T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI FAZ UYGULAMALARINDA KULLANILMAK ÜZERE KAHVEDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE OPTİMİZASYONU

GÖZDE BOZACI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. NİL ACARALI

İSTANBUL, 2016

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI FAZ UYGULAMALARINDA KULLANILMAK ÜZERE KAHVEDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE OPTİMİZASYONU

Gözde BOZACI tarafından hazırlanan tez çalışması 14.11.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Nil ACARALI

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. Nil ACARALI

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Jale GÜLEN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Selva ÇAVUŞ

İstanbul Üniversitesi _____

ÖNSÖZ

Çevre kirliliğinin gün geçtikçe artması nedeniyle hem sıvı hem gaz fazlar için arıtma proseslerine ihtiyaç duyulmaktadır. Adsorpsiyon, mümkün arıtma yöntemlerinden biridir. Bu yöntem, hayatımızın vazgeçilmez içeceği olan suyu, kirleticilerinden ayırıp kullanılabilir hale getiren etkin bir çözüm yolu sunmaktadır. Arıtım işlemlerinde adsorplayıcı malzeme olarak yüksek yüzey alanına sahip katılara ihtiyaç duyulmaktadır. Aktif karbon gerek yüzey alanı gerekse gözenek hacmi olarak adsorpsiyon sistemlerinde en yaygın kullanılan malzemedir. Çok farklı kullanım alanlarında uygulamaları mevcuttur. Aktif karbon üzerine birçok çalışma yapılmış ve hala yapılmaya devam etmektedir.

Tez konusu seçerken ve tüm çalışmam süresince sahip olduğu bilgisi ve tecrübeleri ile bana farklı bakış açıları sunan, tezimin her aşamasında destek, ilgi ve yardımını esirgemeyen değerli danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Nil Acaralı'ya, saygıdeğer hocalarım Sayın Prof. Dr. Hanifi Saraç'a, ve Sayın Doç. Dr. Jale Gülen'e, deneysel çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimi ile yardımlarını gördüğüm Sayın Arş. Gör. A. Bilal Öztürk ve Sayın Uzm. H. İrem Özgündüz'e, deneysel çalışmalarımda numune analizleri konusunda yardımcı olan YTÜ BİTUAM Merkez Laboratuvarı ve SaracLabs ekibine, Arş. Gör. Burak Birol'a, desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Merve Bağcı ve Tuğba Çifte'ye, benim için her türlü fedakârlığı gösteren, her zaman desteklerini yanımda hissettiğim, sevgi, ilgi ve dualarını esirgemeyen canım aileme teşekkürlerimi sunarım.

Kasım, 2016

Gözde BOZACI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ vi

KISALTMA LİSTESİ vii

ŞEKİL LİSTESİ viii

ÇİZELGE LİSTESİ ix

ÖZET x

ABSTRACT xii

BÖLÜM 1 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Hipotez 2

BÖLÜM 2 3

2.1 Tarihçe 4
2.2 Aktif Karbonun Üretimi 5
2.2.1 Fiziksel Aktivasyon 6
2.2.2 Kimyasal Aktivasyon 7
2.3 Aktif Karbonun Özellikleri 8
2.3.1 Fiziksel Özellikleri 8
2.3.1.1 Yüzey Alanı 8
2.3.1.2 Gözenek Yapısı ve Büyüklüğü 9
2.3.2 Kimyasal Özellikleri 10
2.3.3 Aktif Karbonun Sınıflandırılması 11
2.4 Aktif Karbonun Uygulama Alanları 12

BÖLÜM 3 13

3.1 Adsorpsiyon Türleri 14
3.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon 15

3.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon 15
3.1.3 İyonik Adsorpsiyon 15
3.2 Adsorpsiyon İzotermleri 15
3.2.1 Freundlich İzotermi 16
3.2.2 Langmuir İzotermi 17
3.2.3 BET İzotermi 18

BÖLÜM 4 20

BÖLÜM 5 24

5.1 Taguchi Yöntemi 25

BÖLÜM 6 26

6.1 Kullanılan Maddeler ve Kimyasallar 26
6.1.1 Kullanılan Maddelerin Özellikleri 26
6.1.1.1 Yeşil Kahve 26
6.1.1.2 Fosforik Asit 27
6.1.1.3 Çinko Borat 27
6.2 Kullanılan Cihazlar 28
6.3 Deneyin Yapılışı 28
6.4 Karakterizasyon 32
6.4.1 BET Analizi 32
6.4.2 FT-IR Analizi 32
6.4.3 SEM Analizi 33
6.4.4 XRD Analizi 34
6.4.5 İyot Sayısı Tayini 34
6.4.6 Adsorpsiyon Uygulaması 37

BÖLÜM 7 39

7.1 Taguchi Metot Sonuçları 39
7.2 BET Analizi Sonuçları 43
7.3 FT-IR Analizi Sonuçları 44
7.4 SEM Analizi Sonuçları 46
7.5 XRD Analizi Sonuçları 47
7.6 İyot Sayısı Tayini Sonucu 48
7.7 Adsorpsiyon Uygulaması Sonucu 48

BÖLÜM 8 52

KAYNAKLAR 54

ÖZGEÇMİŞ 58

SİMGE LİSTESİ

a_L	Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit
c	Verilen herhangi sıcaklıktaki bir sabit olup, adsorplama gücünün bir ölçüsü
C_e	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi
Cr	Krom
K	Kelvin
k_f	Adsorpsiyon kapasitesi
m	Kütle
MA	Molekül ağırlığı
n	Adsorpsiyon yoğunluğu
$N_{tiyosülfat}$	Tiyosülfat çözeltisinin normalitesi
N	Gürültü (noise)
P_0	T sıcaklığında adsorplanmış olan gazın doymuş buhar basıncı
q_e	Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı
Q_{max}	Maksimum tek tabakalı adsorplama kapasitesi
R_L	Dağılma sabiti
S	Sinyal (signal)
T	Sıcaklık
V	P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart koşullardaki hacmi
V_m	Yüzey bir monomoleküler tabaka tarafından kaplandığında adsorplanmış olan gaz hacminin standart koşullardaki değeri (tek tabaka kapasitesi)
$V_{tiyosülfat}$	Dönüm noktasına kadar harcanan tiyosülfat çözeltisinin hacmi
X_p	Emdirme oranı
ΔG	Serbest entalpi değişimi
ΔS	Serbest entropi değişimi
ΔH	Entalpi değişimi

KISALTMA LİSTESİ

ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Branauer- Emmet- Teller
BİTUAM	Bilim ve Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi
ÇB	Çinko Borat
FT-IR	Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
pH	Hidrojenin Gücü (Power of Hydrogen)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işınları Kırınım Cihazı
YTÜ	Yıldız Teknik Üniversitesi

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Aktif karbon gözenek yapısının şematik gösterimi 10
Şekil 3.1 Herhangi bir yüzeydeki tabaka örneği 18
Şekil 5.1 N parametreden oluşan deney tasarımı tablosu 24
Şekil 6.1 Yeşil kahve 26
Şekil 6.2 Fosforik asit emdirme işlemi 29
Şekil 6.3 Kül fırını 32
Şekil 6.4 BET cihazı 32
Şekil 6.5 FT-IR cihazı 33
Şekil 6.6 SEM cihazı 33
Şekil 6.7 XRD cihazı 34
Şekil 6.8 Titrasyon işlemi sırasında çözelti rengi değişimi 37
Şekil 6.9 Hazırlanmış aktif karbon peleti 37
Şekil 6.10 Premere marka pres 38
Şekil 6.11 Santrifüj cihazı 38
Şekil 7.1 Aktif ürün numuneleri 39
Şekil 7.2 Birinci Taguchi deney seti sonuçları 41
Şekil 7.3 İkinci Taguchi deney seti sonuçları 42
Şekil 7.4 Üçüncü Taguchi deney seti sonuçları 43
Şekil 7.5 Birinci set optimum numuneye ait FT-IR analiz sonucu 44
Şekil 7.6 İkinci set optimum numuneye ait FT-IR analiz sonucu 45
Şekil 7.7 Üçüncü set optimum numuneye ait FT-IR analiz sonucu 45
Şekil 7.8 İkinci sete ait optimum numunenin SEM görüntüleri (X250 ve X1000) .46
Şekil 7.9 Üçüncü sete ait optimum numunenin SEM görüntüleri (X250 ve X10000) 46
Şekil 7.10 İkinci sete ait optimum numunenin XRD analizi sonucu 47
Şekil 7.11 Üçüncü sete ait optimum numunenin XRD analizi sonucu 47
Şekil 7.12 Süreye bağlı olarak krom içeren çözeltide kalan madde miktarındaki değişim 49
Şekil 7.13 Süreye bağlı olarak adsorban madde üzerinde adsorplanan madde miktarı 49
Şekil 7.14 Langmuir izotermi 50
Şekil 7.15 Freundlich izotermi 50

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 6.1 Birinci Taguchi deney seti....28
Çizelge 6.2 İkinci Taguchi deney seti....30
Çizelge 6.3 Üçüncü Taguchi deney seti....31
Çizelge 7.1 Taguchi deney setine göre X_p değerleri....40
Çizelge 7.2 İzoterm çalışması sonuçları....51

ÖZET

SIVI FAZ UYGULAMALARINDA KULLANILMAK ÜZERE KAHVEDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE OPTİMİZASYONU

Gözde BOZACI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nil ACARALI

Aktif karbon; geniş iç yüzey alanı ve gözenekli yapısı sayesinde sahip olduğu yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile birçok alanda çeşitli amaçlarla kullanılan bir malzemedir. İnsan sağlığına zararsız karbon yapılı bir adsorbandır. Aktif karbon, kimyadan gıdaya, eczacılıktan maden sektörüne kadar oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Aktif karbon üretiminde ham madde olarak kullanılabilecek birçok kaynak mevcuttur. Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömürden elde edilebildiği gibi yemiş (fındık, fıstık, badem, hindistan cevizi vb.) kabuklarından, meyve (zeytin, hurma, kayısı vişne vb.) çekirdeklerinden çeşitli aktivasyon işlemleri ile de elde edilmektedir.

Bu çalışmada, literatürden farklı olması açısından aktif karbon ham maddesi olarak yeşil kahve kullanılmıştır. Üretim prosesine, bir bor kimyasalı olan çinko borat (ÇB) ilavesi ile sıvı faz uygulamalarında kullanılmak üzere yeşil kahveden aktif karbon üretimi amaçlanmıştır. Kimyasal aktifleştirme malzemesi olarak fosforik asit (H_3PO_4) seçilmiş olup gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon işlemi süresince farklı reaksiyon parametreleri (fosforik asit yüzdeleri, çinko borat miktarları) denenmiştir. Deneysel çalışmalar, Taguchi optimizasyon metodu kullanılarak gerçekleştirilmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum numuneyi elde etmek için proses koşulları (mikrodalga kurutma süresi, karbonizasyon sıcaklığı ve karbonizasyon süresi) değiştirilerek, bu parametrelerin etkileri incelenmiştir.

Elde edilen aktif karbonların karakteristik özellikleri, FT-IR, BET, SEM ve XRD analizleri ile belirlenmiştir. Üretilen aktif karbon numunesi iyot sayısı tayininde ve çözeltiden ağır metal Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Yapılan analiz ve adsorpsiyon çalışmaları, aktif karbonun başarıyla üretildiğini, üretilen aktif karbonun sıvı faz uygulamalarında değerlendirilebileceğini ve uygun adsorpsiyon izoterminin Langmuir izotermi olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, kahve, Taguchi, bor

ABSTRACT

ACTIVATED CARBON PRODUCTION FROM COFFEE TO BE USED IN LIQUID PHASE APPLICATIONS AND OPTIMIZATION

Gözde BOZACI

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. Nil ACARALI

Activated carbon is a material that used for various purposes in many fields through its large internal surface area and porous structure owned high adsorption capacity. It is an adsorbent that carbon structure and harmless to human health. Activated carbon has a very broad range application from chemical industry to food industry and from mining sector to pharmaceuticals. There are many sources that can be used as raw material in the production of activated carbon. Commercially activated carbon can be obtained from wood, peat, lignite, coal, from eaten shell (nuts, peanuts, almonds, coconut, etc.), fruit seeds (olives, dates, apricots, cherries, etc.) with various activated procedures.

In this study, unlike the literature, green coffee was used as activated carbon. It was intended for the production of activated carbon from green coffee for use in liquid phase applications with adding zinc borate which is a boron chemical. Phosporic acid was chosen as the chemicel activation material and different reaction parameters (percent of phosporic acid, amount of zinc borate) were tested during the process of chemical activation. The experimental studies were determined by using Taguchi optimization method and optimal conditions were obtained. Effects of these parameters (microwave drying time, temperature of carbonization and duration of carbonization) by varying process parameters were determined having optimum sample.

Characteristic features of the obtained activated carbons were determined with FT-IR, BET, SEM and XRD analysis. The sample of activated carbon which is produced were used for determination of the iodine number and the adsorption of heavy metal Cr (VI) ions from solution. Analysis and studies of adsorption have shown that activated carbon was produced successfully, this activated carbon was evaluated in liquids phase applications and Langmuir isotherm was more applicable.

Keywords: Activated carbon, coffee, Taguchi, boron

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Literatür incelendiğinde aktif karbonun çok geniş bir kullanım alanına sahip olduğu görülmektedir. Birçok farklı ham madde ve değişik üretim koşulları kullanılarak gerçekleştirilmiş aktif karbon prosesleri mevcuttur. Çok çeşitli endüstriyel atıklar kullanılarak aktif karbon üretimi amaçlanmıştır. Üretim prosesleri çoğunlukla kimyasal aktivasyon metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ürün olarak yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip aktif karbon üretimi için optimum koşulların belirlenmesi hedeflenmektedir. Optimum koşullar kullanılan ham maddeye göre değişiklik göstermektedir [1].

Lamine vd. [2], kahve atıklarından kimyasal aktivasyon ajanı olarak fosforik asit kullanarak bir gözenekli karbon yapısı olan aktif karbon üretimini amaçlamışlardır. Önce fosforik asit ham maddeye emdirilmiş, ardından 5°C/dk ısıtma hızıyla sırasıyla 600°C ve 700°C'de 1 saat boyunca karbonizasyon yapılmıştır. Üretilen numune ile oda sıcaklığında fenol adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Emdirme oranının yüzey alanına ve adsorpsiyon kapasitesine büyük etkisi vardır. 600°C ve 700°C'de elde edilen numunelerin yüzey alanı sırasıyla 176 m^2/g ve 186 m^2/g iken numunelere ait adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 52,63 mg/g ve 55,56 mg/g'dır. Langmuir ve Freundlich izotermleri bu çalışma için uygun izotermlerdir.

1.2 Tezin Amacı

Günümüzde su kirliliği gün geçtikçe artan bir problemdir. Bu soruna çözüm olarak adsorpsiyon kapasitesi yüksek adsorbanlara ihtiyaç duyulmaktadır. Aktif karbon adsorpsiyon için kullanılan bir malzemedir. Yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi ile önemli bir adsorbandır. Ancak aktif karbonun ticari olarak üretimi ülkemizde halen mevcut değildir. Birçok maddeden aktif karbon üretimi denenmiştir. Bu çalışmada farklı olarak yeşil kahve kullanılmış ve bir bor uç ürünü olan çinko borat ilavesi yapılmıştır. Sıvı faz uygulamalarında kullanılmak üzere alternatif bir aktif karbon üretimi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada, literatürde yer alan çalışmalardan farklı olarak yeşil kahveden aktif karbon üretimi amaçlanmıştır. Üretimde yeşil kahveye bir bor uç ürünü olan çinko borat (ÇB) ilave edilmiş, çinko boratın suda az çözünme özelliğinden faydalanılarak elde edilen aktif karbon sıvı faz uygulamalarında kullanılmıştır. Optimum proses parametrelerine zaman ve malzemeyi en faydalı şekilde kullanarak ulaşmak için Taguchi optimizasyon yöntemi tercih edilmiştir. Elde edilen aktif karbonların karakterizasyonları FT-IR, BET, SEM ve XRD cihazları ile incelenmiştir. FT-IR sonucu ile elde edilen maddenin aktif karbon olduğu sonucuna ulaşılmış, BET analizi sonucu ile ise yüzey alanı ve gözenek hacmi öğrenilmiştir. Aktif karbon numunesi sentetik atık su çözeltisinden ağır metal Cr (VI) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılmıştır.

BÖLÜM 2

AKTİF KARBON

Aktif karbon, katı, gözenekli, siyah, karbonlu ve tatsız bir materyal olarak bilinmektedir. Üretiminde kullanılan ham maddeye bağlı olarak içerdiği elementler değişebilir. Ancak genellikle % 85 - % 95'i karbon, geri kalan kısım ise oksijen, hidrojen, azot veya kükürtten oluşabilmektedir [1]. Aktif karbon, gelişmiş bir gözenek yapısına sahip olan genellikle gaz veya sıvılardan kirletici türlerin uzaklaştırılması ve saflaştırma amacıyla veya kimyasalların geri dönüşümü için adsorban, katalizör veya katalizör desteği olarak kullanılan karbonlu bir malzemedir [2]. Aktif karbona ait kesin bir kimyasal formül mevcut değildir [3].

Aktif karbon bünyesinde faydalı olmayan maddeler bulunabilir. Bu tür maddeler kül içeriğinin azaltılması işlemi ile yok denecek kadar az oranlara (yaklaşık % 0,1) indirilmekte ve insan sağlığına zararsız bir ürün elde edilmektedir. Aktif karbonun yüksek gözenekli yapıya ve iç yüzey alanına sahip olması, çözeltideki molekül ve iyonları iç yüzeylerinde hapsetmesine olanak sunmakta, aktif karbonu adsorpsiyon prosesi için oldukça kullanışlı bir ürün haline getirmektedir [1], [2].

Aktif karbonun yüzey alanı ve gözenekliliği kullanılan ham maddeye göre değişiklik göstermektedir. Bir aktif karbonun ideal olabilmesi için gözeneklerinin 0,2-1,0 cm^3/g, yüzey alanının ise 400-1000 m^2/g değerleri arasında olması gerekmektedir [1]. Aktif karbon, karbon içeriği yüksek olan birçok maddeden üretilebilmesi sebebiyle konu üzerinde yapılan araştırmaların halen devam ettiği önemli bir malzemedir [4].

2.1 Tarihçe

Aktif karbon kullanımının M.Ö. 3750 yıllarına kadar dayandığı bilinmektedir. Mısır ve Sümerliler döneminde kalay ve çinko redüksiyonu için ağaç kömürü kullanılmıştır [5]. M.Ö. 1550 yıllarına ait Mısır papirüslerinde odun kömürünün tıpta kullanımına dair bilgilere ilk kez rastlanmaktadır. Mısırlılar karbonu çürüme (bağırsak, vb.) sonucu oluşan kokunun giderimi amacıyla kullanmışlardır. Hindistan ve Portekiz kaynaklarına göre odun kömüründen içme suyunu saflaştırmada faydalanılmıştır.

M.S. 18. yüzyıla gelindiğinde aktif karbonun farklı alanlarda kullanılabileceğine dair birçok çalışma yapılmaya başlanmıştır. 1773 yılında Scheele, farklı ham maddelerden ürettiği aktif karbonun gaz adsorpsiyonunda kullanılabileceğini savunurken, 1785 yılında Lowitz odun kömürünün koku adsorplama özelliğini göz önünde bulundurarak, odun kömürünün organik kimyasalları da adsorplayabileceğini belirtmiştir. 1794 yılında ise odun kömürü ile kokunun yanı sıra renk gideriminin de gerçekleştirilebildiği şeker şurubunun renginin giderilmesi ile açıklanmıştır. Aktif karbon kullanımı ile çözeltiden altın adsorpsiyonu 1847 yılında ilk kez gerçekleştirilmiş olup, 1880 yılında Davis tarafından patenti alınmıştır [3].

1900'lü yıllarda aktif karbonun ticari olarak üretimi patentli iki proses ile gerçekleştirilmeye başlanmıştır. Bu proseslerden ilki, 1909 yılında aktif karbonun Eponit isimli ve ağaç esaslı başlangıç malzemesi kullanarak üretilmesini hedeflerken, 1911 yılında ikinci proses ile aktif karbonun turba esaslı başlangıç malzemesinden üretimi planlanmıştır [6].

I. Dünya Savaşı sırasında, gaz maskelerinde kullanılmak üzere savaş alanlarındaki zehirli gazları adsorplayabilen karbon üretimine önem verilmiştir. İhtiyacı karşılamak üzere odun kırıntıları çinko klorürle aktive edilerek aktif karbon elde edilmiş, 1918 yılında ise hindistan cevizi kabuğundan sert ve granül aktif karbon üretilmiştir [3], [6].

Aktif karbon ticari olarak şeker pancarının rafine edilmesi ve sudan tat, koku, renk verici kirliliklerin uzaklaştırılması için su filtrasyonunda oldukça önemli bir kaynaktır. Ecza ve kimya ürünlerinin saflaştırılmasında, hidrometalurji alanında (altın, gümüş vb. geri kazanımı) kullanımı yaygınlaşmaktadır. Günümüzde aktif karbon doğrudan veya dolaylı olarak hayatımızda önemli bir yere sahiptir [5].

2.2 Aktif Karbonun Üretimi

Aktif karbonun elde edilebileceği ham madde yelpazesi oldukça geniştir. Ham madde tercihi yapılırken, ham maddenin ucuz, karbon içeriğinin yüksek olması, gözeneksiz yapıdaki mineraller adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden olduğu için inorganik bileşen içeriğinin düşük olması, kolay aktive edilebilmesi, zamanla bozunmaması, bol miktarda bulunabilmesi gibi parametreler göz önünde bulundurulmalıdır [7], [8]. Ham maddenin yüksek yoğunluğa ve sertliğe sahip olması adsorpsiyon kapasitesi açısından iyi bir aktif karbon üretimini sağlamaktadır [9]. Kömür bol miktarda bulunması ve düşük maliyetli olması sebebiyle önemli bir aktif karbon ham maddesidir [8].

Ucuz ve bol miktarda bulunabilen tarımsal kaynaklı atıklar da aktif karbon üretiminde değerlendirilmektedir. Tarımsal atıklar, düşük kül içeriğine ve yeterli mekanik dayanıma sahip olmaları nedeniyle aktif karbon üretiminde oldukça tercih edilen bir ham madde kaynağıdır. Yapılan araştırmalar sonucu aktif karbon üretiminde kullanılan ham maddeler, tarımsal atıklar, odun kabukları, meyve veya yemiş kabukları ile çekirdekleri (fındık, fıstık, hindistan cevizi, zeytin, hurma, kayısı, kiraz vb.), pirinç, kahve, soya fasulyesi, mısır gibi hububatların işlenmesi sonucu açığa çıkan atıklar, zeytin, şeker kamışı ve şeker pancarı küspesi, çeşitli tohum atıkları olarak sıralanabilir [8], [9].

Ayrıca kömür, linyit, petrol kokunun yanı sıra polimer bazlı sentetik ham maddeler, kauçuk atıkları gibi karbon içeren maddeler aktif karbon üretiminde kullanılabilmektedir [10]. Ticari olarak aktif karbon üretiminde hindistan cevizi ve kömür kullanımı tercih edilmektedir [7].

Aktif karbon üretimi genel olarak dehidrasyon, aktivasyon yöntemlerinin kullanımı ve karbonizasyon olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır. Dehidrasyon (kurutma) aşamasında bünyedeki fazla suyun uzaklaştırılması sağlanır. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı aktivasyon yöntemi mevcuttur. Aktivasyon yöntemlerinin kullanımı ile gözenekler genişletilmekte ve yüzey fonksiyonel grupları iyileştirilmektedir. Organik maddelerin elementel karbona dönüşümü ve karbon olmayan taneciklerin uzaklaştırılması ise karbonizasyon aşamasında sağlanmaktadır [10].

2.2.1 Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, ham maddenin karbonizasyonu (ısıl bozunması) ve karbonize yapının aktivasyonu (kömürleşmiş malzemenin kontrollü gazlaşması) olmak üzere iki aşamalı işlemden oluşmaktadır. Fiziksel aktivasyonda, aktivasyon işlemi karbonizasyonu takiben gerçekleştirilmektedir. Karbonizasyon işlemi sırasında karbon içeren ham maddenin yapısından hidrojen, oksijen, azot ve kükürt elementleri uzaklaşmaktadır. Sırasıyla düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenler, hafif aromatik bileşenler ve son olarak da hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. İnert atmosferde genellikle 400-800°C'de gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi ile gözenekli bir karbon iskeleti elde edilmiş olur. Ancak bu yapı adsorban olarak kullanılmak üzere yeterli özelliklere sahip değildir. Dolayısıyla ürünün yüzey özelliklerini geliştirmek için aktivasyon işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. [3], [7].

Aktivasyon işleminde, karbonizasyon ürünü olan kömürleşmiş malzeme 700-950°C arasında aktive edici gazlara maruz bırakılarak oksidasyon ile uçucu maddelerin uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Aktive edici gaz olarak su buharı veya karbondioksit en çok kullanılan maddeler olmakla birlikte nadiren klor, kükürt buharları, amonyak da kullanılabilmektedir. Bu gazların karbonla etkileşimi sonucu farklı reaksiyonlar meydana gelmektedir [11]. Aktivasyon işleminde karbonun gaz haline geçmesi ile gözenek hacmi ve yüzey alanı oldukça artmaktadır [3], [7].

Karbonun su buharı ile aktivasyonu sonucu oluşan reaksiyon denklemi (2.1)'de gösterildiği gibidir [12]:

$$C(k) + H_2O\,(g) + 129{,}7\ kJ \longrightarrow H_2(g) + CO(g) \qquad (2.1)$$

Su buharı ile aktivasyon oksijensiz ortamda 1023-1223 K aralığında gerçekleşmekte, meydana gelen endotermik reaksiyon sonucunda hidrojen ve karbon monoksit gazları açığa çıkmaktadır. Oksijenli ortamda ürün yanacağı için oksijensiz ortam tercih edilerek ürün kaybı engellenmektedir. Reaksiyonda, açığa çıkan hidrojen gazının karbon yüzeyindeki gözeneklerde adsorplanması, reaksiyonu olumsuz etkileyerek reaksiyonun yavaşlamasına neden olmaktadır [11].

Karbonun karbondioksit ile aktivasyonu sonucu oluşan reaksiyon denklemi (2.2)'de gösterildiği gibidir [12]:

$$C(k) + CO_2\,(g) + 163{,}2\ kJ \longrightarrow 2CO(g) \qquad (2.2)$$

Karbondioksit kullanılan aktivasyon işlemi, su buharı kullanılan aktivasyon işlemine göre daha yüksek sıcaklıkta meydana gelmektedir [3].

2.2.2 Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon eldesinde, kimyasal tuz ($ZnCl_2$, KOH, H_3PO_4, NaOH gibi) ilavesi yapılmış olan karbonlu ham madde karbonizasyon işlemine tabi tutulmaktadır [13]. Çinko klorür, potasyum hidroksit ve fosforik asit kimyasal aktivasyon işleminde yaygın olarak kullanılan aktive edici kimyasallardır ve ticari aktif karbon üretiminde tercih edilmektedir. Sodyum karbonat, sodyum ve kalsiyum hidroksit ile alüminyum, kalsiyum, magnezyum ve demirin klorür tuzları da kullanılan kimyasal ajanlar arasındadır. Ham madde, kimyasal ile değişik oranlarda karıştırılarak doyurulmaktadır. Karıştırma işlemi, fiziksel harmanlama veya emdirme (impregnasyon) olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilebilir. Elde edilen ham madde-aktive edici madde karışımı 500-900°C arasında karbonizasyon işlemine tabi tutulmaktadır [3], [7].

Kullanılan kimyasalların görevi genellikle ham maddenin dehidrasyonuna neden olarak pirolitik bozunmaya etki etmek ve sıvı ürün oluşumunu engellemektir. Dolayısı ile katı ürün verimini arttırmaktadırlar. Her bir kimyasal ajan karbon yapılı ham madde üzerinde faklı sonuçlar vererek farklı gözeneklerin oluşumuna neden olmaktadır [7].

Kimyasal aktivasyon prosesinin daha düşük sıcaklıklara gerek duyması ve işlemin daha kısa sürede tamamlanması fiziksel aktivasyon prosesine göre en önemli avantajıdır. Kimyasal aktivasyon yöntemi ile daha gelişmiş gözenek yapısı ile birlikte daha yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar üretilirken, kullanılan kimyasalların geri kazanılabilmesi prosesin uygulanabilirliğini göstermektedir. Verim açısından bakıldığında kimyasal aktifleştirici maddelerin uçucu madde oluşumunu azaltması ve katran oluşumunu engellemesi ile kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyona göre daha avantajlı olduğu görülmektedir [3], [7], [14].

Kimyasal aktivasyon işlemini etkileyen parametreler, karbonizasyon süresi, karbonizasyon sıcaklığı, aktive edici olarak kullanılan kimyasalın oranı, ham maddenin tane boyutu, ham madde ve kimyasal ajanın karıştırılma yöntemidir.

- Karbonizasyon süresi genellikle 15 ile 120 dakika arasında değişmekte olup bu süre ısıtma hızına göre farklılık göstermektedir.

- Karbonizasyon sıcaklığı, aktive edici kimyasal maddenin ham maddeden uzaklaşmasını sağlayacak şekilde seçilmelidir. Genel olarak 673-1073 K arasında değişen karbonizasyon sıcaklığı aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek hacmini etkilemektedir.

- Aktivasyon işleminde kütle kaybı, kullanılan aktive edici madde oranına bağlı olarak artış göstereceğinden aktive edici madde ve ham madde oranı dikkatli seçilmelidir.

- Küçük tane boyutlu ham madde ile çalışıldığında yüzey alanı ve gözenek hacmi daha fazla gelişmiş aktif karbon elde edilmektedir.

- Ham madde ve kimyasal ajanın karıştırılmasında fiziksel karıştırma ve emdirme (impregnasyon) yöntemleri kullanılmaktadır. İmpregnasyon yönteminde aktive edici kimyasal madde, ham madde içerisinde daha iyi bir dağılım göstermektedir. Dolayısıyla bu iki yöntem kıyaslandığında impregnasyon yöntemi ile yapılan kimyasal aktivasyonun daha etkili olduğu görülmektedir [5], [6].

2.3 Aktif Karbonun Özellikleri

2.3.1 Fiziksel Özellikleri

2.3.1.1 Yüzey Alanı

Aktif karbonun fiziksel özellikleri arasında en önemli olanı yüzey alanıdır. Aktif karbon yüzey alanını belirlemek için BET (Branauer- Emmet- Teller) yöntemi kullanılmakta ve yüzey alanı m^2/g olarak ifade edilmektedir. Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) BET yüzeyi olarak adlandırılmaktadır [3].

BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerindeki tek tabakalı fiziksel adsorpsiyonu temel almaktadır. Katı yüzeyine farklı basınçlarda gaz (N_2 veya He) gönderilmektedir. Gazın katı üzerinde adsorplanması ve dengeye gelmesi beklenmektedir. Adsorplanan gazın

miktarı yardımı ile katının yüzey alanı, gözenek çapı, gözenek hacmi gibi özellikler hakkında bilgi elde edilmektedir [7].

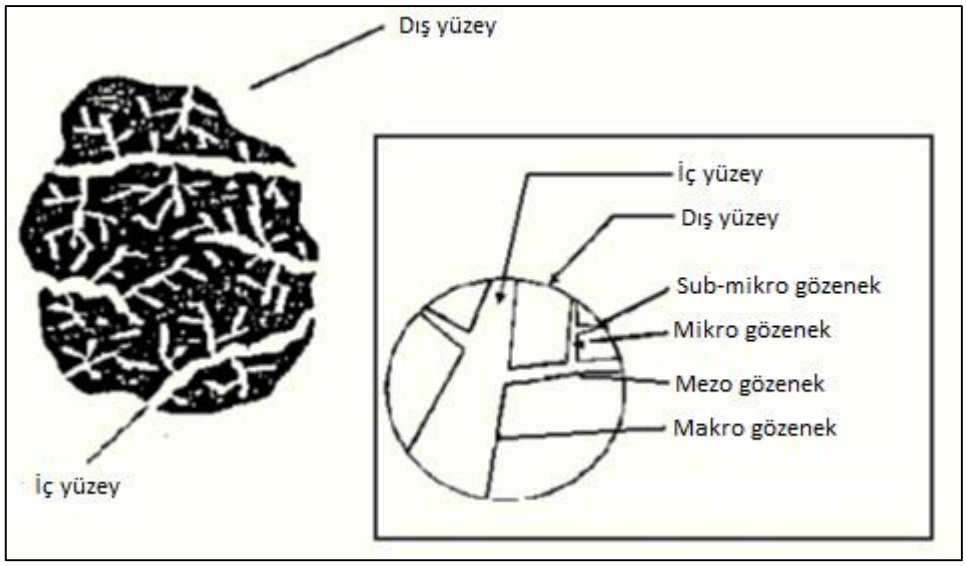
Maddenin yüzey alanı büyüdükçe, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da arttığı düşünülmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyine tutunarak adsorbe olacağından, yüzey alanının büyük olması ortamdan uzaklaştırılması istenen kirliliklerin giderilmesinde etkili olmaktadır.

2.3.1.2 Gözenek Yapısı ve Büyüklüğü

Aktif karbonun fiziksel özelliklerinden bir diğeri ise gözenek yapısı ve büyüklüğüdür. Aktif karbonda gözeneklilik esas anlamda karbonizasyon sırasında oluşmaktadır. Karbonizasyon sıcaklığının artması ile ilk olarak uzaklaşan yapılar H_2O, CO_2, CH_4, CH_3OH gibi küçük moleküllerdir. Bu moleküllerin uzaklaşması ile yapıda mikro gözenekler meydana gelmektedir. Gaz halde uzaklaşan maddeler katı içerisinde basınçla ilerlerken mikro kanallar açmaktadır. Ancak çapraz bağlı selülozik ana yapı bozulmaz. Karbonizasyon sıcaklığı arttıkça hekzagonal düzendeki karbon atomlarının meydana getirdiği ilk karbon yapısı oluşmaya başlamaktadır. Sıcaklık artışı ile selüloz yapı karbon olmayan atomların uzaklaşması ile parçalanır ve karbon yapısı olarak tekrar düzenlenerek grafitik yapıya dönüşüm sağlanmaktadır. Bu mekanizmada, farklı reaksiyonlar gerçekleştiği için aktif karbon yapısı da kesin olarak belirlenememektedir [5].

Aktif karbon, gözenek boyut dağılımında farklılıklara sahiptir. IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından adsorbanların gözenek boyutları, gözenek yarıçapına göre dört sınıfa ayrılmıştır [3]. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi aktif karbonda sub-mikro, mikro, mezo ve makro gözenekler mevcuttur.

- ✓ Makro gözenekler (Gözeneklerin yarıçapı 25 nm' den büyüktür.)
- ✓ Mezo gözenekler (Gözeneklerin yarıçapı 1-25 nm arasında değişmektedir.)
- ✓ Mikro gözenekler (Gözeneklerin yarıçapı 0,4-1 nm arasında değişmektedir.)
- ✓ Sub-mikro gözenekler (Gözeneklerin yarıçapı 0,4 nm' den küçüktür.)



Şekil 2.1 Aktif karbon gözenek yapısının şematik gösterimi [15]

Bu gözeneklerin dağılımı adsorpsiyon özelliklerini belirlemede özel bir fonksiyona sahiptir. Makro gözenekler adsorplanacak moleküllerin aktif karbon içerisine girmesinde ve mezo gözeneklere doğru iletilmesinde görev alırken, mezo gözenekler moleküllerin daha iç bölgelere doğru taşınmasını sağlamaktadır. Mikro gözenekler ise adsorpsiyonun gerçekleştiği yerdir [16], [17].

2.3.2 Kimyasal Özellikleri

Aktif karbonun içerdiği elementler kullanılan ham maddeye göre değişiklik gösterebilmektedir. Aktif karbon az miktar (% 1) demir içerebilir. Fiziksel aktivasyon kullanılarak aktive edilmiş karbonda demir manyetik yolla uzaklaştırılabilir ancak kimyasal aktivasyon kullanılarak elde edilen aktif karbonda demir iyon (Fe^{3+}, Fe^{2+}) haline geçtiğinden genellikle tam bir demir giderimi olmamaktadır.

Aktif karbondaki kükürt miktarı direkt olarak kullanılan ham maddeye bağlıdır. Kükürt serbest veya sülfatlar halinde oldukça az miktarda (yaklaşık % 2) yapıda bulunabilmektedir.

Kalsiyum, klor, sodyum, bakır, fosfat oldukça az miktarlarda yapıda olabilmektedir. Az miktarda fosfat adsorpsiyon için yararlı olurken, sodyumun fazla olduğu aktif karbon atık su artımında kullanılamamaktadır.

Aktif karbonun pH ölçümünü yapabilmek için öncelikle aktif karbon saf su içine koyulmalıdır. Ardından bu süspansiyonun pH'ı ölçülmelidir. Bu değer aktif karbonun pH değerine tekabül etmektedir. Aktif karbonun pH'ının genelde nötr veya nötr değere yakın (6-8 aralığında) olması istenmektedir [12].

Aktif karbonun üretiminde yüzey oksidasyonu ile hidroksil, karbonil ve karboksilik gruplar meydana gelmektedir. Bu fonksiyonel gruplar, karbona amfoterik özellik kazandırarak asitleri ve bazları çekme kabiliyetine etki etmektedir. Ayrıca, bu fonksiyonel gruplar, sıvı ve gaz fazlardan kirleticileri uzaklaştırmada, iyon değiştirme reaksiyonunu göstermede ve özellikle sıvı çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılmasında seçici olma konusunda karbonlu malzemeye önemli bir özellik kazandırmaktadır [6], [12].

2.3.3 Aktif Karbonun Sınıflandırılması

Aktif karbon toz, granüler, pelet olmak üzere üç farklı değişik formda bulunmaktadır. Elde edilen aktif karbonların bu şekilde farklı formlara sahip olmasında kullanılan ham madde, aktivasyon yöntemi ve kullanılan kimyasal maddeler etkilidir [7].

Toz aktif karbon genellikle 0,18 mm'den küçük boyutlara sahip toz halindeki karbonlardır ve özellikle atık su ile baca gazı arıtımında kullanılmaktadır. Toz aktif karbonun granüler aktif karbona göre kullanım alanı daha geniştir, ancak geri kazanım açısından granüler aktif karbon daha kullanılışlıdır [7]. Toz aktif karbonlarda makro gözenekler genelde bulunmaz ancak bu durum sorun yaratmamaktadır. Bu tip karbonlar, küçük partikül boyutlarına sahiptir [1]. Dolayısıyla toz aktif karbonların, geniş yüzey alanları ve kısa difüzyon yolları ile adsorpsiyon hızı yüksektir [3].

Granüler aktif karbon 0,2-5 mm arasında değişen boyutlara sahip olup düzensiz şekillidir. Toz aktif karbonlara göre tanecik boyutu daha büyüktür [7]. Granüler aktif karbonlar toz aktif karbonların aksine makro gözeneklere de sahiptir. Bu gözenekler gerçek adsorpsiyonun oluştuğu mezo ve mikro gözeneklere girişi hızlandırmak için önemlidir [1]. Sıvı ve gaz uygulamalarında (özel filtrelerde, tek kullanımlık kartuşlarda, konut ve sanayide havalandırma tesisatlarında vb.) kullanılmaktadır [7].

Pelet aktif karbonlar 0,8-5 mm çapında silindirik şekillidir. Pelet aktif karbon üretiminde ham maddeye uygun bir bağlayıcı kullanılarak veya basınçla silindirik şekil verilmesinin ardından aktivasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Yüksek mekanik dayanım ve düşük toz içeriğinden dolayı gaz fazı uygulamalarında tercih edilmektedir [3], [7].

2.4 Aktif Karbonun Uygulama Alanları

Aktif karbon, adsorplayabilme özelliği ile sıvı veya gaz fazında çeşitli maddelerin adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Aktif karbon, içme suyu, yer altı suyu ve atık su arıtımında, şeker şurubu ağartılmasında, gıda ve içecek sanayisinde saflaştırma proseslerinde, metal sanayisinde karbon katkısı olarak, savunma sanayisinde koruyucu giysi üretiminde, maden sanayisinde cevherden değerli metal kazanımında, baca gazından ağır metallerin uzaklaştırılmasında, medikal ve sağlık sektöründe, çeşitli kimya proseslerinde kullanılan vazgeçilmez bir üründür [1], [7].

Sıvı faz uygulamalarında; her çeşit aktif karbonun kullanımı mümkündür. Bu uygulamada önemli olan özellik aktif karbonun sahip olduğu makropor hacmidir. Bu hacim ne kadar büyük olursa, büyük moleküllerin adsorpsiyonu o ölçüde fazla olmaktadır. Gaz faz uygulamalarında dayanımı daha yüksek aktif karbona ihtiyaç duyulduğundan toz aktif karbon pek tercih edilmemektedir. Genellikle granül veya pelet aktif karbonlar kullanılmaktadır [3].

BÖLÜM 3

ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, gaz veya sıvı karışımlardan oluşan sistemdeki herhangi bir bileşenin, tutulması istenen katı yüzeyinde konsantrasyonunun artması olarak tanımlanmaktadır. Adsorbe edilmiş haldeki malzemeye adsorbat, adsorbatın adsorpsiyonunun gerçekleştiği malzemeye ise adsorban denilmektedir [18]. Endüstriyel anlamda adsorpsiyon prosesi katı-sıvı ve katı-gaz arayüzleri oluşumunda önemli bir prosestir. Katı yüzeyindeki doymamış kuvvetler nedeniyle, katı adsorban ile sıvı arasındaki yüzey gerilimi azalmaktadır. Çözeltideki maddeler katı yüzeyine çekilmektedir. Böylece yüzey kuvvetleri dengelenirken katı yüzeyinde absorbatın adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Dolayısıyla adsorpsiyon olayında itici güç adsorban ile adsorbat arasındaki yüzey geriliminde meydana gelen azalmadır [3], [18]. Adsorpsiyon prosesi “desorpsiyon” olarak adlandırılan tersinir özelliğe sahip bir prosestir. Bu prosesler arasında bir denge mevcuttur.

Adsorpsiyon işleminde adsorban olarak kullanılan malzemenin yüzey özellikleri oldukça önemlidir. Bir adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin mümkün olduğunca yüksek olması istenmektedir. Adsorbanın birim kütlesinde veya hacminde tutabildiği adsorbat miktarı adsorpsiyon kapasitesini belirlemektedir. Dolayısıyla, yüksek adsorpsiyon kapasitesi için adsorban büyük yüzey alanına sahip olmalıdır. En bilinenler adsorban örnekleri silika jel, aktif karbon, zeolitlerdir.

Adsorpsiyon termodinamiği incelendiğinde adsorpsiyon işlemindeki ΔG (serbest entalpi değişimi) her zaman sıfırdan küçüktür. Çünkü adsorpsiyon sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Düzensiz tanecikler katı yüzeyinde birikerek düzenli hale geldiğinden entropi azalır. Adsorpsiyonda entropi değişimi daima negatif işaretlidir ($\Delta S < 0$). Serbest entalpi değişimi ve entropi birlikte düşünüldüğü zaman adsorpsiyon sırasında entalpi değişimi her zaman eksi işaretli olmaktadır ($\Delta H = \Delta G + T.\Delta S < 0$). Dolayısıyla, adsorpsiyon olayı (istisnalar hariç) ekzotermik bir olaydır. Bu olayda ısı, katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan moleküller arasında meydana gelen etkileşimlerden kaynaklanmaktadır [19].

Adsorpsiyon olayının anlaşılması için adsorpsiyon kinetiğini incelemek gerekmektedir. Adsorpsiyon, film tabakası difüzyonu, sınır tabakası difüzyonu, parçacık içi difüzyon ve sorbsiyon işlemlerini içeren dört aşamalı bir prosestir. Film tabakası difüzyonunda adsorpsiyon düzeneğinde karıştırma söz konusudur, bir hareketlilik mevcut olduğundan genellikle ihmal edilmektedir. Sınır tabakası difüzyonunda, çözelti içindeki adsorbat yüzey tabakası üzerinde adsorbanın gözeneklerine doğru ilerlemektedir. Parçacık içi difüzyonda adsorbat, adsorbanın gözenek boşluklarına hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği iç yüzeylere doğru ilerlemektedir. Son aşama olan sorpsiyonda ise adsorbat, adsorbanın gözenek yüzeyinde tutulmakta ve adsorpsiyon işlemi tamamlanmaktadır.

Adsorpsiyonu etkileyen parametreler, adsorplanacak maddenin sudaki çözünürlüğü, partikül büyüklüğü, adsorban yüzey alanı, sıcaklık, pH, adsorpsiyon süresidir. İyi bir adsorpsiyon işlemi için adsorban, adsorpsiyon için uygun büyük bir yüzey alanına sahip olmalıdır. Ayrıca adsorbat suda iyi çözünmeli ve uygun partikül boyutunda olmalıdır [20].

3.1 Adsorpsiyon Türleri

Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç tip adsorpsiyon mevcuttur. Adsorpsiyon sırasında tek bir tip adsorpsiyon gerçekleşmeyebilir. Farklı adsorpsiyon çeşitleri aynı anda veya peş peşe gerçekleşebilir.

3.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorban ve adsorbat arasında meydana gelen, dipol-dipol veya zayıf Van der Waals kuvvetleri ile gerçekleşmektedir. Fiziksel olarak adsorplanmış moleküller yüzeyde belirli bir konuma bağlı değildir, adsorbanın yüzeyi boyunca yayılmaktadır. Zayıf bağlarla meydana gelen fiziksel adsorpsiyon tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyon sıcaklık ve basınç şartları uygun olan tüm yüzeylerde gerçekleşmektedir. Uygun koşullar altında, fiziksel adsorpsiyon tek katmanlı tabakanın yanı sıra adsorplanmış moleküllerden oluşan çok katmanlı tabakada da sonuç vermektedir [21].

3.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorplayan madde arasındaki kimyasal etkileşim sonucunda oluşan iyonik ve kovalent bağlar ile meydana gelmektedir. Fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetli bağlara sahiptir ve tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyon daha seçicidir, belirli adsorban ve adsorbat türleri arasında meydana gelmektedir. Yüzeydeki moleküller belirli bir konuma bağlanmış durumdadır, serbest olarak hareket söz konusu değildir. Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyonun aksine çok katmanlı tabakalarda sadece yüzeyle temas halindeki moleküllerde gerçekleşmektedir. Bu nedenle tek tabakalı bir prosestir [21], [22].

3.1.3 İyonik Adsorpsiyon

Bir iyonun katı yüzeyinde tutulmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkili olduğu adsorpsiyon türüdür. İyonik adsorpsiyonun meydana gelebilmesi için adsorban ve adsorbatın zıt yüklü olması ve birbirini çekmesi gerekmektedir. Bu adsorpsiyon türünde elektrik yükü ve iyon çapı önemli parametrelerdir. İyonun elektrik yükü ne kadar fazlaysa ve çapı ne kadar küçükse yüzeyde daha iyi tutunmaktadır [3].

3.2 Adsorpsiyon İzotermleri

Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon verileri, sabit sıcaklıkta, basınç veya derişime karşı adsorplanan madde miktarının gösterildiği eğrilerle ifade edilmektedir ve bu eğrilere “adsorpsiyon izotermleri” denilmektedir. Bu izotermleri değerlendirmek için adsorpsiyon denklemleri olarak matematiksel modellemeler kullanılmaktadır.

Freundlich, Langmuir, Polonyi, Sylgin-Frumkin, Hill, Temkin, Fowler ve BET (Brunauer, Emmett, Teller) gibi çok çeşitli izotermler mevcuttur ancak en yaygın olan adsorpsiyon denklemleri Freundlich denklemi, Langmuir denklemi ve Brunauer- Emmett- Teller (BET) denklemidir.

Adsorpsiyonun hangi izoterme daha uygun olduğunun bulunabilmesi için birkaç izoterm denklemi yardımıyla deneysel veriler grafiğe dönüştürülmektedir. Grafiklerden elde edilen korelasyon katsayısı ile adsorpsiyon için en iyi izoterm elde edilmektedir. Adsorpsiyon için tek bir izoterm uygun olabileceği gibi birkaç izotermin de uygun olduğu durumlar olabilmektedir [20].

3.2.1 Freundlich İzotermi

Alman fizikokimyacı Herbet Max Finlay Freundlich (1880 – 1941) tarafından 1906 yılında türetilen ve bilinen en eski izotermdir. Temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için türetilmiş olan Freundlich izotermi ideal olmayan ve tersinir adsorpsiyonu açıklamaktadır. Çok tabakalı adsorpsiyon için uygulanabilir. Freundlich izoterm modelinin lineer olmayan denklemi Eşitlik (3.1)'de verilmiştir. Freundlich denklemi iyonların sıvı içindeki adsorpsiyonunun geçerli olduğu durumda kullanılmaktadır [3], [20].

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \tag{3.1}$$

q_e: Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

k_f: Adsorpsiyon kapasitesi (L/g)

n: Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Bu eşitlik doğrusallaştırıldığında Eşitlik (3.2) elde edilmektedir.

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{3.2}$$

$\ln q_e$'ye karşılık $\ln C_e$ olacak şekilde bir grafik çizildiğinde doğrunun eğimi 1/n değerini verirken, doğrunun y eksenini kestiği nokta $\ln k_f$ değerini temsil etmektedir [20], [23].

3.2.2 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, adsorplanan moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmadığını varsaymaktadır. Adsorplayıcı yüzeyin homojen olduğunu yani adsorbanın tüm yüzeyinin aynı adsorpsiyon aktivitesine sahip olduğunu, katı yüzeyinde adsorplanan moleküllerin ise tek tabaka şeklinde olduğu kabul etmektedir. Adsorpsiyon enerjisinin sabit ve adsorpsiyonun tersinir bir olay olduğu hipotezleri arasındadır. Langmuir izotermi tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği homojen sistemlerde bir açıklama yapabilirken, tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde net bir açıklama yapamamaktadır [3], [20].

Langmiur eşitliği, sıvı içerisindeki maddelerin adsorpsiyonunun geçerli olduğu durumda Eşitlik (3.3)'te verilmiştir.

$$q_e = \frac{Q_{max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \tag{3.3}$$

$Q_{max}a_L$ ifadesi K_L simgesi olarak birleşik yazılırsa Eşitlik (3.4) elde edilmektedir.

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \tag{3.4}$$

C_e: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

q_e: Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

a_L: Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg).

Qmax (K_L/a_L)**:** Maksimum tek tabakalı adsorplama kapasitesi (mg/g)

(3.4) denklemi lineerleştirildiğinde ise (3.5) numaralı eşitlik elde edilmektedir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right) C_e \tag{3.5}$$

C_e/q_e değerine karşı C_e değerine ait veriler ile çizilen grafikte doğrunun eğimi a_L/K_L sabitini vermektedir. Doğrunun kesim noktasından ise $1/K_L$ değeri elde edilmektedir.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için, R_L (dağılma) sabiti Eşitlik (3.6) yardımıyla hesaplanmaktadır ve R_L boyutsuzdur. Dağılma sabitinin değeri 1'den büyük, 1'e eşit, 0 ile 1 arasında veya 0'a eşit olabilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (3.6)$$

C_o, adsorbatın çözeltideki başlangıç derişimidir ve birimi (mg/L)'dir. b (a_L) ise Langmuir sabitidir ve birimi L/mg'dır.

R_L değerlerine göre, denge izoterm tiplerini aşağıdaki gibi sınıflandırmak mümkündür [20].

$R_L > 1$ ise izoterm elverişli değildir.

$R_L = 1$ ise izoterm lineerdir.

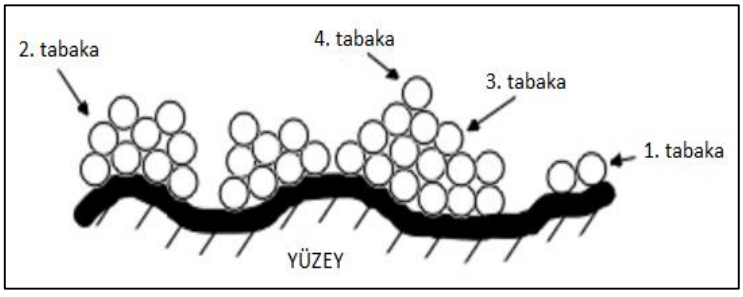
$0 < R_L < 1$ ise izoterm elverişlidir.

$R_L = 0$ ise izoterm tersinmezdir.

3.2.3 BET İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiş olan B.E.T izotermi, bir yüzey üzerinde gaz adsorpsiyonuna dayanan bir metottur. Çok tabakalı adsorpsiyon sistemlerinde uygulanmaktadır. Belirli bir basınçta adsorplanan gaz miktarından adsorbanın yüzey alanı belirlenmektedir. Birçok alanda uygulanabilen ucuz, hızlı ve güvenilir bir yöntemdir.

BET modeli basitleştirilmiş varsayımlara dayanmaktadır. Birinci adsorpsiyon seviyesindeki her molekül ikinci ve diğer tabakalardaki moleküllerin adsorpsiyonu için alan oluşturma görevi görmektedir.



Şekil 3.1 Herhangi bir yüzeydeki tabaka örneği [9]

BET izoterm denklemi Eşitlik (3.7)'de verilmiştir.

$$\frac{P}{V\,(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_0} \tag{3.7}$$

V: P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart koşullardaki hacmi

P_0: T sıcaklığında adsorplanmış olan gazın doymuş buhar basıncı

V_m: Yüzey bir monomoleküler tabaka tarafından kaplandığında adsorplanmış olan gaz hacminin standart koşullardaki değeri (tek tabaka kapasitesi)

c: Verilen herhangi bir sıcaklıktaki bir sabit olup, adsorplama gücünün bir ölçüsüdür. Eşitlik (3.8)'de verilen denklem ile ifade edilmektedir.

$$c = \exp\left[(q_1 - q_L)/\,RT\right] \tag{3.8}$$

Buradaki q_1, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısını; q_L, adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısını, $q_1 - q_L = q_{net}$ adsorpsiyon ısısını göstermektedir.

P/P_0 ile $P/[V(P_0-P)]$ arasında çizilen grafik bir doğru şeklindedir. Doğrunun eğimi $(c-1)/(V_m.c)$'ye; ordinatı kestiği nokta, $1/(V_m.c)$'ye eşittir. Eşitlik (3.7) yardımı ile V_m, V_m değerinden de özgül yüzey alanı bulunmaktadır [3].

BÖLÜM 4

AKTİF KARBON ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Literatürde aktif karbon üretimi ve aktif karbonun adsorpsiyon uygulamalarında kullanımına dair pek çok kaynak mevcuttur. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Reffas vd. [24], kahve telvesi ve fosforik asitten farklı emdirme oranları (ağ. % 30, % 60, % 120 ve % 180) ile aktif karbon üretmişlerdir. Ağ. % 60 emdirme oranından düşük numuneler mikro gözenekli yapıya sahip olurken, ağ. % 60 emdirme oranından büyük numuneler ise mezo gözenekli karbon yapısına sahip olmuştur. Ağ. % 180 H_3PO_4 oranında üretilen materyalin mezo gözenekli yapısı metilen mavisi ve "Nylosan Red N-2RBL" bileşiklerinin adsorpsiyonu için uygun bulunmuştur.

Akyıldız [25], yaptığı çalışmada bir zeytin endüstrisi atık ürünü olan pirinanın, aktif karbon üretiminde ham madde olarak değerlendirilmesini amaçlamıştır. Aktivasyon için kimyasal aktivasyon yöntemi tercih edilmiş, aktivasyon maddesi olarak fosforik asit kullanılmıştır. Çalışma süresince fosforik asit yüzdesi, aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi, aktivasyonda kullanılan gaz debisi parametreleri incelenmiştir. Elde edilen numunelerin karakterizasyonu çeşitli analizler ile belirlenmiştir. Fosforik asit % 50'lik derişimde kullanıldığında yüzey alanını artırırken, % 65'lik çözelti yüzey alanının azalmasına neden olmuştur. En iyi yüzey alanı 5°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir. Aktivasyon sıcaklığı parametresinde yüzey alanı 400°C'nin altında ve 700°C'nin üzerinde artış gösterirken, bu sıcaklıklar arasında azalmaktadır. Aktivasyon süresi arttıkça mikro gözenek gelişimi artmıştır. N_2 gaz debisi arttıkça gözenek hacminde

azalma olduğu tespit edilmiştir. En iyi gözenek hacmi gaz akımı olmadığı durumda elde edilmiştir.

Lamine vd. [2], kahve atıklarından kimyasal aktivasyon ajanı olarak fosforik asit kullanarak bir gözenekli karbon yapısı olan aktif karbon üretimini amaçlamışlardır. Önce fosforik asit ham maddeye emdirilmiş, ardından 5°C/dk ısıtma hızıyla sırasıyla 600 °C ve 700°C'de 1 saat boyunca karbonizasyon yapılmıştır. Üretilen numune ile oda sıcaklığında fenol adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Emdirme oranının yüzey alanına ve adsorpsiyon kapasitesine büyük etkisi vardır. 600°C ve 700°C'de elde edilen numunenin yüzey alanı sırasıyla 176 m^2/g ve 186 m^2/g iken numunelere ait adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 52,63 mg/g ve 55,56 mg/g'dır. Langmuir ve Freundlich izotermleri bu çalışma için uygun izotermlerdir.

Kumaş [5], yapmış olduğu çalışmada fındık kabuğunu, aktif karbon ham maddesi olarak kullanmıştır. Ayrıca kimyasal aktivasyonu fosforik asit ve fosforik asit+borik asit kimyasal malzemelerini kullanarak gerçekleştirmiştir. Deneylerde asit konsantrasyonu, sıcaklık ve süre parametreleri incelenmiştir. Üretilen numuneler Cr (VI) iyonu adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Karakterizasyon analizleri sonucunda, yüksek sıcaklıklarda verimin düştüğü, aktivasyon süresinin verime etkisinin nispeten az olduğu belirlenmiştir. Borik asidin adsorpsiyona olumlu etki yaptığı ancak sertliği azalttığı tespit edilmiştir.

Ching vd. [26], sülfürik asit ile kimyasal aktivasyon metodunu kullanarak kahve telvesinden aktif karbon hazırlamışlardır. Aktif karbonun fiziksel özellikleri üzerinde emdirme oranının etkisi ile ortofosfat (PO_4-P) ve toplam demirin uzaklaştırılma verimi araştırılmıştır. Emdirme oranı 0,5 olduğunda yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi elde edilmiştir. Emdirme oranı 2,5 ve 0,5 iken sırasıyla % 77 toplam demir ve % 84 ortofosfat uzaklaştırılması için optimumdur.

Deniz [19], aktif karbon üretiminde başlangıç maddesi olarak çay fabrikası atıklarını kullanmayı tercih etmiştir. Fosforik asit ile kimyasal aktivasyon yöntemini seçmiş ve karbonizasyon aşaması öncesinde bir önişlem olarak mikrodalga kullanmıştır. Ürettiği aktif karbon numunelerinin karakterizasyonu ile yüzey alanının 1387 m^2/g olduğu ve yapının mezo gözenek yapısına uyduğu sonucuna varılmıştır. Aktif karbon numuneleri

ile çözeltiden ağır metal adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbon ile işlem görmemiş çay atığı adsorpsiyon konusunda karşılaştırılmıştır. Sadece saf su ile yıkanan herhangi bir işleme tabi tutulmamış çay atığı çözeltiden kurşunu daha iyi adsorplarken, aktif karbonun nikel ve krom adsorpsiyonunda daha iyi olduğu görülmüştür. Bakır metalinde ise neredeyse aynı miktarda bakır giderimine sahip olduğu sonucuna varılmıştır. İzotermler incelendiğinde nikel ve bakır için Langmuir izoterminin uygun olduğu, krom ve kurşun için ise Freundlich izoterminin daha doğru sonuç verdiği görülmüştür.

Yang ve Lua [27], fındık-fıstık kabuklarından potasyum hidroksit ile kimyasal aktivasyon yöntemi kullanarak granüler formda yüksek yüzey alanlı aktif karbon üretmeyi amaçlamışlardır. Kabuklara kimyasalın emdirilme oranı, aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresi üretilen aktif karbonun karakterizasyonunu etkileyen en önemli parametrelerdir. Yüksek yüzey alanlı ve gözenek hacimli aktif karbonun hazırlanmasında emdirme oranı 0,5, aktivasyon süresi 3 saat ve aktivasyon sıcaklığı 800 °C'nin en iyi koşullar olduğu sonucuna varılmıştır.

Şamdan [7], ham madde olarak kabak çekirdeği kabuğu kullanmıştır. Çinko klorür ve fosforik asit olarak iki farklı kimyasal madde kullanarak, kimyasal aktivasyon gerçekleştirmiştir. İncelenen parametreler emdirme oranı ve karbonizasyon sıcaklığıdır. Her iki kimyasalın kullanımında en fazla yüzey alanına sahip aktif karbon 500 °C'de elde edilmiştir. Ancak fosforik asit kullanımında 2:1 oran daha iyi sonuç verirken, çinko klorür uygulamasında 3:1 emdirme oranı başarılı olmuştur. Elde edilen aktif karbonlar ile metilen mavisi ve kurşun giderimi için adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, kabak çekirdeği kabuğu kullanılarak elde edilen aktif karbonların atık su arıtımında kullanılabileceği görülmüştür.

Bangheri ve Abedi [28], aktif karbon ham maddesi olarak mısır koçanı kullanmışlardır. Kimyasal aktivasyon ajanı potasyum hidroksittir. Karıştırma metodu, kimyasal/biyokütle oranı, aktivasyon zamanı ve sıcaklık değişkenlerinin üretilen aktif karbonların BET yüzey alanına ve ağırlık kaybına etkisi araştırılmıştır. Yüksek yüzeyli aktif karbonların üretimi için optimum koşullar belirlenmiştir. Optimum koşullarda üretilen son numune için doğalgaz adsorplama kapasitesi değerlendirilmiştir. Sonuç

olarak, kimyasal/biyokütle oranı ve karıştırma metodu kimyasal aktivasyonda en önemli parametrelerdir.

Aygün [29], yerli, doğal ve kolay bulunabilme avantajlarından faydalanarak badem, fındık, ceviz kabuğu ve kayısı çekirdeklerinden aktif karbon üretimini amaçlamıştır. Kimyasal aktive edici madde olarak çinko klorür seçilmiştir. Fındık, ceviz, badem kabuğundan en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon numunesi 10 saatlik kimyasal aktivasyon ve 750°C'de 2 saat karbonizasyon işlemi sonucunda elde edilirken, kayısı çekirdeğinden en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon numunesi için 18 saatlik kimyasal aktivasyon ve 800°C'de 2 saat karbonizasyon işlemi gerekmektedir. Badem kabuğundan elde edilen numune en yüksek yüzey alanına sahip olmasına rağmen adsorplama özelliği iyi değildir. Metilen mavisi ve fenol adsorpsiyonunda fındık kabuğundan elde edilen ürün en iyi adsorpsiyon kapasitesine sahipken bunu kayısı, ceviz ve badem izlemektedir. Dolayısıyla, adsorpsiyon için yalnızca yüzey alanı büyüklüğü yetmemekte, ham madde ve gözenek yapısı da büyük önem taşımaktadır.

BÖLÜM 5

DENEYSEL TASARIM

Deneysel çalışmalar bilimin olmazsa olmaz unsurudur. Fakat deneysel çalışmalar oldukça uzun zamana ihtiyaç duymaktadır. Deneysel çalışmalarda doğru bir deneysel tasarımın yapılmış olması çok önemlidir. Deneysel tasarım yöntemleri farklı çalışma alanlarında prosesin veya sürecin yapısını anlamak, prosesteki değişken parametreleri belirlemek, değişkenler arasındaki ilişkiyi kavramak ve performans iyileştirmesini gerçekleştirebilmek için kullanılmaktadır. Deneysel tasarımın hedefi, minimum maliyet ve süre ile optimum sonuçları elde etmektir. Bu metot 1920'lerde istatistik bilimiyle uğraşan Fisher tarafından sunulmuştur [30].

Deneysel tasarımda birçok değişken aynı anda değerlendirilmektedir. Bunun için bir matris tasarımından yararlanılmaktadır. Parametre ikiden N'e kadar arttığında bu faktörlerin hepsini kapsayan bir kombinasyon oluşturulmaktadır. Şekil 5.1'de N parametreden oluşan deney tasarımı tablosu mevcuttur [31].

A	B	C	...	N	AB	AC	...	ABCDEF
1	1	0		...	1	0		1
1	1	1			1	1		0
1	0	...			0	...		...

Şekil 5.1 N parametreden oluşan deney tasarımı tablosu [31]

5.1 Taguchi Yöntemi

Taguchi metodu, üründe ve proseste, değişkenliği oluşturan ve kontrol edilemeyen faktörlere (gürültü faktörleri) karşı, kontrol edilebilen faktörlerin (tasarım faktörleri) en uygun kombinasyonunu seçerek, ürün tasarımını ve üretim sürecini en iyi düzeye getirmeyi hedefleyen bir deneysel tasarım metodudur [32], [33]. Bu metot, ürünlerin kalitesini geliştirmede daha az deney ile daha iyi sonuç alma imkanını vermektedir [33]. Taguchi, kontrol edilmesi zor, pahalı ya da kontrolü imkansız olan gürültü faktörlerine karşı kontrol edilebilen faktörlerle optimum değerler elde edebilen robüst (dayanıklı) tasarım denilen bir tasarım geliştirmiştir. Kontrol edilebilen faktörler bizim seçtiğimiz müdahale edilebilen ham madde türü, fırın sıcaklığı, fırında kalma süresi gibi parametrelerdir. Kontrol edilemeyen faktörler ise, ısı, nem, toz gibi sürekli değişebilen çevresel etkenlerdir [32].

Taguchi robüst tasarımı S/N oranı ile tanımlar. Burada S (signal) sinyal iken N (noise) gürültüdür. S/N oranı ile kontrol edilemeyen faktörlerin performansın devamlılığına ve güvenilirliğine etkisi ölçülmektedir. En yaygın kullanılan üç çeşit S/N oranı şöyledir:

Tip N: İstenen değer en iyi (ürün boyutları vb.)

Tip S: En küçük en iyi (zararlı maddeler, kirlilik vb.)

Tip B: En büyük en iyi (güç, mukavemet vb.)

Bu üç türde de amaç, S/N oranını maksimum değere ulaştırmaktır. Bunun için sinyal arttırılırken, gürültü azaltılmalıdır [32].

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Kullanılan Maddeler ve Kimyasallar

Deneylerde kullanılan maddeler ve kimyasallar aşağıda sıralanmıştır:

- Yeşil kahve (Bağcıoğlu Baharat Gıda Kuruyemiş İnş. San. Tic. Ltd. Şti.)
- Fosforik asit (Sigma-Aldrich, % 85 Orthophosphoric acid)
- Çinko borat (Melos A.Ş.)

6.1.1 Kullanılan Maddelerin Özellikleri

6.1.1.1 Yeşil Kahve

Yeşil kahve, kahve meyvelerinin kavrulmamış veya ham çekirdekleri için kullanılan terimdir. Bildiğimiz kahve, yeşil kahve çekirdeklerinin birkaç aşamada işlenmesi ile üretilmektedir. Bu üretim prosesinde yeşil kahve çekirdekleri ilk önce temizlenir ve kurutulur, sonra çekirdekler kavrulur, öğütülerek pişirilmeye hazır hale getirilir [34].



Şekil 6.1 Yeşil kahve

Yeşil kahve, monosakkarit ve polisakkaritler, yağlar, steroller, yağ asitleri, fenolik asitler, alkaloidler, diterpenler, diterpenik ve triterpenik esterler ve seramidlerden oluşan karmaşık bir kimyasal bileşime sahiptir. Yeşil kahve hem de potasyum, magnezyum, kalsiyum ve fosfor gibi birkaç element içermektedir [35]. Deneylerde ham madde olarak kullanılan yeşil kahve Şekil 6.1'de gösterilmiştir.

6.1.1.2 Fosforik Asit

Ortofosforik asit veya fosforik (V) asit olarak da bilinen fosforik asit, H_3PO_4 kimyasal formülüne sahip bir inorganik asittir. Fosforik asit bu bileşiğin IUPAC adıdır. Ortofosforik asit, toksik olmayan bir asittir ve saf olduğunda oda sıcaklığı ve basıncında katıdır. Bir kimyasal reaktif olarak fosforik asit pas önleyici, gıda katkı maddesi, diş ve ortopedik dağlayıcı, elektrolit, akı dağıtıcı madde, endüstriyel dağlayıcı, suni gübre ham maddesi, temizlik ürünleri bileşeni olarak geniş kullanım alanına sahiptir.

Fosforik asit çözeltisi, uçucu olmayan, renksiz, kokusuz, şurup kıvamında bir solüsyondur. Fosforik asit güçlü asit tanımıyla birebir örtüşmese de sulu çözeltisi oldukça korozif etkiye sahiptir [36].

6.1.1.3 Çinko Borat

Çinko borat, bor bileşiklerinden elde edilen özel bir üründür. $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ en yaygın kullanılan çinko borat formülüdür. Bunun dışında, ticari öneme sahip değişik bileşimlerdeki çinko boratlar, $4ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}H_2O$, $ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}1,12H_2O$, $ZnO{\cdot}B_2O_3{\cdot}2H_2O$, $6ZnO{\cdot}5B_2O_3{\cdot}3H_2O$, $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}7H_2O$, $2ZnO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}3H_2O$, $3ZnO{\cdot}5B_2O_3{\cdot}14H_2O$ ve $ZnO{\cdot}5B_2O_3{\cdot}4,5H_2O$ olarak sıralanabilir. Beyaz, kokusuz, nem çekmeyen, yanıcı ve patlayıcı özelliği olmayan çinko borat oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Yanmaya dayanıklı boya üretiminde, tekstil endüstrisinde (kumaşlarda), elektrik/elektronik cihaz parçalarında, kablolarda, otomobil/uçak iç aksamlarında, kağıt endüstrisinde önemli bir katkı maddesidir. Alev geciktirici, duman bastırıcı, korozyon önleyici olarak polimerlerde ve kaplama uygulamalarında kullanılmaktadır [37], [38]. Sudaki düşük çözünürlüğü ve yüksek dehidrasyon sıcaklığı en önemli özellikleridir. Çinko borat, 290°C'nin üzerinde hidrasyon suyunu kaybetmeye başlar. Böylece yüksek sıcaklıktaki polimer proseslerinin gerçekleşmesine imkan sağlamaktadır [39].

6.2 Kullanılan Cihazlar

Deneylerin yapılışı sırasında kullanılan cihazlar aşağıda sıralanmıştır:

- Dijital terazi (AND - GF 600)
- Mekanik karıştırıcı (MTOPS - MS300HS)
- Etüv (NÜVE - EV018)
- Ultrasonik su banyosu (ALEX Machine)
- Mikrodalga (BOSCH - INOX 800 Watt)
- Kül fırını (PROMETHEUS - PRO-7/PRG)
- Santrifüj cihazı (Hettich - EBA 20)
- Pres (Premere)

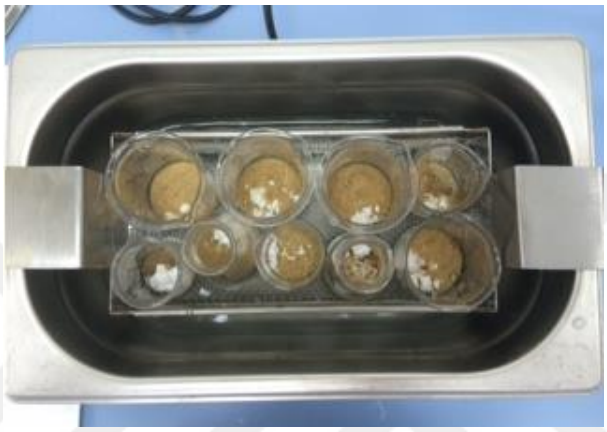
6.3 Deneyin Yapılışı

Yeşil kahve distile su ile sırasıyla 1:5 oranında karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcıda 100°C'de 400 rpm karıştırma hızı ile 20 dakika karıştırılmış ve hız ayarı kapatılmıştır. Sıcaklık 150°C'ye ayarlanıp 15 dakika bekletilmiştir. Ardından sıcaklık 200°C'ye getirilerek 400 rpm hız ile 10 dakika karıştırılmıştır. Böylece kaynatılarak pişirilmiş olan kahve, 10 dakika soğutulup dekante edilmiştir. Üst faz (sıvı kısım) atılmış, alt faz (katı kısım) ise 70°C'de 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Deneyler için bir sette 9 numune olacak şekilde Çizelge 6.1'de görülen birinci Taguchi deney seti hazırlanmıştır. Birinci set için kullanılan parametrelerden P1 değişen fosforik asit derişimini, P2 çinko borat miktarını temsil ederken P3 ise mikrodalga kullanılarak gerçekleştirilen kurutma süresidir.

Çizelge 6.1 Birinci Taguchi deney seti

Deney No	P1 (%)	P2 (%, ağ/ağ)	P3 (dk)
1	35	25	15
2	35	50	20
3	35	75	25
4	50	25	20
5	50	50	25
6	50	75	15
7	65	25	25
8	65	50	15
9	65	75	20

Bu sete göre H_3PO_4 (% 85 Orthophosphorik asit) çözeltisi, % 35, % 50 ve % 65 derişimlere sahip olacak şekilde seyreltilmiştir. Suyu dekante edilerek kurutulmuş kahve, miktarının ağırlıkça % 25, % 50 ve % 75'i oranında çinko borat (ÇB) ile karıştırılmıştır. Hazırlanan 9 adet kahve-ÇB karışımı üzerine oran 1 g kahve için 3 mL H_3PO_4 olacak şekilde değişik derişimlerde hazırlanmış olan fosforik asit çözeltileri ilave edilmiştir. Numuneler Şekil 6.2'de görüldüğü gibi fosforik asit emdirme işlemi için ultrasonik su banyosunda 30°C sabit sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir.



Şekil 6.2 Fosforik asit emdirme işlemi

Ultrasonik karıştırıcıdan alınan numuneler, kaynamış su ile yıkanmış, reaksiyona girmeyen asidin giderimi sağlanmış, pH nötr'e yakın değere getirilmiştir. Mikrodalga (BOSCH, INOX 800 Watt) 90 Watt'ta çalıştırılmıştır. Numuneler, Taguchi metoduna göre 15 dakika, 20 dakika ve 25 dakika mikrodalgada bekletilerek kurumaları sağlanmıştır.



Şekil 6.3 Kül fırını

Ardından numuneler N_2 gazı ortamında, 600°C'de 1 saat boyunca Şekil 6.3'te mevcut olan Prometheus marka kül fırınında karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Böylece üretim prosesi tamamlanmıştır.

Deneylerin 2. setinde karbonizasyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Sıcaklık değerleri 400°C, 500°C ve 600°C olarak belirlenmiştir. Parametre olarak fosforik asit yüzdesi (P1), çinko borat miktarı (P2) ve karbonizasyon süresi (P3) seçilmiş ve ikinci Taguchi deney seti (Çizelge 6.2) hazırlanmıştır. % 35, % 50 ve % 65 derişimlere sahip olacak şekilde seyreltilmiş fosforik asit çözeltisi kullanılmıştır. Suyu dekante edilerek kurutulan kahve, miktarının ağırlıkça % 25, % 50 ve % 75'i oranında çinko borat (ÇB) ile karıştırılmıştır.

Bu sette emdirme oranı birinci setteki optimum numuneye (6. numune) göre seçilmiş ve emdirme oranı 4,5 olarak kullanılmıştır. Belirlenen emdirme oranına göre hazırlanan numuneler ultrasonik su banyosunda 30°C sabit sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Ultrasonik su banyosundan alınan numuneler, kaynamış su ile yıkanmış, reaksiyona girmeyen asidin giderimi sağlanmış, pH nötr'e yakın değere getirilmiştir.

Mikrodalgada kurutma süresi optimum numuneye göre ayarlanmış ve 15 dakikada sabit tutulmuştur. Daha sonra numuneler N_2 gazı ortamında, Taguchi setine göre 400°C, 500°C ve 600°C'de 1 saat boyunca kül fırınında karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Çizelge 6.2 İkinci Taguchi deney seti

Deney No	P1 (%)	P2 (%, ağ/ağ)	P3 (°C)
1	35	25	400
2	35	50	500
3	35	75	600
4	50	25	500
5	50	50	600
6	50	75	400
7	65	25	600
8	65	50	400
9	65	75	500

Deneylerin 3. setinde karbonizasyon süresinin etkisi incelenmiştir. Süre değerleri 30 dakika, 60 dakika ve 90 dakika olarak belirlenmiştir. Parametre olarak fosforik asit yüzdesi (P1), çinko borat miktarı (P2) ve karbonizasyon süresi (P3) seçilmiş ve Çizelge 6.3'te verilen üçüncü Taguchi deney seti hazırlanmıştır. % 35, % 50 ve % 65 derişimlere sahip olacak şekilde seyreltilmiş fosforik asit çözeltisi kullanılmıştır. Suyu dekante edilerek kurutulan kahve, miktarının ağırlıkça % 25, % 50 ve % 75'i oranında çinko borat (ÇB) ile karıştırılmıştır.

Bu sette emdirme oranı birinci setteki optimum numuneye (6. numune) göre seçilmiş ve emdirme oranı 4,5 olarak kullanılmıştır. Belirlenen emdirme oranına göre hazırlanan numuneler ultrasonik su banyosunda 30°C sabit sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Ultrasonik su banyosundan alınan numuneler, kaynamış su ile yıkanmış, reaksiyona girmeyen asidin giderimi sağlanmış, pH nötr'e yakın değere getirilmiştir.

Mikrodalgada kurutma süresi optimum numuneye göre ayarlanmış ve 15 dakikada sabit tutulmuştur. Bu işlemi takiben numuneler, N_2 gazı ortamında, Taguchi setine göre 30 dakika, 60 dakika ve 90 dakika boyunca kül fırınında ikinci setteki optimum sıcaklık değerinde (600°C) karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Çizelge 6.3 Üçüncü Taguchi deney seti

Deney No	P1 (%)	P2 (%, ağ/ağ)	P3 (dk)
1	35	25	30
2	35	50	60
3	35	75	90
4	50	25	60
5	50	50	90
6	50	75	30
7	65	25	90
8	65	50	30
9	65	75	60

6.4 Karakterizasyon

6.4.1 BET Analizi

Bu çalışmada BET analizleri mikrodalga kurutma süresi, karbonizasyon sıcaklığı ve karbonizasyon süresinin üretilen aktif karbonların yüzey alanına olan etkisini incelemek amacıyla yapılmıştır. BET analizinde, Brunauer, Emmet ve Teller (BET) adsorpsiyon metodu kullanılmaktadır. 77 K'deki sıvı azot ortamında, azot (N_2) gazının adsorpsiyonu gerçekleştirilerek yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü yapılmaktadır.

Bu çalışmada üretilen aktif karbonların yüzey alanlarının belirlenmesi için, Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan ve Şekil 6.4'te gösterilen Quantachrome marka Quadrosorb SI model bir BET cihazı kullanılmıştır. Analizi yapılacak numuneye ait degaz (gaz giderme işlemi) koşulları 150°C'de 8 saattir.

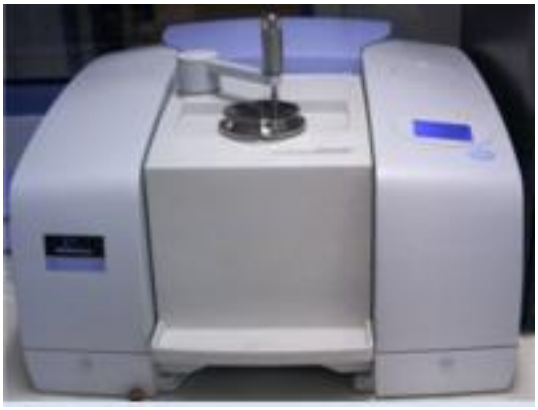


Şekil 6.4 BET cihazı

6.4.2 FT-IR Analizi

Üretilen aktif karbonların sahip olduğu fonksiyonel grupları belirlemek, kimyasal bağ analizi yapmak amacıyla FT-IR (Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi) cihazı kullanılmıştır. Analiz YTÜ BİTUAM Merkez Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. FT-IR analizinde 650 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında ölçüm yapabilen Şekil 6.5'te gösterilen Perkin Elmer marka Spectrum 100 model bir FT-IR cihazı kullanılmıştır. Cihaz, kızılötesi ışığın incelenen maddedeki kimyasal bağlar tarafından soğurulması sonucu

değişik adsorbans değerleri vermektedir. Bu değerlere karşılık gelen grupların tespit edilmesi ile analiz gerçekleştirilmiş olur.



Şekil 6.5 FT-IR cihazı

6.4.3 SEM Analizi

Üretilen aktif karbonlara ait SEM görüntüleri Şekil 6.6'da mevcut olan Zeiss marka EVO® LS 10 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ile elde edilmiştir. SEM analizi şekilleri yüksek çözünürlükle gösterebilen bir cihazdır. Bu çalışmada, SEM analizi aktivasyon sonrası aktif karbonun yapısını incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Numunenin analize hazırlanması sırasında kaplama yapılmamıştır.



Şekil 6.6 SEM cihazı

6.4.4 XRD Analizi

Üretilen aktif karbonların yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analizde X-ışını kırınımı ile yapıdaki bağ uzunlukları, bağ açıları hakkında veri elde etmek mümkündür. Analizler YTÜ BİTUAM Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku marka XtaLAB mini model XRD cihazında yapılmıştır (Şekil 6.7).



Şekil 6.7 XRD cihazı

6.4.5 İyot Sayısı Tayini

İyot sayısı, adsorpsiyon kapasitesini belirlemede kullanılan bir yöntemdir. Aktif karbon numunelerinde iyot sayısının tayini, ASTM D 4607-94 standart test metoduna [40] göre yapılmıştır. Bu metot, iyodun sulu çözeltisinden adsorpsiyon yoluyla kullanılmamış veya yeniden aktive olmuş karbonların göreceli aktivasyon seviyesinin belirlenmesini amaçlamaktadır. Uygun test koşulları kullanılarak, 1 gram karbon tarafından adsorplanmış iyot miktarı, iyot sayısı olarak adlandırılmaktadır.

İyot sayısı tayininde kullanılmak üzere, hidroklorik asit çözeltisi (ağ. % 5), sodyum tiyosülfat (0,1 N), standart iyot çözeltisi (0,1 ± 0,001 N), nişasta çözeltisi aşağıda verildiği gibi hazırlanmıştır.

Hidroklorik asit (ağ. % 5) çözeltisini hazırlamak için 550 mL distile suya 70 mL % 37'lik HCl (Emboy) eklenmiş ve iyice karıştırılmıştır.

Sodyum tiyosülfat (0,1 N) çözeltisini hazırlamak için 28,820 g sodyum tiyosülfat ($Na_2S_2O_3.5H_2O$, Riedel-de Haen®) yaklaşık 75 mL kaynatılmış distile suda çözülmüştür. Tiyosülfat çözeltisinin bakteriyel bozunmasını engellemek için 0,1 ± 0,01 g Carlo Erba

marka sodyum karbonat ilave edilmiştir. Karışım 1000 mL'lik balon jojeye aktarılarak işaretli yere kadar su eklenmiştir. Hazırlanan çözelti standardizasyon için karanlık ortamda en az 4 gün bekletilmiştir.

Standart iyot çözeltisi (0,1 ± 0,001 N) hazırlamak için 12,700 g iyot (I_2, Sigma-Aldrich) ve 19,100 g potasyum iyodür (KI, Merck) tartılarak bir beher içinde koyulmuştur. Üzerine 2-5 mL su ilave edilerek iyice karıştırılmıştır. Toplam hacim 50-60 mL'ye gelinceye kadar 5 mL'lik artışlar ile su ilavesi yapılırken karıştırmaya devam edilmiştir. Tüm kristallerin çözünmesi için hazırlanan çözelti 4 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Çözelti hacmi dikkatli bir şekilde 1 litreye tamamlanarak karanlık bir ortamda depolanmıştır.

Nişasta çözeltisini hazırlamak için 1,0 ± 0,5 g nişasta, 5-10 ml su ile karıştırılmıştır. Nişasta karıştırılıyorken üzerine 25 ± 5 mL su eklenmiştir. Daha sonra bu karışım kaynamakta olan 1 litre saf suyun içerisine karıştırılarak dökülmüş ve 4-5 dakika daha kaynatılmıştır. Çözelti günlük olarak hazırlanmalıdır.

0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisinin ayarlanması gerekmektedir. Bunun için 150°C'de 2 saat boyunca kurutulmuş 0,10-0,12 g Merck kalite $K_2Cr_2O_7$ bir erlen içine koyulmuş ve üzerine 50 mL kaynatılmış soğutulmuş distile su ilave edilmiştir. Çözünmüş olan $K_2Cr_2O_7$ çözeltisine 2 g KI eklenmiş ve potasyum iyodür (KI) kristalleri çözünene kadar çalkalanmıştır. Ardından erlene 5 mL derişik Merck kalite HCl ilave edilmiştir. Erlen içinde açık sarı renk gözlenene kadar serbest iyot sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilmiştir. Ardından ortama indikatör olarak, daha önceden hazırlanmış olan nişasta çözeltisinden birkaç damla eklenmiştir. Koyu mavi renk yeşile dönene kadar titrasyona devam edilmiştir [5].

Titrasyon sırasında meydana gelen reaksiyon denklemi (6.1)'de mevcuttur.

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr_3+ + 3I_2- + 7H_2O \quad (6.1)$$

Tiyosülfat çözeltisinin normalitesi, dönüm noktasına kadar harcanan tiyosülfat çözeltisinin hacmi Eşitlik (6.2) yardımı ile hesaplanmıştır.

$$N_{Tiyosülfat} = m/(0{,}04903 \times V_{Tiyosülfat}) \quad (6.2)$$

Bu eşitlikte:

m: Tartılan $K_2Cr_2O_7$'nin kütlesi, (g)

$V_{Tiyosülfat}$: Dönüm noktasına kadar harcanan tiyosülfat çözeltisinin hacmi, (mL)

$N_{Tiyosülfat}$: Tiyosülfat çözeltisinin normalitesi, (meg/L)

MA: $K_2Cr_2O_7$'nin molekül ağırlığı, (294,19 g/mol)

0,04903: $K_2Cr_2O_7$'nin miliekivalent gramı, (294,19/6000 meg)

Titrasyon aşaması üçlü set olarak yapılmış ve sonuçların ortalaması alınmıştır.

0,1 ± 0,001 iyot çözeltisinin ayarlanması için 250 mL'lik erlen içine 25 mL iyot çözeltisi koyulmuştur. Ayarlanmış standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile iyot çözeltisi açık sarı renk olana kadar titre edilmiştir. Birkaç damla nişasta çözeltisi eklenerek çözelti renksiz olana kadar titrasyona devam edilmiştir. İyot çözeltisinin normalitesi Eşitlik (6.3) ile belirlenmektedir.

$$N_2 = [(S).(N_1)]/I \qquad (6.3)$$

N_2 = İyot, N

S = Sodyum tiyosülfat, mL

N_1 = Sodyum tiyosülfat, N

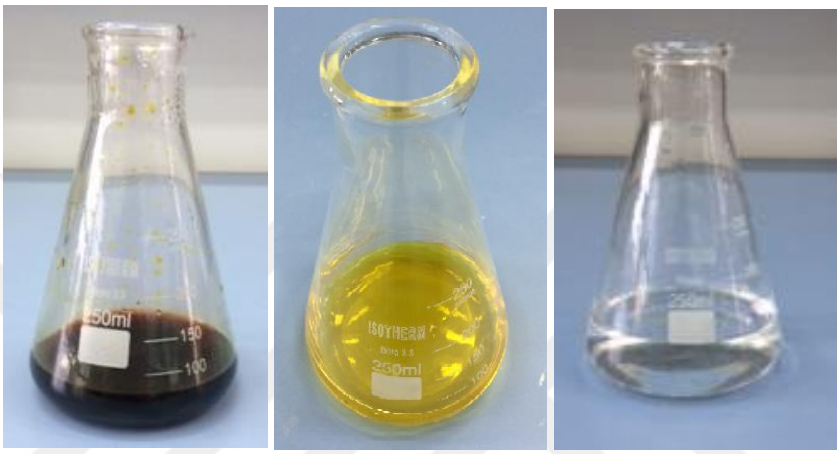
I = İyot, mL

Titrasyon üçlü set olarak yapılmalı ve sonuçların ortalaması alınmalıdır. İyot çözelti konsantrasyonu 0,1 ± 0,001 N olmalıdır. Eğer değilse, iyot çözeltisi hazırlama ve iyot çözeltisi ayarlama işlemleri tekrarlanmalıdır.

Bu prosedür toz veya granüler aktif karbona uygulanmaktadır. Elde edilen optimum özelliklere sahip aktif karbon numunesi, 250 mL'lik erlene koyulmuştur ve erlenin ağzı kapatılmıştır. Karbon içeren erlene 10 mL ağ. % 5'lik hidroklorik asit çözeltisi koyulmuştur. Karbonun hepsi ıslanana kadar erlen çalkanmıştır. Erlen çeker ocak içinde bir ısıtıcıya yerleştirilmiş, kaynama gerçekleşene kadar beklenmiştir. Sülfürün uzaklaşması için 30 ± 2 saniye kaynatılmıştır. Erlen ısıtıcıdan alınmış ve soğuk ortamda bekletilmiştir. Daha sonra erlene 0,1 N ayarlanmış iyot çözeltisinden 100 ml

koyulmuştur. Erlenin ağzı kapatılmış ve hızlıca 30 ± 1 saniye çalkalanmıştır. Karışım filtre kağıdı ile filtre edilmiştir.

250 mL'lik erlen içine süzüntünün 50 mL'si konulmuştur. Süzüntü 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile soluk sarı renge gelene kadar titre edilmiştir. Sonra 2 mL nişasta indikatör çözeltisi eklenmiştir. Çözelti renksiz olana kadar sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titrasyona devam edilmiştir. Titrasyon işlemi sırasında çözelti rengi değişimi Şekil 6.8'de gösterilmektedir. Harcanan sodyum tiyosülfat hacmi kaydedilmiştir.



Şekil 6.8 Titrasyon işlemi sırasında çözelti rengi değişimi

6.4.6 Adsorpsiyon Uygulaması

Elde edilen optimum özelliklere sahip aktif karbon numunesi sentetik atık su adsorpsiyonu işleminde uygulanmıştır. Sentetik atık olarak Cr (VI) standart çözeltisi kullanılmıştır. Adsorpsiyon uygulaması için standart çözelti distile su ile seyreltilerek 100 mg/l konsantrasyona sahip bir Cr (VI) çözeltisi hazırlanmıştır. Toz haldeki aktif karbon adsorpsiyonda kullanılmak üzere bir pres yardımıyla pelet haline getirilmiştir.



Şekil 6.9 Hazırlanmış aktif karbon peleti



Şekil 6.10 Premere marka pres

Pres 2 tonluk basınç uygulayarak numuneyi pelet formuna dönüştürmüştür. Şekil 6.9'da hazırlanmış aktif karbon peleti ve Şekil 6.10'da kullanılan pres mevcuttur. Bir behere 20 mL Cr (VI) çözeltisi koyulmuş ve pelet çözelti içerisine atılmıştır. Farklı süreler kullanılarak en iyi adsorplamanın gerçekleştiği dakikayı belirlemek amaçlanmıştır. İşlem oda sıcaklığında ultrasonik su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süresi 15-120 dakika aralığında olacak şekilde ayarlanmıştır. Her periyodun sonunda, süspansiyon halindeki karışımdan sıvı kısım santrifüj yardımıyla ayrılarak tartılmıştır (Şekil 6.11). Adsorpsiyon işlemi sırasında azalan Cr (VI) miktarı hesaplanmıştır. En yüksek adsorpsiyonun olduğu süre, optimum adsorpsiyon süresi olarak kabul edilmiştir.



Şekil 6.11 Santrifüj cihazı

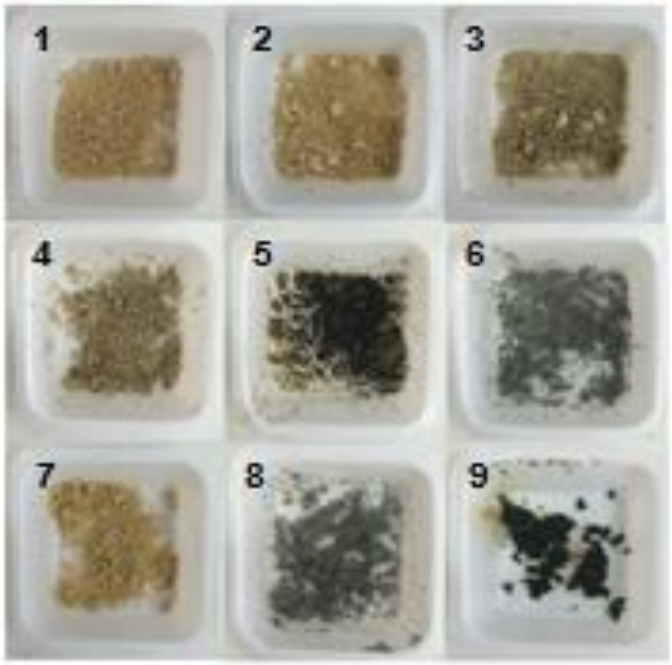
BÖLÜM 7

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

7.1 Taguchi Metot Sonuçları

Fosforik asitin özkütlesi 1,71 kg/l'dir. Bu değer yardımıyla deney sırasında mL olarak kullanılan fosforik asitin ağırlığı hesaplanmıştır. Emdirme oranı (X_p) ise, Eşitlik (7.1)'de verilen formül [2] yardımı ile elde edilmiştir. Aktif ürün numuneleri Şekil 7.1'de gösterilmiştir.

Emdirme oranı (X_p) = H_3PO_4 ağırlığı (g) / Aktif ürün ağırlığı (g) (7.1)



Şekil 7.1 Aktif ürün numuneleri

Birinci Taguchi deney seti sonucunda elde edilen emdirme oranı (X_p) değerleri Çizelge 7.1'de verilmiştir.

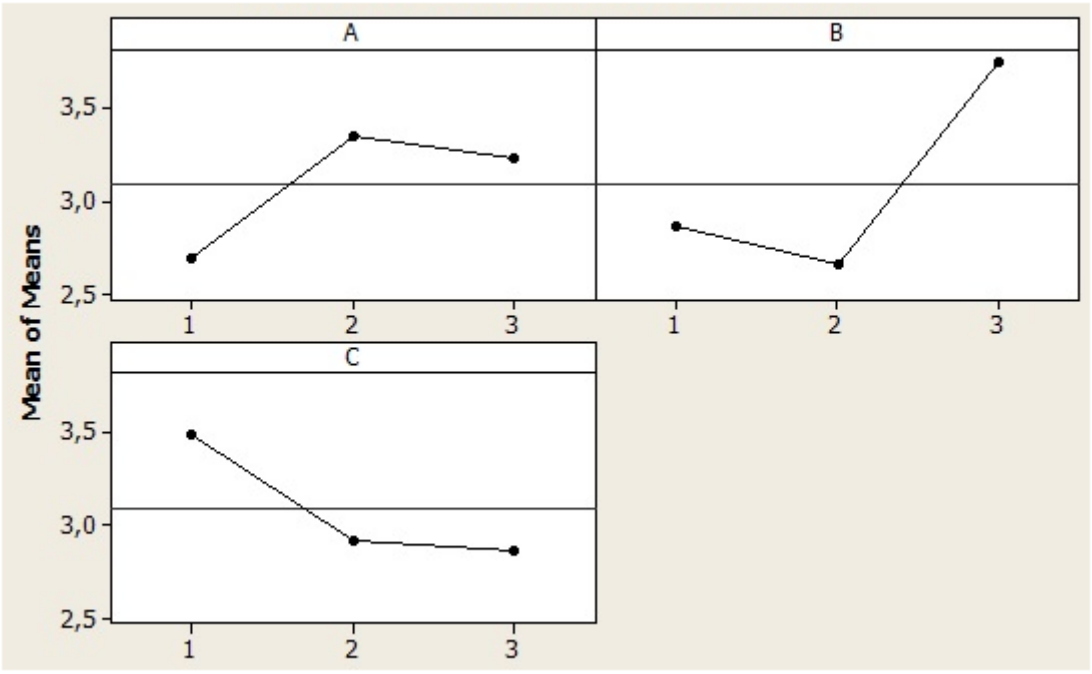
Çizelge 7.1 Taguchi deney setine göre X_p değerleri

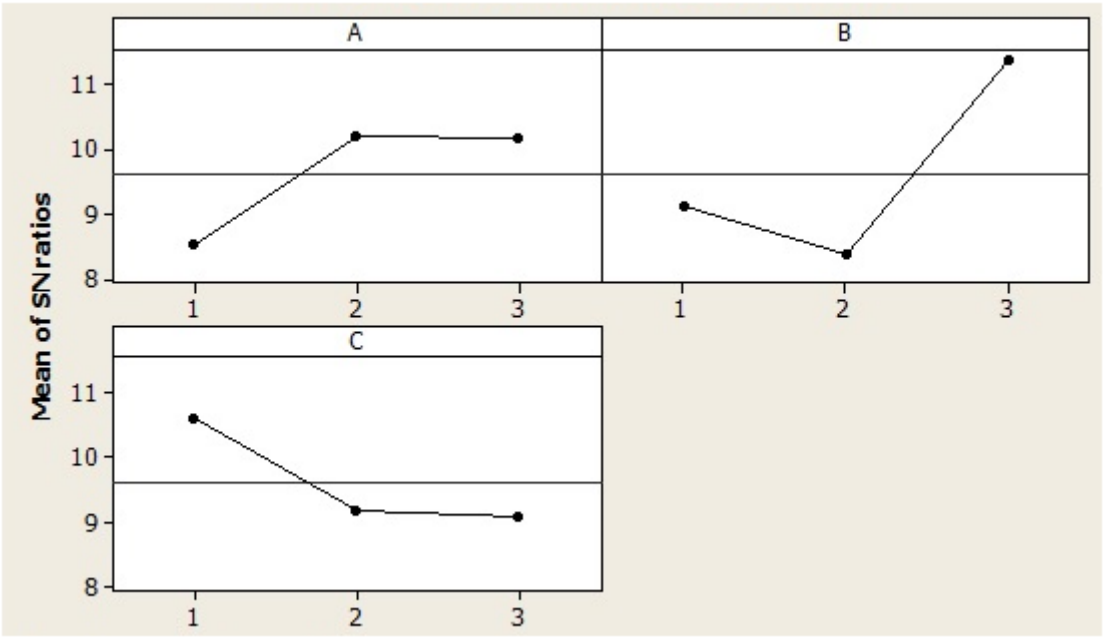
Deney No	X_p
1	2,6
2	2,2
3	3,2
4	3,0
5	2,4
6	4,5
7	2,9
8	3,2
9	3,4

Çizelge 7.1'de verilen emdirme oranları ile Şekil 7.2'deki Taguchi grafikleri elde edilmiştir. Bu grafikler değerlendirildiğinde 9 deney içerisinden 6. deneyin optimum nokta olduğu belirlenmiştir.

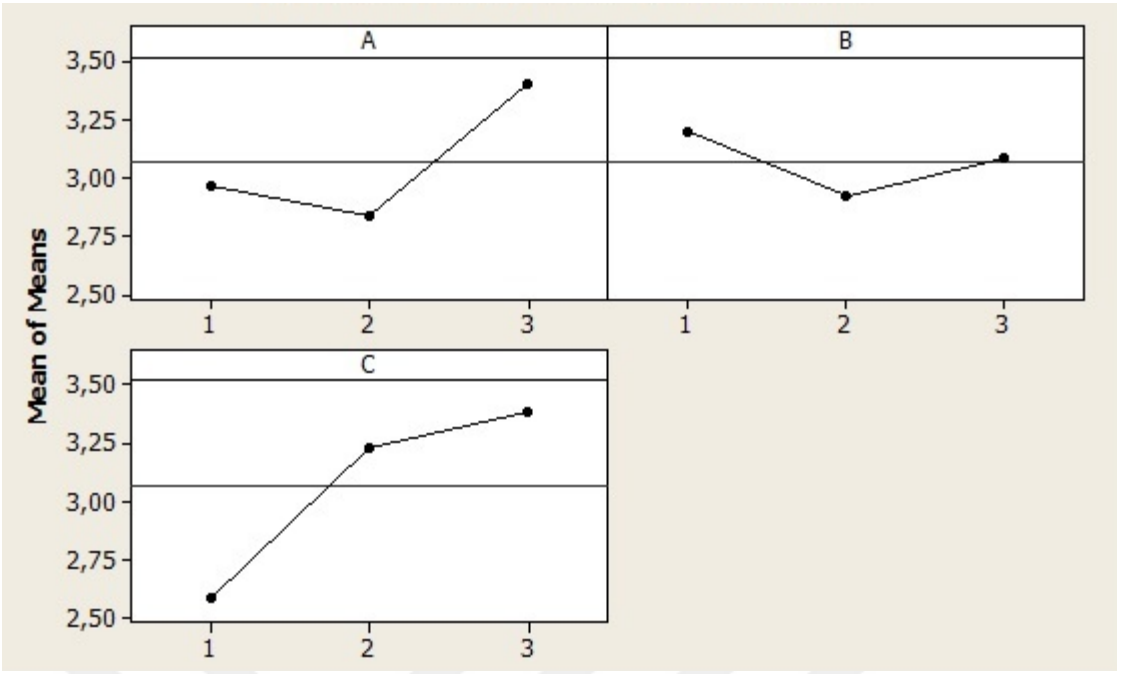
İkinci deney setinde incelenen parametre karbonizasyon sıcaklığıdır. Numune kül fırınına koyulmadan önce kroze ile birlikte tartımı alınmıştır. İşlem süresi tamamlandıktan sonra kroze desikatöre koyulmadan önce yine tartılmıştır. İlk tartım ve son tartım arasındaki farktan elde edilen veriler ile Taguchi grafikleri çizdirilmiş ve optimum sıcaklığa sahip numunenin 7. numune (600°C) olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Şekil 7.3'te ikinci Taguchi seti sonuçları mevcuttur.

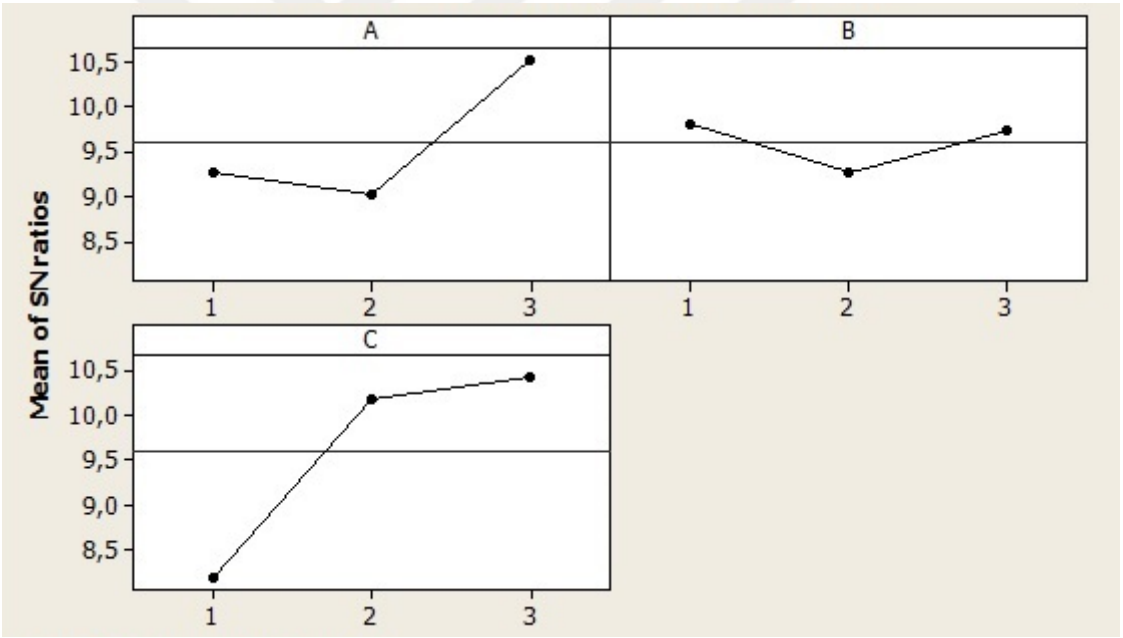
Üçüncü deney setinde incelenen parametre ise karbonizasyon süresidir. İkinci deney setinde yapıldığı gibi ilk ve son tartım arasındaki farktan yararlanılarak elde edilen sonuçlar yardımıyla Taguchi grafikleri çizdirilmiştir. Şekil 7.4'te mevcut olan grafiklerden optimum süreye sahip numune, 4. numune (60 dakika) olarak belirlenmiştir.



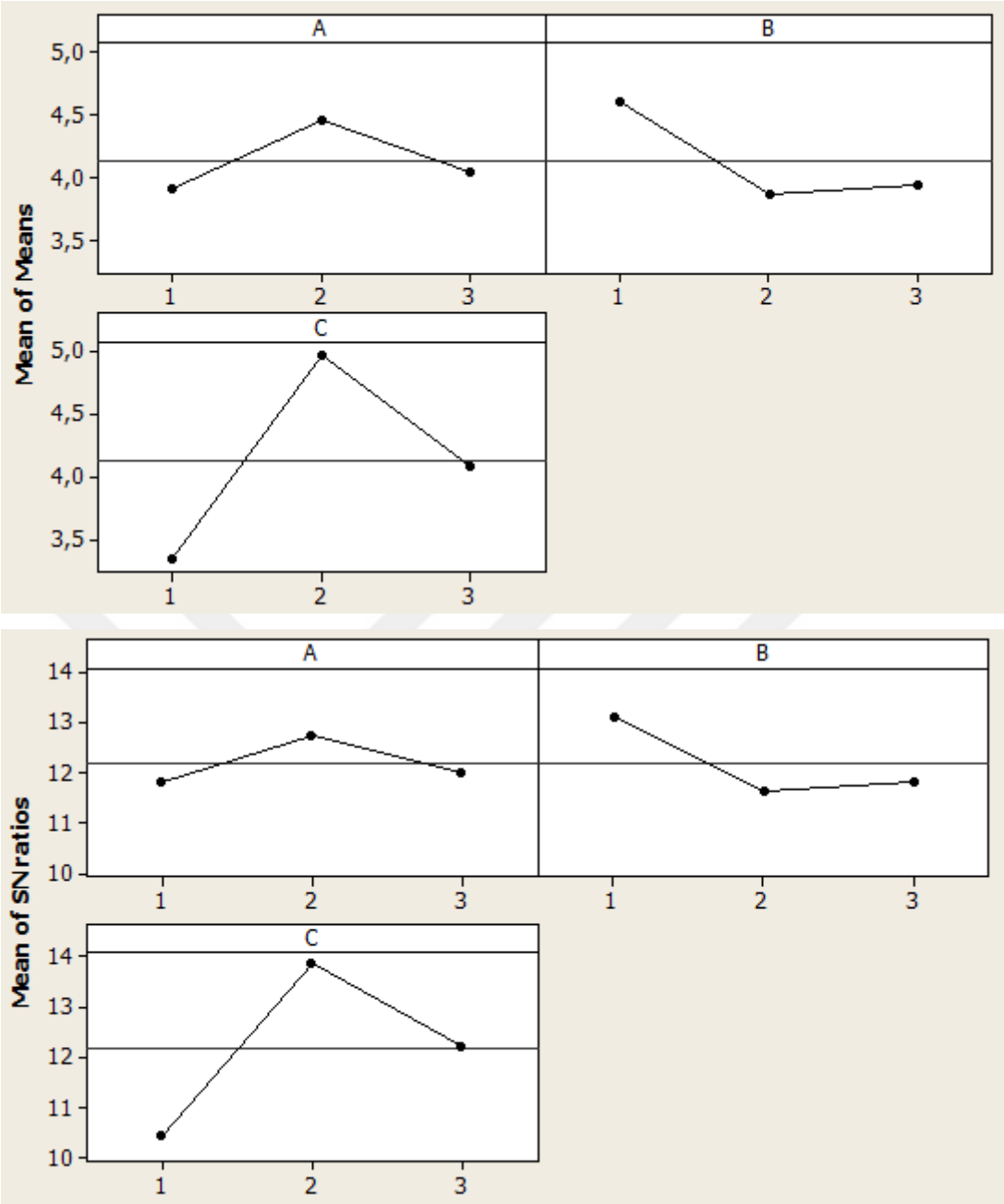


Şekil 7.2 Birinci Taguchi seti sonuçları





Şekil 7.3 İkinci Taguchi seti sonuçları



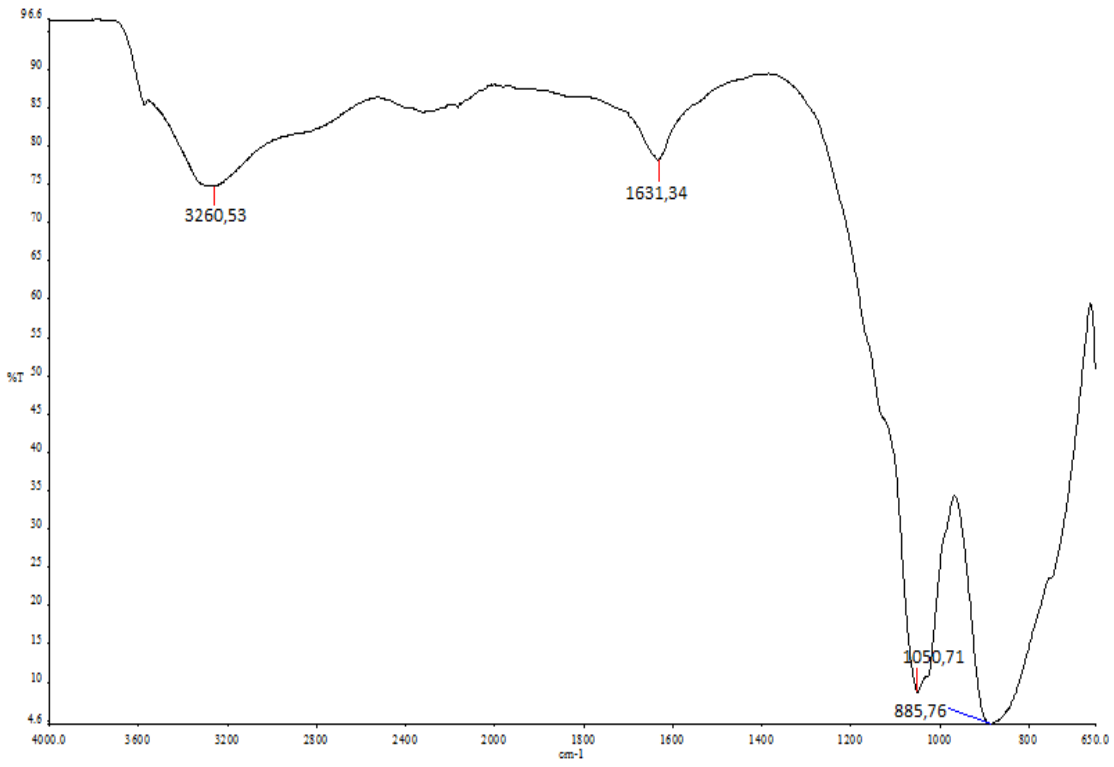
Şekil 7.4 Üçüncü Taguchi seti sonuçları

7.2 BET Analizi Sonuçları

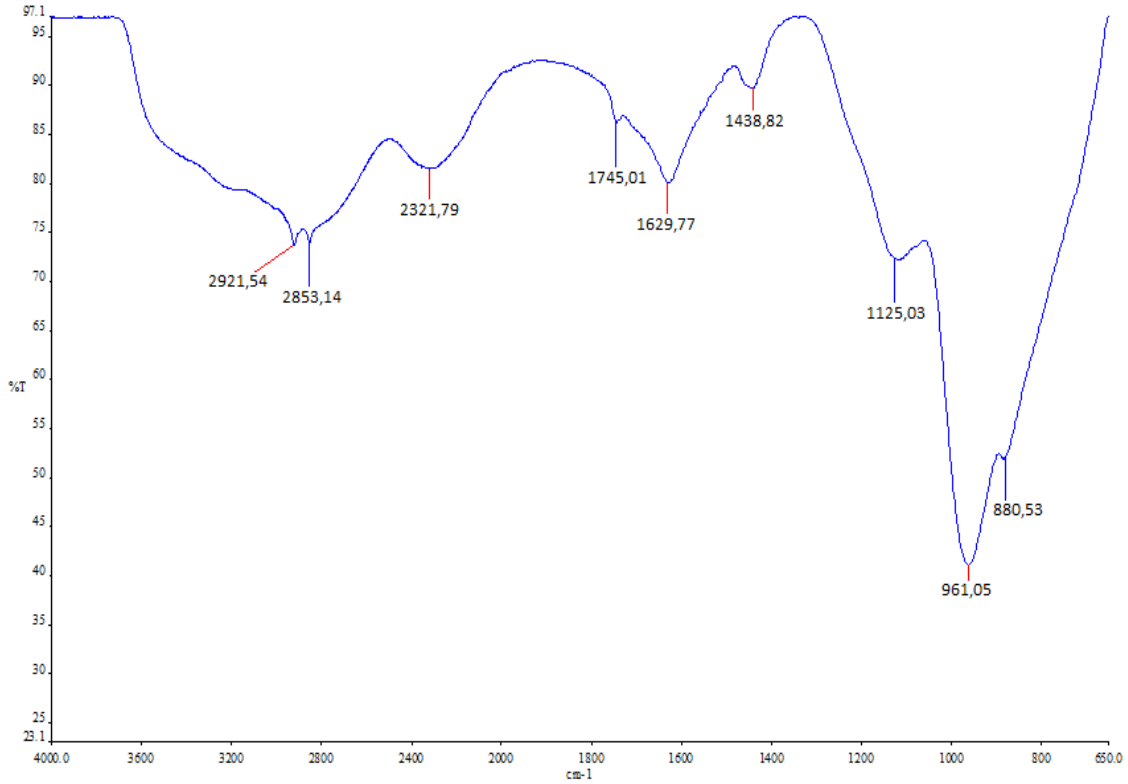
Birinci deney setinin optimum numunesi (6. numune) üzerinde yapılan BET analizi sonucu yüzey alanı 59,044 m^2/g, gözenek hacmi 0,084 cc/g, gözenek çapı ise 0,980 nm olarak bulunmuştur. Kömürden elde edilen ticari aktif karbona ait BET analizi sonucu yüzey alanının 888,440 m^2/g, gözenek hacminin 0,583 cc/g, gözenek çapının ise 1,116 nm olduğu belirlenmiştir.

7.3 FT-IR Analizi Sonuçları

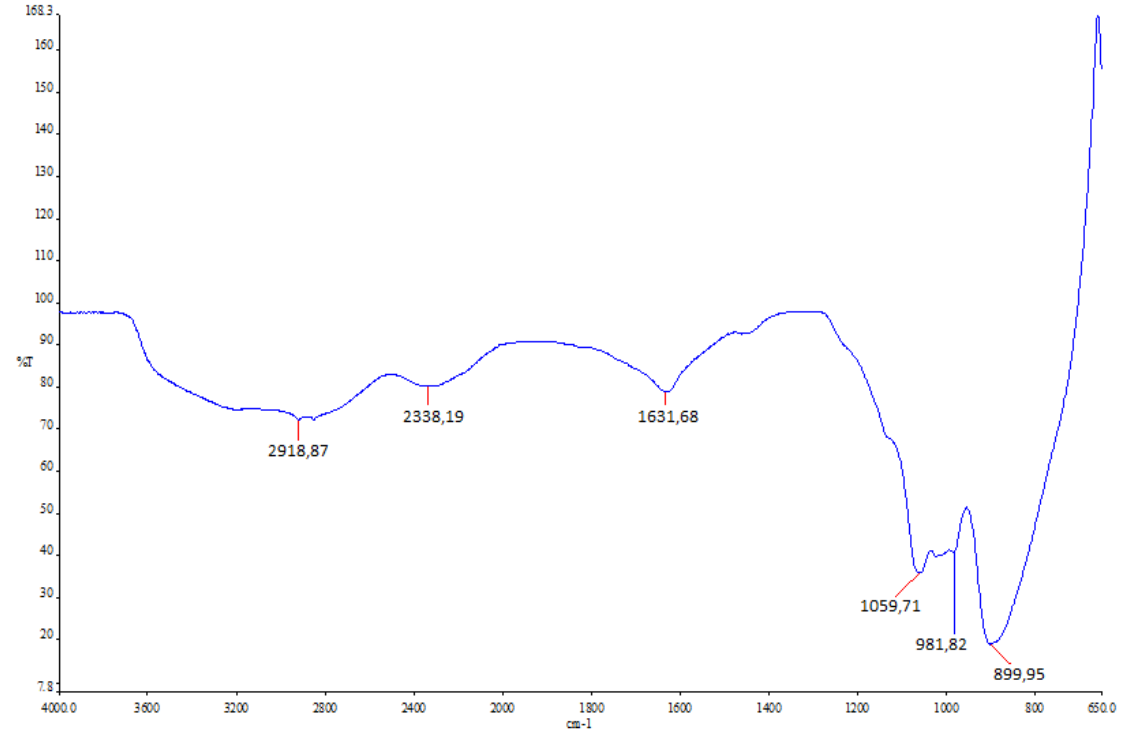
2800 cm^{-1} civarında elde edilen pik alifatik gruplardan (-CH_3 ve -CH_2-) kaynaklı karakteristik piklerden biridir. 3200-3500 cm^{-1} aralığında elde edilen pikler OH titreşiminden kaynaklanmaktadır ve yüzeyde kimyasal olarak adsorplanan su ve hidroksil gruplarının varlığından ortaya çıkmaktadır. C=C bağlarının geriliminden meydana gelen karbonil grubunun varlığını, 1600-1650 cm^{-1} aralığında elde edilen pik göstermektedir. 1400-1600 cm^{-1} aralığında oluşan pikler aromatik halkadan kaynaklanan titreşimlerle oluşmaktadır. 850 cm^{-1} civarında oluşan pikler CH titreşimini temsil etmektedir. Sonuç olarak, analiz verileri literatür [41] ile uyumluluk göstermekte ve aktif karbonun başarıyla üretildiğini ortaya koymaktadır (Şekil 7.5-7.7).



Şekil 7.5 Birinci set optimum numuneye ait FT-IR analiz sonucu



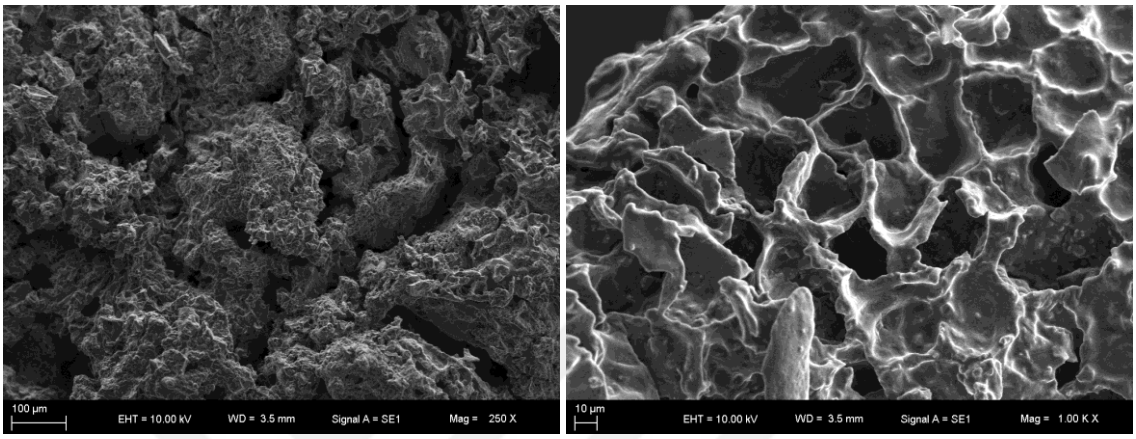
Şekil 7.6 İkinci set optimum numuneye ait FT-IR analiz sonucu



Şekil 7.7 Üçüncü set optimum numuneye ait FT-IR analiz sonucu

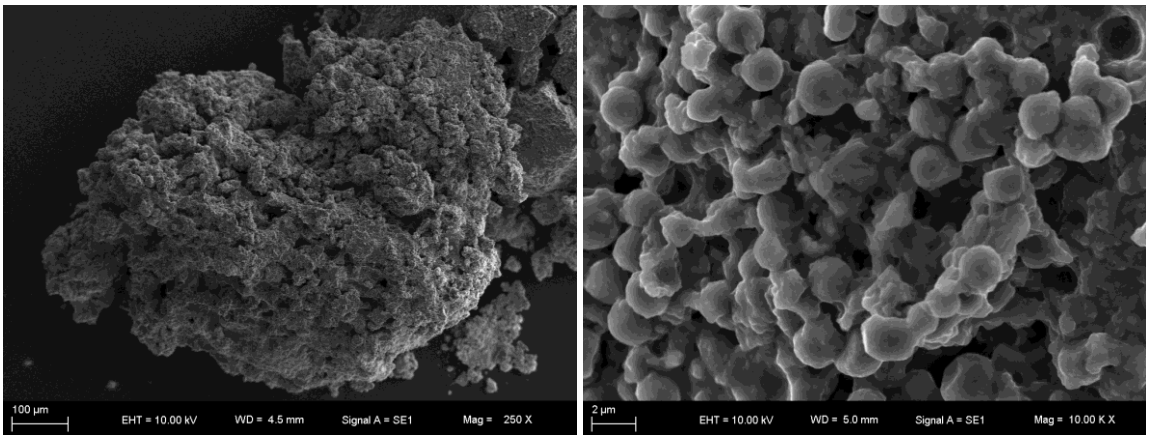
7.4 SEM Analizi Sonuçları

SEM analizi ile ikinci ve üçüncü sete ait optimum numunelerin yüzeyleri incelenmiştir. Şekil 7.8'da ikinci sete ait optimum aktif karbon numunesine X250 büyütme oranı ile bakıldığında yüzeyde gözenekliliğin mevcut olduğu, X1000 büyütme oranında ise mezo ve makro gözenekli yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 7.8 İkinci sete ait optimum numunenin SEM görüntüleri (X250 ve X1000)

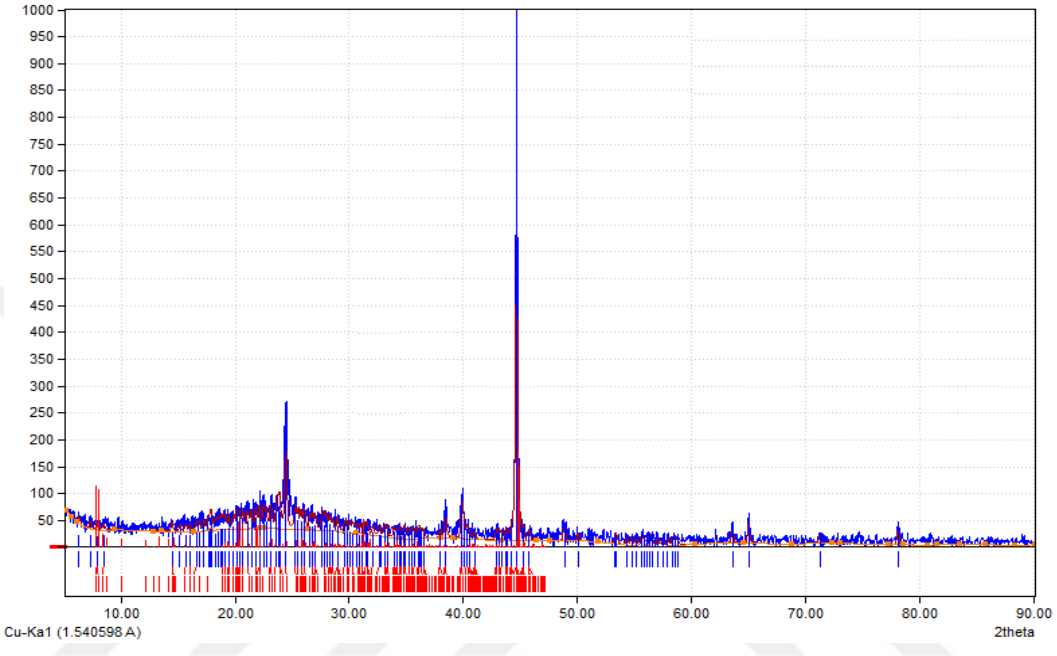
Şekil 7.9'da üçüncü sete ait optimum aktif karbon numunesine X250 büyütme oranı ile bakıldığında yüzeyde gözenekliliğin mevcut olduğu, X10000 büyütme oranında ise mikro ve mezo gözenekli yapıya sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca yüzeyde küre şekilli partiküllerin kitleler halinde dağıldığı morfolojik olarak görülmektedir.



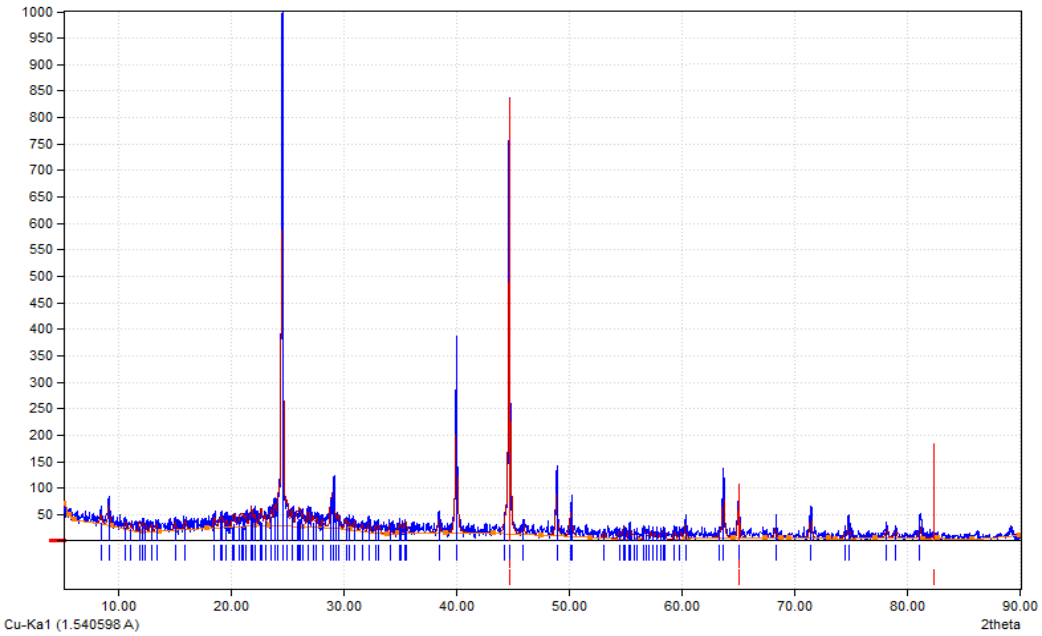
Şekil 7.9 Üçüncü sete ait optimum numunenin SEM görüntüleri (X250 ve X10000)

7.5 XRD Analizi Sonuçları

Şekil 7. 10'de görülen pikler yaklaşık 24, 40 ve 44 teta değerine tekabül etmektedir. Şekil 7. 11'de görülen pikler yaklaşık 25, 40 ve 45 teta olarak tekabül etmektedir. İkinci ve üçüncü sete ait optimum numunelerin XRD analizi sonucuna göre elde edilen pikler aktif karbon pik değerleri ile örtüşmektedir.



Şekil 7.10 İkinci sete ait optimum numunenin XRD analizi sonucu



Şekil 7.11 Üçüncü sete ait optimum numunenin XRD analizi sonucu

7.6 İyot Sayısı Tayini Sonucu

Birim karbon başına adsorplanan iyot miktarını (X/M) aşağıdaki (7.2), (7.3), (7.4) ve (7.5) eşitlikleri [40] kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$A = (N_2)\ (12693{,}0) \tag{7.2}$$

$$B = (N_1)\ (126{,}93) \tag{7.3}$$

N_2 = iyot çözeltisinin normalitesi, (0,1 N)

N_1 = sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi (0,1 N)

$$DF = (I + H)/F \tag{7.4}$$

DF = Seyreltme faktörü

I = İyot, mL

H = % 5'lik derişimde HCl, mL

F = Süzüntü, mL

$$X/M = [A - (DF)\ (B)\ (S)]/M \tag{7.5}$$

X/M = Birim aktif karbon başına adsorplanan iyot miktarı, mg/g

S = Sodyum tiyosülfat, mL

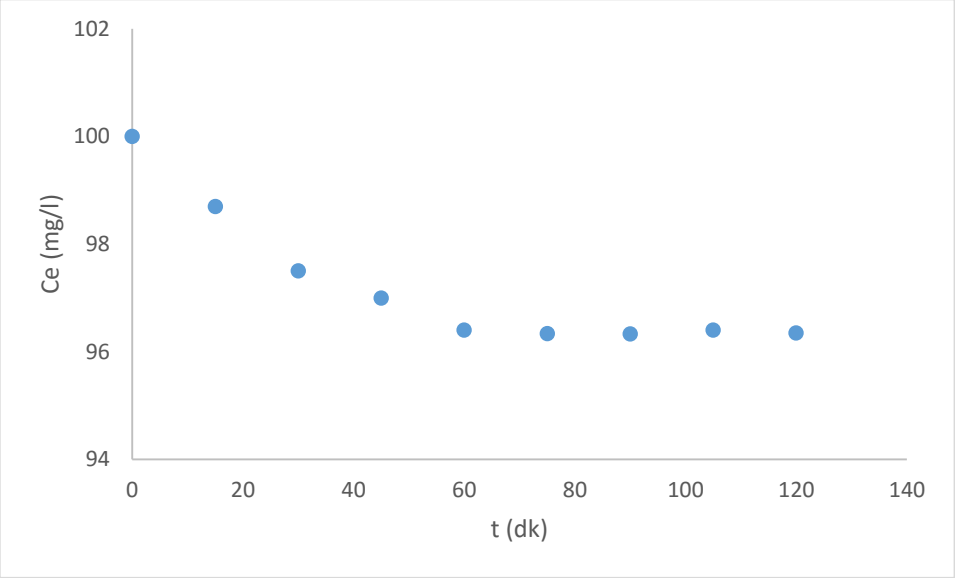
M = Kullanılan aktif karbon, g

Gerekli işlemler yapıldığında birim aktif karbon başına adsorplanan iyot miktarı (X/M), 722,5 mg/g olarak bulunmuştur.

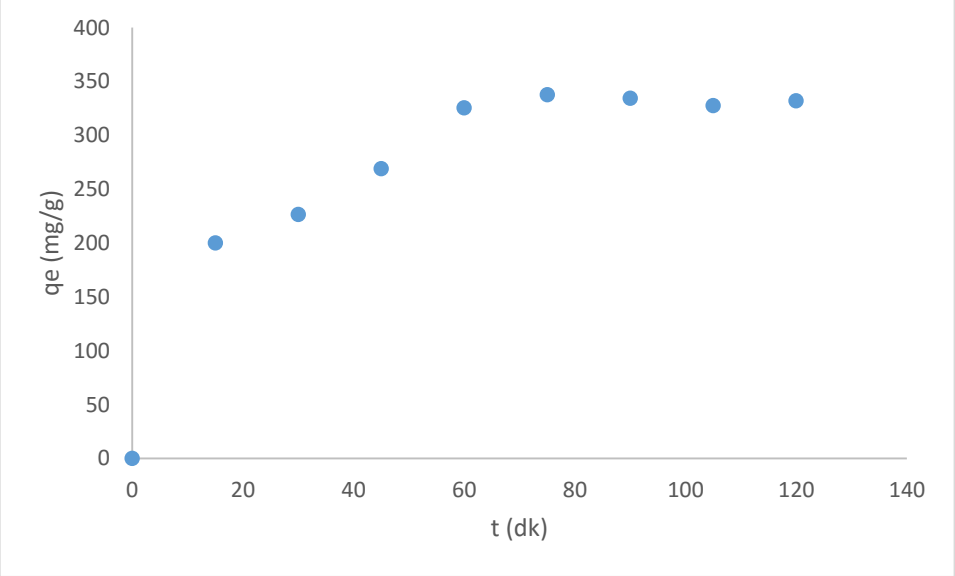
7.7 Adsorpsiyon Uygulaması Sonucu

Sıvı faz uygulamalarında aktif karbon ile adsorpsiyon çalışması sentetik atık su kullanılarak yapılmıştır. Aktif karbonun, değişen sürelerde çözelti içerisindeki Cr (VI) iyonlarını adsorplama kapasitesi incelenmiştir. Optimum koşullara sahip numune ile gerçekleştirilen adsorpsiyon uygulamasında, 60 dakikaya kadar çözelti içinde Cr (VI)

miktarında azalış gözlenirken, 60. dakikadan sonra süre arttıkça adsorplanan madde miktarında dengeye ulaşma görülmüştür (Şekil 7.12, Şekil 7.13).



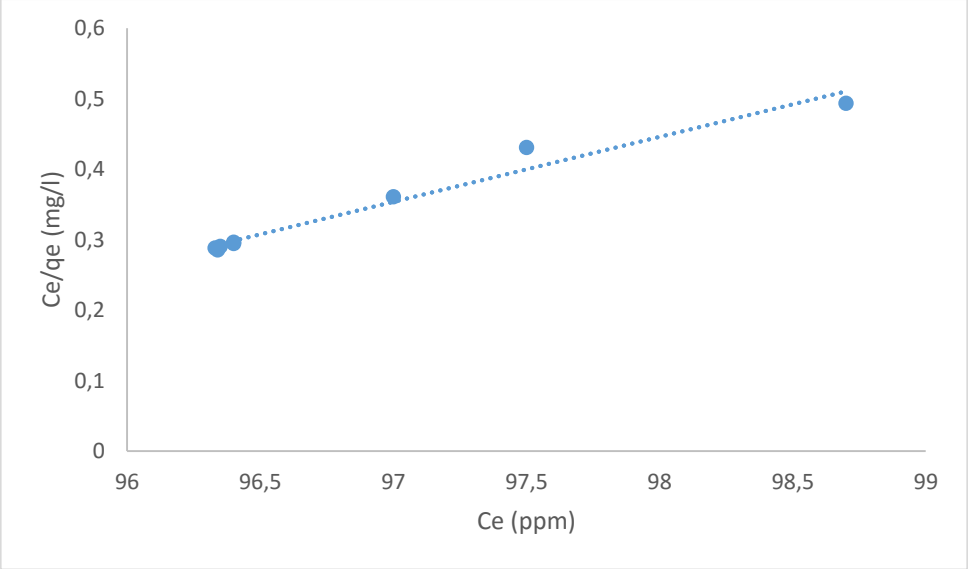
Şekil 7.12 Süreye bağlı olarak krom içeren çözeltide kalan madde miktarındaki değişim



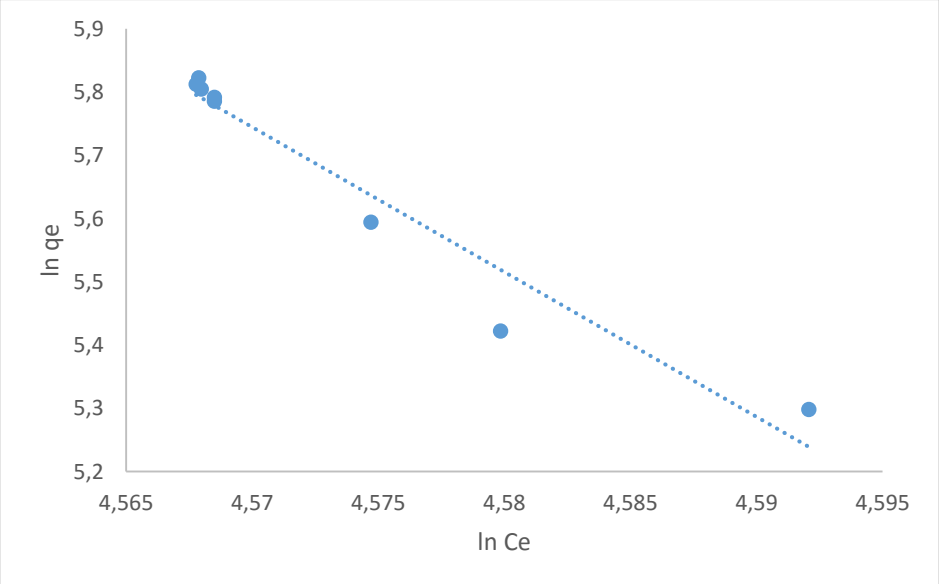
Şekil 7.13 Süreye bağlı olarak adsorban madde üzerinde adsorplanan madde miktarı

**Langmuir ve Freundlich İzotermleri*

Yapılan adsorpsiyon çalışması sonucu elde edilen verilerle, Langmuir izoterminin Freundlich izotermine kıyasla daha uygun olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.14). Freundlich adsorbsiyon izoterminde, adsorpsiyon yoğunluğu olarak ifade edilen n değerinin $n < 1$ şeklinde olması nedeniyle [42], adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen deneysel verilerin Freundlich adsorpsiyon izotermine uygun olmadığı saptanmıştır (Şekil 7.15).



Şekil 7.14 Langmuir izotermi



Şekil 7.15 Freundlich izotermi

Adsorpsiyon çalışması için farklı izotermlerin korelasyon katsayıları ve sabitleri, Çizelge 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7.2 İzoterm çalışması sonuçları

İzoterm parametreleri
Langmuir a_L=0,01 K_L=0,116 Q_{max}=11,6 0<R_L<1 (R_L=0.5; izoterm elverişlidir) R^2=0,9685
Freundlich n=0,044 R^2=0,9449

BÖLÜM 8

SONUÇ ve ÖNERİLER

Yapılan çalışmalar sonucunda, optimum emdirme oranı 4,5 (H_3PO_4 ağırlığı / aktif ürün ağırlığı) olarak belirlenmiştir. En iyi mikrodalga kurutma süresi 15 dakika, karbonizasyon sıcaklığı 600°C, en iyi karbonizasyon süresi ise 60 dakika olarak tespit edilmiştir (Fosforik asit: % 50; Çinko borat: % 25 ağ/ağ). BET, FT-IR, SEM ve XRD analizleri ile kahveden aktif karbon üretiminde olumlu sonuçlar alındığı görülmüştür. Adsorpsiyon için optimum koşullara sahip aktif karbon numunesi üretilmiştir. Bu numune ile gerçekleştirilen Cr (VI) adsorpsiyonu sonucunda en iyi adsorpsiyon kapasitesi için optimum süre 60 dakika olarak belirlenmiştir ve yapılan izoterm çalışmalarında Langmuir izoterminin Freundlich izotermine göre daha başarılı sonuç verdiği görülmüştür.

Yapılan çalışmada kimyasal aktivasyon metodu gerçekleştirilmiş ve aktivasyon maddesi olarak fosforik asit kullanılmıştır. Kimyasal aktive edici madde olarak çinko klorür veya potasyum hidroksit kullanılarak çalışmanın genişletilebileceği düşünülmektedir.

Deneysel plana göre birinci set sonucunda elde edilen emdirme oranına göre diğer setlerde de bu oran kullanılmıştır. Çalışma farklı emdirme oranlarında da gerçekleştirilerek, yüzey alanı, gözenek hacmi değerleri incelenebilir.

Deneysel aşamada üretimde çinko borat ilavesi yapılmıştır. Sıvı faz uygulamaları için çinko boratın sudaki çözünürlüğünün az olmasından faydalanmak amaçlanmıştır.

Sentetik atık su çözeltisinden Cr (VI) adsorpsiyonu yapılmıştır. Üretilen aktif karbon, çözeltiden farklı ağır metallerin adsorpsiyonunda da denenebilir.

Çinko borat aynı zamanda alev geciktirici, duman baskılayıcı bir malzemedir. Yüksek dehidrasyon sıcaklığına sahiptir. Bu özellikleri göz önünde bulundurularak elde edilen aktif karbon ile gaz adsorplayıcı (savunma sanayi vb.) olarak kullanıldığı uygulamaların yapılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Küçükgül, E.Y., (2004). "Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi", DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi, 6(3): 41-56.

[2] Lamine, S.M., Ridha, C., Mahfoud, H.M., Mouad, C., Lotfi, B. ve Al-Dujaili, A.H. (2014). "Chemical Activation of an Activated Carbon Prepared from Coffee Residue", Energy Procedia, 50: 393 – 400.

[3] Döşemen, Y., (2009). Kestane Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[4] Şayan, E. ve İngeç, A., (2015). "Ultrases Yardımıyla Alkali Emdirilerek Hazırlanmış Aktif Karbonların Yüzey Alanlarının Modellenmesi ve Optimizasyonu", Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 16(2): 229-238.

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

[6] Beton, İ., (2011). Zeytin Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonda CO_2 Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, İstanbul.

[7] Şamdan, C., (2013). Kabak Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi, Boya ve Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

[8] Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, F.M., Rivera-Utrilla, J. ve Sa´ nchez-Polo, M., (2007). "Waste Materials for Activated Carbon Preparation and its Use in Aqueous-phase Treatment: A review", Journal of Environmental Management, 85: 833–846.

[9] Bandosz, T.J., (2006). Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, Elsevier Ltd., 571.

[10] Güngör, C., (2010). Üzüm Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Bakır Gideriminde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

[11] Bansal, R.C., Donnet, J.B. ve Stoeckli, F., (1988). Active Carbon, Marcel Dekker, 4-22, New York.

[12] Orbak, İ., (2005). Tunçbilek Linyitinden Kimyasal Aktivasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[13] Vural, N., (2007). Paulownia Ağacı Odunundan $ZnCl_2$ Aktivasyonu ile Aktifleştirilmiş Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.

[14] Karacan, F. ve Karacan, S. (2014). "KOH ve $ZnCl_2$ Aktivasyonu ile Çanakkale - Çan Linyitinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu", Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 20(1): 1-8.

[15] Akikol, İ., (2005). Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar ile Sudan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[16] Mc Dougall, G.J., (1991). "The Physical Nature and Manufacture of Activated Carbon", Journal of South African Institute Mining and Metallurgy, 91(4): 109–120.

[17] Özsin, G., (2011). Production and Characterization of Activated Carbon from Pistachio-Nut Shell , Yüksek Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[18] Dabrowski, A., (2001). "Adsorption-From Theory to Practise", Advances in Colloid and Interface Science, 93: 135-224.

[19] Deniz, T., (2014). Çay Atığından Üretilen Aktif Karbon ile Sulu Çözeltiden Ağır Metallerin Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[20] Şahan, A., (2007). Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[21] Webb, P.A., (2003). "Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis", MIC Technical Publications, Norcross, Georgia.

[22] Karaman, İ., (2010). Soma Linyitinin Fiziksel Aktivasyonu ve Aktiflenmiş Ürüne Boyarmadde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[23] Chen, X., (2015). "Modelling of Experimental Adsorption Isotherm Data", Information, 6: 14-22.

[24] Raffes, A., Bernardet, V., David, B., Reinert, L., Lehocine, B.M., Dubois, M., Batisse, N. ve Duclaux, L., (2010). "Carbons Prepared from Coffee Grounds by H_3PO_4 Activation: Characterization and Adsorption of Methylene Blue and Nylosan Red N-2RBL", Journal of Hazardous Materials, 175: 779–788.

[25] Akyıldız, H., (2007). H_3PO_4 Aktivasyonu ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[26] Ching, S.L., Yusoff, M.S., Aziz, H.A. ve Umar, M. (2011). "Influence of Impregnation Ratio on Coffee Ground Activated Carbon as Landfill Leachate Adsorbent for Removal of Total Iron and Orthophosphate", Desalination, 279: 225-234.

[27] Yang, T. ve Lua, A.C. (2003). "Characteristics of Activated Carbons Prepared from Pistachio-nut Shells by Potassium Hydroxide Activation", Microporous and Mesoporous Materials, 63: 113-124.

[28] Bagheri, N. ve Abedi, J., (2009). "Preparation of High Surface Area Activated Carbon from Corn by Chemical Activation Using Potassium Hydroxide", Chemical Engineering Research and Design, 87: 1059-1064.

[29] Aygün, A., (2002). Yerli Doğal Maddelerden Aktif Karbon Üretimi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[30] Gençosman, B.Ç., Orbak, A.Y. ve Orbak, İ., (2015). "Deneysel Tasarım ile Sulu Çözeltilerden Metal Ayrışımına Etki Eden Faktörlerin Optimizasyonu", Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 20(1): 39-49.

[31] Uslu, T., (2007). "Faktörüyel Tasarım ve Süreç Optimizasyonu", Dokuz Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 9(1): 534-551.

[32] Özüak, S., (2008). Taguchi Deney Tasarımlarının Excel Çizelge Arayüzleriyle Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Kırklareli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırklareli.

[33] Canyılmaz, E. ve Kutay, F., (2003). "Taguchi Metodunda Varyans Analizine Alternatif Bir Yaklaşım", Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 18(3): 51-63.

[34] Şemen, S., Mercan, S., Yayla, M. ve Açıkkol M., (2016). "Elemental Composition of Green Coffee and its Contribution to Dietary İntake", Food Chemistry, 215: 92-100.

[35] Köseoğlu Yılmaz, P., Hacıbekiroğlu, I. ve Kolak, U., (2014). "Effect of Roasting on Antioxidant and Anticholinesterase Capacities of Coffee", Journal of Food and Nutrition Research, 53(3): 232-239.

[36] Fosforik Asit Özellikleri, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Phosphoric_acid, 08 Ekim2016.

[37] Eltepe, E.H., (2004). Çinko Borat Üretim Prosesi, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.

[38] Atakul, S., Gönen, M., Alp, B., Balköse, D. ve Ülkü, S., (2006). "Tinkal Mineralinden Çinko Borat Üretimi", Yedinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 5-8 Eylül 2006, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.

[39] Tuğrul, N., Acaralı, N.B., Kıpçak, A.S., Derun, E.M. ve Pişkin, S. (2013). "Temperature Effect on the Solid-State Synthesis of Dehydrated Zinc Borates", Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology 77: 358-362.

[40] ASTM D 4607, (1994). Standart Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon, Annual book of ASTM Standards.

[41] Ketcha, J.M., Dina, D.J.D., Ngomo, H.M. ve Ndi, N.J., (2012). "Preparation and Characterization of Activated Carbons Obtained from Maize Cobs by Zinc Cloride Activation", American Chemical Science Journal, 2(4): 136-160.

[42] Dinçyürek, Ö., (2006). Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atık Sulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Gözde BOZACI

Doğum Tarihi ve Yeri : 19.12.1993 – Çorlu

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : gzdebzc@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2016
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lise	Fen Bilimleri	Hacı Fahri Zümbül Anadolu Lisesi	2011

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2015-…	Trakya Laboratuvar Çevre Mühendislik İş Sağlığı ve Güvenliği Tic. Ltd. Şti.	Laboratuvar Sorumlusu

YAYINLARI

Bildiri

1. Bozacı, G., Acaralı N., Özgündüz H.İ. ve Saraç, H. (2016). “Sıvı Faz Uygulamalarında Kullanılmak Üzere Kahveden Aktif Karbon Üretimi ve Optimizasyonu”, 23-26 Ağustos 2016, İzmir.

ÖDÜLLERİ

1. Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm Birinciliği