir yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi kullanılarak karbon ürününün ortalama gözenek çapı hesaplanmıştır. Yüzey alanı ve gözenek hacminin değerleri doyurma oranının artması ile lineer olarak arttığı gözlenmiştir. Her deneyde 50 mg karbon kullanılmıştır. Başlangıç derişimleri farklı olan boya çözeltilerinden belirli miktarda alınarak termostatik, karıştırıcılı banyoda 20 °C ve 40 °C'da 20 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan adsorbanın üzerindeki asit boyanın izotermi bulunmuş ve genel izoterm eşitlikleri ile karşılaştırılmıştır. %25'lik $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi 20 °C'de 2.34 mg/g, 40 °C'de 3.16 mg/g olarak bulunmuştur. Hacimce %100 lük $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi 20 °C'de 4.86 mg/g, 40 °C'de 5.78 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuç olarak izoterm verilerinin Langmuir izotermine uyduğunu saptamışlardır (Tsai ve ark., 2001).

Srivasta, gübre fabrikası atık çamurundan elde edilen aktif karbon ile fenol adsorpsiyonu yanında özellikle aseton, asetik asit, metanol, nitrik asit ve sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak rejenerasyon işlemi üzerindeki çalışmalara ağırlık vermişlerdir. Elde edilen aktif karbon bu çalışmalar sonunda adsorpsiyon kapasitesinin %90'ını korumakta olduğu ve çözünebilir yeteneklerinden dolayı organik rejenerantların, inorganik olanlardan daha etkili olduğu saptanmıştır (Srivasta, 1995).

Srivasta ve arkadaşları, gübre fabrikalarından çıkan atık çamuru önce hidrojen peroksit ile okside ettikten sonra 200 °C'ye ısıtmış ve ürünü soğuduktan sonra buhar, hava ve azot atmosferinde aktifleştirerek aktif karbon üretmişler. Bu çalışmada adsorpsiyon karakteristikleri ve özellikleri araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları sürekli karıştırılmalı bir reaktörde pH=2.4 ve 10 değerlerinde 12 saat sürekli karıştırma yapılarak sistemin dengeye ulaşması beklenmiştir. Yapılan kinetik

çalışmalarında düşük derişimlerde ve pH'ın 5'den küçük olduğu durumlarda dinitrofenol adsorpsiyonunu çok iyi gerçekleştirdiğini ve adsorpsiyon kapasitesinin 128 mg/g olduğunu saptamışlardır (Srivasta ve ark., 1987).

Mondal ve arkadaşları (2007), Fe^{3+} ile modifiye edilen granüle aktif karbon numunesi ile Fe, Mn ve As iyonlarının giderimini incelemişlerdir. pH=5–7 aralığında ve 30°C'de en yüksek arsenik giderim %'sini Fe^{3+} ile modifiye edilen aktif karbon için %98, granüle aktif karbon için %71 bulmuşlardır. Granüle aktif karbon numunesi için sıcaklık artıka giderim yüzdesinin azaldığını demir yüklü aktif karbon numunesinde ise, kuvvetli bağlardan dolayı giderim yüzdesinin sıcaklıkla değişmediğini belirtmişlerdir.

Gülbeyi ve ark. (2005) şeker endüstrisi atığı olan şeker pancarı küspesinin karbonize edilmesiyle aktif karbon elde etmişler, fenol çözeltilisinden fenolün adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyona başlangıç fenol derişimi, etkileşim süresi, sıcaklığı ve pH'ın etkisi araştırılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon verileri kullanılarak termodinamik parametrelerin bulunması amaçlanmıştır. Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini belirlemede başlangıç pH'nin sıcaklığın ve başlangıç fenol derişiminin büyük ölçüde etkili olduğu bulunmuştur. Sıcaklık 60 °C, başlangıç fenol derişimi 500 g/L olduğunda fenol adsorpsiyonu artmıştır. Adsorpsiyon modeli Freunlich izotermine uymuştur. Kinetik verilerin ise kaydırılmış 2. mertebe kinetik modele uygun olduğu bulunmuştur. Termodinamik parametreler ise ΔG° 'ın negatif işaretli oluşu kendiliğinden olan adsorpsiyon prosesini, ΔS° 'ın pozitif olması adsorpsiyon esnasında katı–çözelti ara yüzeyinde geliştiği güzel artış olduğunu ve ΔH° 'ın pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermiştir.

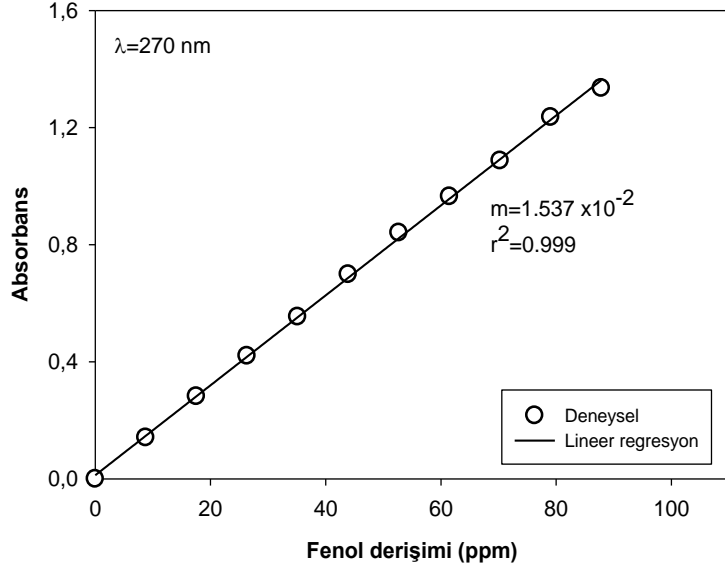
2. MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

Tez projesi kapsamında adsorban olarak kullanılan aktif karbon İSKİ Kağıthane İçme Suyu Arıtma Tesisi (İstanbul, Türkiye)'nden temin edilmiştir. Fenol (%90'lık sulu çözeltisi, 843984), NaOH ve HCl Merck firmasından (Merck Millipore Co., Almanya) satın alınmıştır. Fenol çözeltisinin hazırlanmasında iletkenlik değeri 18.2 MΩ cm olan deiyonize su (Milli-Q Gradient, Millipore) kullanılmıştır. Süperkritik akışkan ortamında fenolün aktif karbondan desorpsiyonu için saflık derecesi ≥ 99.995 olan sıvı CO₂ (HABAŞ, İzmir) kullanılmıştır.

2.2 Fenol için Kalibrasyon Doğrusunun Hazırlanması

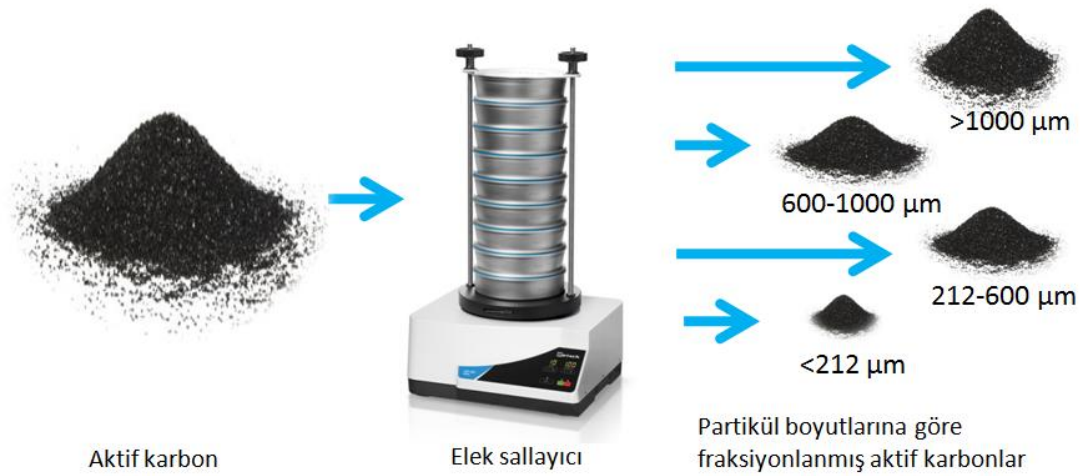
Kalibrasyon doğrusunun hazırlanabilmesi amacıyla öncelikle 5–90 ppm derişim aralığında hacimleri 100 mL olan 10 farklı fenol çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin öncelikle Uv–vis spektrofotometrede (1800 Model, Shimadzu Inc., Japonya) 200–800 nm dalga boyu aralığında spektrum taraması gerçekleştirilmiştir. Elde edilen spektrum verilerinden yola çıkılarak fenol için en uygun dalga boyu 270 nm olarak saptanmış olup belirlenen dalga boyu literatürle uyum içindedir. Hazırlanan farklı derişimlerdeki fenol çözeltilerin 270 nm dalga boyundaki absorbans değerleri Şekil 2.1'de görüldüğü gibi grafiğe geçirilmiştir. Fenol derişimine karşı absorbans verileri Sigma Plot Version 10.0 (Systat Software Ltd., İngiltere) yazılım programı yardımıyla lineer regresyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Lineer regresyon işlemi sonunda eğim $m=1.537 \times 10^{-2}$ ve $r^2=0.999$ olarak hesaplanmıştır. İstatiksel bulgular 5–90 ppm fenol derişim aralığında okunan absorbans değerlerinin teorik olarak Lambert–Beer kanunu ile uyum içinde olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.1 Fenol çözeltisi için kalibrasyon doğrusu (λ=270 nm).

2.3 Partikül Boyut Dağılımı Analizleri

Aktif karbonları belli partikül boyutlarına göre sınıflandırmak için 212, 600 ve 1000 µm gözenekliliğe sahip elekler kullanılarak Retsch Marka Type AS200 Basic Model (Rheinische, Almanya) elek analiz cihazı ile fraksiyonlama işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.2). Elek analizi sonunda belli tanecik büyüklüğüne göre fraksiyonlanan örnekler adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmak üzere koyu renkli şişelerde stoklanmıştır. Yüksek lisans tez projesi kapsamında fenolün aktif karbona adsorpsiyon işlemlerinde; <212 µm, 212–600 µm, 600–1000 µm ve >1000 µm partikül boyutuna sahip fraksiyonları kullanılmıştır.



Şekil 2.2 Aktif karbonun partikül boyutlarına göre fraksiyonlama işlemi.

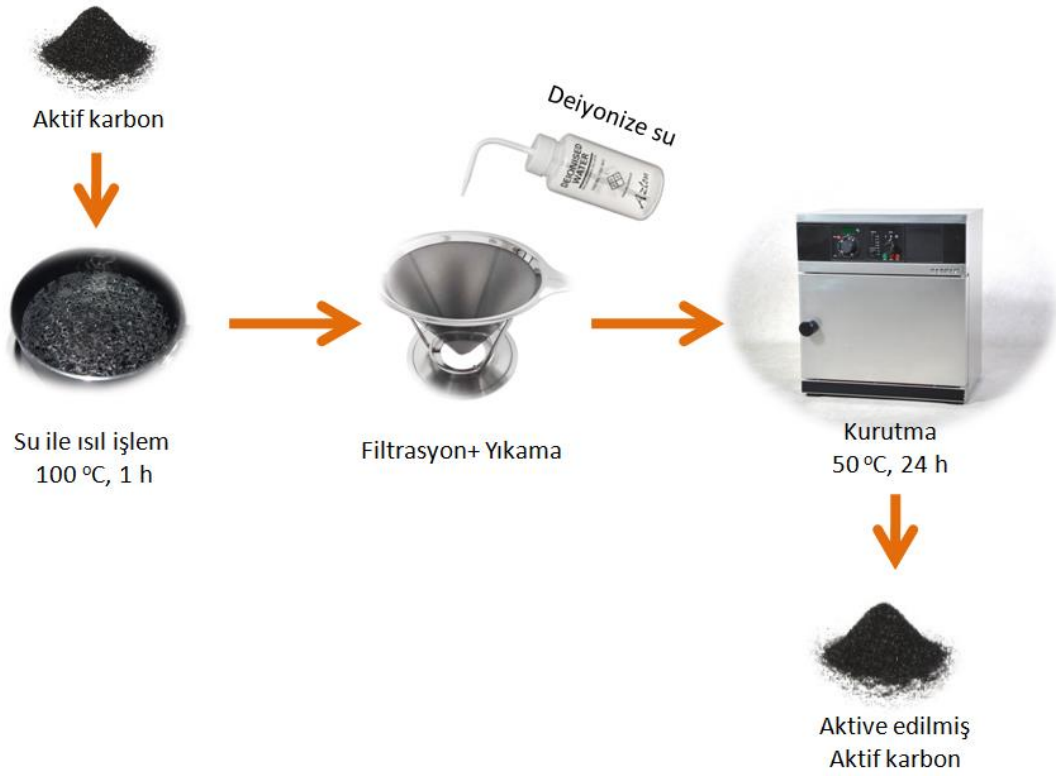
2.4 Fenolün Aktif Karbona Adsorpsiyonu

Ön İşlemler: Fenolün aktif karbona adsorpsiyonu öncesinde; $<212 \mu\text{m}$, $212\text{--}600 \mu\text{m}$, $600\text{--}1000 \mu\text{m}$ ve $>1000 \mu\text{m}$ boyut aralığına sahip aktif karbonların öncelikle ön işlem süreçleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.3). Bu süreçte öncelikle, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki deiyonize su içinde aktif karbonların 1 h süreyle ısıtılmasına maruz bırakılmıştır. Bu işlemi filtrasyon ve deiyonize su ile yıkama işlemleri izlemiştir. Adsorpsiyon işlemlerinde kuru adsorban kütlesinin belirlenebilmesi amacıyla yıkamış ıslak aktif karbonlar yaklaşık 24 h süreyle $50 \text{ }^\circ\text{C}$ sabit sıcaklıkta çalışan sıcaklık ve havalandırma kontrollü Memmert UM 400 Model (Memmert GmbH+Co. KG, Schwabach, Almanya) etüve sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur.

Adsorpsiyon deneyleri: Aktif karbona fenolün adsorpsiyon deneyleri 250 mL hacimli amberden imal edilmiş olan hava sızdırmaz kapalı cam şişelerde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 100 mL hacimli belli başlangıç derişimine sahip fenol çözeltisi kullanılmıştır. Fenolün aktif karbona adsorpsiyon sürecinde adsorpsiyon verimine;

- i. Adsorban miktarının etkisi (0,25, 0,50 ve 1 g)
- ii. Başlangıç fenol derişiminin etkisi (25, 50, 100, 200, 400, 600, 800 ve 1000 ppm)
- iii. Karıştırma hızı etkisi (150 ve 250 rpm)
- iv. Sıcaklık etkisi (25 ve $35 \text{ }^\circ\text{C}$)
- v. Partikül boyutu etkisi ($212 < D_p < 600 \mu\text{m}$, $600 < D_p < 1000 \mu\text{m}$, $D_p > 1000 \mu\text{m}$)
- vi. Başlangıç pH etkisi (7.5, 8.5, 9.5, 10.5 ve 11.5)

incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri Şekil 2.4’de gösterilen sıcaklık ve karıştırma hızı kontrollü Barnstead International/LAB Line MAXQ 4000 Model orbital çalkalayıcıda (Illinois, A.B.D) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.3 Adsorbannın ön işlem süreci.



Şekil 2.4 Fenolün aktif karbona adsorpsiyon süreci.

2.5 Aktif Karbonun Toplam Yüzey Alanı, Gözenek Hacmi ve Ortalama Gözenek Yarıçapının Belirlenmesi

Yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı yüksek çözünürlüklü yüzey alanı ölçüm cihazında (AUTOSORB 1C Model, Quantachrome Instruments, Florida, ABD) 77 K'de belirlenmiştir. Adsorpsiyon öncesinde örnekler 300 °C'de 1.3 Pa'a ulaşmaya kadar vakum uygulanmıştır. Bu koşullarda örnek 8 h tutulmuştur. Yüzey alanı, gözenek hacmi ve mikro gözenek hacmi sırayla çok noktalı Brunauer, Emmett and Teller (BET) ve Dubinin–Radushkevich (DR) yöntemleri ile belirlenmiştir. Gözenek boyut dağılımı ise Kelvin denklemini temel alan Barrett, Joyner, Halenda (BJH) yöntemi ile belirlenmiştir. Toplam gözenek hacmi (V_T) adsorpsiyon ve desorpsiyonun aynı anda gerçekleştiği nokta olana $p/p^0 = 0.99$ 'da adsorplanmış hacim olarak alınmıştır. Tüm örnekler arasında kıyaslama yapılabilmesi için aynı yöntemlere göre analiz edilmiştir.



Şekil 2.5 Yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı cihazı.

2.6 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi

Aktif karbonların yüzey morfolojileri Şekil 2.6'da gösterilen ve Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan MIRA 3 model Taramalı Elektron Mikroskobunda (Tescan Orsay Holding A.S., Kohoutovice, Çekoslovakya) analizlenmiştir. Görüntüleme işlemi öncesi aktif karbon materyallere herhangi bir kaplama ve ön işlem uygulanmamıştır.



Şekil 2.6 Taramalı elektron mikroskobu.

2.7 Şişme DeneYeri

Granül formdaki aktif karbonların kesme gerilimlerine karşı dayanımı ve partiküllerin sulu sistemde hacimsel olarak şişme potansiyeline yönelik karakterizasyon çalışmaları Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd., İngiltere) cihazında kalma süresi ile partiküllerin hidrodinamik boyutlarındaki değişimlerin analizi ile belirlenmiştir. DeneYelerde 120 mL deiyonize su içinde derişimi 5 g/L olacak şekilde 600–1000 µm boyut dağılımına sahip aktif karbon fraksiyonları kullanılmıştır. Belirtilen derişimde granül formdaki aktif karbonlar dinamik koşullarda 8 h süreyle 1000 rpm karıştırma/pompalama hızında işlem görmüştür.



Şekil 2.7 Mastersizer 3000 cihazı.

2.8 Termal Gravimetrik Analiz

Aktif karbonun TGA analizleri Shimadzu TGA50 model (Shimadzu Inc., Japonya) termal gravimetrik analiz sisteminde ölçülmüştür. Al₂O₃ kroze içinde 75 mg aktif karbon 10 mL/min hava akış hızı ve 10 °C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

2.9 Süperkritik CO₂ ile Aktif Karbonun Rejenerasyonu ve Yeniden Kullanılabilirliği

Fenolce doymuş aktif karbonların süperkritik CO₂ ile desorpsiyon süreci, akışkan fazına göre sürekli katı faza göre ise kesikli olarak işletilen; sıcaklık, basınç, akış hızı ve yardımcı çözücü besleme kontrollü süperkritik akışkan ekstraksiyon sisteminde (ISCO Marka SFX 220 model, A.B.D) incelenmiştir (Şekil 2.8). 10 mL iç hacme sahip 316-paslanmaz çelikten imal edilmiş yüksek basınç kolonu içine yaklaşık 3 g fenolce doymuş aktif karbon yerleştirilmiştir.



Şekil 2.8 Süperkritik akışkan ekstraksiyon cihazı.

Yüksek basınç kolonun giriş ve çıkış konumlarında, ortalama 2 µm gözenekliliğe sahip yüksek basınca dayanıklı sinterlenmiş cam+alüminyumdan imal edilmiş filtreler kullanılmıştır. Sıvı CO₂ tüpünden alınan CO₂ yüksek basınç şırınga pompa (ISCO, 100 DX Model, NE, Linhon, A.B.D.) yardımıyla yüksek basınç kolonun yerleştirildiği üniteye (ISCO, SFX 220 Model, NE, Lincon, A.B.D.) beslenmiştir. Sıvı CO₂ tüpünden yüksek basınç şırınga pompasına gelen CO₂ laboratuvar ortam sıcaklığı ve boru hatlarındaki ani genleşmeler nedeniyle gazlaşma eğilimi göstermektedir. Bu eğilimi ortadan kaldırmak ve şırınga pompaların performansını arttırmak amacıyla pompa başlıkları 4 °C'a soğutulmuştur. Soğutma akışkanı olarak etilen glikol çözeltisi kullanılmıştır. Bu akışkanın sıcaklık kontrolünü ve pompa

başlıklarına taşınmasını sağlamak için bir soğutmalı sirkülatör (Haake C25P Phoenix II, Thermo Electron Co., A.B.D) kullanılmıştır. Rejenerasyon prosesinde, istenilen işletme basıncında beslenen CO₂ yüksek basınç kolonunun bulunduğu ünite içinde bulunan elektrikli ısı değiştiriciden geçirilerek CO₂'nin istenilen işletme sıcaklığına ulaşması sağlanmıştır. Süperkritik CO₂'nin desorpladığı fenolik çözelti sıcaklık ve akış hızı kontrollü bir mikro vanadan (restricator) geçerek örnek toplama kabında toplanmıştır. Mikro vananın sıcaklığı basınçlı akışkanın akış hızına bağlı olarak 80 °C'de tutulmuştur. Yardımcı çözücü (hacimce %10 H₂O) etkisinin incelendiği deneylerde ise ikinci yüksek basınç şırınga pompa kullanılmış ve istenilen (v/v) oranda süperkritik CO₂+yardımcı çözücünün yüksek basınç kolonuna beslenmesi sağlanmıştır. Tüm bu süreçler sistem üzerinde bulunan kontrol ünitesi yardımı ile kontrol edilmiştir.

Aktif karbon üzerine adsorplanmış fenolün süperkritik CO₂ ile geri kazanım süreci aşağıda belirtilen koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Süperkritik CO₂ akış hızı : 1 mL/min

İşletme basıncı : 300 bar

İşletme sıcaklığı : 40 °C

Yardımcı çözücü : H₂O

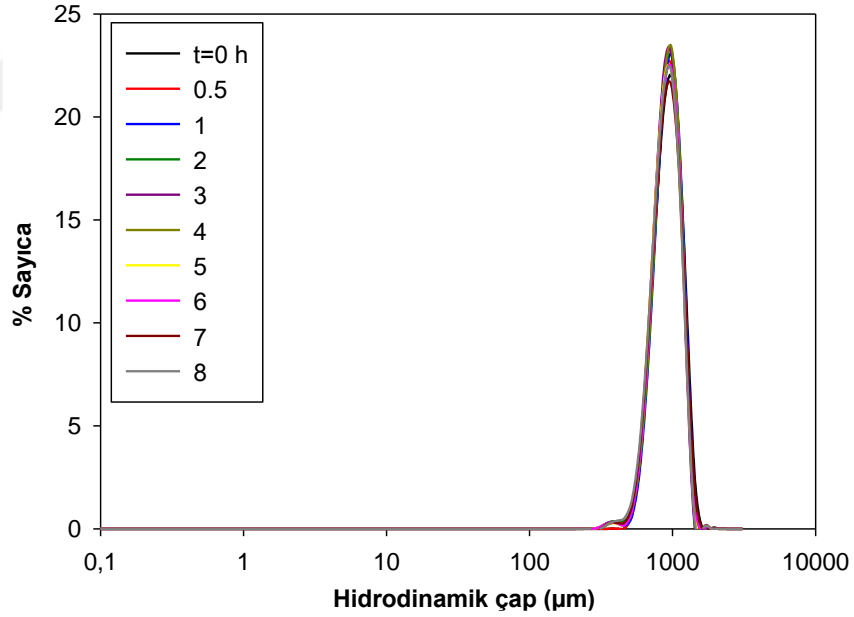
Yardımcı çözücü derişimi : % 10 (v/v)

3. DENEYSEL BULGULAR

3.1 Aktif Karbonun Karakterizasyonu

3.1.1 Şişme deneyleri

Granül formda aktif karbonların kesme gerilimlerine karşı dayanımı ve partiküllerin sulu sistemde hacimsel olarak şişme potansiyeline yönelik karakterizasyon çalışmaları Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd., İngiltere) cihazında kalma süresi ile partiküllerin hidrodinamik boyutlarındaki değişimlerin analizi ile belirlenmiştir. Deneylerde 120 mL deiyonize su içinde derişimi 5 g/L olacak şekilde 600–1000 µm boyut dağılımına sahip aktif karbon fraksiyonları kullanılmıştır. Belirtilen derişimde granül formdaki aktif karbonlar dinamik koşullarda 8 h süreyle 1000 rpm karıştırma/pompala hızında işlem görmüştür. Farklı kalma sürelerinde belirlenen partikül boyut dağılımları Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

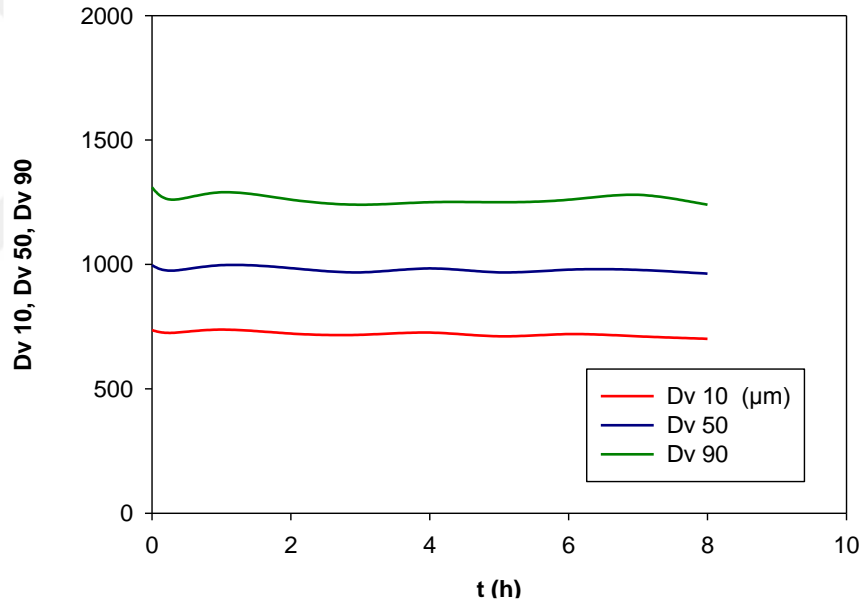


Şekil 3.1 Granül formdaki aktif karbonun boyut analizi.

Logaritmik skalaya sahip x -ekseni incelendiğinde granül formda aktif karbonların elek analizi ile gerçekleştirilen fraksiyonlama işleminde 600–1000 µm partikül boyut dağılıma sahip fraksiyonların gerçekte 310–1430 µm partikül boyut dağılıma sahip olduğu saptanmıştır. Granül formda aktif karbonların su içinde belirtilen süre

içerisinde bir şişme eğilimine sahip olmadığı ve boyutlarının stabil olduğu görülmektedir.

Granül formda bulunan aktif karbonların şişme analizleri yapılmak üzere tekrar Mastersizer 3000 (*Malvern Instruments Ltd., United Kingdom*) cihazı kullanılmış, 120 mL saf su içerisinde 5 g/L derişiminde aktif karbon 500 rpm karıştırma hızında karıştırılarak cam hazne içerisinde 8 h boyunca geçirilmiş ve maddede şişmenin gerçekleşip gerçekleşmediği incelenmiştir. Elde edilen bulgular Şekil 3.2’de verilmiştir. Deneyde kullanılan 5 g/L derişimindeki aktif karbonun hacimce %10’u (D_v10 (μm) 750 μm , %50’si ($D_v 50$) 1000 μm ve %90’ı ($D_v 90$) 1300 μm aralığında olduğu görülüp belirtilen derişim ve/veya boyutlarda herhangi bir şişme olmadığı gözlenmiştir. Bu durum granül formdaki aktif karbonun linyit bazlı olduğunun göstergesidir.



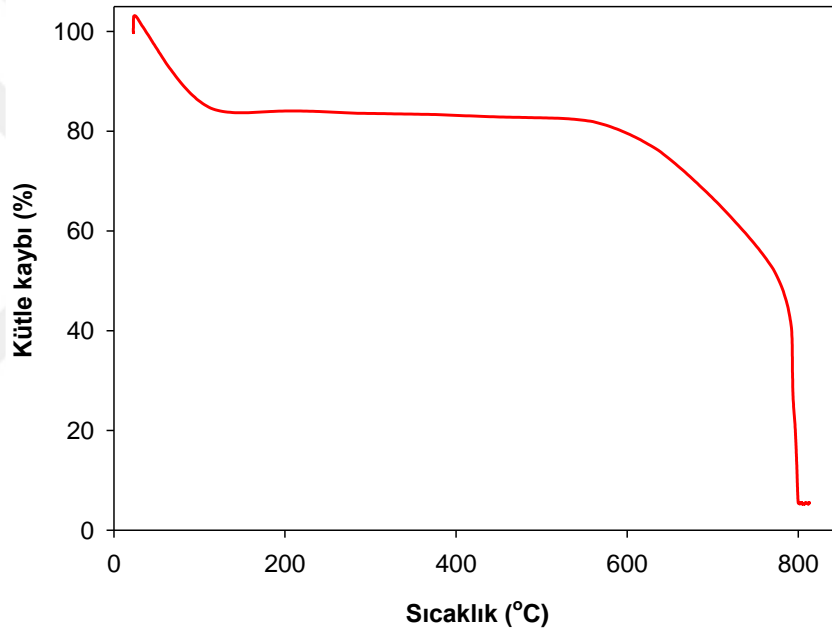
Şekil 3.2 Granül formdaki aktif karbonun şişme analiz sonuçları.

3.1.2 Gözenek dağılımı analizi

Yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı yüksek çözünürlüklü yüzey alanı ölçüm cihazında (AUTOSORB 1C Model, Quantachrome Instruments, Florida, ABD) 77 K’de belirlenmiştir. 600–1000 μm partikül boyut dağılıma sahip fraksiyonlara sahip aktif karbonun toplam yüzey alanı 9100 m^2/g , toplam gözenek hacmi 7.752 mL/min (<1664.4 Å ve $p_0/p=0.99422$ için) ve ortalama gözenek yarıçapı 17.01 Å olarak saptanmıştır.

3.1.3 Termal gravimetrik analizler

Termogravimetrik analiz, numunenin inert atmosferde belirli bir ısıtma hızı ile ısıtılırken zamanla kütle kaybının kaydedilmesi prensibine dayanmaktadır. Kütle kaybının sebebi su ve benzeri uçucu bileşenlerin artan sıcaklıkla beraber yapıdan uzaklaşmasıdır. Partikül boyut dağılımları 600–1000 μm arasında olan aktif karbonun TGA spektrumu Şekil 3.3’de gösterilmiştir. Aktif karbon örneğinin TGA termogramı incelendiğinde nem ve uçucu bileşenlerden kaynaklı yaklaşık 20 °C’de başlayan ve 113 °C’de sona eren %16.4’lük kütle kaybı söz konusudur. Aktif karbonun bozulmasından (decomposition) kaynaklı yaklaşık 113 °C’den başlayan ve 800 °C’da sona eren %78.5’lik bir kütle kaybı söz konusudur.



Şekil 3.3 Aktif karbonun 20–800 °C arasında incelenen TGA termogram sonucu.

3.2 Aktif Karbona Fenolün Adsorpsiyonu

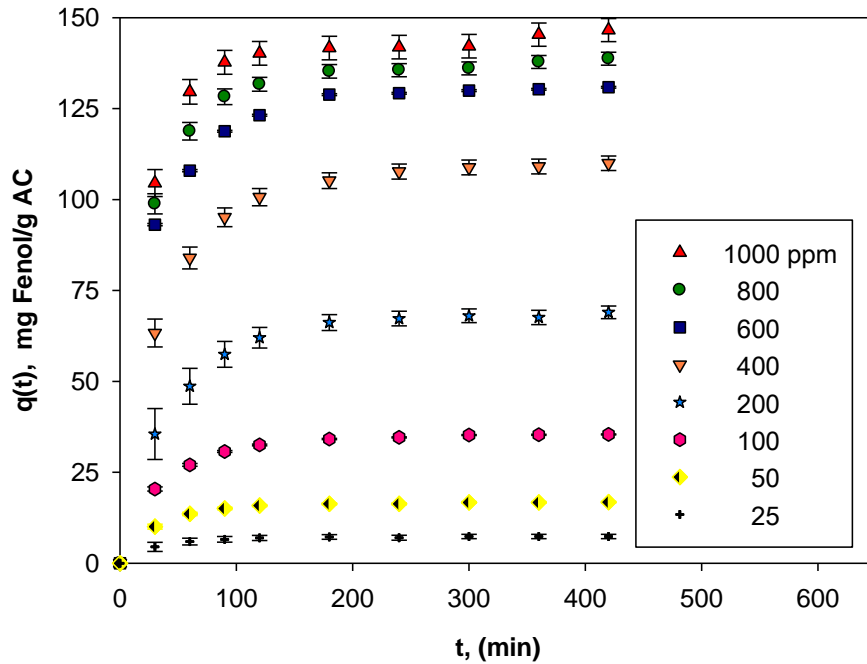
3.2.1 Başlangıç fenol derişiminin etkisi

Partikül boyutları $600 < D_p < 1000 \mu\text{m}$ aralığında olan granül formdaki aktif karbona (AC) fenolün adsorpsiyon süreci 25 °C sıcaklık ve 150 rpm karıştırma hızı koşullarında araştırılmıştır. Başlangıç fenol derişiminin etkisi (C_0) ise 25–1000 ppm derişim aralığında incelenmiştir. Belli bir derişimdeki 100 mL fenol çözeltisine aktif karbon derişimleri; 2.5, 5 ve 10 g/L olacak şekilde 3 farklı adsorban miktarı eklenmiştir. Adsorban miktarlarının $m_{AC}=0.25, 0.5$ ve 1 g olduğu koşullarda, kalma süresi (t) ile birim adsorban başına katı yığın ortamına adsorplanan fenolün derişimi

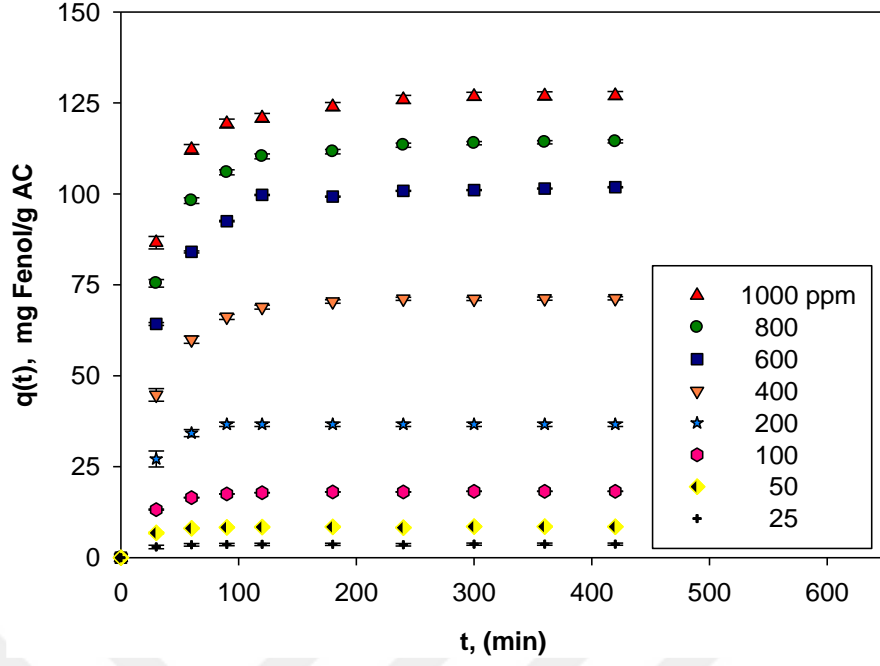
(q, mg fenol/g AC) farklı C_0 değerleri için adsorpsiyon eğrileri sırasıyla; Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'de gösterilmiştir. Herhangi bir zamanda aktif karbona adsorplanan fenol derişimi Eşitlik [3.1]'de tanımlanmıştır.

$$q(t) = \frac{C_0 - C(t)}{m_{AC}} \times V \quad [3.1]$$

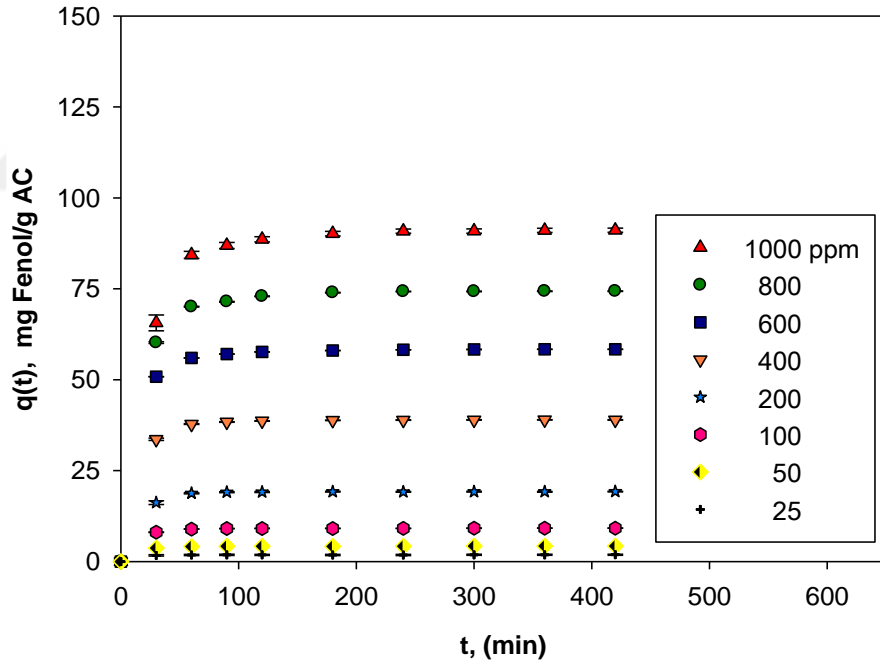
Genel olarak, kalma süresi ile katı yığına fenolün adsorpsiyonu önce artmakta ve daha sonra denge koşulları sağlandığından katı yığındaki fenol derişimi sabit kalmaktadır. Düşük aktif karbon derişiminde (2.5 g/L) gerçekleştirilen ayırma işleminde birim adsorban kütlesi başına adsorplanan fenol miktarları C_0 'ın artmasıyla artmaktadır. Benzer değişimler orta aktif karbon derişiminde (5 g/L) ve yüksek aktif karbon derişiminde (10 g/L) de saptanmıştır. Ayırma işleminde sabit bir C_0 koşulunda kullanılan AC'nin kapasite özelliğinin artırılmasıyla katı yığın derişimi azalmaktadır. Bu değişim m_{AC} değerinin 0.25 g'dan 0.5 g'a ya da 0.5 g'dan 1 g'a artırılmasıyla katı faza adsorplanan fenolün derişim (q, mg fenol/g AC) değerleri yarı yarıya azalmaktadır. Fenol gideriminde adsorban derişimin etkili olduğu görülmektedir. Çünkü adsorban derişimi artıkça yüzey alanı artmakta fakat adsorplanan fenol miktarı değişmediğinden adsorbanın da kapasitesi azalmaktadır. Bu yüzden adsorban miktarı artıkça katı yüzeye adsorplanan fenol miktarında azalma görülmektedir.



Şekil 3.4 Başlangıç fenol derişimi etkisi (T=25 °C, N=150 rpm, m_{AC} =0.25 g).



Şekil 3.5 Başlangıç fenol derişimi etkisi (T=25 °C, N=150 rpm, m_{AC}=0.5 g).



Şekil 3.6 Başlangıç fenol derişimi etkisi (T=25 °C, N=150 rpm, m_{AC}=1 g).

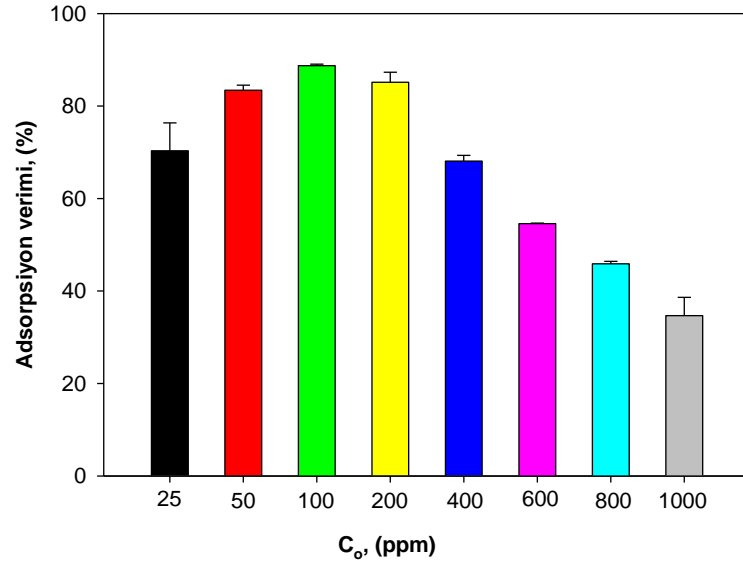
3.2.1.1 Adsorpsiyon verimine başlangıç fenol derişimini etkisi

Yukarıda verilen adsorpsiyon kinetik eğrilerinin daha iyi yorumlanabilmesi için elde edilen deneysel bulgulardan yararlanarak her bir m_{AC} koşulunda ulaşılan adsorpsiyon verimleri Şekil 3.7, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9’de gösterilmiştir. Şekillerde tanımlanmış olan adsorpsiyon verimleri Eşitlik [3.2]’de tanımlanmıştır.

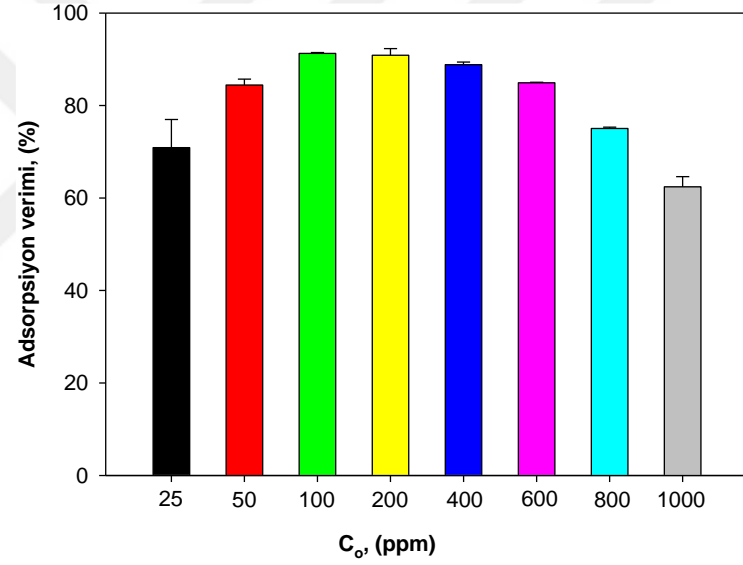
$$\% \text{ Adsorpsiyon verimi} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad [3.2]$$

İncelenen tüm m_{AC} koşullarında ulaşılan adsorpsiyon verimleri C_o derişimin artmasıyla önce artmakta daha sonra azalmaktadır. Ancak düşük adsorban derişiminde (2.5 g/L), $C_o=100$ ve 200 ppm koşullarında yüksek adsorpsiyon verimlerine ulaşılmıştır. $C_o=100$ ppm koşullarında adsorpsiyon verimi $\%88.7 \pm 0.3$ olmasında karşın C_o ’ın şiddet özelliği 2 kat artırıldığında adsorpsiyon verimi $\%85.1 \pm 2.2$ olarak saptanmıştır. C_o ’ın 200 ppm üzerindeki koşullarda ise adsorpsiyon verimlerinde önemli azalmalar söz konusudur. Orta adsorban derişiminde (5 g/L), $C_o=100$, 200 ve 400 ppm koşullarında yüksek adsorpsiyon verimlerine ulaşılmıştır. C_o ’ın 100 ppm’den 400 ppm’e artırılmasıyla adsorpsiyon verimleri; 100 ppm için $\%91.3 \pm 0.2$, 200 ppm için $\%90.9 \pm 1.4$ ve 400 ppm için $\%88.8 \pm 0.5$ olarak saptanmıştır. Yüksek adsorban derişiminde (10 g/L) ise $C_o=100$, 200, 400 ppm koşullarında daha yüksek adsorpsiyon verimlerine ulaşılmıştır. C_o ’ın 100 ppm’den 400 ppm’e artırılmasıyla adsorpsiyon verimleri; 100 ppm için $\%91.8 \pm 0.2$, 200 ppm için $\%95.9 \pm 0.5$ ve 400 ppm için $\%97.3 \pm 0.1$ olarak saptanmıştır. C_o ’ın 100 ppm üzerindeki koşullarda adsorpsiyon verimleri $\%90$ ’ın üzerinde olduğu görülmektedir.

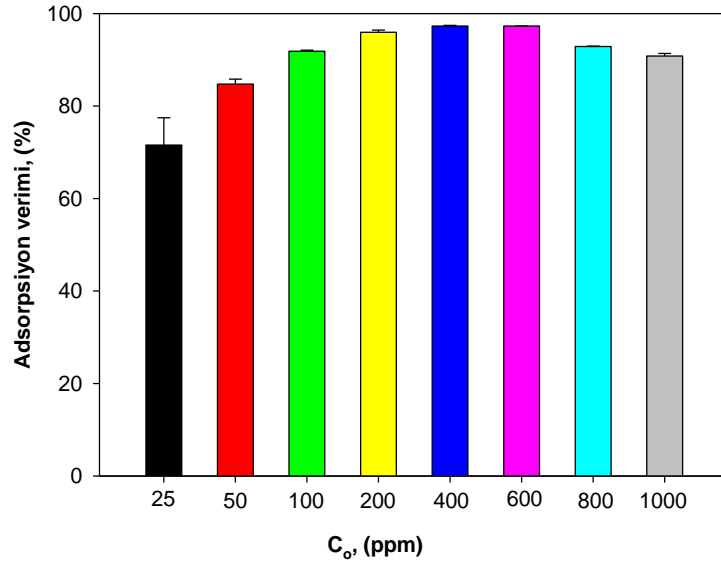
Genel olarak sabit bir C_o değerlerinde m_{AC} ’nin artmasıyla adsorpsiyon verimlerinde artış görülmektedir. Adsorban derişiminin artmasıyla katıya adsorplanan fenol miktarı artması ve bunun sonucunda adsorpsiyon verimlerinde de bir artışın görülmesi beklenen bir sonuçtur. Adsorpsiyon prosesi ile sulardaki fenolün giderilmesine yönelik granül formdaki aktif karbonun kapasite özelliği oldukça önemli bir parametredir. Adsorpsiyon verimi C_o ve m_{AC} ’nin bir fonksiyonu olduğu görülmektedir. İşletme maliyeti açısından en uygun adsorbent derişim 5 g/L olarak saptanmıştır. Belirtilen adsorban derişiminin $C_o=100-400$ ppm derişim aralığında fenolün gideriminin daha etkin olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.7 Başlangıç fenol derişiminin adsorpsiyon verimine etkisi (T=25 °C, N=150 rpm, m_{AC}=0.25 g).



Şekil 3.8 Başlangıç fenol derişiminin adsorpsiyon verimine etkisi (T=25 °C, N=150 rpm, m_{AC}=0.5 g).

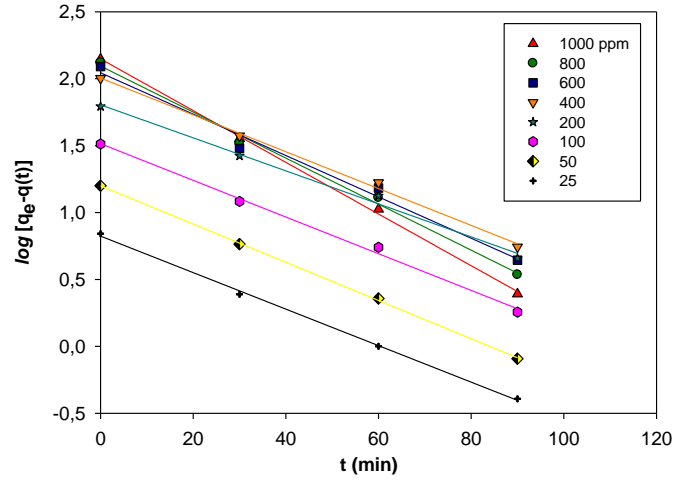


Şekil 3.9 Başlangıç fenol derişiminin adsorpsiyon verimine etkisi (T=25 °C, N=150 rpm, m_{AC}=1 g).

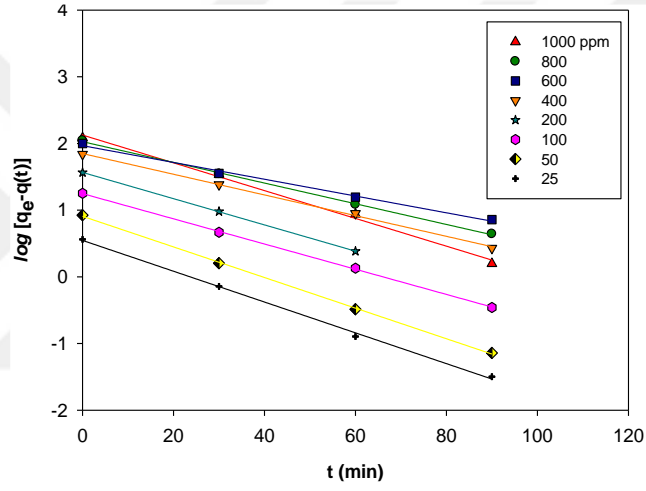
3.2.1.2 Adsorpsiyon kinetik modellerine başlangıç fenol derişiminin etkisi

Granül formdaki aktif karbona fenolün adsorpsiyon sürecinde elde edilen kinetik veriler (Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6) Bölüm 1.5.5’de Eşitlik [1.14] ile tanımlanmış olan kaydırılmış 1. mertebe kinetik (pseudo–first order model) ve Eşitlik [1.16] ile tanımlanmış olan kaydırılmış 2. mertebe kinetik (pseudo–second order model) modellerine uyumu incelenmiştir. Granül formdaki aktif karbona fenolün adsorpsiyon süreci Eşitlik [1.16]’de tanımlanmış olan kaydırılmış 2. mertebe kinetik modele uygunluk göstermediği saptanmıştır. Eşitlik [1.13]’in doğrusallaştırma işlemi sonucunda deneysel bulguların $t - \log [q_e - q(t)]$ karşı grafikleri çizildiğinde (Şekil 3.10, Şekil 3.11 ve Şekil 3.12) kaymalardan $\log q_e$ ve eğimde de $-k_1/2.303$ bulunur.

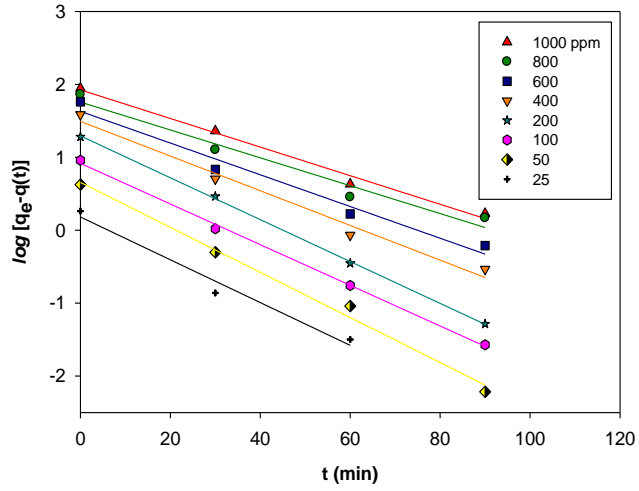
Farklı aktif karbon derişimlerinde (2.5, 5 ve 10 g/L) ve farklı fenol başlangıç derişimlerinde gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan kaydırılmış 1. mertebe kinetik model sabitleri Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.10 Farklı fenol derişimlerinde 1. mertebe kinetik modeli için $t - \log [q_e - q(t)]$ değişimleri ($m_{AC}=0.25$ g).



Şekil 3.11 Farklı fenol derişimlerinde 1. mertebe kinetik modeli için $t - \log [q_e - q(t)]$ değişimleri ($m_{AC}=0.5$ g).



Şekil 3.12 Farklı fenol derişimlerinde 1. mertebe kinetik modeli için $t - \log [q_e - q(t)]$ değişimleri ($m_{AC}=1$ g).

Tüm koşullarda deneysel veriler ile kaydırılmış 1. mertebe kinetik modelinin oldukça iyi bir uyum gösterdiği saptanmıştır. Doğrusallaştırma işlemlerinde regresyon katsayısı r^2 değerleri 0.9719 ile 1 arasında değişmektedir. Kaydırılmış 1. mertebe kinetik modeli bulguları değerlendirildiğinde $t - \log [q_e - q(t)]$ grafiklerinin kayma değerlerinden hesaplanan katı faz için tanımlanmış denge verileri q_e (model) ile deneysel bulgulardan elde edilen q_e değerleri arasındaki standart sapma değerleri ortalama ± 0.0671 mg/g'dir. Elde edilen bu sonuçlar dikkate alındığında pH=7.5 koşullarındaki deiyonize su ortamında gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecinin kinetiğinin kaydırılmış 1. mertebe kinetik modele oldukça iyi bir uyum göstermektedir.

Çizelge 3.1 Farklı aktif karbon ve fenol başlangıç derişimleri için kaydırılmış 1. mertebe kinetik model sabitleri

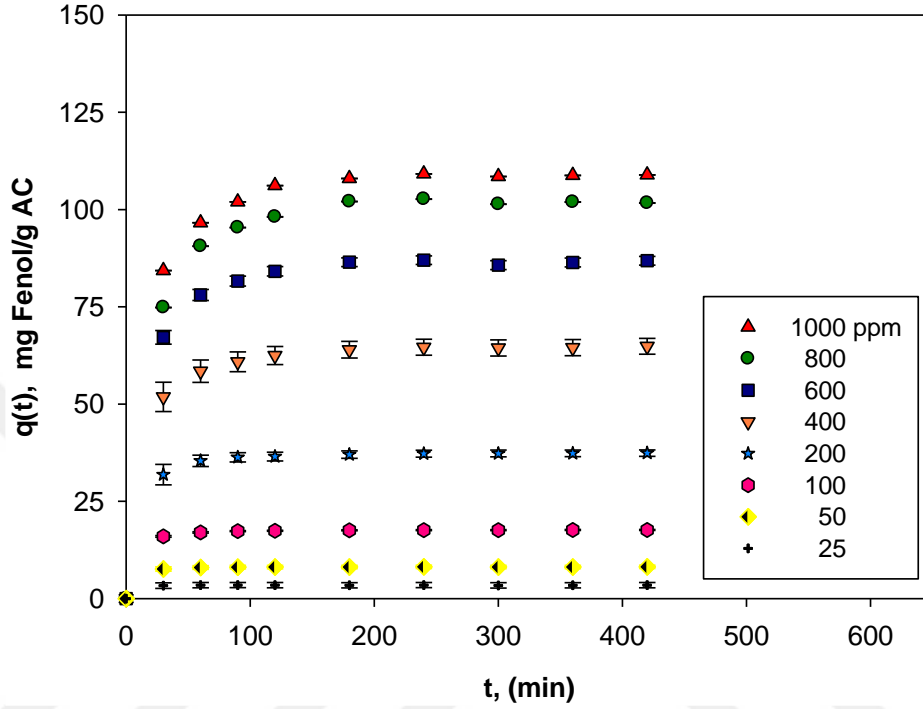
m_{AC} (g)	C_o (ppm)	q_e (mg/g)	q_e (Model) (mg/g)	k_1 (1/min)	r^2	Standart sapma
0.25	25	6.95	6.66	0.0313	0.9987	0.0236
	50	15.83	15.83	0.0329	0.9997	0.0126
	100	32.51	32.70	0.0315	0.9961	-0.0405
	200	61.99	63.78	0.0283	0.9924	-0.0513
	400	100.66	101.09	0.0317	0.9966	-0.0380
	600	123.17	110.71	0.0357	0.9844	0.0922
	800	131.68	124.28	0.0396	0.9949	0.0586
	1000	140.19	140.57	0.0444	0.9989	-0.0305
0.5	25	3.64	3.52	0.0532	0.9981	0.0480
	50	8.39	8.09	0.0529	0.9996	0.0231
	100	17.85	17.70	0.0435	0.9997	0.0158
	200	36.64	36.80	0.0453	1.0000	-0.0046
	400	68.87	70.62	0.0356	0.9984	-0.0296
	600	99.72	92.68	0.0290	0.9952	0.0413
	800	110.32	106.40	0.0356	0.9992	0.0208
	1000	120.91	133.72	0.0479	0.9950	-0.0699
1	25	1.83	1.52	0.0675	0.9753	0.1982
	50	4.22	4.53	0.0712	0.9919	-0.1321
	100	9.09	8.28	0.0642	0.9983	0.0539
	200	19.11	19.68	0.0661	0.9995	-0.0297
	400	38.66	31.10	0.0548	0.9826	0.1500
	600	57.65	42.73	0.0502	0.9719	0.1753
	800	72.91	57.20	0.0439	0.9654	0.1717
	1000	88.59	84.10	0.0451	0.9888	0.0991

Düşük adsorban derişimlerinde ($m_{AC}=0.25$ g) kaydırılmış 1. mertebe kinetik sabiti C_o 'ın artmasıyla 600 ppm'e kadar önemli bir değişim göstermemesine karşın 800 ppm ve üzerindeki derişimde artmaktadır. 25–1000 ppm derişim aralığında ortama kaydırılmış 1. mertebe kinetik sabiti 0.0344 ± 0.0041 1/min'dir. Ayırma işleminde kullanılan adsorban miktarının 2 katı arttığı orta adsorban derişim ($m_{AC}=0.5$ g) koşullarında kaydırılmış 1. mertebe kinetik sabitlerinde genel olarak bir artış olduğu görülmektedir. Bu süreçte C_o 'ın 25 ppm'den 600 ppm'e artmasıyla kaydırılmış 1. mertebe kinetik sabiti 0.0532 1/min'dan 0.0290 1/min'e azalmakta daha sonra ise artarak 0.0479 1/min'e ulaşmaktadır. Orta adsorban derişimin de 25–1000 ppm derişim aralığında ortalama kaydırılmış 1. mertebe kinetik sabiti 0.0429 ± 0.0071 1/min olarak saptanmıştır. Bu çalışmada kullanılan en yüksek adsorban derişiminde ($m_{AC}=1$ g) kaydırılmış 1. mertebe kinetik sabitlerinde bir artış söz konusudur. C_o 'ın 25 ppm'den 1000 ppm'e artmasıyla kaydırılmış 1. mertebe kinetik sabiti 0.0579 ± 0.0094 1/min olarak saptanmıştır. Elde edilen bulgulardan yararlanarak adsorpsiyon işleminde kullanılan granül formdaki aktif karbon derişimin artmasıyla kaydırılmış 1. mertebe kinetik sabitleri arttığı belirlenmiştir. C_o 'ın 25–1000 ppm aralığında granül formdaki aktif karbon derişimin 0.25 g'dan 1 g'a artmasıyla kaydırılmış 1. mertebe kinetik sabiti sırasıyla; 0.0344 ± 0.0041 , 0.0429 ± 0.0071 ve 0.0579 ± 0.0094 1/min olarak saptanmıştır.

3.2.2 Karıştırma hızının etkisi

Sıvı yığın ortamdaki konveksiyon etkisinin artırılmasıyla sıvı–katı ara yüzeyinde adsorban dış yüzeyinde oluşan durgun film tabakasında moleküler düzeydeki kütle aktarım kısıtlamalarının etkisini azaltmak ve bu sürecin adsorpsiyon eğrisi ve adsorpsiyon verimine etkisini incelemek amacıyla; belirlenen en uygun adsorban derişiminde (5 g/L) karıştırma hızının etkisi incelenmiştir. Partikül boyutları $600 < D_p < 1000$ μ m aralığında olan granül formdaki aktif karbona fenolün adsorpsiyon süreci 25 °C sıcaklık, 250 rpm karıştırma hızı koşullarında ve $C_o=25$ –1000 ppm derişim aralığında incelenmiştir. Belirtilen koşullarda, kalma süresi ile $m_{AC}=0.5$ g için katı yığın ortamına adsorplanan fenolün farklı C_o 'daki adsorpsiyon kinetik eğrileri Şekil 3.13'de ve her bir C_o değerinde ulaşılan adsorpsiyon verimler ise Şekil 3.14'de gösterilmiştir. Bu bölümde elde edilen deneysel bulgular ile $T=25$ °C, $N=150$ rpm, $m_{AC}=0.5$ g koşullarında gerçekleştirilen (Şekil 3.5) adsorpsiyon kinetik eğrisiyle karşılaştırıldığında 250 rpm'de $C_o > 200$ ppm olduğu derişimlerde katı

yığındaki fenol derişiminin azaldığı görülmektedir. Diğer fenol derişimlerinde ise hemen hemen benzerlik görülmektedir. Karıştırma etkisinin arttırılması ile katı yığına adsorplanan fenolün dengeye gelme sürelerinde (~3 h) önemli bir değişim olmadığı görülmektedir.

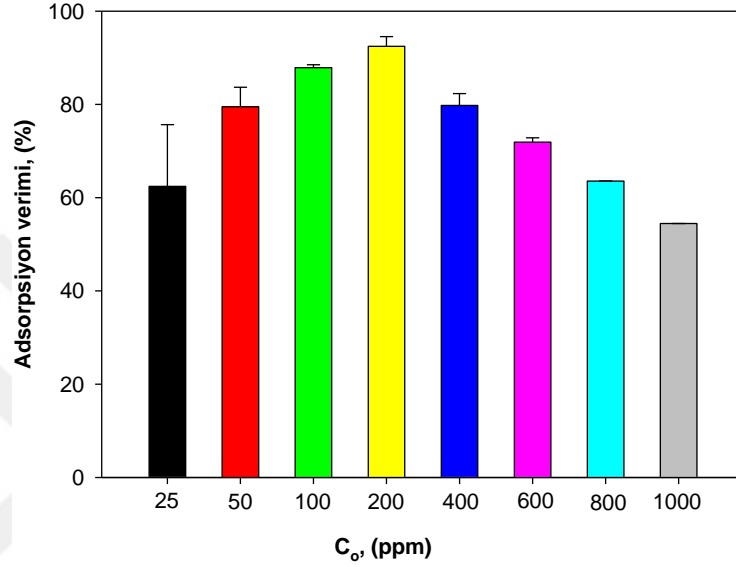


Şekil 3.13 Başlangıç fenol derişimi etkisi (T=25 °C, N=250 rpm, m_{AC}=0.5 g).

3.2.2.1 Adsorpsiyon verimine karıştırma hızının etkisi

150 rpm koşulları ile kıyaslandığında (Şekil 3.8), karıştırma hızının artmasıyla adsorpsiyon verimlerinde önemli bir artış saptanmamıştır. 250 rpm koşullarında da C_o=100, 200 ve 400 ppm koşullarında yüksek adsorpsiyon verimlerine ulaşılmıştır. C_o'ın 100 ppm'den 400 ppm'e artırılmasıyla adsorpsiyon verimleri; 100 ppm için %87.93±0.6, 200 ppm için %92.4±2.1 ve 400 ppm için %79.8±2.5 olarak saptanmıştır. Ancak düşük karıştırma hızı ile karşılaştırıldığında 250 rpm'de adsorbanın parçalanmaya başladığı ve sıvı yığında daha küçük partiküllerin karıştırma hızı etkisiyle süspansiyon halinde kalmaktadır. Bu da ürün verimliliğinde yaklaşık %2'lik artışa neden olmaktadır. Treybal (1981), karıştırma adsorban ile adsorplanan moleküllerin çarpışma olasılığının artırdığını ve bu nedenle adsorpsiyon işlemini etkileyen önemli bir parametre olduğunu belirtmektedir. Karıştırma hızının artmasıyla adsorpsiyon hızı da artar. Belli bir karıştırma hızı sonunda adsorplanan madde ile sıvı yığındaki madde arasında bir denge kurulur. Karıştırma hızının çok

fazla olması durumunda adsorban ile adsorplanan arasındaki bağ bozulacağından dengeye ulaşılan karıştırma hızının üzerine çıkılmamalıdır. Araştırmacı, adsorpsiyon dengesinin kurulması adsorplanan ile adsorbanın türüne bağlı olarak değişim gösterebileceğini vurgulamaktadır. Bu bağlamda, kullanılan adsorbanın yeniden kullanılabilirliği ve adsorbanın fenol adsorplama potansiyelinde önemli değişimler yaratmamak adına en uygun karıştırma hızı 150 rpm olarak belirlenmiştir.



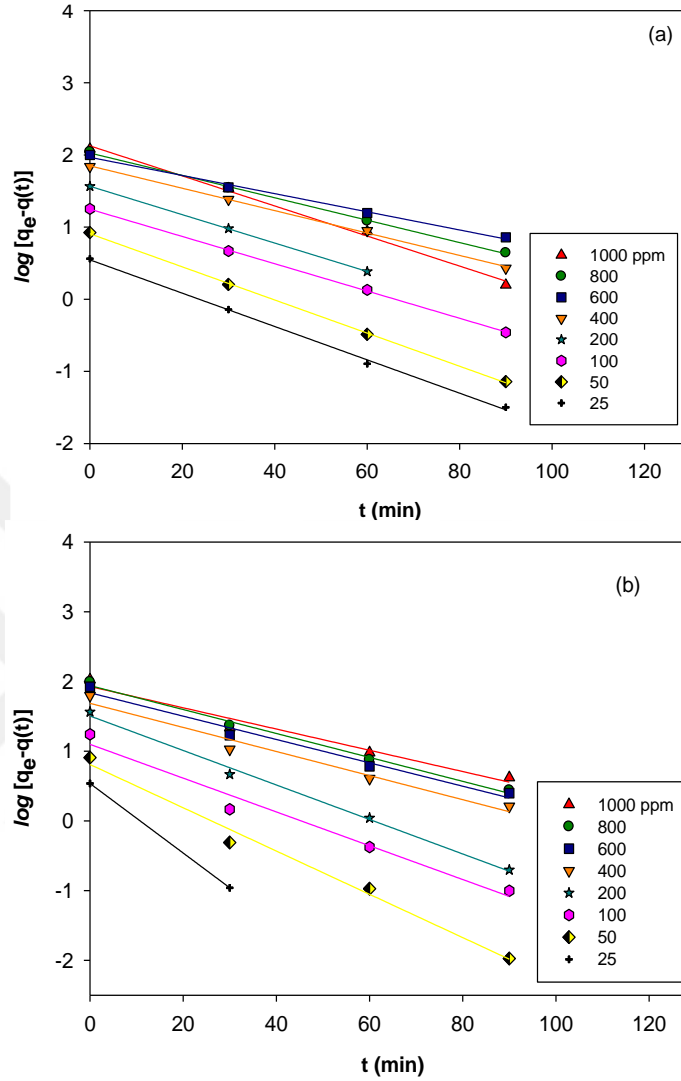
Şekil 3.14 Başlangıç fenol derişiminin adsorpsiyon verimine etkisi (T=25 °C, N=250 rpm, m_{AC}=0.5 g).

3.2.2.2 Adsorpsiyon kinetik modellerine karıştırma hızı etkisi

Fenolün katı yığın ortama adsorplama işlemi için önemli bir parametre olan karıştırma hızı etkisi belirli derişim aralıklarında incelenmiş ve elde edilen deneysel bulgular ile 150 ve 250 rpm için kaydırılmış 1. mertebe kinetik eğrileri Şekil 3.15’de verilmiştir. Kaydırılmış 1. mertebe kinetik eğrilerinde kayma $\log q_e$ değerini eğim ise $-k_1/2.303$ değerlerini ifade etmektedir. Bu değerler Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri ve deneysel sonuçlardan elde edilen kaydırılmış 1. mertebe kinetik modeli eğrilerine bakıldığı zaman her iki karıştırma hızının da modele uyumluluk sağladığı gözlenmiştir. Kaydırılmış 1. mertebe kinetik modeli eğrilerinden faydalanılarak regresyon r^2 değerleri bulunmuş ve bu değerlerin 0.9950 ile 1.000 arasında olduğu saptanmıştır. Deneysel verilerden elde edilen katı yığın ortamındaki fenol derişimi (q_e) ile kaydırılmış 1. mertebe kinetik modeli eğrilerinden elde edilen q_e değerlerine

bakıldığı zaman genel olarak birbiriyle yakın ve ortalama standart sapma değerinin ± 0.0483 olduğu görülmektedir.



Şekil 3.15 Farklı karıştırma hızlarında 1. mertebe kinetik modeli için $t - \log [q_e - q(t)]$ değişimleri ($m_{AC}=0.5$ g) a) $N=150$ rpm, b) $N=250$ rpm.

Karıştırma hızının 150 rpm olduğu koşulda $t - \log [q_e - q(t)]$ grafiklerinin eğimlerinden bulunan kaydırılmış 1. mertebe kinetik sabitlerine bakılacak olunursa genel olarak başlangıç derişiminin (C_0) artması ile birlikte kaydırılmış 1. mertebe kinetik sabitlerinde önce azalma sonrasında ise artma gözlenmiştir. Başlangıç derişimi 25 ppm'den 600 ppm'e varıncaya kadar kaydırılmış 1. mertebe kinetik sabiti azalırken 600 ppm ve üzerindeki derişimlerde kinetik sabitlerinde artış görülmektedir. Derişim aralığı 25–1000 ppm aralığında kaydırılmış 1. mertebe kinetik sabiti ortalama olarak 0.0429 ± 0.0071 1/min bulunmuştur. Karıştırma hızının

250 rpm'e yükseltildiği durum için aynı durum söz konusu değildir. Başlangıç derişimi ($C_o=25$ ppm) iki kat arttırıldığı zaman kaydırılmış 1. mertebe kinetik sabiti 0.1149 1/min değerinden 0.0714 1/min değerine yükselmiştir ve 50 ppm'den daha fazla derişimlere çıkıldığında ise kaydırılmış 1. mertebe kinetik sabitinde azalma görülmüş öyle ki 1000 ppm derişiminde kaydırılmış 1. mertebe kinetik sabiti 0.0350 değerine ulaşmıştır. Karıştırma hızlarının 150 ve 250 rpm olduğu koşullarda kaydırılmış 1. mertebe kinetik sabitleri sırasıyla 0.0429 ± 0.0071 ve 0.0565 ± 0.0185 olarak bulunmuştur.

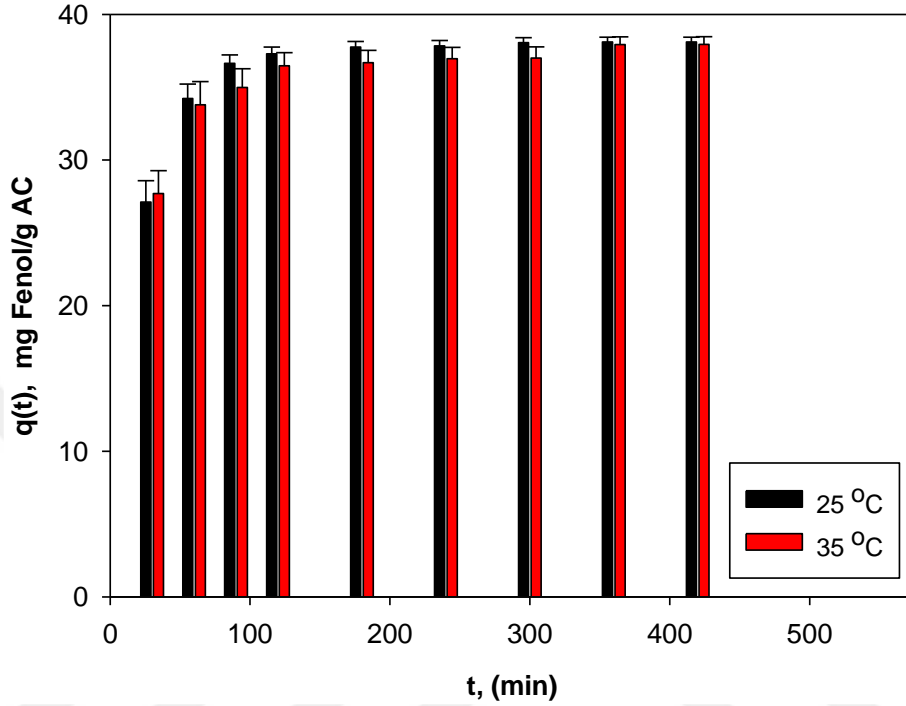
Çizelge 3.2 Farklı karıştırma hızları için kaydırılmış 1. mertebe kinetik model sabitleri

N (rpm)	C_o (ppm)	q_e (mg/g)	q_e (Model) (mg/g)	k_1 (1/min)	r^2	Standart sapma
150	25	3.64	3.52	0.0532	0.9981	0.0480
	50	8.39	8.09	0.0529	0.9996	0.0231
	100	17.85	17.70	0.0435	0.9997	0.0158
	200	36.64	36.80	0.0453	1.0000	-0.0046
	400	68.87	70.62	0.0356	0.9984	-0.0296
	600	99.72	92.68	0.0290	0.9952	0.0413
	800	110.32	106.40	0.0356	0.9992	0.0208
	1000	120.91	133.72	0.0479	0.9950	-0.0699
250	25	3.44	3.44	0.1149	1.0000	0.0000
	50	8.09	6.45	0.0714	0.9882	0.1607
	100	17.43	12.54	0.0557	0.9745	0.1861
	200	36.50	32.00	0.0568	0.9952	0.0814
	400	62.47	48.60	0.0398	0.9713	0.1409
	600	84.11	68.88	0.0384	0.9799	0.1138
	800	98.09	87.26	0.0396	0.9932	0.0676
	1000	106.15	84.00	0.0350	0.9700	0.1272

3.2.3 Sıcaklık etkisi

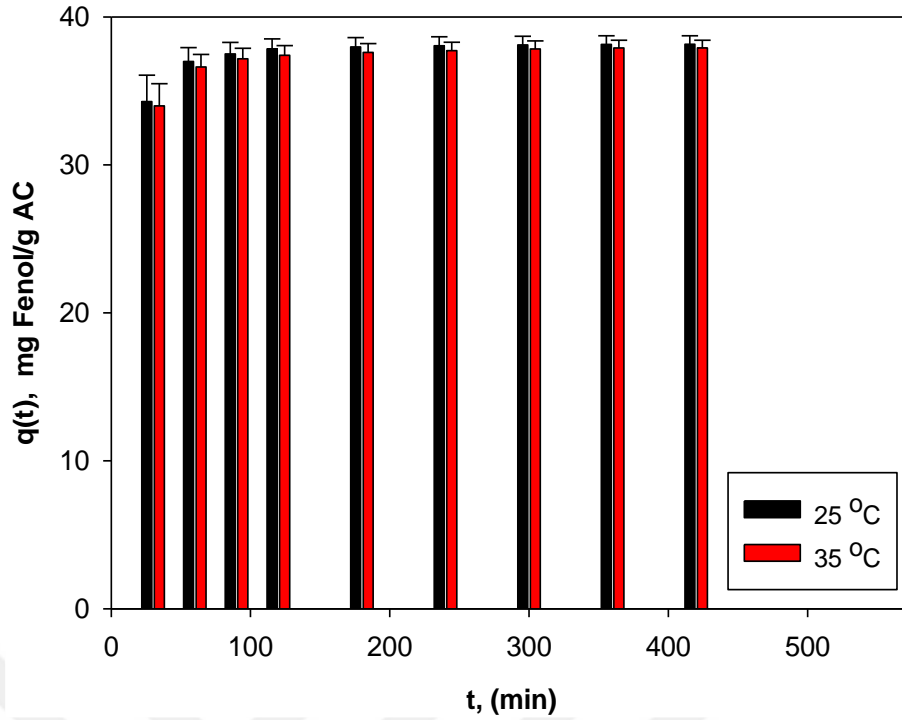
Sıcaklığın dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan fenol miktarına ve adsorpsiyon hızına etkisi pH 6.5'de başlangıç derişimi $C_o = 200$ ppm'de adsorban miktarı $m_{AC}=0.5$ g tutularak 150 ve 250 rpm için 25°C ve 35°C'de incelenmiştir. Fenol adsorpsiyonu için 200 mg/L başlangıç derişiminde adsorpsiyon kapasitesinin zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 3.16 ve Şekil 3.17'de belirtilmiştir. Grafiğe bakıldığı zaman sıcaklık arttıkça katı yığına ortamındaki adsorpsiyon kapasitesi değerinin de arttığı ve son olarak 25°C de ve 200 ppm de katı yığın ortamına adsorplanan fenolün maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Karıştırma

hızlarının etkisine bakıldığı zaman 150 ve 250 rpm koşullarında gerek adsorplanan fenol miktarı gerekse adsorpsiyon verimi olarak önemli bir değişim olmadığından deney sürecinin ekonomik olması için 150 rpm koşullarında yürütülmesi öngörülmüştür.



Şekil 3.16 Düşük karıştırma hızında sıcaklık etkisi ($C_0=200$ ppm, $N=150$ rpm, $m_{AC}=0.5$ g).

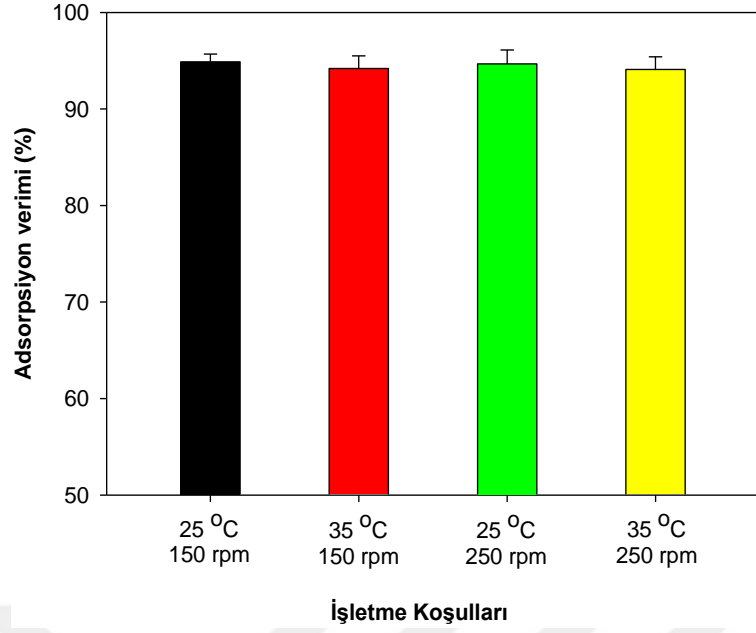
Konuyla ilgili yapılan bir çalışmada da bu çalışmayı destekler nitelikte sonuçlar bulunmuştur. Yapılan çalışmada aktif karbon boyarmadde adsorpsiyon işlemi için kullanılmış ve sıcaklığın adsorpsiyona etkisini incelemek amacı ile pH değeri 6 olan başlangıç derişimleri $C_0= 300-600$ ppm aralığında olan Reaktif Mavi 19 25, 35, 45, 55 °C sıcaklıklarında incelenmiştir. Sonuç olarak başlangıç boya derişimi ve sıcaklıkla birlikte adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin (mg boya/g adsorban) de belirli bir dengeye ulaşmaya dek arttığı gözlemlenmiştir (Erkut, 2008).



Şekil 3.17 Düşük karıştırma hızında sıcaklık etkisi ($C_o=200$ ppm, $N=250$ rpm, $m_{AC}=0.5$ g).

3.2.3.1 Adsorpsiyon verimine sıcaklığın etkisi

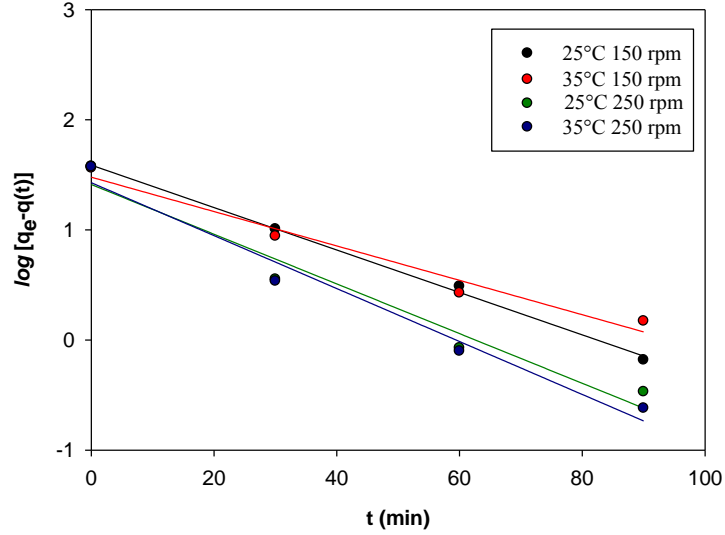
Adsorpsiyon hızına etki eden parametrelerden birisi olan sıcaklık 25 ve 35 °C’de başlangıç derişimi sabit tutularak ($C_o=200$ ppm) 150 ve 250 rpm koşullarında fenolün katı yüzeye adsorplanma süresi incelenmiş ve bu koşulların % adsorpsiyon verim olarak grafikleri Şekil 3.18’de verilmiştir. Başlangıç derişimi C_o 200 ppm ve sıcaklık 25 °C karıştırma hızı 150 ve 250 rpm’de iken verimler sırası ile %94.8±0.8 ve %94.7±1.3 olarak bulunmuştur. Sıcaklık 35 °C, karıştırma hızı 150 ve 250 rpmde iken verimler sırası ile %94.2±1.3 ve %94.1±1.3 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak sıcaklık artışı ile yüzeye adsorplanan fenol miktarında önemli bir değişim saptanmamıştır. Bu sebepten en uygun sıcaklık olarak 25 °C olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.18 Karıştırma hızı ve sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisi ($C_0=200$ ppm, $m_{AC}=0.5$ g).

3.2.3.2 Adsorpsiyon kinetik modellerine sıcaklığın etkisi

Adsorpsiyon hızını etkileyen önemli bir parametre olan sıcaklık için deney verileri kaydırılmış 1. mertebe kinetik model için uygulanmış $t - \log [q_e - q(t)]$ grafiklerinin eğim ve kayma değerlerinden k_1 ve q_e sabitleri elde edilmiştir. Elde edilen kaydırılmış 1. mertebe kinetik model eğrileri Şekil 3.19’de gösterilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen k_1 ve q_e değerleri Çizelge 3.3’de belirtilmiştir. Sabit bir başlangıç derişimi ($C_0=200$ ppm) baz alınmış ve bu derişimde sıcaklık artışı ile kaydırılmış 1. mertebe kinetik model sabitleri; 25 °C için ortalama 0.0402 1/min, 35 °C için ortalama 0.0537 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.19 Farklı sıcaklıklar ve karıştırma hızlarında 1. mertebe kinetik modeli için $t - \log [q_e - q(t)]$ değişimleri ($m_{AC}=0.5$ g).

Farklı sıcaklıklar için oluşturulan kaydırılmış 1. mertebe kinetik modeli eğrilerinde tüm sıcaklık değerleri için ortalama standart sapma değeri ± 0.1239 olarak bulunmuş ve bu eğriler için yapılan regresyon sonucunda r^2 değerlerinin 0.9581–0.9972 arasında değiştiği gözlenmiştir. Bulunan değerlerin kaydırılmış 1. mertebe kinetik modeline uyum sağladığı deney verileri ile hesaplanan q_e değerlerinin, kaydırılmış 1. mertebe kinetik eğrilerinden elde edilen katı yığın ortamındaki fenol derişimi q_e (model) değerlerinin birbiri ile yakın oluşundan da anlaşılabilir.

Çizelge 3.3 Farklı sıcaklıklar ve karıştırma hızları için 1. mertebe kinetik sabitleri

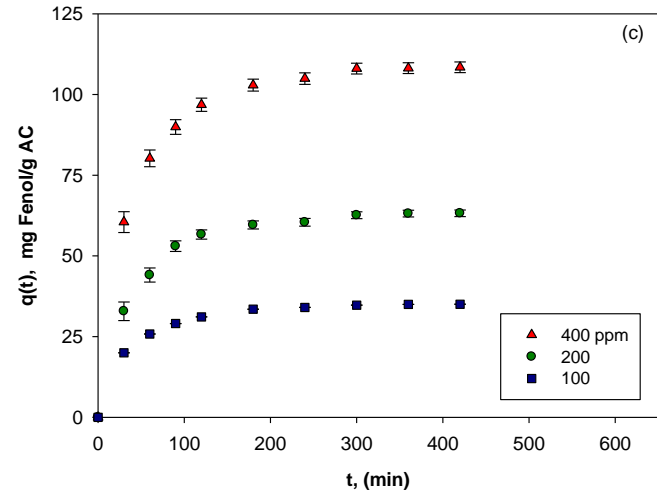
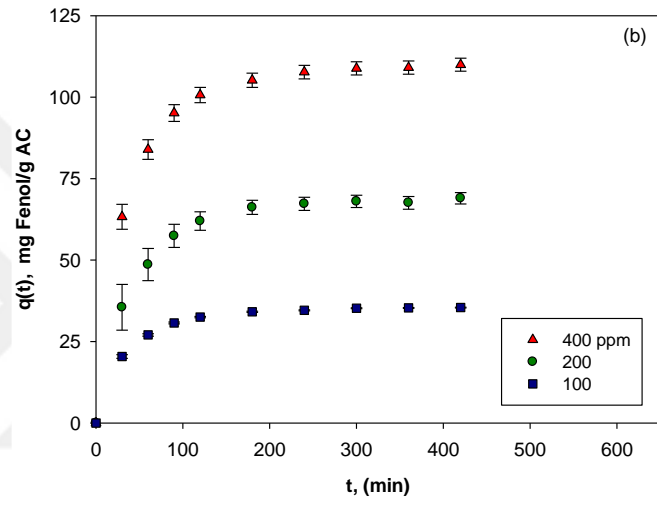
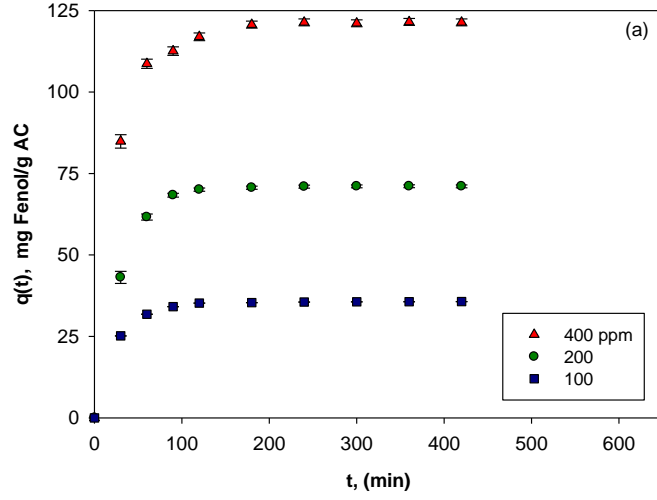
T (°C)	N (rpm)	C_o (ppm)	q_e (mg/g)	$q_e(\text{Model})$ (mg/g)	k_1 1/min	r^2	Standart sapma
25	150	200	37.29	38.77	0.0444	0.9972	-0.0482
25	250	200	37.84	25.83	0.0359	0.9696	0.1312
35	150	200	36.47	30.12	0.0520	0.9581	0.2239
35	250	200	37.41	26.85	0.0553	0.9733	0.1890

3.2.4 Partikül boyutu etkisi

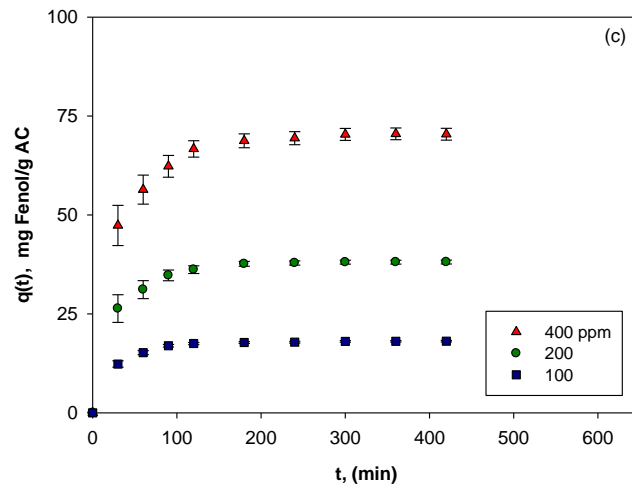
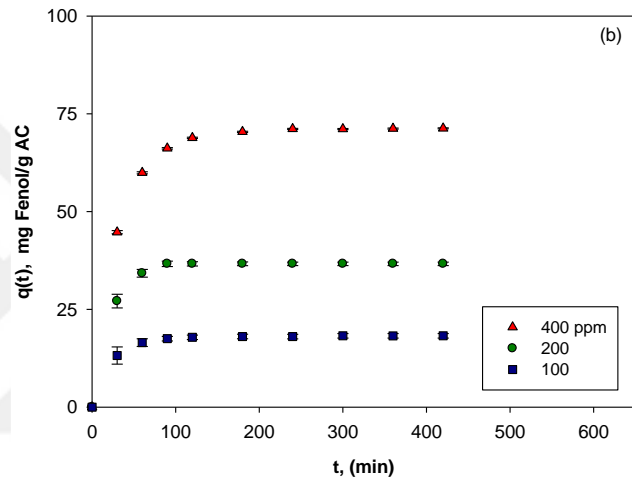
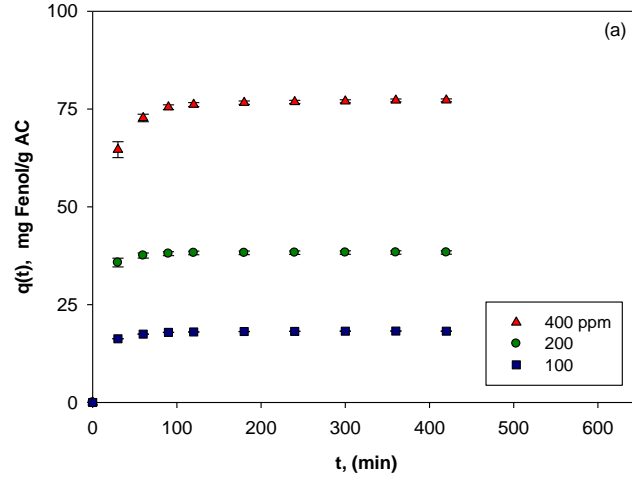
Farklı özgül yüzey alanlarına ve tanecik boyutlarına sahip granül aktif karbon numunelerinin farklı başlangıç derişim ($C_o=100, 200, 400$ ppm) değerlerinde fenol çözeltisi kullanılarak, 420 (7 h) dakika süresince gerçekleştirilen deneylerden elde edilen adsorpsiyon kinetik eğrileri oluşturulmuştur. Deneyler 25 °C sıcaklık ve 150 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Belirli bir başlangıç derişiminde adsorban miktarları 100 mL çözelti başına 2.5, 5 ve 10 g/L olacak şekilde adsorban miktarları 3 farklı miktarda ele alınmıştır. Adsorban $212 < D_p < 600 \mu\text{m}$, $600 < D_p < 1000 \mu\text{m}$,

$D_p > 1000$ μm aralıklarında 3 farklı parçacık boyutunun etkisi sistematik bir şekilde incelenmiştir. Kalma süresi ile partikül boyutu $212 < D_p < 600$ μm , $600 < D_p < 1000$ μm , $D_p > 1000$ μm olduğu koşullarda katı yığın ortamına adsorplanan fenolün farklı C_0 değerleri için adsorpsiyon eğrileri sırasıyla; Şekil 3.20, Şekil 3.21 ve Şekil 3.22' de gösterilmiştir.

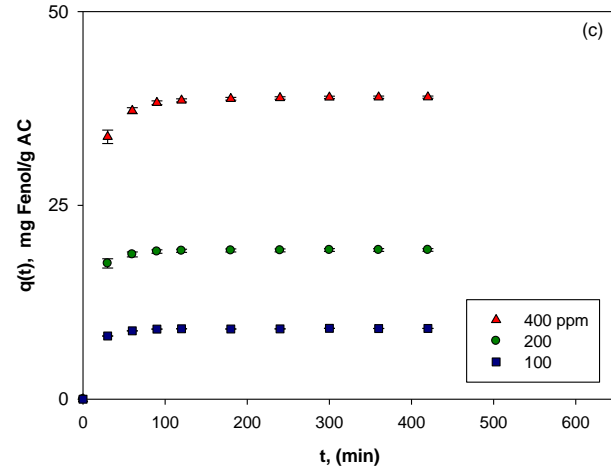
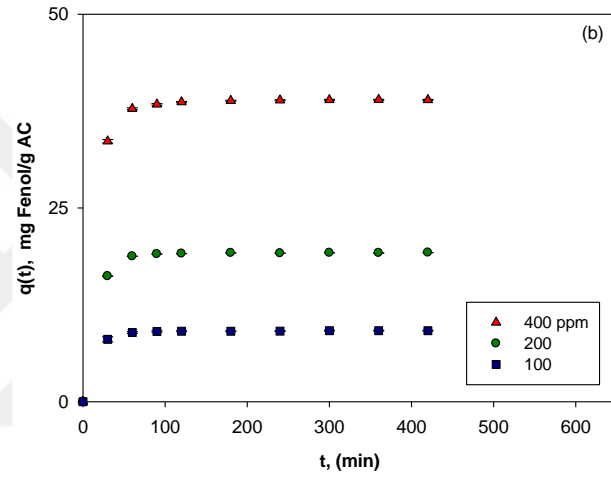
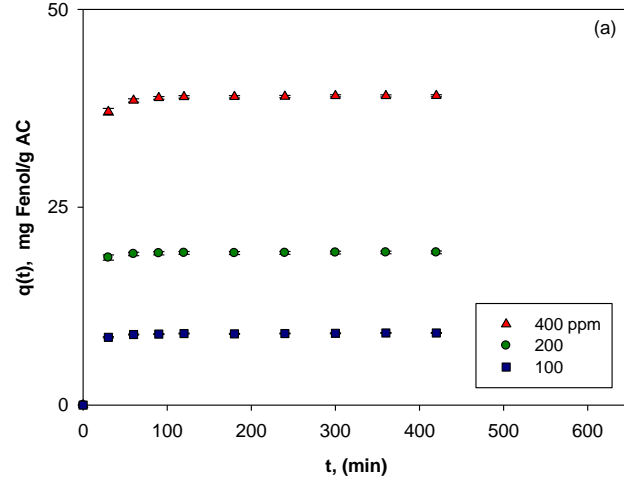
Adsorpsiyon kinetik eğrilerinden elde edilen sonuca göre katıya adsorplanan kirletici miktarı maksimum düzeyde $D_p > 1000$ μm tanecik boyutunda giderilmiştir. Fakat karıştırma hızının ve karıştırma süresinin etkisi ile büyük taneciklerde parçalanmaların meydana geldiği gözlenmiş ve bu durum kirleticinin ortama tekrar yayınımına sebebiyet vermesinden dolayı $600 < D_p < 1000$ μm tanecik boyutundaki AC'ler tercih edilmiştir. Lee vd. (2006) dinamik–kapalı çevrim deneysel yöntem ile farklı özgül yüzey alanlarına sahip aktif karbon kumaşlar ($143 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $1800 \text{ m}^2/\text{g}$) ile gerçekleştirdikleri çalışmalarda, daha yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun toluen adsorpsiyon performanslarının çok daha yüksek olduğu sonucuna varmışlardır.



Şekil 3.20 Farklı tanecik büyüklükleri için başlangıç fenol derişimi etkisi ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N=150\text{ rpm}$, $m_{AC}=0.25\text{ g}$) a) $212 < D_p < 600\text{ }\mu\text{m}$, b) $600 < D_p < 1000\text{ }\mu\text{m}$, c) $D_p > 1000\text{ }\mu\text{m}$.



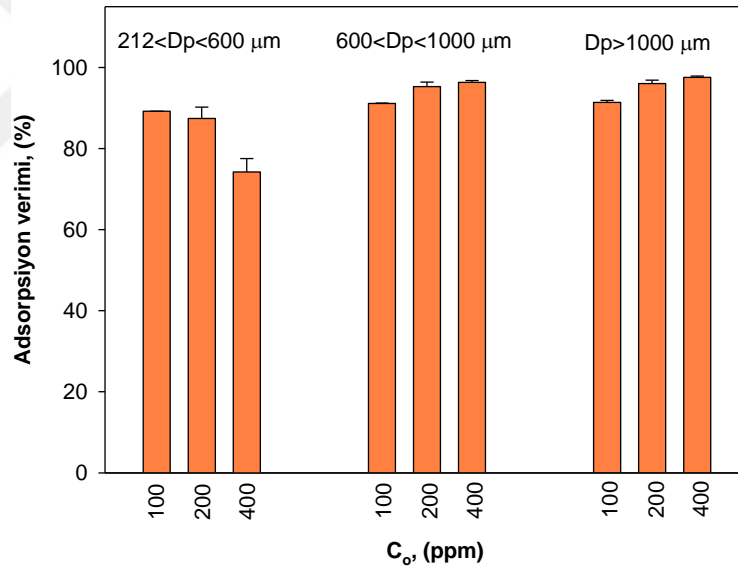
Şekil 3.21 Farklı tanecik büyüklükleri için başlangıç fenol derişimi etkisi ($T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $N=150 \text{ rpm}$, $m_{AC}=0.5 \text{ g}$) a) $212 < D_p < 600 \mu\text{m}$, b) $600 < D_p < 1000 \mu\text{m}$, c) $D_p > 1000 \mu\text{m}$.



Şekil 3.22 Farklı tanecik büyüklükleri için başlangıç fenol derişimi etkisi ($T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $N=150 \text{ rpm}$, $m_{AC}=1 \text{ g}$) a) $212 < D_p < 600 \mu\text{m}$, b) $600 < D_p < 1000 \mu\text{m}$, c) $D_p > 1000 \mu\text{m}$.

3.2.4.1 Adsorpsiyon verimine parçacık boyutunun etkisi

Granül yapıdaki farklı özgül yüzey alanlarına sahip aktif karbon numuneleri için kinetikler yukarıda görüldüğü gibidir. AC parçacık boyutlarının $212 < D_p < 600 \mu\text{m}$, $600 < D_p < 1000 \mu\text{m}$ ve $D_p > 1000 \mu\text{m}$ olduğu koşullarda katı yüzeye adsorplanan fenol derişimi önce artmış daha sonra dengeye gelmiştir. Adsorpsiyon eğrilerinden de anlaşılacağı gibi parçacık boyutu büyüdükçe sistemin dengeye gelme süresi ve adsorplama miktarının arttığı gözlenmiştir. AC parçacık boyutu $D_p > 1000 \mu\text{m}$ iken AC'nin özgül yüzey alanının artması ve partikül içerisindeki kapiler boşlukların büyümesinden dolayı adsorpsiyon işlemini daha hızlı ve dengeye gelme süresi daha kısa olmuştur. Belirtilen parçacık boyutlarında $m_{AC}=0.25$, 0.5 ve 1 g adsorban miktarı ile $C_o=100$, 200 ve 400 ppm derişimlerinde 150 rpm karıştırma hızında AC'lerin % adsorpsiyon verimleri sırasıyla Şekil 3.23, Şekil 3.24 ve Şekil 3.25'de gösterilmiştir.

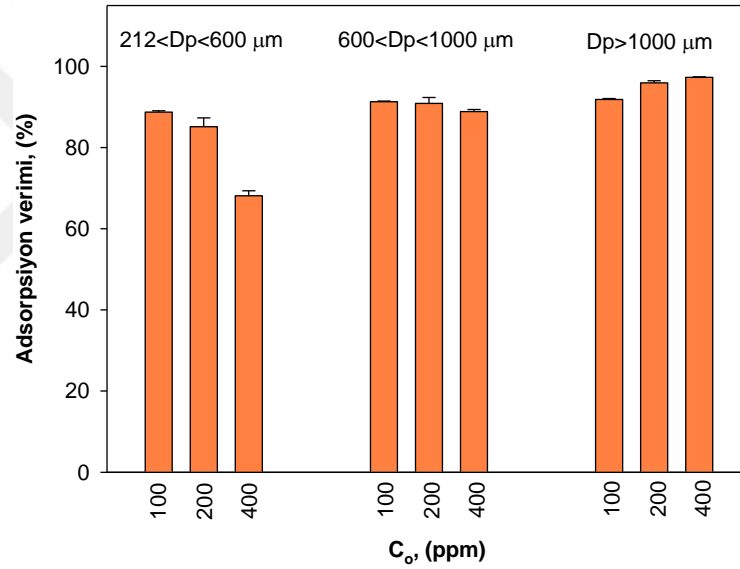


Şekil 3.23 Farklı tanecik büyüklükleri için başlangıç fenol derişiminin adsorpsiyon verimine etkisi ($T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $N=150 \text{ rpm}$, $m_{AC}=0.25 \text{ g}$).

Tanecik büyüklüğü $212 < D_p < 600 \mu\text{m}$ olan sistemin dengeye ulaşma süresi 360 dakika (6 h) sürmüş ve adsorpsiyon verimleri sırası ile; $C_o=100 \text{ ppm}$ iken $\%89.2 \pm 0.7$, $C_o=200 \text{ ppm}$ iken $\%87.4 \pm 2.8$, $C_o=400 \text{ ppm}$ iken $\%74.2 \pm 3.3$ olarak bulunmuştur. Aktif karbon taneciklerinin toz forma yakın olmasından dolayı süzülerek ölçüm alınmıştır ve kapasite özelliği büyük boyutlu taneciklere göre daha az olduğundan % adsorpsiyon veriminin derişim arttıkça azaldığı gözlenmiştir. $600 < D_p < 1000 \mu\text{m}$ tanecik büyüklüğünde sistemin dengeye gelme süresi 240 dakika (4 h) sürmüş ve

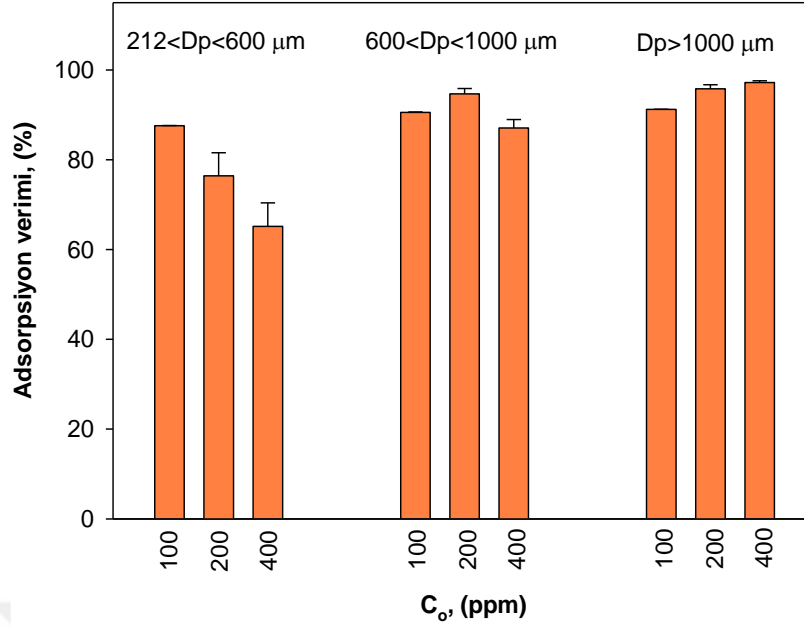
adsorpsiyon verimleri $C_o=100$ ppm iken $\%91.1\pm0.1$, $C_o=200$ ppm iken $\%96.1\pm0.8$, $C_o=400$ ppm iken $\%96.3\pm0.4$ olarak bulunmuştur. $D_p>1000$ μm tanecik büyüklüğünde sistemin dengeye gelme süresi 200 dakika (≈ 4 h) sürmüştür ve adsorpsiyon verimleri $C_o=100$ ppm iken $\%91.4\pm0.5$, $C_o=200$ ppm iken $\%96.2\pm0.9$, $C_o=400$ ppm iken $\%97.6\pm0.3$ olarak bulunmuştur.

Belirtilen tanecik boyutlarında, adsorban miktarı (m_{AC}) arttıkça katı yüzeye tutunan kirletici miktarının arttığı gözlenmiştir. Adsorban miktarı $m_{AC}= 0.5$ ve 1 g iken belirtilen işletme koşullarında yüzeye tutunan kirletici miktarında ve buna bağlı olarak % adsorpsiyon veriminde önemli bir değişim gözlenmediği için adsorban miktarının daha uzun süre kullanılabilmesi ve maliyeti düşürebilmek açısından m_{AC} miktarı 0.5 g AC olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.24 Farklı tanecik büyüklükleri için başlangıç fenol derişiminin adsorpsiyon verimine etkisi ($T=25$ $^{\circ}\text{C}$, $N=150$ rpm, $m_{AC}=0.5$ g).

Adsorban miktarı $m_{AC}=0.5$ g iken belirtilen 3 farklı partikül boyutunda verimlere bakılacak olunursa; $212 < D_p < 600$ μm tanecik boyutunda, $C_o=100$ ppm iken $\%88.7\pm0.3$, $C_o=200$ ppm iken $\%85.1\pm2.2$, $C_o=400$ ppm iken $\%68.1\pm1.2$ olarak bulunmuştur. $600 < D_p < 1000$ μm tanecik boyutunda $C_o=100$ ppm iken $\%91.3\pm0.2$, $C_o=200$ ppm iken $\%90.9\pm1.5$, $C_o=400$ ppm iken $\%88.8\pm1.5$ olarak bulunmuştur. $D_p > 1000$ tanecik boyutunda $C_o=100$ ppm iken $\%91.8\pm0.2$, $C_o=200$ ppm iken $\%95.9\pm0.5$, $C_o=400$ ppm iken $\%97.3\pm0.1$ olarak saptanmıştır.

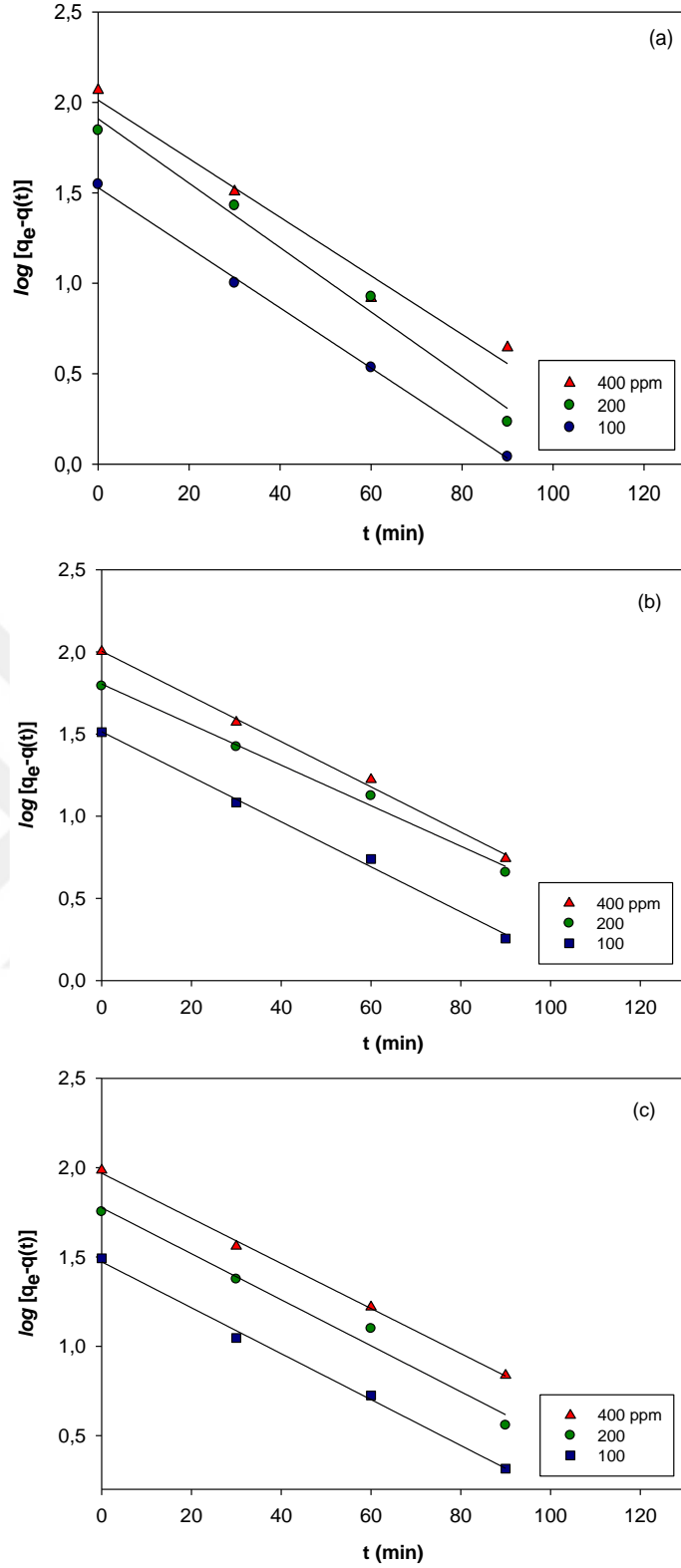


Şekil 3.25 Farklı tanecik büyüklükleri için başlangıç fenol derişiminin adsorpsiyon verimine etkisi (T=25 °C, N=150 rpm, m_{AC}=1 g).

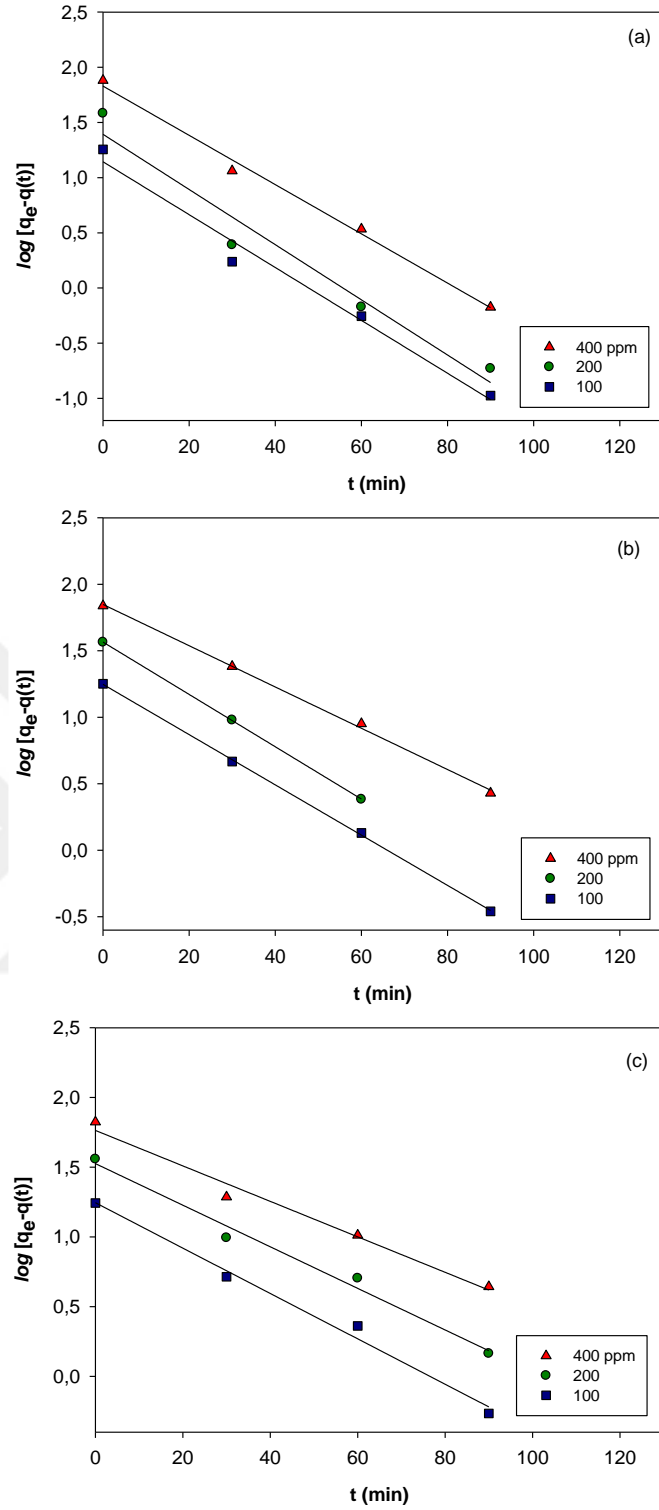
Farklı tanecik boyutlarındaki granül aktif karbonlar ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri sonucunda, aktif karbonların kullanılabilir etkin gözenek alanları ve mikro gözenek hacimlerinin farklılıklarından doğan performans ölçümleri ortaya konulmuştur. Daha yüksek mikro gözenek hacmine ve özgül yüzey alanına sahip aktif karbon numunesinin ($D_p > 1000 \mu\text{m}$) fenol adsorpsiyon etkinliğinin daha iyi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ancak karıştırma süresi ve karıştırma hızı faktörleriyle birlikte aktif karbon numunesinde kırılmalar olmuş ve bu kırılmalar adsorpsiyon verimini olumsuz yönde etkilemiştir. Bu yüzden en yüksek verimdeki $600 < D_p < 1000 \mu\text{m}$ tanecik boyutuna sahip AC'lerin kullanılmasına karar verilmiştir. Literatürde AC'lerin tanecik boyutunun adsorpsiyona etkisini inceleme amaçlı yapılan bir çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan çalışmada farklı özgül yüzey alanına sahip AC'ler kullanılmış, toluen adsorpsiyonu için bu parametre incelenmiştir. Başlangıç derişimi $C_0 = 500 \text{ ppm}$ olarak belirlenmiş, Granül-850 ve Granül-1350 türünde iki farklı tanecik boyutuna sahip AC kullanılmıştır. Granül-850 olarak bilinen ve Granül-1350'ye göre daha küçük tanecik yapısına sahip olan AC'de %74'lük adsorpsiyon verimi elde edilirken Granül-1350 olarak bilinen AC'de %98'lik bir adsorpsiyon verimi elde edilerek toluen miktarının tamamına yakını adsorbe ettiği gözlenmiştir (Gerçek, 2015).

3.2.4.2 Adsorpsiyon kinetik modellerine parçacık boyutunun etkisi

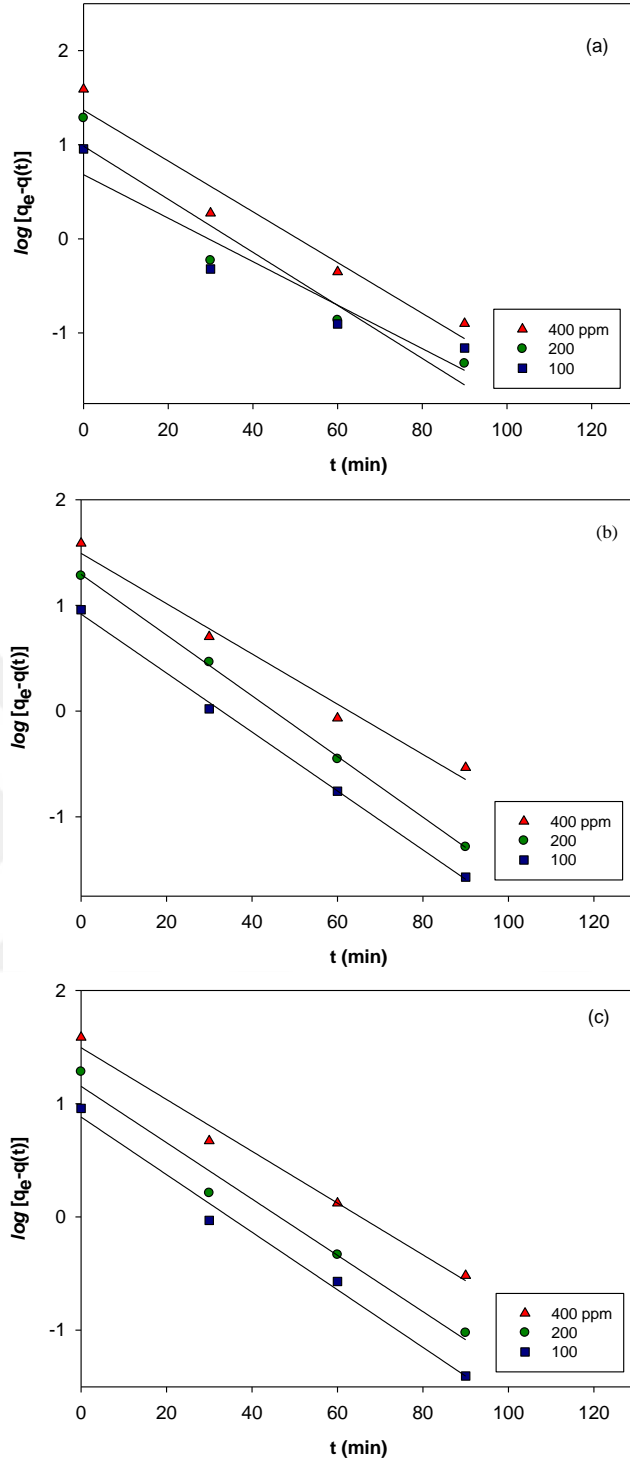
Adsorpsiyon kinetik modellerine farklı parçacık boyutlarındaki aktif karbonun etkisini incelemek amacıyla deneysel sonuçlardan elde edilen veriler kaydırılmış 1. mertebe kinetik modeline göre tasarlanmış, $t - \log [q_e - q(t)]$ kinetik eğrilerinin eğimlerinden $-k_1/2.303$ değerleri kaymalarından ise $\log q_e$ değerleri hesaplanmıştır. Bu eğriler 3 farklı adsorban derişimi (0.25, 0.5 ve 1 g/L) için oluşturulmuştur. Kaydırılmış 1. mertebe kinetik eğrileri Şekil 3.26, Şekil 3.27 ve Şekil 3.28'de gösterilmiştir. Kaydırılmış 1. mertebe kinetik eğrilerinin ortalama standart sapmaları sırası ile 0.25 g aktif karbon için ± 0.0037 , 0.5 g aktif karbon için ± 0.1455 ve 1 g aktif karbon için ± 0.1821 olarak saptanmıştır. Kaydırılmış 1. mertebe kinetik eğrilerine ve eğrilerden elde edilen sabitlere bakıldığı zaman kullanılan bütün parçacık boyutlarının modele uyduğu görülmektedir.



Şekil 3.26 Farklı parçacık boyutlarında AC için 1. mertebe kinetik modeli $t - \log [q_e - q(t)]$ değişimleri ($m_{AC}=0.25 \text{ g}$) a) $212 < D_p < 600 \mu\text{m}$, b) $600 < D_p < 1000 \mu\text{m}$, c) $D_p > 1000 \mu\text{m}$



Şekil 3.27 Farklı parçacık boyutlarında AC için 1. mertebe kinetik modeli $t - \log [q_e - q(t)]$ değişimleri ($m_{AC}=0.5$ g) a) $212 < D_p < 600 \mu\text{m}$, b) $600 < D_p < 1000 \mu\text{m}$, c) $D_p > 1000 \mu\text{m}$.



Şekil 3.28 Farklı parçacık boyutlarında AC için 1. mertebe kinetik modeli $t - \log [q_e - q(t)]$ değişimleri ($m_{AC}=1 \text{ g}$) a) $212 < D_p < 600 \mu\text{m}$, b) $600 < D_p < 1000 \mu\text{m}$, c) $D_p > 1000 \mu\text{m}$.

Kaydırılmış 1. mertebe kinetik eğrilerinden elde edilen sabitler Çizelge 3.4’de sunulmuştur. Bu verilerden yola çıkarak 0.25 g aktif karbonun kullanıldığı koşullarda farklı parçacık boyutunda kaydırılmış 1. mertebe kinetik eğrilerindeki regresyon r^2 değerleri 0.9779–0.9982 aralığında değişim göstermektedir. Aktif karbonun 0.5 g kullanıldığı farklı parçacık boyutundaki kaydırılmış 1. mertebe kinetik eğrilerindeki regresyon r^2 değerleri 0.9592–1.000 aralığında değişim gösterirken bu durum 1 g aktif karbonun kullanıldığı farklı parçacık boyutundaki kaydırılmış 1. mertebe kinetik eğrilerinde ise 0.8998–0.9980 aralığında değişim göstermiştir.

Çizelge 3.4 Farklı parçacık boyutundaki aktif karbonlar için 1. mertebe kinetik sabitleri

m_{AC} (g)	D_p (μm)	C_o (ppm)	q_e (mg/g)	q_e (Model) (mg/g)	k_1 (1/min)	r^2	Standart sapma
0.25	212-600	100	35.22	33.81	0.0382	0.9910	0.0240
		200	70.05	81.23	0.0409	0.9865	-0.0989
		400	116.97	103.06	0.0373	0.9779	0,1155
	600-1000	100	32.52	32.70	0.0316	0.9961	-0.0405
		200	61.99	63.78	0.0283	0.9924	-0.0513
		400	100.66	101.09	0.0318	0.9966	0.0380
	>1000	100	31.11	29.73	0.0297	0.9965	0.0359
		200	56.64	59.70	0.0297	0.9824	-0.0817
		400	96.83	93.09	0.0290	0.9982	0.0252
0.5	212-600	100	18.01	13.93	0.0553	0.9810	0.1581
		200	38.22	24.71	0.0576	0.9592	0.2444
		400	76.14	67.61	0.0514	0.9937	0.0845
	600-1000	100	17.85	17.70	0.0435	0.9997	0.0158
		200	36.64	36.80	0.0454	1.000	-0.0046
		400	68.87	70.62	0.0357	0.9984	-0.0296
	>1000	100	17.50	17.59	0.0375	0.9895	-0.0794
		200	36.19	33.57	0.0343	0.9862	0.8380
		400	66.70	58.08	0.0293	0.9818	0.0822
1	212-600	100	9.04	4.81	0.0532	0.8998	0.3658
		200	19.23	9.67	0.0649	0.9222	0.3885
		400	38.94	23.31	0.0622	0.9517	0.2884
	600-1000	100	9.10	8.28	0.0645	0.9980	0.0539
		200	19.11	19.68	0.0661	0.9950	-0.0297
		400	38.66	31.10	0.0548	0.9826	0.1500
	>1000	100	9.08	7.63	0.0585	0.9886	0.1297
		200	19.14	14.24	0.0573	0.9794	0.1711
		400	38.54	31.22	0.0527	0.9877	0.1208

Parçacık boyutu $212 < D_p < 600 \mu m$ olan aktif karbonların kaydırılmış 1. mertebe kinetik hız sabitlerine bakıldığı zaman adsorban miktarı 0.25 g’dan 1 g’a arttırıldığı zaman

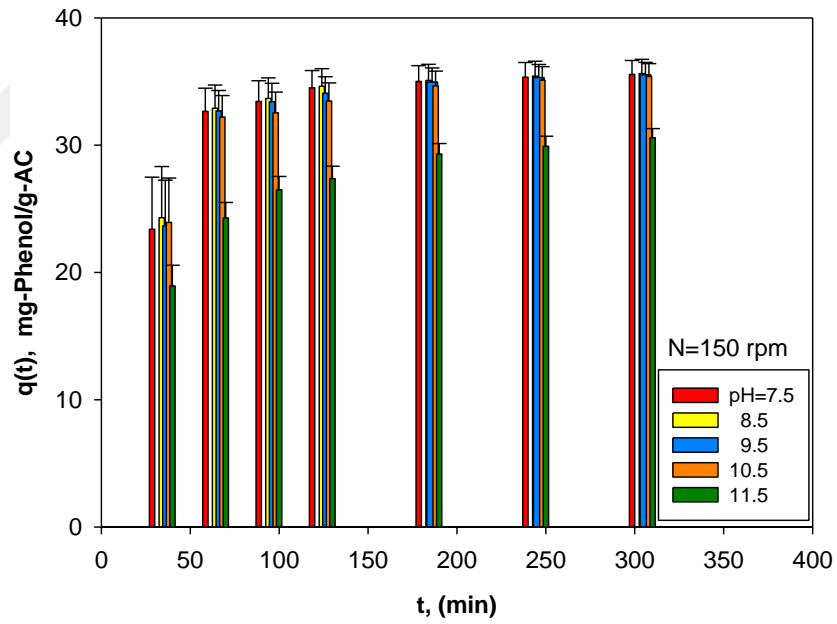
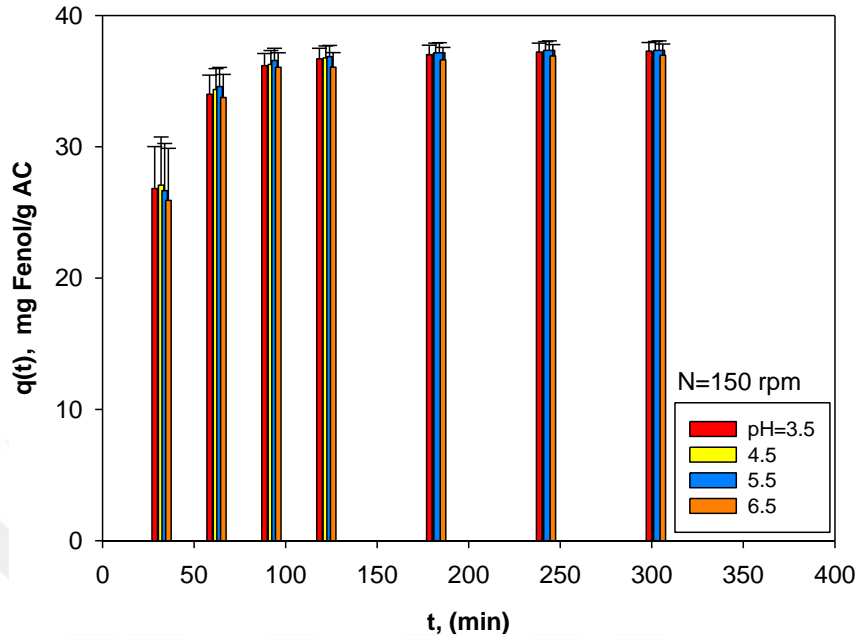
kinetik hız sabitlerinde de artış olduğu gözlemlenmiştir. Parçacık boyutu $212 < D_p < 600$ μm olan ve 0.25 g aktif karbon kullanılan deneylerin kaydırılmış 1. mertebe hız sabiti ortalama 0.0373 ± 0.0015 1/min iken 0.5 g aktif karbon kullanıldığında kinetik hız sabiti ortalama 0.0548 ± 0.0022 1/min'e yükselmiş ve 1 g aktif karbon kullanıldığı zaman kinetik hız sabiti ortalama 0.0601 ± 0.0046 1/min olarak bulunmuştur. Bu durum $600 < D_p < 1000$ μm boyutundaki aktif karbonların kullanıldığı kaydırılmış 1. mertebe kinetik hız sabitleri içinde aynı sayılabilir. Aktif karbonun 0.25, 0.5 ve 1 g kullanıldığı durumda bu parçacık boyutunda kaydırılmış 1. mertebe kinetik hız sabitleri sırası ile ortalama 0.0306 ± 0.0015 , 0.0415 ± 0.0039 ve 0.0618 ± 0.0047 olarak saptanmıştır.

3.2.5 pH etkisi

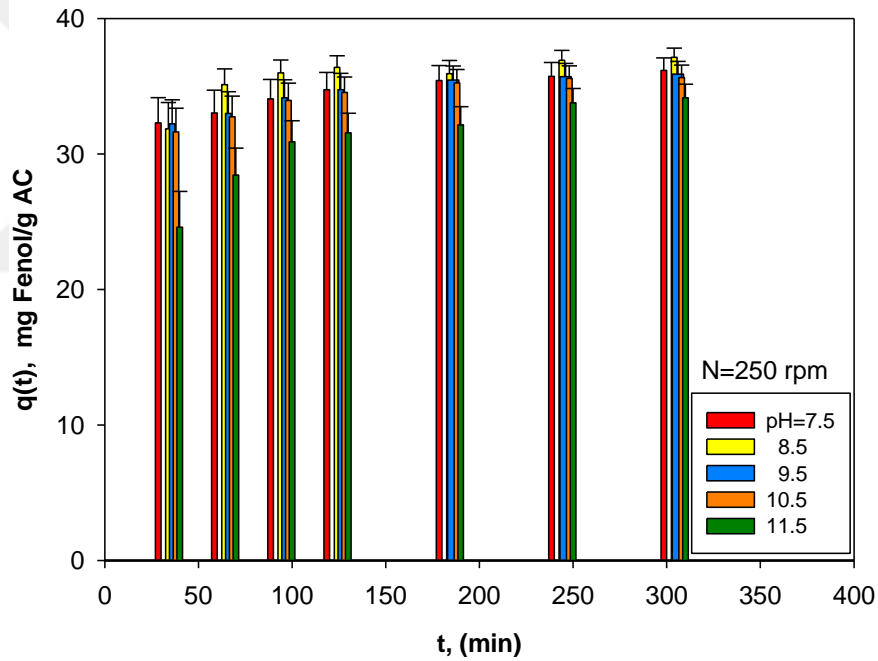
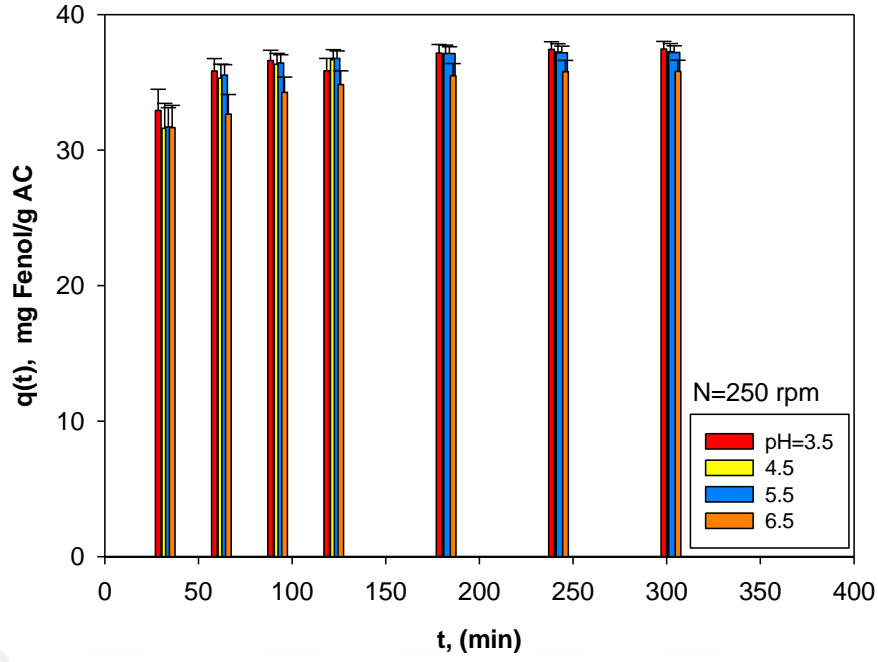
Aktif karbon numunesi üzerine fenol iyonlarının adsorpsiyonuna pH'nın etkisi 3.5 ile 11.5 arasında değişen pH değerlerinde ve kesikli sistemde incelenmiştir. Farklı pH değerlerinde elde edilmiş deneysel adsorpsiyon eğrileri Şekil 3.29 ve Şekil 3.30'de verilmiştir. Belirli bir başlangıç derişimindeki ($C_0=200$ ppm) çözeltiye istenilen pH değerlerine ulaşmak amacı ile 1 M HCl ve 1 M NaOH eklemesi yapılmıştır ve pH'ı 3.5 ve 11.5 arasında olan 9 çözelti hazırlanmıştır. Adsorban miktarı olarak $m_{AC}=0.5$ g AC eklenmiş, karıştırma hızı 150 ve 250 rpm, sıcaklığı 25 °C olarak belirlenmiş ve bu koşullarda pH'nın fenol adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Şekiller incelendiğinde 150 ve 250 rpm için pH 3.5–7.5 aralığında katı yüzeye adsorplanan fenol derişiminin önce arttığı pH 9.5'den sonra azaldığı gözlemlenmiştir.

Bir adsorpsiyon prosesine pH'nın etkisini incelemek için hem adsorbanın hem de adsorbatın pH ile derişimini incelemek gerekir. Çözeltinin pH'sı aktif karbonun yüzey özelliklerini ve fenolün çözeltideki formunu etkiler. Hidratasyonla birlikte aktif karbon yüzeyindeki hidroksil grupları Bronsted asidi gibi davranır ve pH'nın artmasıyla birlikte yüzey reaksiyonları gerçekleşmeye başlar. Bu reaksiyonlar sonucunda aktif karbonun yüzeyinde protonlanmış, nötral ve iyonize olmuş yüzey hidroksil grupları gözlemlenir. Çözelti pH'sı sıfır yük noktasının altında ise karbon pozitif yüklenir ve pH artıkça pozitif yük sayısı azalır. Elektrostatik çekim kuvvetlerinden dolayı düşük pH değerlerinde protonlanmış yüzey gruplarının anyonlara ilgisi fazladır. pH'nın artmasıyla beraber bu gruplar iyonize olur ve negatif karbon yüzeyinin anyonlara ilgisi azalır. Şekil 3.29 ve 3.30'den de görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesi önce artmış sonra azalma göstermiştir. Görülen bu

azalmaların nedeni adsorban yüzeyindeki aktif noktaların kirletici iyonları tarafından doyurulmadan kalması olabilir.



Şekil 3.29 Farklı pH değerleri için başlangıç fenol derişimi etkisi ($T=25$ °C, $N=150$ rpm, $m_{AC}=0.5$ g).



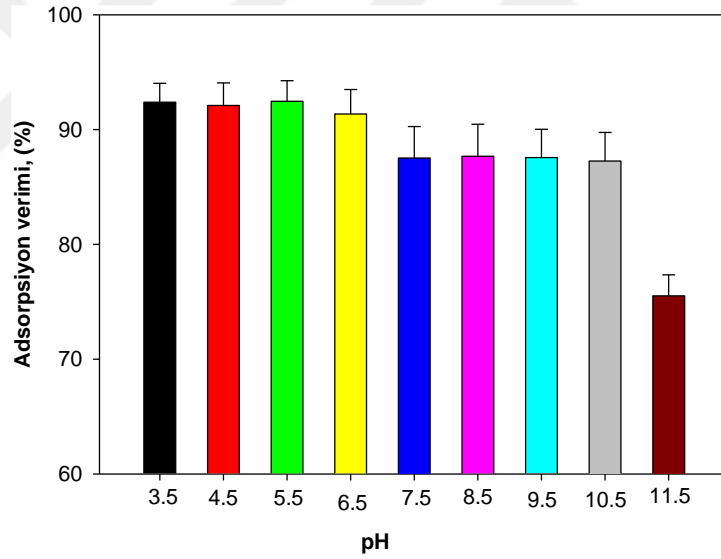
Şekil 3.30 Farklı pH değerleri için başlangıç fenol derişimi etkisi ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N=250\text{ rpm}$, $m_{AC}=0.5\text{ g}$).

Fenol adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesinde literatüre bakılacak olursa benzer sonuçların geçmişte yapılan çalışmalarda da bulunduğu görülmektedir. Sing yaptığı çalışmada hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbon fenol ve siyanür gideriminde kullanılmış ve adsorpsiyonda pH etkisi incelenmiştir. Belirli bir başlangıç derişiminde pH 4–12 arasında fenol adsorpsiyonu incelenmiştir. pH

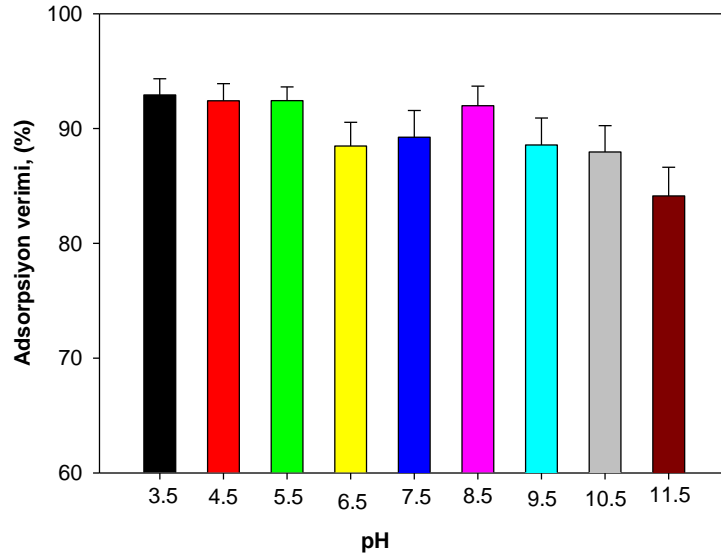
değerinin artışıyla % fenol gideriminde önce artış sonra azalma görülmüştür (Singh, 2016).

3.2.5.1 Adsorpsiyon verimine pH'ın etkisi

Fenol adsorpsiyonuna pH etkisini net bir şekilde gözlemlemek amacıyla 0.5 g AC miktarıyla elde edilmiş kapasite değerleri Şekil 3.31 ve Şekil 3.32'de verilmiştir. Fenol adsorpsiyonuna etki eden bir parametre olan pH etkisi için % adsorpsiyon verimlerine bakıldığı zaman en yüksek verim pH=5.5 iken 92.5 ± 0.5 olarak tespit edilmiştir. pH değişimi ile % adsorpsiyon verimi önce artmış daha sonra azalmıştır. Bu değişimin nedenine bakacak olursak düşük pH değerinde aktif karbon pozitif yüklerle yüklenmekte ve fenol üzerindeki fonksiyonel grupların negatif iyonlarıyla elektrostatik etkileşim içine girerek adsorpsiyon en yüksek hıza ulaşmaktadır. pH değeri arttıkça % adsorpsiyon veriminin düşmesinin sebebi yüzeydeki pozitif yüklerin azalmasına bağlanabilir.



Şekil 3.31 Adsorpsiyon verimine pH etkisi (T=25 °C, N=150 rpm, $m_{AC}=0.5$ g).

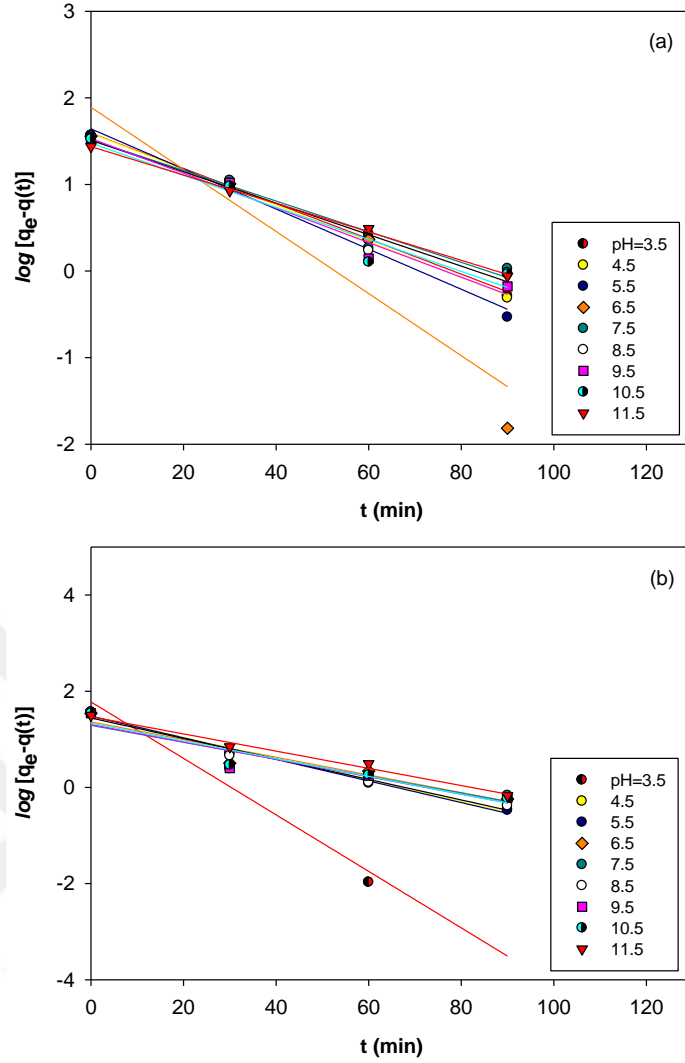


Şekil 3.32 Adsorpsiyon verimine pH etkisi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $N=250$ rpm, $m_{AC}=0.5$ g).

Fenol adsorpsiyon değişiminin pH etkisi ile değişimini incelemek için belirli bir başlangıç derişiminde ($C_0=200$ ppm), karıştırma hızı 250 rpm ve sıcaklık 25°C 'de pH 3.5–11.5 arasında adsorpsiyon eğrileri incelenmiştir. Bu düzenekte 250 rpm ve 150 rpm hızında adsorpsiyon kinetiğinde ve % adsorpsiyon veriminde önemli ölçüde bir değişim gözlenmediği için düzeneğin 150 rpm'de çalışması uygun görülmüştür.

3.2.5.2 Adsorpsiyon kinetik modellerine pH'ın etkisi

Adsorpsiyon kinetik modellerine pH'ın etkisini incelemek amacı ile pH 3.5–11.5 arasında 150 ve 250 rpm'de gerçekleştirilen deney bulgularından yararlanılarak kaydırılmış 1. mertebe kinetik modele uygunluğu incelenmiştir. Elde edilen kaydırılmış 1. mertebe kinetik eğrileri Şekil 3.33'de gösterilmiştir. Kinetik eğriler incelendiği zaman deney koşullarından elde edilen verilerin kaydırılmış 1. mertebe kinetik modele uyduğu saptanmıştır. Deneylerden elde edilen katı faza adsorplanan fenol derişim q_e değerleri ile bu verilerden yararlanılarak uygulanan kaydırılmış 1. mertebe kinetik model eğrilerinin kaymalarından elde edilen q_e (model) değerleri genel olarak birbiriyle uyum içindedir. Uygunluk göstermeyen değerlerin sebebi deney koşulunun gerçekleştiği pH ve deneysel hata olarak açıklanabilir.



Şekil 3.33 Farklı pH değerlerinde AC için 1. mertebe kinetik modeli $t - \log [q_e - q(t)]$ değişimleri ($m_{AC}=0.5$ g) a) $N=150$ rpm, b) 250 rpm.

Kaydırılmış 1. mertebe kinetik eğrilerinin eğim ve kaymalarından hesaplanan k_1 ve q_e (model) değerleri Çizelge 3.5’de gösterilmiştir. Kinetik eğrilerden elde edilen regresyon r^2 değerleri 150 rpm için $0.8830-0.9983$ aralığında iken bu değerler 250 rpm koşulunda $0.8647-0.9895$ aralığında değişmektedir. Farklı pH değerleri için 150 rpm’de ortalama standart sapma ± 0.0110 , 250 rpm için bu değer ± 0.1217 olarak bulunmuştur. Kaydırılmış 1. mertebe kinetik sabitleri 150 ve 250 rpm için sırasıyla ortalama 0.0490 ± 0.0087 ve 0.0551 ± 0.0179 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.5 Farklı pH değerlerindeki aktif karbonlar için 1. mertebe kinetik sabitleri

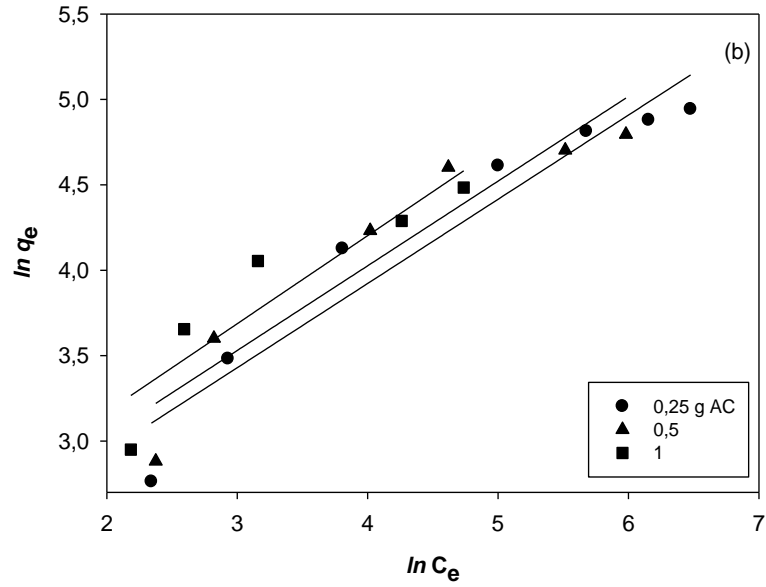
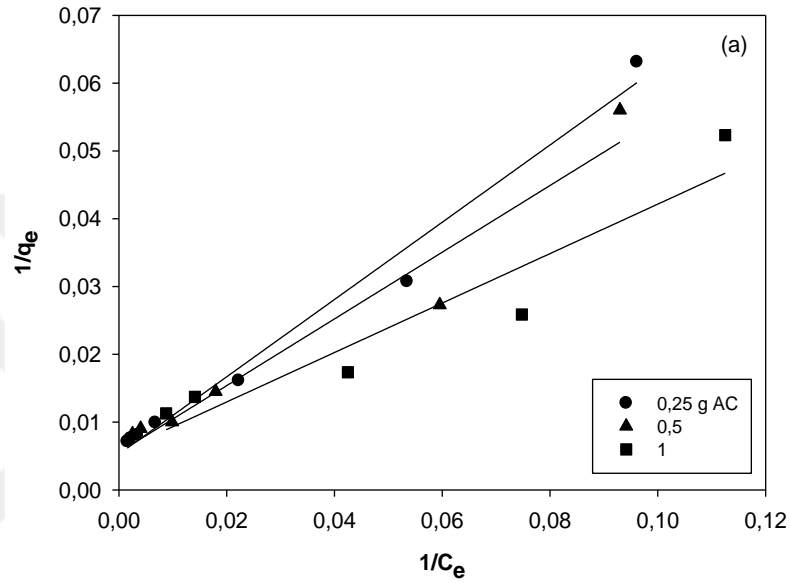
N (rpm)	pH	q _e (mg/g)	q _e (Model) (mg/g)	k ₁ 1/min	R ²	Standart sapma
150	3.5	36.76	39.17	0.0469	0.9966	-0.0568
	4.5	36.76	38.93	0.0479	0.9983	-0.0408
	5.5	36.86	43.90	0.0543	0.9882	-0.1109
	6.5	36.07	77.89	0.0826	0.8830	-0.6194
	7.5	34.51	32.78	0.0407	0.9652	0.1593
	8.5	34.63	32.41	0.0419	0.9688	0.1547
	9.5	34.08	33.87	0.0461	0.9726	0.1594
	10.5	33.47	29.94	0.0426	0.9398	0.2223
	11.5	27.37	27.37	0.0377	0.9982	0.0328
250	3.5	35.85	60.16	0.1354	0.9535	-0.5507
	4.5	36.68	30.46	0.0511	0.9020	0.1045
	5.5	36.76	30.28	0.0518	0.9895	0.1098
	6.5	34.84	23.04	0.0423	0.9177	0.2610
	7.5	34.74	19.56	0.0405	0.8647	0.3303
	8.5	36.39	27.75	0.0491	0.9776	0.1529
	9.5	34.75	20.29	0.0417	0.8819	0.3142
	10.5	34.54	21.63	0.0424	0.9102	0.2745
	11.5	31.56	29.56	0.0412	0.9866	0.0988

3.3 Deneysel Verilerin Adsorpsiyon İzoterm Modellerine Uygulanması

Fenol adsorpsiyonu sonucu elde edilen deneysel veriler Bölüm 1.5.4’de anlatılan Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Deneysel verilere uygulanan adsorpsiyon izoterm model eğrileri Şekil 3.34 ve Şekil 3.35’de verilmiştir. Her bir model için ilgili katsayılar Eşitlik 1.2 ve Eşitlik 1.7 kullanılarak hesaplanmıştır. Fenol adsorpsiyonuna derişim etkisinin deneysel bulgularından hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm katsayıları Çizelge 3.6’da, karıştırma hızı etkisinin deneysel bulgularından hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm katsayıları Çizelge 3.7’de verilmiştir. Çizelge 3.6’da verilen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ve regresyon katsayıları incelendiğinde deneysel bulguların Langmuir izoterm modeliyle uyum sağladığı görülmüştür. Diğer yandan deneylerde kullanılan granül formdaki aktif karbonun miktarı (m_{AC}) arttığı durumda Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden sapmalar meydana geldiği görülmüştür.

Çizelge 3.6 Fenol adsorpsiyon m_{AC} etkisinin Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

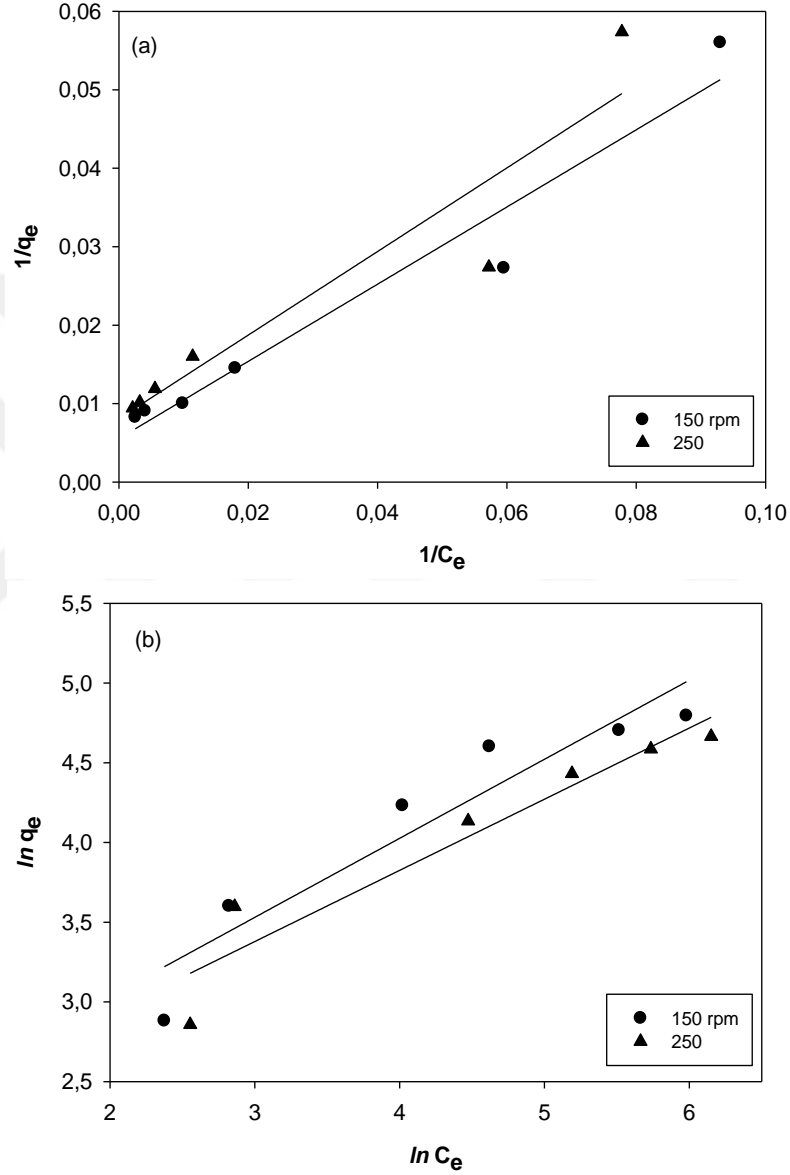
m_{AC} (g)	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	b	q_{max} (mg/g)	r^2	K_F	N	r^2
0.25	0.0093	188.68	0.9838	7.0308	2.0284	0.9255
0.5	0.0112	181.82	0.9515	7.7145	2.0170	0.8937
1	0.0156	175.44	0.9010	8.5080	1.9402	0.8476



Şekil 3.34 Deneysel bulguların adsorpsiyon izoterm modellerine m_{AC} 'nin etkisi
a) Langmuir izotermi, b) Freundlich izotermi.

Çizelge 3.7 Fenol adsorpsiyon karıştırma hızı etkisinin Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

N (rpm)	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	b	q_{max} (mg/g)	r^2	K_F	n	r^2
150	0.0112	181.82	0.9515	7.7145	2.0170	0.8937
250	0.0152	123.46	0.8889	7.6883	2.2406	0.9131

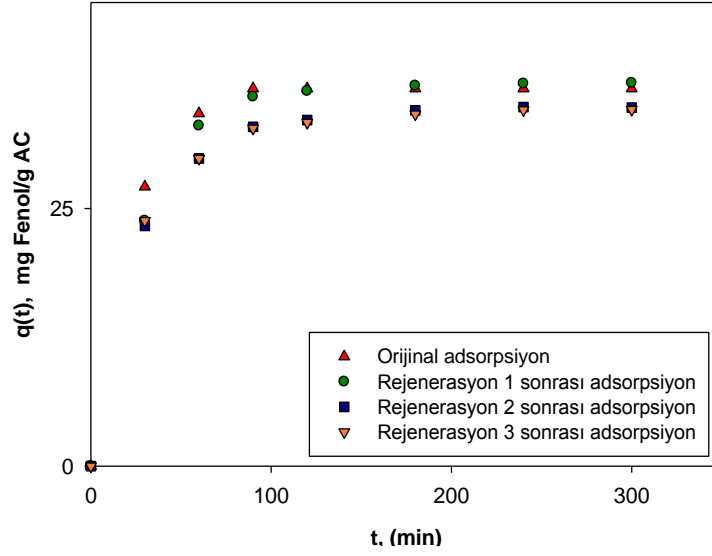


Şekil 3.35 Deneysel bulguların adsorpsiyon izoterm modellerine karıştırma hızı etkisi a) Langmuir izotermi, b) Freundlich izotermi.

Karıştırma hızının adsorpsiyon model eğrilerine ve eğrilerinden elde edilen sabitlere bakıldığı zaman (Çizelge 3.7) deney koşullarının ekonomik olması, bulunan q_{max} ve b sabitlerinin deneysel bulgularla uyuşması ve regresyon katsayısının uyumluluğu açısından 150 rpm çalışma koşulu tercih edilmiştir. Karıştırma hızının adsorpsiyon izoterm modelleri ile uyumu incelendiğinde (Şekil 3.35) ise yine Langmuir izoterm modeline uyum sağladığı saptanmıştır.

3.4 Süperkritik CO₂ ile Rejenere Edilen Aktif Karbonun Yeniden Kullanılabilirliği

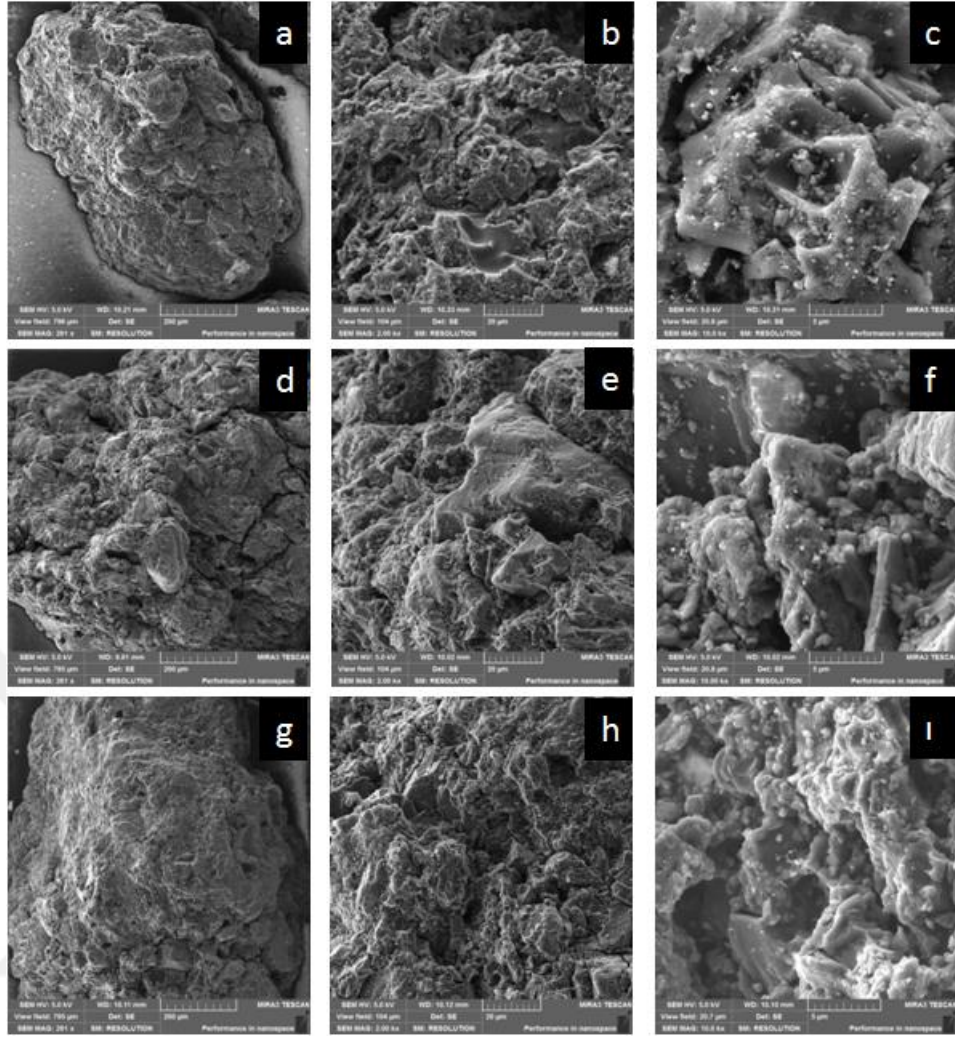
Çevreye duyarlı prosesler ile birim fiyatları oldukça yüksek olan aktif karbonun yeniden kullanılabilirliği mühendislik uygulamaları açısından kritik öneme sahiptir. Bu çalışmada, $m_{AC}=0.5$ g kullanılarak başlangıç fenol derişimi 200 ppm için $T=25$ °C ve $N=150$ rpm koşullarında 5 h kalma süresi sonunda fenolce doymun adsorbanların önce süperkritik CO₂ ile desorpsiyon süreci gerçekleştirilmiş ve daha sonra yukarıda belirtilen adsorpsiyon koşullarında fenolün aktif karbona yeniden adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Süperkritik CO₂ teknoloji ile adsorbanlar 3 farklı şekilde rejenere edilmiştir. Rejenerasyon 1 işleminde fenolce doymun aktif karbon, öncelikle 40 °C sıcaklıkta kurutulduktan sonra süperkritik CO₂ ile fenolün desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Rejenerasyon 2 işleminde fenolce doymun ıslak aktif karbon doğrudan süperkritik CO₂ ile fenolün desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Rejenerasyon 3 işleminde ise yine fenolce doymun aktif karbon, önce 40 °C sıcaklıkta kurutulduktan sonra hacimce %10 su içeren süperkritik (CO₂+H₂O) ile fenolün desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Süperkritik akışkanın sıcaklık ve basınç koşulları 40 °C ve 300 bar seçilmiş olup aktif karbon ile yüklenmiş dolgulu kolondan geçiş hızı 1 mL/min'dir.



Şekil 3.36 Süperkritik CO₂ ile farklı koşullarda rejenerasyonu gerçekleştirilen aktif karbonların adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi.

Gerçekleştirilen 3 farklı rejenerasyon işlemi sonunda aktif karbonların yeniden adsorpsiyon performansı incelenmiş ve Şekil 3.36'de gösterildiği gibi rejenerasyon edilmiş aktif karbon süresi (orijinal adsorpsiyon) ile elde edilen bulgular karşılaştırılmıştır. Orijinal adsorpsiyon sürecinde adsorpsiyon verimi %91.6 iken rejenerasyon 1, 2 ve 3 sonrası gerçekleştirilen adsorpsiyon süreçlerinde ulaşılan adsorpsiyon verimleri sırasıyla; %93.0, %87.0 ve %86.2 olarak belirlenmiştir. Rejenerasyon 1 işleminde fenolce doymuş aktif karbonun 40 °C sıcaklıkta kurutulduktan sonra süperkritik CO₂ ile fenolün desorpsiyon işlemi sonunda adsorbanın ikinci kez kullanımında daha yüksek adsorpsiyon performansı göstermekte ve elde edilen adsorpsiyon kinetiğinin de orijinal adsorpsiyon sürecinde elde edilen adsorpsiyon kinetiği ile örtüştüğü görülmektedir.

Rejenerasyon 1 işleminde fenolce doymuş aktif karbonun 40 °C sıcaklıkta kurutulduktan sonra 300 bar ve 40 °C koşullarındaki süperkritik CO₂ ile fenolün 5 h süresince desorpsiyon işlemi sonundaki yüzey morfolojisindeki değişim Şekil 3.37'de gösterilmiştir. Adsorpsiyon sürecine maruz kalmamış orijinal aktif karbonun yüzey morfolojisi (Şekil 3.37 (d-f)) ile kıyaslandığında, süperkritik CO₂ ile gerçekleştirilen rejenerasyonun adsorbanın morfolojik yapısında bir değişime neden olmadığı saptanmıştır.



Şekil 3.37 Aktif karbonun SEM görüntüsü: (a,b,c) orijinal aktif karbon, (d, e, f) aktive edilmiş aktif karbon, (g, h, i), $scCO_2$ ortamında rejenere edilmiş aktif karbon (300 bar, 40 °C, 5 h).

4. SONUÇLAR

Yapılan çalışmada atık sularda sıkça rastlanan fenolün uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılan bir adsorban olan aktif karbon kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar fenol kullanılarak hazırlanmış olan sentetik atık su ile gerçekleştirilmiştir.

Deneysel adsorpsiyona etki eden parametreleri incelemek amacıyla fenolün adsorpsiyon üzerine derişim, sıcaklık, karıştırma hızı, AC partikül boyutu, pH gibi etkileri incelenmiştir. İncelenen etkilerin sonucunda elde edilen deneysel verilerden yararlanılarak Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri, kaydırılmış 1. mertebe ve kaydırılmış 2. mertebe kinetik sabitleri, regresyon katsayıları belirlenmiştir. Bu etkiler incelendikten sonra kullanılan AC'lerin rejenenere edilebilmesi hedeflenmiş ve scCO₂ ile desorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

Fenol adsorpsiyonuna farklı başlangıç derişim değerlerinin etkisine bakıldığı zaman ulaşılan en yüksek verim adsorban derişimi 10 g/L kullanıldığında 100 ppm için %91.8±0.2, 200 ppm için %95.9±0.5 ve 400 ppm için %97.3±0.1 olarak saptanmıştır. İşletme maliyeti açısından en uygun adsorbent derişim 5 g/L olarak saptanmıştır. Belirtilen adsorban derişiminin C₀=100–400 ppm derişim aralığında fenolün gideriminin daha etkin olduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyona etki eden parametrelerden birisi olan karıştırma hızı etkisinin fenol adsorpsiyonuna etkisi incelenmiş ve 250 rpm koşullarında da C₀=100, 200 ve 400 ppm koşullarında yüksek adsorpsiyon verimlerine ulaşılmıştır. Karıştırma hızının 150 rpm olduğu durumla kıyaslandığı zaman fenol adsorpsiyonu veriminde %2'lik gibi bir artışın gözleendiği ve bu artışın çok önemli olmadığı sonucuna varıldığı için işletme koşullarının maliyetli olması açısından 150 rpm'de çalışılmıştır.

Fenol adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi incelenmiş, başlangıç derişimi C₀= 200 ppm ve sıcaklık 25 °C karıştırma hızı 150 ve 250 rpm'de iken verimler sırası ile %94.8±0.8 ve %94.7±1.3 olarak bulunmuştur. Sıcaklık 35 °C, karıştırma hızı 150 ve 250 rpm'de iken verimler sırası ile %94.2±1.3 ve %94.1±1.3 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak sıcaklık artışı ile yüzeye adsorplanan fenol miktarında önemli bir derişim saptanmamıştır. Bu sebepten en uygun sıcaklık olarak 25 °C olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyona etki eden parametrelerden birisi olan adsorbanın partikül boyutunun fenol adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiş, tanecik büyüklüğü $212 < D_p < 600 \mu\text{m}$ olan AC ler için % adsorpsiyon verimleri $C_o=100, 200$ ve 400 ppm iken sırası ile; $\%89.2 \pm 0.7$, $\%87.4 \pm 2.8$, $\%74.2 \pm 3.3$ olarak bulunmuştur. $600 < D_p < 1000 \mu\text{m}$ tanecik büyüklüğünde % adsorpsiyon verimleri $\%91.1 \pm 0.1$, $\%96.1 \pm 0.8$, $\%96.3 \pm 0.4$ olarak bulunmuştur. $D_p > 1000 \mu\text{m}$ tanecik büyüklüğünde % adsorpsiyon $\%91.4 \pm 0.5$, $\%96.2 \pm 0.9$, $\%97.6 \pm 0.3$ olarak bulunmuştur. En yüksek partikül boyutunda ($D_p > 1000 \mu\text{m}$) karıştırma süresi ve karıştırma hızı faktörleri sistemi olumsuz etkilemiş bu yüzden adsorbanın partikül boyutu $600 < D_p < 1000 \mu\text{m}$ aralığında belirlenmiştir.

Adsorpsiyon verimine etki eden diğer bir parametre olan pH etkisinin fenol adsorpsiyonu üzerine etkisi incelenmiş, pH etkisi için % adsorpsiyon verimlerine bakıldığı zaman en yüksek verim $\text{pH}=5.5$ iken $\%92.5 \pm 0.5$ olarak tespit edilmiştir. pH değişimi ile % adsorpsiyon verimi önce artmış daha sonra azalma göstermiştir. Bu düzenekte 250 rpm ve 150 rpm hızında adsorpsiyon kinetiğinde ve % adsorpsiyon veriminde önemli ölçüde bir değişim gözlenmediği için düzeneğin 150 rpm'de çalışması uygun görülmüştür.

Adsorpsiyona etki eden parametreler incelendikten sonra elde edilen deneysel veriler ile kaydırılmış 1. mertebe ve kaydırılmış 2. mertebe kinetik sabitleri bulunmuştur. Tüm koşullarda deneysel veriler ile kaydırılmış 1. mertebe kinetik modelinin oldukça iyi bir uyum gösterdiği saptanmıştır. Doğrusallaştırma işlemlerinde regresyon katsayısı r^2 değerleri $0.8830-1$ arasında değişmektedir. Kaydırılmış 1. mertebe kinetik modeli bulguları değerlendirildiğinde $t - \log [q_e - q(t)]$ grafiklerinin kayma değerlerinden hesaplanan katı faz için tanımlanmış denge verileri q_e (model) ile deneysel bulgulardan elde edilen (q_e) değerleri arasındaki standart sapma değerleri ortalama ± 0.0671 mg/g'dir. Elde edilen bu sonuçlar dikkate alındığında $\text{pH}=6.5$ koşullarındaki deiyonize su ortamında gerçekleştirilen adsorpsiyon sürecinin kinetiğinin kaydırılmış 1. mertebe kinetik modele oldukça iyi bir uyum göstermektedir. Tüm etkilerden elde edilen sonuçlara göre bulguların 1. mertebe kinetik modele uyduğu saptanmıştır.

Adsorpsiyon işlemlerinden sonra elde edilen verilerin hangi izotermle uyumluluk gösterdiğini belirlemek amacı ile Langmuir ve Freundlich İzoterm modellerine uygulanmıştır. Bu doğrultuda Langmuir izoterm sabitleri $0.0012-0.0093$ L/mg,

regresyon katsayıları 0.8889–0.9838 aralığında bulunmuştur. Freundlich izotermінде ise izoterm sabitleri 7.0308–8.5080, regresyon katsayıları 0.8476–0.9255 aralığında değişmektedir. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri ve regresyon katsayıları incelendiğinde Langmuir izoterm modeliyle uyum sağladığı görülmüştür. Diğer yandan deneylerde kullanılan granül formdaki aktif karbonun miktarı (m_{AC}) ve karıştırma hızının arttığı durumda Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden sapmalar meydana geldiği görülmüştür.

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen fenol yüklü AC'ler $scCO_2$ ile desorpsiyon işlemine tabii tutulmuş ve AC'lerin rejenere edilmesi beklenmiştir. Desorpsiyon sonucunda tekrar adsorpsiyon işlemine tabii tutulan AC'lerle fenol adsorpsiyon veriminin sırasıyla rejenerasyon 1, 2 ve 3 işlemleri için %93, %87 ve %86.2 olduğu görülmüş buda bize aktif karbonun rejenere işleminin başarılı gerçekleştiğini göstermiştir. Bu yöntem ile kullanılan kirletici yüklü aktif karbonların $scCO_2$ ile desorpsiyon işleminden geçirilmesi sonucunda tekrar kullanılabilieceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Akdoğan, M.** (2013). Tütün tarla atığı ve tütün tarla atığı aktif karbonlarının, atık sulardan boyarmadde, fenol ve pestisit gideriminde kullanımı. *Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 162s, Eskişehir.
- Aksu, Z., Tatlı, A.İ. ve Tunç, Ö.** (2008). A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161 Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. *Chemical Engineering Journal*, 142, 28-39.
- Akyıldız, H.** (2007). H₃PO₄ aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi. *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 130s, İstanbul.
- Ania, C.O., Menendez, J.A., Para, J.B. and Pis J.J.** (2005). Effect of microwave and conventional regeneration on microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*, 85, 7-15.
- Arslan, G.** (2013). Investigation of the use of surface-modified *Rhizopus arrhizus* and sugar beet pulp for the biosorption of the anionic and cationic dyes. *Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 157s, Ankara.
- Arslan, O.S., Ozan, K. ve Uzunören, N.** (1998). Deneysel olarak deri yoluyla PCP (pentaklorofenol) uygulanan ratların doku ve idrarında kalıntı düzeyinin gaz kromatografi yöntemiyle araştırılması. *Turgut Özal Tıp Merkezi Dergisi*, (2.3), Mayıs.
- Arslan, S.** (2009). Bitkisel kaynaklı aktif karbon ile pestisit giderimi. *Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 91s, İstanbul.
- Aytan, N.** (2010). Atık madde olarak patates kabuğundan biyosorban üretimi ve metilen mavisi için adsorpsiyon karakteristikleri, *İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 77s, İstanbul.
- Balcı, B.** (2007). Atık sulardan tekstil boyar maddelerin sürekli ve kesikli sistemlerde ağaç kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) kullanılarak adsorpsiyon ile giderilmesi. *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 84s, Adana.
- Braker, W., Mossman, A.L.** (1980). *Matheson Gas Data Book*; Matheson Company: Lyndhurst, New Jersey.
- Brunner, G.,** (1994). Gas extraction an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes, *Steinkopff Darmstadt*, 186-195.
- Collins, G.L., Jameson, G.J.** (1972). Experiments on the flotation of fine particles. The influence of particle size and charge. *Colloid and Surface Chemistry Pure Applied Chemical*, 578p, 486-492.
- Dabrowski, A.** (2001). Adsorption from theory to practice advances in colloid. *Faculty of Chemistry, M.Curie-Skłodowska University, Interface Science*, 135-224, Poland.
- Dinçer, S., Acarlı B.N., Uzun, N. and Deniz, S.** (2007). A second option in special separation operations: supercritical fluid processes. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 106-122.
- Dubin, M.M., Gregg, S.J., Sing, K.S.W. and Stoeckli, H.F.** (1979). In Characterisation of Porous Solids. *Society of Chemical Industry*, 25-32

- Erhan, E.** (2000). Katalitik membran prosesler kullanılarak atık sulardan fenol giderimi. *Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 165s, Erzurum.
- Erkut, E.** (2008). Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi. *Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 123s. Eskişehir.
- EPA** (2013). Control of Gaseous Emmissions, Air Pollution Training Institute, (Eğitim Notu-415), 18-19.
- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju Y.H., Indraswati, N. and Ismadji, S.** (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials* 162, 616-645.
- Gattrell, M., Kirk, D.W.** (1990). The elektrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 68, 997-1003.
- Girods, P., Dufour, A., Fierro, V., Rogaume, Y., Rogaume, C. and Celzard, A.** (2009). Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: characterisation and phenol adsorption capacities. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 491-501.
- Gogate, P.R., Pandit, A.B.** (2003). A review of imperative technologies for wastewater treatment II hybrid methods. *Advances Environmental Research*, 92-94.
- Gregg, S.J., Sing, K.S.W.** (1982). Adsorption, surface area and porosity. *Academic Press*, London, New York.
- Gupta, K.N., Rao, N.J. and Agarwal, G.K.** (2011). Adsorption of toluene on granular activated carbon. *International Journal of Chemical Engineer and Application*, 2, 310–313.
- Gupta, K.N., Susmita, S. and Krishna, G.** (2011). Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 162, 39-58.
- Gülbeyi, D., Çiçek, H. ve Dursun, A.Y.** (2005). Adsorption of phenol from aquas solution by using carbonised beet pulp. *Journal of Hazardous Materials*, 175-182.
- Güneysu, S.** (2003). Pirinanın aktif karbon olarak değerlendirilmesi. *İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 68s, İstanbul.
- Halifax, N.A., Daud, W.M. and Noor, I.M.** (2003). The adsorption of 4-nitrophenol onto palm shell based activated carbon. *Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering University of Malaya*. Kuala Lumpur 1-6.
- Jones, D.A., Lelyveld, T.P., Mavrofidis, S.D. and Kingman, S.W.** (2002). Microwave heating applications in enviromental engineering a review. *Resources Conservation and Recycling*, 34, 75-95.
- Kılıç, M.** (2009). Euphorbia rigida'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi, *Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 98s, Eskişehir.
- Kocaer, F.O., Alkan, U.** (2002). Boyarmadde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1.
- Lanoutte, K.H.** (1997). Treatment of phenolic waste. *Chemical Engineering*, 64, 99-106p.

- Lee, C., Haghghat, F., Farant, J. and Talab, B.Y.** (2006). Experimental evaluation of the performance of gas-phase air filters using a dynamic closed-loop test system. *McGill University, Ashrae*, 112, 441-447, Canada.
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. and Venturelli, B.** (1998). Surface and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41, 207-219.
- Lide D. R.** (1999). Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press LLC, London.
- Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S. and Guo, S.** (2008). Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater Equilibrium and kinetic studies. *Industrial Crops and Products*, 28, 294-302.
- Liu, X., Quan, X. and Bo, L.** (2004). Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by microwave irradiation. *School of Environmental and Biological Science Technology*, Dalian University of Technology, 42, 415-422, China.
- Martinez, N.S., Fernandez, S.F., Segura, X.F. and Ferrer, A.S.** (2003). Pre-oxidation of on extremely polluted industrial wastewater by the Feenton's Reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 315-322.
- Menendez-Diaz, J.A., Martin-Gullon, I.** (2006). Activated Carbon Surfaces in Enviromental Remediation-Chapter 1 Types of Activated Carbon Adsorbents and Their Production. *Elsevier Science and Technology*, Amsterdam.
- Menendez-Diaz, J.A., Arenillas, A., Fidalgo, B. and Fernandez, Y.L.** (2010). Microwave heating processes involving carbon materials, Review. *Fuel Processing Technology*, 91.
- Mohanty, K., Das, D. and Biswas, M.N.** (2005). Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl₂ activation. *Chemistry Engineering Journal*, 115, 121-131.
- Mondal, P., Balomajumder, C. and Mohanty, B.** (2007). A laboratory study for the treatment of arsenic, iron and manganese bearing ground water using Fe³⁺ impregnated activated carbon: effects of shaking time, pH and temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 420-426.
- Namane, A., Benrachedi, A.K., Bensemra, N.B. and Hellal, A.** (2005). Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄. *Journal of Hazardous Materials*, 119, 189-194.
- Onyango, M.S., Kojima, Y., Aoyi, O., Bernardo, E.C. and Matsuda, H.** (2004). Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *Journal Colloid Interface Science*. 279, 341-350.
- Önal, Y., Basar, C.A., Eren, D., Özdemir, Ç.S. ve Depci, T.** (2006). Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tunçbilek lignite. *Journal of Hazardous Materials*, 128, 150-157.
- Öztaş, A.E.** (2015). Sabit yataklı granüler aktif karbon kolonunda çözünmüş doğal organik madde giderimi. *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 95s, Adana.
- Perry, R.H., Green, D.W.** (2008). Chemical Engineering Handbook. *Mc-Graw Hill, Edition*, New York.
- Robinson, T., McMullon, G., Marchant, R. and Nigam, P.** (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical rewiev on current

treatment technologies with a proposed alternative. *School of Applied Biological and Chemical Sciences, University of Ulster, Coleraine, England*, 247-255p.

- San Miguel, G., Lambert, S.D. and Graham, N.J.D.** (2001). The regeneration of field spent granular activated carbons. *Environmental and Water Resources Engineering, Department of Civil and Environmental Engineering*, 11, 2740-2748, London, England.
- Sawyer, C.N., Mc Carty, P.L. and Parkin, G.F.** (2013). Chemistry for Environmental Engineering and Science. (Çeviri: Prof. Dr. İsmail Toröz), 752s, 259-262, İstanbul.
- Senthilkumar, S., Kalaamani, P. and Subburaam, C.V.** (2006). Liquid phase of adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 800-808.
- Sokol, W.** (1986). Oxidation of phenol by Putida. *Biotechnology Bioengineering*. 32, 1065-1075.
- Srivastava, S.K., Pant, N. and Pal, N.,** (1987). Studied on the efficiency of a local fertilizer waste as a low cost adsorbent. *Water Research*, 11, 1389-1394.
- Srivastava, S.K., Tyagi, R.** (1995). Organic desorption and chemical regeneration of spent carbon developed from fertilizer waste slurry. *Journal of Environmental Engineering*, 121, 186-192.
- Şengül, F., Küçükgül, E.Y.** (1990). Adsorpsiyon. Çevre mühendisliğinde fiziksel kimyasal temel işlemler ve süreçler. *Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları*, (2. Baskı), 211s, İzmir.
- Treybal, R.E.** (1981). Mass Transfer Operations. Third Edition, McGraw-Hill International Editions, *Chemical Engineering Series*, 565-585p.
- Tsai, W.T., Chang, C.Y., Lin, M.C., Chien, S.F., Sun, H.F. and Hsieh, M.F.,** (2001). Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl₂ activation. Department of Environmental Engineering and Health, *Chia Nan University of Pharmacy and Science*, ROC, 51-58, Taiwan.
- Tünay, O., Kabdaşlı, I., Eremektar, G. ve Orhon, D.** (1996). Color removal from textile wastewaters. *Water Science and Technology*, 34, 9-16.
- Uğurlu, M.** (2009). Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite. *Microporous Mesoporous Material*, 119, 276-283.
- Uyar, T.** (1983). Organik kimya. Hacettepe Taş Kitapçılık, 237-249, Ankara.
- Uzun, I.** (2008). Kavak ağacı atıklarından aktif karbon üretimi. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü* (Yüksek Lisans Tezi), 116s, Eskişehir.
- Vargas, A.M.M., Cazetta, A.L., Kunita, M.H., Silva, T.L. and Almeida, V.C.** (2011). Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant ponds (Delonix Regia): study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal* 168, 722-730.
- Wang, S., Li, H.** (2005). Dye adsorption on unburned carbon: kinetics and equilibrium. *Journal of Hazardous Materials*, 126, 71-77.
- Wang, Y., Zhou, H., Yu, F., Shi, B. and Tang, H.** (2007). Fractal adsorption characteristics of complex molecules on particles: a case study of dyes onto granular activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineering. Aspects*, 299, 224-231.

- Yang, T.R.** (2003). Adsorbent: fundamentals and applications. Dwight F. Benton Professor of Chemical Engineering University of Michigan. *A Jhon Wilwy and Sons Inc Publications*, 403, 30-37, New Jersey.
- Yeganeh, M.M., Kaghazchi, T. and Soleimani, M.** (2006). Effect of raw materials on properties of activated carbons. *Chemistry Engineering Technology*, 10, 1247-1251.
- Yener, J.** (1997). Atıksulardaki fenol ve monoklorofenollerin değişi adsorbent ve biyosorbentler üzerine adsorpsiyonunun karşılaştırmalı olarak incelenmesi. *Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*, 108s, Ankara.
- Yıldız, G.** (2001). Çeşitli aktif karbonlar kullanılarak atık sulardan adsorpsiyon yöntemi ile fenol giderimi. *Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Tezi)*, 48s, Erzurum.
- Yuen, F.K., Hameed, B.H.** (2009). Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. *School of Chemical Engineering*, 19-27, Malaysia.



ÖZGEÇMİŞ

KiŐisel bilgiler

Adı Soyadı

Kübra VENEDİK

Doğum Yeri ve Tarihi

Ankara, 01.10.1992

Medeni Hali

Bekar

Yabancı Dil

İngilizce

İletiŐim Adresi

Yenimahalle/ANKARA, 06200

E-posta Adresi

kbrvndk29@outlook.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise

Halide Edip Lisesi, 2010

Lisans

Cumhuriyet Üniversitesi, 2015

Yüksek Lisans

Cumhuriyet Üniversitesi, 2017

İÇ Tecrübesi

Türkiye Atom Enerjisi Kurumu

Stajyer, 2013

Eyüp Sabri Tuncer

Stajyer, 2013