

APPLICABILITY OF AGRICULTURAL BY-PRODUCT AS ADSORBENT IN WASTEWATER TREATMENT

Nevim GENÇ*

*Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İZMİT***Geliş/Received: 03.06.2004 Kabul/Accepted: 20.04.2005****ABSTRACT**

Although activated carbon adsorption is an efficient process in water treatment applications, high costs involved in both the production of carbon and the operation of adsorption units have caused to search alternative adsorbents. Agricultural by-products are a group of alternative adsorbent, with only one or several adsorption cycles, which is available locally in a cheap and abundant manner. In this review paper, adsorption applications of an agricultural by-product for removal of organic matter and heavy metal are evaluated and discussed. The research shows that the adsorption capacities of activated carbon obtained by carbonization and activation of agricultural by-product vary depending on the precursor matter and activation methods. In general, adsorption capacities of the experimental carbon are similar to those of commercially available activated carbon.

Keywords: Adsorbent, Agricultural by-product, Carbonization/activation, Removal of organic matter and heavy metal

TARIMSAL YAN ÜRÜNLERİN ATIKSU ARITIMINDA ADSORBANT OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİ**ÖZET**

Su arıtım uygulamalarında, aktif karbon ile adsorbsiyon çok verimli bir proses olmasına karşın gerek adsorbantın üretimi gerekse işletme maliyetinin yüksek oluşu alternatif adsorbant arayışını gündeme getirmiştir. Tarımsal yan ürünler tek kullanımlı veya birkaç adsorbsiyon devrinde kullanılabilir olarak düşünülen, kolay, ucuz ve bol miktarda bulunabilen alternatif adsorbant grubudur. Bu derleme niteliğindeki yazıda, tarımsal yan ürünlerin organik madde ve ağır metal giderimindeki uygulamaları değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmalar, tarımsal yan ürünlerin karbonizasyonu ve aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun adsorbsiyon kapasitesinin başlangıç ham maddesine ve aktivasyon metoduna bağlı olarak değişeceğini göstermiştir. Genel olarak, elde edilen deneysel karbonların adsorbsiyon kapasitesinin, ticari amaçlı satılan aktif karbonlar ile benzer olduğu bulunmuştur.

Anahtar Sözcükler: Adsorbant, Tarımsal yan ürünler, Karbonizasyon/aktivasyon, Organik madde ve ağır metal giderimi.

* e-posta: ngenc@kou.edu.tr

1. GİRİŞ

Adsorbsiyon, çözülmüş moleküllerin çözücüyü reddetme özelliği veya katıya olan ilgisi veya her ikisinin kombinasyonu sonucu katı yüzey (adsorbant) üzerinde birikimi olayıdır. Klasik arıtım sistemlerinde giderilemeyen veya bu sistemlerde toksik etki gösteren kirleticilerin atıksulardan gideriminde adsorbsiyon prosesi vazgeçilemeyen bir fiziksel arıtım yöntemi olarak karşımıza çıkar. Bunun yanısıra içme suyu arıtımında olduğu gibi mikroorganizma ile muamelenin istenmediği durumlarda da bu prosenin kullanımına sıkça rastlanmaktadır. Aktif karbon endüstride kullanılan adsorbantlardan en önemlisidir. İki adımdan oluşan bir prosesle üretilmektedir. Bu adımlar:

- Oksijenin sınırlı olduğu şartlarda organik maddenin ısıtılıp pirolizlenerek karbon ve hidrokarbondan oluşan bir kalıntının meydana gelmesi ve
- Hidrokarbonların buhar ve/veya hava ile ileri oksidasyona maruz bırakılması ile aktivasyonunun sağlanmasıdır.

Aktif karbon çok iyi tanımlanmış, evrensel ve çok yönlü bir adsorbanttır. Geniş spesifik yüzey alanı, yüzeyinin yüksek derecede reaktivitesi ve uygun gözenek boyutu dağılımı gibi spesifik özellikleri onu diğer adsorbantlardan farklı kılar. Aktif karbon üretiminde kullanılabilecek çok geniş aralıkta organik madde grubu vardır. Karbon olabilecek maddeler arasında botanik kökenli (odun, tarımsal atıklar, hindistan cevizi kabukları, meyve çekirdekleri), mineral kökenli (kömür, linyit, turba, petrol kok) veya polimerik maddelere (plastikler, eskimiş lastikler) rastlanabilmektedir [1].

Aktif karbonların spesifik özelliği, kullanılan ham maddeye ve aktivasyon çeşidine bağlı olarak değişmektedir. Adsorbsiyon işlemi, adsorbant üzerine olan bir kütle aktarımı olduğu için, adsorbant üzerindeki gözenek boyutunun dağılımı ve gözenek yapısı büyük önem taşımaktadır. Bu iki faktör, adsorbantın meydana getirildiği ham maddeye bağlıdır. Linyit ile bitümlü kömürden meydana gelen karbonlar karşılaştırıldığı zaman, genel olarak linyit karbonlarının bitümlü kömür karbonundan daha büyük gözeneğe, daha az spesifik yüzey alanına ve daha düşük hacim yoğunluğuna sahip olduğu belirlenmiştir. Hindistan cevizi kabuğu ile odundan meydana gelen aktif karbon karşılaştırıldığı zaman ise, hindistan cevizi kabuğu kökenli aktif karbondaki büyük oranda küçük gözeneklerin (mikro gözenek: 1 nm'den daha az yarıçaplı), odun kökenli aktif karbonunda ise nispeten orta gözeneklerin (mezo gözenek: 2-50 nm) ve büyük gözeneklerin (makro gözenek: >50 nm) önemli miktarda olduğu belirlenmiştir. Kullanılan ham madde ayrıca gözenek şeklini de etkiler, örneğin hindistan cevizi kabuğu kökenli aktif karbondaki büyük gözenekler yarık şeklinde iken, kömür kökenli aktif karbondaki eğri-büğü bir yapı gözlenir. Ham maddenin bileşimi de oluşacak aktif karbonun özelliğini belirler. Örneğin lignin içeriği yüksek maddeden meydana gelen aktif karbonlarda orta ve büyük gözenekler fazladır. Aktif karbon oluşumunda uygulanan karbonizasyon/aktivasyon metodu, elde edilecek ürünün kalitesinde önemli derecede etkili olur. Balcı ve diğ. (1994) tarafından yapılan çalışmada NH_4Cl ile muamele edilmiş ve edilmemiş badem kabuğu ve fındık kabuğu numunelerinin karbonizasyon sıcaklığı ile gözenek yapısının karakterizasyonu ve sorbsiyon kapasitesi arasındaki ilişki incelenmiştir. NH_4Cl ile doyurulmuş numunelerde karbonizasyon sıcaklığının 350 °C'den 700 °C'ye çıkartılması durumunda yüzey alanının 500 m^2/g 'dan 700 m^2/g 'a yükseldiği saptanmıştır. NH_4Cl ile muamele edilmemiş numunelerde gözlenen yüzey alanı değeri bu değer yaklaşık yarısı olmuştur [2]. Daud ve Ali (2004) tarafından Çizelge 3'e göre aktivasyon süresi değiştirilerek elde edilen hurma ağacı kabuğu ve hindistan cevizi kabuğu kökenli aktif karbonun gözenek dağılımı incelenmiştir [3]. Hurma ağacı kabuğu kökenli karbondaki meydana gelen küçük ve orta gözenek hacimleri, daima hindistan cevizi kabuğu kökenli karbondan yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durumun ise onun yüksek lignin içeriğinden kaynaklandığı şeklinde ifade edilmiştir. Büyük gözenekler, adsorbsiyon prosesinde çok az etkilidirler, ancak çok büyük molekülleri elemeye önemli rol oynarlar. Bu yüzden, adsorbsiyon işleminde yüksek oranda orta ve küçük gözenekler tercih edilir. Orta gözenekler, organik bileşiklerin adsorbsiyonu için çok

önemli gözenek gurubudur, oysa uçucu bileşiklerin giderimi, küçük boyutlu gözenekler ile sağlanır. Aktif karbon adsorbsiyon kapasitesinin belirlenmesinde toplam spesifik yüzey alanı önemli bir parametredir. Bunun yanında gözenek yapısı ve gözenek yüzeyindeki fonksiyonel grupların varlığı da dikkate alınmalıdır. Karbon yüzeyinin gözenek büyüklüğü (ki adsorbsiyon kapasitesini belirler), kimyasal yapısı (adsorblanması istenen polar ve polar olmayan molekül ile onun etkileşimini etkiler) ve aktif yerleri (diğer moleküller ile kimyasal reaksiyonun tipini belirler) vardır. Yüzey gruplarının elektriksel yükü, karbon yüzeyinde adsorblanması istenen hedef moleküllerin adsorbsiyonuna engel olabilir veya artırabilir. Eğer adsorblanması istenen molekül, karbon yüzeyi ile aynı elektrostatik yüke sahipse, geri itme meydana gelerek adsorbsiyon prosesi engellenir. Bununla birlikte, eğer adsorplanması istenen molekül ile karbon yüzeyi zıt yükler taşıyorsa bu moleküllerin adsorbsiyonu artacaktır. Bu yüzden, aktif karbonun adsorbsiyon durumu sadece yüzey alanı temelinde açıklanamaz. Aynı yüzey alanına sahip fakat farklı metotlarla veya farklı aktivasyon işlemleri ile hazırlanmış karbonlar çoğu kez belirgin şekilde farklı adsorbsiyon özelliği taşırlar. Etkili bir aktif karbon, giderilmesi istenen hedef molekülü tutacak uygun gözenek büyüklüğüne sahip büyük spesifik yüzey alanlı ve giderilmesi istenen molekül ile zıt yüzey yüküne sahip olmalıdır. Granül aktif karbonun (GAC) yüzey özellikleri kullanılan maddenin piroliz ve aktivasyon şartlarının bir fonksiyonu olduğu için, yüzey üzerindeki kimyasal grupların sayısı ve tipi, yüzeyin polaritesi, gözenek boyutu dağılımı ve toplam spesifik yüzey alanına göre onları nitelendirmek gerekir [4].

Ticari kullanım için düşünülen yan ürün adsorbantların, sadece iyi adsorptif özelliğine sahip olması yeterli değildir, bunun yanında kolon veya kesikli sistemlerdeki uygulamalarında aşınma etkisine karşı yüksek direnç göstermelidir. Uzun süreli kullanımlarda partiküller sağlamlığını korumalıdır. Ayrıca partiküllerin sağlamlığında veya adsorbsiyon kapasitesinde belirgin bir azalma olmaksızın uzun süre hizmet edebilmelidir. Bununla birlikte tek kullanımlı adsorbantların kullanıldığı durumlar da vardır. Örneğin yüksek derişimde metal içeren atıksular, çok kullanımlı reçineler ile arıtılmadan önce tek kullanımlı materyal ile ön arıtılabilir. Böyle tek kullanımlı adsorbantların giderimi ya kompostlama yada yakma yöntemi ile sağlanabilmektedir. Bu materyaller biyolojik parçalanabilir ve ayrıca biyoyakıt kaynağıdır [5].

Karbon üretiminde kullanılan tarımsal yan ürünler iki grupta sınıflandırılabilir. Birinci grup maddeler, şeker kamışı posası, pirincin kuru sapı (saman), soya kabukları, yerfıstığı kabukları ve pirinç kabukları gibi düşük yoğunluklu, yumuşak, sıkıştırılabilir atık ürünlerdir. İyi bir granül aktif karbon elde etmek için, birinci grup maddeler, uygun bir bağlayıcı ile karıştırılıp, ürünün yoğunluğunu artırmak için preslenerek granül formuna getirilir. Buna karşın ceviz kabuğu gibi ikinci grup maddeler sert, yoğun ve kolaylıkla sıkıştırılmazlar. İkinci grup maddeler ayrıca bağlayıcı ilavesi ve granülasyon işlemi olmaksızın granül aktif karbon üretimi için uygundur. Yumuşak maddelerden GAC'ın üretimi piroliz sırasında lignoselülozik partiküllerin iyi bir temasını sağlamak için bağlayıcılar kullanılmaktadır. Kömür katranı, kömür kökenli granül aktif karbonların üretiminde kullanılan en genel bağlayıcıdır. Bununla birlikte, şeker rafinerasyonunun yan ürünü olan şeker kamışı melası da, GAC üretmek için çeşitli tarımsal atıklarda bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Benzer şekilde şeker pancarı melası ve mısır şurubu gibi diğer sıvı yan ürünler de GAC üretiminde bağlayıcı olarak kullanılabilir. Kullanılan bağlayıcılar üretilen aktif karbonun fiziksel, kimyasal ve adsorptif özelliklerini etkilemektedir [6].

Çizelge 1'de farklı kökenli, farklı ticari isimler ile satılan aktif karbonların özellikleri verilmiştir. Aktif karbon çeşitli parametreler ile karakterize edilmektedir. Bu parametrelerden görünür hacim yoğunluğu, aktif karbonun üretildiği hammaddeye bağlı olarak değişen ve adsorbsiyon işleminin maliyetini etkileyen önemli bir parametredir. Yüksek yoğunluklu karbonlar birim hacim başına daha fazla molekül tutacakları için, sık sık temizlenerek yenilenmesine gerek kalmaz. Adsorbantın seçiminde yukarıda ifade edildiği gibi uygun gözenek dağılımına sahip geniş yüzey alanı tercih edilir. Aşınma, karbonun mekanik gücünün bir ölçüsüdür ve taşıma, işletme ve temizlenerek yenilenmesi sırasında karbonun nispi kayıplarını değerlendirmek için önemli bir parametredir. Kül içeriği, karbondaki safsızlık olarak değerlendirilen minerallerin bir ölçüsüdür.

Karbonun pH'sı, artırılmış suyun pH'sını etkilediği için önemli bir parametredir. Bu yüzden nötral pH genellikle tercih edilir. Karakterizasyonda diğer önemli bir parametre de iletkenliktir. Yüksek iletkenliğe sahip karbonlar tercih edilmez. Çünkü filtrelenen mineraller karbonun yüzeyi ile birleştiğinden adsorbsiyon prosesini girişim yaparak etkilerler [7].

Arıtım işleminde yüksek verim elde edilmesine karşın gerek aktif karbonun üretim maliyeti, gerekse işletme maliyetinin yüksek olması dolayısı ile özellikle son yıllarda alternatif adsorbantlar üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. İlgı, metal bağlama kapasitesine sahip, düşük maliyetli ve yerel olarak mevcut olabilen adsorbantlar üzerine yoğunlaşmıştır. Adsorbantlar kil, zeolit gibi doğal maddeler olabileceği gibi uçucu kül, oksitler gibi endüstriyel proseslerden oluşan atıklar da olabilir. Burada tarımsal atıkların atıksu arıtımında adsorbant olarak kullanımı üzerine yapılan çalışmalar değerlendirilmiştir.

Çizelge 1. Ticari amaçlı kullanılan aktif karbonun özellikleri

Özellikler	Kömür kökenli F200 (Calgon)	Hindistan cevizi kabuğu kökenli GRC-20(Calgon)	Hindistan cevizi kabuğu kökenli 206C AW (Barneby ve Sutcliffe)	Bitümlü kömür kökenli F-400 (Calgon)	Bitümlü kömür kökenli Minotar (Calgon)
Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	835	1038	898	944	750
Görünür hacim yoğunluğu (g/cm ³)	0,49	0,47	0,54	0,44	0,44
Aşınma (%)	3,26	7,27	7,26	21	46,8
Kül (%)	6,57	9,60	2,00	-	-
pH (-)	7,40	8,63	8,15	4,40	2,60
İletkenlik (µS)	5,85	9,08	12,0	-	-

2. ADSORBSİYON İZOTERMLERİ VE KİNETİK MODELLER

Adsorbsiyon çözünen moleküllerin katı yüzey üzerine doğru olan bir kütle aktarımıdır. Katı ile çözünen molekül arasındaki kütle aktarım hızını değerlendirmek için iki kinetik model uygulanır. Bunlar [8]:

Birinci dereceden kinetik model

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (1)$$

İkinci dereceden kinetik model

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + k_2 \cdot t \quad (2)$$

Burada;

Q_e = Nihai adsorbsiyon miktarı (mg/g)

Q_t = t zamanındaki adsorbsiyon miktarı (mg/g)

k_1 ve k_2 = Hız sabitleri (1/dakika)

t 'ye karşı $\log(Q_e - Q_t)$ grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi $\frac{k_1}{2,303}$ 'den k_1 değeri elde edilmektedir. Aynı şekilde t 'ye karşı $\frac{1}{Q_e - Q_t}$ grafiğe geçirilmesi ile elde edilen

doğrunun eğiminden k_2 değeri elde edilmektedir. Yapılan çalışmada, deneysel verilerin her iki modele iyi uyduğu belirlenmiştir [8].

Adsorbsiyon, partikül içi yayılım mekanizmasını açıklayan aşağıdaki Weber ve Morris eşitliği ile de değerlendirilebilir.

$$Q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (3)$$

Burada;

k_i =Partikül içi yayılım hız sabiti (mg/g.dakika^{1/2})

C =Sınır tabaka kalınlığı hakkında bilgi veren bir sayı (-)

$t^{1/2}$ 'ye karşı Q_t grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğimi k_i , kesim noktası ise C değerini verir.

Adsorbsiyon dengesi, genellikle iki klasik model ile tanımlanır. Bunlar: Freundlich modeli

$$Q_e = k.C_e^{1/n} \quad (4)$$

Langmuir modeli

$$Q_e = q_m \frac{b.C_e}{1 + b.C_e} \quad (5)$$

Burada;

k ve n = Freundlich katsayıları

C_e = Denge halinde adsorblanan hedef molekülün sudaki derişimi (mg/L)

q_m ve b = Langmuir katsayıları

Langmuir izoterminin esas karakteristiği boyutsuz ayırma faktörü (R_L) ile ifade edilir.

$$R_L = \frac{1}{1 + b.C_o} \quad (6)$$

Burada;

b = Langmuir sabiti (1/mg)

C_o = Adsorblanan molekülün sudaki ilk derişimi (mg/L)

R_L , izotermin durumunu belirlemektedir (Çizelge 2).

Çizelge 2. R_L değeri ile izoterm tipinin deęiřimi

R_L değeri	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Uygun olmayan
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

3. KARBON KAYNAĞI OLARAK TARIMSAL ATIKLAR

Son yıllardaki çalışmalar, tarımsal yan ürünlerin/atıkların aktif karbon üretimi için iyi bir ham madde olabileceği yönündeki eğilimi artırmıştır. Bu ise, bu atıkların yüksek karbon içeriğine sahip olmasından kaynaklanmıştır. Bitkilerin hücre duvarı 4:3:3 oranında selüloz-hemiselüloz ve lignin yapı birimlerinden oluşmaktadır. Bu yapı birimlerinde özellikle selüloz yeryüzü bitki örtüsünün temel organik yapısının yaklaşık 1/3'ünü oluşturmaktadır. Yeryüzünde, her yıl yaklaşık $33,124.10^{10}$ ton CO_2 'in %6'si selüloza dönüşmektedir [9]. Tarımsal faaliyetler sonucu oluşan selülozlu tarımsal atıkların doğada parçalanabilirlikleri çok düşük olduğu için selülozlu atıklar çoğu kez bir kirlilik kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Oysa büyük miktarlarda ortaya çıkan ve çoğu zaman giderilmesi problem olan bu tür atıklar, kullanılabilir bir hammadde olarak değerlendirmek gerekir. Bu tür tarımsal atıkların karbon adsorbant üretiminde kullanılması bu tür yaklaşımlardan biridir. Tarımsal atıkların karbon üretiminde kullanılması başlıca iki amaca hizmet eder. Bunlardan ilki, bu atıkların atıksu arıtım işlemi gibi faydalı bir amaç için kullanılıyor olması, ikincisi ise giderimi problem olan atıklara bu yolla ekonomik değer kazandırılmış olmasıdır. Örneğin pirinç fabrikalarının bir yan ürünü olan ve pirincin yaklaşık %20'si olduğu ifade edilen pirinç kabuğunun, adsorbant olarak kullanımı üzerine yapılan çalışmalarda başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

4. TARIMSAL YAN ÜRÜNLERİN ADSORBSİYON PROSESİNDE KULLANILMASI

Tarımsal yan ürünler iki şekilde adsorbant olarak hizmet vermektedir: İlki tarımsal atıkların herhangi bir işleme maruz bırakılmadan kullanımı, ikincisi ise karbonizasyon/aktivasyon işlemlerinden geçirildikten sonra kullanımı. Ham maddenin hava hariç, hiçbir kimyasal madde ilave edilmeksizin pirolizi ile oluşan basit karbonizasyonlu ürünler genellikle birkaç m^2/g spesifik yüzey alanlarına sahip aktif olmayan maddelerdir. Katran gibi maddelerin parçalanması veya çökmesinin sonucu olarak gözenekler dolar, veya en azından karbonun bozulması ile engellenir. Aktivasyon prosesinin amacı hacmi artırmak ve karbonizasyon sırasında yaratılan gözeneklerin çapını büyütmek ve yeni gözenekler yaratmaktır. Aktivasyon metotları genel olarak iki tiptir: termal veya fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyondur (NaOH, HCl gibi kimyasallar ile) [1]. Çeşitli atık yan ürünlerin alkali ile muamelesi, modifiye edilmemiş madde ile karşılaştırıldığında metallerin sorpsiyonunu geliştirdiği belirlenmiştir. HCl ise çeşitli sorbantlardan metal desorpsiyonunda en çok kullanılan kimyasaldır. Bu yüzden yan ürünlerin bünyesinde mevcut metal iyonlarının giderimini sağlayarak, metal adsorpsiyonu için uygun yerler yaratır. Isının uygulanması tarımsal atıkların fiziksel/kimyasal yapısını değiştirebilir, metal adsorpsiyon yerlerinin sayısını artırabilir veya azaltabilir [5]. Termal aktivasyon, karbonizasyon ürününün, yüksek sıcaklıkta oksitleyici madde ile birlikte molekülün gözenek yapısı ile birlikte yüzey alanını geliştiren bir prosesdir. Bu adım genellikle buhar, CO_2 , hava veya bu gazların herhangi bir karışımı gibi oksitleyici gaz varlığında 800-1100 °C arasındaki sıcaklıklarda yapılır. Oksijen temel olarak CO ve CO_2 karbon iskeletinin en reaktif kısmı ile tepkimeye girer. "Termal aktivasyon" maliyetini düşürmek için, esasen iki-safhalı ısıtma işlemi (karbonizasyon ve aktivasyon) dayanan yeni bir eğilim geliştirilmiştir. Yapılan çalışmalar, 800 °C'de hava ve buharlı bir karışım kullanılarak tek ısıtma adımında karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinin aynı zamanda yapılabileceğini göstermiştir. Ön bir işleme karbonize olmuş tarımsal yan ürünler ile işlem görmemiş tarımsal yan ürünlerin hemen hemen aynı yüzey alanına sahip oldukları ifade edilmiştir. Tek ısıtma adımı, klasik iki adımlı prosedürden daha büyük miktarda nihai ürün verir ve yüzey alanı 10 Å'dan daha küçük genişlikte gözenekler yaratır. Alaya ve diğ. (2000) tarafından yapılan çalışmada hurma dalı, hurma yaprağı, hurma çekirdeği, pirinç kabuğu ve mangal kömürü tozu'ndan aktif karbon üretimi için Çizelge 3'de ifade edildiği şekilde tek adımlı buhar pirolizi uygulanmıştır [1]. Tek adımlı prosedürün enerji ve zaman kaybını önlediği ifade edilen çalışmada buharın iki işlevine dikkat çekilmektedir: ilki buharın taşıyıcı gaz olarak iş görmesi (gaz halindeki

ürünlerin hızlı ve etkili giderimini artırır), ikincisi ise seçici gaz oluşum ortamı olarak iş görmesidir (orta sıcaklıklarda (600-700 °C) aşırı gaz oluşum önleniyor).

Aşağıda gerek organik gerekse inorganik kirleticilerin giderimine hizmet veren adsorpsiyon prosesinde tarımsal yan ürünlerin adsorbant olarak kullanılabilirliği ile ilgili çalışmalar özetlenmiştir.

4.1. Tarımsal Atıkların Organik Madde Gideriminde Kullanılabilirliği

Bir çok endüstride çok geniş aralıkta değişen organik maddeler kullanılmaktadır. Biyolojik parçalanabilirliği düşük/klasik biyolojik arıtım ünitelerine toksik etki gösteren organik maddelerin gideriminde adsorpsiyon metodundan geniş ölçüde faydalanılmaktadır.

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyalar yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı ve düşük biyolojik oksijen ihtiyacına sahip olmaları ile karakterize edilirler. Bu yüzden tekstil endüstrisi atıksularından boyar maddelerin gideriminde adsorpsiyon prosesi çok geniş ölçüde kullanılmaktadır. Robinson ve diğ., (2002) tarafında yapılan çalışmada, mısır koçanı ve arpa kabuğu boya gideriminde alternatif bir adsorbant olarak ele alınmıştır [10]. İki farklı parçacık boyutunun ($\leq 600 \mu\text{m}$ ve $(1 \times 4)\text{mm}$) adsorpsiyon etkinliğinin araştırıldığı bu çalışmada $\leq 600 \mu\text{m}$ parçacık boyutu ile ilk 5 saat içinde hızlı bir boya giderim oranı elde edilmiştir. Bu durum adsorbantların öğütülmesi ile elde edilen, ilave bağlanma yerlerinden kaynaklanabileceği şeklinde açıklanmıştır. $(1 \times 4)\text{mm}$ partikül boyutunda ise daha yavaş bir hızda giderim görülmüştür. Bu durum ise boya moleküllerinin büyük boyutlu partiküllere daha uzun zamanda bağlandığı şeklinde açıklanmıştır. 100 mg/L boya çözeltisi 1 g adsorbant ile 48 saat alıkonma süresi sonunda, $\leq 600 \mu\text{m}$ parçacık boyutlu mısır koçanı ve $(1 \times 4)\text{mm}$ parçacık boyutlu arpa kabuğu ile %92 boya giderimi sağlanmıştır. Tekstil endüstrisinde kullanılan Asid violet 17 boyasının giderimi için adsorbant olarak portakal kabuğunun kullanımı incelenmiştir [11]. Güneş ışığında dört gün kurutulup toz haline getirilen portakal kabukları ile yapılan kesikli sistem sorpsiyon denemeleri, bu atığın adsorbant olarak kullanılabilirliğini ortaya koymuştur. pH 6,3'de adsorpsiyon kapasitesi $19,88 \text{ mg/g}$ olarak belirlenmiştir. 10 mg/L boya derişiminde 600 mg/50 mL adsorbant dozunda pH 2'de, 80 dakika denge süresinde %87 giderim elde edilmiştir. Garg ve diğ., (2003) tarafından Çizelge 3'de ifade edildiği şekilde işlem görmüş talaşın, malahit yeşili boyar maddesini adsorblaması incelenmiştir [12]. H_2SO_4 ile işlem görmüş talaşın adsorpsiyon verimliliğinin formaldehit ile işlem görmüş talaştan daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu iki deneysel olarak elde edilen adsorbantın, ticari olarak mevcut aktif karbonla karşılaştırıldığı çalışmada deneysel olarak elde edilen adsorbantların daha düşük verimliliğe sahip olduğu bulunmuştur. Örneğin ticari aktif karbon ile adsorpsiyon işlemi, pH değişiminden etkilenmeyip %100 verim elde edilirken H_2SO_4 ile işlem görmüş talaş maksimum giderimi pH 6-9 arasında %99,5 oranında, pH 2'de ise %85'e azalmıştır. Formaldehit ile işlem görmüş talaşta ise pH 2'de giderim %37,8 oranında, pH 9'da ise %99,5'a yükselmiştir.

Önemli bir kirletici grubu olan uçucu organik bileşiklerin de gerek üretimi gerekse yanlış kullanımı ve yetersiz arıtımı sonucu, su kaynaklarına ulaşarak ciddi çevresel problemlere neden olmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı klorlanmış alifatikler ve klorlanmış ve klorlanmamış aromatikler gibi uçucu organik bileşikler (VOCs), genel olarak hava ile sıyırma veya granül aktif karbon ile arıtılır. Hava kullanılarak sıyırma yöntemi yardımı ile VOCs %95-99 giderilmesine rağmen VOCs'un atmosfere deşarj edilmesi bu prosesin kullanımını sınırlamıştır. Oysa granül aktif karbon, uçucu olmayan bileşikleri olduğu kadar uçucu bileşikleri de belirlenemeyen seviyelere indirebilir ve VOCs'un atmosfere deşarjını önleyebilir. Bansode ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışmada Çizelge 3'e göre fındık kabuğu ve badem kabuğundan elde edilen granül aktif karbonun VOCs (1,1-dikloroetan, kloroform, benzen, 1,1,1-trikloroetan, karbontetraklorür ve brom-diklorometan) adsorpsiyonundaki etkinliği kömür ve hindistan cevizinden elde edilen ticari aktif karbon ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir [7]. İki farklı hindistan cevizi kökenli aktif karbon ile kömür kökenli aktif karbondaki toplam VOC adsorpsiyonu

sırası ile 516-502 ppb/gC ve 476 ppb/gC iken , deneysel olarak üretilen karbonlarda PSS için 506 ppb/gC PSC için 430 ppb/gC PSA için 407 ppb/gC, ALA için 347 ppb/gC elde edilmiştir.

Tarımsal atıkların adsorptif özelliğinden faydalanıldığı bir başka çalışmada ise klorofenollerin giderimi ele alınmıştır. Selülozdan sonra doğada en yaygın doğal polimerlerden biri olan kitin'in 30 dakikada, 100 °C'de %50 NaOH'de N-deasetilasyon adımı ile hazırlanan poli D-glukozamin (chitosan) (BET yüzey alanı 11,8 m²/g) aktif karbona ekonomik bir alternatif olup, birçok fonksiyona sahip, özellikle içme suyu arıtımında geçiş metallerin gideriminde 40 yıl öncesinde faydalanılmıştır. Zheng ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada, yeraltı suyundan klorofenollerin chitosan ile sorpsiyonu incelenmiştir [8]. Tarımda, endüstride ve halk sağlığında kullanılan geniş spektrumlu biosidler olan klorofenoller tehlikeli atıklar listesinde öncelikli kirleticiler olarak tanımlanmaktadır. Klorofenollerin chitosan tarafından adsorbsiyonunun incelendiği çalışmada, adsorbsiyon hızının düşük sıcaklıklarda belirgin biçimde azaldığı, pentaklorofenolün giderim kapasitesinin, 6,5'dan daha yüksek pH seviyelerinde yarı yarıya azaldığı belirlenmiştir. %1'den daha büyük NaCl derişimlerinin poliklorofenolün sorbsiyonunu hemen hemen tamamen engellediği gözlenmiştir. Chitosanın aktif yerlerinde çok sayıda yüksek aktiviteli primer amino gruplar ve hidroksil grupların olması ona hidrofilik özellik kazandırmıştır. Bu ise mükemmel bir adsorbsiyon özelliğe sahip olmasına neden olmuştur. pH 6,2'de pentaklorofenol anyonik formda olup, Cl⁻ ile birlikte pozitif olarak yüklenmiş amino grupları ile aynı anda tepkimeye girer. Cl⁻ ile olan bu rekabet, pentaklorofenol giderimini azaltır. Bu yüzden tuzlu sularda etkili bir pentaklorofenol giderimi için ön işleme tuzluluğun giderilmesi gerektiği önerilmiştir.

Tarımsal yan ürün olarak değerlendirilen zeytinyağı üretimi sonucu oluşan karbonize olmuş katı kalıntıların, NH₃, toplam organik karbon (TOC) ve spesifik organik maddelerin giderimindeki etkinliği, ticari karbonlar ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir [13]. Bu çalışmada, TOC giderim verimi Sigma ve Chemviron ticari karbonlar ile üretilen deneysel karbonlarda sırası ile %94, %40 ve %37 olmuştur. NH₃ giderimi ise %82, %87 ve %78 olarak gözlenmiştir. Elde edilen deneysel karbonun, ticari karbonlar ile kirletici gideriminde benzer eğilim gösterdiği belirlenmiş olup endüstriyel atıksu arıtımında kullanılabilceği önerilmiştir.

4.2. Tarımsal atıkların ağır metal gideriminde kullanılabilirliği

Doğal sulardan ve atıksulardan metal iyonlarının gideriminde genellikle kimyasal çöktürme, membran filtrasyon, iyon değiştirme ve adsorbsiyon prosesleri kullanılmaktadır. Bu proseslerin her birinin, pratikte bazı üstünlüklerinin yanında bazı sınırlamaları da vardır. Aktif karbon özellikle aromatik organik moleküllerin adsorbsiyonunda oldukça etkindir. Bunun yanında yüzeyindeki oksijenlenmiş fonksiyonel gruplar sayesinde sulu ortamdan metal iyonlarını da adsorblayabilir. Yüksek gözeneklilik ve iyon değiştirme kapasitesi ile karakterize edilen bazı doğal maddeler adsorbant olarak kullanılabilir.

Bu doğal maddelerden olan badem, fındık ve çeşitli türdeki ceviz kabuklarının aktivasyonu ile meydana gelen aktif karbon ile Cu(II) ve organik madde (aseton, asetonitril, 1,4-dioxan, benzen ve toluen) giderimi incelenmiştir [14]. %50'lük H₃PO₄ ile 1:1 ağırlık oranında karıştırılan kabuklar 170°C'de 0,5-1 saat, ardından 450°C'de 1 saat aktivasyon şartlarına maruz bırakılmıştır. 350°C'de 4 saat yapılan ilave oksidasyon adımının karbonun adsorbtif yeteneğini veya yüzey alanını önemli derecede değiştirmediği saptanmıştır. Ayrıca üretilen deneysel karbonların bakır gideriminde, ticari aktif karbonlardan daha iyi performans gösterdiği saptanmıştır. Örneğin 3mM Cu(II) çözeltisinde, ticari aktif karbon 0,09 mmol Cu/gC bakır giderimi sağlarken, bu değer deneysel karbonlarda yaklaşık 0,2-0,29 mmol Cu/gC olmuştur. Ancak organik madde gideriminde deneysel karbonlar ticari karbonlardan daha düşük fakat yakın değerler elde edilmiştir.

İçme suyunda maksimum 0,3 mg/L'ye kadar izin verilen Fe(II) iyonunun, aşırı miktarda bulunması insan sağlığını etkilemesinin yanında su kaynaklarında aşırı miktarda bulunması

bulanıklığa, istenmeyen tad ve kokuya sebep olur. Acemioğlu (2004) tarafından yapılan çalışmada çam ağacı kabuğu tozunun (100 mesh elekten geçirilmiş), Fe(II) gideriminde biosorbent olarak etkinliği araştırılmıştır [15]. İlk Fe(II) derişiminin 55.604 mg/L'den 111,208mg/L'ye artması, adsorbe olan Fe(II) miktarında 0,735 mg/g (%65,62 giderim) den 1,225mg/g (%54,68 giderim)'a artmasına neden olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın adsorbsiyondaki etkisinin de incelendiği çalışmada Fe(II) ile ağaç kabuğu arasında meydana gelen tersinir reaksiyonun birinci derece reaksiyon hız sabitinin, sıcaklığın 30°C'den 50°C'ye artması ile $13,79 \cdot 10^2$ 1/dakika'dan $9,92 \cdot 10^2$ 1/dakika'ya azaldığı saptanmıştır.

Muz kabuğu, mısır koçanı, hindistan cevizi ağacının testere tozu, pamuk kabuğu ve hint irmiği atığının H₂SO₄ ile muamelesinden oluşan aktif karbonların boya ve metal iyonlarının gideriminde uygulanabilirliği açıklanmıştır [16]. Hg(II) ve Ni(II) ağır metalleri ile dört farklı boyanın adsorplanmasının incelendiği çalışmada, kısa sürelerde büyük miktarda giderim olduğu saptanmıştır. Örneğin malahit yeşili boyar maddesinin pamuk kabuğu, hindistan cevizi testere tozu, hint irmiği atığı, mısır koçanı ve muz kabuğundan meydana gelen aktif karbonlar ile 1 saatlik alıkonma süresinde sırası ile % 64, %91,2, %77, %71 ve %35,75 giderim elde edilmiştir. Hazırlanan tüm deneysel karbonlar ile Hg(II) metalinin %100 giderimi sağlanırken, Ni(II) metal giderimi kullanılan adsorbantlarda sırası ile %58, %81, %100, %100, %90,8 olarak belirlenmiştir. H₂SO₄ ile 24 saat 150°C'de aktive edilen fındık kabuğu ile Ni(II) adsorbsiyonunun incelendiği bir başka çalışmada, Ni(II) adsorbsiyonunun termodinamik parametreleri, adsorbsiyonun ekzotermik olduğunu ortaya koymuştur [17].

Deri tarafından adsorbe olabilen kuvvetli bir oksidant olarak ifade edilen Cr(VI), besin zincirinde birikerek insan fizyolojisini etkilemektedir. Toprak ve su ortamında çok hareketli olan bu metal doğada toksik, kanserojen ve mutajeniktir. Bu yüzden alternatif adsorbantlar üzerine yapılan çalışmalarda bu metale olan ilgi artmıştır. Çizelge 3'e göre işlem görmüş talaş karbonu üzerine Cr(VI)'nın adsorbsiyonu incelenmiştir [18]. Formaldehit ile hazırlanmış talaş karbonu (SD) ile H₂SO₄ ile hazırlanmış talaş karbonu (SDC) nın Cr(VI) adsorbsiyonu, ticari olarak mevcut hindistan cevizi kabuğu kökenli aktif karbon (ACR) ile karşılaştırılmıştır. pH 3'de maksimum giderimin belirlendiği çalışmada Cr(VI) giderimleri ACR, SDC ve SD için sırası ile % 99,7, % 86,6 ve % 62,2 olarak belirlenmiştir. Çizelge 3'e göre aktive edilen pirinç kabuğu ile aktif alumina üzerine Cr(VI) adsorbsiyonunun incelendiği çalışmada deneysel sonuçlar, aktive edilmiş pirinç kabuğunun (ARH) adsorpsiyon kapasitesinin, ticari aktive edilmiş alumina (AA) ile mukayese edilebilir ölçüde olduğunu göstermiştir. Örneğin 90 dakikada Cr(VI) giderimi ARH (0,3 mm partikül boyutu) için %94,86, ARH (1,0 mm partikül boyutu için) %85,02 ve AA için %97,44 olarak saptanmıştır [19]. Fındık kabuğu kökenli aktif karbon üzerine Cr(VI) adsorbsiyonunun incelendiği diğer bir çalışmada, 1000 mg/L Cr(VI) çözeltisinde, pH 1'de adsorbsiyon kapasitesi 170 mg/g olarak belirlenmiştir [20]. Orhan ve Büyükgüngör (1993) tarafından, atık çay, Türk kahvesi, fındık ve ceviz kabukları ile Cr(VI), Cd(II) ve Al(III) metallerinin giderimi incelenmiştir [21]. Kesikli sistemde yapılan adsorbsiyon denemeleri kullanılan adsorbantların Al(III) metalini çok iyi adsorbladığını göstermiştir. Atık çay, Türk kahvesi, kullanılmış kahve, fındık ve ceviz kabukları ile %98, %99, %96 ve %99,5 olarak belirlenmiştir. Çay fabrikalarında oluşan çayın kullanılmayan dal kısımlarını içeren katı atıkların ağır metal gideriminde alternatif adsorbant olarak etkinliği incelendiği bir başka çalışmada 1g/mL adsorbant ile 25 mg/L Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cr(VI) ve Zn(II) metal iyonlarının sırası ile %61, %91, %95, %100 ve %72 oranında giderildiği saptanmıştır [22]. Bunun yanında yapılan çalışmalar Pb(II) metal iyonunun gideriminde antep fıstığı kabuğunun ideal bir adsorbant olduğunu göstermiştir [23]. Kitin'nin alkali N-deasetilasyonu ile üretilen chitosanın çeşitli metallerin giderimindeki etkinliği üzerine yapılan çalışmalar Babel ve Kurniawan (2003) tarafından derlenmiştir [24]. Hg(II), Cr(VI) ve Cd(II) için chitosan'ın en yüksek adsorbsiyon kapasitesi 815, 273, 250 mg/g oranında belirlenmiştir.

Pirinç kepeği, soya ve pamuk çekirdeği kabuğunun ticari metal adsorbantı olarak kullanım potansiyelini değerlendirmek için mekanik aşınmaya karşı bu yan ürünlerin direnci ve

onların sorpsiyon özellikleri değerlendirilmiştir [5]. Bu çalışmanın sonucunda NaOH ile yıkanmış soya ve pamuk çekirdeği kabuklarının ticari atıksu arıtım sistemlerinde metal adsorbantı olarak gelecekte tercih edilebileceği ifade edilmiştir. Ayrıca bu adsorbantların, kesikli sistem uygulamalarında yüksek mekanik aşınma direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu kabukların bir sorpsiyon devrinden sonra tekrar kullanımı adsorpsiyon kapasitesinde büyük bir azalmaya neden olduğu için bu adsorbantlar tek kullanımlı adsorbant olarak önerilmektedir.

Çizelge 3'e göre karbonizasyona uğramış *Artocarpus heterophyllus* meyve kabuğunun Cd(II) adsorpsiyonundaki etkinliği araştırılmıştır [25]. Meyve kabuğundan üretilen karbon (JPC) ile yapılan denemelerde, JPC dozunun artması ile metal adsorpsiyonunun arttığı belirlenmiştir. Optimum JPC dozu olan 1,2 g/L'de 40 mg/L Cd(II) çözeltisinde %92 Cd(II) giderimi elde edilmiştir. Düşük pH değerlerinde Cd(II) gideriminin düşük olduğu belirlenmiştir. Örneğin pH'ın 2'den 5'e çıkması ile Cd(II) giderimi %13,1'den %98,7'ye yükselmiştir. Bu durum şu şekilde açıklanmıştır: düşük pH değerlerinde, reaksiyon karışımındaki mevcut H⁺ iyonlarının yüksek derişimi, Cd(II) iyonu ile adsorpsiyon yeri için rekabet ederek Cd(II) giderimini azaltır, halbuki yüksek pH değerlerinde metal iyon derişimi sabit kalır ve bu yüzden maksimum Cd(II) giderimi elde edilir. Arıtım uygulamalarında, genellikle atıksuda bir çeşit metal iyonu bulunmaz, aynı anda iki veya daha çok metal bulunabilir. Hanzlık ve diğ. (2004) tarafından, ladin ağacı, çam ağacı kabuğu ve mantar doğal maddeler ile Ag(I), Cd(II) ve Cu(II) metal karışımlarının adsorpsiyonu bu açıdan incelenmiştir [26]. Metal adsorpsiyonunun, çözeltideki diğer iyonların varlığı ile önemli ölçüde etkilendiği belirlenmiştir. İki veya üç metalden oluşan karışımlarda Cu ve Ag'nın adsorpsiyon kapasitesi tek metal içeren çözeltiye kıyasla arttığı, Cd adsorpsiyonunun ise diğer iyonların varlığı ile azaldığı saptanmıştır. Bu durum, adsorpsiyon için metallerin rekabeti ve etkileşiminden kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır. Üçlü metal karışımından metallerin gideriminde tercih sırası ladin ağacı için Cu>Cd>Ag biçiminde iken çam ağacı ve mantar için Cu>Ag>Cd olmuştur. Çizelge 3'de ifade edildiği gibi keten bitkisinin farklı şekilde aktivasyonu yapıldıktan sonra Cu(II), Cr(III), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Pb(II) metallerinin giderimi detaylı olarak ise Cd(II) giderimi ele alınmıştır. Deneysel olarak elde edilmiş aktif karbonlardan kuru C200 karbonu üzerine metal iyonlarının adsorpsiyon hızları Cd(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cr(II), Ni(II) ve Pb(II) için sırası ile 0,008 1/dakika, 0,022 1/dakika, 0,032 1/dakika, 0,015 1/dakika, 0,025 1/dakika, 0,0501/dakika olarak hesaplanmıştır. Cd(II)'nin giderilmesinde asıl mekanizmanın iyon değiştirme olduğu ifade edilmiştir. Cd(II)'nin yanında çözeltide K(I), Na(I), Ca(II) veya Mg(II) gibi metal iyonlarının bulunması yüzeydeki iyon değiştirme yerleri için Cd(II) ile rekabet edebileceklerinden dolayı, Cd(II) giderimini azalttığı ifade edilmiştir. Örneğin kuru C200 karbonu üzerine sorbe olan Cd(II) miktarı 35,7 mg/g'dan, 300 mg/L metal varlığında (K(I), Na(I), Ca(II) veya Mg(II) için) sırası ile 8,5 mg/g, ölçüm limitinin altına, 4,8 mg/g, ölçüm limiti altına düştüğü belirlenmiştir [27].

Zeytinyağı üretimi sonucu oluşan ve tarımsal atık olarak değerlendirilen zeytinyağı posasının ağır metal giderimindeki (Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)) etkinliği araştırılmıştır. Adsorbantdaki, karboksilik ve fenolik grupların metal gideriminde aktif gruplar olduğu ve ön işlemler uygulanarak adsorpsiyon verimlerinin artırılacağı ortaya konmuştur. pH'ın adsorpsiyona etkisinin incelendiği bu çalışmada pH'ın artması ile (3'den 5'e) metal gideriminin arttığı belirlenmiştir. Nötral pH'ın üzerinde hidroksit olarak çökelme ve metal hidrolizinden dolayı hidrokso kompleksleri (Me(OH)⁺) meydana getirir. Bu yüzden adsorbantın spesifik metal giderimi azalır. pH artışı ile birlikte Langmuir izoterm sabitlerinin arttığı belirlenmiştir. Belli bir pH'da ele alınan metallerde bu sabitler incelenen metaller için Pb>Cu>Cd şeklinde sıralandığı ortaya konmuştur [28].

Ahmedna ve diğ.(2000a) tarafından yapılan çalışmada, şeker kamışı posası ve fındık kabuğunun farklı karbonizasyonu ve aktivasyonu ile üretilen aktif karbonun yüzey özellikleri ile karbonun şeker renginin giderimindeki etkinliği arasındaki ilişki incelenmiştir [4]. Şeker renginin giderimi için aktif karbonda büyük yüzey alanı, iyi gelişmiş büyük ve küçük gözenekler ve minimal yüzey yükü arzu edileceği ve bu özellikteki karbonun fındık kabuğunun buhar

aktivasyonu ile üretilebileceği ifade edilmiştir. Bunun için kabukların 700°C'de 1 saat N₂ gazı altında pirolizlendikten sonra, 6 saat 850°C'de aktivasyonu önerilmiştir. Bu çalışmanın devamında şeker kamışı posası, pirinç kabuğu, pirinç kuru sapı (saman) ve fındık kabuğu tarımsal yan ürünleri ile birlikte şeker pancarı melası, şeker kamışı melası, mısır şurubu ve kömür katran zift bağlayıcılar ile birlikte Çizelge 3'de ifade edildiği şekilde elde edilen aktif karbonun fiziksel (sertlik, hacim yoğunluğu), kimyasal (kül, iletkenlik, pH), yüzey (toplam yüzey alanı) ve adsorpsiyon özellikleri (melas renk giderimi, şeker renk giderimi) özellikleri iki referans karbon ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Tarımsal ürünün, bağlayıcının ve aktivasyon metodunun tipi GAC'ın tipini belirlediği ifade edilmiştir. 1. grup maddeler (şeker kamışı posası, pirinç kabuğu ve pirinç samanı) şeker kamışı melası veya şeker pancarı melası ile birlikte düşük yüzey alanlı, düşük hacim yoğunluklu, yüksek pH ve aşırı kül içerikli GAC meydana getirmiştir. Kömür katranının kullanımı iyi fizikokimyasal özellikli ancak çok sınırlı yüzey alanlı ve bu yüzden kötü adsorbsiyon kapasiteli GAC meydana getirdiği saptanmıştır. Şeker kamışı posası, GAC üretimi için pirinç kabuğu ve pirinç samanından daha iyi potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir. Fındık kabuklarından üretilen GAC, ticari karbonlara benzer olduğu bulunmuştur. Fındık kabuklarının kimyasal aktivasyonu ile, büyük yüzey alanlı, fakat fiziksel aktivasyonla üretilenden daha düşük şeker renk giderim verimliliğine sahip GAC üretildiği ifade edilmiştir [6].

Çeşitli badem, fındık ve ceviz kabuklarının Çizelge 3'e göre CO₂ aktivasyonu ile meydana getirilen granül aktif karbon ve bu karbonun basınçlı hava ile oksitlenmiş hali fiziksel, kimyasal ve adsorptif özellikleri açısından değerlendirilmiştir [29]. Çalışma sonuçları oksidasyon adımının organik bileşiklerin adsorbsiyonunu önemli ölçüde etkilemediği, ancak metal giderimini artırdığını ortaya koymuştur. Bu çalışma aktif karbonun üretiminde aktivasyon metodunun önemini bir kez daha vurgulamıştır.

5. SONUÇ

Tarımsal yan ürünlerin adsorbent özellikleri üzerine yapılan çalışmalar, karbon içeriği yüksek yan ürünlerin, değerlendirilebilen bir kaynak olarak göz önünde bulundurulması gerektiğini ortaya koymuştur. Tarımsal yan ürünlere çeşitli karbonizasyon/aktivasyon metodlarının uygulanması ile elde edilen aktif karbonların organik madde ve ağır metal gideriminde ticari aktif karbonlar ile benzer eğilim gösterdiği belirlenmiştir. Bu açıdan değerlendirildiğinde bu tür artıkların aktif karbon üretiminde iyi bir alternatif olabileceği söylenebilir.

Çizelge 3. Tarımsal yan ürünlerden aktif karbon üretim prosesleri ve elde edilen ürünlerin özellikleri

Tarımsal yan ürünlere uygulanan ön işlemler		Ürünün özellikleri	
<u>Keten</u>		C160	C200
Keten/asit (w/v) (1:9) oranında keten'e H ₂ SO ₄ (12 mol/L) ilave edildikten sonra C160 ve C200 ürününü elde etmek için sırası ile 160 ve 200°C'de 25-30 dakika maruz bırakılır. Elde edilen üründen asit kalıntılarını gidermek için saf su ile yıkanır. Islak veya 120 °C'de kurutulmuş şekli ile kullanılabilir [24].		Spesifik yüzey alanı(N ₂ ads.m ² /g)	19
		Kül içeriği (%)	0,51
		Katyon değişirme kapasitesi (meq/g)	2,78
<u>Talaş</u>		Yoğunluk (g/mL): 1,45	
	<ul style="list-style-type: none"> H₂SO₄ ile ön işlem: H₂SO₄ ile talaş 150 °C'de 24 saat muamele edilir. Saf su ile yıkandıktan sonra kalıntı asidi gidermek için %1'lik NaHCO₃ çözeltisinde bir gece bekletilir. Ardından saf su ile yıkanır 24 saat 105 °C'de kurutulur. Formaldehit ile ön işlem: Renk ve suda çözülmüş maddeleri polimerize etmek ve sabitleştirmek için talaş/formaldehit (w/v) (1/5) oranında %1'lik formaldehit ile muamele edilir. Daha sonra talaş filtrelenir ve saf su ile yıkanır 80 °C'de 24 saat kurutulur [12; 17]. 	Kül içeriği (%): 1,68	
		Nem içeriği (%): 3,80	
		Katyon değ. kap. (meq/g): 0,68	
		Suda çözünen madde (%): 1,68	
		Asitte çözünen madde (%): 9,34	
		İletkenlik (mS/cm): 0,10	
<u>Fındık ve badem kabuğu</u>		ALA	PSA
	<ul style="list-style-type: none"> CO₂ veya buhar aktivasyonu : öğütülmüş fındık kabuğu 0,1 m³/saat N₂ akışı altında 700 °C'de 1 saat pirolizlenir Buhar aktivasyonunda, pirolizlenmiş kabuk 6 saat 90 °C'de N₂ akışına 2 mL/dak. su enjekte edilir (PSS) CO₂ aktivasyonunda pirolizlenmiş kabuk 6 saat 900°C'de %30 CO₂ ve %70 N₂ gaz karışımına maruz bırakılır (PSC) Fosforik asit aktivasyonu: Öğütülmüş fındık ve badem kabuğu 2 saat %50 'lik fosforik asit ile ısıtılır. 0,1 m³/saat N₂ akışı altında 170 °C'de 1 saat maruz bırakılır. Sıcaklık 450 °C'ye artırılarak 1 saat bu sıcaklıkta bekletilir. Soğutulan karbonlar üzerinde fosfat kalıntıları kalmayınca kadar yıkanır. Fındık(PSA) ve badem kabuğu (ALA)bazlı karbon 102 °C'de en az 2 saat kurutulur [7]. 	ALA	PSA
		PSC	PSS
		Spesifik yüzey alanı(m ² /g)	1340
		Görünür hacim yoğunluğu(g/m ³)	0,3
		Aşınma (%)	31,7
		Kül (%)	3,35
		pH	6,08
		İletkenlik (µS)	27,1
			46
			331
			753
<u>Humna ağacı kabuğu ve Hindistan cevizi kabuğu</u>			
	15 l/dakika azot akışı altında kurutulur. 10°C/dakika hızında sıcaklık artırılarak son karbonizasyon sıcaklığına ulaşılır. Bu sıcaklıkta 1 saat tutulur. Azot akışı altında soğutulur. Karbonizasyon ve aktivasyon 850°C'de yapılır. Tekrar aktivasyon sıcaklığına ısıtılır ve CO ₂ ile aktive edilir. Aktivasyon süresi 5-80 dakika arasında değiştirilerek çeşitli derecede aktif karbon elde edilir [3].		

Çizelge 3'ün Devamı

<p><i>Şeker kamışı posası, pirinç kabuğu, pirinç kuru sapı (samani)</i> 10-20 mesh boyutuna getirilen tarımsal yan ürünler şeker kamışı melası, şeker pancarı melası ve kömür katran zifti bağlayıcıları ile briket haline getirilir. Briketler 750 °C'de 1 saat N₂ atmosferinde pirolizlenir. Pirolizlenmiş numuneler azot atmosferinde 1 gece soğutulur. 12-40 mesh partikül boyutuna elenir. Yaklaşık %30 yanma kaybına ulaşmaya kadar %87 N₂ ve %13 CO₂ gaz karışımında 900 °C'de granüller aktive edilir. Aktivasyon kullanılan bağlayıcıya bağlı olarak 4-20 saat arasındadır. GAC N₂ altında soğutulur ve 0,1 N HCl ile yüzeydeki küll partikülleri gidermek için yıkanır. pH 6-8'e ulaşmaya kadar yıkanır ve 50 °C'de 1 gece kurutulur.</p> <p><i>Fındık kabuğu</i> Pirolizlendikten sonra fiziksel veya kimyasal aktivasyona maruz bırakılmış.</p> <ul style="list-style-type: none"> • 1 saat 700-800°C'de azot gazı altında pirolizlendikten sonra 2-8 saat 800°C'de %13-75 CO₂ altında fiziksel aktivasyona maruz bırakılmış. • 2 saat %25-50 H₃PO₄(w/w) ardından 0,5-1 saat 170°C N₂ altında pirolizlendikten sonra 1 saat 450°C'de hava, N₂, hava N₂ altında kimyasal aktivasyona maruz bırakılmış [6]. 	<p><i>Pirinç kabuğu</i> Su ile yıkanan kabuk 1 gece %1'lik formaldehit çözeltisinde bekletildikten sonra saf su ile yıkamış 120-140 °C'de 24 saat bekletildi. Daha sonra 300 °C'de 30 dakika karbonizasyona maruz bırakıldı [18].</p>	<p>Görünür hacim yoğunluğu (g/mL): 0,353 Nem (%): 3,195 Kül (%): 31,0 Suda eriyen madde (%): 2,53 Asitte eriyen madde (%): 5,86 pH: 6,5 Renk giderme gücü (mg/g): 40 Elektriksel iletkenlik(mmho/cm): 0,625 Partikül yoğunluğu (g/mL): 0,410 Gözeneklilik (%): 13,90 Görünür hacim yoğunluğu (g/mL): 0,72 Kül (%): 4,99 Suda eriyen madde (%): 1,32 Asitte eriyen madde (%): 9,30 pH: 7,24 Renk giderme gücü (mg/g): 46,50 İyon değiştirme kapasitesi (meq/g): 0,93 Spesifik yüzey alanı (m²/g): 123,17</p>
<p><i>Artocarpus heterophyllus meyve kabuğu</i> Kurutulmuş parçalanmış meyve kabuğu 1:1,8 (kabuk:asit) ağırlık oranında H₂SO₄ ile 160±5 °C'de 6 saat muamele edilir. Asidin fazlası su ile yıkanır ve ardından 105±5°C'de kurutulur [21].</p>		

Çizelge 3'ün Devamı

<p><i>Hurma dalı (DPB), hurma yaprağı (DPL), hurma çekirdeği (DP), pirinç kabuğu (RH) ve barbekü mangal kömürü tozu (BQ)</i> Öğütülmüş numuneler 10°C/dakika hızında 350°C'ye kadar ısıtılır sonra buhar verilir ve 600 veya 700 °C'ye ulaşmaya kadar 5°C/dakika hızında ısıtmaya devam edilir. Her iki sıcaklıkta 2 saat tutularak numuneler iyice ısıtılır. Numuneler soğutulur [1]</p>	<p>700°C'de N₂ altında karbonlaşmış BET yüzey alanı (m²/g) Gözenek hacmi (mL/g)</p>
	<p>90 - 10 120 35</p>
	<p>DPB DPL DP RH BQ</p>
	<p>0,072 - 0,011 0,122 0,055</p>
	<p><i>Buharla aktive edilmiş karbon</i></p>
	<p>DPB 560 0,292 DPL 525 0,309 DP 538 0,263 RH 240 0,162 BO 156 0,095</p>
<p><i>Badem (1), fındık (2), pistachio (3), hazelnut (4), macadamia (5), İngiliz ceviz(6) kabukları</i> Kabuklar 1 saat 700°C'de azot altında pirolizlenir sonra %70 N₂, %30 CO₂ (2dm³/dakika) karışımı altında 800°C'de 4 saat aktive edilir. CO₂ ile aktive edilen ürün 300°C'ye azot altında ısıtılması ile tekrar okside olur. Sonra küttelede yaklaşık %50 azalma oluncaya kadar 300°C'de hava akımına (2dm³/dakika) maruz bırakılır [26]</p>	<p>Oksidasyon Spesifik yüzey alanı(m²/g) Aşınma(%)</p>
<p>1 yok var</p>	<p>424 13,8 497 18,5 466 4,8 608 18 544 6,5 572 7,9 501 2,4 745 7,3 503 1,9 791 36,4 579 5,7 733 7,1</p>
<p>2 yok var</p>	
<p>3 yok var</p>	
<p>4 yok var</p>	
<p>5 yok var</p>	
<p>6 yok var</p>	

KAYNAKLAR

- [1] Alaya M.N., Girgis B.S., Mourad W.E., "Activated carbon from some agricultural wastes under action of one-step steam pyrolysis", *Journal of Porous Materials*, 7, 509-517, 2000.
- [2] Balcı S., Doğu T., Yücel H., "Characterization of activated carbon produced from almond shell and hazelnut shell", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 60, 419-426, 1994.
- [3] Daud W.M.A.W., Ali W.S.W., "Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell", *Bioresource Technology*, 93, 63-69, 2004.
- [4] Ahmedna M., Marshall W.E., Rao R.M., "Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization", *Bioresource Technology*, 71, 103-112, 2000.
- [5] Marshall W.E., Johns M.M., "Agricultural by-products as metal adsorbents: sorption properties and resistance to mechanical abrasion", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 66, 192-198, 1996.
- [6] Ahmedna M., Marshall W.E., Rao R.M., "Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties", *Bioresource Technology*, 71, 113-123, 2000.
- [7] Bansode R.R., Losso J.N., Marshall W.E., et.al., "Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell-and almond shell-based granular activated carbons", *Bioresource Technology*, 90, 175-184, 2003.
- [8] Zheng S., Yang Z., Jo D.H., et.al., "Removal of chlorophenols from groundwater by chitosan sorption", *Water Research*, 38, 2215-2459, 2004
- [9] Gök S., Kolankaya N., "Tarım artıklarının değerlendirilmesi" Uluslar arası Çevre'87 Sempozyumu, 1987, İstanbul.
- [10] Robinson T., Chandran B., Nigam P., "Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk" *Environment International*, 28, 29-33, 2002.
- [11] Sivaraaj R., Namasivayam C., Kadirvelu K. "Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions", *Waste Management*, 21, 105-110, 2001.
- [12] Garg V.K., Gupta R., Yadav A.B., et.al., "Dye removal from solution by adsorption on treated sawdust", *Bioresource Technology*, 89, 121-124, 2003.
- [13] Gharaibeh S.H., Moore S.V., Buck A., "Effluent treatment of industrial wastewater using processed solid residue of olive mill products and commercial activated carbon", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 71, 291-298, 1998.
- [14] Toles C.A., Marshall W.E., Johns M.M., "Phosphoric acid activation of nutshells for metals and organic remediation: process optimization" *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 255-263, 1998.
- [15] Acemioğlu B., "Removal of Fe(II) ions from aqueous solution by Calabrian pine bark wastes", *Bioresource Technology*, 93, 99-102, 2004.
- [16] Kadirvelu K., Kavipriya M., Karthika C., et.al, "Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions", *Bioresource Technology*, 87, 129-132, 2003.
- [17] Demirbaş E., Kobya M., Öncel S., et.al., " Removal of Ni(II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies", *Bioresource Technology*, 84, 291-293, 2002.
- [18] Garg V.K., Gupta R., Kumar R., Gupta R.K., "Adsorption of chromium from solution on treated sawdust", *Bioresource Technology*, 92, 79-81, 2004
- [19] Bishnoi N.R., Bajaj M., Sharma N., et.al., "Adsorption of Cr (VI) on activated rice husk carbon and activated alumina", *Bioresource Technology*, 91, 305-307, 2004.

- [20] Kobya M., "Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies", *Bioresource Technology*, 91, 317-321, 2004.
- [21] Orhan Y., Büyükgüngör H., "The removal of heavy-metals by using agricultural wastes", *Water Science and Technology*, 28, 247-255, 1993.
- [22] Malkoç E., Nuhoglu Y., "Çay fabrikası atıkları ile atıksulardan ağır metal iyonlarının giderimi", 9. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 2-4 Haziran, 2004, 475-478.
- [23] Demirel S., Şahin Ö., Selçuk B., Dilekoğlu M.F., "Antep fıstığı kabuğu ile kurşun (II)'nin adsorblanma özelliklerinin incelenmesi, 9. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 2-4 Haziran, 2004, 195-203.
- [24] Babel S., Kurniawan T.A., "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal Hazardous Materials*, B97, 219-243, 2003.
- [25] Inbaraj B.S., Sulochana N. "Carbonised Jackfruit peel as an adsorbent for the removal of Cd(II) from aqueous solution", *Bioresource Technology*, 94, 49-52, 2004.
- [26] Hanzlik J., Jehlicka J., Sebek O., et.al., "Multi-component adsorption of Ag(I), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials", *Water Research*, 38, 2178-2184, 2004.
- [27] Shafey E.E., Cox M., Pichugin A.A., et.al., "Application of a carbon sorbent for the removal of cadmium and other heavy metal ions from aqueous solution", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 429-436, 2002.
- [28] Pagnanelli F., Maineli S., Veglio F., et.al., "Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling", *Chemical Engineering Science*, 58, 4709-4717, 2003.
- [29] Wartell L.H., Marshall W.E. "Nutshells as granular activated carbons: physical, chemical and adsorptive properties", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 451-455, 2001.