

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KAYISI ÇEKİRDEĞİNDEN ELDE EDİLEN AKTİF
KARBONLA SULARDAN FOSFAT VE BAKIR(II) GİDERİMİ**

H. Suda EKİCİ

Tez Yöneticisi:
Doç.Dr. Ayhan ÜNLÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2007

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAYISI ÇEKİRDEĞİNDEN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONLA SULARDAN FOSFAT VE BAKIR(II) GİDERİMİ

H. Suda EKİCİ

Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu tez, tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği ile başarılı olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Ayhan ÜNLÜ

Üye: Prof. Dr. Gülbeyi DURSUN

Üye: Doç. Dr. Mehmet ERDEM

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Tez konusunun seçiminde, deneysel çalışmaların yürütülmesinde ve tez yazımında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Ayhan ÜNLÜ'ye, çalışmaların yürütülmesi için FÜBAP-1345 Nolu proje ile maddi destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne, laboratuvar çalışmalarım esnasında bölüm imkanlarını esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölümü'ne, deneysel sonuçların analizinde yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Mehmet ERDEM'e, gerek analizlerin yapılması ve gerekse deney düzeneğinin kurulması sırasındaki yardımlarından dolayı teknisyen Hakan BALCI'ya, deneysel çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen çok değerli arkadaşlarım Çevre Yüksek Mühendisleri Arzu ÖZVERDİ ve Ülkü BULUT'a, Çevre Mühendisleri Cerrah DEMİRCİ ve İrem ÖZDEMİR'e ve öğrenim hayatım boyunca sevgi ve imkanlarını esirgemeyen çok değerli aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER LİSTESİ	IV
TABLolar LİSTESİ	V
SİMGELER	VI
ÖZET	VII
ABSTRACT	VIII
1. GİRİŞ	1
2. FOSFOR VE BAKIRIN ÇEVREYE ETKİLERİ VE SULARDAN GİDERME YÖNTEMLERİ	4
2.1. Fosfor	4
2.1.1. Fosforun doğada bulunuşu ve fosfor kaynakları	4
2.1.2. Fosfor türleri	5
2.1.3. Sularda fosfor döngüsü	7
2.1.4. Fosfor kirliliği	8
2.2. Sudaki Fosfor Türleri	10
2.3. Fosfor Giderimi	11
2.3.1. Biyolojik Fosfor Giderimi	12
2.3.1.1. A/O Prosesi	12
2.3.1. 2. PhoStrip Prosesi	13
2.3.1. 3. Ardışık Kesikli Reaktör	14
2.3.2. Kimyasal Yöntemlerle Fosfor Giderimi	15
2.3.2.1. Metal Tuzları ve Polimer Kullanılarak Fosfor Giderilmesi	16
2.3.2.2. Kireç Kullanarak Fosfor Giderimi	17
2.4. Ağır Metal Kirliliği Ve Etkileri	18
2.5. Bakır	20
2.5.1. Bakırın Özellikleri	20
2.5.2. Tabiatta Bulunuşu	21
2.5.3. Bakırın Fizyolojisi ve Toksisitesi	22
2.5.4. Bakırın Çevreye Etkisi	23
2.5.5. Sulardan Bakırın Uzaklaştırılması	24
3. ADSORPSİYON	26
3.1. Genel Tanımlar	26
3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	26
3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	27

3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	27
3.3. Adsorpsiyon İzotermi	29
3.3.1. Freundlich İzotermi	30
3.3.2. Langmuir İzotermi	31
3.3.3. Brunouer-Emmett-Teller (BET) İzotermi	33
3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği	34
4. AKTİF KARBONLARIN ÖZELİKLERİ VE ÜRETİMİ	36
4.1. Aktif Karbonun Özellikleri	36
4.2. Aktif Karbon Üretimi	37
4.3. Karbonizasyon ve Aktivasyon	38
4.3.1. Kimyasal Aktifleştirme	38
4.3.2. Gaz veya Su Buharı İle Aktifleştirme	39
4.4. Aktif Karbonların Kullanım Alanları	40
4.5. Tarımsal Atıklardan Üretilen Karbonlu Adsorbentlerin Bakır ve Fosfor Kirliliğine Uygulanması İle İlgili Yapılan Çalışmalar	41
5. MATERYAL VE METOT	49
5.1. Materyal	49
5.1.1. Kayısı Çekirdeklerinin Temini ve Hazırlanması	49
5.1.2. Çözeltilerin Hazırlanması	49
5.1.2.1. Standart Fosfat Çözeltisinin Hazırlanması	49
5.1.2.2. Bakır (II) Çözeltisinin Hazırlanması	49
5.2. Deneysel Çalışmalar	50
5.2.1. Kayısı Çekirdeği Kabuklarının Karbonizasyonu	50
5.2.2. Kayısı Çekirdeği Kabuklarının Aktifleştirilmesi	50
5.2.3. Adsorpsiyon Deneyleri	51
5.3. Analizler	52
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	53
6.1. Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu	53
6.1.1. Karbonizasyon Verimi ve Sulu Süspansiyonların pH'sı	53
6.1.2. Aktif Karbon Örneklerinin Yüzey Özellikleri	53
6.2. Fosfat Adsorpsiyonu	54
6.2.1. pH'nın Etkisi	54
6.2.2. Adsorbent Dozu ve Temas Süresinin Etkisi	54
6.2.3. Başlangıç Fosfat Konsantrasyonu ve Sıcaklığın Etkisi	56
6.2.4. Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamik	56
6.3. Bakır (II) Adsorpsiyonu	59

6.3.1. pH'nın Etkisi	59
6.3.2. Adsorbent Dozu ve Temas Süresinin Etkisi	60
6.3.3. Başlangıç Bakır (II) Konsantrasyonunun ve Sıcaklığın Etkisi	61
6.3.4. Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamik	62
7. SONUÇLAR	65
KAYNAKLAR	67

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Sucul sistemlerde önemli fosfor bileşikleri	6
Şekil 2.2. Fosfor döngüsü	7
Şekil 2.3. Alternatif biyolojik giderim sistemleri.	
a) A/O prosesi, b) Phostrip prosesi	13
Şekil 2.4. Karbon, azot ve fosfor gideriminde ardışık kesikli reaktör	14
Şekil 3.1. Karakteristik adsorpsiyon izotermi	30
Şekil 5.1. Karbonizasyon işleminde kullanılan silindirik yatağın akım şeması	51
Şekil 6.1. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat adsorpsiyonunda başlangıç pH'sının etkisi	54
Şekil 6.2. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat adsorpsiyonunda adsorbent dozunun etkisi	55
Şekil 6.3. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi	55
Şekil 6.4. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat adsorpsiyonunda başlangıç fosfat konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi	56
Şekil 6.5. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	57
Şekil 6.6. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	57
Şekil 6.7. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat adsorpsiyonunda $\ln b$ 'nin sıcaklıkla değişimi	58
Şekil 6.8. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi	60
Şekil 6.9. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorbent dozu ve temas süresinin etkisi	61
Şekil 6.10. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç bakır (II) konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi	62
Şekil 6.11. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile bakır (II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	62
Şekil 6.12. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile bakır (II) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	63
Şekil 6.13. Bakır (II) adsorpsiyonunda $\ln b$ 'nin sıcaklıkla değişimi	64

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Suda fosforun bulunuşuna göre oluşturulan kalite sınıfları	8
Tablo 2.2. Çeşitli işlem ve arıtma proseslerinin fosfor giderimine etkileri	11
Tablo 2.3. Biyolojik fosfor giderim proseslerinin tipik tasarım bilgileri	14
Tablo 2.4. Kimyasal giderim sırasında oluşan muhtemel çökeltiler	16
Tablo 2.5. Çeşitli fosfor giderim seviyeleri için tipik alum dozajları	16
Tablo 2.6. SKKY ve çeşitli kuruluş ve ülkeler tarafından kullanılan su kalite standartları	19
Tablo 2.7. Bakırın bazı fiziksel özellikleri	20
Tablo 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri	27
Tablo 4.1. Aktif karbon üretimi için önerilen düşük maliyetli hammaddeler	38
Tablo 4.2. Literatürde belirtilen düşük maliyetli hammaddelerin karbonlaştırma şartları	40
Tablo 6.1. Elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri	53
Tablo 6.2. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmuir izotermi	58
Tablo 6.3. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmuir sabitleri	58
Tablo 6.4. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat adsorpsiyonu için sıcaklığa bağlı olarak elde edilen serbest entalpi ve entropi değişim değerleri	59
Tablo 6.5. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile bakır (II) adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmuir izotermi	63
Tablo 6.6. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile bakır (II) adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmuir sabitleri	63
Tablo 6.7. Bakır (II) adsorpsiyonu için sıcaklığa bağlı olarak elde edilen serbest entalpi ve entropi değişim değerleri	64

SİMGELER

b	Langmuir sabiti
C	Verilen sıcaklıktaki sabit
H^1_0	İdeal gazın molar entalpisi
H_g	Molar entalpi
k	Yalancı ikinci mertebe hız sabiti
K_{ad}	Lagergren hız sabiti
k_a	Adsorpsiyon oranı sabiti
k_f	Freundlich sabiti
n	Freundlich sabiti
P	Belirli bir sıcaklıkta adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncı
q	Herhangi bir anda adsorplanan madde miktarı
q_e	Birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı
q_s	Birim gram adsorbentin tek tabaka kapasitesi
q_t	Belirli bir zamanda adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı
Q^o	Adsorpsiyon kapasitesi
R	İdeal gaz sabiti
R^2	Korelasyon katsayısı
r_a	Adsorpsiyon hızı
ΔG_0	Serbest enerji değişimi
ΔH_0	Entalpi değişimi
ΔS_0	Entropi değişimi
T	Mutlak sıcaklık
V	Belirli basınç ve sıcaklıkta adsorplanan gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmi
V_m	Adsorbent yüzeyinin tek bir tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmi
x/m	Birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı
α	Başlangıç adsorpsiyon hız sabiti
μ_g	Gaz fazın kimyasal potansiyeli
μ_s	Adsorplanmış gazın kimyasal potansiyeli
θ	Adsorbentin yüzey kesri

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KAYISI ÇEKİRDEĞİNDEN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONLA SULARDAN FOSFAT VE BAKIR(II) GİDERİMİ

H. Suda EKİCİ

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

2007, Sayfa: 74

Bu çalışmada, zirai bir atık olan kayısı çekirdeği kabuğundan hem karbonizasyon hem de aktivasyon/karbonizasyon prosesi kullanılarak aktif karbon elde edilmiş ve elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden fosfat ve bakır(II)'yi adsorplama kapasiteleri incelenmiştir. Karbonizasyon işlemi 500, 600 ve 700 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Aktifleştirme maddesi olarak $ZnCl_2$ 'ün kullanıldığı Aktivasyon/karbonizasyon işleminde ise sıcaklık olarak 600 °C seçilmiştir. Maksimum BET yüzey alanı $342 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. pH, adsorbent dozu, temas süresi, başlangıç çözelti konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisini belirlemek için yapılan deneylerde fosfat için en uygun pH, 6, temas süresi 240 dakika ve optimum adsorbent dozu 6 g/l olarak bulunurken Cu(II) için en uygun pH, 6, temas süresi ise 120 dk ve optimum adsorbent dozu 5 g/l olarak bulunmuştur. Sıcaklık artışına bağlı olarak fosfatın giderme etkinliğinin arttığı Cu(II)'nin giderme etkinliğinin ise azaldığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermine uygulanmıştır. 25–45 °C sıcaklık ve 10-100 mg/l konsantrasyon aralığında kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbon ile fosfat giderimi Langmuir izoterminden ziyade Freundlich izotermine uygunluk gösterirken, 25–45 °C sıcaklık ve 30-150 mg/l konsantrasyon aralığında kayısı çekirdeği aktif karbonu ile bakır(II) gideriminin Freundlich izoterminden çok Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. Kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun, 25 °C'de fosfat ve Cu(II) adsorplama kapasitesi sırasıyla 9,96 ve 24,39 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyonun fosfat için endotermik, Cu(II) için ekzotermik olduğu ve her iki adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kayısı çekirdeği; aktif karbon; fosfat ; bakır (II) ; adsorpsiyon.

ABSTRACT

Master Thesis

REMOVAL PHOSPHATE AND COPPER(II) IN THE WATER WITH ACTIVATED CARBON FROM APRICOT STONE

H. Suda EKİCİ

Fırat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

2007, Page: 74

In this study, it has been obtained an activated carbon from apricot stone, is an agricultural waste, by both carbonization and activation/carbonization processes and the adsorption capacity of obtained activated carbon has been investigated for phosphate and copper (II) removal. The carbonization process has been carried out at three temperatures of 500, 600 and 700°C. At activation/carbonization process with ZnCl_2 , the temperature has been chosen as 600°C. Maximum BET surface area has been found as 342 m^2/g . At experiments that have been performed to determine the effect of pH, adsorbent dosage, contact time, initial solution concentration and temperature, optimum pH, contact time and adsorbent dosage have been determined as 6, 240 minutes and 6 g/l for phosphate, respectively. In the other hand, there has been determined as 6, 120 minutes and 5 g/l for copper (II), respectively. It has been determined that the efficiency of phosphate removal increased and the efficiency of copper (II) removal decreased with increasing temperature. Obtained results have been applied to Freundlich and Langmuir isotherms. At range of 25-45°C temperature and 10-100 mg/l concentration, removal of phosphate with apricot stone activated carbon fits Freundlich isotherm better than Langmuir isotherm. At range of 25-45°C temperature and 30-150 mg/l concentration, the removal of copper(II) with apricot stone activated carbon fits Langmuir isotherm better than Freundlich isotherm. The adsorption capacities of apricot stone activated carbon has been calculated for phosphate and copper (II) as 9,96 and 24,39 mg/g, respectively. It has been determined that adsorption processes was endothermic for phosphate and exothermic for copper (II). Adsorption is spontaneous for phosphate and copper (II).

Keywords: Apricot stone; activated carbon; phosphate; copper (II); adsorption.

1. GİRİŞ

“Su” doğal yaşamın sürdürülebilirliği için gereklidir ve insan yaşamının her aşaması için en önemli unsurdur. Sanılanın aksine, su sınırlı bir kaynaktır. Günümüzde, su kaynaklarının etkin kullanımı en önemli konulardan biridir. Çünkü su kullanımı, su kaynaklarını doğrudan etkilemektedir. Etkin kullanım ise, su kaynaklarının optimal yönetimini, daha açık bir ifade ile, su kalite ve kantitesinin aynı anda yönetilmesini gerektirmektedir. Dünyada henüz su kaynaklarının etkin ve sürdürülebilir kullanımı sağlanamamıştır. Türkiye de benzer problemlerle karşı karşıyadır. Su kaynaklarının sürdürülebilir yönetimi uzun dönemli ekonomik kalkınmada önemli bir role sahiptir. Bu açıdan bakıldığında, su kaynaklarının kirlilik açısından irdelenmesi, mevcut durumun ortaya konmasının yanı sıra, sürdürülebilir su kullanımının sağlanması ile ilgili problemlerin belirlenmesi ve çözümler açısından da önem taşımaktadır.

“Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği”ne göre, su kirliliği, su kaynağının fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılması olarak tanımlanmıştır.

Su kirliliği ile ilgili mevcut problemlerin en önemlilerinden biri göl, iç deniz, nehir ve körfez gibi alıcı ortamların endüstriyel ve evsel atıksular tarafından kirletilmesidir. Bu atık sulara bulunan fosfatın alıcı su ortamındaki en önemli etkisi ötrofikasyondur.

Ötrofikasyon, alıcı su ortamında ekolojik dengenin bozulmasına neden olur. Uygun koşullar altında alg ve diğer su bitkilerinin büyümesine yardımcı olacak fosfat konsantrasyonu 0.05 mg/l değerini aşmamalıdır (Hinesly ve diğ., 1990). Bu nedenlerden dolayı atıksular arıtdıktan sonra alıcı ortamlara deşarj edilmelidir.

Fosfat atıksulardan kimyasal, biyolojik ve fiziksel yöntemlerle giderilmektedir. Fosfat bileşiklerinin kimyasal olarak sudan uzaklaştırılması kireç, demir tuzları, alüminyum tuzları ve sodyum alüminat ile çökeltme esasına dayanır. Çökeltme olayı pH'ya bağlıdır. pH değerinin 8-11 arasında olması gerekir. Kimyasal arıtım biyolojik arıtmaya göre daha etkin olmasına rağmen, kimyasal madde ihtiyacı, çökeltme oluşan fosfat çamurunun fazla olması ve kurutulup depolanması gibi çok önemli problemleri mevcuttur.

Klasik sekonder arıtım işlemi (primer + biyolojik) sırasında BOİ ve KOİ'nin önemli bir kısmı giderilebilir. Biyolojik arıtmada, tesislerin bakım ve işletiminin güç olması kullanımı zorlaştırmaktadır.

Toksik ağır metallerin yüzeysel sular ve yer altı sularına karışmaları, canlılar üzerinde oluşturabileceği potansiyel risk nedeniyle son yıllarda önemli bir konu haline gelmiştir. Ağır metallerin yüzeysel sulara verilmesinde ana kaynaklar, arıtma çamurlarının ziraatte kullanımı, endüstrilerin arıtılmamış veya yetersiz arıtılmış çıkış sularını yüzeysel sulara deşarj etmeleri, ziraatte gübre ve pestisitlerin kullanımıdır. Araziye serilen arıtma çamurları önemli miktarlarda Cu, Zn, Cd ve Ni içerebilmekte ve sonuçta hayvanlar ve insanlar üzerinde olduğu kadar ürünler üzerinde de tehlikeli olabilmektedir (Atanassova, 1999).

Ağır metaller veya diğer zehirli maddelerden bir veya birkaçını ihtiva eden kullanılmış suların alıcı sulara verilmesi, bu su ortamındaki organizmalar için zehirleyici tesir yapmakta ve ortamdaki canlı hayatını tehlikeye sokmaktadır. Kitle halindeki balık ölümleri çoğu zaman zehirli maddelerin su yataklarına verilmesi neticesinde ortaya çıkmaktadır. Yüksek safhadaki zehirlenmeler, zehirleyici etkisi yüksek olan maddelerin düşük konsantrasyonlarında veya zehirleyici etkisi az olan maddelerin yüksek konsantrasyonlarında meydana gelebilir. Zehirleyici etkisi aynı zamanda kirleticilerle canlı organizmaların temas süresine de bağlıdır. Metallerin birincil etkisi sucul bitkiler ve hayvan organizması üzerindedir. Fakat yiyeceklerdeki biyoakümüasyonu ve biyokonsantrasyonu ile sonuçlanan ikincil etkilerine de günümüzde sıkça rastlanmaktadır ve bu durum sucul olmayan türlerin de toksik olarak etkilenmesiyle sonuçlanmaktadır (Allen ve diğ., 1998).

Çok yaygın olarak kullanılan bir madde olan bakırın aşırı dozda alınması, kişilerde mukozal tahrişe, merkezi sinir sisteminde tahribatlara, karaciğer ve akciğerde dokusal değişimlere ve bunun gibi bir çok rahatsızlığa neden olabilir.

Bu nedenle, atıksulardan metalik türlerin geri kazanımı ve giderimi için çeşitli teknikleri geliştirmek amacıyla yapılan araştırmalar gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle, kimyasal çöktürme, elektroflotasyon, iyon değiştirme, ters osmoz ve adsorpsiyon gibi teknikler kullanılmaktadır. Adsorpsiyon prosesinde az çamur oluşumu ve işletilebilmesinin kolay oluşu avantaj oluşturmaktadır.

Adsorpsiyon prosesi, fiziksel çekme, iyon değişimi ve kimyasal bağlarla etkili bir şekilde molekülleri bağlayan katı olarak bilinen bir adsorbentin varlığında meydana gelen bir prosestir. Adsorbentin büyük miktarda ve kolayca bulunabilmesi, düşük maliyetli olması ve kolaylıkla elde edilebilir olması tercih edilir (Rios ve diğ., 1999; Arris ve diğ., 2003; Gherbi ve diğ., 2004). Bu nedenle de bu tarz materyalleri keşfetmek ve yüzey özelliklerini test etmek de genellikle önem taşır.

Aktif karbon, büyük yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olması ayrıca yüzey fonksiyonel gruplarının özellikle de oksijen gruplarının varlığından dolayı, su ve gaz emisyonlarını arıtmada yaygın şekilde kullanılan çok etkili bir adsorbenttir (Bansal ve diğ., 1988). Aktifleştirme işlemi genellikle karbonizasyon esnasında ortamdan su buharı veya

karbondioksit geçirilerek yapılabildiği gibi, aktif karbon üretiminde kullanılacak materyallerin $ZnCl_2$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH ve K_2S çözeltileri ile doyurulduktan sonra uygulanacak karbonizasyonla da gerçekleştirilebilir (Ponec ve diğ., 1994).

Son yıllarda özellikle endüstriyel ya da tarımsal yan ürünlerden düşük maliyetli karbon bazlı adsorbentlerin üretimine yönelik araştırmalar artan bir ilgi uyandırmaktadır. Polimerler (Yue ve diğ., 2002), atık lastikler (San Miguel ve diğ., 2003) ve odun (Tseng ve diğ., 2003), badem kabukları (Toles ve diğ., 2000), elma küspesi (Suarez-Garcia ve diğ., 2001), şeker kamışı bagası (Mohan ve Singh, 2002) ve fındık kabuklarını içeren sayısız tarımsal yan ürün , laboratuvar şartlarında başarılı bir şekilde aktif karbon haline getirilebilmektedir.

Bu çalışmada, tarımsal bir atık olan kayısı çekirdeği kabuğundan aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen bu aktif karbon kullanılarak sulu çözeltilerden fosfat ve bakır(II)'nin adsorpsiyonu incelenmiştir. Fosfat ve bakır(II) adsorpsiyonu üzerine; pH, başlangıç çözelti konsantrasyonu, temas süresi, sıcaklık ve adsorbent dozunun etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon izotermlerine uygulanmış ve bazı termodinamik parametreler belirlenmeye çalışılmıştır.

2. FOSFOR VE BAKIRIN ÇEVREYE ETKİLERİ VE SULARDAN GİDERME YÖNTEMLERİ

2.1. Fosfor

Su ortamlarında fosfor, çeşitli fosfat türleri şeklinde bulunur ve gerek doğal su ortamlarında, gerekse de su ve atıksu arıtımında gerçekleşen bir çok reaksiyona girer. Canlı protoplazmanın kuru ağırlık olarak yaklaşık % 2 sini fosfor oluştur. Bu nedenle fosfor, özellikle fotosentezle üretim yapan ototrof canlıların büyümelerini sınırlayıcı bir etkiye sahiptir. Heterotrof mikroorganizmaların büyümesinde de fosfor önemli bir role sahiptir. Gerekli olan fosforun suda yeterli bir miktarda bulunmaması, bu canlıların da büyümesini sınırlayabilir. Fosforun gezegenimizde yaşayan her türlü canlının enerji metabolizması açısından önemi büyüktür. Kimyasal reaksiyonlar enerji bakımından ekzotermik (enerji veren) veya endotermik (enerji alan) türde olabilir. Canlılarda solunum reaksiyonları ekzotermik, sentez reaksiyonları ise endotermiktir. Bu reaksiyonlar sırasında ortaya çıkan enerji fosforlu bileşiklerde kimyasal olarak depolanır. Canlı hücrede enerjiyi ileten bileşiklerin en önemlisi önemli oranda fosfor içeren adenozin trifosfattır (ATP). Ayrıca guanozin trifosfat (GTP), uridin trifosfat (UTP), asetil koenzim A, fosfoenol pirüvik asit gibi maddeler de metabolizmanın çeşitli kademelerinde doğrudan veya dolaylı olarak ATP sentezi için enerjilerini aktarırlar (Uslu ve Türkman, 1987).

2.1.1. Fosforun Doğada Bulunuşu ve Fosfor Kaynakları

Fosfor, azot gibi canlılara gerekli temel maddelerdendir. Hücre zarı ile hücrelerde nükleik asitlerin, enerji aktarımlarını sağlayan ATP (adenozin trifosfat) maddesinin yapısında; ayrıca diş ve kemiklerde bulunur. Fosforun doğadaki temel deposu yer kabuğundaki fosfatlı kayalar, ikinci büyük rezervi sularıdır.

Yerkabuğundaki fosfatlı kayalardaki fosforun bir kısmı erozyon yoluyla sulara taşınır. Bu inorganik fosfat, bitkiler tarafından çoğunlukla suda çözünmüş ortofosfat ($H_2PO_4^-$) şeklinde alınır. Bitki dokularının üretimi işleminde organik fosfatlara dönüştürülür. Beslenme yoluyla otçul ve etçil hayvanlara aktarılır. Bitki artıkları, hayvan kadavra ve salgılarındaki organik fosfatlar, ayrıştırıcı mikroorganizmalar tarafından inorganik şekle çevrilir. Böylece yeniden bitkiler tarafından alınacak hale gelir. Fosforun canlı rezervde bulunan kısmı kaya ve su rezervlerine kıyasla oldukça küçüktür.

Erozyon yoluyla kayalardan aşınarak suya karışan fosfatın büyük kısmı akarsularla denizlere taşınır. Bu fosfat bitkiler tarafından kullanılır. Besin zinciri yoluyla hayvanlara

aktarılır. Bu organizmaların ölüp, kıyılara yakın sığ bölgelerde dibe çökmeleriyle tortularda birikir.

Fosfatlı kayalar yirminci yüzyılın başından beri gübre olarak kullanılmak amacı ile büyük ölçüde işletilmektedir. Yer kabuğundaki fosfatlı yataklardan insan eliyle yılda ortalama 2 milyon ton kadar fosfat çıkarıldığı hesaplanmıştır. Toprağa ekilen bu fosfatlı gübreler, toprakta uzun süre kalmaz. Önemli kısmı yer altı ve yüzey suları ile denizlere akıp gider.

Bu arada insan eliyle (orman tahribi ve yol yapımı işlemleri vs.) erozyon olayları hızlandırılmaktadır. Evsel atıksular, fosfatlı sanayi artıkları ve çöpler de önemli fosfat kaynaklarındandır. Bunun bir sonucu göllerde ve su dolaşımının kısıtlı olduğu körfezlerde besleyici tuzların çok artmasıyla ortaya çıkan ötrofikasyon “fosfor kirlenmesi” olarak tanımlanabilir. Ancak fosfor, toksik maddeler tipinde bir kirletici olmayıp ötrofikasyon olayında ortaya çıkan bir kirletici durumundadır (Berkes ve Kışlalıoğlu, 1990).

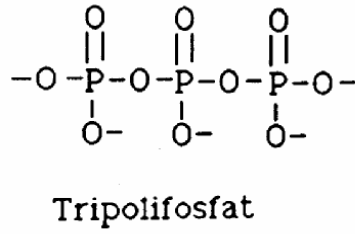
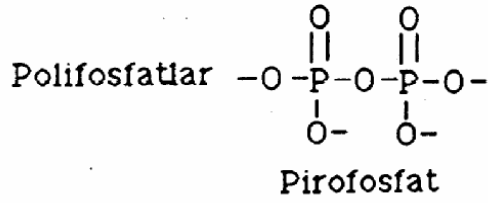
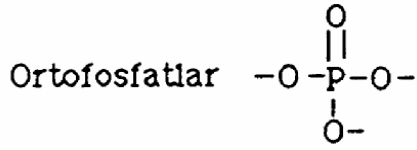
2.1.2. Fosfor Türleri

Fosforun yaygın olarak karşılaşılan formları Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Tüm organik bileşiklerinin temel yapıtaşını ortofosfat oluşturur. Bu anyonda fosfor atomu, bir tetrahedronun merkezinde, oksijen atomları ise köşelerde bulunurlar. Polifosfatlar ise birden fazla ortofosfat gurubunun birleşmesiyle oluşurlar ve tipik P-O-P bağları içerirler. Polifosfatlar lineer moleküllerdir. Organik fosfor bileşiklerinin ise çok çeşitli tipleri vardır. Tasfiye edilmemiş evsel atıksuda fosfor bileşiklerinin ortalama dağılımı; Ortofosfat 5 g P/ m³, Tripolifosfat 3 g P /m³, Pirofosfat 1 g P/ m³, Organik fosfatlar 1 g P / m³ şeklindedir. Biyolojik arıtmadan geçmiş atıksularda bulunan fosfor hidrolize olur ve polifosfatlar ortofosfatlara dönüşür. Örneğin tripolifosfatların hidrolizi;

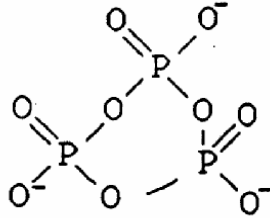


reaksiyonuyla gerçekleşir. Bu reaksiyonda açığa çıkan H⁺, aynı zamanda katalizör görevi yapar. Arıtılmamış atıksuların deşarj edildiği alıcı su ortamlarında bulunan fosforun % 30-60 kadarı organik fosfor şeklindedir.

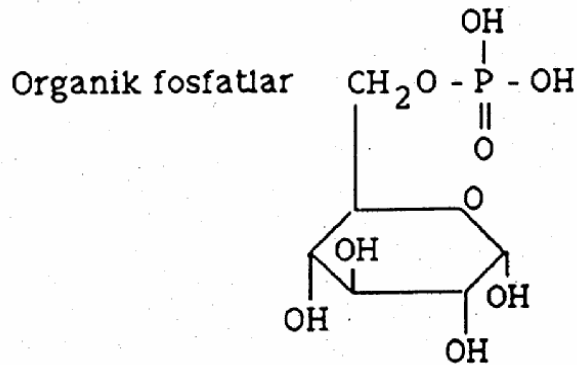
YAPI



Metafosfat

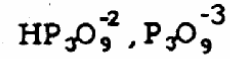
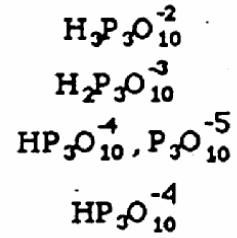
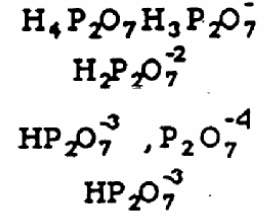
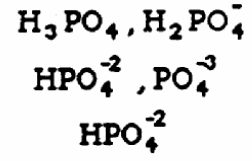


Trimetafosfat



Glukoz 6-fosfat

ÖNEMLİ BİRİMLER

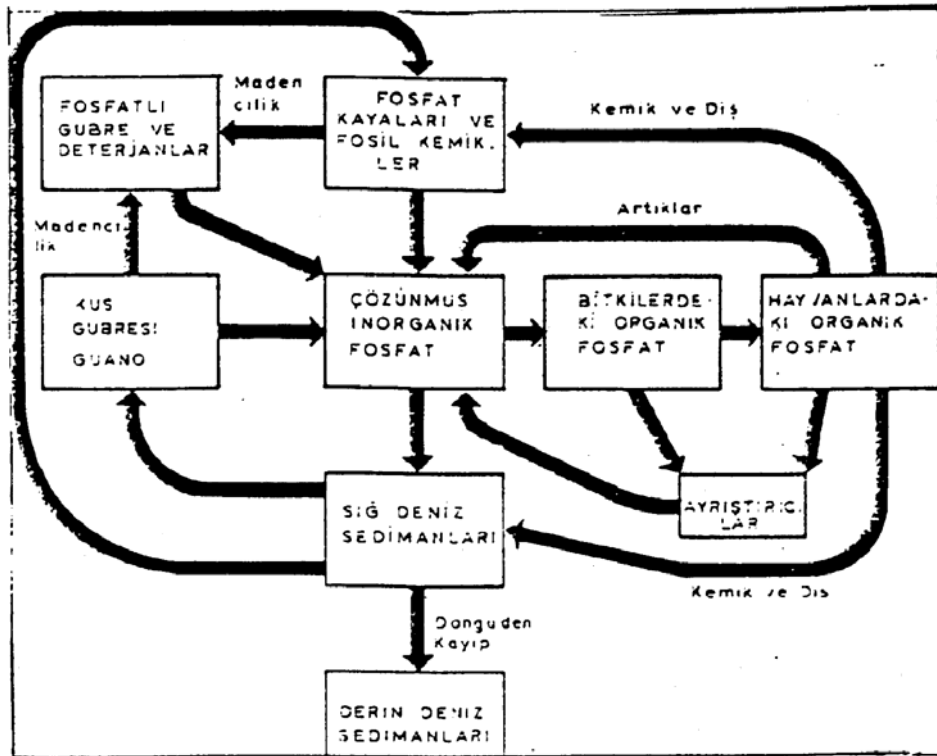


Şekil 2.1. Sucul sistemlerde önemli fosfor bileşikleri (Uslu ve Türkman, 1987)

2.1.3. Sularda Fosfor Döngüsü

Fosfor döngüsünün temelini fosforun karalardan denizlere, denizlerden de yeniden karalara taşınması oluşturur. Yerkabuğundaki fosfatlı kayalardaki fosforun bir kısmı erozyonla suda çözünür hale gelir. Bu inorganik fosfat, bitkiler tarafından çoğunlukla sudan çözünmüş ortofosfat şeklinde alınır. Bitki dokularının üretimi işleminde organik fosfatlara çevrilir. Beslenme yoluyla otçul ve etçil hayvanlara aktarılır. Bitki artıkları organizmalar tarafından inorganik şekle çevrilir. Böylece yeniden bitkiler tarafından alınacak hale gelir (Şekil 2.2).

Erozyon yoluyla kayalardan aşınarak suya karışan fosfatın büyük bir kısmı akarsularla denizlere taşınır. Bu fosfat bitkiler tarafından kullanılır. Besin zinciri yoluyla hayvanlara aktarılır. Bu organizmaların ölüp kıyılara yakın sığ bölgelerde dibe çökmeleriyle tortularda birikir. Bu birikintiler milyonlarca yıllık bir süre içinde yerkabuğunun jeolojik hareketleri sonucu dağların oluşmasıyla yeniden karalara döner. Böylece fosfor yeniden çevrime katılmış olur. Ancak denizlere taşınan fosforun bir kısmı derin deniz diplerinde birikmektedir. Derin deniz sedimentlerindeki fosforu döngülerden kaybedilmiş saymak gerekir (Berkes ve Kışlalıoğlu, 1990).



Şekil 2.2. Fosfor döngüsü (Berkes ve Kışlalıoğlu, 1990)

Bir drenaj alanından yüzeysel suya verilen fosfor miktarının yöredeki nüfus yoğunluğuna, tarımsal gübreleme yöntemi ve gübreleme sıklığına, hayvancılığa, bitki örtüsüne (örneğin; ormanlar, otlaklar, meralar), toprağın pedolojik karakterlerine ve atıksu toplama ve arıtma sistemlerine bağlı olduğu bilinmektedir. Kişi başına dışkı ve idrarla günlük fosfor atımı ortalama 1.5 gr dır. Temizlik işlerinde kullanılan ve atıksularla alıcı su ortamlarına ulaşan deterjanlar da fosfor derişimine etki ederler. A.B.D.' de tipik değer olarak kentsel atıklardan gelen fosfor miktarı 3 g P/kişi/gün olarak veya kişi/km² cinsinden ifade edilen nüfus yoğunluğu şeklinde verilmiştir. Suda fosforun bulunuş miktarına göre de sular dört kalite sınıfına ayrılmaktadır (Tablo 2.1).

Tablo 2.1. Suda fosforun bulunuşuna göre oluşturulan kalite sınıfları (Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, 2004)

	mg P/l
1. Kalite	0,02
2. Kalite	0,16
3. Kalite	0,65
4. Kalite	>0,65

2.1.4. Fosfor Kirliliği

Çeşitli sucul ortamlarda yapılan araştırmalar sonucunda, suda çözünmüş halde bulunan fosfat, nitrat ve karbonat arasındaki mol oranları yaklaşık olarak C/N/P = 106/16/1 olarak bulunmuştur. Aynı oranlar alg protoplazmasında da görülmektedir. Işığın tesir edebildiği üst tabaka sularında fotosentez olayı sırasında fosfat, nitrat ve karbonat sudan elimine olurlar ve 106/16/1 oranında alg biyosentezinde kullanılırlar (Uslu ve Türkman, 1987).

Fosforun suda neden olduğu en önemli kirlenme çeşitlerinden biri aşırı üretim anlamına gelen ötrofikasyondur. Ötrofikasyon suyun yeşil, bulanık bir renge dönüşmesine, kıyılarda alglerin çok büyük miktarlarda üremesine ve bu alglerin dibe çöküp ayrışması sonucu dip sularında oksijen tükenmesine neden olur ve hidrojen sülfür gazı ortaya çıkar. Ayrıca ötrofikasyon su ürünleri, turizm, eğlence ve dinlence (rekreasyon) değerlerinin yitirilmesiyle sonuçlanan önemli bir sorun şeklinde ortaya çıkar. Azot ve fosforun kullanılmış sularda önemli ölçülerde artması sonucu birincil üretimi hızlandırmakta ve böylece ötrofikasyon olayı meydana gelmektedir. Ortalama atıksu kompozisyonları incelendiğinde ötrofikasyon açısından yukarıda sözü geçen büyüme minimumu, azottan çok fosforun etkileyebileceği ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden akarsu ve göllerdeki primer metabolizmanın dinamiği açısından incelenmesi gerekmektedir.

Kullanılmış suların alıcı ortamlara verilmesi sonucunda ortaya çıkan en önemli sorunlardan biri ötrofikasyondur. Sulara bakterilerin dengeli bir biçimde yaşayıp gelişmeleri için gerekli olandan daha fazla miktarlarda bitki besin maddesi (azot ve fosfor) deşarj edildiğinde, sudaki biyolojik yaşam üzerinde gübreleme etkisi yapılmış olur. Bu durumda özellikle alg üremesi hızlanır. İşte bu aşırı beslenme ve üretim artışı durumuna “ötrofikasyon” denir. Ötrofikasyon su ortamlarında aşırı oksijen harcanmasına neden olur ve belli bir süre sonra sudaki oksijen konsantrasyonu birçok canlı yaşamı için sınır değerin altına düşer. Bu da canlı yaşamının sona ermesi anlamına gelir. Sulara ötrofikasyona neden olan azot ve fosforun ana kaynağı evsel atıslar ve tarımsal arazilerden gelen drenaj sularıdır. Sentetik deterjanların giderek daha yaygın bir biçimde kullanımı, bunların içerdiği fosfor nedeniyle alıcı su ortamlarındaki ötrofikasyonu hızlandırmaktadır. Bir göldeki ötrofikasyon sorununun çözümü için ya giren sudaki fosfor konsantrasyonu azaltılmalı ya da suyun gölde kalış süresi kısaltılmalıdır. Su girdi ve çıktılarını değiştirmek çok zor ve masraflı olacağı için mantıklı çözüm, göle giren fosfat konsantrasyonunu azaltmaktır. Günümüz uygulama yaklaşımları da bu yönde olmaktadır.

Bitkilerin metabolizmalarını yürütmek, gelişmelerini ve canlılıklarını devam ettirmek için ihtiyaç duydukları ve çevrelerinden aldıkları maddelere bitki besin maddeleri denir. Başlıca azot ve fosfor içeren bitki besin maddelerinin azlığında veya yokluğunda bitkilerin iyi gelişmesinden bahsetmek mümkün değildir ve evsel atıksular, tarım arazilerinden ve hayvan yetiştiriciliği yapılan çiftliklerden gelen atıksuların yüzeysel sularda meydana getirdiği durum doğal olarak ortaya çıkan bir değişim olmasına rağmen, antropojen etkiler ile ötrofikasyon olgusu artan bir ivme kazanır. Durgun su kaynaklarının çevreden gelen bitki besin maddelerince zenginleşerek ötrofik hale geçmesi genellikle yazın ortaya çıkan mavi-yeşil alg (*Cyanophyta*) gelişmeleri ile karakterize edilir. Ayrıca ötrofik sularda fitoplanktonik organizmalar kantitatif olarak oldukça iyi durumdadır.

Aşırı alg çoğalmaları her şeyden önce, sulardaki bulanıklığa yol açarak fiziksel bir kirlenmeye neden olurlar. Güneş ışığının su içine tesirini büyük ölçüde engelleyen bulanıklık yüzünden bentik ve planktonik alglerin fotosentez oranı da düşer. Bu ise sulardaki organik madde üretiminin ve çözünmüş oksijen miktarının azalmasına yol açacaktır. Ayrıca aşırı sayılarda çoğalan alglere ait ölü organik materyallerin dip kısımlarda toplanması ve sedimentler üzerindeki bakteriler tarafından oksijen kullanılarak parçalanması sudaki çözünmüş oksijenin hızla tükenmesine neden olacaktır. Bu durumda ise yaşamaları için oksijene bağımlı canlıların zarara uğraması kaçınılmazdır. Sudaki çözünürlüğün düşük olmasından dolayı, oksidasyon esnasında oksijenin hızla tüketilmesi ile su kaynağı anaerobik duruma geçebilir. Organik maddelerin oksijensiz ortamda parçalanması ise amonyak, metan ve hidrojen sülfür gibi kötü kokulu gazların ortaya çıkmasına neden olur. Bu gazların bir kısmı başta balıklar olmak üzere

akuatik hayvanlar üzerinde toksik etkiye sahiptir. Ötrofikasyon sonucu ortaya çıkan söz konusu değişimler suların renginde, tadında ve kokusunda bazı önemli değişimlere neden olur. Dolayısıyla ötrofikasyon, suyun kalitesi ve kullanılabilirliği üzerinde son derece etkilidir.

Günümüzde tasfiye görmüş atıksuların deşarj edildiği su ortamlarında da aşırı alg üremesinin görülmesi, alg üremesine neden olan maddelerin atıksudan öncelikle uzaklaştırılması gerekliliğini ortaya çıkartmıştır. Bunun için de ikinci tasfiye kademesinden sonra atıksuda geride kalan organik ve anorganik besin maddelerinin uzaklaştırılması için ileri tasfiye işlemlerinin uygulanması gereklidir.

Bir gölün besin maddesi düzeyinin yükselmesi olgusunda özellikle incelenmesi gerekli maddeler, alg hücrelerinin de yapıtaşları olan C,N ve P maddeleridir. Bunlardan fosfor yüzeysel sulara, çözünür halde, çok az miktarlarda bulunması nedeniyle incelemelerde özel bir yer tutar ve genelde ötrofikasyonu sınırlayıcı madde olarak görülür (Hutchinson, 1969; Hammer, 1977; Topkaya, 1986).

2.2. Sudaki Fosfor Türleri

Fosfor atıksuda, organik madde ile hücre protoplazmasında bulunan organik fosfor, kompleks inorganik fosfor (polifosfat vs.) ve çözünmüş inorganik ortofosfatlar şeklinde bulunur. Sonuncusu fosforun biyolojik olarak en kolay kullanılabilen formu olup, fosfor döngüsünde son parçalanma ürünüdür. Organik bileşiklerin bakteriyolojik olarak parçalanması sonucu ortofosfatlar serbest kalırken, polifosfatlar sulu çözeltide ortofosfat şekline hidrolize olurlar (Hammer, 1977).

Bir göle su toplama havzasından gelen fosforun kaynağı evsel atıksuların yanı sıra, tarımsal arazilerden gelen drenaj suları ve yerleşim yerlerinden gelen yüzeysel akışlardır. A.B.D.'de yapılan bir araştırmada bir göle gelen toplam fosfor konsantrasyonunun % 36'sının evsel atıksulardan, % 43'ünün tarımsal arazilerden gelen yüzeysel akıştan, % 17'sinin ise yerleşim yerleri yüzeysel akışından kaynaklandığı belirtilmektedir. Kalan % 4 ise yer altı suyu ve çökeltme ile su kaynağına katılmaktadır (Philp, 1985). Evsel atıksularda bulunan fosforun % 30-50'si insan artıklarından, kalan % 50-70'i ise deterjanlarda kullanılan fosfat bileşiklerinden kaynaklanmaktadır (Hammer, 1977; Nesbitt, 1969; Topkaya, 1986).

Atıksuda bulunan fosfor bileşiklerinin büyük bir kısmı çözünmüş halde bulunduğundan, sadece çökeltme (mekanik tasfiye) ile uzaklaştırılabilmeleri mümkün değildir. Fosforun biyolojik olarak uzaklaştırıldığı biyolojik kademede ise bu işlem genelde biyolojik sentez için gerekli olan azot ve karbon miktarına bağlıdır. Evsel atıksular genelde, azot ve fosfor bakımından zengin olup C:N:P ilişkisi göz önüne alındığında biyolojik tasfiyede sınırlayıcı madde karbon olmaktadır. Mekanik tasfiye fosfor uzaklaştırma oranının artırılması ile, aynı

zamanda organik madde de artan oranda uzaklaştırılmış olacağından bunun sonucunda, biyolojik tasfiye kademesinde biyolojik fosfor uzaklaştırma kapasitesi düşecek, nitrifikasyon prosesinin stabilitesi bozulacak ve oluşan aktif çamurun çökelme özellikleri arzu edilen seviyede olmayacaktır (Topkaya ve Şen, 1988).

2.3. Fosfor Giderimi

Birçok atıksuda, çözünmemiş halde olan ve sudaki fosforun yaklaşık %10'una karşılık gelen katı formdaki fosfor ön çöktürme ile giderilir. Mikroorganizma tarafından hücre sentezinde kullanılan miktar hariç, kalan çözünmüş fosforun konvansiyonel biyolojik arıtma ile giderimi oldukça zordur.

Fosforun gideriminde kimyasal, fiziksel ve biyolojik metotlar kullanılabilmektedir. Demir veya alüminyum tuzları ya da kireç ile yapılan kimyasal çöktürme fosfor gideriminde çok kullanılmaktadır. Biyolojik fosfor giderimi ise, mikroorganizmaların strese sokularak hücre büyümesi için gerekenden daha fazlasını adsorplamaları esasına dayanır. Birçok biyolojik proses kimyasal arıtmaya alternatif olarak geliştirilmiştir. Tablo 2.2'de çeşitli işlem ve arıtma proseslerinin fosfor giderimine etkileri verilmiştir.

Tablo 2.2. Çeşitli işlem ve arıtma proseslerinin fosfor giderimine etkileri (Metcalf ve Eddy, 1991).

Arıtma işlem ve prosesleri	Fosfor giderimi (%)
Konvansiyonel	
Birinci kademe	10-20
Aktif çamur	10-25
Damlatmalı filtre	8-12
Döner biyolojik disk	8-12
Yalnız biyolojik fosfor giderimi	
Ana akımda arıtım	70-90
Yan akımda arıtım	70-90
Birleşik biyolojik azot ve fosfor giderimi	70-90
Kimyasal giderim	
Metal tuzları ile çöktürme	70-90
Kireç ile çöktürme	70-90
Fiziksel giderim	
Filtrasyon	20-50
Ters osmoz	90-100
Karbon adsorpsiyonu	10-30

2.3.1. Biyolojik Fosfor Giderimi

Son yıllarda kimyasal arıtmaya alternatif olarak birçok biyolojik fosfor giderim prosesleri geliştirilmiştir. Fosforun biyolojik olarak giderilmesi, ortofosfat, polifosfat ve organik bağlı fosforun mikroorganizma hücre dokusuyla bağlanması esasına dayanır. Toplam giderilen miktar ortamdaki net çamur miktarı ile bağlantılıdır. Mikroorganizma hücre yapısındaki fosfor içeriği, azot içeriğinin beşte biridir. Ancak çevre şartlarına bağlı olarak bu oran üçte bir ile yedide bir arasında değişebilmektedir. Ortalama olarak, biyolojik arıtım esnasında atılan çamur ile birlikte fosforun giderimi de %10 ile %30 arasında değişmektedir. Sistemin geliştirilmesi durumunda ise verimlilik bu değerlerinde üzerine çıkabilmektedir. Biyolojik fosfor gideriminde mikroorganizmalar sırasıyla havasız ve havalı şartlar altında kalırlar. Değişen şartlar mikroorganizma üzerinde baskı yaratır ve ortamdan normalin üzerinde aşırı fosfor alırlar. Fosfor yalnızca hücre bakımı, sentezi ve enerji aktarımı amacıyla kullanılmaz, depolanarak sonraki safhada mikroorganizmaların kullanımı için de saklanır.

Fosfor gideren tipik biyolojik arıtma sistemleri;

- Anaerobik-Aerobik (A/O) prosesi,
- Phostrip prosesi,
- Ardışık kesikli reaktörler (AKR)

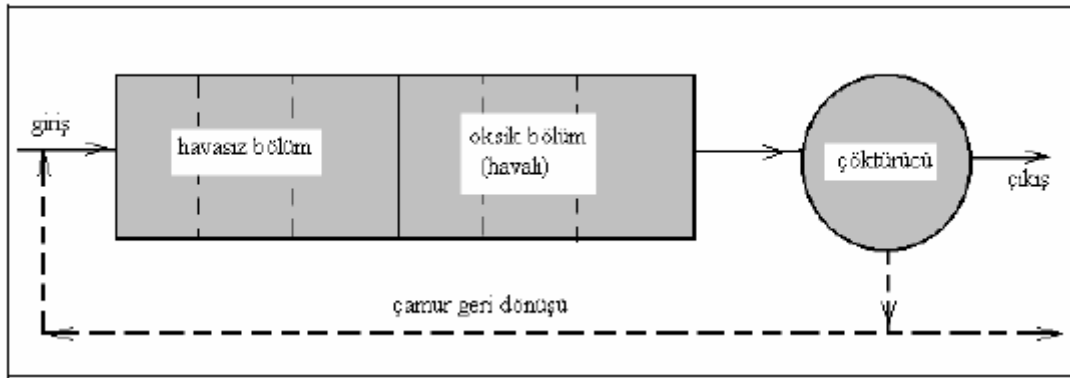
AKR'ler düşük debili atıksular için uygun olup, aynı zamanda esnek işletme şartları da sağlarlar. Bu reaktörlerde fosfor yanında azot giderimi de olur.

2.3.1.1. Anaerobik-Aerobik (A/O) Prosesi

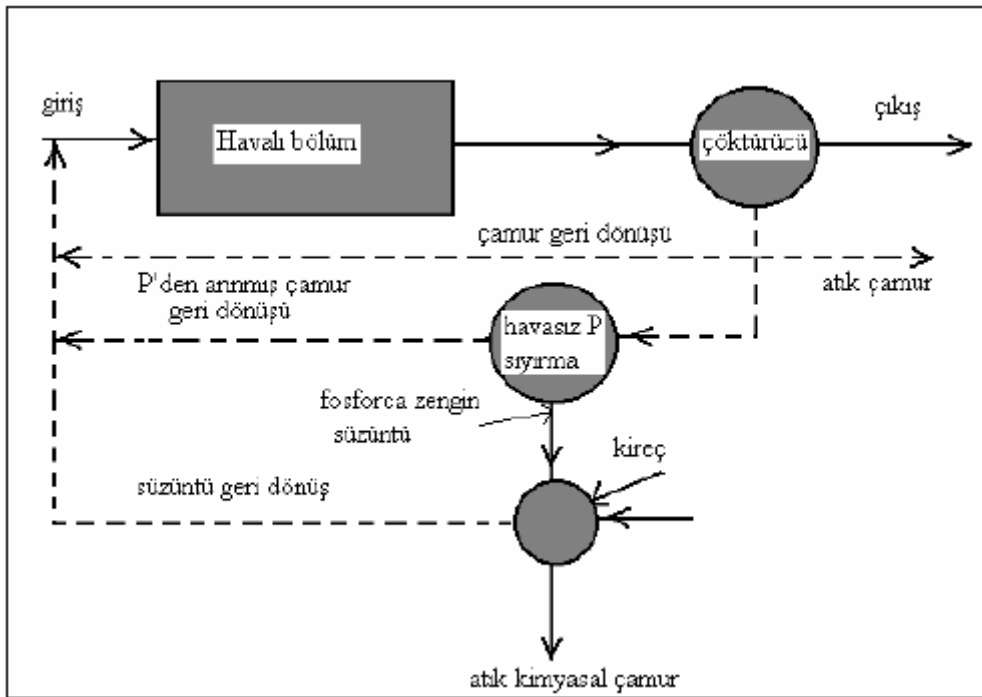
A/O prosesi, atıksulardan karbon ve fosfor gideriminde kullanılır. Askıda büyüyen tek sistem olup havasız ve havalı bölümler bir tankta oluşturulmuştur. Havalı bölümde gerekli kalma zamanı oluşturulduğunda nitrifikasyon için uygun şartlar sağlanmış olur. Sistemde çöken çamur geri döndürülerek giriş atıksuyu ile karıştırılır. Havasız şartlardaki bölümde, geri dönen çamurda tutunmuş fosfor ortama geri verilir. Bu safhada BOI arıtımı olur. Ortama verilen fosfor, havalı şartlarda tekrar mikroorganizma tarafından tutulur. Böylece atıksudaki fosfor konsantrasyonu azalmış olur. Fosfor arıtma verimi, atıksuda BOI/P oranına bağlıdır. Bu oran 10/1'i aştığında çıkış suyundaki fosfor konsantrasyonu 1mg/l veya daha altına düşer. BOI/P oranının 10/1'den daha küçük olması durumunda metal tuzları ile fosfor ilave giderimi yapılır (Şekil 2.3.a).

2.3.1.2. PhoStrip Prosesi

PhoStrip prosesinde arıtma sisteminin geri devir çamurunun bir kısmı havasız fosfor sıyırma tankına alınır (Şekil 2.3.b). Sıyırma tankında kalma zamanı 8-10 saat arasında değişir. Sıyırma tankında fosfor tutunmuş halde bulunduğu çamur fazından sıvı faza geçer, böylece çamurun fosfor konsantrasyonu düşmüş, atıksuyunki ise yükselmiştir. Bu çamur tekrar sisteme geri döndürülür. Fosfor bakımından zengin atıksu ise ayrı bir tanka alınarak, fosfor, kireç veya koagülantlarla çöktürülür. Bu sistemde fosfor kimyasal olarak ortamdan uzaklaştırılmış olur. Bu sistemler çıkış suyunda ki fosforu 1,5 mg/l'ye kadar düşürebilir.



(a)



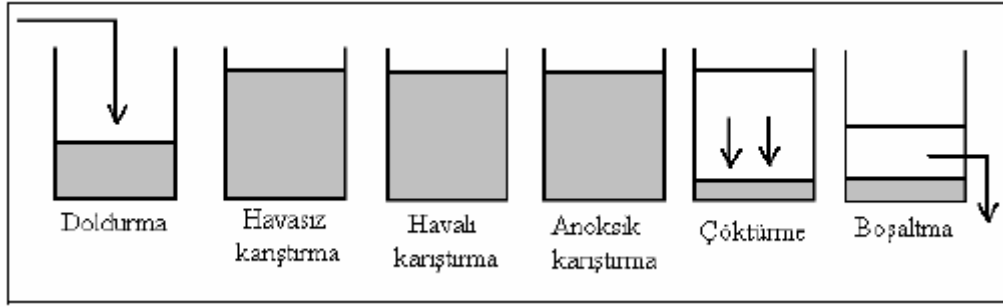
(b)

Şekil 2.3. Alternatif biyolojik giderim sistemleri: a) A/O prosesi, b) PhoStrip prosesi

2.3.1.3. Ardışık Kesikli Reaktör

Bu reaktörler, hem karbon oksidasyonu, hem de azot ve fosfor giderimi için kullanılırlar (Şekil 2.4). Gerekli arıtma reaktörün işletme şartlarını değiştirerek gerektiğinde kimyasal ilavesi ile sağlanabilir. Fosfor, koagülant ilavesi ile veya biyolojik olarak giderilebilir. Bu sistemde reaksiyon zamanı 3 ile 24 saat arasında değişebilir. Havalı ve havasız reaksiyon süreleri değiştirilerek nitrifikasyon ve denitrifikasyon reaksiyonları da aynı sistemde gerçekleştirilebilir.

Ortamin havalı ve havasız (veya anoksik) olması durumlarında sıvı fazdaki fosfat konsantrasyonunda sırasıyla artma ve azalma görülür. Anoksik şartlarda organizmalar ortama fosfat verdiği için sıvı fazda fosfat konsantrasyonu yükselir. Havalı şartlarda ise fosfat organizmalar tarafından tutulduğundan sıvı fazdaki fosfat konsantrasyonu azalır. Tablo 2.3’de biyolojik fosfor giderim proseslerinin tipik tasarım bilgileri verilmiştir.



Şekil 2.4. Karbon, azot ve fosfor gideriminde ardışık kesikli reaktör.

Tablo 2.3. Biyolojik fosfor giderim proseslerinin tipik tasarım bilgileri (Metcalf ve Eddy, 1991)

Tasarım parametreleri	Birim	Proses		
		A/O	PhoStrip	Ardışık kesikli reaktör
F/M oranı	mgBOİ/mgUAKM.gün	0,2-0,7	0,1-0,5	0,15-0,5
Θ_c çamur kalma yaşı	gün	2-25	10-30	-
X	mgUAKM/l	2000-4000	600-5000	2000-3000
Hidrolik kalma zamanı, θ	saat	0,5-1,5 1-3	8-12 4-10	1,8-3 1-4
Havasız bölüm				
Havalı bölüm				
Çamur geri devir yüzdesi	Besleme debi %'si	25-40	20-50	-
İç devrim yüzdesi	Besleme debi %'si		10-20 ^a	

^aHavasız fosfor sıyırıcı alt akımı

2.3.2. Kimyasal Yöntemlerle Fosfor Giderimi

Kimyasal fosfor gideriminin temeli çözünmüş haldeki fosforun katı tanecik formuna dönüştürülerek ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Fosforun bir kısmı klasik ikinci kademe arıtma sisteminde, birinci ve ikinci kademe arıtma prosesinin her ikisinde de giderilir. Birinci kademe çöktürmede giderim, fosforun katı tanecik formunda olması ile sınırlanmış olup çöktürücünün verimine bağlıdır. İkincil arıtma prosesinde, fosfor mikroorganizma yapısına girdiğinden dolayı, son çöktürmede çöken mikroorganizmaların uzaklaştırılması ile giderimi sağlanmış olur. Böylece, konvansiyonel ikinci kademe arıtma ile giderilen fosfor miktarı mikroorganizma üremesinin bir fonksiyonudur.

Çıkış suyunda toplam fosfor konsantrasyonu, CTP,çık. aşağıdaki gibi ifade edilebilir;

$$CTP,çık. = CÇP,çık. + X çık. mpx \quad (2.2)$$

Burada,

CÇP,çık. = çözünmüş fosfor konsantrasyonu (genel olarak ortofosfat), mg/l

X çık. = çıkış askıda katı konsantrasyonu, mg/l,

mpx = askıda katı kuru maddedeki fosfor konsantrasyonu, mg P/mg askıda katı

Konvansiyonel aktif çamur için, mpx değeri 20-25 mgP/ g uçucu askıda katıdır. Kimyasal fosfor giderimi için mpx değeri 40 ile 100 mgP/mg askıda katı (4-10%) arasında değişir. Alüminyum, demir ve kalsiyum gibi tipik katyonlar fosforun atıksudan çöktürülmesi için kullanılır. Uygun koşullar altında bu üç katyon ortofosfat ile çözünmez formda çökelti oluşturur. Bu nedenle çözünmüş ortofosfat kimyasal arıtımla giderilen birincil fosfordur. Diğer fosfat formları (polifosfatlar, kolloidler, ve fosfor içeren tanecikler) adsorpsiyon, koagülasyon, sedimentasyon, filtrasyon veya biyolojik yöntemler gibi ikinci kademe arıtma mekanizmaları ile ortamdan giderilirler.

Kimyasal fosfat gideriminde oluşan çökeltilerin yapısı çok iyi bilinmemektedir. Tablo 2.4’de fosfat giderimi sırasında oluşan kimyasal katılar verilmektedir.

Tasarım, işletme ve fosforun analizinde gerekli dozaj, ulaşılabilen minimum fosfat konsantrasyonu, pH’nın etkisi gibi üç önemli parametre mevcuttur.

Fosfor gideriminde en yaygın kullanılan metal tuzları olan demir klorür ($FeCl_3$) ve alüminyum sülfatın ($AlSO_4$) yanı sıra polimerler de bu metal tuzları ile birlikte çok kullanılırlar. Kireç, daha fazla miktarda çamur oluşturduğu için metal tuzları kadar yaygın kullanılmaz. Fosfor gideriminde kimyasal madde seçimini etkileyen faktörler, giriş suyunda fosfor seviyesi,

atıksudaki akım, alkalinite, kimyasalların fiyatı (ulaştırma dahil), kimyasalların güvenilirliği, çamur çöktürme işlemleri, son uzaklaştırma metotları ve diğer arıtma proseslerine uygunluktur.

Tablo 2.4. Kimyasal giderim sırasında oluşan muhtemel çökelti (Water Environmental Federation, 1998)

Katyonlar	Çökelti
Al(III)	Alüminyum fosfat [$Al_3(H_2PO_4)(OH)_{3r-1}$] Alüminyum hidroksit [$Al(OH)_3$]
Fe(II)	Demir (II) fosfat [$Fe_3(PO_4)_2$] Demir (II) hidroksit [$Fe(OH)_2$]
Fe(III)	Demir (III) fosfat [$Fe_3(H_2PO_4)(OH)_{3r-1}$] Demir (III) hidroksit [$Fe(OH)_3$]
Ca(II)	Trikalsiyum fosfat [$Ca_3(PO_4)_2$] Hidroksiapatit [$Ca_5(OH)(PO_4)_3$] Kalsiyum karbonat [$CaCO_3$]

2.3.2.1 Metal Tuzları ve Polimer Kullanılarak Fosfor Giderilmesi

Demir ve alüminyum tuzları arıtım prosesinin farklı noktalarında sisteme ilave edilir. Fakat, polifosfat ve organik fosfor ortofosfordan daha zor giderildiği için alum ve demir tuzlarının ikinci kademe arıtımda ilavesi daha iyi sonuç verir. Kimyasal ilavesine bağlı olarak iyi bir çöktürmeden dolayı azot giderimi de görülür. İlave edilen kimyasallar nedeniyle çözünmüş katı maddede artış görülebilir.

İlk Çöktürmeye Metal Tuzları İlavesi: Alüminyum veya demir tuzları arıtılmamış atıksuya ilave edildiğinde çökelti oluşturmak için çözünmüş ortofosfat ile reaksiyona girer. Organik fosfor ve polifosfatlar floklar üzerine adsorplanarak daha karışık bir mekanizma ile giderilirler. Çözünmez formdaki fosfor ile birlikte önemli miktarda BOI ve askıda katı sistemden birincil çamur olarak giderilir. Uygun karıştırma ve flokülasyon ayrı bir ünite veya mevcut sistem bu işlemi görecektir şekilde değiştirilerek sağlanmalıdır. Polimer ilavesi çöktürmeye yardım için gerekebilir. Düşük alkaliniteli sularda, pH'ı 5-7'de tutmak için baz ilavesi gerekebilir. Alum için tavsiye edilen dozlar Tablo 2.5'de verilmektedir.

Tablo 2.5. Çeşitli fosfor giderim seviyeleri için tipik alum dozajları (Metcalf ve Eddy, 1991)

Fosfor Giderimi, %	Mol oranı, Al:P	
	Aralık	Tipik
75	1.25:1 - 1.5:1	1.4:1
85	1.6:1 - 1.9:1	1.7:1
95	2.1:1 - 2.6:1	2.3:1

İkinci Kademe Arıtmaya Metal Tuzları İlavesi: Metal tuzları aktif çamur havalandırma tankında ham atıksuya veya son çöktürme tankı girişine ilave edilebilir. Damlatmalı filtre sistemlerinde, tuz ham atıksuya veya çıkışa ilave edilebilir. Birden fazla noktadan da ilave yapılabilir. Fosfor giderimi çöktürme, adsorpsiyon, iyon değişimi ve flokleşme reaksiyonlarının tümünü kapsamakta olup birincil, ikincil veya her iki çamurun uzaklaştırılması ile ortamdan giderilir. Teorik olarak $AlPO_4$ 'ün minimum çözünürlüğü pH 6,3 de ve $FePO_4$ 'ünkü ise pH 5,3'tedir. Ancak pratik uygulamalarda en iyi sonuç pH'ın 5,5-7 aralığında elde edilmektedir. Yalnız yüksek pH'larda iyi sonuç verdiğinden dolayı demir tuzlarının fosfor arıtımında kullanımı sınırlıdır. Düşük alkaliniteli sularda, sodyum aluminat ve alüm veya kireç ilaveli demir 5,5'in üstünde pH sağlamak için birlikte kullanılabilirler. İyi bir çöktürme ve düşük BOI için son çöktürücüye polimer ilave edilir. Metal iyonu- fosfor molar oranı 1-3 aralığında uygulanır.

Son Çöktürmeye Metal Tuzları ve Polimer İlavesi: Damlatmalı filtre ve uzun havalandırma aktif çamur prosesleri için bazı durumlarda, çamur floküle olmayabilir ve son çöktürme tankında çökmeyebilir. Bu çöktürme problemi sistemin aşırı yüklenmesi durumunda görülebilir. Alüminyum veya demir tuzlarının ilavesi metalik hidroksil ve fosfatların çökmesine neden olacaktır. Bunların polimerlerle birlikte kullanımı kolloidal tanecikleri koagüle ederek giderimini kolaylaştıracaktır. Alum ve demir tuzlarının dozajında metal/ fosfor'un molar oranı, ikinci kademe çıkışında fosfor konsantrasyonu 0,5mg/l'den büyükse 1-3 aralığında seçilir .

2.3.2.2. Kireç Kullanarak Fosfor Giderimi

Fosfor gideriminde kireç kullanımı

- metal tuzu kullanımına kıyasla çamur miktarında artış olduğundan
- kirecin besleme, depolama ve tutma safhalarında bakımı ve işletme problemlerinden dolayı

azalmaktadır. Kireç kullanıldığında, dozaj kontrolünde esas değişkenler, gerekli arıtım derecesi ve atıksuyun alkalinitesidir.

Her ne kadar kireç kullanımı kimyasal maliyeti düşürse de, yalnızca büyük sistemlerde fizibil olabilecek alternatif yöntemdir. Kireç geri kazanım sisteminin kullanıldığı durumlarda, sistem çamurdaki kalsiyum karbonatı ısıtma ile (980 °C) kirece dönüştüren termal rejenerasyonu da içerir.

İlk Çöktürme Tankına Kireç İlavesi: Düşük veya yüksek dozlu kireç arıtımının her ikisi de fosforun %65-80 oranlarında çöktürülmesinde kullanılır. Kireç kullanıldığında, kalsiyum ve hidroksitin her ikisi de ortofosfat ile çözünmez hidroksiapatit [$Ca_5(PO_4)_3OH$] oluşturmak üzere reaksiyona girer. Yüksek dozlu kireç sistemlerinde, pH'yı 11'e yükseltmek için yeterli kireç

ilave edilir. Çöktürmeden sonra, çıkış suyu biyolojik arıtma öncesi tekrar karbonatlandırılır. Aktif çamur sisteminde, birinci kademe çıkış pH'ı 9,5-10'u aşmamalıdır. Düşük-kireç dozlarında Ca(OH)_2 olarak uygun aralık 75-250 mg/l' dir. Birincil çöktürmede BOI giderimi pH 9,5'da %50-60 elde edilir.

2.4. Ağır Metal Kirliliği ve Etkileri

Metallerin çevre mühendisliğinde yaşamsal önemi bir çoğunun insanlar, su canlıları ve diğer canlılar için toksik özellikte olmalarından ileri gelmektedir. Bazıları, biyolojik enzimlerin aktif yerlerinde bulunduklarından bütün canlıların gelişimleri için çok küçük miktarlarda ihtiyaç duydukları “mikrobesleyiciler” olmalarına karşılık, gayet düşük konsantrasyonlardan itibaren zehirli etki gösterebildikleri için metaller içme sularında, doğal su hayatının korunmak istendiği yerlerde ve biyolojik arıtma tesislerinde titizlikle izlenmeleri gereken kalite bileşenleridir.

Ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemleri kirletme etkileri insan sağlığını da tehlikeye sokmaktadır. Buna rağmen bu elementler endüstride kullanılmakta ve endüstriyel atıklardan belli bir miktar besin zincirine girmektedir. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atıksuların ağır metal içerikleri, çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir.

Ağır metal iyonu içeren atıksuların arıtılması genelde işletmenin kapasitesine, atıksuyun debisine ve özelliklerine, işletmedeki arıtma tesisi ve kullanılan yöntem ve malzemeye bağlı olmakla beraber temelde metal iyonun kimyasal olarak çöktürülmesine dayanır. Ekonomik ve pratik olmayan bu yöntemler atık sudaki aşırı metal kirliliğini kabul edilebilir seviyelere azaltabilmek için kullanılır. Ancak, endüstriyel atıksuların içerdikleri metallerin ekonomik olarak geri kazanılması kullanımda bu metaller için ikincil bir kaynak oluşturabilir.

Pek çok endüstri atıksuları deşarj edildikleri ortamda yaşayan ve suyu kullanan canlılar için çok zehirli ve tehlikeli olan alüminyum (Al), krom (Cr), demir(Fe), çinko(Zn), arsenik(As), kadmiyum(Cd), cıva(Hg), kurşun(Pb), nikel(Ni) ve bakır(Cu) gibi ağır metalleri içerebilmektedir. Ülkemizde geçerli olan Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (SKKY)'de kıta içi su kaynakları ve endüstriyel faaliyet atıksuları için getirilmiş olan ağır metal konsantrasyonlarındaki sınırlamaların yanı sıra, dünyada birçok ülkede ve çevre kirliliği konusunda söz sahibi kuruluşların getirmiş olduğu sınırlamalar mevcut olup, bu değerler Tablo 2.6'da verilmiştir. Bu tablodan da görülebileceği gibi akut ve kronik toksisitesi günümüzde tespit edilen ağır metallerin ancak çok düşük konsantrasyon değerlerine müsaade edilebildiği görülmektedir.

Tablo 2.6. SKKY ve çeşitli kuruluş ve ülkeler tarafından kullanılan su kalite standartları (Liu, ve diğ., 1997; Kiely, 1998; Orhon ve diğ., 1996; Sawyer ve McKarty, 1978)

Ağır metal	SKKY	EU	Kanada	EPA	A 115	US
Arsenik, mg/l	3	0.05	0.05	0.05	0.5	0.01
Toplam kurşun, mg/l	3	0.05	0.05	0.05	5	0.05
Toplam kadmiyum, mg/l	2	0.005	0.005	0.01	1	0.01
Toplam krom, mg/l	5	0.05	-	0.05	0.5	0.05
Krom(VI), mg/l	-	-	-	-	1	-
Toplam kobalt, mg/l	-	-	-	0.8	0.2	-
Toplam cıva, mg/l	0.2	0.001	0.001	0.002	1	-
Toplam bakır, mg/l	2	0.1	<1	-	2	1
Toplam nikel, mg/l	5	0.05	-	-	1	-
Toplam çinko, mg/l	10	0.1	<5	-	5	5
Toplam demir, mg/l	-	0.2	<0.3	15	-	-
Toplam mangan, mg/l	-	0.05	<0.05	5	-	-
Toplam alüminyum, mg/l	-	0.2	-	5	5	-
Toplam antimon, mg/l	-	10	-	-	-	-
Toplam gümüş, mg/l	5	-	-	0.05	1	0.05
Kalay	5	-	-	0.02	0.1	-
Toplam selenyum, mg/l	-	10	0.01	0.01	1	0.01

EPA: Pretreatment Facility Inspection No. CT-901589-01-0, 1988(İçme suyu standartları)

EU: EU İçme suyu standartları

US: US Public Health Drinking Water Standarts(1962).

SKKY: Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde

A 115: Einleiten von nicht haeslichem Abwasser in eine öffentliche Abwasseranlage . ATV, 1994

2.5. Bakır

2.5.1. Bakırın Özellikleri

Bakır insanlar tarafından eski çağlardan beri kullanılan en eski metallere dendir. Bakır ve alaşımları ilk olarak M.Ö. 1800’lü yıllarda görünüşlerinin güzel ve sağlam olması sebebiyle kullanılmaya başlanmıştır. Bakırın bazı özellikleri Tablo 2.7’de özetlenmiştir (Kirk-Othmer, 1971).

Tablo 2.7. Bakırın bazı fiziksel özellikleri (Kirk- Othmer, 1971)

Atom no	29
Atom ağırlığı	63,57
Oksidasyon basamağı	+1,+2
Yoğunluğu, (g/cm ³)	8.93
Erime noktası, (°C)	1083
Kaynama noktası, (°C)	2325
Isı iletkenliği (20 °C), (w/m °C)	395

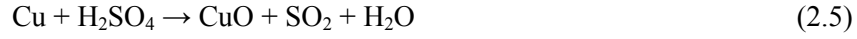
Saf bakır iletkenlik bakımından gümüşten sonra ikinci sırayı alır. Metalik bakır kuru havadan etkilenmez, fakat havada ısıtılırsa yüzeyi oksitlenmeye başlayarak Cu(I) oksit tabakasıyla kaplanır. Bu durum bakırın daha fazla yükseltgenmesini önler. Basınç altında oksijen gazıyla ısıtılırsa Cu(II) oksit oluşur.



Karbondioksit içeren atmosferde bakırın yüzeyi, yeşil renkli bir bazik Cu(II) karbonat tabakasıyla kaplanır ve bu tabakada bakırın daha fazla yükseltgenmesine engel olur.

Periyodik sistemin IB grubu elementi olan bakır korozyona maruz kalan yüzeylerde ince bir oksit filmi oluşturur. Bu madde kuvvetli mineral asitleri ile amonyak dışında kalan asit ve alkalilerin büyük bir kısmına karşı oldukça dayanıklıdır.

Normal şartlarda ve havasız ortamda bakır seyreltik hidroklorik asit ve asetik asitten etkilenmez. Ancak derişik nitrik asitte kolaylıkla çözünerek azot oksitlerle birlikte Cu(II) nitrati verir. Sülfürik asit sıcakta bakırı hızla çözerek Cu(II) sülfatı oluşturur. Bakırın sülfürik asitte çözünmesi olayı iki kademedede oluşur. İlk olarak Cu(II) oksit teşekkül eder.



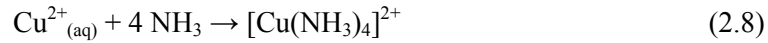
daha sonra oluşan Cu(II) oksit sülfürik asitte çözünerek Cu(II) sülfatı verir.



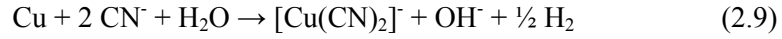
Bakır hidroklorik asidin seyreltik çözeltisinde çözünmez, fakat gaz halindeki hidrojen klorürden etkilenecek Cu(II) klorürü oluşturur.



Bakır iyonu karbonat, amonyum, siyanür, sülfat ve hidroksil iyonu içeren çözeltelerde bir kompleks oluşumu yönünde reaksiyon verir. Ayrıca bakır, etilendiamin, amonyak ve piridin gibi nötral ligantlarla kuvvetli kompleksler meydana getirir. Örneğin tetramin Cu(II) kompleksi Cu(II) çözeltilerinin amonyak ile muamelesinden elde edilir (Ün, 1968).



Bakırın siyanür ile kompleks reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



2.5.2. Tabiatta Bulunuşu

Bakır doğada genellikle sülfürlü ve oksitli cevherler halinde bulunur. Bunların yanında çok az bir miktar metalik bakıra da rastlanmaktadır. Tabiatta bulunan başlıca bakır mineralleri şunlardır (Tulgar, 1974).

A) Sülfürlü Mineraller

1. Kalkosin (Cu_2S)
2. Kovellin (CuS)
3. Kalkopirit (CuFeS_2 , $\text{CuS} \cdot \text{FeS}$)
4. Bornit (Cu_3FeS_3 , $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$)
5. Bakırlı demir sülfürler

a) Pirit (FeS_2)

b) Pirotin (FeS)

B) Oksitli mineraller

1. Kuprit (Cu_2O)
2. Tenorit (CuO)
3. Malahit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$)
4. Azurit ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$)
5. Krizokol ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
6. Kalkantit ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
7. Brokantit ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
8. Atakamit ($\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2$)
9. Krantit ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2$)

B) Arsenik ve Antimonlu Mineraller

1. Enarjit ($\text{Cu}_3\text{As}_9\text{S}_4$)
2. Fenatinit (Cu_9SbS_4)
3. Tetrahedrit (Cu_3SbS_3)
4. Tenantit (Cu_3AsS_3)

2.5.3. Bakırın Fizyolojisi ve Toksisitesi

Yetişkin bir insanın vücudundaki bakır miktarı 100-150 mg arasında değişmektedir. Bunun büyük bir kısmı karaciğer, böbrek, kalp, saç ve beyindedir. Dalak, karaciğer, kalp ve kemikler orta derecede bakır içerirken hipofiz ve troid bezleri çok düşük konsantrasyonda bakır ihtiva ederler. Vücuttaki bakır bazı hayati rollere sahiptir. Bakır bazı enzimlerde de bulunur. Hemoglobin sentezinde katalizör görevi yaparak, kırmızı kan hücrelerinin oluşumuna yardım eder. Yani bakırın eksikliği demirin adsorpsiyonunu düşürerek hemoglobin sentezini azaltır (Wholl ve Goodhart, 1968; Linder, 1991).

Yetişkin insanlarda günlük bakır ihtiyacı 2.5-5.0 mg arasında değişmektedir. Çocuklar için ise günlük ihtiyaç vücudun kilogramı başına 0.05-0.01 mg'dır. Alınan bakırın yaklaşık % 1'i adsorblanır. Karaciğer ve beyindeki miktarın artmasıyla Wilson hastalığı ortaya çıkar (Sodeman ve Sodeman, 1985; Strand, 1978).

Bakırın insan vücudu için akut bir toksik madde ve kanserojen olmadığı belirtilmektedir. Fakat bazik bakır karbonatın zehirli olduğu çok eskiden beri bilinmektedir. Bu nedenle kaplar

kalaylanarak kullanılır. Aşırı miktarlarda bakır tuzlarının, özellikle bakır sülfatın ağız yoluyla alınması ölümlle sonuçlanabilir (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Ayrıca bakır kollagen oluşumunu, yaraların iyileşmesini sağlar ve sinir liflerinin etrafındaki zarın korunmasına katkıda bulunur. Bakır demirin +2 ve +3 oksidasyon basamakları arasındaki dönüşüme dolaylı olarak katkıda bulunarak kritik bir rol oynar. Bu aynı zamanda solunum ve enerji üretimiyle ilgili bir çok reaksiyon için bakırın gerekli olduğu anlamına gelmektedir (Whitney ve Hamilton, 1984). 150 yıl önce bakırın kuşlar ve memelilerin beslenmesinde eser element olduğu ve yumuşakçaların kan proteininde bulunduğu tespit edilmiştir (Moore ve Ramamoorthy, 1984; Forstner ve Wittmann, 1983).

Avustralya'da koyunlarda görülen bakır zehirlenmesi olayında, bakırın eksikliğinin diyetteki molibden ve sülfatla ilgili olduğu açıklanmıştır (Underwood, 1971; Förstner ve Wittmann, 1983). Bu bulgu bakır, çinko ve diğer eser elementler arasında da ilişkiler bulunduğunu göstermektedir. Başka bir deyişle, bakır eksikliği ve bakır toksisitesi sadece bakırın alımına değil aynı zamanda Zn, Fe ve Ca'un diyetteki seviyesine de bağlıdır. Bakır toksisitesi Mo, Zn ve SO_4^{2-} alımındaki düşme ile artar (Forstner ve Wittmann, 1983).

Bakır iyonu bitkilerde çok az miktarda bazı enzimlerin oluşması için gereklidir. Aşırı miktardaki bakır su bitkileri için çok toksiktir. Su bitkileri için sadece cıva bakırdan daha toksiktir. Belirli seviyedeki bakır hücre zarlarındaki geçirgenliği artırarak potasyum kaybına yol açar. Bu şekilde ortamda bulunan diğer kirleticilere olan hassasiyeti artırır. 0.1 mg/l'den daha düşük seviyelerde bile büyümeyi kötü yönde etkilemektedir. Bakır deniz alglerinde fotosentez sistemini, mavi-yeşil alglerde ise azot fiksasyonunu inhibe etmektedir. Bakır tatlı su ve deniz yumuşakçaları üzerinde de şiddetli toksik etkiye sahiptir. Suda kompleksleştirici maddelerin bulunması bakırın toksisitesini çok düşürür (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

Bakırın tatlı sudaki toksisitesi deniz suyuna göre daha fazladır. Tuzlu suyun yüksek derecede komplekleştirme etkisi deniz balıklarına karşı bakırın toksisitesini azaltır. Bitkilerde olduğu gibi yumuşakçalarda da suyun kompleksleştirici özelliği toksisiteyi düşürür ve mortaliteyi azaltır. Örneğin ortama humik maddeler ve EDTA ilavesi ölüm oranını % 10.8'den %1.4'e düşürür (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

2.5.4. Bakırın Çevreye Etkisi

Atık sularındaki bakırın en önemli kaynağı pikling ve metal kaplama banyolarının atık sularıdır. Çeşitli alanlarda kullanılan pirinç ve bakır parçalarının yüzeylerinde meydana gelen oksit tabakaları kuvvetli asit banyolarına daldırılmak suretiyle uzaklaştırılır. Bu atıklar bakırla birlikte başka metalleri de içermektedir. Bakır tuzları bakır katalizörlerle çalışan kimyasal üretim proseslerinden de atık sulara geçmektedir (Sittig, 1973).

Özellikle liç işlemi içeren hidrometalurjik bakır üretim proseslerinin atık sularında bakır miktarı fazladır. Sementasyon havuzlarından, cevher ocaklarından ve artıklarından sızan sular bakır içermeleri nedeniyle çevreyi kirletirler. Diğer taraftan pirometalurjik bakır üretim proseslerinde açığa çıkan cürufların da önemli konsantrasyonlarda bakır ve diğer bazı ağır metalleri su ortamına verdiği belirtilmektedir (Tümen ve diğ., 1992). Bakır üretim prosesleri ve diğer madencilik işletmelerinde yayılan katı partiküller ve uçucu kül, katı haldeki bakır atıklarının önemli kaynaklarından birisidir. Bunlar toprakta biriken bakırın %75'ini oluşturmaktadır. Katı bakır atıklarının diğer kaynakları arasında gübre üretimi, evsel ve endüstriyel atıkları saymak mümkündür. Yılda yaklaşık 17000 ton bakır içeren atıkların okyanuslara deşarj edildiği tahmin edilmektedir. Atmosfere atılan bakırın yaklaşık 75000 ton olduğu ve bunun önemli bir kısmının da okyanuslarda biriktiği belirtilmektedir. Atmosfere atılan bakırın büyük bir bölümü antropojen kaynaklardan, geri kalan kısmı ise demir dışı metallerin üretim proseslerinden yayılan atıklardan ileri geldiği belirtilmektedir (Moore ve Ramamoorthy, 1984).

2.5.5. Sulardan Bakırın Uzaklaştırılması

Bir çok ağır metal iyonları gibi çözülmüş halde bulunan bakırın uzaklaştırılması için kimyasal çöktürme ve geri kazanma prosesleri olan iyon değişirme, adsorpsiyon, buharlaştırma ve elektrolitik ayırma gibi prosesler uygulanır. Bakır değerli bir metal olduğundan genellikle geri kazanma prosesleri kullanılır (Sittig, 1973).

Bir çok ağır metal için standart arıtma alkali bir ortamda nispeten çözünmeyen metal hidroksitlerin çöktürülmesi şeklindedir. Çoğu ağır metal atıkları başlangıçta asidiktir. Metal hidroksitleri çöktürmek için pH ayarlaması genellikle ucuz bir madde olan kireç ile yapılmaktadır. Bakır hidroksitin çözünürlüğünün minimum olduğu pH aralığı 9.0-10.3'tür. pH 10'da maksimum çözünürlüğünün 0.01 mg/l olduğu belirtilmiştir. Bu değer çöktürme ile ulaşılabilecek minimum seviyedir. Reaksiyon hızlarının yavaş olması, pH dalgalanması ve diğer iyonların etkisinden dolayı teorik olarak belirtilen noktaya ulaşılmaz. Ortamdaki bakır, hidroksit halinde çöktürüldükten sonra konsantrasyonu 0.02 ile 0.07 mg/l seviyesine düşürülür (Sittig, 1973).

Çöktürmenin dışında bakır atık su sistemlerinden uzaklaştırmak için uygulanan diğer bir yöntem de iyon değişimidir. İyon değişirme sulu çözeltilerde çözülmüş halde bulunan inorganik maddelerin uzaklaştırılması için uygulanan bir yöntemdir. Bu metot özellikle atık sularındaki metal konsantrasyonunun az olduğu durumlarda kullanılır. İyon değişirme işleminde iyon değiştirici reçineler kullanılır. İşlem, reçine ile doldurulmuş bir kolondan atık suyun geçirilmesi ile yapılır (Lanouette, 1977).

Bothon ve Bryson (1953) iyon değişimi ile seyreltik çözeltilerden bakırı uzaklaştırmak için yaptıkları bir çalışmada, reçine dolu bir kolondan 3.02833 l/dk.'lık bir akım hızıyla, 1.02 mg/l bakır ihtiva eden atık suyu geçirmişler ve arıtılmış akımda bakır konsantrasyonunun 0.03 mg/l'ye düştüğünü belirtmişlerdir (Sittig, 1973).

Bakırın buharlaştırma ile kazanılması uzun yıllardan beri uygulanmaktadır. Bu proses, metal kaplama çözeltilerinin ve durulma sularının buharlaştırılarak değerlendirilmesi için kullanılır. Enerji gereksiniminin fazla olması nedeniyle pahalı bir yöntemdir. Genellikle konsantrasyon seviyesini yükseltmek için bir ön işlem olarak uygulanır (Sittig, 1973).

Atık çözeltilerden bakırı solvent ekstraksiyonu ile kazanmak mümkündür. Bu işlem sıvı fazda bir iyon değiştirme işlemidir. Özellikleri birbirine benzeyen elementleri birbirinden ayırabilecek en uygun yöntemdir. Suda çok az çözünen bir organik çözücü ile metal çözeltiden ekstrakte edilerek alınır.



Bakırın solvent ekstraksiyonunda kullanılan organik reaktifler; hidroksil oksim, p-hidroksi benzofenondur. İşlem sonunda fazlar ayrılır, metal içeren organik faz asitle stripping işlemine tabi tutulur. Sıyrılan bakır çözelti ortamından bilinen metotlarla geri kazanılır.

Bakırın doğrudan elektrolizle geri kazanılması, konsantre atık çözeltiler için mümkündür. Bundan dolayı bu proses buharlaştırma veya iyon değiştirme gibi bir ön işlem gerektirmektedir. Endüstride bakır filizinin asit liçi çözeltilerinden de bakır bu metotla kazanılır (Sittig, 1973).

3. ADSORPSİYON

3.1. Genel Tanımlar

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayıdır.

Adsorpsiyon, adsorbentin yüzey molekülleri arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyonda rol oynayan kuvvetler, katı yüzeyi ile diğer fazlar arasında adsorplanan maddenin konsantrasyon, basınç ve elektrostatik yüklerinin farklı olmasından meydana gelen kuvvetlerdir. Katı yüzeyindeki atom veya moleküllerin denkleşmemiş kuvvetleri tarafından çözeltide çözünmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilirken, bu yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bunun sonucu olarak çözeltide çözünmüş maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir [Berkem ve Baykut, 1980].

Çözünmüş maddenin katı yüzeyinde tutunması için, çözünmüş maddenin çözeltiden alınması, çözünenin katı yüzeyinden uzaklaşması ve çözünmüş maddenin yüzeye bağlanması gerekir. Bu bağlanmada yüzeyde tutunan maddeye adsorplanan, yüzeyine çeken maddeye de adsorbent veya adsorplayıcı denir.

Uygulamada iki tür adsorpsiyon olayı ile karşılaşılır. Bunlardan biri fiziksel adsorpsiyon diğeri ise kimyasal adsorpsiyondur.

3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu olarak kendiliğinden meydana gelen reversibl bir olaydır. Örneğin, gaz ile katı arasındaki moleküller arası çekim kuvvetleri gazın kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinden daha büyük olduğunda gaz katı yüzeyinde yoğunlaşarak adsorplanır. Fiziksel adsorpsiyonda etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için bağlar zayıf ve reversibildir. Adsorpsiyonda gazın yoğunlaşma gizli ısısından biraz daha fazla ısı açığa çıkar. Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat katı yüzeyini tamamen kaplar. Ancak adsorplanan madde katıyı ıslatma özelliğine sahipse ve katı da çok gözenekli ise, katının örgüsüne girebilir. Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalıdır. Gazın basıncı düşürülerek veya sıcaklık yükseltilerek adsorplanan gazın desorpsiyonu sağlanabilir. Fiziksel adsorpsiyonun bu özelliği sıvıların adsorpsiyonunda da meydana gelmektedir [Ruthven,1984; Treybal, 1981].

3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorbentin yüzey molekülleri ya da atomları arasında kimyasal bağların ve genellikle de kovalent bağların oluşmasıyla meydana gelmektedir. Kimyasal bağın uzunluğu değişebilir ve bilinen anlamda kimyasal bileşikler oluşmayabilir. Kimyasal adsorpsiyonu meydana getiren kuvvetler fiziksel adsorpsiyonu meydana getirenlerden daha büyüktür. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde ve aktivasyon enerjisi yüksektir. Bir çok halde kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil, katının yüzeyindeki aktif merkezlerde kendini gösterir. Adsorpsiyon tek tabakalı ve irreversibldir. Kimyasal adsorpsiyona karbon monoksidin tungsten; oksijenin gümüş, altın, platin ve karbon tarafından adsorplanması örnek verilebilir. Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gösterirler. Hidrojenin nikel üzerindeki adsorpsiyonunda durum böyledir (Berkem ve Baykut, 1980; Treybal, 1981). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri ve aralarındaki farklar Tablo 3.1’de özetlenmiştir.

Tablo 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun özellikleri (Ruthven, 1984).

Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Adsorpsiyon ısısı buharlaşma gizli ısısından iki veya üç kat daha küçüktür.	Adsorpsiyon ısısı buharlaşma gizli ısısının yaklaşık üç katıdır.
Seçici değildir.	Yüksek derecede seçicidir.
Tek tabakalı veya çok tabakalı olabilir.	Tek tabakalıdır.
Adsorplanan maddeler dissosiasyona uğramaz	Dissosiasyon olabilir.
Sadece düşük sıcaklıkta etkilidir.	Geniş bir sıcaklık aralığında olabilir.
Hızlı, aktiflenmiş ve reversibldir.	Aktiflenmiş, yavaş ve irreversibldir.
Adsorbentte polarizasyon meydana gelse bile elektron transferi meydana gelmez.	Elektron transferiyle yüzey ve adsorbent arasında kimyasal bağlar oluşur.

3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

pH ortamdaki hidronyum ve hidroksil iyonlarının fonksiyonudur. Adsorbentin yüzey yüklerine bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonları adsorplanarak, çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyonunu engellerler. Asidik pH’larda adsorbent yüzeyinin pozitif yüklenme ihtimali arttığından, yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH’larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir.

Adsorplanan madde miktarı adsorbentin spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli ve ince taneli adsorbentlerin daha geniş bir yüzey alanına sahip olması adsorpsiyonu artırmaktadır. Adsorbentlerin yüzey yükleri de adsorpsiyonu büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorbentlerin adsorplama kapasitelerinin artırılması, genellikle bunların kuvvetli bir asit veya bazla aktive edilmesiyle sağlanır. Aktifleştirme ile yüzey pozitif veya negatif yüklü iyonların adsorplanması için daha aktif hale getirilir.

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi adsorpsiyon prosesinin ekzoterm veya endoterm oluşuna bağlı olarak değişir. Adsorpsiyon olayı genellikle ekzotermiktir ve bu tür bir adsorpsiyon prosesinde sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı da düşmektedir.

Adsorplanan maddenin molekül hacmi, çözücüye karşı ilgisi ve polaritesi adsorpsiyon etkinliğini önemli ölçüde etkileyebilir. Mikro gözenekli katıların gözenekleri adsorplanan madde moleküllerini alamayacak kadar küçük olduğu durumlarda, adsorpsiyon etkinliği düşer. Özellikle sulu çözeltilerden adsorpsiyonda, kullanılan adsorbentin hidrofilik ve hidrofobik özelliği adsorpsiyonu negatif veya pozitif yönde etkiler.

Adsorpsiyonda en önemli faktörlerden biri de adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın (adsorplanan) çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla bu maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük adsorpsiyon arasındaki ilişkiye bağlı olarak, adsorpsiyon oluşmadan önce, çeşitli şekildeki adsorbat-çözelti arasındaki bağın kırılması ile açıklanabilir. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşüktür. Su ve atık sulardaki bileşiklerin çoğu iyonik türde ortamda bulunmakta veya bulunma potansiyeline sahiptirler. İyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkileri incelendiğinde, yüklü türler için adsorpsiyonun minimum ve nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi daha az önem taşımaktadır. Adsorbatın polaritesinin adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için genel bir kural polar bir maddenin daha polar olan bir fazı tercihi şeklinde açıklanır. Diğer bir ifadeyle, polar olan bir madde polar bir adsorbent tarafından polar olmayan bir çözelti içerisinde daha kuvvetli bir şekilde adsorbe edilir. Çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptirler. Bu yüzden çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe olurlar. Bununla birlikte zayıf bir şekilde çözünen bir çok bileşik de, kolay kolay adsorbe olamazlar. Ancak çok kolay çözünen bileşiklerde bazen kolaylıkla adsorbe olabilirler.

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da por difüzyonu ile kontrol edilir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan por difüzyon

noktasına doğru artar. Genelde por difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızı sınırlayıcı etmen olabilmektedir.

3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Deneysel yollarla belirlenen izoterm tipleri Şekil 3.1’de şematik olarak gösterilmiştir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermi türlerinden bazıları çözeltilerden adsorpsiyon için de geçerlidir. Şekildeki P/P_0 bağıl denge basıncını, C/C_0 ise bağıl denge konsantrasyonunu göstermektedir. Aynı izotermi türleri, P/P_0 yerine P denge basıncı, C/C_0 yerine C denge konsantrasyonu alınarak da çizilebilir. Geliştirilen adsorpsiyon izotermi türlerinin hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyona uygulanması mümkün değildir (Ruthven, 1984; Sarıkaya 1993).

Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi türleri I nolu izotermdeki k ve m eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi m eğrisine yakındır. Mikro ve makro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi türleri, aralarındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyondaki izotermi türleri k , l ve m eğrilerinden birine benzer olarak çıkmaktadır (Sarıkaya, 1993).

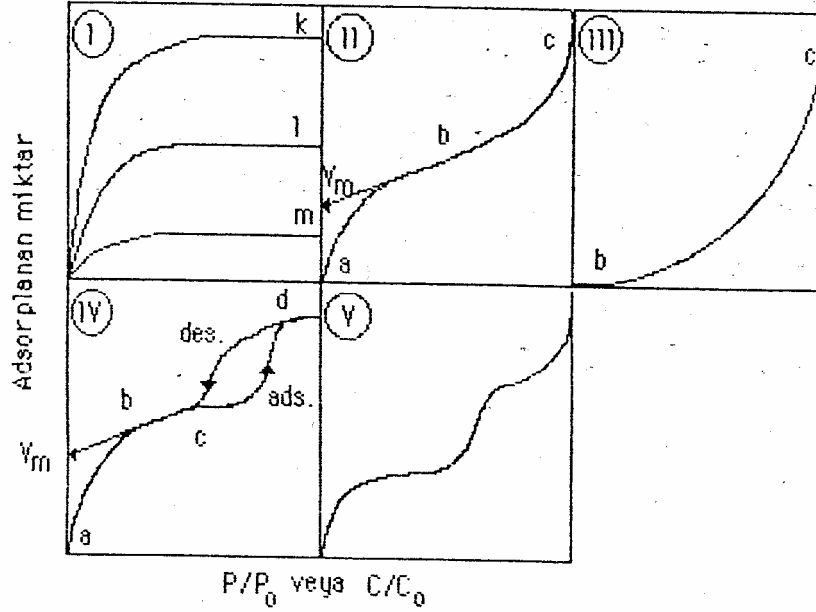
Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal - yoğunlaşmanın az olduğu izotermi türleri II nolu eğriye benzemektedir. İzotermi türleri a-b parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, b parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. II nolu izotermi türleri en önemli özelliği, izotermi türleri b noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından V_m tek tabaka kapasitesinin ve buna bağlı olarak adsorbentin yüzey alanının bulunabilmesidir (Adamson, 1967; Berkem ve Baykut, 1980).

III nolu izotermde, adsorpsiyon ısısı adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısına eşit veya daha küçüktür. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi türleri bu tipe uymaktadır (Adamson, 1967).

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi türleri IV numaralı eğriye uymaktadır. Şekilde adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin farklı yollar izlemesine "adsorpsiyon histerizesi" denir. Bu durum, dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzoterm eğrisi boyunca a-b aralığında tek tabakalı adsorpsiyon, b-c

aralığında çok tabakalı adsorpsiyon ve c-d aralığı boyunca ise kılcal yoğunlaşma meydana gelmektedir (Adamson, 1967; Treybal, 1981; Sarıkaya, 1993).

V nolu izoterm tipi basamaklı olup, mikro gözenekler yanında mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon bu tipe benzemektedir (Sarıkaya, 1993).



Şekil 3.1. Karakteristik adsorpsiyon izotermi (Sarıkaya, 1993)

Adsorpsiyon izotermelerini adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon dengesi ve termodinamiği esas alınarak farklı yöntemlerle türetmek mümkündür (Gerd, 1976). Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden en önemli modeller Freundlich, Langmuir ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermidir.

3.3.1. Freundlich İzotermi

I. tip izotermelerde belli miktarda adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı (x/m), basınçla veya konsantrasyonla hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan molekülleriyle dolmasıyla yavaş bir artış gösterir. (x/m)'in basınçla veya konsantrasyonla değişimi Freundlich eşitliği olarak bilinen aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir.

$$(x/m) = k_f P^{1/n} \quad (3.1)$$

$$(x/m) = k_f C^{1/n} \quad (3.2)$$

Burada; x , adsorplanan madde miktarını, m , kullanılan adsorbentin kütlesini, P , adsorplanan gazın kısmi basıncını, C ise adsorplananın çözeltideki konsantrasyonunu gösterir, k_f ve $1/n$ sabitler olup aşağıdaki şekilde tayin edilebilirler. (2.9) no lu eşitliğin logaritması alınır;

$$\ln(x/m) = \ln k_f + 1/n \ln C \quad (3.3)$$

eşitliği elde edilir. $\ln C$ ile $\ln(x/m)$ arasında çizilen grafik bir doğru verir. Bu doğrunun eğimi $1/n$ 'i, kayması da $\ln k_f$ 'yi verir. Freundlich izotermi hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyona uygulanabilir. Ancak bu uygulama dar bir aralık için söz konusudur (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993).

3.3.2. Langmuir İzotermi

Langmuir teorisinde, adsorpsiyonda rol oynayan kuvvetlerin kimyasal birleşmeye yol açan kuvvetlere benzediği ileri sürülmektedir. Teoriye göre, bir kristal yüzeyinin bazı bölgelerinde valens kalıntıları olduğu ve adsorplanan atom veya moleküllerin bu bölgelere tutunduğu kabul edilir. Yüzeydeki böyle yerler sadece bir atom veya molekül alabileceğinden adsorplanan tabakanın monomoleküler bir tabaka olduğu düşünülmektedir. Başka bir ifade ile birim gram adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı öyle bir limite erişir ki adsorplayıcı yüzeyi monomoleküler bir tabaka ile kaplanır. Freundlich izotermi bu sonucu açıklayamaz. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, teorik düşüncelerden hareket ederek Langmuir izotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Langmuir şu hususları kabul etmiştir (Adamson, 1967; Berkem ve Baykut, 1980; Ruthven, 1984);

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

Bu kabullere göre adsorpsiyondaki denge hali adsorpsiyon hızı ile desorpsiyon hızının eşit olduğu düşünülerek açıklanabilir. θ kaplanmış yüzey kesrini göstermek üzere;

$$\text{Adsorpsiyon hızı, } r_a = k_a P (1 - \theta) \quad (3.4)$$

$$\text{Desorpsiyon hızı, } r_d = k_d \theta \quad (3.5)$$

$$\text{Denge halinde } r_a = r_d \quad (3.6)$$

olduğundan,

$$\theta / (1-\theta) = (k_a/k_d) P = bP \quad (3.7)$$

Bu eşitlikte, b ; adsorpsiyon denge sabitidir. Eğer birim gram adsorbentin tek tabaka kapasitesi q_s ise, $\theta = (q/q_s)$ yazılabilir. Bu durumda (3.7) nolu denklem yeniden düzenlenirse;

$$\theta = (q/q_s) = bP/(1+bP) \quad (3.8)$$

veya

$$q = q_s P / [(1/b) + P] \quad (3.9)$$

denklemini elde edilir. Çok düşük basınçlarda $1/b \gg P$ olduğundan son eşitlik

$$q = q_s b P = C' P \quad (3.10)$$

şeklinde yazılabilir ve Langmuir eşitliği Henry izotermi haline gelir. Yüksek basınçlarda $1/b \ll P$ olduğundan, (3.9) eşitliği $q = q_s$ olarak yazılabilir (Gerd, 1975; Ruthven, 1984).

Denge sabitini sıcaklığa bağlayan ifade Vant Hoff eşitliği kullanılarak şu şekilde yazılabilir (Ruthven, 1984).

$$b = b_0 \exp(-\Delta H_0/RT) \quad (3.11)$$

(2.16) nolu denklemde P yerine C denge konsantrasyonu, q yerine (x/m) ve q_s yerine Q° yazılır ve yeniden düzenlenirse,

$$C/(x/m) = 1/bQ^\circ + C/Q^\circ \quad (3.12)$$

eşitliği elde edilir. Q° , adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g). Son eşitlikte b ve Q° sabitleri $C/(x/m)$ ile C arasında çizilen grafikte elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından bulunur (Ruthven, 1984).

3.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzotermi

Bir adsorbentin karakterizasyonunda kullanılan önemli parametrelerden biri adsorbentin yüzey alanıdır. İlk defa Brunauer-Emmett-Teller çok tabakalı adsorpsiyon için pratik olarak uygulanabilen bir izoterm denklemi geliştirdiler. BET izotermi ile gözenekli bir katının spesifik yüzey alanını tayin etmek mümkündür. Bu BET izoterminin esas uygulamasını oluşturmaktadır (Berkem ve Baykut, 1980; Gerd,1976; Ruthven, 1984).

BET izoterminin çıkış noktası şu varsayımlara dayanmaktadır.

1. Adsorbentin yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multi moleküler tabakalar oluşur.
2. Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelir.
3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı olan E_1 sabittir. İkinci ve daha sonraki tabakaların adsorpsiyon ısısı, E_2 , adsorplananın yoğunlaşma gizli ısısına eşit kabul edilir.

Bu varsayımlardan hareketle BET izotermi olarak bilinen aşağıdaki eşitlik çıkarılmıştır.

$$\frac{P/P_0}{V[1-(P/P_0)]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (3.13)$$

Bu eşitlikte; V , P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmini; P_0 , T sıcaklığında adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncını; V_m , yüzeyin tek bir tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart şartlardaki hacmini gösterir. C ise verilen sıcaklıkta bir sabit olup şu şekilde tayin edilir.

$$C = \exp[(E_1 - E_2)/RT] \quad (3.14)$$

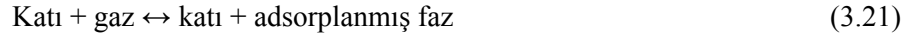
Bağıl denge basıncı P/P_0 yerine bağıl denge konsantrasyonu C/C_0 alınarak (3.13) eşitliği çözümlerden adsorpsiyon için de kullanılabilir (Sarıkaya, 1993). $P/V[1-(P/P_0)]$ değerlerine karşı P/P_0 değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından V_m ve C sabiti bulunur. V_m tek tabaka kapasitesi bulunduğundan sonra, adsorbentin spesifik yüzey alanı hesaplanabilir.

3.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon olayını termodinamik olarak incelemek için, adsorpsiyon sırasındaki entalpi, entropi ve serbest entalpi değişimi ile denge sabitini belirlemek gerekir (Sarıkaya, 1993).

Adsorpsiyon dengesini incelemek için öngörülen termodinamik yaklaşım herhangi bir faz dengesine uygulanan yaklaşımla aynıdır. Ancak faz sınırları kesin olarak belli olmasa bile adsorplanmış tabaka tek faz olarak kabul edilir. Yani adsorbent ile birlikte adsorplanan maddenin moleküllerini de içeren yüzey tabakası çözeltinin genel özelliklerine sahip tek bir faz olarak göz önüne alınabilir. Adsorbentin geometrik ve termodinamik özellikleri adsorplanmış moleküllerin konsantrasyonu ve gazın basıncı ile sıcaklığından bağımsız olarak kabul edilirse, adsorbent termodinamik açıdan inert olarak değerlendirilebilir (Ruthven, 1984).

Bir gazın bir katı yüzeyindeki adsorpsiyon dengesini;



şeklinde yazılabilir (Sarıkaya, 1993). Dengenin kurulabilmesi için adsorplanan maddenin adsorplanmış fazdaki kimyasal potansiyeli (μ_s) gazın kimyasal potansiyeline (μ_g) eşit olmalıdır.

$$\mu_s = \mu_g \quad (3.22)$$

$$\mu_g = \mu_o + RT \ln (P/P_o) \quad (3.23)$$

olduğundan

$$\mu_s = \mu_o + RT \ln (P/P_o) \quad (3.24)$$

Burada μ_o , P_o basıncındaki gazın standart kimyasal potansiyelidir. (3.24) denkleminin sabit adsorplanmış faz konsantrasyonunda (q) Gibbs-Helmholtz denklemi

$$[\partial(\mu/T)/\partial T = -H^1/T^2] \quad (3.25)$$

kullanılarak diferansiyeli alınırsa;

$$[\partial \ln P / \partial T]_q = (H^1_o - H^1_s) / RT^2 = (H_g - H^1_s) / RT^2 = -(\Delta H_o / RT^2) \quad (3.26)$$

denklemin elde edilir. İdeal gaz fazının kısmi molar entalpisi (H^1_o) bileşimden bağımsız olup molar entalpi (H_g) ile aynıdır. Buradaki ΔH_o adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişine eşit olan ve izosterik adsorpsiyon ısı adı verilen adsorpsiyon entalpisini göstermektedir. Buhar fazından

adsorpsiyondaki net adsorpsiyon ısısı, izosterik adsorpsiyon ısısından yoğunlaşma gizli ısısı çıkarılarak bulunur (Sarıkaya, 1993; Ruthven, 1984).

Adsorpsiyon serbest entalpisi ile adsorpsiyon entalpisi arasındaki

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 \quad (3.27)$$

eşitliğinden adsorpsiyon entropisi bulunur. Burada; ΔG_0 :serbest enerji değişimi (kJ/mol), ΔH_0 :entalpi değişimi (kJ/mol), ΔS_0 : entropi değişimi (kJ/mol K) ve T: mutlak sıcaklıktır, Kelvin (Sarıkaya, 1993).

4. AKTİF KARBONLARIN ÖZELLİKLERİ VE ÜRETİMİ

4.1. Aktif Karbonun Özellikleri

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler. Aktif karbonlar, çözeltideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorbent olarak adlandırılırlar. Aktif karbonlar, spesifik olmayan adsorbentlerdir ve bu nedenle renk, koku, toksik gazlar vb. nin gideriminde geniş bir uygulama alanı bulurlar. Aktif karbonlar, içme suyu ve atıksu arıtımında özellikle ağır metal giderimi için kullanılırlar. Suyun arıtımında kullanılan aktif karbonlar suda insan sağlığına zararlı kaynaklar ortaya çıkarmaması ve suyla temas ettiğinde zehirli kaynak teşkiline neden olmaması gibi bazı koşulları sağlamalıdır.

Atık su işlemleri için günümüzde kullanılan en iyi aktif karbonlar çeşitli kömürlerden ve doğal materyallerden elde edilir. Bunlar: taş kömürü, mangal kömürü, turba, linyit, odun, kemik, hindistan cevizi, fındık ve pirinç kabuğu; meyve çekirdekleri ve yağ ürünleridir. Bu materyallerden elde edilen aktif karbonlar genellikle sert ve yoğundur. Suda bozunmadan uzun süre kullanılabilirler. Aktif karbonlar değişik özelliklere sahip şekillerde üretilebilirler. Bunlar; toz halindeki aktif karbonlar, granüle aktif karbonlar, pelet halindeki aktif karbonlardır.

Aktif karbonun yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m^2/g) ifade edilir. Yüzey alanı azot (N_2) gazı kullanılarak ölçülür. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının yaklaşık $1000 m^2/g$ olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensipte olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür.

Kirliliğin giderilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür. Gözenek büyüklüğünün belirlenmesi, karbonun özelliklerinin anlaşılmasında oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Adsorpsiyon için gözenek yapısı, toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü, karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyüktür. The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre dörde ayırmıştır;

1. Makro gözenekler ($r > 25 \text{ nm}$)
2. Mezo gözenekler ($1 < r < 25 \text{ nm}$)

3. Mikro gözenekler($0,4 < r < 1$ nm)
4. Submikro gözenekler($r < 0,4$ nm)

Mikro gözenekler iç yüzeyin önemli bir kısmını teşkil ederler (~%95). Makro gözenekler ise adsorpsiyon için nispeten önemli olmamakla birlikte, ancak mikro gözeneklere doğru difüzyonun hızlı olması için iletici olarak gereklidirler. Makro gözenekler molekülün aktif karbon içerisine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgelere doğru taşınmasını sağlarken, mikro gözenekler ise adsorpsiyon olayı için kullanılırlar.

4.2. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon geniş bir yüzey alanı ve yüksek porozite gösteren karbonlu maddelerden oluştuğu için kullanılır (Bansal ve diğ., 1988). Aktif karbon ilk önce sıcaklık uygulanarak pişirilmiş kömürün aktivasyonu ile büyük farklılık gösteren karbon içerikli maddelerden hazırlanabilir. Günümüzde ticari amaçla, aktif karbon üretilen ve çok yaygın olarak kullanılan düşük maliyetli atık maddeler kömür, turba, linyit, hindistan cevizi kabuğu, fındık kabukları, ceviz kabukları, zeytin çekirdeği kabukları ve kayısı çekirdeği kabuğu vb'dir. Üretim 800 °C'nin altında karbonizasyon ve onu takip eden bazen kimyasal kataliz veya CO₂ gibi bir oksitleyici ile yüksek sıcaklıkta oksijensiz ortamda aktivasyonla olmaktadır. Ürünler boyutlarına göre sınıflandırılır ve elenir. Sıcaklık oranı, karbonizasyon ile aktivasyonun uygulama zamanı ve aktivasyon atmosferi üretilmiş karbonun kimyasını, yüzey alanını ve por durumunu etkileyen parametrelerdir (Rodriguez-Reinoso, 1986; Wikmans, 1986, 1989). Ticari karbonlar 400-1600 m²/g oranında tipik bir yüzey alanına sahiptirler. Ticari karbonların başlıca üretim hammaddesi çam ağacı kabuğu ve maden kömürü olduğu halde; alternatif olarak son zamanlarda düşük maliyetli hammaddelerin alternatif olarak kullanımının yaygınlaştığı görülmektedir. Literatürde yer alan bazı düşük maliyetli hammaddeler Tablo 4.1'de verilmiştir. Aktif karbon üretiminin güç olduğu az gelişmiş ülkelerde su ve atık su arıtımında düşük maliyetli hammaddelerin kolay temini, kendi kaynaklarında ve bu maddelerin karbonlaştırılarak ülke ekonomilerine katkıda bulunmaları gerçekten de büyük önem arz etmektedir (Khare ve diğ., 1988).

Böyle adsorbentler önemli ekonomik avantaja sahip ticari maddelerin yerine kullanılabilirler. Yapılan bir araştırmada aktif karbon için potansiyel düşük maliyetli atıklardan üretilen karbonlu maddenin seçimi sırasında aşağıdaki kriterlerin göz önünde bulundurulması gerektiği belirtilmiştir (Pollard, 1990a; Bansal ve diğ., 1988).

- Hammaddenin depolanma ömrü
- Hammaddenin kapladığı alan
- Hammaddenin pratik olarak kullanılabilirliği ve verimi

- Hammaddenin minimum inorganik içeriği
- Hammaddenin miktarı
- Hammaddenin karbon içeriği
- Hammaddeden üretilen karbonun porozitesi ve yüzey alanı

Tablo 4.1. Aktif karbon üretimi için önerilen düşük maliyetli hammaddeler (Pollards ve diğ., 1992).

• Pancar posası • Kandil isi • Çeşitli kemikler • Linyitler • Maden kömürleri • Kahve tohumları • Petrol asit çamuru • Distilasyon atıkları • Kağıt üretim atıkları • Kauçuk atıkları • Hurma koçanı • Hindistan cevizi lifleri	• Deniz alg ve yosunları • Kan • Lignin • Tahıllar ve tahıl atıkları • Fındık ve ceviz vs. kabukları • Pamuk tohum atıkları • Turba • Potasyum ferrosiyaniid atığı • Pirinç kabukları • Kentsel atıklar • Hint keneviri atıkları • Ayçiçeği tohumu atıkları	• Şeker pancarı çamurları • Deri atıkları • Fulleren toprağı • Melas • Petrol atıkları • Mısır koçanları ve atıkları • Petro kok atıkları • Balık kemikleri ve atıkları • Atık kağıtlar • Buğday samanı şeker ve gübre üretim atıkları • Meyve kabukları ve çekirdekleri
--	--	--

4.3. Karbonizasyon ve Aktivasyon

Karbonizasyon prosesi sırasında karbon içeren hammaddenin pirolitik ayrışmasıyla H,N,O ve S gibi karbon kabul etmeyen elementlerden bir çoğunda ayrılması birlikte olur. Düşük moleküler ağırlıklı uçucular ilk olarak salıverilirler. Bunu takiben hafif aromatikler ve en sonunda da hidrojen gazı salıverilir (Hucknall, 1985). Sonuçtaki ürün, karışık karbonlu bir kömürdür (Lewis, 1982). Karbonizasyon prosesindeki porlar katran tortusuyla doludur ve kömürün iç yüzeyini artırmak için aktivasyona gereksinim duyulur. Aktifleştirme işlemi iki metotla yapılabilir: Kimyasal aktifleştirme, gaz veya su buharı ile aktifleştirme.

4.3.1. Kimyasal Aktifleştirme

Kimyasal aktivasyonla uçucuları minimum seviyeye indirmek ve katran formasyonunu etkilemek için hammadde içine uygun bir katalizör eklenir (Smisek and Cerny, 1970). Çok yaygın olarak kullanılan aktifleştiriciler $ZnCl_2$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH ve K_2S 'dir (Wigmans, 1989). Aktifleştirme işleminde kullanılan kimyasal maddeler karbonizasyon işlemlerinden önce karbonize edilecek madde ile değişik oranlarda karıştırılır. Karışım 600-1000 °C'de karbonize edilir. Elde edilen ürün soğutulduktan sonra aktifleştirici olarak kullanılan kimyasal maddeleri

ayırmak için yıkanır ve kurutulur. Kullanım amacına göre granüle, pelet veya toz haline getirilir.

Kimyasal olarak aktifleştirilen aktif karbonlar genellikle sıvı fazda kullanılırlar. Bununla birlikte gaz faz için kullanılan aktif karbonlar da kimyasal olarak aktifleştirilebilirler. Bunun için genellikle 100 kısım hammadde 50-100 kısım aktifleştirici maddeleri içeren çözelti ile mekanik bir karıştırıcıda belirli bir süre karıştırılır ve daha sonra suyunu uçurmak için ısıtılır. Peletleme veya briketleme amacıyla sıcak karışım ya bloklar halinde dökülür yada delikli bir ortamdan geçirilerek şekil verilir. Elde edilen kaba parçalar 500-900 °C’de ısıtılır, soğutulur ve kimyasal maddelerin ayrılması için yıkanır. Çoğu zaman kullanılan kimyasal maddeler yıkama suyundan geri kazanılır (Snell ve Ettre, 1973).

Yüksek verimli aktif karbonlar elde etmek için potasyum sülfid kullanılır. Karbon miktarı yüksek bir malzeme ile potasyum sülfid 3/1 oranında karıştırılır. 500-1100 °C sıcaklıkta karbonize edilir. Elde edilen aktif kömür su ile yıkanır ve havasız bir ortamda ikinci bir piroliz işlemine tabi tutulabilir. Bu tür aktif karbonlar oldukça pahalıdır ve sadece özel uygulamalar için (tıbbi kömürler, gaz maskeleri vs.) az miktarda üretilir (Hassler, 1974).

4.3.2. Gaz veya Su Buharı İle Aktifleştirme

Bu yöntemle aktifleştirilecek hammaddenin belli bir yoğunluk ve tane büyüklüğüne sahip olması gerekir. Çünkü ince taneli hammadde karbonizasyon esnasında yanma gazları ile taşınmaktadır. Karbonizasyon prosesinde kullanılan hammadde iri taneli olduğunda ise kullanılan taneciklerin homojen bir şekilde aktifleştirilmesi mümkün olmamaktadır. Aktifleştirilecek maddenin tanecik çapı kullanılan fırının cinsine, üretilecek aktif karbonun özelliklerine ve kullanım amacına göre 2-50 mm arasında tutulur. Akışkan yataкта yapılan aktifleştirme işlemlerinde ise tanecik çapı daha küçük tutulabilir.

Gaz aktivasyonu ile aktif karbon üretiminde nemi giderilmiş hammadde değirmende öğütüldükten sonra bağlayıcı maddeler ile karıştırılıp briket veya çubuk halinde, içi şamot tuğlayla örülmüş 4-6 m yüksekliğindeki kule fırına sürekli olarak beslenir. Sırasıyla kurutma, pişirme ve aktifleşme bölgelerinden geçtikten sonra alt kısımda ön soğutma yapılır ve havasız ortamda fırından dışarıya alınır. Piroliz esnasında kuleye kızgın su buharı ve az miktarda hava gönderilir. Karbon içeren maddenin, kısmen yanması ve CO akımında indirgenmesi sonucunda aktif karbon elde edilir (Henning ve Degel, 1990).

Üretilen aktif karbonun özellikleri hammaddenin yapısına, fırın sıcaklığına, fırında kalma süresine ve aktifleştirme amacıyla kullanılan gazın cinsine bağlı olarak değişir. Bazı maddeler hava ile düşük sıcaklıklarda aktifleştirme işlemine tabi tutulur. Fakat hava ile aktifleştirme işlemi esnasında oluşan reaksiyonlar ekzotermik olduğu için zor kontrol edilir. Yüksek

sıcaklıkta aktivasyon işlemleri su buharı veya karbondioksit ile yapılır. Burada meydana gelen reaksiyonlar endotermik olduklarından kolayca kontrol edilebilir. Buhar ile yapılan aktifleştirme işlemlerinde sıcaklık 1000 °C'nin üzerinde, CO₂ ile yapılan aktifleştirme işleminde 800 veya 900 °C'nin üzerinde, hava ile yapılan aktifleştirmede ise 600 °C'nin üzerinde olmamalıdır (Hassler, 1974). Düşük maliyetli hammaddelerin karbonlaştırma şartları Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Literatürde belirtilen düşük maliyetli hammaddelerin karbonlaştırma şartları

Hammadde	Aktifleştirici	Aktifleştirme Şartları	Kaynak
Çam yaprakları	Fe(NO ₃) ₃ /CO ²	850 °C, 1 saat- 825 °C, 1 saat	Alvim Ferraz, 1988
Çam yaprakları	P ₂ O ₅	350–500 °C	Bansal ve diğ., 1988
Çam yaprakları	KSCN	% 35 v/v, 800 °C	Hassler, 1967
Hindistan cevizi kabukları	H ₃ PO ₄	450 °C	Lainen ve diğ., 1989
Hindistan cevizi kabukları	ZnCl ₂ /N ₂ /CO ₂	800 °C	Hitchcock ve diğ., 1983
Hurma ağacı kabukları	H ₃ PO ₄ /H ₂ SO ₄	730 °C, 6 saat	Renourez ve Avom, 1988
Cezayir kömürü	KOH/NaOH	930 °C	Ehrburger, 1986
Gübre çamuru	H ₂ O ₂ /H ₂ O(g),N ₂	H ₂ SO ₄	Srivastava ve diğ., 1987
Rafinasyon toprağı	H ₂ SO ₄	%10 v/v), 350°C	Korczak ve diğ., 1989
Odun ve kömür	CaCl ₂ /MgCl ₂	400–600°C	Hassler, 1967
Zeytin çekirdeğı	ZnCl ₂ /CO ₂	600 °C, 2–16 saat	Lopez-Gonzalez, 1980
Petrokok	KOH/H ₂ O	700–850 °C, 4 saat	Bansal ve diğ., 1988

4.4. Aktif Karbonların Kullanım Alanları

Aktif karbon sahip olduğu yüzey özelliklerinden dolayı bilinen en iyi adsorbenttir. Bu özelliğı nedeniyle adsorpsiyon proseslerinde sıkça kullanılır. Aktif karbonun yaygın olarak kullanıldığı alanlar kamış, pancar ve mısır şekeri çözeltilerinin temizlenmesi, içme sularından, hayvansal ve bitkisel yağlardan, alkollü içkilerden safsızlıkların uzaklaştırılması gibi saflaştırma işlemleridir (Çataltaş, 1983).

Sıvı fazda kullanılan aktif karbonların kullanım amaçları iki ana gruba ayrılır:

- Kötü renk, koku, tat veren, kristalleşmeyi engelleyen ve köpük yapıcı olan maddelerin uzaklaştırılması amacıyla,

- Çözeltileri konsantre etmek veya çözeltilerden katı maddeleri adsorbe ederek kazanmak amacıyla.

Endüstrideki adsorpsiyon proseslerinde adsorplanacak maddeyi ihtiva eden sıvı uygun miktarda aktif karbonla karıştırılır. Eğer çözelti viskoz ise ısıtılarak, genellikle 10-60 dakika arasında değişen sürelerde aktif karbon ile temas ettirilir ve daha sonra filtre edilir. Bazı uygulamalarda ise sıvı, aktif karbonla doldurulmuş bir yataktan belirli bir debide geçirilir. Aktif karbon, gaz aktivasyonu veya solvent ekstraksiyonu metotlarından biri ile yeniden kazanılır (Henning ve Degel, 1990).

Gaz ve buharlar çoğunlukla akışkan yatak sistemlerinde aktif karbon tarafından adsorbe edilirler. Gaz faz için kullanılan aktif karbon üretimi sıvı faz aktif karbon üretimine nazaran daha azdır. Bununla beraber gaz faz için üretilen aktif karbonlar kullanıldığı proseslerde rejenere edilerek tekrar kullanılmaktadır. Gaz faz için kullanılan aktif karbonların kullanım alanları başlıca üç gruba ayrılabilir (Kirk-Othmer, 1971): Çözücülerin geri kazanımı, gaz saflaştırma ve ayırma, katalitik uygulamalardır.

4.5. Tarımsal Atıklardan Üretilen Karbonlu Adsorbentlerin Bakır ve Fosfor Giderimine Uygulanması İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Son yıllarda tarımsal atıklardan aktif karbon üretiminin yaygınlaştığı ve birçok atığın bu amaçla kullanıldığı görülmektedir (Pollards ve diğ., 1991). Bu hammaddeler ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon prosesi için uygun ve daha rahat elde edilebilmesinin yanı sıra ekonomik açıdan ucuz bir kaynak olması da tarımsal yan ürünlerin bir adsorbent olarak kabul edilmesinde büyük bir etkindir. Bu üretilen aktif karbonun hammaddeleri çok fazla olmasına rağmen başlıcaları; badem (Rodriguez-Reinoso ve diğ., 1982), hindistan cevizi, zeytin çekirdeği (Rodriguez-Garzon ve diğ., 1984), ceviz, fındık, yer fıstığı, kiraz, erik, şeftali, kayısı (Rodriguez and Reinoso, 1989) gibi meyvelerin çekirdekleri ve kabukları (Kestioğlu, 1991), meyve posaları, pancar posası, kahve tohumları, hurma ağacı koçanı, hindistan cevizi koçanı, tahıllar, pamuk tohumu, buğday samanı, mısır koçanları, hint keneviri atıkları, pirinç kabukları (Pollard ve diğ., 1991) bu amaç ile üretilen ve istenilen verimi sağlayan tarımsal yan ürünlerdir.

Hindistan cevizi kabuğu geniş mikro porlu granular aktif karbon olarak bilinmektedir. Dünya üzerindeki aktif karbonların yaklaşık olarak %9'u hindistan cevizi kabuğundan elde edilmektedir (Bansal ve diğ., 1988). Hindistan cevizinin ticari kullanımının yanı sıra, gelişmiş ülkelerin bir çoğunda ucuz maliyetli hammadde olarak da işlenmektedir. Bir çalışmada, kırılmış

olan hindistan cevizine 700 °C sıcaklıkta $ZnCl_2$ ilavesi sonucu oluşan kömüre 900 °C sıcaklıkta hava veya buhar ile aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Proses sonucu oluşan aktif karbonun 800 m^2/g yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir (Banerjee ve diğ., 1976).

Başka bir araştırmada; farklı morfolojik yapı içeren hindistan cevizi kabuklarından üretilmiş aktif karbonlar karakterize edilmiş ve ticari aktif karbonlarla karşılaştırılmıştır (Mortley ve diğ., 1988). Adsorbent çeşidinin bileşimi ve piroliz şartları arasındaki ilişki üzerine yapılan ciddi bir çalışmada, daha yüksek aktivasyon enerjisine sahip adsorbent türünün gelişmiş mikroporozite ve yüksek yüzey alanına sahip oldukları belirlenmiştir (Mortley ve diğ., 1988).

Diğer bir çalışmada; $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş olan hindistan cevizi lifinin çözelti fazı adsorplama özellikleri belirlenmiştir (Hitchcock ve diğ., 1983). Bu aktif karbon lifleri üzerine yapılan başka bir uygulamada, lifli adsorbent türünün 800 °C'de N_2 ile karbonizasyonunu takip eden CO_2 aktivasyonu ile üretilmiş ve bu aktif karbonlar Langmuir davranışı sergilemişlerdir. Ayrıca giderilmesi istenen maddelerin çoğu için ve 4-nitrofenol için etkili bir adsorpsiyon gerçekleştirmiştir (Hitchcock ve diğ., 1983).

Pirinç kabuğu gelişmekte olan ülkelerin çoğunda bir tarımsal yan üründür. Bu yüzden, pirinç kabuğu karbonu (PHC) üretimi 1940'lardan beri araştırılmaktadır (Tanin ve Gürgey, 1987). Günümüzde en çok ilgi çeken nokta düşük maliyetli adsorbentlerin su arıtım özelliklerinin yanı sıra onların tekrar kullanılabilirliğidir (Tanin ve Gürgey, 1987; Srinivasan, Balasubramanian and Ramakrishna, 1988; Nawar and Doma, 1988; Youssef ve diğ., 1990). Bir araştırmada, pirinç kabuğu karbonlarını üretmek için kimyasal ($ZnCl_2$, H_3PO_4) ve fiziksel (CO_2) aktivasyon işlemleri uygulanmıştır (Tanin ve Gürgey, 1987). Karbonun, nitrojen BET analizleri sonucu 482-788 m^2/g yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyonu Freundlich modeline uyulanmıştır.

Marshall ve diğ. (1993) tarafından yapılan bir çalışmada düşük maliyetli zirai bir atık olan pirinç kabukları kullanılarak bir sorbent materyal elde edilmiş ve bakır(II) gideriminde kullanılmıştır. Yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucunda bakır(II)'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1.21 mg/g olarak bulunmuştur (Marshall ve diğ., 1993).

Munaf ve Zein (1977) tarafından da yine sorbent materyal olarak pirinç kabuğu kullanılmış ve yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda maksimum bakır(II) giderme kapasitesi 0.2 mg/g olarak bulunmuştur (Munaf and Zein, 1977).

Wong ve diğ. (2003) de pirinç kabuğundan elde ettikleri materyali bakır(II) adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Sıcaklığa bağlı olarak yapılan deneyler sonucunda maksimum bakır(II) adsorpsiyon kapasiteleri, 27 °C için 29, 50 °C için 22 ve 70 °C için 18 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca diğer ağır metallerle karşılaştırmalı olarak yürüttükleri deneyler sonucunda tek metal kullanarak adsorpsiyon kapasitesinin arttığını ancak birden fazla metal kullandıklarında adsorpsiyon kapasitesinin düştüğünü gözlemlemişlerdir(Wong ve diğ., 2003).

Kobyay ve diğ. (2005), kayısı çekirdeklerini 24 saat boyunca (1:1) sülfürik asitle muamele ederek aktifleştirmişler ve daha sonra aktifleşen bu materyali 200 °C de karbonlaştırmışlardır ve nihai ürünü sulu çözeltilerden ağır metalleri gidermek için yapılan adsorpsiyon deneylerinde kullanmışlardır. Elde edilen aktif karbon üzerinde pH'ın etkisini incelemek için pH=1-6 aralığında kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve deneyler sonucunda adsorpsiyonun çözelti pH'ına bağlı olduğu bulunmuştur. En yüksek adsorpsiyonun Cr(VI) için pH=1-2 aralığında, Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Pb(II) ve Cr(III) için pH=3-6 aralığında meydana geldiği görülmüştür. Bu metal iyonlarının adsorpsiyon kapasiteleri ise şöyledir: Cr(VI)> Cd(II)> Co(II)> Cr(III)> Ni(II)> Cu(II)> Pb(II) [Kobyay ve diğ.,2005].

Wilson ve diğ. (2005), bakır(Cu^{2+}), kadmiyum(Cd^{2+}), kurşun(Pb^{2+}), nikel(Ni^{2+}) ve çinko(Zn^{2+}) gibi metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanmak üzere yerfıstığı kabuklarını aktif karbonlara dönüştürmeyi amaçlamışlardır. Bunun için parçalanmış olan yerfıstığı kabukları azot gazıyla piroliz edilmiş ve sonra farklı aktivasyon sürelerinde buharla aktifleştirilmiştir. Piroliz ve aktivasyonun hemen ardından karbonlar hava oksidasyonuna maruz bırakılmış ve hazırlanan karbonlar hem adsorpsiyon verimi hem de adsorpsiyon kapasitesi açısından değerlendirilmiştir. Ayrıca bu çalışmada metal adsorpsiyonu için DARCO 12x20, NORIT C GRAN ve MINOTAUR gibi üç farklı ticari karbon kullanılmış ve sonuçlar yerfıstığından elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak yerfıstığı aktif karbonlarının NORIT C GRAN ve MINOTAUR ticari aktif karbonlarından daha yüksek ve DARCO 12x20 aktif karbonuna ise yakın bir adsorpsiyon verimine sahip olduğu görülmüştür (Wilson ve diğ., 2005).

Başka bir çalışmada ise fındık kabuklarından sulu çözeltilerdeki bakırı gidermek için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip bir aktif karbon elde edilmiştir. Oksidasyon ve modifikasyon yada oksijen yada fosfor/oksijen içeren grupların gelişmesi için hava ve fosforik asit kullanılmıştır. Elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin, denenmiş ticari aktif karbonlardan daha yüksek olduğu ve bakır adsorpsiyonu için dizayn edilen bir iyon değiştirme

reçinesiyle kıyaslanabilir olduğu bulunmuştur. Çeşitli karakterizasyon metodlarından elde edilen sonuçlara dayanarak karbon yüzeyinin, çeşitli fonksiyonel grupların da bulunduğu büyük bir fosfor konsantrasyonuna sahip olduğu bulunmuştur. Boehm titrasyon metodu kullanılarak bulunan asidik grupların sadece oksijen içeren asidik gruplar olarak değil aynı zamanda oksijen/fosfor grupları olarak da hesaba katılması önerilmiştir. pH çalışmalarından düşük konsantrasyonlardaki bakır adsorpsiyonunun, çözeltideki bir Cu^{2+} iyonu ile yüzeydeki 2H^+ 'nın iyonlarını değiştirerek meydana geldiği gözlenmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda ise bakır gideriminin, oksijen ve fosfor içeren fonksiyonel gruplarının farklı bölgeleriyle yüzey kompleksasyonu ve iyon değişiminin başka bir biçimiyle olduğu gözlenmiştir (Dastgheib and Rockstraw, 2000).

Diğer bir çalışmada ise; zirai bir atık olan hindistan cevizi lifinin, ZnCl_2 ile muamele edilmesiyle elde edilen aktif karbon kullanılarak sulu çözeltilerden fosfat giderimi incelenmiştir. Temas süresi, adsorbent dozu, fosfat konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın etkisini göstermek için adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Deneyler sonucunda, adsorplanan fosfat miktarının (mg/g) fosfat konsantrasyonundaki artışla arttığı ve dengeye ulaştıktan sonra yaklaşık olarak sabit bir değerde kaldığı gözlenmiştir. Denge süresi, 10 mg/l için 80 dk, 20 mg/l için 140 dk, 30 ve 40 mg/l için de 160 dk olarak bulunmuştur. Konsantrasyonun 10'dan 40 mg/l'ye artmasıyla dengede adsorplanan fosfat miktarının (q_e) 1.45'den 4.15 mg/g'a arttığı görülmüştür. Ayrıca adsorbent partiküllerinin toplam kullanılabilir yüzey alanındaki artıştan dolayı adsorbent dozu arttıkça fosfat giderim yüzdesinin de arttığı görülmüştür. Ancak sıcaklığın artmasıyla fosfat giderim yüzdesinin çok az arttığı gözlenmiştir. pH 3-10 aralığında maksimum fosfat giderimi meydana gelirken pH 2 ve pH 11'de giderimin çok düşük olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon üzerinde yabancı iyonların etkisini incelemek için yapılan çalışmalarda ise perklorat, sülfat ve selenit gibi anyonlar kullanılmış ve fosfat gideriminde bir azalma meydana geldiği görülmüştür (Namasivayam ve Sangeetha, 2004).

Kadirvelu ve diğ. (2001) tarafından yapılan bir çalışmada; hindistan cevizi lifinden hazırlanan aktif karbon ile sulu çözeltilerden Cu(II) , Hg(II) , Pb(II) , Cd(II) ve Ni(II) adsorpsiyonu incelenmiştir. Deneylerde kullanılan ağır metal içerikli atıksular nikel kaplama, bakır kaplama ve radyatör işleme endüstrilerinden sağlanmıştır. Çalışma sonucunda, adsorpsiyon yüzdesinin pH artışı ile arttığı ve adsorpsiyonun pH 10'da sabitlendiği belirtilmiştir. Elde edilen maksimum giderme verimlerinin ise, Cu(II) için pH 5'te %73; Pb(II) için pH 4'te %100; Ni(II) için pH 3.5'ta %92; Hg(II) için pH 3.5'ta %100 ve Cd(II) için pH 4'te %100 olduğu ifade edilmiştir (Kadirvelu ve diğ.,2001).

Bhargava ve Sheldarkar (1992) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise tek aşamalı kimyasal aktivasyon metoduyla laboratuvar ölçeğinde hint hurması kabuğundan aktif karbon elde edilmiş ve atıksulardan fosfatı gidermek için kullanılmıştır. Aktifleştirme maddesi olarak $ZnCl_2$ kullanılmıştır. Bu adsorbent kullanılarak, sabit bir başlangıç fosfat konsantrasyonuyla ve değişen adsorbent partikül boyutları ve dozlarıyla karıştırmalı, kesikli reaktörlerde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. 4 g/l adsorbent dozuyla yapılan çalışmalarda en yüksek adsorplanma yüzdeleri, 106-1 μm partikül boyutundaki adsorbent için % 57, 232-4 μm partikül boyutundaki adsorbent için de % 44'dür (Bhargava ve Sheldarkar, 1992).

Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Ajansının (EPA) önde gelen kirleticiler olarak kabul ettiği nitro ve kloro fenoller üzerine bir sıvı faz çalışmasında zeytin çekirdeğinden üretilmiş karbonların üstün adsorplama yetenekleri gözlenmiştir (Caturla ve diğ., 1988). Bu karbonların adsorplama kapasitelerini kontrol etmek için bulunmuş parametreler aktivasyon derecesine göre farklılık göstermektedir. Bu nedenle dar mikro porlara sahip maddeler için karbon porozitesi dominant kararsızdır.

Endüstriyel atıksulardan Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Zn^{2+} metallerinin özel giderimi için yapılan bir çalışmada meyve çekirdeği kullanılmıştır. Langmuir teoremi bu üç metal için 18-150 mol/g arasında değişen tek tabakalı bir adsorpsiyon kapasitesi ortaya koymuştur. Otoriteler bu adsorbentleri metal içeren atıksuların arıtımı için önermişlerdir (Ferro-Garcia ve diğ., 1988).

Çeşitli odun selülozu atıklarıyla meyve çekirdeklerinin birlikte kullanımı da su arıtımı için yapılan çalışmaların konusudur. Yapılan bir çalışmada, Kamerun'daki bir hurma yağı endüstrisi yan ürünü olan hurma ağacı koçanından aktif karbon üretilmiştir (Renouprez ve Avom, 1988). Proses, 1200 °C'de hava, aynı sıcaklıkta vakum ve yine aynı sıcaklıkta H_3PO_4 ve H_2SO_4 kimyasallarının ilavesi ile farklı bir aktivasyon uygulaması kullanılarak 23-1078 m^2/g 'lık yüzey alanına sahip aktif karbon üretilmesiyle sonuçlanmıştır. Başka bir araştırmada; Akdeniz'deki zeytin ağaçlarının kesilmesi ve budanması işlemlerinin bir yan atığı olan İspanya zeytin ağacı odunun aktif karbon üretmek için uygun bir adsorbent adayı olduğu belirlenmiştir (Lopez-Gonzalez ve diğ., 1985, 1988). Artan zaman periyodları ve 1043 °K'de uygulanan CO_2 gazifikasyon işlemi, mezo ve makro porlu ürünleri sağlayan başlangıçtaki kömürde, mikroporlar açarak iyi bir verim sağlamıştır. Bu ürünün yüzey alanı ise 469-854 m^2/g civarında bulunmuştur (Lopez-Gonzalez ve diğ., 1988). Benzer bir uygulamada çam ağacı 600 °C'de N_2 gazı varlığında 1 saat süreyle karbonize edilmiş ve daha sonra 800-1000 °C sıcaklıklar arasında CO_2 gazifikasyonu ile aktivasyon işlemine tabii tutulmuştur (Guedes de Carvalho ve diğ., 1984).

Karbonlu atıklar ve polimer reçine kombinasyonu aktivasyon işlemi için karbonize edilmiş belirli karbon kömürlerine ve kabul edilen hammaddelere göre daha avantajlıdır. Son yapılan çalışmalarda pamuk tohumu ve zeytin çekirdeği $\frac{1}{4}$ oranında karıştırılmış formaldehit reçine aktivasyonu ile üretilmiş karbonlar kontrol edilmiştir (Smitsiz ve Sfyrakis, 1988a, b). Sonuçlar 700-900 °C’de buharla aktivasyona uğramış ve zeytin için 750 m²/g ile pamuk tohumu için 900 m²/g yüzey alanı sergilemiş olan ürünler aynı özellikteki ticari aktif karbonlarla benzer adsorplama özelliklerine sahip olduğunu göstermiştir. Reçine bileşimin fiziksel yapısına göre bu karbonlar, aktifleşmiş olan maddenin etkisini kuvvetlendirici katkıda bulunurlar. Ayrıca farklı şekillerde elde edilmesi mümkün olan granül malzemenin formasyonunu belirler. Granül aktif karbon, kolay elde edilebilirliği ve sürtünmeyle meydana gelen aşınmaya karşı gösterdiği direnç nedeniyle bir çok atıksu arıtım uygulamalarında tercih edilir.

Çam yongaları ve kozalaklarının 375 °C sıcaklıkta karbonizasyonu ile elde edilen karbonizasyon ürünü 675 °C’de ZnCl₂ ve NH₄Cl ile aktifleştirilerek aktif karbon elde edilmiştir. ZnCl₂ ile yapılan aktifleştirme sonucu ile elde edilen aktif karbon örneklerinin daha geniş yüzey alanına sahip olduğu ifade edilmektedir (Ekinci, 1996).

Rivera- Ultrilla ve Ferro-Garcia (1987), badem çekirdeği kabuklarını 850 °C’de karbondioksit akımında (75 cm³/dk) karbonize etmek suretiyle aktif karbon elde etmişlerdir. Ayrıca elde edilen bazı aktif karbon örnekleri nitrik asitle muamele edilerek, kimyasal ve yapısal özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin azot adsorpsiyonuna etkileri araştırılmıştır. Söz konusu çalışmada karbonizasyon süresinin artırılmasıyla elde edilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanlarının arttığı tespit edilmiştir. 2 saatlik karbonizasyon süresi sonunda elde edilen aktif karbon örneklerinin sıvı faz azot adsorpsiyonu ile tayin edilen yüzey alanı 642 m²/g iken, karbonizasyon süresinin 48 saat olarak uygulandığı örneklerin yüzey alanının 1820 m²/g olduğu belirtilmiştir.

Fındık ve badem çekirdeği kabuklarından aktif karbon elde edilmesi ile ilgili bir çalışmada Güzel ve Tez (1993) tarafından yapılmıştır. Değişik karbonizasyon ve aktifleştirme şartlarında elde edilen aktif karbon örneklerinin sıvı faz azot adsorpsiyonu ile yüzey alanları tayin edilmiştir. Yüzey alanı en yüksek olan (869 m²/g) aktif karbon örneği, badem çekirdekleri kabuklarının % 10/luk H₂SO₄ çözeltisi ile 1/1 oranında 6 saat süre ile temas ettirilmesini takiben uygulanan yıkama işleminin ardından elde edilen örneğin karbondioksit ortamında 800 °C’de 4 saat süre ile karbonizasyonundan elde edilmiştir. Belirtilen şartlarda 1 saatlik karbonizasyon süresi sonunda fındık kabuklarından elde edilen örneğin yüzey alanı 722.3 m²/g olarak tespit edilmiştir.

Ferro-Garcia ve diğ. (1988) tarafından yapılan bir çalışmada; öğütölmüş zeytin ve şeftali çekirdeklerinin 850 °C’de 5 saat süre ile karbondioksit akımında karbonize edilmesi ile üretilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanları gaz fazında karbondioksit adsorpsiyonu ile tayin edilmiştir. Zeytin çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun yüzey alanının 1316 m²/g, şeftali çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun yüzey alanının ise 876 m²/g olduğı bulunmuştur.

Başka bir çalışmada (Gergova ve diğ., 1992), kayısı çekirdeğı kabukları, fındık ve Hindistan cevizi kabukları ile üzüm çekirdeğı değışik sıcaklıklarda su buharı ile piroliz edilerek aktif karbon elde edilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı ve süresine bağılı olarak, yukarıdaki maddelerden elde edilen aktif karbon örneklerinin yüzey alanlarının geniş sınırlar arasında değıştiğı tespit edilmiştir.

Diğer bir çalışmada, şeker kamışı bagası değışik konsantrasyondaki inorganik asitlerle (HNO₃, HCl, H₂SO₄ ve H₃PO₄) 24 saat süre ile doyurulduktan sonra bir elektrik fırınında farklı sıcaklık ve sürelerde karbonizasyona tabi tutularak aktif karbon elde edilmiştir (Girgis ve diğ., 1994). Üretilen aktif karbon örnekleri sıvı faz azot adsorpsiyonuna tabi tutulmuştur. % 50’lik H₃PO₄ çözeltisi ile doyurulan bagasın 500 °C’de 1 saat süre ile karbonize edilmesi ile elde edilen aktif karbonun azot adsorplama kapasitesinin en yüksek olduğı belirlenmiştir. Ayrıca H₃PO₄ ile aktifleştirilen örneklerin yüzey alanlarının karbonizasyon süresi ile azalmakta olduğı görölmüştür. Belirtilen şartlarda 1 saat karbonizasyon süresi sonucu elde edilen aktif karbonun yüzey alanı 1105 m²/g olarak belirlendiğı halde karbonizasyon süresinin 10 saat uygulanmasıyla elde edilen aktif karbonun yüzey alanı 780 m²/g olarak tespit edilmiştir.

Laine ve diğ. (1989), hindistan cevizi kabuğunu H₃PO₄ çözeltisi ile aktifleştirdikten sonra 1 saat süre ile değışik sıcaklıklarda karbonize ederek aktif karbon üretmeyi amaçlamışlardır. En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon örneğı 450 °C’de uygulanan karbonizasyon ile elde edilmiştir. Yüzey alanının, aktifleştirmede kullanılan fosforik asit konsantrasyonunun artırılmasıyla arttığı tespit edilmiştir. (Laine ve diğ., 1989).

Aktif karbon elde edilmesinde hızar talaşının kullanılması Keirse ve diğ. (1986) tarafından incelenmiştir. Karbonizasyon işlemi bir akışkan yataktan 800-900 °C sıcaklıkta 150 dakika süre ile hava ve su buharı akımında geçirilerek gerçekleştirilmiştir. Söz konusu çalışmada, elde edilen aktif karbon örneklerine bazı standart test metotları uygulanarak belirli karakteristikleri belirlenmiş ve bulgular ticari olarak üretilen aktif karbonların özellikleri ile karşılaştırılmıştır.

Bingöl ve diğ. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada ise, fındık kabuklarından aktif karbon elde edilerek fosfat adsorplama kapasiteleri incelenmiştir. Fındık kabukları karbonizasyon işlemine tabi tutulmadan önce aktifleştirme işlemi yapılmıştır. Aktifleştirici olarak $Al_2(SO_4)_3$, NH_4Cl ve $Al_2(SO_4)_3+NH_4Cl$ (Karışık tuz) kullanılmıştır. Öğütülmüş fındık kabukları her bir tuz için farklı emdirme oranlarında karıştırıldıktan sonra 80 °C sıcaklıkta 60 dakika suyu buharlaşmaya kadar işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra aktifleştirilen materyal 103 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuş ve daha sonra 700 °C sıcaklıkta karbonlaştırılmıştır. Elde edilen aktif karbonlar fosfat adsorpsiyonunda kullanılmıştır. $Al_2(SO_4)_3$ ve NH_4Cl tuzları ile yapılan deneylerde emdirme oranı artıkça fosfat adsorplama kapasitesinin azaldığı bulunmuştur. $Al_2(SO_4)_3$ tuzu ile 0.5 emdirme oranında en yüksek 11.04 mgP/g(adsorplayıcı) fosfat adsorpladığı tespit edilmiştir. Karışık tuz çözeltisinde ise emdirme oranı artıkça adsorplama kapasitesinin arttığı bulunmuştur. Emdirme oranı 2 olduğu durumda adsorplama kapasitesinin 13.49 mgP/g adsorplayıcı olarak belirlenmiştir (Bingöl ve diğ., 2004).

5. MATERİYAL VE METOT

5.1. Materyal

5.1.1. Kayısı Çekirdeklerinin Temini ve Hazırlanması

Deneylerde kullanılan kayısı çekirdeği kabukları islimlenmemiş (kükürt ile temas ettirilmemiş) kayısılardan sağlanmış olup Elazığ ilinin Baskil İlçesi'nden temin edildi. Elde edilen kayısı çekirdekleri kırılıp içindeki etli kısımlar ayıklandı. Geriye kalan kabuklar öğütülerek 8-30 mesh (8,00-1,19 mm) aralığındaki partikül boyutunda materyal elde etmek üzere elendi. Daha sonra bu materyaller saf suyla yıkanıp kurumaya bırakıldı. Kurutulan kayısı çekirdeği kabukları daha sonra karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinde kullanılmak üzere ağzı kapalı torbalarda muhafaza edildi.

5.1.2. Çözeltilerin Hazırlanması

5.1.2.1. Standart Fosfat Çözeltisinin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan standart fosfat çözeltisi susuz potasyum hidrojen fosfat (K_2HPO_4)'tan hazırlandı. Bu amaçla % 96'lık 28,666 g KH_2PO_4 saf suda çözünerek 1000 ml'ye seyreltilti. Bu şekilde hazırlanan 5000 mg-P/l standart fosfat çözeltisi uygun şekillerde seyreltilerek deneylerde kullanıldı.

5.1.2.2. Bakır (II) Çözeltisinin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan Cu(II) çözeltisi, % 99.99 saflıkta elektrolitik olarak elde edilmiş bakır telden hazırlanan standart çözeltiden hazırlandı. Bakır tel öncelikle nitrik asitle yıkanarak yüzeyinde olası oksit filmi temizlendi. Daha sonra küçük parçalar halinde kesildi. Bu parçalardan 5 ± 0.005 g tartılarak seyreltik nitrik asitte çözündürüldü ve saf su ile yıkanarak 500 ml'ye tamamlandı. Bu şekilde hazırlanan 10000 mg/l standart stok Cu(II) çözeltisi uygun şekillerde seyreltilerek deneylerde kullanıldı.

pH ayarlamaları için sodyum hidroksit ve nitrik asit çözeltileri kullanıldı.

5.2. Deneysel Çalışmalar

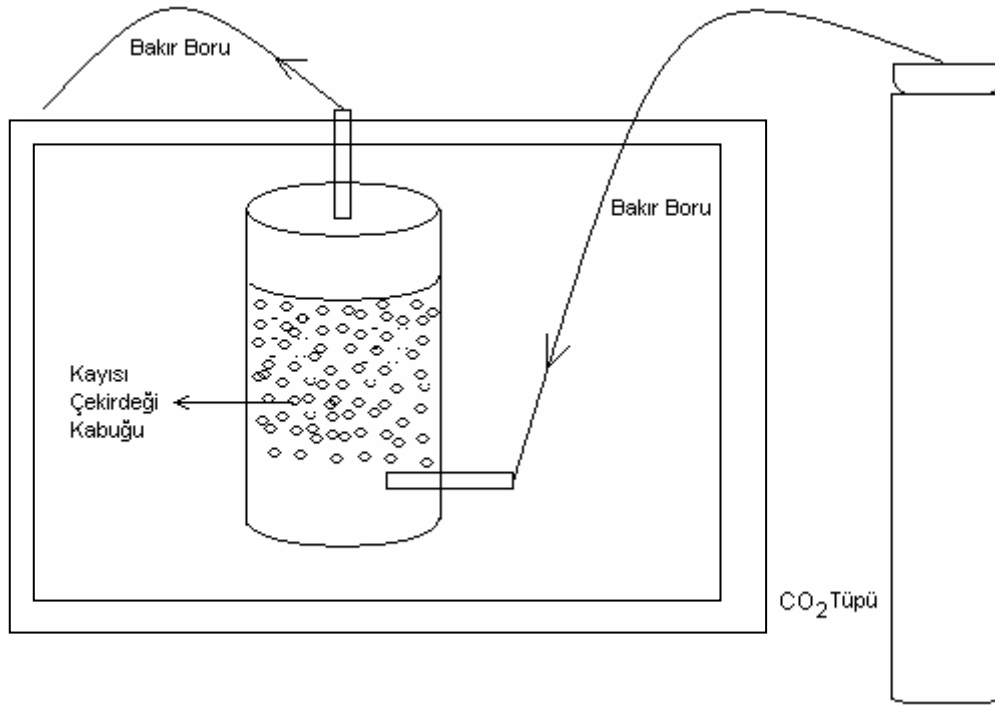
5.2.1. Kayısı Çekirdeği Kabuklarının Karbonizasyonu

Hazırlanan aktif karbonlar sıcaklık kontrolü yapılabilen bir kül fırını içerisine yerleştirilen ve içerisinden sürekli olarak CO₂ gazının geçirildiği paslanmaz çelikten yapılmış bir yatak içerisinde karbonizasyon işlemine tabi tutuldu (Şekil 5.1). 150 g öğütülmüş kayısı çekirdeği kabukları bu yatak içerisine doldurularak istenen sıcaklığa ayarlanmış kül fırınına yerleştirildi. Yatak içerisinden sabit debide CO₂ gazı geçirilerek 1 saat süreyle karbonizasyon işlemi gerçekleştirildi. Karbonizasyon işlemi 500, 600 ve 700 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta yapıldı. Öngörülen karbonizasyon süresinin sonunda yatak soğumaya bırakıldı ve bu esnada belirli bir süre boyunca CO₂ gazı geçirilmeye devam edildi. Soğutulan yatak boşaltıldı ve elde edilen aktif karbonlar bir öğütücü yardımıyla öğütülerek 325 mesh'lik eleklerden elendi. Elek altında kalan kısım adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere kapalı kaplarda muhafaza edildi. Karbonizasyon işlemine tabi tutulan materyalin ağırlığı ile karbonizasyon sonucunda elde edilen aktif karbon ağırlığı esas alınarak karbonizasyon verimi (%) hesaplandı. Değişik şartlarda elde edilen aktif karbonları ayırt etmek için örnekler etiketlendi.

5.2.2. Kayısı Çekirdeği Kabuklarının Aktifleştirilmesi

Aktivasyon işlemi, 8-30 mesh fraksiyon aralığındaki kayısı çekirdeği kabuğu ve % 30'luk ZnCl₂ çözeltisi kullanılarak gerçekleştirildi. Kayısı çekirdeği kabuğu/ZnCl₂ çözeltisi (ağırlık:hacim=1:1) karıştırılarak suyu alınmak üzere etüvde 80 °C'de 24 saat süreyle kurumaya bırakıldı. Bu sürenin sonunda elde edilen materyal yukarıda zikredilen karbonizasyon işlemine tabi tutuldu. Safsızlıkları gidermek için pH nötr oluncaya kadar saf suyla yıkandı. Daha sonra sıcaklığı 80 °C olan fırın içerisinde 24 saat boyunca kurutuldu. Karbonizasyon işlemiyle elde edilen son ürün 325 mesh'lik eleklerle elenerek elek altı adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere kapalı kaplarda muhafaza edildi. Yine aynı şekilde aktivasyon öncesindeki ürünle son ürün miktarları esas alınarak aktif karbon elde etme verimi hesaplandı.

Bu çalışmada yapılan deneylerde iki farklı yöntemle elde edilen kayısı çekirdeği aktif karbonları kullanıldı. Bu aktif karbonlardan biri, 600 °C sıcaklıkta ve 1 saat süreyle karbonizasyon işlemine tabi tutulmuş -325 mesh partikül boyutundaki kayısı çekirdeği kabuğu aktif karbonu diğeri ise, aktifleştirme maddesi olarak ZnCl₂ kullanılarak aktifleştirilip daha sonra 600 °C sıcaklıkta ve 1 saat süreyle karbonize edilen -325 mesh partikül boyutundaki kayısı çekirdeği aktif karbonudur. Bu aktif karbonlar kullanılarak çözelti ortamından fosfat ve bakır (II) adsorpsiyonu üzerine pH, sıcaklık, temas süresi, başlangıç çözelti konsantrasyonları ve adsorbent dozu gibi parametrelerin etkisi incelendi.



Şekil 5.1. Karbonizasyon işleminde kullanılan silindirik yatağın akım şeması

5.2.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Deneylerde ilk olarak, kayısı çekirdeği aktif karbonu kullanılarak fosfat giderimi üzerine başlangıç pH'sı, adsorbent dozu, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç fosfat konsantrasyonunun etkisi incelendi. Öncelikle başlangıç pH'sının etkisi incelemek amacıyla, standart stok fosfat çözeltisinden 25 mg/l başlangıç konsantrasyonunda ve pH'ları 3-10 aralığında değişen fosfat çözeltileri hazırlandı. Her bir çözelti içerisine 5 g/l adsorbent ilave edilerek 25 °C sıcaklıkta ve 120 dk boyunca işleme tabi tutuldu.

Fosfat adsorpsiyonu üzerine adsorbent dozunun etkisini incelemek amacıyla pH'sı yaklaşık olarak 6'ya ayarlanan 25 mg/l konsantrasyonundaki fosfat çözeltileri hazırlandı. Çözeltiler içerisine 0,4-8 g/l arasında değişen dozlarda adsorbent bırakılarak 240 dakika boyunca işleme tabi tutuldu.

Fosfat adsorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisini incelemek amacıyla, 25 mg/l başlangıç konsantrasyonuna sahip ve pH'sı yaklaşık olarak 6 olan fosfat çözeltileri hazırlandı. 6 g/l adsorbent varlığında ve 10-240 dakika aralığında değişen temas sürelerinde işleme tabi tutuldu.

Fosfat adsorpsiyonu üzerine hem sıcaklığın hem de başlangıç fosfat konsantrasyonlarının etkisini incelemek amacıyla optimum pH'da, başlangıç konsantrasyonları 10-100 mg/l arasında

değişen fosfat çözeltileri hazırlandı ve deneyler 25-45 °C sıcaklıkları arasında 240 dk süreyle gerçekleştirildi. Elde edilen veriler izoterm eşitliklerine uygulandı.

Deneyleerin ikinci kısmında kayısı çekirdeği aktif karbonu kullanılarak bakır (II) giderimi üzerine pH, temas süresi, adsorbent dozu, sıcaklık ve başlangıç çözelti konsantrasyonları gibi parametrelerin etkisi incelendi. Öncelikle, çözelti ortamından bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonunda pH'ın etkisi incelemek amacıyla, stok çözeltilerden pH'ları 2-7 arasında değişen ve 100 mg/l başlangıç konsantrasyonuna sahip bakır (II) çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler içerisine 1 g/l adsorbent ilave edilerek 25 °C sıcaklık ve 60 dk temas süresinde deneyler yapılarak optimum pH bulundu.

Bakır (II) adsorpsiyonu üzerine adsorbent dozunun etkisini incelemek amacıyla, 50 mg/l başlangıç konsantrasyonunda ve optimum pH'da bakır (II) çözeltileri hazırlandı. 2-7,5 g/l arasında değişen miktarlarda adsorbent ilave edilen bu çözeltilerle süreye bağlı olarak deneyler yapıldı.

Son olarak optimum şartlar altında 30-150 mg/l başlangıç bakır (II) konsantrasyonlarındaki çözeltiler 25-45 °C arasındaki sıcaklıklarda adsorpsiyon işlemine tabi tutuldu. Böylelikle hem başlangıç bakır (II) konsantrasyonlarının hem de sıcaklığın etkisi belirlenmiş oldu ve elde edilen veriler izoterm eşitliklerine uygulandı.

Tüm adsorpsiyon deneyleri sıcaklık ayarlı Gallenkamp marka orbital çalkalayıcıda yapıldı. Adsorpsiyon deneylerinden sonra elde edilen çözeltiler mavi bant filtre kağıdı ile süzülerek son pH ölçümleri ve bakır(II) ve fosfat analizleri yapıldı.

5.3. Analizler

Bakır analizi uygun seyreltmelerle lineer tayin aralığındaki standart çözeltiler kullanılarak ATI Unicam 929 model Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle (AAS) gerçekleştirildi. AAS ile standart çözeltilerin absorbansı okunarak konsantrasyon ile absorbans kalibrasyonu için lineer regresyon yapıldı ve örneklerin konsantrasyonları da bu lineer ilişki yardımıyla bulundu. Fosfat analizi ise JENWAY 6105 U.V / Vis. Spektrometresiyle vanadomolibdo fosforik asit kolorimetrik metoduyla 420 nm dalga boyunda yapıldı. Başlangıç ve son konsantrasyonlar dikkate alınarak giderme yüzdeleri hesaplandı.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu

6.1.1. Karbonizasyon Verimi ve Sulu Süspansiyonların pH'sı

Kayısı çekirdeği kabuğunun farklı sıcaklıklarda CO₂ akımında karbonizasyonu ve aktivasyon/karbonizasyon ile elde edilen aktif karbon örneklerinin elde edilme verimi ve sulu süspansiyonlarının pH'sı incelenmiştir. Buna göre karbonizasyon sonucunda elde edilen aktif karbonların elde edilme verimleri yaklaşık olarak % 37 bulunmasına karşılık aktivasyon/karbonizasyon ile elde edilme verimleri % 67'dir. Aktif karbon örneklerinin sulu süspansiyonlarının pH'sı ise nötrale yakındır ($\approx 6,5$).

6.1.2. Aktif Karbon Örneklerinin Yüzey Özellikleri

-8+30 mesh partikül boyutundaki kayısı çekirdeği kabuklarının farklı sıcaklıklarda ve farklı şartlarda karbonize edilmesi sonucu elde edilen yüzey özellikleri Tablo 6.1'de verilmiştir. Burada A-500, A-600 ve A-700 sırasıyla 500, 600 ve 700 °C sıcaklıkta karbonize edilen aktif karbon örneklerini, A-ZnCl₂-600 ise ZnCl₂ ile aktifleştirildikten sonra 600 °C'de karbonize edilen aktif karbonu temsil etmektedir. Tablo 6.1'de de görüldüğü gibi 600 ve 700 °C sıcaklıklarında ve her iki yöntemle elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları yaklaşık olarak birbirine eşit olmasına karşılık 500 °C'de elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı oldukça düşüktür. Karbonizasyon maliyetini düşürmek için en uygun aktivasyon şartlarının 600 °C'de ZnCl₂'siz olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 6.1. Elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri.

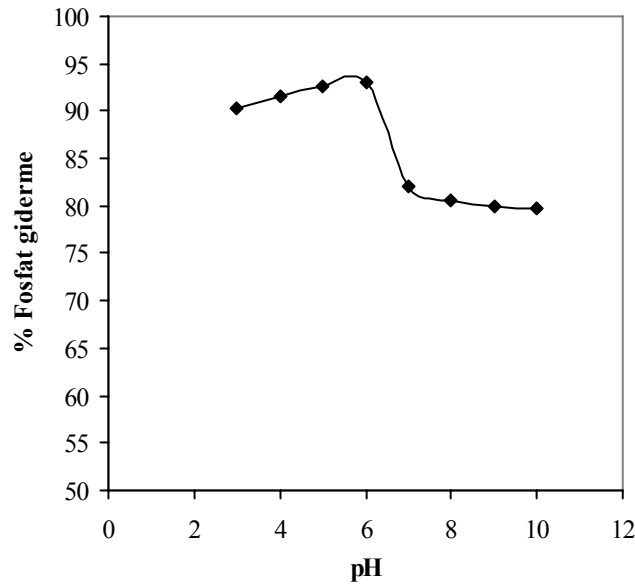
Aktif Karbon Örnekleri	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Boyutu (Å)
A-500	105.1178	0.983834194:0.052064	19.8118
A-600	342.4018	0.983981114:0.176199	20.5839
A-700	336.8677	0.980839648:0.171124	20.3194
A-ZnCl ₂ -600	337.6368	0.978995556:0.175439	20.7844

6.2. Fosfat Adsorpsiyonu

Fosfat adsorpsiyonu çalışmalarında, kayısı çekirdeği kabuğunun $ZnCl_2$ ile aktivasyon/karbonizasyon işlemlerine tabii tutulması sonucunda elde edilen aktif karbon kullanıldı. Çünkü yapılan ön çalışmalarda, kayısı çekirdeğinin sadece karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbonun sulu fosfat çözeltilerinden ayrılmadığı görüldü.

6.2.1. pH'nın Etkisi

Fosfat giderimi üzerinde pH'nın etkisini incelemek için, başlangıç konsantrasyonları 25 mg/l olan ve pH'ları 3-10 aralığında değişen standart fosfat çözeltileri kullanıldı. 5 g/l adsorbent varlığında ve 25 °C sıcaklıkta yürütülen deneyler 120 dakikada tamamlandı. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.1'de görülmektedir. Buna göre pH artışına bağlı olarak fosfat giderim yüzdesinde de bir artış olmakla birlikte en yüksek fosfat giderme yüzdesine sahip pH 6 değerinden itibaren bir azalma olmaktadır. pH 6'da % 93.04 olan giderme verimi pH 10'da %79,72 civarındadır.



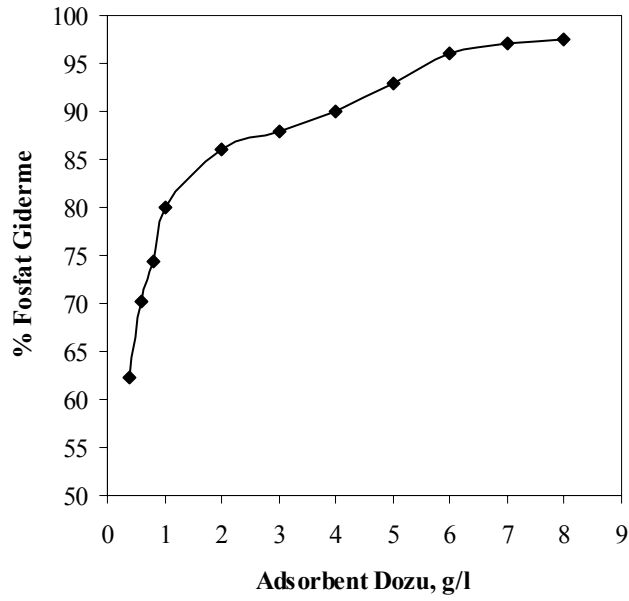
Şekil 6.1. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat adsorpsiyonunda başlangıç pH'sının etkisi

6.2.2. Adsorbent Dozu ve Temas Süresinin Etkisi

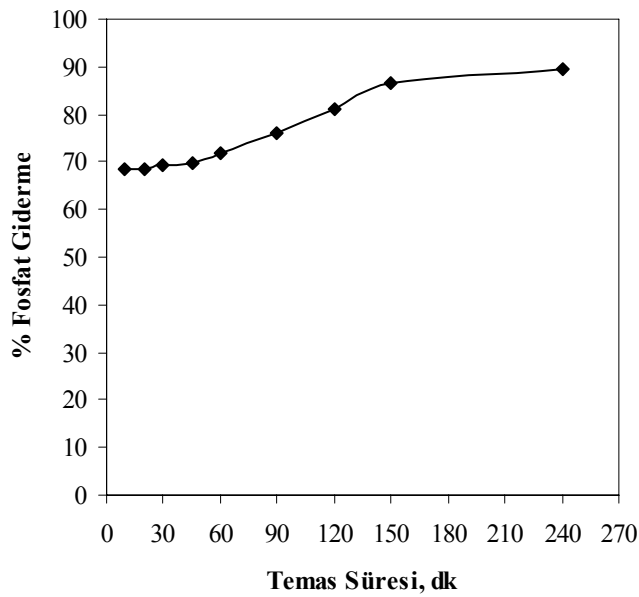
Fosfat giderimi üzerine adsorbent dozunun etkisi Şekil 6.2'de görülmektedir. Başlangıç konsantrasyonu 25 mg/l ve pH'sı 6 olan fosfat çözeltileriyle 25 °C'de ve 240 dakikalık bir temas süresine bağlı olarak yapılan deneylerde kullanılan adsorbent dozu aralığı 0,4-8 g/l'dir.

Şekilden de anlaşılacağı gibi adsorbent dozu artıkça fosfat giderimi de artmaktadır. 240 dakikalık temas süresi sonunda adsorbent dozu 0,4 g/l'den 6 g/l'ye artırıldığında fosfat giderme yüzdesi de 62,2'den 96'ya artmaktadır.

Fosfat giderimi üzerine temas süresinin etkisi ise Şekil 6.3'de görülmektedir. Başlangıç konsantrasyonu 25 mg/l ve pH'sı 6 olan fosfat çözeltileriyle 25 °C'de süreye bağlı deneyler yapılmıştır. Buna göre adsorpsiyonun ilk dakikalarında fosfatın yaklaşık olarak % 68,32'si adsorplanırken temas süresinin artmasına paralel olarak fosfat giderme yüzdesi de artmakta ve 240 dakikalık bir temas süresi sonunda % 89,56'ya ulaşmaktadır.



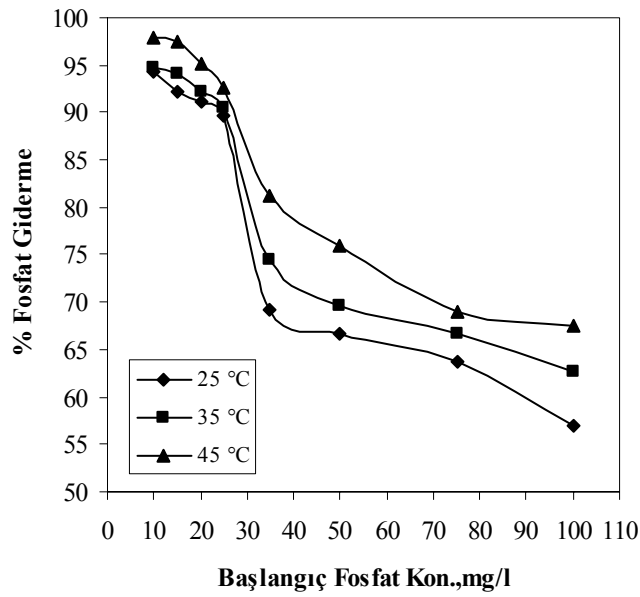
Şekil 6.2. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat adsorpsiyonunda adsorbent dozunun etkisi



Şekil 6.3. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi

6.2.3. Başlangıç Fosfat Konsantrasyonu ve Sıcaklığın Etkisi

Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat giderimi üzerine başlangıç fosfat konsantrasyonunun ve sıcaklığın etkisi birlikte incelendi. pH'sı 6 olan ve 10-100 mg/l aralığında değişen konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler farklı sıcaklıklarda (25-45 °C) ve optimum adsorbent dozu (6 g/l) varlığında 240 dk boyunca adsorpsiyon işlemlerine tabi tutuldu. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.4'de görülmektedir. Buna göre başlangıç fosfat konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak fosfat giderim yüzdesi azalmaktadır. Buna karşılık aynı başlangıç fosfat konsantrasyonlarında ise sıcaklık arttıkça fosfat giderim yüzdesi de artmaktadır.



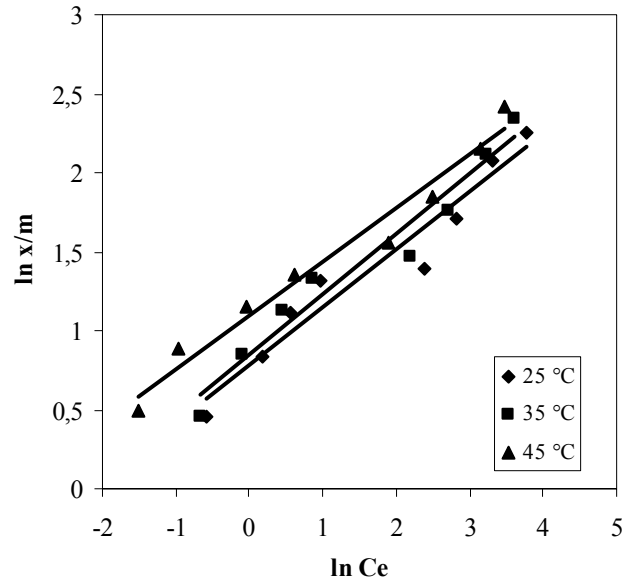
Şekil 6.4. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat adsorpsiyonunda başlangıç fosfat konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi

6.2.4. Adsorpsiyon İzotermeleri ve Termodinamik

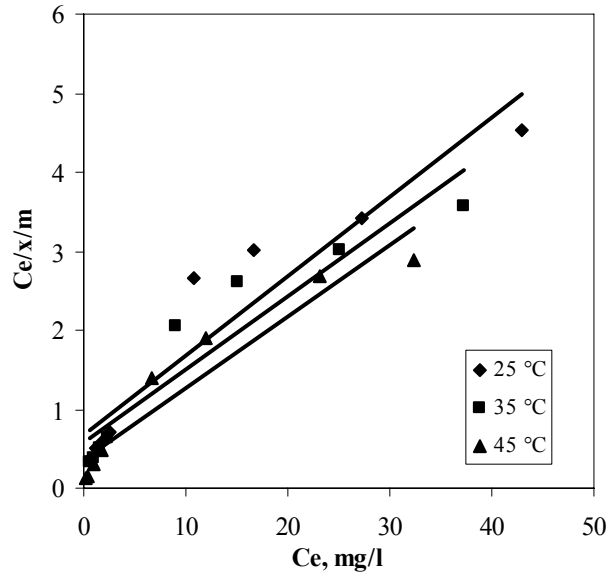
Başlangıç konsantrasyonları farklı olan fosfat çözeltilerinin kayısı çekirdeği aktif karbonu için optimize edilen şartlarda 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklarda deneyler yapılmış ve elde edilen veriler aşağıda lineer şekilleri verilen Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermlerine uygulanmıştır (Şekil 6.5 ve Şekil 6.6).

$$\ln(x/m) = \ln k_f + 1/n \ln C \quad (6.1)$$

$$C/(x/m) = 1/bQ^\circ + C/Q^\circ \quad (6.2)$$



Şekil 6.5. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



Şekil 6.6. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

Tablo 6.2’de kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmuir izotermine ait eşitlikler ve regresyon katsayıları verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen denklemlerin eğim ve kaymalarından Freundlich ve Langmuir sabitleri hesaplanarak Tablo 6.3’de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü üzere sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesi

artmaktadır. Regrasyon katsayılarına bakıldığında ise adsorpsiyonun Langmuir izoterminden ziyade Freundlich izotermine uygulanabilir olduğu görülmektedir.

Tablo 6.2. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmuir izotermi

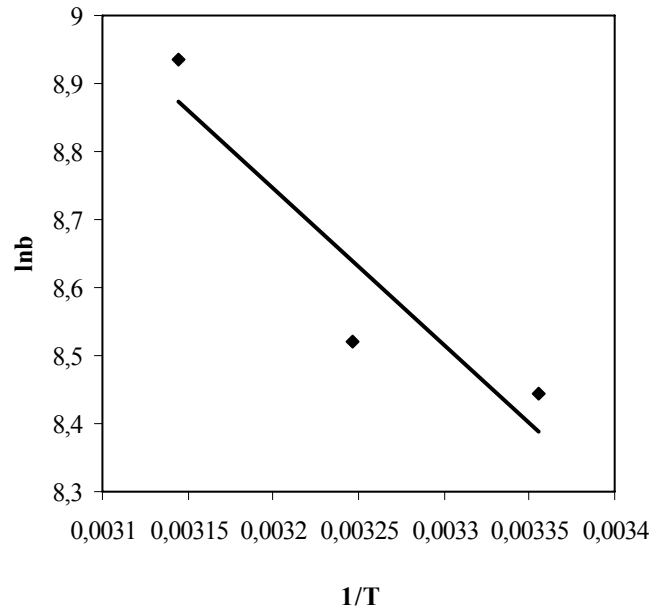
Sıcaklık (°C)	Freundlich İzotermi	R ²	Langmuir İzotermi	R ²
25	$\ln(x/m)=0,3687\ln C_e + 0,7782$	0,9406	$C_e/x/m=0,1004C_e + 0,6675$	0,9008
35	$\ln(x/m)=0,3833\ln C_e + 0,8433$	0,9515	$C_e/x/m=0,0928C_e + 0,5726$	0,8948
45	$\ln(x/m)=0,3373\ln C_e + 1,0988$	0,9685	$C_e/x/m=0,09C_e + 0,3681$	0,9171

Tablo 6.3. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmuir sabitleri

Sıcaklık (°C)	Freundlich İzotermi			Langmuir İzotermi	
	k _f	n	1/n	b (l/mg)	Q (mg/g)
25	2,177	0,3687	2,712232	0,15	9,96
35	2,324	0,3833	2,608923	0,162	10,77
45	3	0,3373	2,96472	0,245	11,11

$$\ln(b)=\ln b_0-\Delta H_0/RT \quad (6.3)$$

denkleme gereğince $\ln(b)$ değerlerinin $1/T$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle adsorpsiyon entalpisi hesaplanmıştır (Şekil 6.7). Fosfat için entalpi değişimi 19176,2 j/mol olarak bulunmuştur. Entalpi değişimin pozitif değeri adsorpsiyon mekanizmasının endotermik olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.7. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat adsorpsiyonunda $\ln b$ 'nin sıcaklıkla değişimi

Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonun Gibbs serbest enerji değişimi,

$$\ln(1/b) = \Delta G_0/RT \quad (6.4)$$

eşitliğinden , entropi değişimi ise,

$$\Delta S_0 = (\Delta H_0 - \Delta G_0)/T \quad (6.5)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.4’de verilmiştir. Buna göre serbest enerjinin negatif değeri fosfat adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Ayrıca ΔG ’nin sıcaklıkla artması adsorpsiyonun yüksek sıcaklıkta uygulanabilirliğinin artacağını ifade etmektedir.

Tablo 6.4. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat adsorpsiyonu için sıcaklığa bağlı olarak elde edilen serbest entalpi ve entropi değişim değerleri

Sıcaklık (°C)	$-\Delta G$ (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)
25	20,9222	0,134558
35	21,8213	0,133109
45	23,6235	0,13459

6.3. Bakır(II) Adsorpsiyonu

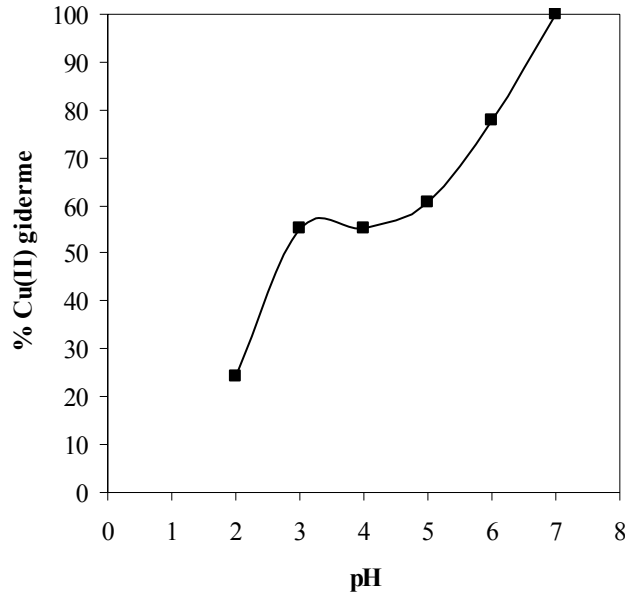
Bakır (II) adsorpsiyon çalışmalarında, kayısı çekirdeği kabuğunun 600 °C’de karbonize edilmesi sonucu elde edilen ve en büyük yüzey alanına ($\approx 342 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip olan aktif karbon kullanıldı.

6.3.1. pH’nın Etkisi

Bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonunun pH ile değişimi, pH’ları 2-7 aralığında değişen bakır (II) çözeltileri kullanılarak incelendi. pH’nın etkisinin incelendiği deneylerde bakır (II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonları 100 mg/l, aktif karbon (A-600) dozu 1 g/l , temas süresi bir saat ve sıcaklık 25 °C olarak alındı.

Bakır (II) adsorpsiyonuna pH’nın etkisi Şekil 6.8’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi pH’nın artmasıyla birlikte bakır (II) adsorpsiyonu artarak pH 7’de en yüksek değere ulaşmaktadır. pH 2’de mevcut bakırın %24’ü adsorplanırken, pH 7’de bakırın yaklaşık % 100’ü

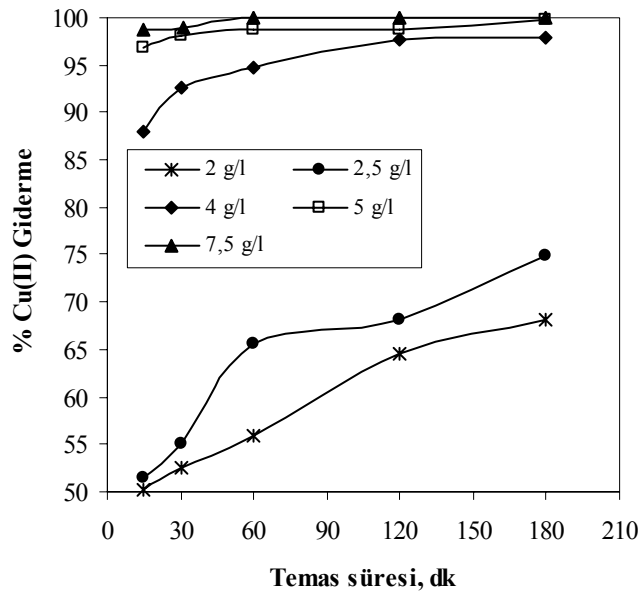
adsorplanmıştır. Asidik ortamlarda aktif karbon yüzeyi H^+ iyonları bakımından daha zengin hale geldiğinden aynı yüke sahip bakır (II) iyonları ile arasında bir itme kuvveti oluşmaktadır ve bu durum adsorpsiyon verimini azaltmaktadır. pH artışına paralel olarak yüzeydeki pozitif yük yoğunluğu azalırken negatif yük yoğunluğu artmaktadır. Bunun sonucu olarak yüzey, pozitif yüklü bakır (II) iyonları için daha uygun bir hale gelecektir. Ancak başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak, bakır (II) iyonlarının bazik ortamda $Cu(OH)_2$ şeklinde çökmesi mümkündür. Bu nedenle de başlangıç konsantrasyonu 100 mg/l olan bakır (II) iyonlarını adsorpsiyonla etkin bir şekilde gidermek için nötrale yakın ve bakırın çökme pH'sının altında olan pH 6'nın en uygun pH olduğu söylenebilir. Bakır (II) adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi konusunda kayısı çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbonlarla ağır metallerin adsorplandığı bir çalışmada da bakır (II) için optimum pH, 6.0 olarak belirlenmiştir (M. Koby ve diğ., 2004).



Şekil 6.8. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi

6.3.2. Adsorbent Dozu ve Temas Süresinin Etkisi

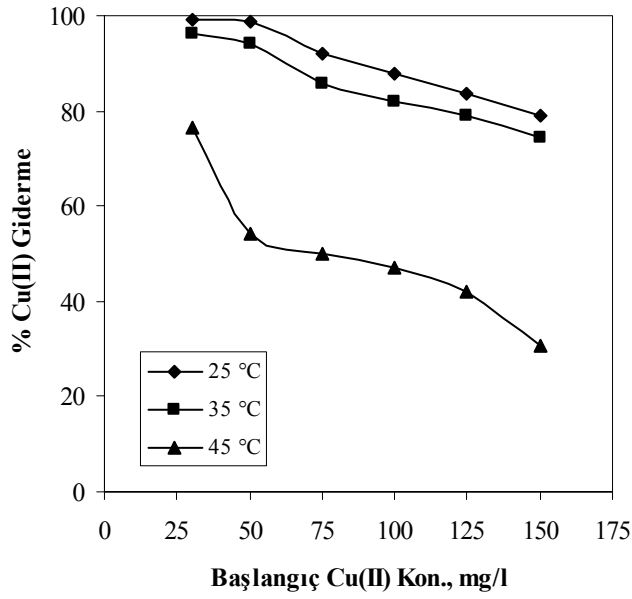
Bakır (II) giderimi üzerine adsorbent dozunun etkisi, başlangıç konsantrasyonu 50 mg/l olan bakır çözeltileriyle 2-7,5 g/l aktif karbon dozu varlığında temas süresine bağlı olarak incelenmiştir. Şekil 6.9'da adsorbent dozu ve temas süresindeki artışa paralel olarak bakır giderme verimleri verilmiştir. Buna göre, adsorbent dozu 2 g/l'den 5 g/l'ye artırıldığında 120 dk'lık temas süresi sonunda bakır giderme verimi % 64,48'den % 98,78'e ulaşmaktadır.



Şekil 6.9. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorbent dozu ve temas süresinin etkisi

6.3.3. Başlangıç Bakır (II) Konsantrasyonunun ve Sıcaklığın Etkisi

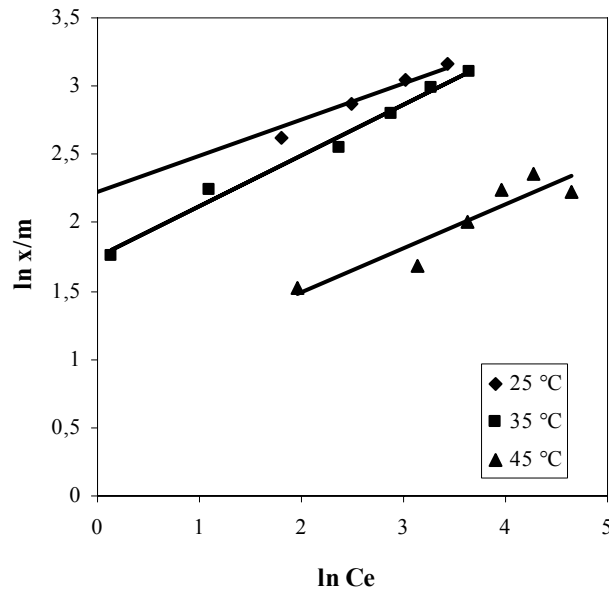
Başlangıç metal iyon konsantrasyonunun bakır (II) adsorpsiyonu üzerindeki etkisini incelemek için, optimum pH'da (6), başlangıç konsantrasyonları 30-150 mg/l arasında değişen bakır çözeltileri kullanıldı. Bu çözeltilerden alınan 100'er ml'lik örnekler optimum adsorbent dozuyla (5 g/l) karıştırılarak üç farklı sıcaklıkta (25, 35 ve 45 °C) işleme tabi tutuldu. Bakır (II) adsorpsiyonu üzerine başlangıç metal iyonu konsantrasyonunun ve sıcaklığın etkisi Şekil 6.10'da görülmektedir. Buna göre, hem sıcaklığın hem de konsantrasyonun artışına bağlı olarak bakır giderme yüzdesi azalmaktadır. Örneğin; 30 mg/l başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltilerden, 25 °C'de bakır iyonlarının % 99,02'si, 150 mg/l konsantrasyonundaki çözeltilerden ise % 79.19'u giderilmektedir.



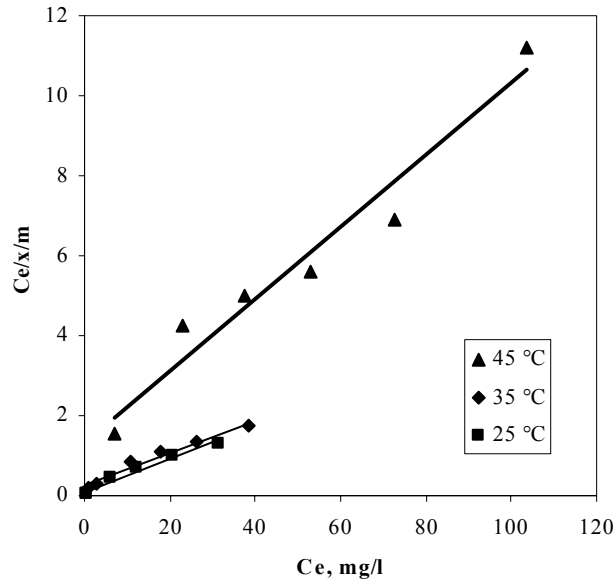
Şekil 6.10. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile bakır (II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç bakır (II) konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi

6.3.4. Adsorpsiyon İzotermi ve Termodinamik

Başlangıç konsantrasyonları farklı olan bakır çözeltilerinin kayısı çekirdeği aktif karbonu için optimize edilen şartlarda 25,35 ve 45 °C sıcaklıklarda deneyler yapılmış ve elde edilen veriler Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır (Şekil 6.11 ve Şekil 6.12).



Şekil 6.11. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile bakır (II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



Şekil 6.12. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile bakır (II) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

Tablo 6.5’de kayısı çekirdeği aktif karbonu ile bakır (II) adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmuir izotermine ait eşitlikler ve regresyon katsayıları verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen denklemlerin eğim ve kaymalarından Freundlich ve Langmuir sabitleri hesaplanmıştır (Tablo 6.6). Buna göre sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinde bir azalma görülmektedir. Regrasyon katsayılarına bakıldığında ise adsorpsiyonun Freundlich izoterminden çok Langmuir izotermine uygulanabilir olduğu görülmektedir.

Tablo 6.5. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile bakır (II) adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmuir izotermi

Sıcaklık (°C)	Freundlich İzotermi	R ²	Langmuir İzotermi	R ²
25	$\ln(x/m)=0,2637\ln Ce + 2,232$	0,9556	$Ce/x/m=0,041Ce + 0,1048$	0,9766
35	$\ln(x/m)=0,3716\ln Ce + 1,7399$	0,9875	$Ce/x/m=0,0404Ce + 0,2611$	0,9687
45	$\ln(x/m)=0,3233\ln Ce + 0,8436$	0,8669	$Ce/x/m=0,0898Ce + 1,3129$	0,9532

Tablo 6.6. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile bakır (II) adsorpsiyonuna ait Freundlich ve Langmuir sabitleri

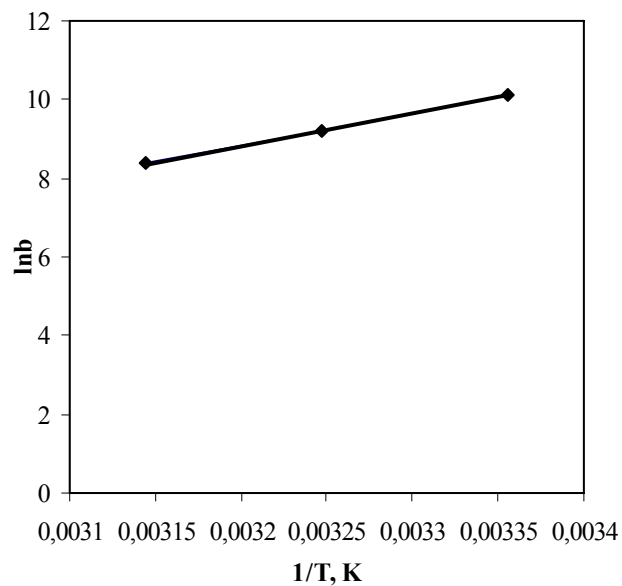
Sıcaklık (°C)	Freundlich sabitleri			Langmuir sabitleri	
	k _f	n	1/n	b (l/mg)	Q (mg/g)
25	9,318	0,2637	3,792188	0,391	24,39
35	5,696	0,3716	2,691066	0,154	21,88
45	2,324	0,3233	3,093102	0,068	11,13

Denklem 6.3 gereğince $\ln(b)$ değerlerinin $1/T$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle adsorpsiyon entalpisi hesaplanmıştır (Şekil 6.13). Bakır için entalpi değişimi $-68931,4$ J/mol olarak bulunmuştur. Entalpi değişimin negatif değeri adsorpsiyon mekanizmasının ekzotermik olduğunu göstermektedir.

Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonun Gibbs serbest enerji değişimi, 6.4 eşitliğinden, entropi değişimi ise 6.5 eşitliğinden hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.7’de verilmiştir. Buna göre serbest enerjinin negatif değeri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

Tablo 6.7. Bakır (II) adsorpsiyonu için sıcaklığa bağlı olarak elde edilen serbest entalpi ve entropi değişim değerleri

Sıcaklık (°C)	$-\Delta G$ (kJ/mol)	$-\Delta S$ (kJ/mol)
25	25,0724	0,147177842
35	23,5278	0,147414277
45	22,1305	0,147172676



Şekil 6.13. Bakır (II) adsorpsiyonunda $\ln b$ 'nin sıcaklıkla değişimi

7. SONUÇLAR

Düşük maliyetli atıklardan aktif karbon üretmek amacıyla hammadde seçiminde göz önünde bulundurulması gereken depolanma ömrü, kapladığı alan, pratik kullanılabilirliği ve verimi ve yüzey alanı gibi kriterler dikkate alındığında kayısı çekirdeği kabuklarının aktif karbon üretimi için uygun bir materyal olduğu kanısına varılmıştır ve bu çalışmada kayısı çekirdeği kabuğundan aktif karbon elde edilerek sulu çözeltilerde fosfat ve bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Kayısı çekirdeği kabuğunun 500, 600 ve 700 °C sıcaklıklarında karbonize edilmesi sonucu elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı sırasıyla 105.1178 m²/g, 342.4018 m²/g ve 336.8677 m²/g olarak bulunmuştur. Ayrıca kayısı çekirdeği kabuğunun ZnCl₂ ile aktifleştirilip karbonize edilmesi sonucunda elde edilen aktif karbonun yüzey alanı ise 337.6368 m²/g olarak bulunmuştur. Buna göre kayısı çekirdeği kabuğundan aktif karbonun elde edilmesi için en uygun sıcaklığın 600 °C olduğu görülmüştür. Karbonizasyon sonucu elde edilen aktif karbonların elde edilme verimleri yaklaşık olarak % 37 bulunmasına karşılık aktivasyon/karbonizasyon ile elde edilme verimleri % 67'dir. Aktif karbon örneklerinin sulu süspansiyonlarının pH'larının ise nötrale yakın ($\approx 6,5$) olduğu tespit edilmiştir.
2. 600 °C sıcaklıkta CO₂ akımında direkt karbonizasyonla elde edilen kayısı çekirdeği aktif karbonu kullanılarak yapılan çalışmalar sonucunda bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Ancak fosfat çözeltileri ile toz halindeki aktif karbonu ayırmakta güçlük çekildiğinden fosfat adsorpsiyonunda bir sonuç elde edilememiştir. Buna karşılık kayısı çekirdeği kabuklarının ZnCl₂ ile aktifleştirildikten sonra karbonizasyon işlemine tabii tutulması sonucunda elde edilen aktif karbonlarla fosfat adsorpsiyonunda önemli bir verim elde edilmiştir. Bunun ZnCl₂ ile aktifleştirilmiş olan kayısı çekirdeği aktif karbonlarının pH'sına bağlı olan bir durum olduğu düşünülmektedir.
3. Fosfat ve bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisinin incelendiği çalışmalar sonucunda; bakır(II) iyonları için pH artışına bağlı olarak adsorpsiyon veriminde de bir artış gözlenmiştir. Ancak pH 6'nın üzerindeki değerlerde bakır(II) iyonlarında bir çökme görülmüştür. Bu nedenle de bu çalışmada, bakır(II) iyonları için optimum pH 6 olarak seçilmiştir. Yine aynı şekilde fosfat adsorpsiyonu pH arttıkça artmıştır. Ancak belirli bir değerden sonra pH artışına bağlı olarak fosfat adsorpsiyonu

azalmıştır. Bundan dolayı fosfat adsorpsiyonu üzerine diğer parametreler incelenirken fosfat için maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH 6 değeri kullanılmıştır.

4. Adsorbent dozu ve temas süresinin fosfat ve bakır(II) iyonlarının adsorpsiyonunda önemli parametreler olduğu tespit edilmiştir. Adsorplanmanın önemli bir kısmı adsorpsiyon işleminin ilk dakikalarında gerçekleşmesine karşın maksimum oranda giderim bakır(II) iyonları için 5 g/l adsorbent dozu varlığında ve 120 dakikalık bir temas süresiyle fosfat iyonları için ise 6 g/l adsorbent dozu varlığında ve 240 dakikalık temas süresiyle sağlandığı bulunmuştur.
5. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile hem fosfat hem de bakır(II) giderilmesi üzerine sıcaklığın etkisi 25- 45 °C sıcaklıkları arasında başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiş ve sıcaklık artışına bağlı olarak fosfatın giderme etkinliğinin arttığı bakır(II)'nin giderme etkinliğinin ise azaldığı tespit edilmiştir.
6. Sıcaklık ve konsantrasyona bağlı olarak elde edilen verilerin Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluğu incelenmiştir. Buna göre 25-45 °C sıcaklık ve 30-150 mg/l konsantrasyon aralığında kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbon ile bakır(II) gideriminin Freundlich izoterminden çok Langmuir izotermine uygulanabilir olduğu görülmektedir. Diğer yandan 25-45 °C sıcaklık ve 10-100 mg/l konsantrasyon aralığında kayısı çekirdeği aktif karbonu ile fosfat gideriminin Langmuir izoterminden ziyade Freundlich izotermine uygulanabilir olduğu görülmektedir.
7. $\ln(b) = \ln b_0 - \Delta H_0 / RT$ denklemi gereğince $\ln(b)$ değerlerinin $1/T$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle adsorpsiyon entalpisi hesaplanmıştır. Buna göre entalpi değişimi bakır(II) için -68931,4 j/mol, fosfat için 19176,2 j/mol olarak bulunmuştur. Bakır(II)'nin entalpi değişimin negatif değeri adsorpsiyon mekanizmasının ekzotermik olduğunu, fosfatın entalpi değişiminin pozitif olması da adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermiştir. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon serbest entalpisi, $\ln(1/b) = \Delta G_0 / RT$ eşitliğinden , entropi değişimi ise $\Delta S_0 = (\Delta H_0 - \Delta G_0) / T$ eşitliğinden hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, hem bakır(II) hem de fosfat için serbest entalpinin değeri negatiftir. Bu da her iki adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

Sonuç olarak kayısı çekirdeği kabuğundan elde edilen aktif karbonlar sulu çözeltilerden hem fosfat hem de bakır(II) gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilir. Böylece ülkemizde katı yakıt olarak kullanılan kayısı çekirdeği kabuğunun daha ekonomik bir değerlendirilmesi de yapılmış olur.

8. KAYNAKLAR

- Alaerts, G. J., Jitaturunt, V. and Keldermen, P., 1989, Use of coconut shell-based activated carbon for chromium (VI) removal, *Water Sci. Technol.*, 21, 1701-1704.
- Allen, H.E., Garrison, A.W. ve Luther, G.W., 1998, *Metals in Surface Waters*, Ann Arbor Press, U.S.
- Altundoğan, H. S. and Tümen, F. 2003, Sabit yataklı kolonda boksit kullanılarak sulardan fosfat giderilmesi üzerine bir araştırma, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 4, No:1, 101-110.
- Altundoğan, H. S. and Tümen, F., 2001, Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxite. I: Effect of pH on the adsorption of various phosphates, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 77, 77-85.
- Amjad H. El-Sheikh, Alan P. Newman, Hafid K. Al-Daffae, Suki Phull, Neil Cresswell, 2004, Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71, 151-164.
- Arris, S., Bencheikh, M.-Lehocine, Meniai, A.-H., Morcellet, M., Bacquet, M., Martel, B. and Mansri, A., 2003, 'Study and Identification of Retention Process of Heavy Metals by Adsorption on Agricultural By-Products' *Chemical Engineering & Technology. Eng. Life Sci.*, 3.
- Aşık, M., Deymer, J. and Gülensoy, H., 1977, Fındık kabuklarının değerlendirilmesi, *Türk Kimya Dergisi*, İstanbul, 5, 27-47.
- Atanassova, I., 1999, Competitive Effect of Copper, Zinc, Cadmium and Nickel on Ion Adsorption and Desorption by Soil Clays, *Water, Air and Soil Pollution* 113, 115-125.
- Aygün, A., Yenisoy-Karakaş, S., Duman, I., 2003, Production of granular activated carbon from fruit Stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, 66, 189-195.
- Babel, S., Kurniawan, T. A., 2003, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials B* 97, 219-243.
- Bagreev, A., Adib, F., Bandosz, T.J., 2001a. pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H₂S removal from moist air streams. *Carbon* 39, 1897–1905.
- Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M. and Adrian, D. D., 1999, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Res.*, 33, 2469-2479.
- Banarjee, S. K. and Mathew, M.D., 1985, Carbonisation of jute stick an agricultural waste, *Agric. Wastes*, 15, 225-229.

- Banarjee, S. K., Majumdar, S., Dutta, A. C., Roy, A. K., Banarjee, S. C. and Banarjee, D. K., 1976, Active carbon from coconut shell, *J. Ind. Technol.*, 14, 45-49.
- Bansal, R. P., Donnet, J. P. and Stoeckli, F., 1988, *Active carbon*, Marcel Dekker, New York.
- Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F., 1988. *Active Carbon*. Marcel-Dekker, New York.
- Baykut, F., Aydın, A. ve Baykut, S., 1987, Çevre Sorunları ve Korunma, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Yayın No: 73, 119-168.
- Berkem, A. R. ve Baykut, S., 1980, Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No: 2735, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 787-815.
- Bhargova, D. S. and Sheldarkar, S. B., 1992, Effects of adsorbent dose and size on phosphate-removal from wastewaters, *Environmental Pollution*, 76, No:1, 51-60.
- Bingöl, Z., Demircioğlu, N., İrdemez, Ş., Yıldız, Y. Ş., 2004, Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü I. Ulusal Çevre Kongresi (13-15 Ekim 2004) Bildiriler Kitabı, Sivas, 467-473.
- Bothon, G. H. And Bryson, W. R., 1953, Note on the corrosion of Alüminyum Dairy Equipment by water, *J. Dairy Res.*, 20.
- Caturla, F., J. M. Martin-Martinez, M. Mouline-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso and R. Torregrosa, 1988, Adsorpsiyon of substituted phenols on activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.*, 124(2), 528-534.
- Chuah, T.G., Jumasiah, A., Azni, I., Katayon, S., Thomas Choong, S.Y., 2005, Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview, *Desalination*, 175, 305-316.
- Çataltaş, A. İ., 1983, (Shreve R. N. Brink J. A.'dan çeviri), *Kimyasal Proses Endüstrileri 1*, İnkılap-Aka Basımevi, İstanbul, 1. Baskı, 170-1792.
- Ekinci, H., Kaba, N., Yüksel, M., Sağlam, M., 1996, Tarımsal Atıklardan Aktif Karbon Üretimi ve Sulu Çözeltilerdeki Cd(II) İyonlarının Giderilmesinde Kullanılması, İstanbul Teknik Üniversitesi 2. UKMK, İstanbul.
- Ferro-Garcia, M. A., Rivera-Ulira, J., Rodriguez-Gordillo, J. and Baustita-Toledo, I., 1988, Adsorption of Zinc, Cadmium and Copper on Activated CARbons Obtained From Agricultural by-Products, *Carbon*, 26 (3), 363-373.
- Forstner, U. and Wittmann, G. T. W., 1983, *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, 2nd Ed. Springer Verlag Co. Berlin.
- Gergova, K., Galushko, A., Petrov, N., Minkova, V., 1992, Investigation of the Pororus Structure of Activated Carbons Prepared by Pyrolysis of Agricultural by-Products in a Stream of Water Vapor, *Carbon*, 30(5), 721-727.

- Gherbi, N., Meniai, A.-H., Bencheikh M.-Lehocine, Mansri, A., Morcellet, M., Bellir, K., Bacquet, M. and Martel, M., 2004, 'Study of The Retention Phenomena of Copper II by Calcinated Wheat Byproducts'. *Desalination*, 166, 363–369.
- Girgis, B. S., Laila, B. K., Tawfik, T. A. M., 1994, Activated Carbon from Sugar Cane Bagasse by Carbonization in the Presence of Inorganic Acids, *Chem. Tech. Biotechnol.*, 61, 87-92.
- Guedes de Carvalho, R. A., Gonzalez-Beca, C. G., Sampaio, M. N., Neves, O., Sol Pereira, M. C. and Macedo, A., 1984, Use of pine bark for preparation of activated carbon and as a soil conditioner, *Agric. Wastes*, 9, 231-238.
- Güzel, F. ve Tez, Z., 1993, The Characterization of the Micropore Structures of Some Activated Carbons of Plant Origin by N₂ and CO₂ Adsorption, *Seperation Science And Technology*, 28, 1609-1627.
- Hassler, J. W., 1967, *Activated Carbon*, Leonard Hill, London.
- Hassler, J. W., 1974, *Purification with Activated Carbon*, New York, 169-205.
- Hinesly, T.D., Jones, R.L., 1990, Phosphorus in Waters from Sewage Sludge Amended Lysimeters, *Environmental Pollution*, 65(4), 293-309.
- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam, C., 2001, Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste, *Bioresource Technology*, 76, 63-65.
- Karaca, S., Gürses, A., Ejder, M., Açıkyıldız, M., 2004, Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 257-263.
- Keirse, H., Van Hoof, F., Jansens, J. and Buckens, A., 1986, Water Treatment by Means of Activated Carbon, Prepared from Locally Available Waste Materials (II), *Wat. Sci. Tech.*, 18, 55-66.
- Khare, S. K., Srivastava, R. M., Panday, K.K. and Singh, V., 1988, Removal of basic dye (crystal violet) from water using wollastonite as adsorbents, *Environ. Technol. Letts.*, 9, 1163-1172.
- Kiely, G., 1998, *Environmental Engineering*, McGraw Hill, New York, 437-445.
- Kirk-Othmer, 1971, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2 th, Ed., Interscience Publishers, Johan Wiley, New York, 19. 407-420 and 8. 139-160.
- Koby, M., Demirbaş, E., Şentürk, E., İnce, M., 2005, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot Stone, *Bioresource Technology*, 96, 1518-1521.
- Korczak, M. and Kubriel, J., 1989, New mineral-carbon sorbent: mechanism and effectiveness of sorption, *Water Res.*, 23, 937-946.

- Laine, J., Calafat, A., Labady, M., 1989, Preparation and Characterization of Activated Carbons from Coconut Shell Impregnated with Phosphoric Acid, *Carbon*, 27 (2), 191-195.
- Langmuir, I., 1916, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. American Chem. Soc.*, 38, 2221-2232.
- Lanouette, H. K. and Paulson, G. E., 1977, Heavy Metal Removal, Chemical Engineering Deskbook Issue, Industrial Pollution Control Inc., 73-80.
- Linares-Solano, A., Lopez-Gonzalez, J. de D., Molina-Sabio, M. and Rodriguez- Reinoso, F., 1980, Active carbons from almond shells as adsorbents in gas and liquid phases, *J. Chem Technol. Biotechnol.*, 30, 65-72.
- Liu, D. H. F., Liptak, B. G. and Bouis, P. A., 1997, Environmental Engineer's Handbook, second edition, Lewis Publ., New York, 205-223.
- Lopez-Gonzales, J. de D., Valenzula-Calahorro, C., Navarette-Guijoso, A. and Gomez- Serrona, V., 1980, Preparation and Characterization of Activated Carbons from Olive Stones, *Carbon*, 18, 423-418.
- Lopez-Gonzales, J. de D., Valenzula-Calahorro, C., Navarette-Guijoso, A. and Gomez- Serrona, V., 1985, Preparation of active carbons from olive wood, *Adv. Sci. Technol.*, 2, 263-269.
- Lopez-Gonzales, J. de D., Valenzula-Calahorro, C., Navarette-Guijoso, A. and Gomez- Serrona, V., 1988, Adsorption of p-nitrofenol by active carbons prepared from olive wood, *Ann. Quim., Ser. B.*, 84, 47-51.
- Manahan, S. E., 1986, Quantitative Chemical Analysis, Brooks/Cole Company, Monterey, California, 683.
- Metcalf and Eddy, 1991. Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse, McGraw-Hill International Editions.
- Mohan, D., Singh, K.P., 2002. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste. *Wat. Res.* 36, 2304–2318. 436 S. Rio et al. / *Chemosphere* 58 (2005) 423–437.
- Moore, J. W., Ramamoorthy, S., 1984, Heavy Metals in Natural Waters, Springer Verlag, New York.
- Mortley, Q., Melloves, W. A. and Thomas, S., 1988, Activated carbons from materials of varying morphological structure, *Thermochim. Acta*, 129, 173-186.
- Namasivayam, C., Sangeetha, D., 2004, Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto ZnCl₂ activated coir pith carbon, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 359-365.
- Nawar, S. S. and Doma, H. S., 1989, Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural by-pruduct, *Sci. Total Environ.*, 79, 271-279.

- Orhan, Y. and Büyükgüngör, H., 1993, The removal of heavy metals by using agricultural wastes, *Water Sci. Technol.*, 28, 247-255.
- Orhon, D., Sözen, S. ve Görgün, E., 1996, Atıksu Yönetiminde Kalite Ölçütleri, *Su Kirliliği Kontrolü Dergisi*, 6, 3-16.
- Pollard, S. J. T., 1990, Low-cost adsorbents from industrial wastes, Ph. D. Thesis, Imperial College, University of London.
- Pollard, S. J. T., Fowler, G. D., Sollars, C. J. and Perry, R., 1992, Low-cost Adsorbents for Waste and Wastewater Treatment: A Review, *The Science of the Environment*, 116, 31-52.
- Pollard, S. J. T., Fowler, G. D., Sollars, C. J. and Perry, R., 1992, Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review, *The Science of the Total Environment*, 116, 31-52.
- Pollard, S. J. T., Sollars, C. J. and Perry, R., 1991a, A low-cost adsorbents from spent bleaching earth. I. The selection of an activation procedure, *J. Chem. Biotechnol.*, 50, 265-276.
- Pollard, S. J. T., Sollars, C. J. and Perry, R., 1991b, A low-cost adsorbents from spent bleaching earth. II. Optimization of zinc chloride activation procedure, *J. Chem. Biotechnol.*, 50, 277-292.
- Ponec, V., Knor, Z., Cerny, S., 1994, *Adsorption On Solid*, Butterworths, London, 567-585.
- Razvigorova, M., Budinova, T., Petrov, N. and Minkova, V., 1998, Purification of water by activated carbons from apricot stones, lignites and anthracite, *Wat. Res.*, 32, No:7, 2135-2139.
- Renouprez, A. and Avom, J., 1988, Characterization of active carbon from palm tree fibres using nitrogen adsorption and small angle X-ray scattering. In: Unger, K. K., Rouquerol, J. and Sing, K. S. W. (Eds), *Characterisation of porous solids*, Elsevier Science Publishers, Netherlands, 49-54.
- Rios, J.V., Bess L.-Oberto, Tiemann, K.J. and Gardea-Torresdey, J.L., 1999, Investigation of Metal ion Binding by Agricultural By-Products. *Proceedings of the Conference on Hazardous Waste Research*, 125.
- Rivera-Ultrilla, J. and Ferro-Garcia, M. A., 1987, Study of Cobalt Adsorption from Aqueous Solution on Activated Carbons from Almond Shells, *Carbon*, 25(5), 645-652.
- Rodriguez-Reinoso, F., 1986, Preparation and characterisation of activated carbon. In: *Proceeding of The NATO Advanced Study Institue on carbon and coal gasification*, NATO ASI series E vol. 105, Martinus Nijhoff Publishers, Netherlands, 603-643.
- Rodriguez-Reinoso, F., 1989, Process for the preparation of activated carbon, *European Patent* 329 251.

- Rodriguez-Reinoso, F., Linares-Solano, A., Molina-Sabio, M. and Lopez-Gonzalez, J. de D., 1984, The two stage air-CO₂ activation in the preparation of activated carbons. I. characterization by gas adsorption, *Adv. Sci. Technol.*, 1, 211-222.
- Rodriguez-Reinoso, F., Lopez-Gonzalez, J. de D. and Berenguer, C., 1982, Activated carbons from almond shells I-preparation and characterization by nitrogen adsorption, *Carbon*, 20, 513-518.
- San Miguel, G., Fowler, G.D., Sollars, C.J., 2003. A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber. *Carbon* 41, 1009–1016.
- Sarıkaya, Y., 1993, *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 633-659.
- Sawyer, C. N. and McCarty, P. L., 1978, *Chemistry for Environmental Engineering*, third edition, McGraw Hill, Singapore, 514-519.
- Seyed A. Dastgheib, David A. Rockstraw, 2001, Pecan shell activated carbon: synthesis, characterization, and application for the removal of copper from aqueous solution, *Carbon* 39, 1849–1855.
- Sittig, M., 1973, *Pollutant Removal Handbook*, Noyes Data Corporation, England, 143-151.
- Smitsiz, J. and Syfrakis, J., 1988a, Adsorption of phenol on carbonaceous adsorbents produced from phenol-formaldehyde resin mixed olive stones, *Angew. Makromol. Chem.*, 163, 47-61.
- Smitsiz, J. and Syfrakis, J., 1988b, Production of carbonaceous adsorbents by using novolac-resin and cottonseed, *J. Appl. Polymer Sci.*, 36, 1769-1779.
- Snell, D. F. and Ettore, K., 1973, *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, John Wiley and Sons, New York, 25-48.
- Sodeman, W. A., Sodeman, T. M., 1985, *Sodemans Pathologic Physiology-Mechanism of Disease*, 7th Ed., W. B. Sanders Co., Philadelphia.
- Srivasan, K., Balasubramanian, N. and Ramakrishna, T. V., 1988, Studies on chromium removal by rice husk carbon, *Indian J. Environ. Health*, 30, 376-387.
- Srivastava, S. K., Pant, N. and Pal, N., 1987, Studies on the efficiency of a local fertilizer waste as a low cost adsorbent, *Water Res.*, 21, 1389-1394.
- Strand, F. I., 1978, *Physiology*, Collier Macmillan Int. Zd., 252.
- Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonso, A., Tascon, J.M.D., 2001. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. *Carbon* 39, 1103–1116.
- Şentorun, Ç.-Shalaby, Uçak, M. G.-Astarlıoğlu, Artok, Levent ve Sarıcı, Ç., 2006, Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones, *Microporous and Mesoporous Materials*, 88, 126-134.

- Tanin, S. and Gürgey, I., 1988, Bleaching of cottonseed and sunflower oil by active carbons from rice hulls, *Chim. Acta Turica*, 16, 209-219.
- Toles, C. A., Marshall, W. E., Johns, M. M., 1999, Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons, *Carbon* 37, 1207–1214.
- Toles, C.A., Marshall, W.E., Wartelle, L.H., McAloon, A., 2000. Steam or carbon dioxide-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *Biores. Technol.* 75, 197–203.
- Tseng, R.-L., Wu, F.-C., Juang, R.-S., 2003. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. *Carbon* 41, 487–495.
- Tulgar, H. E., 1974, (Dennis, W. H.'dan çeviri), *Demirden Gayrı Metaller Metalurjisi*, Kısım II, 1. Baskı, Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul.
- Tümen, F., Bildik, M., Boybay, M., Cici, M., Solmaz, B., 1992, Ergani Katı Atıklarının Kirlilik Potansiyeli, *Doğa Tr. J. of Engineering and Environmental Science*, 16 (1), 43-53.
- Türkiye Çevre Vakfı, 2003, Türkiye'nin Çevre Sorunları, Türkiye Çevre Vakfı Yayını, sayfa 89.
- Ullmanns, 1947, *Enzyklopedie der Technischen Chemie* Band, 800-812.
- Underwood, E. J., 1971, *Trace Element in Human and Animal Nutrition*, 3th Ed., Academic Pres., New York, 253-264.
- Ün, R., 1968, *Metal Kimyası Dersleri*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, No:1335, Şirketi Mürettebiye Basımevi, İstanbul.
- Vishwakarma, P. P., Yadava, K. P. and Sigh, V. N., 1989, Nickel(II) removal from aqueous solutions by adsorption on fly ash, *Pertanika*, 12, 347-366.
- Water Environmental Federation, 1998. *Biological and Chemical Systems for Nutrient Removal*, A special publication.
- Whitney, E. N. and Hamilton, E. M. N., 1984, *Understanding Nutrition*, 3th, Ed., West Publishing Company, New York.
- Wholl, M. G., Goodhart, R. S., 1968, *Modern Nutrition in Health and Disease*, Diestotherapy, 4th Ed., Lea and Febiger, Philadelphia, 397-398.
- Wilson, K., Yang, H., Seo, C. W., Marshall, W. E., 2006, Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells, *Bioresource Technology*, 97, 2266–2270.
- Youssef, A. M., Mostafa, M. R. and Dorgaham, E. M., 1990, Surface properties and decolourizing power of carbons from rice husks, *Afinidad*, XLVII, 425 (1-2), 41-44.
- Youssef, A. M., Radwan, N. R. E., Abdel-Gawad, I., Singer, G. A. A., 2005, Textural properties of activated carbons from apricot stones, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 252, 143-151.

- Yue, Z., Mangun, C.L., Economy, J., 2002. Preparation of fibrous porous materials by chemical activation: 1. ZnCl_2 activation of polymer-coated fibers. *Carbon* 40, 1181–1191. S. Rio et al. / *Chemosphere* 58 (2005) 423–437 437.
- Yupeng Guo, Jurui Qi, Shaofeng Yang, Kaifeng Yu, Zichen Wang, Hongding Xu, 2002, Adsorption of Cr(VI) on micro-and mesoporous rice husk-based active carbon, *Materials Chemistry and Physics*, 78, 132-137.