





# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Derleme Makalesi

## Tükenmiş Aktif Karbonun Rejenerasyonunda Yenilikçi Yaklaşımlar

 Nevim GENÇ<sup>a,\*</sup>,  Esin KACIRA<sup>b</sup>

<sup>a,b</sup> Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, TÜRKİYE

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: [ngenc@kocaeli.edu.tr](mailto:ngenc@kocaeli.edu.tr)

DOI: 10.29130/dubited.1178175

### ÖZ

Granül aktif karbon (GAK), gaz ve sıvı akımlardan kirleticileri uzaklaştırmak için uygulanan adsorpsiyon proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbon bazlı adsorbentlerin yeniden kullanılabilirliği adsorpsiyon prosesinin teknik ve ekonomik anlamda yaygınlaşmasını sağlar. Ancak doygunluk sonrası bertarafı ilgili yüksek maliyetler ve çevresel sorunlar nedeniyle uygulama sınırlıdır. Doymuş GAK'ın hizmet ömrünün uzatılması için uzun adsorpsiyon döngülerine imkan tanıyan, düşük maliyette, karbon kaybı minimum seviyede olan ve çevresel etkiyi en aza indiren farklı rejenerasyon teknikleri belirlenmiştir. Bu teknikler, iki ayrı yolla gerçekleştirilebilir: yalnızca aktif karbonda adsorbe edilen kirleticilerin desorpsiyonuna dayalı veya bu kirleticilerin ayrışmasına dayanan rejenerasyon. Genel olarak rejenerasyon metotları termal, kimyasal ve mikrobiyolojik olarak sınıflandırılmaktadır. Yeni geliştirilen rejenerasyon metotları, enerji verimliliği, seçiciliği, düşük maliyeti ve çevresel uyumluluğu açısından daha çok tercih edilmektedir. Ayrıca, yeni geliştirilen rejenerasyon metotları ile tükenmiş aktif karbonun rejenerasyonu yerinde yapılabilmektedir. Bu durum önemli avantaj sağlamaktadır. Bu çalışmada doymuş GAK'lerin rejenerasyonu ile ilgili literatür gözden geçirilmiş ve umut verici teknikler vurgulanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Aktif karbon, Kimyasal, Mikrobiyolojik, Rejenerasyon, Termal

## Innovative Approaches in Spent Activated Carbon Regeneration

### ABSTRACT

Granular activated carbon (GAC) is widely used in adsorption processes to remove pollutants from gas and liquid streams. The reusability of carbon-based adsorbents enables the adsorption process to become widespread technically and economically. However, its application is limited due to the high costs and environmental problems associated with post-saturation disposal. In order to prolong the service life of the saturated GAC, different regeneration techniques have been identified that allow long adsorption cycles, have low cost, have minimum carbon loss and minimize environmental impact. These techniques can be accomplished in two distinct ways: regeneration based solely on the desorption of pollutants adsorbed on activated carbon or based on the decomposition of these pollutants. Generally, regeneration methods are classified as thermal, chemical and microbiological. Newly developed regeneration methods are more preferred in terms of energy efficiency, selectivity, low cost and environmental compatibility. In addition, regeneration of depleted activated carbon can be done in situ with newly developed regeneration methods. This provides a significant advantage. In this study, the literature on the regeneration of saturated GAKs has been reviewed and promising techniques have been highlighted.

**Keywords:** Activated carbon, Chemical, Microbiological, Regeneration, Thermal

# I. GİRİŞ

Aktif karbon, rastgele dağılmış haldeki mikrokristallerin oluşturduğu düzensiz kristalleşen yapıya sahip karbonlu malzemelerden elde edilen bir adsorbandır. Bu mikrokristal yapının geniş yüzey alanı (500-1500 m<sup>2</sup>/g), çok çeşitli fonksiyonel gruplar (karboksilatlar, karboniller, hidroksiller, aminler) ve gözenek boyutu dağılımı (< 1-100 nm) gibi özellikler sunması, aktif karbonun çeşitli molekülleri adsorbe edebilmesi için olağanüstü bir kapasite sağlamaktadır [1]. Aktif karbon, yüksek adsorpsiyon kapasitesi sayesinde sıvı ve gaz akımlarından organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında, kimyasal geri kazanım proseslerinde ve endüstriyel arıtmada yaygın olarak kullanılan adsorbandır. Bunun yanı sıra, doğal biyolojik bozunma ile giderilemeyen organik bileşikler, mikro kirleticiler ve ağır metalleri, pestisitler, boyalar, klorlu çözücüler, tat ve koku veren diğer maddeler gibi organik bileşikler eser miktarlarda adsorbe ederek organik maddenin azaltılmasına yardımcı olmaktadır [2,3].

Ülkemizde tükenmiş aktif karbon Çevre Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı tarafından 06 13 02\* atık kodu ile tehlikeli atık olarak değerlendirilmektedir [54]. Bunun yanı sıra Türkiye İstatistik Kurumu Dış Ticaret İstatistik verilerine göre 2013-2020 yılları arasında 10.000 ton aktif karbon ithal edilmiştir, bu yıllar arasındaki ihracat ise 300 ton dolaylarında gerçekleşmiştir. Bu verilerden aktif karbondaki dışa bağımlı olduğu ortaya çıkmaktadır. Tükenmiş aktif karbonun sürdürülebilir yönetimi kaynak geri kazanımı ve döngüsel ekonomi kapsamında ele alınmalıdır. Endüstriyel ölçekte tükenmiş aktif karbon yönetim sürecinde sistemin ekonomik ve çevresel fizibilitesinde tüm yönleri ile ele alınması gerekmektedir [4]. Tükenmiş aktif karbonlar için sahada veya saha dışında bertaraf, yakma ve rejenerasyon olmak üzere üç seçenek mevcuttur [5].

Tükenmiş aktif karbonun rejenerasyonu hem maliyeti düşürmek hem de sürdürülebilir olmak amacıyla yıllardır uygulanan bir yöntemdir [6]. Bu nedenle çevre dostu bir yaklaşım biçimi olarak rejenerasyon yöntemlerinin geliştirilmesi önerilmektedir [7,8]. Böylelikle rejenere olan aktif karbonlar birkaç rejenerasyon döngüsü için kullanılabilir. Rejenerasyonun amacı adsorbent kütle kaybı olmadan ve porozitesi değişmeden aktif karbonun orijinal adsorpsiyon kapasitesine ulaşmasını sağlamaktır. Bu yayında aktif karbon rejenerasyonunda uygulanan geleneksel ve yenilikçi yöntemler ele alınmıştır.

## **A.1. REJENERASYON TEKNİKLERİ**

Rejenerasyon iki yol izi ile sağlanabilmektedir. İlki aktif karbon üzerine adsorplanan kirleticinin diğer bir faza kütle taşınımı ile desorpsiyondur. Desorpsiyon işlemi aktif karbon üzerinde herhangi bir reaksiyon gerçekleşmemektedir. İkinci yol izinde ise adsorplanan kirleticinin parçalanması yolu ile rejenerasyon gerçekleşmektedir. Geleneksel rejenerasyon metotları üç ana gruba ayrılmaktadır: Termal, kimyasal ve mikrobiyolojik rejenerasyon. Geleneksel rejenerasyon metotları modifiye edilerek yeni yöntemler geliştirilmiştir.

### **A.1.1 Termal Rejenerasyon**

Geleneksel veya ısı rejenerasyonu olarak da bilinen bu yöntem, aktif karbonun yeniden kullanımı için endüstriyel ölçekte oldukça tercih edilmektedir. Termal rejenerasyon; kurutma, buharlaşma, piroliz ve pirolize olan maddenin oksitlenme süreçlerini içermektedir [9,10]. Rejenerasyon prosesi, kirleticilerin kuruma adımıyla akışkan yataklı fırınlar, sabit fırınlar ve tambur fırınlar ile düşük sıcaklıklara (105°C) maruz kalması, inert atmosfer altında oksitleyici gaz (su buharı veya CO<sub>2</sub>) tarafından pirolizini ve organik kirleticilerin gazlaştırılmasını esas almaktadır [11,12]. 800 ile 1000°C gibi yüksek sıcaklık değerlerinin gerektiği bu yöntemde ısı kaynağı karbon yatağının dışında bulunmaktadır [13]. Dıştan içe doğru ısıtma yapıldığı için bu yöntemde aktif karbonlar tam olarak rejenere edilememektedir. Sıcaklık, zaman ve gaz akışı gibi bazı parametreler termal rejenerasyon yönteminin verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu parametreler kontrol edilmediği takdirde yüksek sıcaklık değerleri granül aktif karbonun (GAK) gözenek yapısını bozmakta ve yüzey kimyasında değişiklikler meydana getirmektedir [14]. Bunun yanı sıra, aktif karbonlarda aşınma, yanma ve yıkama esnasında % 5-10 kütle kaybına sebep

olmaktadır[12,15]. Eğer proses parametreleri iyi ayarlanmışsa, rejenerasyon ile GAK yüzey alanını ve mikro gözenek hacmini korumak ve hatta arttırmak mümkündür [16,17].

Kurutma işleminde uçucu adsorbatların giderimi sağlanmaktadır. Uçucu adsorbatların buharlaşması ve kararsız adsorbatların ayrışması ile uçucu bileşenler oluşmaktadır. Uçucu olmayan adsorbatların pirolizi ile aktif karbonun yüzeyinde karbonlu tortunun birikmesine sebep olmaktadır. Pirolize tortunun seçici oksidasyonu buhar, karbondioksit ve diğer oksitleyici ajanlar tarafından gerçekleştirilmektedir. Bu aşamaların tümünde ısı transferi gerekmektedir [9]. Dolayısıyla yöntem ile sınırlı kalmaktadır. Bu sebeple, aktif karbonun rejenerasyonu için yüksek sıcaklık değerlerine maruz bırakılması istenmektedir [18]. Bu yüksek sıcaklık değerlerini korumak için gerekli yüksek enerji tüketimi, çevreye salınabilecek tehlikeli yan ürünlerin olası oluşumu ve ardışık ısıtma-soğutma döngülerinden sonra gözenek yapısının bozulması nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinde kayıplara yol açma gibi bazı dezavantajları mevcuttur [19]. Bu metot yüzey oksijen gruplarının parçalanması yolu ile CO<sub>2</sub> veya CO içerikli gaz üretir ki bu yüzden hava kirliliği yaratma potansiyeli yüksektir. Termal rejenerasyon yöntemi her ne kadar nadiren ikincil kirliliğe neden olsa da yüksek sıcaklık değerlerine ihtiyaç duyması nedeniyle ekonomik olarak daha az uygulanabilir olarak kabul edilmektedir [20,21]. Ayrıca karbonun bulunduğu ortamdan taşınımı rejenerasyon prosesinin maliyetini artırmaktadır. Dolayısıyla bu durum aktif karbonlara ve çevreye az zararı olan daha verimli rejenerasyon yöntemlerinin arayışını önermekte ve geleneksel yöntemlerin optimizasyonuna yol açmaktadır [7].

Termal rejenerasyon doymuş aktif karbonun ısıtılarak gerekli enerji miktarı sağlanarak adsorbatın giderilmesi işlemidir. Adsorbatın termal stabilitesi ve adsorpsiyon enerjisi dikkate alındığında termal rejenerasyon dört sınıfa ayrılmaktadır [7]. Termal rejenerasyon teknikleri Şekil 1’de özetlenmiştir.



Şekil 1. Termal rejenerasyon teknikleri [7]

### A.1.1.1. Termal Desorpsiyon Yolu İle Rejenerasyon

Termal enerji sağlanarak adsorbatları bozmadan tüm adsorpsiyon bölgelerinde adsorban-adsorbat etkileşimlerini kırma işlemidir. Uçucu organik bileşiklerin geri kazanılmasında kullanılmaktadır. Desorpsiyon sıcak inert gazlar (N<sub>2</sub>, He, Ar), düşük sıcaklıklı buhar veya bir elektrik akımı uygulanarak gerçekleştirilir [7]. İnerit gaz kullanımında 300 °C aşmayan sıcaklıkta desorpsiyon sağlanabilir, ancak termal desorpsiyon ve dekompozisyon için 700-800°C'den daha yüksek sıcaklıklar gereklidir.

Buhar rejenerasyonu yaygın olarak kullanılmaktadır. 200°C'nin altındaki sıcaklıklarda buhar ile rejenerasyon mümkündür. 200°C gibi düşük sıcaklıklı proseslerde, buhar kirleticinin desorpsiyonunda bir enerji kaynağı olarak iş görür. Yüksek sıcaklıklarda buhar, termal olarak parçalanmış kirleticiden oluşan kömürleşmiş kalıntılar için gazifikasyon ajanı olarak iş görür. Buhar, endüstride yıllardır adsorbanların rejenerasyonu için kullanılmaktadır [22]. Bu yöntemde, buharın yardımı ile kirletici maddenin daha hızlı bir şekilde desorpsiyonu sağlanmaktadır [15]. Hidrofobik adsorbatların yoğunlaştırılmış sudan yerçekimi sayesinde ayrılabilirliği ile diğer adsorbatlara göre daha avantajlıdır. Hidrofobik adsorbatlar, buhar damıtma sıcaklığına yakın bir sıcaklık değerlerinde

desorbe olabilirken hidrofilik adsorbatlar, kaynama noktalarına yakın sıcaklık değerlerinde desorbe olmaktadır [23]. Aktif karbonlar ve hidrofobik zeolitlerin yeniden kullanımında buhar rejenerasyonu etkili ve ekonomik bir seçenektir [22]. Buhar rejenerasyonu yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Buharın, adsorban-adsorbat ile oksidatif reaksiyonunu önleyebilmek amacıyla yüksek sıcaklıkta inert ortamda gerçekleştirilir. Bu durum, kok oluşumuna sebep olmaktadır. Buhar sıcaklığının seçiminde adsorbanın ısı kapasitesi, organik adsorbat kaynama noktası ve inorganik adsorbat çözünürlüğü önemlidir. Organik bileşikler için buhar sıcaklığı genellikle adsorbat kaynama noktasının 30-50°C'nin üzerinde olması istenmektedir [24]. Buharın yatağı hızla ısıtması buhar rejenerasyonunu başlatan adımdır. Böylece, kirlenici madde adsorbandan daha hızlı desorbe edilmektedir.

Düşük voltajlı elektrik akımı uygulanması ile rejenerasyon sağlanabilmektedir. Karbonlu maddenin elektrik direnci ile elektrik akımı termal enerjiye dönüşür. Üretilen ısı tutulan kirlenicileri desorbe eder. Desorbe olan kirleniciler ise soy gazlar ile temizlenir. Temizleme işlemi için vakum da kullanılabilir.

### ***A.1.1.2 Termal Desorpsiyon Ve Dekompozisyon Metodu İle Rejenerasyon***

Desorpsiyon ve dekompozisyon üç metot ile gerçekleşmektedir. İlk metot için sıcak inert gaz akımı (700-900 °C) kullanılmaktadır. İkinci metot olan termal katalitik rejenerasyonda, katalitik özelliğe sahip metaller (Cu, Fe) kirlenicilerin parçalanması için adsorban yüzeyine tutunur. Metaller hem desorpsiyonu hem de ayrışmayı kolaylaştırır. Üçüncü metot olan fiziksel dalgalar ile rejenerasyonda, elektromanyetik ve mekanik dalgaların kullanıldığı iki yöntem geliştirilmiştir.

Mikrodalgaların frekansı, elektromanyetik spektrumun kızılötesi ışınları ve radyo dalgaları arasındaki segmentte yer alan 300 MHz ile 300 GHz ( $\lambda = 1$  mm ile 100 cm) aralığına sahip ışımadır [25]. Mikrodalga (MW) ışınlama, geleneksel ısıtmaya alternatif olan bir teknolojidir [6]. Çevre dostu bir rejenerasyon yöntemi olan mikrodalga, homojen ve hızlı termal reaksiyonlara yol açan moleküler şekilde ısıtılabilme kapasitesine sahiptir. Rejenerasyon süresini azalttığı ve enerji tasarrufu sağladığı için bir çok araştırmacı tarafından kullanılmıştır [26,27]. Buna ek olarak, hem organik hem de inorganik bileşikler ile doymuş GAK'ı rejenere edebilmek için potansiyel olarak uygulanabilir yaklaşım olarak önerilmektedir [28]. Aktif karbon içindeki delokalize  $\pi$  elektronlar, yüksek seviyelerde mikrodalga absorpsiyonuna olanak sağlar, bu da hızlı ısıtmayı gerçekleştirir [18]. MW cihazları ile geleneksel (termal) ısıtma sistemi arasındaki temel fark, ısının üretilme şeklidir. Geleneksel rejenerasyon döner fırınlarda veya dikey fırınlarda gerçekleştirilir, ısı kaynağı karbon yatağının dışında bulunur ve yatak konveksiyon/konduksiyon ile ısıtılır [26].

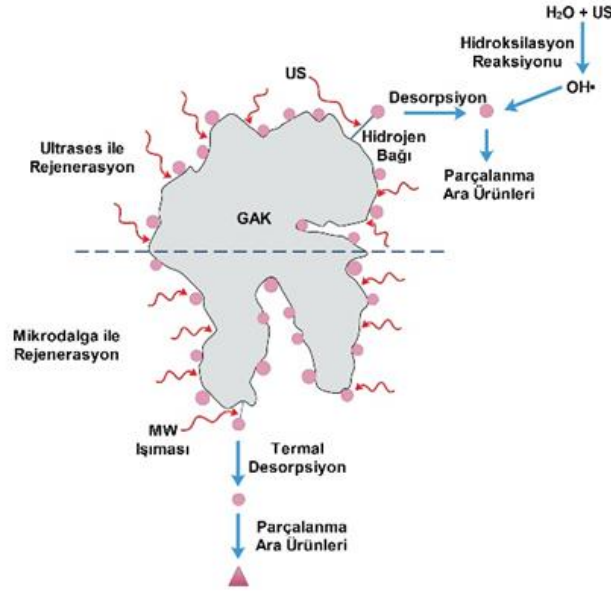
Kararlı durum koşullarına ulaşılan kadar malzemede bir sıcaklık gradyanı oluşturulur [13]. MW'de ise doğrudan karbon yatağında enerji sağlanır. MW ışıması ile ısıtmanın granül aktif karbona uygulanmasında GAK'un mikrodalga enerjisini daha hızlı ve daha kısa zamanda emmesi, bununla bağlantılı inert gaz tüketiminde azalma olduğu da öne sürmüştür [29]. Geleneksel ısıtmada karbon, konvektif ısı transferi ile ısıtıldığı için yüksek sıcaklık ve basınca maruz kalır. Bu durum gözenekli yapıda kok oluşumuna ve gözenek duvarlarının fiziksel olarak tıkanmasına sebep olur [30]. Geleneksel ısıtmanın en büyük dezavantajı olan kok, iyonik iletim yoluyla moleküler düzeyde enerji alan mikrodalga ile ısıtmada gözlenmez. Bu nedenle mikrodalga ile rejenerasyonu geleneksel termal rejenerasyona kıyasla daha fazla tercih edilebilir yapar.

Ultras (US) rejenerasyon geleneksel rejenerasyona alternatif olarak geliştirilen umut verici bir yöntemdir. Yüksek enerjiye sahip ses dalgaları, sıvı içerisinden geçerken hava kabarcıkları ile bir kaviteasyon meydana getirmektedir. Kaviteasyon, bir sıvıdaki mikro kabarcıkların oluşumu, büyümesi ve çökmesi olarak tanımlanmaktadır. Saniyeler içerisinde gerçekleşen çökme, yüksek sıcaklık ve basınç gibi koşulları yaratıp sudaki kimyasal bağları kırması ile birlikte  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{H}$ ,  $\cdot\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  gibi reaktif türleri üretmektedir (Denklemler 1 ve 2). Üretilen bu reaktifler sayesinde radikal zincir reaksiyonları başlamaktadır [31]. Ultras rejenerasyon verimi için ultrases yoğunluğu ve çözelti sıcaklığı oldukça etkilidir. Ultrases yoğunluğu, mikro kabarcıkların çökme süresi, çökme sonrası sıcaklık ve basıncına etki etmektedir. Böylelikle, kirlenicilerin daha fazla desorpsiyonu sağlanmaktadır. Ultrases frekansı ve yoğunluğunun yüksek olması adsorban için zarar verici potansiyelliktir. Dolayısıyla ultrases

yoğunluğu tükenmiş adsorbanı rejenere edebilmek için önemli bir kriter olmaktadır. Yüksek sıcaklıktaki çözelti kavitasyon kabarcıklarının üretilmesini kolaylaştırmaktadır. Bu da, yüksek basınçlı şok dalgalarının miktarını artırmaktadır [32].



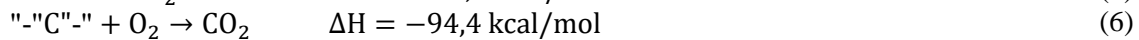
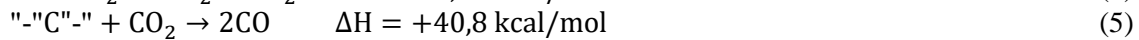
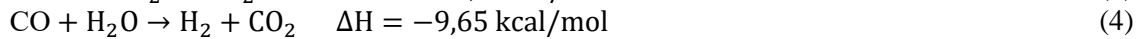
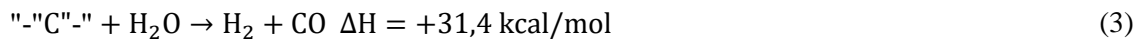
18 kHz' in üzerindeki frekanslardaki ultrases kısa dalga boyulu basınç dalgalarına yol açmaktadır. Bu işlem kirlilik faktörlerinin etkisizleştirilmesinde temel etken olan akustik kavitasyon (yüksek enerjili kabarcık oluşumu ve çökmesi) sonucu oluşan fiziksel etkiler ve pirolitik şartlardan meydana gelmektedir. Kavitasyonun etkisi ile oluşan hidroksil radikal oksidasyonu, yüksek basınçlı şok dalgalar ve yüksek hızlı mikrojetler ile aktif karbonun meso ve makro porları ve yüzey fonksiyonel özellikleri etkilenmektedir [33]. Ultrases ile arıtmada enerji tüketiminin az olması için rejenerasyon süresinin düşük tutulması gerektiği önerilmektedir. Rejenerasyon süresinin uzun tutulması kirlenici parçalamaya verimliliğinde önemli bir değişime sebep olmadığı ifade edilmiştir [34]. Şekil 2'de MW ve US rejenerasyon mekanizması özetlenmiştir.



Şekil 2. MW ve US rejenerasyon mekanizması

### A.1.1.3 Gazifikasyon Metotları

Aktif karbonun termal arıtımı sırasında oluşan kömürleşmiş kalıntıların giderilmesinde kullanılan bir metottur. CO<sub>2</sub> ve buhar gibi gaz halindeki oksidantlar kalıntı maddeleri yüksek sıcaklıklarda gazlaştırır. CO<sub>2</sub> ve buhar ile gazlaştırma endotermik bir süreç iken O<sub>2</sub> ve hava kullanıldığında ekzotermik bir proses olmaktadır [7]. Denklem (3-6), gazifikasyon reaksiyonları gösterilmektedir.



O<sub>2</sub> veya hava kullanıldığında 500 °C yeterli iken, CO<sub>2</sub> ve buhar kullanılması durumunda 800-900 °C gerekmektedir, bu ise enerji tüketimini artırmaktadır.

### A.1.2. Kimyasal Rejenerasyon

Rejenerasyon verimliliğinin artırılması ve enerji ihtiyacının azaltılması amacı ile termal rejenerasyona alternatif olarak kimyasal rejenerasyon yaklaşımı geliştirilmiştir. Bununla birlikte rejenerasyonun ekonomisi ve verimliliği ile birlikte çevresel yönü de dikkate alınarak konvansiyonel kimyasal rejenerasyon yöntemlerine (solventler, NaOH, ıslak hava ve termal oksidatif rejenerasyon) karşı yeni metotlar da geliştirilmiştir [7]. Tablo.1’de kimyasal rejenerasyonda kullanılan kimyasal ajanlar ve olası rejenerasyon mekanizması verilmiştir.

**Tablo 1.** Çeşitli rejener edici ajanların rejenerasyon mekanizmaları

Rejener edici ajanlar	Rejenerasyon mekanizması
Su (NaCl,NO <sub>3</sub> ,yüzey aktif madde içeren çözelti)	Desorpsiyon
Solvent	Desorpsiyon
Süperkritik akışkanlar	Desorpsiyon
Elektrik akımı	Desorpsiyon-oksidasyon
Katalizör varlığında veya yokluğunda sıcak hava akımı (150-500°C)	Desorpsiyon-oksidasyon
Sulu ortamda oksijen varlığında yüksek sıcaklık ve basınç	Desorpsiyon-oksidasyon
TiO <sub>2</sub> -UV	Oksidasyon
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV/Fe <sup>2+</sup>	Oksidasyon
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	Oksidasyon

### **A.1.2.1 Su ile Rejenerasyon**

Atmosferik basınç ve sıcaklıkta su ile rejenerasyonun ana mekanizması ekstraksiyondur. Bu yöntemde su solvent olarak kullanılmaktadır. Ancak organik kirleticiler için zayıf bir çözücüdür [7]. Atık rejenerant içinde kirletici konsantrasyonu orijinal atık akımındaki konsantrasyonundan yüksek olmakla birlikte aynı sıvının aynı kirletici ile kirlenmesi gibi bir dezavantaja da sahiptir. Bunun yerine NaCl veya NaNO<sub>3</sub> içeren tuzlu su veya yüzey aktif maddelerinin kullanılması ile, suyun sıcaklığının ve basıncının artırılması ile rejenerasyon verimliliğinin arttığı belirlenmiştir [5]. Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerin ilavesi ile misel oluşumu sağlanarak organik bileşikler ile doymuş aktif karbon rejener edilebilmektedir [31].

### **A.1.2.2 Solvent Rejenerasyonu**

Bu yöntemde genellikle çevre açısından toksik organik çözücüler kullanıldığı için ekonomik ve çevre dostu bir yöntem değildir. Metanol, etanol ve aseton yaygın olarak kullanılan solventlerdir [35]. Bu yöntemde adsorbat yüzeyinden kirletici ekstre edilmektedir. Ekstraksiyon solvent, adsorbent ve adsorbant arasındaki etkileşime bağlıdır [8].

Ekstraksiyon sırasında aktif karbon üzerinde tutulan çözücünün sıcak N<sub>2</sub>, sıcak ve soğuk su, buhar gibi yöntemler ile uzaklaştırılması gerekmektedir. Hem çözücünün geri kazanılması hem de rejener edilen aktif karbon yüzeyine kirleticinin adsorplanması açısından önemlidir [8]. Solvent ile rejenerasyon termal rejenerasyona alternatif bir metottur ve tükenmiş GAK'ın yerinde rejenerasyonunun yapılması, aktif karbon kaybının minimum olması ve karbon yüzeyi ve por yapısının bozulmaması gibi avantajları vardır [31].

### **A.1.2.3 Süperkritik Rejenerasyon**

Akışkanların özellikleri kritik noktayı geçtikten sonra önemli değişikliklere uğrar. Viskozite ve dielektrik sabitleri düşüktür, difüzyon hızları yüksektir. Organik bileşikler için mükemmel çözücülere dönüşür. 221 bar ve 374°C sıcaklık şartları uygulanması bu yöntemin uygulanabilirliğini sınırlamaktadır. CO<sub>2</sub> ve su yaygın olarak kullanılan süperkritik akışkanlardır [7]. Birçok organik bileşik süperkritik akışkanda çözünür. Desorpsiyon işlemi genellikle adsorpsiyon ile aynı sıcaklıkta yapılmaktadır. Termal rejenerasyona göre kıyaslandığı zaman düşük enerji tüketimi ve düşük karbon kaybı bu metodun avantajını oluşturmaktadır [31].

### **A.1.2.4 Elektrokimyasal Rejenerasyon**

Elektrokimyasal ve elektrotermal rejenerasyon ajanı olarak elektrik akımı kullanılır. Elektrotermal rejenerasyonda elektrik akımı gönderilir, uygulanan ısı ise kirleticinin aktif karbondan desorpsiyonunu sağlar. Elektrokimyasal rejenerasyonda ise güç kaynağına bağlı iki elektrot daldırılmış elektrolit çözeltisinden ibaret elektrokimyasal hücrede elektrik akımı uygulanarak gerçekleştirilmektedir[8].

Elektrokimyasal teknolojide farklı rejenerasyon mekanizmaları önerilmiştir[36-38]. 1-Bölgesel pH değişimlerinden dolayı desorpsiyonun kolaylaşması: Anot ve katot yüzeyinde sürekli olarak protonlar (H<sup>+</sup>) ve hidroksil iyonları OH<sup>-</sup> oluşmaktadır, bu ise anot ve katot yüzeyinin yakın bölgelerinde pH'ın azalmasına ve artmasına neden olur. pH değişimi adsorpsiyon dengesini etkiler ve desorpsiyonu kolaylaştırır (denklem 7-8).



2-Bölgesel tuz konsantrasyonu değişiminden dolayı desorpsiyonunun kolaylaşması: Sodyum klorür yaygın olarak kullanılan elektrolittir. Na<sup>+</sup>'nın ve Cl<sup>-</sup>'in katoda ve anoda taşınması adsorplanan kirleticiler ile tepkimeye girmesi ile çözünürlüğü yüksek türlerin oluşması desorpsiyonu hızlandırmaktadır.

3-Elektrodesorpsiyon: Karbon bazlı adsorbentler iletken maddelerdir. Elektrik alanına maruz kaldıkları zaman ters yüklü organikler, yüklü adsorbent yüzeyine doğru hareket ederler. Yüklü organikler elektrik alanı ortadan kaldırıldıktan sonra elektrolit içine salınır.

4-Elektrooksidasyon: elektrokimyasal sistemlerde elektrooksidasyonun üç yol izi önerilmektedir.

a-Direkt anodik oksidasyon: elektronlar organiklerden anot yüzeyine transfer olur (denklem 9).



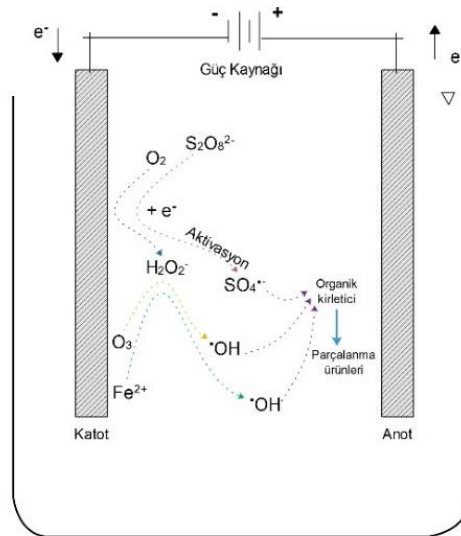
b-İndirekt oksidasyon: anot yüzeyine yakın bölgede üretilen yüksek oksidatif kapasiteye sahip •OH ile gerçekleştirilir (denklem 10).



c-Diğer oksidatif türler ile gerçekleştirilen indirekt oksidasyon: anodik olarak üretilen klor türleri (Cl<sub>2</sub>, HOCl, ve OCl<sup>-</sup>) ve katodik olarak üretilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve aktif karbonun aktivasyonu sonucu oluşan •OH ile gerçekleştirilir (denklem 11-13).



Katot yüzeyinde O<sub>2</sub>+2H<sup>+</sup>+2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tepkimesi ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşmaktadır. Elektrokimyasal rejenerasyon mekanizması Şekil 3'te gösterilmiştir.



Şekil 3. Elektrokimyasal rejenerasyon mekanizması



Anot ve katot pH'ındaki bu tür değişiklikler adsorbat ile adsorban arasındaki adsorpsiyon dengesini değiştirmek ve desorpsiyon süreçlerini teşvik etmek için genellikle yeterlidir. Bu durum yüksek çözünürlükteki organik bileşikler ile hidroksil iyonlarının rekabetli adsorpsiyonu olarak da bilinir, artan pH desorpsiyon sürecini uyarır. Aksine asidik ortamlar organik bileşiklerin çözünürlüğünü azaltır ve GAK'ın yüzeyindeki fonksiyonel grupları nötralize eder, sonuç olarak elektrostatik itme kuvvetlerinde ortaya çıkan azalma, bileşiklerin GAK'ın katı yüzeyine adsorpsiyonunu artırır. Diğer mekanizma, elektrodesorpsiyon ile rejenerasyondur, burada, GAK yüzeyi, onun yarı iletken özelliği ve yüksek yüzey alanından dolayı uygulanan elektriksel potansiyel ile yüklenebilir, ki bu benzer yüklü türlerin elektrostatik itmelerine neden olur. Çalışmalar göstermiştir ki, karbon yüzeyine negatif anodik potansiyelin uygulanması adsorplanan katyonların miktarını azaltır ve adsorbe edilen anyon miktarı artar. Doymuş aktif karbon yatağı anot veya katoda yakın tutularak katodik veya anodik rejenerasyona tabi tutulur. Bazen doymuş aktif karbon elektrotlar arasındaki tüm alanı doldurur.

Katodik rejenerasyonda ilk önce adsorbat karbon yüzeyinden desorbe edilir, katotda üretilen OH- iyonları pH artışına neden olur. Böylece yüzey gruplarının ve adsorbatın anyonik formlara dönüşümü sağlanır. Karbonlu yüzeyde oluşturulan negatif yükler ile adsorbat anyonları arasındaki itici elektrostatik etkileşimler desorpsiyona yardımcı olur. Desorbe olan adsorbat anoda doğru göç eder ve oksitlenmesi sağlanır. Anodik rejenerasyonda desorpsiyonun gerçekleşmediği elektrot yüzeyi üzerinde oksidasyonun gerçekleştiği ifade edilmektedir [7]. Kirleticilerin desorpsiyonunda pH değişimi, iyonize türlerin varlığı ve elektrik potansiyeli etki eder. Kirleticilerin parçalanmasında elektrokimyasal reaksiyonlar (direkt anodik oksidasyon ve indirekt katodik oksidasyon) yolu ile gerçekleşir [37].

#### ***A.1.2.5 Oksidatif Rejenerasyon***

Bu yöntem ile sadece aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi artmaz ayrıca adsorplanan kirleticinin de oksidasyonu sağlanır. O<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub> gibi oksidantlar kullanılmaktadır. Kataliz kullanılması ile proses modifiye edilebilmektedir.

##### ***A.1.2.5.1 Termal Oksidatif Rejenerasyon***

Bu metotta tükenmiş yatak içinde sıcak hava akımı (kirletici türüne göre 150-500 °C) dolaştırılır. Bu metotta oksijen önce yüzeye kimyasal olarak sorbe edilir. Adsorbe olan kirleticiler oksitlenir ve oluşan gaz halindeki ürünler desorbe olur. Oksijen sadece kirletici ile değil ayrıca karbonlu maddenin aktif yüzeyleri ile de reaksiyona girebilir. Bu yöntemde kirletici iç mikro gözeneklerde tutulmuş ise dış bölgelerde adsorbe edilen oksijen birkaç aktif bölgeyi gazlaştırabilir. Ayrıca adsorbentin kütle kaybı söz konusu olup, por yapısı zarar görebilir. Kirletici homojen olarak dağılmış ise zarar minimum düzeydedir [8].

##### ***A.1.2.5.2 Katalitik Termal Oksidatif Rejenerasyon***

Adsorbanlar kirleticinin parçalanmasını kolaylaştıran belirli metalik türler içerir. Adsorpsiyon aşamasından önce aktif karbon yüzeyi katalizör (örneğin Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO) ile kaplanır. Termal oksidatif rejenerasyondan daha düşük sıcaklıklarda kirletici katalitik olarak oksitlenir. Kirletici parçalandıktan sonra desorbe olur.

##### ***A.1.2.5.3 Ozon Rejenerasyonu***

Rejenerasyon ajanı olarak O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> karışımı kullanılmaktadır. Havanın rejener edici ajan olarak kullanılması ucuz ve basit bir sistemdir. O<sub>3</sub>'ün yüksek oksidant özelliğinden dolayı ısıtmaya gerek kalmadan ortam sıcaklığında rejenerasyonu sağlayabilir. İki farklı yolla kirletici parçalanır:

a-Moleküler O<sub>3</sub> ile direkt oksidasyon,

b-O<sub>3</sub> aktif karbonun yüzeyinde katalitik olarak ayrışarak yüksek dereceden reaktif hidroksil ve oksijen radikalleri (·OH ve (O<sub>2</sub>·) oluşturur, bu radikaller kirleticiyi oksitleyebilir ve mineralizasyonu

sağlayabilir. Düşük O<sub>3</sub> dozları kirleticiyi yeterince parçalayamaz, yüksek O<sub>3</sub> dozları ise karbonlu matrikse kısmen zarar verebilir, ayrıca daha sonraki adsorpsiyon adımını engelleyebilecek oksijenlenmiş ürünler oluşabilir[8,39]. Aktif karbon O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> veya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidatif arıtıma maruz kalırsa, karbon yüzeyinin kimyasal kompozisyonu değişime uğrar; bazik yerler asidik yere dönüşür ve yeni asidik yerler oluşur. Ayrıca, BET yüzey alanı ve mikropor hacmi azalır [40].

#### **A.1.2.5.4 Islak Hava Rejenerasyon**

Bu teknik, sulu ortamdaki kirleticilerin toksisitesinin düşürülmesi için ayrışması temel prensibine dayanır. Sulu bir çözelti içerisindeki tükenmiş aktif karbon oksijen varlığında 10-50 bar basınç altında 150-200°C aralığında ısıtmaya tabi tutulur [8,15]. Doymuş adsorbanın ılık su ile teması sonrası adsorbatın bir kısmı desorbe olmaya başlar. Suya beslenen oksijen daha sonra desorbe edilmiş adsorbatları oksitleyerek desorpsiyonun dengesini değiştirir ve sıvı faz içerisinde daha fazla adsorbat molekülünün hareket edebilmesini sağlar [41]. Sadece aktif karbonu yeniden kullanmakla kalmaz, aynı zamanda adsorbe edilmiş kirletici maddelerin çoğunu yok edebilir veya biyolojik olarak parçalanabilir formlara dönüştürebilir [42].

#### **A.1.2.6 Oksijensiz oksidatif rejenerasyon**

##### **A.1.2.6.1 Fotokatalitik Rejenerasyon**

Bu yöntem TiO<sub>2</sub> ile kaplanmış tükenmiş aktif karbonun rejenerasyonunda kullanılmaktadır. Sulu ortamda doymuş aktif karbonlar UV ışığına maruz bırakılmaktadır. Bu şartlar altında sudan ·OH radikalleri üretilir ve kirleticiler su, CO<sub>2</sub> ve mineral asitlere parçalanır.

##### **A.1.2.6.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Rejenerasyonu**

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, organikleri yüksek dereceden oksitleme potansiyeline sahip hidroksil radikal kaynağıdır. Islak peroksit rejenerasyonunda tükenmiş aktif karbon içeren suya sıcak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilir. Kirleticiler su ile karbon yüzeyinden ekstre edilir ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin termal ayrışması ile oluşan hidroksil radikalleri ile okside edilir. Foto-ıslak peroksit rejenerasyon prosesinde ise UV ışığı hidroksil radikalinin oluşumunu teşvik eder. Fenton rejenerasyonda ise fenton oksidasyonu ile adsorbe edilen kirleticinin mineralizasyonu prensibine dayanmaktadır. Fe<sup>2+</sup> iyonu ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> arasındaki reaksiyon ile ·OH radikallerinin üretilmesine dayanmaktadır. UV ışığı ile fenton rejenerasyon prosesinin performansı geliştirilebilir [8]. GAK'ın sıfır yüklü pH noktası vardır. Bu pH noktasında karbon yüzeyinin net yüzey yükü nötraldır ve pozitif yük sayısı ortalama olarak negatif yüke eşittir. GAK'a Fe katılmak için kuvvetli asidik Fe çözeltileri kullanılır. Fe çözeltilerinin pH'ı GAK'ın sıfır yüklü pH noktasından daha düşüktür. Bu şartlar altında, pozitif yüklü GAK yüzeyi ile çözeltideki Fe katyonları arasındaki itme kuvveti, GAK'ın içine Fe'in taşınmasını engelleyebilir. GAK'ın asidik işlemlerde karbon yüzeyi okside olacaktır. GAK'ın sıfır yüklü pH noktasından daha yüksek pH'a sahip Fe çözeltisi kullanıldığında, karbon yüzeyi deprotonated karboksil grupları ile kaplanır, negatif yükler çözeltiden katyonları çeker ve adsorplar, böylece metal katalizörler için uygun hale gelir, GAK Fe ile yüklenmiş olur. GAK yüzeyine tutuklanmış Fe ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> arasındaki reaksiyon ·OH üretir ve kirleticiyi okside eder [43].

##### **A.1.2.6.3 Persülfat Rejenerasyonu**

S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> anyonu güçlü bir oksidanttır, ancak tek başına kullanıldığında etkisiz bir rejenere edici ajandır. Çeşitli yöntemler ile aktive edilen S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, sülfat radikalleri (SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>) oluşturabilir. SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>'in oksidasyon gücü S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>'den daha yüksektir, (SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>) 'nın redoks potansiyeli (E° = 2.4 V), S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> anyonunun ise E° = 2.01 V 'dır [44]. S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>'in UV aktivasyonu ile de persülfat radikali oluşabilmektedir. UV ışığı ile aktif karbon rejenerasyonundan başarılı sonuçlar elde edilmiştir [45]. Ayrıca geleneksel ısıtma ile veya MW ısıtma ile de aktive edilebilmektedir (denklem 14).



Persülfat anyonu elektron taşınım yolu ile kimyasal olarak da aktive olabilmektedir. Aktif karbon aktivatör olarak kullanılabilir. Aktif karbon yüzeyi kısmen elektronlar ve fonksiyonel gruplar içerir ve sülfat radikali indirgenmiş form oluşturabilmektedir [44]. Aktif karbon üzerindeki oksijen fonksiyonel grupları persülfat anyonunun ayrışmasını kolaylaştırabilir [43]. Radikal oluşum mekanizması denklem 15-16'de verilmiştir.



Sodyum persülfat ile yapılan rejenerasyon işleminde, sülfür'ün sorpsiyon bölgelerini doldurduğu ve sorpsiyon kayıplarının olduğu ifade edilmektedir. pH artışı bu kalıntıların giderilmesinde etkili bir yöntem olarak önerilmektedir [43].

### A.1.3 Mikrobiyolojik Rejenerasyon

Adsorpsiyondan önce veya sonrasında aktif karbona mikroorganizmaların aşılınması yolu ile gerçekleştirilir.

#### A.1.3.1 Biyolojik Aktif Karbonların Rejenerasyonu

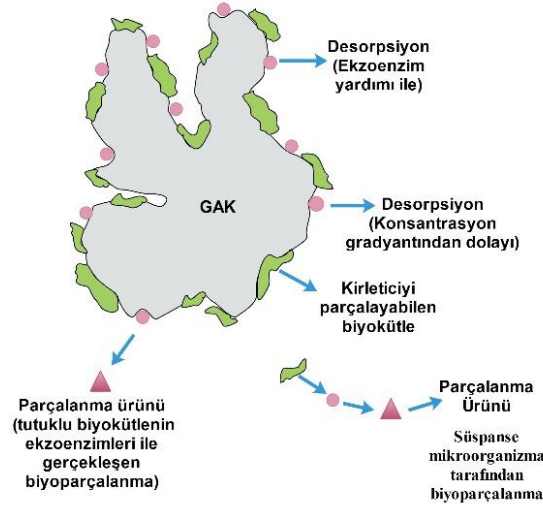
Adsorpsiyondan önce mikroorganizmalar ile aşılınan aktif karbonlar üzerinde biyolojik bozunmayı sağlayacak biyofilm tabakası oluşur. Ancak gözeneklerin tıkanması sebebi ile adsorpsiyon kapasitesi azalır. Biyolojik aktif karbon üzerinden geçen kirleticinin bir kısmı aktif karbon üzerinde tutulan mikroorganizmalar tarafından giderilir, kalan kısmı karbon yüzeyi tarafından adsorplanır ve zaman ile aynı mikroroganizmalar tarafından tüketilir. Bu yolla oluşturulan biyolojik aktif karbonlar aktif çamur birimlerine ilave edildiğinde aktif karbon üzerine adsorpsiyon ve mikrobiyolojik parçalanmanın sinerjistik etkisinden dolayı arıtım verimliliği artırılmış olur [8].

#### A.1.3.2 Biyorejenerasyon

Biyorejenerasyon, aktif karbonun yüzeyinde adsorbe olan kirletici maddelerin mikroorganizmanın aktivitesi ya da mikroorganizmanın salgıladığı enzimlerle bozunmasına dayanan bir yöntem olarak tanımlanmaktadır [47]. Biyolojik olarak parçalanabilir bileşiklerin desorpsiyonu, biyorejenerasyonu ve adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin yenilenmesini desteklemektedir. Adsorbanın biyorejenerasyonunu açıklama amacıyla literatürde iki farklı mekanizma bulunmaktadır [48]. İlk biyorejenerasyon mekanizması, mikroorganizmanın ekzoenzimatik aktivitesinden kaynaklanan adsorban yüzeyinde meydana gelen adsorbe edilmiş maddenin bozunmasıdır. Mikroorganizma tarafından hücrelerin içinde üretilen ekzo enzimler adsorbanın gözeneklerine dağılarak adsorbe edilmiş substrat ile reaksiyona girmektedir [49]. Adsorpsiyon bölgeleri, organik maddenin enzimle reaksiyona girmesinden sonra zayıfladığından ötürü kirletici maddenin desorpsiyonuna yol açmaktadır. Ancak, ekzoenzimler boyutlarından ötürü bazı mikro ve mezo gözeneklere tam olarak ulaşamamaktadırlar. İkinci biyorejenerasyon mekanizması ise adsorpsiyon-desorpsiyon dengesindeki farklılıktan kaynaklanan konsantrasyon gradyanına bağlı olarak gerçekleşmektedir [15]. Aktif karbon yüzeyi ile sıvı yüzeyin yarattığı konsantrasyon gradyanı ile desorpsiyonun gerçekleşmesinin ardından hedef bileşiklerin biyolojik olarak parçalanmasını içermektedir. Denge durumunda adsorbe olan organik maddeler, karbon yüzeyi ve sıvının içerisinde dağılmaktadır [49]. Mikroorganizmalar tarafından tutulan organik maddeler parçalanmakta, bu parçalanma ile denge bozulmakta ve ardından çözeltinin konsantrasyonu artarak desorpsiyon işlemi gerçekleşmektedir [50].

Desorpsiyon engellenmediği sürece ve yeteri kadar biyobozunma gerçekleşene kadar bu yöntem devam etmektedir. Dolayısıyla bu mekanizmaya göre mikrobiyolojik rejenerasyonu sınırlandıran ana faktörlerden biri adsorpsiyon tersinirliğidir ve mikrobiyolojik rejenerasyon prosesi için önemli bir kriterdir. Bunun yanı sıra biyorejenerasyon yöntemi için bir diğer önemli kriter de organik maddelerin

uzaklaştırılma verimliliğidir. Buhar rejenerasyonu ve kimyasal rejenerasyon aktif karbon yapısında bozulmalara sebebiyet verdiği için mikrobiyolojik rejenerasyon bu yöntemlere göre daha ekonomik, daha güvenli ve aktif karbonun kullanım süresini uzatan daha çevreci bir yöntem haline getirmektedir [15,51,52]. Ancak metabolitlerin oluşu ve yavaş desorpsiyon oranları ile mikrobiyolojik rejenerasyon yönteminin uygulamaları kısıtlanmaktadır [53]. Tükenmiş aktif karbonun biyolojik rejenerasyon mekanizması Şekil 4’te özetlenmiştir.



Şekil 4. Biyorejenerasyon mekanizması

## B.1 EKONOMİK AÇIDAN REJENERASYON METOTLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Rejenerasyon metodunun seçiminde en önemli kriter desorbe edilecek kirlenici tipi olsa da maliyet, karbon kaybı, porozite ve yüzey özelliklerine etkileri gibi birçok kriter de etkilidir. Termal rejenerasyon pratikte uygulanabilir bir metot olmakla birlikte %5-10 oranında karbon kaybı yaratması ve 800°C gibi sıcaklıklarda yürütülen bir proses olduğu için enerji sarfiyatı yüksek olması sebebi ile alternatif rejenerasyon teknikleri uygulanmaya başlanmıştır. Biyorejenerasyon düşük maliyetli ancak düşük hızda yürütülen bir metottur [55]. Alvarez-Pugliese vd. [36] tarafından yapılan çalışmada katodik rejenerasyonda spesifik enerji tüketiminin 3,80 kWh kg GAK<sup>-1</sup> olduğu bunun ise 0,25 dolar GAK<sup>-1</sup>'a karşılık geldiği belirlenmiştir. Rejenerasyon maliyetinin ham GAK maliyetinden (1-5dolar kg GAK<sup>-1</sup>) oldukça düşük olduğu belirtilmiştir. Jatta vd. [44] tarafından yapılan çalışmada termal olarak aktive edilmiş persülfat ile rejenerasyon incelenmiştir. Sodyum persülfat ve elektrik tüketimi dikkate alınarak 1 kg GAK'ın rejenerasyon maliyeti 27 dolar olarak belirlenmiştir. Bu maliyetin termal rejenerasyon maliyetinden daha düşük olduğu ifade edilmiştir.

## II. SONUÇ

Aktif karbonun hizmet süresinin uzatılması için, tükendikten sonra rejenere edilmesi gerekmektedir. Rejenerasyon işleminde aktif karbonun gözenek yapısının korunması, kütle kaybının olmaması, enerji ve kimyasal madde tüketiminin az olması, çok sayıda rejenerasyon işleminden sonra adsorpsiyon verimi düşmeden kullanılabilir olması gibi özellikler aranmaktadır.

Termal rejenerasyon işlemi aktif karbon kolonunda gerçekleşmeyip tükenmiş aktif karbonun fırınlara taşınımı gereklidir. Yüksek sıcaklıkların korunması enerji maliyetini artırmaktadır. Ayrıca karbon kütle kaybı, ısınma-soğuma sürecinde gözenek yapısının bozulması ve gözeneklerde kömürleşmiş kalıntıların

oluşması gözlemlenmektedir. Bu yüzden rejenerasyon sonrası aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin azalması olasıdır.

Kimyasal rejenerasyon işlemi desorpsiyonu sağlayacak ve desorplanmış/desorplanmamış kirleticiyi kimyasal olarak parçalayabilecek çeşitli ajanlar kullanılarak yürütülmektedir. En önemli avantajı düşük enerji tüketimi ile aktif karbon kolonunda gerçekleştirilebilmesidir.

Ancak kullanılan kimyasal ajanların veya parçalanma ürünlerinin ikincil bir kirlilik oluşturmaması önemlidir. Biyolojik rejenerasyon kirleticiyi biyolojik olarak parçalama yeteneği olan mikroorganizmaların adsorpsiyon öncesinde ve sonrasında aktif karbon ile birlikte kullanılması ile gerçekleşmektedir. Gerek aktif karbon yüzeyinde biyofilm tabakası gerekse süspanse durumundaki biyokütle kirleticiyi biyolojik olarak parçalayabilmektedir. Adsorpsiyon öncesinde biyofilm oluşturmak gözeneklerin tıkanmasına ve adsorpsiyon veriminin düşmesine sebep olur. Ara metabolitlerin oluşumu, bu rejenerasyon metodunun içme suyu artımında kullanımı sınırlamaktadır. Ancak atıksu arıtım ünitelerinde bu metodun kullanımı daha çevreci bir yaklaşım olacağı şeklinde değerlendirilmektedir. Uygun rejenerasyon metodu kirleticii tipine bağlı olarak değişmektedir. Bunun yanısıra uygun metodunun seçilmesinde karbon kaybı, gözenek boyutu bozulması, işletme maliyeti, olası çevresel etkiler gibi kriterlerin de dikkate alınması önerilmektedir.

### **III. KAYNAKLAR**

- [1] J. Pallarés, A. González-Cencerrado, and I. Arauzo, “Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 115, pp. 64–73, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2018.04.015.
- [2] B. Ferrández-Gómez, R. Ruiz-Rosas, S. Beaumont, D. Cazorla-Amorós, and E. Morallón, “Electrochemical regeneration of spent activated carbon from drinking water treatment plant at different scale reactors,” *Chemosphere*, vol. 264, p. 128399, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128399.
- [3] S. K. Smolin, O. V. Zabneva, and N. A. Klymenko, “Chemical Regeneration of Biological Activated Carbon in Removing Nitrophenol,” *J. Water Chem. Technol.*, vol. 40, no. 3, pp. 126–130, 2018, doi: 10.3103/s1063455x18030025.
- [4] A. V. Baskar et al., “Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 822, p. 153555, 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.153555.
- [5] E. O. Fagbohun et al., “Physicochemical regeneration of industrial spent activated carbons using a green activating agent and their adsorption for methyl orange,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 29, p. 101696, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.SURFIN.2021.101696.
- [6] E. Gagliano, P. P. Falciglia, Y. Zaker, T. Karanfil, and P. Roccaro, “Microwave regeneration of granular activated carbon saturated with PFAS,” *Water Res.*, vol. 198, p. 117121, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.WATRES.2021.117121.
- [7] F. Salvador, N. Martin-Sanchez, R. Sanchez-Hernandez, M. J. Sanchez-Montero, and C. Izquierdo, “Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: Thermal Regeneration,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 202, Elsevier, pp. 259–276, Jan. 15, 2015, doi: 10.1016/j.micromeso.2014.02.045.

- [8] F. Salvador, N. Martin-Sanchez, R. Sanchez-Hernandez, M. J. Sanchez-Montero, and C. Izquierdo, "Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 202, no. C, pp. 277–296, 2015, doi: 10.1016/j.micromeso.2014.08.019.
- [9] Z. Yue, A. Vakili, and J. Wang, "Activated carbon fibers from meltblown isotropic pitch fiber webs for vapor phase adsorption of volatile organic compounds," *Chem. Eng. J.*, vol. 330, pp. 183–190, Dec. 2017, doi: 10.1016/J.CEJ.2017.07.150.
- [10] A. H. Berger, J. A. Horowitz, T. Machalek, A. Wang, and A. S. Bhowan, "A Novel Rapid Temperature Swing Adsorption Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture Process Using a Sorbent Polymer Composite," in *Energy Procedia*, Jul. 2017, vol. 114, pp. 2193–2202, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1356.
- [11] D. W. Mazyck and F. S. Cannon, "Overcoming calcium catalysis during the thermal reactivation of granular activated carbon: Part I. Steam-curing plus ramped-temperature N<sub>2</sub> treatment," *Carbon N. Y.*, vol. 38, no. 13, pp. 1785–1799, Jan. 2000, doi: 10.1016/S0008-6223(00)00013-0.
- [12] J. E. Park, G. B. Lee, B. U. Hong, and S. Y. Hwang, "Regeneration of activated carbons spent by waste water treatment using KOH chemical activation," *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 23, 2019, doi: 10.3390/app9235132.
- [13] F. K. Yuen and B. H. Hameed, "Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 149, no. 1–2. Elsevier, pp. 19–27, Jul. 30, 2009, doi: 10.1016/j.cis.2008.12.005.
- [14] A. L. Cazetta et al., "Thermal regeneration study of high surface area activated carbon obtained from coconut shell: Characterization and application of response surface methodology," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 101, pp. 53–60, May 2013, doi: 10.1016/J.JAAP.2013.02.013.
- [15] M. El Gamal, H. A. Mousa, M. H. El-Naas, R. Zacharia, and S. Judd, "Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 197, pp. 345–359, May 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2018.01.015.
- [16] E. Sabio, E. González, J. F. González, C. M. González-García, A. Ramiro, and J. Gañan, "Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol," *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 11, pp. 2285–2293, Jan. 2004, doi: 10.1016/J.CARBON.2004.05.007.
- [17] D. Xin-hui, C. Srinivasakannan, and L. Jin-sheng, "Process optimization of thermal regeneration of spent coal based activated carbon using steam and application to methylene blue dye adsorption," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, no. 4, pp. 1618–1627, Jul. 2014, doi: 10.1016/J.JTICE.2013.10.019.
- [18] G. Durán-Jiménez et al., "Fast regeneration of activated carbons saturated with textile dyes: Textural, thermal and dielectric characterization," *Chem. Eng. J.*, vol. 378, p. 121774, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.CEJ.2019.05.135.
- [19] D. H. S. Santos, J. L. S. Duarte, J. Tonholo, L. Meili, and C. L. P. S. Zanta, "Saturated activated carbon regeneration by UV-light, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fenton reaction," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 250, p. 117112, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117112.
- [20] B. Sonmez Baghirzade, Y. Zhang, J. F. Reuther, N. B. Saleh, A. K. Venkatesan, and O. G. Apul, "Thermal Regeneration of Spent Granular Activated Carbon Presents an Opportunity to Break the Forever PFAS Cycle," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 55, no. 9, pp. 5608–5619, 2021, doi: 10.1021/acs.est.0c08224.

- [21] E. Zhou et al., "Study of the combination of sulfuric acid treatment and thermal regeneration of spent powdered activated carbons from decolourization process in glucosamine production," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 121, pp. 224–231, Nov. 2017, doi: 10.1016/J.CEP.2017.09.008.
- [22] S. G. Ramalingam et al., "Recovery comparisons-Hot nitrogen V s steam regeneration of toxic dichloromethane from activated carbon beds in oil sands process," *J. Hazard. Mater.*, vol. 205–206, pp. 222–228, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.12.062.
- [23] A. Jareteg, D. Maggiolo, H. Thunman, S. Sasic, and H. Ström, "Investigation of steam regeneration strategies for industrial-scale temperature-swing adsorption of benzene on activated carbon," *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 167, p. 108546, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.CEP.2021.108546.
- [24] H. Khas and N. Delhi, "Steam Regeneration of Adsorbents: An Experimental and Technical Review," *Chem. Sci. Trans.*, vol. 2, no. 4, pp. 1078–1088, 2013, doi: 10.7598/cst2013.545.
- [25] V. Becher, A. Goanta, and H. Spliethoff, "Validation of spectral gas radiation models under oxyfuel conditions - Part C: Validation of simplified models," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 11, no. April 2013, pp. 34–51, 2012, doi: 10.1016/j.ijggc.2012.07.011.
- [26] T. Kim, J. Lee, and K. H. Lee, "Microwave heating of carbon-based solid materials," *Carbon Lett.*, vol. 15, no. 1, pp. 15–24, 2014, doi: 10.5714/CL.2014.15.1.015.
- [27] X. Pi et al., "Microwave Irradiation Induced High-Efficiency Regeneration for Desulfurized Activated Coke: A Comparative Study with Conventional Thermal Regeneration," *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 9, pp. 9693–9702, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b01260.
- [28] Z. Wang, C. Yu, H. Huang, W. Guo, J. Yu, and J. Qiu, "Carbon-enabled microwave chemistry: From interaction mechanisms to nanomaterial manufacturing," *Nano Energy*, vol. 85, p. 106027, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106027.
- [29] D. A. Jones, T. P. Lelyveld, S. D. Mavrofidis, S. W. Kingman, and N. J. Miles, "Microwave heating applications in environmental engineering - A review," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 34, no. 2, pp. 75–90, Jan. 2002, doi: 10.1016/S0921-3449(01)00088-X.
- [30] R. Cherbański, "Regeneration of granular activated carbon loaded with toluene – Comparison of microwave and conductive heating at the same active powers," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 123, pp. 148–157, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.cep.2017.11.008.
- [31] O. Zanella, I. C. Tessaro, and L. A. Féris, "Desorption- and decomposition-based techniques for the regeneration of activated carbon," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 37, no. 9, pp. 1447–1459, 2014, doi: 10.1002/ceat.201300808.
- [32] H. Y. Hong, N. M. Moed, Y. Ku, and H. Y. Lee, "Ultrasonic regeneration studies on activated carbon loaded with isopropyl alcohol," *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 21, pp. 1–13, 2020, doi: 10.3390/app10217596.
- [33] T. Zhang et al., "Adsorption characteristics of chloramphenicol onto powdered activated carbon and its desorption performance by ultrasound," *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 42, no. 4, pp. 571–583, 2021, doi: 10.1080/09593330.2019.1637464.
- [34] L. R. de Carvalho Costa, L. de Moraes Ribeiro, G. E. N. Hidalgo, and L. A. Féris, "Evaluation of efficiency and capacity of thermal, chemical and ultrasonic regeneration of tetracycline exhausted activated carbon," *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 43, no. 6, pp. 907–917, 2022, doi: 10.1080/09593330.2020.1811391.

- [35] H. Patel, "Review on solvent desorption study from exhausted adsorbent," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 25, no. 8, p. 101302, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.JSCS.2021.101302.
- [36] C. E. Alvarez-Pugliese, J. Acuña-Bedoya, S. Vivas-Galarza, L. A. Prado-Arce, and N. Marriaga-Cabrales, "Electrolytic regeneration of granular activated carbon saturated with diclofenac using BDD anodes," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 93, pp. 193–199, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.DIAMOND.2019.02.018.
- [37] R. V. McQuillan, G. W. Stevens, and K. A. Mumford, "The electrochemical regeneration of granular activated carbons: A review," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 355. Elsevier B.V., pp. 34–49, Aug. 05, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.04.079.
- [38] W. Zhou, X. Meng, J. Gao, H. Zhao, G. Zhao, and J. Ma, "Electrochemical regeneration of carbon-based adsorbents: a review of regeneration mechanisms, reactors, and future prospects," *Chem. Eng. J. Adv.*, vol. 5, p. 100083, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.ceja.2020.100083.
- [39] X. He, M. Elkouz, M. Inyang, E. Dickenson, and E. C. Wert, "Ozone regeneration of granular activated carbon for trihalomethane control," *J. Hazard. Mater.*, vol. 326, pp. 101–109, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2016.12.016.
- [40] A. Cabrera-Codony, R. Gonzalez-Olmos, and M. J. Martín, "Regeneration of siloxane-exhausted activated carbon by advanced oxidation processes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 285, pp. 501–508, 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.11.053.
- [41] B. Ledesma, S. Román, E. Sabio, and A. Álvarez-Murillo, "Improvement of spent activated carbon regeneration by wet oxidation processes," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 104, pp. 1–10, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.supflu.2015.05.007.
- [42] Y. Yuan, P. Gu, Y. Yang, and G. Zhang, "Regeneration of PAC used for reverse osmosis concentrate treatment by wet oxidation," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 34, pp. 98–104, 2016, doi: 10.1016/j.jiec.2015.10.043.
- [43] A. Hutson, S. Ko, and S. G. Huling, "Persulfate oxidation regeneration of granular activated carbon: Reversible impacts on sorption behavior," *Chemosphere*, vol. 89, no. 10, pp. 1218–1223, Nov. 2012, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2012.07.040.
- [44] S. Jatta, S. Huang, and C. Liang, "A column study of persulfate chemical oxidative regeneration of toluene gas saturated activated carbon," *Chem. Eng. J.*, vol. 375, p. 122034, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.122034.
- [45] D. An, P. Westerhoff, M. Zheng, M. Wu, Y. Yang, and C. A. Chiu, "UV-activated persulfate oxidation and regeneration of NOM-Saturated granular activated carbon," *Water Res.*, vol. 73, pp. 304–310, Apr. 2015, doi: 10.1016/J.WATRES.2015.01.040.
- [46] F. Salvador, N. Martin-Sanchez, R. Sanchez-Hernandez, M. J. Sanchez-Montero, and C. Izquierdo, "Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: Thermal Regeneration," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 202, pp. 259–276, 2015, doi: 10.1016/j.micromeso.2014.02.045.
- [47] K. Y. Leong, S. L. Loo, M. J. K. Bashir, W. Da Oh, P. V. Rao, and J. W. Lim, "Bioregeneration of spent activated carbon: Review of key factors and recent mathematical models of kinetics," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 26, no. 5, pp. 893–902, May 2018, doi: 10.1016/j.cjche.2017.09.018.



- [48] Ö. Aktaş and F. Çeçen, “Adsorption and cometabolic bioregeneration in activated carbon treatment of 2-nitrophenol,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 177, no. 1–3, pp. 956–961, May 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.011.
- [49] S. L. Ng, C. E. Seng, and P. E. Lim, “Bioregeneration of activated carbon and activated rice husk loaded with phenolic compounds: Kinetic modeling,” *Chemosphere*, vol. 78, no. 5, pp. 510–516, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.11.041.
- [50] Ö. Aktaş and F. Çeçen, “Effect of activation type on bioregeneration of various activated carbons loaded with phenol,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 81, no. 7, pp. 1081–1092, 2006, doi: 10.1002/jctb.1472.
- [51] Ö. Aktaş and F. Çeçen, “Adsorption, desorption and bioregeneration in the treatment of 2-chlorophenol with activated carbon,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, no. 3, pp. 769–777, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.050.
- [52] J. Ren, W. Yang, M. Hua, B. Pan, and W. Zhang, “Bioregeneration of hyper-cross-linked polymeric resin preloaded with phenol,” *Bioresour. Technol.*, vol. 142, pp. 701–705, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.05.029.
- [53] A. Larasati, G. D. Fowler, and N. J. D. Graham, “Chemical regeneration of granular activated carbon: Preliminary evaluation of alternative regenerant solutions,” *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, vol. 6, no. 8, pp. 2043–2056, 2020, doi: 10.1039/d0ew00328j.
- [54] Atık Yönetimi Yönetmeliği, T.C. Resmi Gazete, Sayı: 29314, 02.04.2015.
- [55] A. Larasati, G. D. Fowler, and N. J. D. Graham, “Insights into chemical regeneration of activated carbon for water treatment,” *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 4, p. 105555, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.JECE.2021.105555.