

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AKTİF KARBON İLE ÇEVRE KİRLETİCİ BAZI UNSURLARIN
GİDERİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
İlkün ORBAK**

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

HAZİRAN 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AKTİF KARBON İLE ÇEVRE KİRLETİCİ BAZI UNSURLARIN
GİDERİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
İlkün ORBAK
(506022002)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Şubat 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Haziran 2009

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Reha YAVUZ (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK-
OSKAY (İTÜ)
Prof. Dr. Ülker BEKER (YTÜ)
Prof. Dr. Nusret BULUTÇU (İTÜ)
Prof. Dr. Selahattin GÜLTEKİN
(Doğuş Ü)**

HAZİRAN 2009

ÖNSÖZ

Doktora tezimi hazırlama çalışmalarında her türlü fedakarlık ve yardımlarını esirgemeyen, fikir ve tavsiyelerinden yararlandığım saygıdeğer hocam Sayın Doç.Dr. Reha YAVUZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında bana her türlü imkanı sağlayan değerli hocam Sayın Prof.Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK-OSKAY'a teşekkür ederim.

Çalışmalarında bana her konuda yardımcı olan özellikle Doç.Dr. Nilgün YAVUZ'a, Doç.Dr. Hanzade AÇMA'ya, Ar.Gör. Dr. Ayşe ARİFOĞLU'na ve Ar.Gör. Dr. Melek EROL'a içtenlikle teşekkür ederim.

Son olarak tezimin hazırlanmasında maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme ve özellikle ağabeyim Yrd. Doç. Dr. Âli Yurdun ORBAK'a sonsuz teşekkür ederim.

Haziran 2009

İlkün Orbak
Kimya Yüksek Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
SEMBOL LİSTESİ	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. AKTİF KARBON VE ÇEVRE KİRLİTİCİ UNSURLAR İLE İLGİLİ	
GENEL BİLGİLER	5
2.1 Aktif Karbon	5
2.1.1 Molekül ve kristal yapı	6
2.1.2 Kimyasal yapı	8
2.1.3 Oksijen yüzey kompleksleri.....	8
2.1.4 Fonksiyonel gruplar	9
2.1.5 Aktif karbonun hazırlanışı	10
2.1.5.1 Aktif karbon üretiminde hammadde seçimi ve ön işlem	10
2.1.5.2 Karbonizasyon	11
2.1.5.3 Aktivasyon	12
2.1.6 Aktif karbonun uygulama alanları	15
2.1.6.1 Buhar faz uygulamaları	15
2.1.6.2 Sıvı Faz uygulamaları	16
2.2 Çevre Kirlertici Unsurların Kaynakları ve Giderim Yöntemleri.....	18
2.2.1 Çevre kirlertici kaynaklar	19
2.2.2 Su kirliliği	20
2.2.2.1 Su kirlenmesinin çevreye etkileri	21
2.2.2.2 Bakır	21
2.2.2.3 Kadmiyum	24
2.2.2.4 Krom	26
2.2.3 Hava kirliliği	28
2.3 Literatür Özeti	31
3. ADSORPSİYON TEORİSİ İLE İLGİLİ GENEL BİLGİ	39
3.1 Sıvı ve Gazların Adsorpsiyonu	40
3.1.1 Katı-sıvı adsorpsiyonu	40
3.1.2 Katı-gaz adsorpsiyonu.....	41
3.1.3 Adsorpsiyon çeşitleri.....	41
3.1.3.1 Fiziksel adsorpsiyon	41
3.1.3.2 Kimyasal adsorpsiyon	42
3.1.4 Değişim adsorpsiyonu	42
3.2 Adsorpsiyon İzotermi.....	42
3.2.1 Freundlich izotermi	44
3.2.2 Langmuir izotermi.....	44

3.2.3 Brunauer, Emmett ve Teller (B.E.T.) izotermi	45
3.2.4 Temkin izotermi	46
3.2.5 Redlich-Peterson izotermi	46
3.2.6 Toth izotermi	46
3.2.7 Sips izotermi	46
3.3 Gözenek Yapısının Belirlenmesi Amacıyla Uygulanan Yöntemler	47
3.3.1 t-plot yöntemi	47
3.3.2 Dubinin Radushkevich (D-R) denklemi	48
3.3.3 Dubinin Astakhov (DA) denklemi	48
3.3.4 Horvath-Kawazoe (HK) denklemi	49
3.3.5 Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) yöntemi	49
3.3.6 DFT yöntemi	49
3.4 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	50
3.4.1 Adsorban özellikleri	50
3.4.2 Adsorplanan maddenin özellikleri	50
3.4.3 pH	51
3.4.4 Sıcaklık	51
3.4.5 Ortamdaki iyonların varlığı	51
3.5 Adsorpsiyon Kinetiği	51
3.5.1 Birinci derece kinetik model	52
3.5.2 Psödo-birinci derece kinetik model	53
3.5.3 İkinci derece kinetik model	53
3.5.4 Psödo-ikinci derece kinetik model	53
3.5.5 Battacharya ve Venchobacher eşitliği	54
3.5.6 Üstel eşitlik	54
3.5.7 Elovich eşitliği	54
3.5.8 Intraparticle difüzyon	55
3.6 Adsorpsiyon Termodinamiği	56
3.7 Kükürt Dioksit Adsorpsiyon Mekanizması	57
4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	61
4.1 Deneysel Çalışma Kurgusu ve Ölçüm Yöntemleri	62
4.1.1 Aktif karbon hazırlama ve karakterizasyonu	62
4.1.1.1 Aktif karbon hazırlanması	62
4.1.1.2 Aktif karbon karakterizasyonu için uygulanan yöntemler	64
4.1.2 Kirletici unsurların giderilmesi ile ilgili çalışmalar	70
4.1.2.1 Sıvı faz uygulaması olarak ağır metal iyonların giderimi	70
4.1.2.2 Gaz faz uygulaması olarak kükürt dioksit giderimi	72
4.2 Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi	73
4.2.1 Aktif karbon numunelerinin karakterizasyonu	73
4.2.1.1 Gözenek boyut ve dağılımı	73
4.2.1.2 Yüzey fonksiyonel gruplar	79
4.2.2 Sıvı faz adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesi	85
4.2.2.1 Krom ağır metal iyonlarının giderilmesi	86
4.2.2.2 Bakır ağır metal iyonlarının giderilmesi	95
4.2.2.3 Kadmiyum ağır metal iyonlarının giderilmesi	108
4.2.3 Ağır metal iyon adsorpsiyonunun model denklemlerle değerlendirilmesi	120
4.2.3.1 Cr(VI) ağır metal iyonu adsorpsiyonunun değerlendirilmesi	122
4.2.3.2 Cu(II) ağır metal iyonu adsorpsiyonunun değerlendirilmesi	143
4.2.3.3 Cd(II) ağır metal iyonu adsorpsiyonunun değerlendirilmesi	158

4.2.4 Ağır metal iyonunun tek başına bulunmadığı adsorpsiyon davranımları	175
4.2.4.1 Çoklu ağır metal iyon adsorpsiyonu	175
4.2.4.2 Ağır metal iyonların ortamda diğer bazı unsurların da bulunması durumundaki adsorpsiyon davranımları	187
4.2.5 Gaz Faz adsorpsiyon verilerinin değeriendirilmesi	191
4.2.5.1 Azot atmosferinde gerçekleştirilen SO ₂ adsorpsiyonu	192
4.2.5.2 Baca gazı bileşimini içeren atmosferde gerçekleştirilen SO ₂ adsorpsiyonu deneylerinin değeriendirilmesi	200
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	201
KAYNAKLAR	209
ZGEMİş.....	227

KISALTMALAR

EPA	: Enviromental Protection Agency (Çevre Koruma Birliği)
ISI	: Drinking Water Specifications (İçme Suyu Standartları)
BET	: Brunauner-Emmett-Teller izotermi
WHO	: World Healt Organizaiton (Dünya Sağlık Örgütü)
AC	: Aktif karbon
CXV	: Ticari aktif karbon
ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzeme Topluluğu)
TG	: Thermogravimetrik analiz
ASTM	: Uluslararası standartlar
CHNS	: Elemental analiz cihazı
DA	: Dubinin-Astakhov izotermi
HK	: Horvarth-Kawazoe izotermi
BJH	: Barrett, Joyner, Halenda Yöntemi
DFT	: Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşüm İnfrared Spektroskopisi)
SEM	: Scaning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskopisi)
NLDFT	: Non-Local Density Functional Theory (Bölgesel Olmayan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi)
IEP	: İsoelectric Point (İzoelektrik Noktası)
PZC	: Point of Zero Charge (Sıfır Yük Noktası)
NSS	: Normalize standart sapma
rpm	: rate per minute (dakikada dönme hızı)
H	: Orijinal linyit numunesi
F	: Fiziksel aktif karbon
F2	: HF ile hazırlanmış fiziksel aktif karbon
F3	: HF+HCl ile hazırlanmış fiziksel aktif karbon
K	: Kimyasal aktif karbon
K2	: HF ile hazırlanmış kimyasal aktif karbon
K2	: HF+HCl ile hazırlanmış kimyasal aktif karbon

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Aktif karbonun buhar faz uygulamaları	17
Çizelge 2.2 : Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları.....	18
Çizelge 3.1 : Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki ayırt edici özellikleri	41
Çizelge 4.1 : Aktif karbon numunelerinin kısa ve elementel analiz sonuçları	64
Çizelge 4.2 : Numunelerin Boehm titrasyonu ve iyot indisi sonuçları.....	69
Çizelge 4.3 : Aktif karbon numunelerinin gözenek yapıları ile ilgili N ₂ ve CO ₂ adsorpsiyon izotermmlerinden elde edilen sonuçlar	74
Çizelge 4.4 : Aktif karbon numunelerinin FTIR değerlendirme sonuçları.....	82
Çizelge 4.5 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm model sonuçları (pH: 2).....	125
Çizelge 4.6 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun Sips ve Redlich-Peterson izoterm model sonuçları (pH: 2).....	126
Çizelge 4.7 : Cr(VI) iyon adsorpsiyonu R _L değerleri (pH 2 için).....	127
Çizelge 4.8 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm model sonuçları (pH ≠2).....	128
Çizelge 4.9 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm model sonuçları (pH ≠2).....	129
Çizelge 4.10 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun en iyi uyum* gösterdiği kinetik modellerin sonuçları	133
Çizelge 4.11 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun bölgesel intraparticle difüzyon sonuçları	136
Çizelge 4.12 : Aktif karbon numunelerinin Bangham ve efektif difüzyon katsayıları	138
Çizelge 4.13 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu ile ilgili DR eşitliğinden hesaplanan ortalama serbest adsorpsiyon enerjileri (pH: 2).....	140
Çizelge 4.14 : Cr(VI) iyon adsorpsiyonu termodinamik özellik değişimleri	142
Çizelge 4.15 : Bazı çalışmacılar tarafından, Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunda belirlenmiş olan termodinamik veriler	143
Çizelge 4.16 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm model sonuçları (pH: 6).....	145
Çizelge 4.17 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun Sips ve Redlich-Peterson izoterm model sonuçları (pH: 6).....	146
Çizelge 4.18 : Cu(II) iyon adsorpsiyonu R _L değerleri (pH 6 için)	147
Çizelge 4.19 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm model sonuçları (pH ≠6).....	148
Çizelge 4.20 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm model sonuçları (pH ≠6).....	149
Çizelge 4.21 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun en iyi uyum* gösterdiği kinetik modellerin sonuçları	152
Çizelge 4.22 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun bölgesel intraparticle difüzyon sonuçları	154

Çizelge 4.23 : Aktif karbon numunelerinin Bangham ve efektif difüzyon katsayıları.....	155
Çizelge 4.24 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonu ile ilgili DR eşitliğinden hesaplanan ortalama serbest adsorpsiyon enerjileri (pH: 6).....	156
Çizelge 4.25 : Cu(II) iyon adsorpsiyonu termodinamik özellik değişimleri	158
Çizelge 4.26 : Bazı çalışmacılar tarafından, Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda belirlenmiş olan termodinamik veriler	158
Çizelge 4.27 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm model sonuçları (pH: 5).....	160
Çizelge 4.28 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun Sips ve Redlich-Peterson izoterm model sonuçları (pH: 5).....	161
Çizelge 4.29 : Cd(II) iyon adsorpsiyonu R_L değerleri (pH: 6)	162
Çizelge 4.30 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm model sonuçları (pH $\neq$ 5).....	163
Çizelge 4.31 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm model sonuçları (pH $\neq$ 5).....	164
Çizelge 4.32 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun en iyi uyum* gösterdiği kinetik modellerin sonuçları	167
Çizelge 4.33 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun kısmi intraparticle difüzyon sonuçları.....	170
Çizelge 4.34 : Aktif karbon numunelerinin Bangham ve efektif difüzyon katsayıları.....	171
Çizelge 4.35 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonu ile ilgili DR eşitliğinden hesaplanan ortalama serbest adsorpsiyon enerjileri (pH: 5).....	172
Çizelge 4.36 : Cd(II) iyon adsorpsiyonu termodinamik özellik değişimleri	174
Çizelge 4.37 : Bazı çalışmacılar tarafından, Cd(II) iyonu adsorpsiyonunda belirlenmiş olan termodinamik veriler	174
Çizelge 4.38 : Aktif karbon numunelerinin Cr(VI), Cu(II) ve Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun geliştirilmiş Langmuir Katsayıları	183
Çizelge 4.39 : F numunesinin SO ₂ adsorpsiyonu ile ilgili kinetik parametreler.....	193
Çizelge 4.40 : Aktif karbon numunesinin Henry ve Freundlich izoterm katsayıları.....	194
Çizelge 4.41 : Aktif karbon numunelerinin 298 K sıcaklıkta SO ₂ adsorpsiyon sonuçları.....	196

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Grafit kristallerinin yapısı [9].....	7
Şekil 2.2 : Başlıca fonksiyonel gruplar [15].	10
Şekil 2.3 : Aktif karbonun üretim şeması [16].	10
Şekil 3.1 : Bir adsorbent taneciğinde adsorpsiyon çeşitleri.....	39
Şekil 3.2 : İzoterm tipleri.	43
Şekil 3.3 : İzoterm çeşitlerinin sınıflandırılması	44
Şekil 3.4 : Örnek bir t eğrisi çizimi.....	48
Şekil 4.1 : Aktif karbon numunelerinin N ₂ adsorpsiyon izotermi.....	66
Şekil 4.2 : Aktif karbon numunelerinin CO ₂ adsorpsiyon izotermi	66
Şekil 4.3 : Aktif karbon numunelerinin SEM görüntüleri	68
Şekil 4.4 : Aktif karbon numunelerinin 298 K ve 323 K'deki zeta potansiyeli grafığı	69
Şekil 4.5 : Uygulanan yöntem ve mineral madde giderimine bağlı olarak üretilen aktif karbon numunelerinin gözenek hacim gelişimleri.....	75
Şekil 4.6 : HK yöntemine göre elde edilen mikro gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi	76
Şekil 4.7 : Aktif karbon numunelerinin BJH yöntemine göre belirlenmiş olan gözenek boyut dağılımı gelişimi	78
Şekil 4.8 : Aktif karbon numunelerinin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi gelişimi	78
Şekil 4.9 : Aktif karbon numunelerinin DFT yöntemine göre gözenek hacim dağılımları	80
Şekil 4.10 : Aktif karbon numunelerinin CO ₂ adsorpsiyon verilerine Monte Carlo simülasyonu uygulanarak elde edilen gözenek hacim dağılımları.....	81
Şekil 4.11 : Aktif karbon numunelerinin FTIR grafikleri.....	83
Şekil 4.12 : Cr (VI) iyonu adsorpsiyonunun zaman ile değişimi	88
Şekil 4.13 : Başlangıç çözelti derişimine göre Cr(VI) iyonu adsorpsiyon davranımı (T: 298 K, pH: 2).....	89
Şekil 4.14 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi (pH: 2).....	90
Şekil 4.15 : Cr(VI) iyonunun farklı pH değerlerindeki adsorpsiyon davranımı (T: 298 K).....	93
Şekil 4.16 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun zaman ile değişimi	97
Şekil 4.17 : Başlangıç çözelti derişimine göre Cu(II) iyonu adsorpsiyon davranımı (T: 298 K, pH: 2).....	98
Şekil 4.18 : Başlangıç çözelti derişimine göre Cu(II) iyonu adsorpsiyon davranımı (T: 298 K, pH: 6).....	99
Şekil 4.19 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi (pH 6).....	104
Şekil 4.20 : Cu(II) iyonunun farklı pH değerlerindeki adsorpsiyon davranımı (T: 298 K).....	106
Şekil 4.21 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun zaman ile değişimi	109

Şekil 4.22 : Başlangıç çözelti derişimine göre Cd(II) iyonu adsorpsiyon davranımı (T: 298 K, pH: 2).....	109
Şekil 4.23 : Başlangıç çözelti derişimine göre Cd(II) iyonu adsorpsiyon davranımı (T: 298 K, pH: 5).....	110
Şekil 4.24 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi (pH: 5).....	111
Şekil 4.25 : Cd(II) iyonunun farklı pH değerlerindeki adsorpsiyon davranımı (T: 298 K).....	117
Şekil 4.26 : F numunesinin 298 K ve pH 2 ortam koşullarındaki adsorpsiyon izotermi.....	124
Şekil 4.27 : Cr(VI) iyon adsorpsiyonun kinetik modeller ile uyumu (numune: F, sıcaklık: 298 K, C ₀ : 500 mg/l, pH: 2).....	130
Şekil 4.28 : F ve K aktif karbon numunelerinin Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun zamanla değişimi.....	131
Şekil 4.29 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun intraparticle difüzyon grafiği (F numunesi, sıcaklık: 298 K, C ₀ : 500 mg/l).....	134
Şekil 4.30 : Cr(VI) iyon adsorpsiyonu için Boyd grafikleri (C ₀ : 500 mg/l, pH: 2) ..	137
Şekil 4.31 : F ve K aktif karbon numunelerinin Bangham grafiği (C ₀ : 500 mg/l) ..	139
Şekil 4.32 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyon izosterleri.....	140
Şekil 4.33 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunda farklı tutulan iyon miktarına göre izosterik adsorpsiyon ısı değişimi	141
Şekil 4.34 : F numunesinin 298 K ve pH 6 ortam koşullarındaki adsorpsiyon izotermi.....	144
Şekil 4.35 : Cu(II) iyon adsorpsiyonun kinetik modeller ile uyumu (numune: F, sıcaklık: 298 K, C ₀ : 500 mg/l, pH: 6).....	150
Şekil 4.36 : F ve K aktif karbon numunelerinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun zamanla değişimi.....	150
Şekil 4.37 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun intraparticle difüzyon grafiği (F numunesi, sıcaklık: 298 K, C ₀ : 500 mg/l).....	151
Şekil 4.38 : Cu(II) iyon adsorpsiyonu için Boyd grafikleri (C ₀ : 500 mg/l, pH: 6) ..	153
Şekil 4.39 : F ve K aktif karbon numunelerinin Bangham grafiği (C ₀ : 500 mg/l) ..	155
Şekil 4.40 : Cu(II) iyonu adsorpsiyon izosterleri.....	157
Şekil 4.41 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda farklı tutulan iyon miktarına göre izosterik adsorpsiyon ısı değişimi	157
Şekil 4.42 : F numunesinin 298 K ve pH 5 ortam koşullarındaki adsorpsiyon izotermi.....	159
Şekil 4.43 : Cd(II) iyon adsorpsiyonun kinetik modeller ile uyumu (numune: F, sıcaklık: 298 K, C ₀ : 500 mg/l, pH: 5).....	165
Şekil 4.44 : F ve K aktif karbon numunelerinin Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun zamanla değişimi.....	166
Şekil 4.45 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun intraparticle difüzyon grafiği (F numunesi, sıcaklık: 298 K, C ₀ : 500 mg/l).....	168
Şekil 4.46 : Cd(II) iyon adsorpsiyonu için Boyd grafikleri (C ₀ : 500 mg/l, pH: 2) ..	169
Şekil 4.47 : F ve K aktif karbon numunelerinin Bangham grafiği (C ₀ : 500 mg/l) ..	171
Şekil 4.48 : Cd(II) iyonu adsorpsiyon izosterleri.....	173
Şekil 4.49 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonunda farklı tutulan iyon miktarına göre izosterik adsorpsiyon ısı değişimi	173
Şekil 4.50 : Aktif karbon numunelerinin pH 2 ortam koşullarındaki Cr(VI)-Cu(II) ikili adsorpsiyon davranımı. Açık renk: sadece Cr(VI) çözeltisi; Koyu renk: Cr(VI)-Cu(II) çözeltisi	177

Şekil 4.51 : Aktif karbon numunelerinin pH 6 ortam koşullarındaki Cu(II)-Cr(VI) ikili adsorpsiyon davranımı. Açık renk: sadece Cu(II) çözeltisi; Koyu renk: Cu(II)-Cr(VI) çözeltisi	178
Şekil 4.52 : F numunesi için Cr(VI)-Cu(II) ikili adsorpsiyon davranımı (pH 2, T: 298 K).....	178
Şekil 4.53 : Aktif karbon numunelerinin pH 2 ortam koşullarındaki Cr(VI)-Cd(II) ikili adsorpsiyon davranımı. Açık renk: sadece Cr(VI) çözeltisi; Koyu renk: Cr(VI)-Cd(II) çözeltisi	180
Şekil 4.54 : Aktif karbon numunelerinin pH 5 ortam koşullarındaki Cd(II)-Cr(VI) ikili adsorpsiyon davranımı. Açık renk: sadece Cd(II) çözeltisi; Koyu renk: Cd(II)-Cr(VI) çözeltisi	180
Şekil 4.55 : Aktif karbon numunelerinin pH 6 ortam koşullarındaki Cu(II)-Cd(II) ikili adsorpsiyon davranımı. Açık renk: sadece Cu(II) çözeltisi; Koyu renk: Cu(II)-Cd(II) çözeltisi	181
Şekil 4.56 : Aktif karbon numunelerinin pH 5 ortam koşullarındaki Cd(II)-Cu(II) ikili adsorpsiyon davranımı. Açık renk: sadece Cd(II) çözeltisi; Koyu renk: Cd(II)-Cu(II) çözeltisi	182
Şekil 4.57 : Aktif karbon numunelerinin pH 2 ortam koşullarındaki Cr(VI)-Cu(II)-Cd(II) üçlü adsorpsiyon davranımı. Açık renk: sadece Cr(VI) çözeltisi; Koyu renk: Cr(VI)-Cu(II)-Cd(II) çözeltisi	185
Şekil 4.58 : Aktif karbon numunelerinin pH 6 ortam koşullarındaki Cr(VI)-Cu(II)-Cd(II) kadmiyum üçlü adsorpsiyon davranımı. Açık renk: sadece Cu(II) çözeltisi; Koyu renk: Cr(VI)-Cu(II)-Cd(II) çözeltisi	186
Şekil 4.59 : Aktif karbon numunelerinin pH 5 ortam koşullarındaki Cr(VI)-Cu(II)-Cd(II) üçlü adsorpsiyon davranımı. Açık renk: sadece Cd(II) çözeltisi; Koyu renk: Cr(VI)-Cu(II)-Cd(II) çözeltisi	187
Şekil 4.60 : Ağır metal iyonların glikoz ve çeşitli inorganik iyon varlığında adsorpsiyon davranımları	189
Şekil 4.61 : Ağır metal iyonların Tween 80 ve çeşitli inorganik iyon varlığındaki adsorpsiyon davranımları	191
Şekil 4.62 : F numunesinin SO ₂ adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi	192
Şekil 4.63 : F numunesinin SO ₂ adsorpsiyonunun derişim ile değişimi	193
Şekil 4.64 : F numunesinin deneysel adsorpsiyon verileri ile model eşitliklerden hesaplanan değerlerin uyumu (■: 4800 ppm, ▲: 1750 ppm, mavi çizgi: Henry izotermi, kırmızı çizgi Freundlich izotermi)	195
Şekil 4.65 : F numunesinin SO ₂ adsorpsiyonunun tane boyutu ile değişimi.....	195
Şekil 4.66 : Aktif karbon numunelerinin BET yüzey alanları ile SO ₂ adsorpsiyonu arasındaki ilişki (■ K kodlu numuneler, □ F kodlu numuneler).....	197
Şekil 4.67 : Aktif karbon numunelerinin gözenek hacimleri ile SO ₂ arasındaki ilişki (■ kimyasal, □ fiziksel aktif karbon numunesidir.)	198

SEMBOL LİSTESİ

q_e	: m kütlesinin adsorpladığı madde miktarı
C_e	: Adsorplanan maddenin derişimi
K_F, n	: Freundlich sabiti
b	: Langmuir sabiti
q_m	: m kütlesinin adsorpladığı maksimum madde miktarı
V	: Hacim
P	: Basınç
T	: Mutlak sıcaklık
P	: Doymuş buhar basıncı
V_m	: Maksimum Hacim
R	: Gaz sabiti
E	: Adsorpsiyon ısısı
A_T, b_T	: Temkin izotermi sabiti
K_{RP}, A_{RP}, b_R	: Redlich-Peterson izotermi sabiti
K_T, a_T	: Toth izotermi sabiti
θ	: Yüzeyin adsorplanan madde molekülleri tarafından kaplanmış kısmı
a_s, a_t	: Sips izotermi sabiti
W, W_0	: Relatif basınçta adsorplanan hacim
W_0	: Toplam gözenekte adsorplanan hacim
k	: gözenek boyut dağılımı korelasyon katsayısı
β	: Adsorban etki katsayısı
N	: Avagadro sayısı
C	: Derişim
C_0	: Başlangıç derişimi
t	: Süre
k_1	: Birinci derece hız sabiti
q_t	: t sürede m kütlesinin adsorpladığı madde miktarı
K_1	: Psödo (pseudo) birinci derece hız sabiti
k_2	: İkinci derece hız sabiti
K_2	: Psödo (pseudo) ikinci derece hız sabiti
a, b	: Üstel eşitlik sabiti
α	: Başlangıç adsorpsiyon hızı
β	: desorpsiyon sabiti
k_{ID}	: Intraparticle difüzyon hız sabiti
B_b	: Boyd sabiti
m	: Kütle
G	: Serbest enerji değişimi
H	: Entalpi değişimi
S	: Entropi değişimi
k_e	: Denge sabiti
M	: Molarite
u	: Adsorban hızı
r	: Adsorban ortalama hızı
C_μ	: Adsorban fazın derişimi

D	: Difüzyon katsayısı
H	: Henry sabiti
C_f	: Adsorplanan madde derişimi
K	: Adsorplanan ağır metal iyonu miktarı
V_{mi}	: Mikro gözenek hacmi
V_T	: Toplam mikro gözenek hacmi
V_{mezo}	: Mezo gözenek hacmi
V_{süper}	: Süper mikro gözenek hacmi
B_b	: Boyd sabiti

AKTİF KARBON İLE ÇEVRE KİRLLETİCİ BAZI UNSURLARIN GİDERİLMESİ

ÖZET

Çevre kirliliği, hem insan sağlığına hem de bir ülkenin ekonomisine olumsuz etki etmektedir. Su kirliliği insan sağlığını, içme veya çeşitli amaçlarla kullanım sonucu etkilemektedir. Nüfus artışı ve sanayi üretimine bağlı olarak, özellikle temiz suya olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Dünyanın iklimsel özelliklerindeki son zamanlardaki görülen düzensizlikler de, günümüzde temiz su kaynaklarına olan ihtiyacı ve bunun önemini daha da arttırmaktadır.

Su kirliliğine neden olan kaynaklardan birisi, özellikle üretim sürecinden kaynaklanan ağır metal iyonlarıdır. Bunlar arasında krom, demir çelik endüstrisi, metal kaplama, pigment boya gibi birçok endüstride kullanılmaktadır. Bakır, elektrik endüstrisi, alaşım, kimyasal katalizör, metal yüzey sonlandırma gibi sanayinin birçok dalında karşımıza çıkmaktadır. Kadmiyum, çinko, kurşun ve bakır gibi minerallerle birlikte bulunmaktadır; galvaniz kaplama, stabilizasyon, termoplastik, pil ve alaşım ürünlerinde kullanılmaktadır. Atık sulardan bu ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu yöntemlerden birisi, aktif karbon ile ağır metal iyonlarının, adsorpsiyon esasına dayanarak uzaklaştırılmasıdır. Aktif karbon, ticari kullanımı olan bir üründür. Suyun temizlenmesi, aktif karbonun önemli kullanım alanlarından birisi olarak karşımıza çıkmaktadır. Endüstriyel ve evsel atık sulardaki organik kirlilikler, tat, koku ve renk bozukluklarının giderilmesi, şeker şurubunun renginin ağartılması, çeşitli gaz faz uygulamaları, ecza ve kimya ürünlerinin saflaştırılması işlemlerinde kullanılmaktadır.

Aktif karbon, herhangi bir şekilde yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen, oldukça yüksek gözenek ve iç yüzey yapısına sahip karbonlu malzeme olarak tanımlanabilmektedir. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0.2 cc/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400 m²/g'dan daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin angstrom arasında değişmektedir. Aktif karbonların yüksek iç yüzey alanına sahip olması, bu malzemelerin endüstride etkin bir adsorban olarak kullanımını gündeme getirmektedir. Aktif karbon, laboratuvar ölçekli olarak çok sayıda malzemeden üretilmektedir. Ancak, ticari amaçlı aktif karbonlar genellikle turba, linyit, kömür, ağaç ve hindistan cevizi gibi hammaddelerin kullanılması ile üretilmektedir.

Deneysel çalışmalar, Tunçbilek linyitinden çeşitli aktivasyon ve ön işlemler uygulanarak aktif karbon üretimi, atık sulardan ağır metal iyonu giderimi, gaz fazdan SO₂ giderimi ve bunların modellenmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, öncelikle çeşitli aktivasyon ve ön işlemler uygulanarak, Tunçbilek linyiti esaslı farklı gözenek ve yüzey özellikleri gösteren aktif karbon numuneleri üretilmiştir. Aktivasyon işlemi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilmektedir.

Üretilen aktif karbon numunelerinin karakterizasyonu, yüzey kısa ve elementel analiz, Boehm titrasyonu, FTIR analiz, SEM çekimi, zeta potansiyel ölçümleri, iyot sayısı tayini, mineral madde analizleri. Ağır metal iyonu adsorpsiyon çalışmalarında genel olarak atomik absorpsiyon cihazı kullanılmıştır. SO₂ ile ilgili analizler ise, izotermal koşullarda termogravimetrik esaslı analiz yapılarak gerçekleştirilmiştir. Atık sulardan ağır metal iyon adsorpsiyonu ile ilgili olarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, sürenin, başlangıç çözelti derişiminin, ortam sıcaklık ve pH değerlerinin hedeflenen ağır metal iyonu (Krom(VI), Bakır(II) ve Kadmiyum(II)) adsorpsiyonuna etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Ağır metal iyonu ile ilgili çalışmalar, ortamda sadece ilgili ağır metal iyonun bulunması, ağır metal iyonlarının bir arada bulunması, ortamda organik ve inorganik diğer bazı anyon ve katyonların bulunması durumlarında da, bunların olası etkilerini ortaya çıkarmak için gerçekleştirilmiştir. Gaz fazdan SO₂ giderim çalışmalarında ise, SO₂ derişiminin, adsorpsiyon ortam sıcaklığının ve tane boyutunun etkileri incelenmiştir.

Atık sudan giderilmesi için seçilmiş olan ağır metallere ne tür aktif karbonun uygun olduğu ve aktif karbon ile olan olası adsorpsiyon mekanizması, kinetik ve termodinamik modellerle belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen deneysel verilere çeşitli adsorpsiyon izoterm modelleri uygulanmış ve aktif karbon, ortamda bulunan ağır metal iyonunun cinsi ve ortam koşullarına göre izoterm modellerin uyumunda farklılıklar gözlenebileceği belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları sonucunda, uygulanan modeller arasında psödo (pseudo) ikinci derece denklemin en iyi uyumu göstermekle birlikte diğer bazı modellerin de uygunluğunun kabul edilebilir seviyelerde olduğu görülmüştür. Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisi, ortalama serbest adsorpsiyon enerjisi, izosterik adsorpsiyon ısısı ile ΔG° , ΔH° , ΔS° gibi termodinamik parametreleri hesaplanarak adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır. Sabit SO₂ derişiminde, adsorpsiyon hızı ile aktivasyon enerji ve frekans faktörü gibi adsorpsiyon kinetik parametreleri hesaplanmıştır. SO₂ adsorplama miktarının bulunması için Knudsen difüzyon modelini temel alan intraparticle difüzyon modeli ile Freundlich izotermi (veya Henry izotermi) uygulanmıştır.

REMOVAL OF ENVIRONMENTAL POLLUTANTS BY USING ACTIVATED CARBON

SUMMARY

There are many negative effects of environmental pollution both on human health and economy. Especially water pollution affects the human health by drinking or usage of water for various purposes. Increasing water usage and therefore pollution is a natural result of developed technology due to population growth. Nowadays reduction of water resources day by day raise the importance of this subject.

One of the water pollutant is the heavy metals produced by the production precesses. Chromium is used in several industries like iron and steel industry, metal coating, and color pigment. Usage of copper is observed in many branches of industry such as electric industry, alloys, chemical catalyst, and metal surface finishing. Cadmium is found in nature with minerals like zinc, lead and copper. Galvanize coating is used in stabilization, thermoplastics, battery and alloy products. Many methods can be used to eliminate these metal ions from waste water. One of these methods is the adsorption of metal ions with active carbon. Active carbon is a commercial product. Purification of water is the most important usage area of active carbon. It is also used in elimination of organic pollutions and taste, smell and color defects in industrial and domestic waste waters, bleaching of syrup color, different oil phase applications, and purification of pharmaceuticals and chemicals.

Active carbon can be defined as carbon material with relatively high porosity and inner surface structure, which cannot be characterized by any structural formula or chemical analysis. Pore volume of active carbons is generally greater than 0.2 ml/g and inner surface area is higher than 400 m²/g. Pore diameter is between 3 Å and several thousand angstroms. Having high inner surface area provides the usage of active carbons, as an effective adsorbent in industry. Active carbon can be produced from different materials in laboratory. Commercial active carbons are produced using materials such as peat, lignite, coal, tree and coconut.

Experimental studies in this study consist of two main sections; active carbon production from Tunçbilek lignite with different activation and pre-treatment methods, and modeling and removal of high metal ion and SO₂ gas. First activation and pre-treatment methods are used to produce samples with different pore structures and surface properties. Activation can be done in two different ways, physically and chemically.

Characterization of produced samples are accomplished with several methods, namely N₂ and CO₂ adsorbent method, FTIR analysis, Boehm titration, SEM measurements, zeta potential, and iodine determination. Atomic spectroscopy is used for analysis of adsorbent experiments. Adsorption of SO₂ was carried out in the thermogravimetric analysis system under isothermal conditions. For the heavy metal adsorption, the effects of time, initial metal ion concentration, adsorption temperature, and pH were investigated. The heavy metal adsorption studies were

determined as single, binary, ternary and including organic and inorganic compounds. For the SO₂ adsorption, the effects of SO₂ concentration, adsorption temperature and sample size were investigated.

The main objective of this work is to determine the appropriate active carbon for the selected heavy metals that will be removed from waste water and adsorbent mechanism of this active carbon with the kinetic and thermodynamic models. Various isotherm models applied to obtain experimental data and it is found that adsorption isotherms could change with type of metal ions and adsorption conditions. appropriate. According to the applied adsorption kinetic models, it is observed that the model fits with (pseudo) second order equation; however this model fits with other models in time due to the characteristics of active carbons. It is also aimed to explain the adsorption mechanism with the calculated thermodynamic parameters like activation energy of adsorption of heavy metal ions, average free adsorption energy, isosteric adsorption temperature and ΔG° , ΔH° , ΔS° . For a fixed SO₂ concentration, the rate of adsorption and adsorption kinetic parameters such as activation energy and frequency factor were obtained by fitting experimental data. An intraparticle diffusion model based on Knudsen diffusion and Freundlich isotherm (or Henry isotherm) was applied for prediction the amount of SO₂ adsorbed.

1. GİRİŞ

Endüstrinin gelişimi ile orantılı olarak çevre kirliliğinde artış meydana gelmektedir. Çevre kirliliğinde gözlenen bu artış, gün geçtikçe daha büyük bir problem haline gelmektedir. Gerek artan nüfus gerekse de artan çevre kirliliği nedeniyle, temiz ve kullanılabilir su kaynaklarına yeni ilaveler veya mevcut durumlarının sürdürülebilirliği bile büyük bir sorun haline gelmeye başlamıştır. Yeni temiz su kaynaklarının yaratılmasının ve/veya kirli suyun temizlenerek yeniden kullanılabilir hale getirilmesinin, hem ekonomik hem de sağlık açısından önemi her geçen gün artmaktadır. Bu konuya çözüm üretmeye yönelik yürütülen bilimsel çalışmalar son derece önem arz etmektedir. Yapılan araştırmalar, granül aktif karbonun metal iyonlarını adsorplama yeteneği olduğunu göstermiştir. Sulu çözeltilerde düşük derişimlerde bulunan iyonik zehirli metal kirleticilerin giderilmesinde aktif karbonun kullanımı, gelişmiş fonksiyonel grupları içeren gözenekli yapısı sayesinde önem arz etmektedir.

Demir çelik, metal kaplama, pigment boya gibi birçok endüstride kullanılan ağır metaller su kirliliğine neden olan en önemli kaynaklardır. Bu endüstrilerin atık sularında değişik miktar ve türlerde ağır metal iyonları bulunmakta ve bunlar gerek doğrudan yakınındaki akarsuya bırakılarak ve/veya depolanması aşamasında meydana gelen sızıntılar nedeniyle yer altı sularına ulaşarak, suda ağır metal kirliliğine neden olmaktadır. Kirlenmiş sahalarda kurşundan sonra en yaygın olarak görülen ağır metal iyonlar, krom, bakır ve kadmiyumdur [1].

Krom, doğada birkaç şekilde bulunabilmektedir. En yaygın bulunan formlar, metalik krom Cr(0), Cr(II), Cr(III) ve Cr(VI)'dır. Cr(III) doğada kendiliğinden bulunur ve Cr(III)'ün çevreye zararı bulunmamaktadır. Cr(VI) ve Cr(0) endüstriyel işlemlerle meydana gelmektedir. Tekstilde ve deri işleme sanayinde altı ve üç değerlikli, metal sonlandırma sanayinde ise daha çok altı değerlikli krom iyonları atık sularda görülmektedir. EPA (Environmental Protection Agency) standartlarına göre toplam krom ağır metalinin izin verilen sınırları 0.05-0.25 mg/l'dir. Endüstriyel atık sularda krom ağır metali 0.5-270,000 mg/l mertebelerinde bulunabilmektedir [2]. Sulardan

krom giderilmesine yönelik yapılan çalışmalarda da temel olarak adsorpsiyon esasına göre giderme işlemi uygulanmakta ve çeşitli maddeler kullanılarak ve/veya adsorpsiyon ortam koşulları değiştirilerek gerçekleştirilmektedir. Krom giderilmesine yönelik çalışmalar genel olarak toplam krom, Cr(III) ve/veya Cr(VI) giderilmesi hedeflenerek yapılmaktadır.

Bakır, elektrik endüstrisi, alaşım, kimyasal katalizör, metal yüzey sonlandırma gibi sanayinin birçok dalında karşımıza çıkmaktadır. Sularda maksimum 3.0 mg/l ve içme suyunda ise maksimum 0.05 mg/l derişimlerinde bulunabilir (ISI, Drinking Water Specifications) [3]. Günümüzde indirgeme, çöktürme, iyon değıştirme ve adsorpsiyon, atık sulardan bakır giderilmesinde kullanılan yöntemlerdir.

Kadmiyum, çinko, kurşun ve bakır gibi minerallerle birlikte bulunmaktadır. Galvaniz kaplama, stabilizasyon, termoplastik, pil ve alaşım ürünlerinde kullanılmaktadır. Oldukça zehirli bir metaldir. Bundan dolayı EPA standardına göre kadmiyum metali için izin verilen limit 0.005 mg/l'dır. Çöktürme, iyon değıştirme ve adsorpsiyon atık sulardan kadmiyum giderilmesinde kullanılan başlıca yöntemlerdir.

Birçok araştırmacı, hava kirleticilerin (SO_2 , NO_x , CO gibi) tutulması için çeşitli çalışmalarda bulunmuşlardır. SO_2 tutulması için endüstride kullanılan teknoloji katı-gaz reaksiyonuna dayanır, inorganik adsorplayıcı (dolomit, kalsit), veya gaz-sıvı reaksiyonları, sıvı alkalin metaller de kullanılabilir. Bütün bu prosesler, yan ürünler oluşturmaktadır. SO_2 'nin aktif karbon ile adsorpsiyonu alternatif yöntem olarak ucuz ve kolay rejenarasyonu gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir.

Aktif karbon, uygulama alanı çok geniş olan ve kullanımı açısından tarihçesi çok eskilere kadar uzanan bir maddedir. En genel anlamda aktif karbon, herhangi bir şekilde yapısal formül veya kimyasal analiz ile tanımlanamayan, ancak oldukça yüksek iç yüzey alanına sahip karbonlu bir malzeme şeklinde tarif edilebilmektedir.

Ülkemizde muhtelif endüstriyel uygulamalarda ve günlük yaşantımızda aktif karbon uygulamalarına çok sık olarak rastlanmaktadır. Aktif karbonun karbon esaslı bir malzeme olması nedeniyle, karbon içeriği yüksek, rezervi bol olan ve değerlendirilmesinde bazı zorluklar bulunan hammaddelerden üretilmesi, ekonomik bakımdan bir ülkenin doğal zenginliklerinin etkin kullanımı açısından oldukça önemlidir. Olaya bu bakış açısı ile bakıldığında, ülkemizin bu konuda önemli bir şansa sahip olduğu kolayca görülebilir. Linyit, ülkemizde geçmişte enerji ihtiyacının

en geniş ölçüde karşılandığı düşük kaliteli ve ülke rezervlerimizin yeterli olduğu bir yakıttır. Mevcut olan düşük kaliteli linyit rezervlerinin en etkin şekilde kullanımı, dışa bağımlı olan ülke ekonomimiz açısından oldukça önemlidir.

Bu çalışmanın amacı, mevcut linyitlerimizin özellikleri ve rezerv durumları göz önüne alınarak seçilen Tunçbilek linyitinin özellikleri de dikkate alınarak, bir sistematik çerçevesinde, mevcut linyit numunesinden çeşitli aktivasyon yöntemleri ile üretilen aktif karbonlarla atık sulardan ağır metal iyonlarının ve gaz fazda SO₂'nin adsorplama kapasitelerinin araştırılması ve modellenmesidir. Farklı aktivasyon koşullarında hazırlanan aktif karbon numunelerinin yapısal ve fonksiyonel özelliklerinin adsorpsiyondaki etkisi ve adsorpsiyon koşullarının adsorplama mekanizmasına ve kinetiğine etkileri incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilere çeşitli adsorpsiyon izoterm modelleri uygulanmış ve aktif karbonun, ortamda bulunan ağır metal iyonunun cinsi ve ortam koşullarına göre izoterm modellerin uyumunda farklılıklar gözlenebileceği belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları sonucunda, uygulanan modeller arasında psödo (pseudo) ikinci derece denklemin en iyi uyumu göstermekle birlikte diğer bazı modellerin de uygunluğunun kabul edilebilir seviyelerde olduğu görülmüştür. Ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisi, ortalama serbest adsorpsiyon enerjisi, izosterik adsorpsiyon ısısı, Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi değişimleri gibi termodinamik özellikleri hesaplanarak adsorpsiyon mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Atık sularda tek bir ağır metal iyonun bulunmayacağı düşünülerek adsorpsiyon ortamında iki ve üç metal iyonunun bulunması durumlarında da adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca atık sularda bulunan olası organik ve inorganik diğer bazı anyon ve katyonların bulunması durumlarında da, bunların olası etkilerini ortaya çıkarmak için deneyler gerçekleştirilmiştir.

Kirli havadan (veya baca gazlarından) uzaklaştırılması istenen belirli derişimdeki SO₂ gazı ile ilgili adsorpsiyon çalışmaları, kuru ve nemli hava ortamlarında gerçekleştirmiştir. SO₂ adsorpsiyonuna derişimin, ortam sıcaklığının ve tane boyutunun etkisi incelenmiştir. Sabit SO₂ derişiminde, adsorpsiyon hızı ile aktivasyon enerji ve frekans faktörü gibi adsorpsiyon kinetik parametreleri hesaplanmıştır. SO₂ adsorplama miktarının bulunması için Knudsen difüzyon

modelini temel alan intraparticle difüzyon modeli ile Freundlich izotermi (veya Henry izotermi) uygulanmıştır.

2. AKTİF KARBON VE ÇEVRE KİRLLETİCİ UNSURLAR İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

Aktif karbon ile ilgili ayrıntılı bilgi, [4, 5] nolu kaynaklarda verilmiştir. Bu çalışma çerçevesinde genel tanımlamalara ve tez ile ilgili olabilecek bilgilere yer verilecektir.

2.1 Aktif Karbon

Aktif karbon, herhangi bir şekilde yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen, oldukça yüksek gözenek veya yüzey alanına sahip karbonlu malzeme şeklinde tanımlanabilmektedir. Aktif karbonların gözenek hacmi genellikle 0.2 cc/g'dan daha büyük ve iç yüzey alanı ise 400 m²'den (azot gazı kullanılarak BET yöntemine göre ölçülen yüzey alanı) daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin angstrom arasında değişmektedir.

Aktif karbon, hammadde olarak çok sayıda maddeden laboratuvar ölçekte hazırlanabilmektedir. Ancak en fazla kullanılan ticari aktif karbon hammaddeleri kömür, linyit, turba, odun ve hindistan cevizi kabuğudur. Bu maddelerden hazırlanan aktif karbonlar genellikle 500-1500 m²/g mertebesinde bir iç yüzey alanına sahip olmaktadır.

Aktif karbonu diğer adsorbentlerden ayıran özellikler şu şekilde sıralanabilir [6]:

- Ayırma ve saflaştırma gibi endüstriyel prosesler öncesinde nem giderme işlemine gereksinim duymaması,
- Geniş ve girilebilir iç yüzey alanı sayesinde polar olmayan veya çok az polar olan molekülleri adsorplama özelliğine sahip olması,
- Adsorpsiyon temelini van der Waals bağlarına dayanması ve bunun sonucu olarak da rejenerasyon için gerekli olan enerji ihtiyacının diğer adsorbentlere oranla düşük olması

Aktif karbonu, diğer bazı adsorbentlerden farklı kılan özelliklerden birisi de sahip oldukları gözenek yapısı ve çeşitliliğinden kaynaklanmaktadır. Gözenek yapısı, başlıca

üç sınıfa ayrılır; makro gözenek ($r > 500 \text{ Å}$), mezo gözenek (geçiş gözenekleri) ($20 \text{ Å} < r < 500 \text{ Å}$) ve mikro gözenek ($r < 20 \text{ Å}$) [7].

Dubinin [8], etkili yarıçapı 500-1000 Å'dan büyük olan gözenekleri makro gözenek olarak sınıflandırmaktadır. Aktif karbondaki genellikle etkili yarıçap 5000-20000 Å arasında olan makro gözeneklerdir. Bunların yüzey alanı $0.5-2 \text{ m}^2/\text{g}$ ve özgül hacmi $0.2-0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ arasındadır. Aktif karbondaki makro gözeneklerin, büyük moleküllerin adsorpsiyonu dışında önemli bir görevi yoktur. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için karbon taneciklerinin içlerine doğru moleküllerin ilerleyebileceği arterlerdir. Dubinin'e göre geçiş gözeneklerinin yarıçapı 16-2000 Å arasındadır. Bunlar, orta büyüklükteki moleküllerin adsorpsiyonunda rol oynamaktadırlar. Özgül hacimleri $0.02-0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$, özgül yüzey alanları $20-70 \text{ m}^2/\text{g}$ arasındadır. Ağırlıklı olarak geçiş gözeneği içeren aktif karbonun, özgül hacmi $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$, özgül yüzey alanları $200-450 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında ve etkin yarıçapları 40-200 Å arasında olabilmektedir. Mikro gözeneklerin etkin yarıçapları 20 Å'dan daha azdır. Yaklaşık olarak özgül hacimleri $0.15-0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve özgül yüzey alanları genellikle toplam yüzey alanının en az %95'ini oluşturmaktadır.

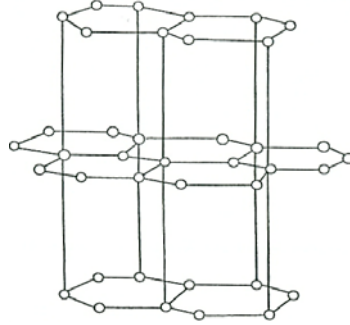
Genellikle aktif karbonlarda her üç tip gözenek yapısı bulunmaktadır. Bu bir kuraldır. Makro gözenekler dış yüzeye doğrudan açılmaktadır. Mezo gözenekler, makro gözeneklerin; mikro gözenekler de mezo gözeneklerin birer dalıdır [9].

Düşük inorganik bileşenli, yüksek karbon içeriğine sahip ucuz maddeler aktif karbon üretmek için uygun hammaddelerdir. Hammaddeyi aktif karbon haline getirirken uygulanan karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sonucunda elde edilen ürünün mineral madde içeriği göreceli olarak artmaktadır. Hammaddenin yoğunluk ve uçucu madde içeriği önemlidir. Yüksek yoğunluk, karbonun yapısal dayanımını artırmaktadır. Kolay bulunabilmesi ve ucuz olması nedeniyle kömür çeşitleri, en sık kullanılan aktif karbon hammaddeleridir. Bununla birlikte, yenilenebilir bazı kaynaklardan da aktif karbon üretilmektedir.

2.1.1 Molekül ve kristal yapı

Aktif karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbonla, karbon siyahı arasındaki fark, karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde edilmektedir. Karbon siyahı ve aktif

karbonun temel birim yapısı saf grafitin yapısına benzemektedir. Karbon siyahı, boyama amacıyla kullanılan bir çeşit renk pigmentidir. Grafit kristalleri (Şekil 2.1) birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3.354 Å uzaklıkta zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır. Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık 1.415 Å'dır.



Şekil 2.1 : Grafit kristallerinin yapısı [9].

Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çift bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu, grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, bir çok aromatik çekirdek (grafitteki benzer) oluşmaktadır. X-ışını kırınımı ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristalin yapısında olduğunu göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı 150 Å'dır. Mikrokristaller arasındaki uzaklık 20-50 Å'dır [9].

Hazırlama yönteminden kaynaklanan safsızlıkların olmasından dolayı mikrokristalin yapıda bazı boşluklar oluşmaktadır. Garten ve Weiss'a [10] göre, hazırlama işlemi veya hammaddenin doğasından dolayı, düzlemin kenarındaki halka yapılar heterosiklidir. Heterosiklik gruplar, adsorpsiyon, desorpsiyon özelliklerini ve komşu düzlemin uzaklığını etkilemektedir [9].

Aktif karbonun yapısı, grafitte göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkaları, bazı molekül kırılmasına uğramış, rastgele sıralanmış, biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla 'turbo ince tabakalı' olarak belirtilebilmektedir. Aktif karbonlardaki yüksek mertebeden yapısal bozukluklar nedeniyle, düzlemsel katmanların köşelerindeki karbon atomları için birçok reaksiyon olasılığı vardır.

Sonuç olarak, genellikle kırık grafitik halka sistemlerinin kenarlarında mevzilenmiş oksijen içeren organik fonksiyonel gruplar karbonun yüzeyinde bulunmaktadır [11].

2.1.2 Kimyasal yapı

Serbest elektronların (özellikle polar veya polarize olabilen maddeler) varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini etkilemektedir. Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle kimyasal bağ yapmış elementleri içermektedir. Bu elementler hammaddeden gelebilmekte veya ideal olarak gerçekleştirilemeyen karbonizasyon sonucunda ortaya çıkmakta ve aktivasyon süresince yüzeyle kimyasal bağ yapmaktadır. Mineral madde, oksijen ve hidrojen aktif karbonun özelliklerini etkilemektedir. Mineral madde yapısı, aktif karbonun üretildiği hammaddenin cinsine göre bileşimi değiştirmektedir. Elektrolit ve elektrolit olmayan çözeltilerin adsorpsiyonunda mineral maddenin küçük miktarları bile önem taşımaktadır [9].

2.1.3 Oksijen yüzey kompleksleri

Karbon yüzeyini oksidasyona uğratmanın temel amacı, daha çok oksijen içeren hidrofilik yüzeye sahip olmasını sağlamaktadır. Yüzey fonksiyonel grupların oluşumu, karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri süresince aktive edici veya ortamda bulunan bazı safsızlıkların hammadde ile olan doğrudan teması sonucu meydana gelmektedir [12].

Oksijen, karbon ile C_xO_y gibi çeşitli kompleksler yapmaktadır. Bu kompleksler yeterince yüksek sıcaklığa ısıtıldıklarında, CO ve CO₂ gazını verecek şekilde bozunmaktadır. Oksijen içeren yüzey komplekslerini oluşturmanın çeşitli yöntemleri vardır; oksitleyici gazların kullanımı, oksitleyici çözeltilerin kullanımı.

Yüzey oksitler ikiye ayrılır; asidik ve bazik. Asidik yüzey oksitler, 473-773 K arasında karbonun oksijen ile yanmasıyla veya sulu oksidasyon çözeltileri ile elde edilmektedir. Bazik yüzey oksitler, vakumda veya inert atmosferde ısıtma yapıldıktan sonra, oksijen ile temas ettirilmek ve daha sonra düşük sıcaklıklara soğutulularak elde edilmektedir. Asidik yüzey oksitlerin baskın olduğu karbonlara L-karbonlar, bazik grupların baskın olduğu karbonlara H-karbonlar adı verilmektedir. Elektrokinetik çalışmalara göre, H-karbonlar pozitif yüzey potansiyeli, L-karbonlar negatif yüzey potansiyeli göstermektedir [9].

Karbonlu bileşiklerin adsorban olarak kullanımı oldukça yaygındır. Gözenek yapılarının ve yüzey alanlarının öneminin yanında yüzeylerinin kimyası, çeşitli maddeleri adsorplamada önemli rol oynamaktadır. Karbonun yüzey kimyası, karbon yüzeyinin heteroatomları ile ilgili olup asidik veya bazik yüzey fonksiyonel grupları ile belirlenir. Şimdiye kadar karbon yüzeyinin temel karakteri tam olarak anlaşılamamıştır. Karbon-oksijen yüzey bileşikleri su adsorpsiyonu, sıcaklık programlı desorpsiyon veya Boehm metodu gibi teknikler ile belirlenebilmektedir [13].

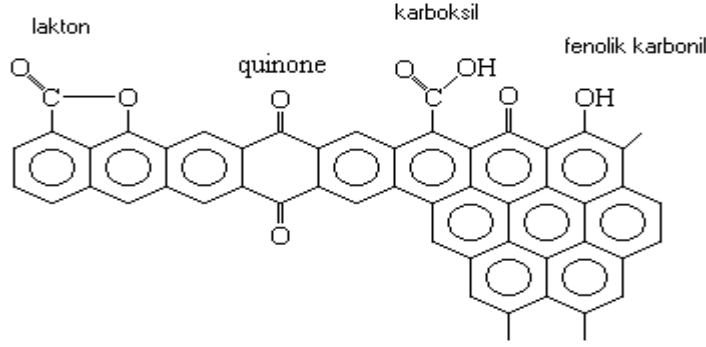
2.1.4 Fonksiyonel gruplar

Aktif karbondaki fonksiyonel gruplar yardımıyla sıvı çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması, söz konusu iyonların fonksiyonel gruplarla kararlı yüzey bileşikleri oluşturması şartına bağlıdır. Bu iyonları tutabilme derecesi yüzey fonksiyonel grupların özelliklerine bağlıdır. Adsorplama özelliği ve aktif karbonun seçiciliği bu durumda önem kazanmaktadır.

Yüzey fonksiyonel gruplar, titrasyon, nötralizasyon, metilasyon ve çeşitli spektrometrik yöntemler ile belirlenmektedir. Aktif karbonun yüzey grupları şu şekilde sınıflandırabilmektedir: Karboksilik gruplar, fenolik hidroksilik gruplar, “Quinone” tipi karbonil gruplar, normal laktonlar, “Fluorescein” tip laktonlar, karboksilik asit anhidritler ve siklik peroksitler. Aktif karbonun yapısı içerisinde bulunabilecek başlıca önemli fonksiyonel gruplar Şekil 2.2’de görülmektedir.

Karboksilik gruplar, laktonlar ve fenolik gruplar “asidik” yüzey oksitlerdir. Boehm [14], bu asidik grupları farklı bazlarla nötralize ederek tespit etmişlerdir. NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH ve sodyum etoksit, karboksilik grupları nötralize etmektedir. Na_2CO_3 , karboksilik, f-laktonlar ve fenolik grupları nötralize etmektedir. Bu yöntem, bazik yüzey oksitlerin yapısının belirlenmesi için çok uygulanabilir bir yöntem değildir.

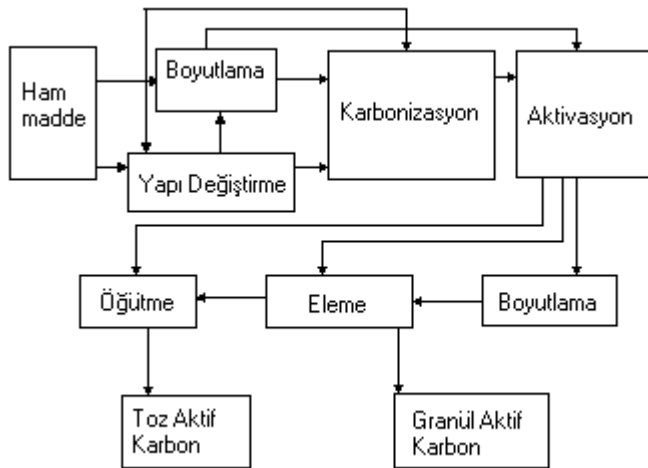
Aktif karbondaki karboksilik grupların varlığı kalsiyum asetat, sodyum bikarbonat, diazometan gibi tuz çözeltileri ile iyon değiştirici işlemin yapılmasıyla veya infrared analiz ile karakterize edilebilmektedir [9].



Şekil 2.2 : Başlıca fonksiyonel gruplar [15].

2.1.5 Aktif karbonun hazırlanışı

Aktif karbonun en genel üretim şeması Şekil 2.3’de görülmektedir. Bu üretim özellikleri, hammaddenin özelliklerine veya uygulanan aktivasyon özelliklerine göre değişiklikler gösterebilmektedir.



Şekil 2.3 : Aktif karbonun üretim şeması [16].

Aktif karbon hazırlanması fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere başlıca iki yöntem ile gerçekleştirilmektedir. Hammadde, başlangıç özelliklerine bağlı olarak aktivasyon öncesi çeşitli işlemlere de tabi tutulabilmektedir.

2.1.5.1 Aktif karbon üretiminde hammadde seçimi ve ön işlem

Günümüzde aktif karbon yüksek karbon ve düşük inorganik madde içeriğine sahip birçok bol ve ucuz maddeden üretilmektedir. Kullanılan hammaddeye göre elde edilen aktif karbonun özellikleri değişmektedir. Hammaddenin uçucu madde içeriği ve yoğunluğu elde edilen aktif karbonun özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir.

Odun ve lignin gibi düşük yoğunluklu maddeler yüksek uçucu madde içermektedir. Bunlardan üretilen aktif karbon, düşük yoğunluklu ve büyük gözenek boyutlu olması nedeniyle, gaz adsorpsiyonu için uygun olmamaktadır.

Hammadde, gerekli olduğu durumlarda asit çözeltisiyle, çözücülerle veya sadece saf su ile yıkanarak aktivasyon prosesini etkilemesi muhtemel safsızlıklardan arındırılır. Yıkama işlemleri ardından hammadde üzerindeki nemin giderilmesi amacıyla kurutma yapılır. Hammaddenin aktivasyon öncesi geçirdiği adımlardan biri de boyutlandırmadır. Bu işlem istenen boyutta ve gözenek yapısında aktif karbon üretilmesi için gereklidir. Hammaddenin tanecik boyutununun üretilen aktif karbonun yüzey alanı, mikrogözenek hacmi gibi önemli özellikleri üzerine etkisi vardır.

2.1.5.2 Karbonizasyon

Karbonizasyon, hammadde içerisindeki nemin ve uçucu maddenin önemli bir kısmının inert ortamda giderilmesi sonucunda temel gözenek yapısının oluştuğu bir işlemdir. Bu gözeneklerin bazıları oluşan piroliz ürünleri yüzünden başlangıçta kullanılamaz hale gelmekte, ancak yüksek sıcaklık uygulanarak tekrar kullanılabilir hale getirilebilmektedir. Bu gibi faktörler sonuç ürünün kalitesini ve aktivasyonunu etkilemektedir. Karbonizasyon sonucunda, ürünün karbon içeriği ve mineral maddenin özelliğine göre kül içeriği göreceli olarak artmaktadır.

Karbonizasyon iki önemli adımda gerçekleşmektedir. İlk adım, yumuşama sürecidir. Bu süreçte sıcaklık kontrolü elde edilen yarı kok (char) özelliklerini etkilemektedir. Bu süreçten sonra yarı kok sertleşir. Sertleşmiş yarı kok gözeneklilik gelişiminde önemli rol oynar.

Karbonizasyon prosesi şu özellikleriyle dikkate alınır [17];

- Hetero atomların ve uçucu bileşenlerin giderimi ile karbon içeriğinin zenginleşmesi,
- İç alanın genişletilmesi veya uçucu maddenin uzaklaştırılması ile alan açılması,
- Karbonca zenginleşen maddede çapraz bağların oluşarak maddenin rijitliğinin gelişmesi,

- Sınırlı iki boyutlu grafit yapısının artan sıcaklıkla birlikte gözenek gelişimine son vermesi.

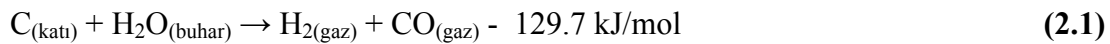
2.1.5.3 Aktivasyon

Aktivasyon işleminde, karbonizasyon sürecinde oluşmuş gözeneklerin hacmi ve yarıçapı artar ve yeni gözenekler oluşur. Gözeneklerin yapısını ve boyut dağılımını karbonizasyonun şartları ve hammaddenin yapısı belirler. Aktivasyon işleminde, düzgün yapıdaki karbon tabakalar, aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal maddelerce deforme edilerek gözenek yapısının oluşumu sağlanmaktadır. Reaksiyon devam ettikçe gözeneklerin gelişmesi ve komşu gözenekler arasındaki duvarların yıkılması sonucunda daha büyük gözeneklerin oluşması söz konusu olabilmektedir. Aktivasyon işleminde kullanılan başlangıç maddeye, aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeye, aktivasyon süre ve sıcaklığına bağlı olarak nihai ürünün, mikro, mezo ve makro gözenek yapısı değişiklikler göstermektedir. Aktivasyon derecesi (yani kütle azalımı), aktivasyon işlemi esnasında, karbonize edilmiş maddenin ağırlığındaki yüzde azalma olarak tanımlanmaktadır. Aktivasyon işleminin mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır. Aktivasyon işlemi iki şekilde gerçekleştirilmektedir: fiziksel ve kimyasal aktivasyon.

Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive edici maddeler genellikle buhar, CO₂ veya yanma gazı ürünleri olmakla beraber klor, kükürt buharları, SO₂, amonyak ve diğer bazı gazlar da nadiren de olsa aktivasyon amacıyla kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda buhar ve CO₂ en çok karşılaşılan fiziksel aktive edici maddelerdir.

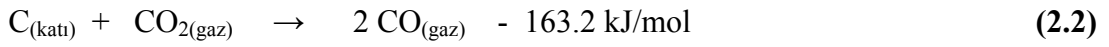
Buhar ile gerçekleştirilen aktivasyonda, karbonun su buharı ile olan en temel tepkimesi endotermiktir ve stokiometrik tepkime denklemi şu şekilde yazılabilmektedir [18]:



Bu tepkime, sadece aktivasyon açısından değil, su gazı üretimini de kapsamı nedeniyle oldukça geniş ölçüde incelenmiştir. Ancak, mekanizma tam olarak aydınlatılamamıştır. Karbonlu maddenin önemli ölçüde farklılıklar gösterebilmesi ve karbonlu malzeme içerisindeki safsızlıkların katalitik etkiler yapması, maddenin gözenekliliğinin farklı olması gibi sebeplerden ötürü, bu konu ile ilgili elde edilen

sonuçlar önemli ölçüde farklılıklar gösterebilmektedir. Buhar ile aktivasyon, oksijensiz ortamda 1023-1223 K sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Ortamda oksijen olmasının istenmemesinin nedeni, bu sıcaklıklarda oksijenin karbon yüzeyine şiddetle hücum etmesi ve yüzey kütle azalımı ile nihai ürün miktarını azaltmasıdır. Karbonun buhar ile reaksiyonu, alkali metal oksit ve karbonatlar (demir, bakır ve diğer metallerin) ile katalizlenebilmektedir.

Karbondioksit ile gerçekleştirilen aktivasyonda ise, karbonun CO₂ ile olan en temel tepkimesi endotermiktir ve stokiometrik tepkime denklemi şu şekilde yazılabilmektedir [18]:



Bu reaksiyonun, aşağıda belirtilen reaksiyon mekanizmalarına göre gerçekleştiği belirtilmektedir [18]:

Mekanizma-I



Mekanizma-II



Bu iki mekanizmanın arasındaki temel farklılık, CO'nin olumsuz etkisinin açıklanmasından kaynaklanmaktadır. CO, hem aktif merkezler tarafından kimyasal olarak adsorplanmakta, hem de geri reaksiyonun hızını artırmaktadır. Reaksiyon hızı, serbest aktif kısımların sayısına bağlıdır.

Birinci mekanizmada (2.3) nolu denklem, geri reaksiyon hızının ihmal edilebilir düzeyde olduğu ve CO'nin olumsuz etkisinin, aktif kısımların denklem (2.5)'de gösterildiği şekilde, adsorplanmış CO ile bloke edilmesinden kaynaklandığı ileri sürülmektedir. 2. mekanizmaya göre, (2.3) reaksiyonunun geri tepkime hızının önemli olduğu ve CO'nin etkisinin (2.6) nolu denkleme göre reaksiyonun denge durumu ile açıklanmaktadır. (2.4) nolu reaksiyonun çok yavaş ilerlediği hemen

hemen konu ile ilgili araştırma yapan bütün çalışmacılar tarafından kabul edilen bir durumdur.

CO₂ ile aktivasyon, buhar ile gerçekleştirilen aktivasyondan daha yüksek sıcaklık gerektirmektedir (1123-1373 K). CO₂ ile reaksiyon için kullanılabilecek katalizörler alkali metal karbonatlardır. CO₂ ile aktivasyonun endüstriyel uygulamalarında, aktivasyonda kullanılan gaz, içerisine bir miktar buhar ilave edilmiş baca gazı karışımıdır.

Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işlemi, genel olarak, kimyasal aktifleyici bir madde ile hammaddenin belirli bir sıcaklıkta bozundurulması esasına dayanmaktadır.

Kimyasal aktivasyon işleminde önemli bir faktör, impregnasyon derecesidir (susuz aktivasyon maddesinin, başlangıç kuru maddeye ağırlıkça oranı). Hammadde ile aktive edici madde, karbonizasyon sürecinden önce aşağıdaki şekillerde muamele edilebilmektedir:

- Hammadde ile aktive edici maddenin fiziksel olarak doğrudan karıştırılması
- Hammadde ile aktive edici maddenin belirli bir derişimdeki çözeltisinin karıştırılması
- Hammadde ile aktive edici maddenin birlikte yoğurularak hamur haline getirilmesinden sonra 383 K’de kurutulması

Çinko klorür, potasyum sülfat, potasyum tiyosiyonat, fosforik asit, sülfürik asit, alkali metal hidroksitler, magnezyum klorür, kalsiyum klorür gibi kimyasal maddeler en yaygın olarak kullanılan aktive edici maddelerdir. Bu maddeler, aromatik yapıdaki karbon iskeleti parçalayarak gözenekli yapının oluşmasını sağlamaktadır.

Kimyasal aktivasyon işlemini etkileyen faktörler şunlardır [19]: karbonizasyon süresi, karbonizasyon sıcaklığı, aktive edici maddenin oranı, hammaddenin tane boyutu, hammadde ile aktive edici maddenin karıştırılma yöntemi ve tepkime mekanizması. Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan aktive edici maddeler ile aktif karbon üretimi amacıyla kullanılan hammadde arasındaki tepkime mekanizmaları ile ilgili olarak bazı fikirler öne sürülmüştür [20-22]. Ancak bunlar tam olarak ispatlanabilmiş mekanizmalar değildir.

Kimyasal aktivasyon yönteminin üstünlükleri:

- Aktivasyon genel olarak tek adımda gerçekleşmesi,
- Fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon sıcaklığı ve süre gereksinimi,
- Daha yüksek katı ürün verimi,
- Daha büyük yüzey alan ve gelişmiş mikro gözenek hacmi oluşturabilmesi.

Olumsuz yönleri ise;

- Kullanılan aktivasyon maddesinin çevreye etkisi,
- Aktif karbon içerisinde, aktivasyon maddesinden kaynaklanan safsızlıklar oluşması,
- Aktivasyon işlemi sonrasında yıkama işlemine gerek duyulması.

2.1.6 Aktif karbonun uygulama alanları

Aktif karbonun en önemli uygulama alanı sudan tat, koku, renk verici ve istenmeyen organik kirliliklerin uzaklaştırılması işlemidir. Birçok ecza ve kimya ürünlerinin saflaştırılmasında gaz faz uygulaması olarak karşımıza çıkmaktadır. Aktif karbonun, dünyadaki çevresel uygulama ve su temizleme alanlarındaki kullanımı, yıllık 300 milyon kg olup, bu değer her yıl %7 oranında artış göstermektedir [23].

2.1.6.1 Buhar faz uygulamaları

Birçok çözücü buharı, hava ile karıştırıldığında yanıcı özellik göstermektedir. Kimyasalın cinsine bağlı olarak değişen hava/kimyasal buharı oranı, kritik miktarın üstüne çıktığında yanma için gerekli ortam oluşur. Bu durumda buhar derişimi belli bir değerin altında tutulmalıdır. Bu, çalışılan sistemin güvenliği ve ekonomisi için de gereklidir. Aktif karbonla çözücü buharının geri kazanıldığı sistemler hızlı ve etkili çalışmaktadır. Çözücünün kazanımı %85-95 oranında sağlanmaktadır. Bu işlemin maliyeti de düşüktür. Aseton, izopropanol, tetrakloretilen, benzen, metanol, trikloretilen, etanol, metil asetat, toluen, etil asetat, petrol naftası, ksilen, etil eter, nafta gibi çözücülerin günümüzde aktif karbonla geri kazanımı mümkündür.

Aktif karbon, sigara ağızlıklarında filtre olarak, kötü kokuyu ve duman içinde bulunan bazı zararlı maddelerin uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Benzer amaçlarla aktif karbon başka yerlerde de karşımıza çıkmaktadır. Örneğin; evsel ve

endüstriyel atıkların imhasındaki baca gazı filtreleri, endüstriyel işlemlerden kaynaklanan gazların uzaklaştırılması, buzdolabı filtreleri gibi.

Havanın temizlenmesinde kullanılan iki sistem vardır. Birincisi; ofisler, hastaneler, laboratuvarlar, restoranlar gibi yerlerin havasının temizlenmesinde kullanılmaktadır. İkincisi ise; barut, plastik endüstrileri, boya ve vernik endüstrileri, suni deri endüstrileri gazları gibi, atmosfer için kirlilik yaratan gazların tutulmasında kullanılmaktadır. Havanın temizlenmesi için, 10 mg/l altındaki kirlilik derişimlerinde (genellikle 2-3 mg/l) levha şeklinde karbon fiberler kullanılabilmektedir. Bu filtrelerle uzun süre çalışılabilmektedir. Fakat, rejenerasyonu pahalıdır. Hava kirlilik kontrolü, kirlilik derişimi arttıkça farklı adımlarla gerçekleştirilir. Etkinliğini kaybeden karbonlar buhar, hava veya toksik olmayan gazlarla rejenere edilebilmektedir. Bu iki uygulama farklı gözenekli yapıya sahip karbonları gerektirmektedir. Mikro gözenekliliği yüksek karbonlar, yaşam alanlarındaki düşük kirlilik derişimine sahip havanın temizlenmesi için uygundur. Atmosferdeki kirliliği kontrol için kullanılan aktif karbonlarda 10-500 mg/l arasında değişen derişimlerde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip karbonlar kullanılmalıdır. Bu karbonların gözenek yarıçaplarını belirlemek zordur. Fakat, mezo ve süpermikro gözenek dağılımına sahip olmaları tercih edilmektedir.

Aktif karbon filtreler, iyot, organik iyotlar (daha çok metil iyot), kripton, ksenon gibi asal gazların ve radyoaktif buharın uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. Kaza olması durumunda, nükleer reaktörlerde en çok ilgilenilen metil iyot ve asal gazlardır.

Doğal gaz, aktif karbon adsorpsiyonu ile uzaklaştırılabilen %3 propan ve %4-5 yüksek hidrokarbonları içermektedir. Propanın %35'i, pentanın %98-99'u ve yüksek hidrokarbonlar aktif karbon tarafından uzaklaştırılabilmektedir [24].

Aktif karbonun örnek buhar faz uygulamaları, Çizelge 2.1'de verilmiştir [25].

2.1.6.2 Sıvı faz uygulamaları

Yeryüzündeki su kaynakları kısıtlı olduğundan, suyun insan hayatındaki önemi çok büyüktür. Bu nedenle, kullanılmış suların tekrar kullanımı söz konusu olmaktadır. Su arıtmanın temel amacı, insanların kullanması için kimyasal ve bakteriyolojik açıdan temiz suyun elde edilmesidir. Eğer atık suların verildikleri kaynaklardan, daha sonraları endüstriyel ve içme suları sağlanıyor ise, son derece dikkatli ve hassas

olmak gerekmektedir. Başta ilaç ve gıda sanayileri olmak üzere, tüm sanayi suları ve özellikle de içme suları berrak, kokusuz, lezzetli olmalı ve sağlığa zarar verecek organizmalardan, metal iyonlarından arındırılmış olmalıdır.

Çizelge 2.1 : Aktif karbonun buhar faz uygulamaları.

ENDÜSTRİ	TANIMI	TİPİK KULLANIMI
Çözücü Geri Kazanımı	İşlemin ekonomisini optimize etmek ve buhar emisyonlarının kontrolü için organik çözeltilerin geri kazanımı	Asetat fiberler (aseton), eczacılıkla ilgili uygulamalar (metilen klor), film kaplama ve boya (etil asetal), manyetik bant (MEK)
Karbondioksit	Fermentasyon işlemlerinde karbondioksit saflaştırılması	Aminlerin, merkaptanların ve alkollerin adsorpsiyonu
Endüstriyel Havalandırma	Organik buharların adsorpsiyonu	
Atık İmha	Evsel, kimyasal ve klinik atıkların yüksek sıcaklıkta yakarak imhası	Baca gazlarından dioksitlerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması
SİGARA	Ağızlıkta toz ve granül filtreler	Tadının ve kokusunun kontrolü veya sigara dumanındaki zararlı elementlerin bazılarının ekstraksiyonu
Şartlandırma	Isıtma ve havalandırma	Havaalanları, ofisler
Kompozit Fiberler	Köpük/lifli bileşenler içinde toz aktif karbonun emprenyesi	Gaz maskeleri, suyun işlenmesi, ayakkabı içi koku gidericileri
Koku Gidericisi	İstenmeyen kokuların giderilmesi	Filtre birimleri

Suya istenilen özellikleri verebilmek amacıyla, atık suların en ileri yöntemlerle arıtılarak doğaya verilmesi gerekmektedir. Atık sular, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtmaya tabi tutulmaktadır. Bu işlemlerden biri veya hepsi birden uygulanabilmektedir. Atık sular, arıtma teknolojisi açısından, ön arıtma, birincil arıtma, ikincil arıtma ve ileri arıtma aşamalarından geçirilmelidir. Ön arıtma, birincil ve ikincil arıtma aşamalarından geçmiş, ancak yine de istenilen özelliklere sahip olmayan suların arıtımında tersiyer arıtma ünitelerine gerek duyulur. Bu aşamada karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi, azot, fosfat giderilmesi, dezenfeksiyon işlemleri ve membran prosesleri kullanılır.

Adsorpsiyon işlemi, su arıtımında; çözünmüş halde, tat ve kokuya sebep veren klorlu-hidrokarbon bileşikleri ve bazı ağır metallerin giderimi ve son zamanlarda atık su arıtımında çürümeyen biyolojik atıkların, yüzey aktif maddelerin, tarım ilaçları ve bazı zehirli metal iyonlar gibi atıkların giderimi için uygulanmaktadır [16].

Adsorpsiyonun pratik uygulama alanları; içme suyu arıtımı, sanayi ve evsel atık su arıtımı, deterjan, gıda, meşrubat, fenol, petrokimya, hidroksil türevleri ve klorlu hidrokarbonlu atık sular olarak verilebilir. Çizelge 2.2’de aktif karbonun sıvı fazdaki kullanım alanları görülmektedir [6].

Çizelge 2.2 : Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları.

ENDÜSTRİ	TANIMI	TİPİK KULLANIMI
İçilebilir Su İşlemleri	Granül aktif karbon filtreler kullanılır	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması, kötü koku ve tadın giderilmesi
Alkolsüz İçecekler	İçilebilir su işlemleri, klor ile sterilizasyon	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve klorun giderilmesi
Altının Geri Kazanımı	Katı-sıvı ayırma işlemleri	Sodyum siyanitte çözünmüş altının geri kazanımı
Petrokimya	Kullanılan buharın temizlenmesi	Yağ ve hidrokarbonların uzaklaştırılması
Yer altı Suları	Yeraltı sularındaki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması	Kloroform, tetrakloroetilen ve trikloreten içeren adsorblanabilir organik halojenlerin ve toplam organik halojenlerin azaltılması
Endüstriyel Atık Sular	İşlemler sırasında açığa çıkan suların çevre için uygun hale getirilmesi	Biyolojik oksijen içeriğinin, kimyasal oksijen içeriğinin ve toplam organik halojenlerin azaltılması
Yüzme Havuzları	Organik içeriklerin uzaklaştırılması için ozon enjektisi	Kloramin seviyesinin kontrolü ve kalan ozonun uzaklaştırılması
Yarı İletkenler	Yüksek saflıkta su	Toplam organik karbonun azaltılması
Alkoller	İçilebilir su işlemleri	Fenol ve trihalometanların uzaklaştırılması

2.2 Çevre Kirlertici Unsurların Kaynakları ve Giderim Yöntemleri

Bu çalışmanın öncelikli amacının aktif karbon kullanılarak bazı çevre kirlertici unsurların (sıvı fazda ağır metal iyonların (Cr(VI), Cu(II) ve Cd(II), buhar fazda SO₂) ilgili ortamlarından uzaklaştırılması olması nedeniyle, öncelikli olarak üzerinde çalışılacak kirlertici unsurlar olmak üzere, çevre kirlertici unsurlar ve bunların kaynakları ile giderim yöntemleri hakkında bilgilerin bu bölümde irdelenmesi hedeflenmiştir.

Çevre kirlertici unsurlar, canlı yaşamı üzerine olan olumsuz etkileri göz önüne alındığında, genel olarak 3 grupta ele alınabilmektedir: Su, Hava ve Toprak kirleticiler.

2.2.1 Çevre kirletici kaynaklar

Çevre kirletici kaynaklar genel olarak 4 grupta toplanabilmektedir [26]:

- Kentsel Kirletici Kaynaklar
- Endüstriyel Kirletici Kaynaklar
- Tarımsal Kirletici Kaynaklar
- Doğal Kirletici Kaynaklar

Kentsel Kirletici Kaynaklar: Kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen kaynaklar olarak ikiye ayrılmaktadır.

- Kontrol edilebilen kaynak: Bu kaynaktan gelen kirleticiler, alıcı su ortamına, pis su toplama şebekesi yoluyla ulaşan kirleticilerdir.

- Kontrol edilemeyen kaynak: Alıcı su ortamına pis su toplama şebekesi ve atık toplama sistemlerinden geçmeden ulaşan tüm kentsel atıklar bu kaynağı oluşturmaktadır.

Endüstriyel Kirletici Kaynaklar: Nitelik ve nicelik yönlerinden değişiklik göstermelerine karşın endüstriyel atıkların kontrol edilebilme olanakları daha fazladır. Bazı endüstriyel atıklar doğrudan, o endüstriye ait atık temizleme sistemlerinde temizlenir. Bazı durumlarda ise endüstriyel atıklar kentin pis su toplama şebekesine verilebilir. Böylece bir tek atık su toplama sisteminde hem kentsel hem de endüstriyel atıklar temizlenebilir. Ancak kentin pis su toplama sistemine bağlanacak endüstriyel atıkların, atık temizleme sisteminde sorun yaratmayacak nitelikte ve nicelikte olması gereklidir. Bugüne kadar herhangi bir atık suyun arıtılması konusunda suyun bünyesine uyan reçete şeklinde bir çözüm yolu tam olarak gerçekleşmemiştir. Bu nedenle çok çeşitli kirliliklerin temizlenmesi için, endüstri sularının çok iyi etüt edilmesi gerekmektedir.

Tarımsal Kirletici Kaynaklar: Hızlanan nüfus artışına karşılık azalan tarım toprakları nedeniyle birim alandan alınacak ürün miktarının artırılması amacıyla çeşitli kültürel önlemler uygulanmaktadır. Tarımsal çalışmaların gereği olarak bitki hastalıklarıyla mücadele için kullanılan pestisitlerin, verimin artırılması için kullanılan kimyasal gübrelerin, erozyon ve toprağın sürülmesi sonucu oluşan toz toprak, hayvan gübresi, bitki artığı olmak üzere tarımsal çalışma sonucu meydana gelen katı ve sıvı atıkların neden olduğu kirliliğe, tarımsal kirlilik denilmektedir.

Doğal Kirletici Kaynaklar: Bu tip kaynaklara örnek olarak, volkanik faaliyetler, orman yangınları, sel, erezyon ve bitki örtüsünün bozulması verilebilir.

2.2.2 Su kirliliği

En genel anlamıyla su kirlenmesi, su ortamının doğal dengesinin mineral oranı, tat, berraklık, asılı parçacıkların bozulması şeklinde tanımlanabilir. Başka bir yaklaşımla su kirlenmesinin diğer bir tanımı, su kaynağının belli bir amaç için kullanılabilirliğinin azaltılması ve/veya yok olmasıdır.

Su kirliliğinin sebepleri şu şekilde sıralanabilir: tarımsal faaliyetler, toprak erozyonu, bitkilerin çürümesi, hayvansal atıklar, tarımsal mücadele ilaçları, endüstriyel kirlenmeler, zehirli varil veya tehlikeli atıkların gizli gömülmesi veya atılmasından kaynaklanan kirlenmeler, yerleşim alanlarından gelen kirlenmeler, rüzgarın etkisiyle taşınım, ulaşım ile taşınanlar, endüstri ve evsel atıkların (kanalizasyon), dere, göl, gölet ve yüzey sularına direkt bırakılmasıyla oluşan kirlenmeler, bulaşıcı hastalıklı medikal malzemelerin sulara atılması sonucu kirliliğin uzak mesafelere taşınımı ve katı çöplerin ham sulara bırakılması.

Bir su kaynağına boşaldıktan sonra kentsel, endüstriyel, tarımsal ve doğal kirleticiler büyük ölçülerde özelliklerini kaybeder ve heterojen bir karışım oluştururlar. Akarsu içerisinde doğal temizlenme sürecinde karşılaşılan kirleticiler 5 grupta toplanabilir.

- **Organik Kirleticiler:** Su ortamındaki kirleticilerin büyük bir kısmını oluştururlar. Bazı endüstriyel atıklar ve kentsel atıkların çoğu bozunabilir, kararsız organik maddelerdir.
- **Mikrobiyolojik Kirleticiler:** Mikrobiyolojik kirleticilerin en önemlileri bakteriler, virüsler ve insanda hastalık yapan diğer mikroorganizmalardır.
- **Radioaktif Kirleticiler:** İnsan sağlığı açısından büyük tehlike yarattıklarından, radyoaktif kirleticiler kaynakta kesin olarak kontrol edilmelidirler.
- **İnorganik Kirleticiler:** İnorganik kirleticiler su kaynaklarına, çözünmüş, kolloidal ve askıdaki katı madde şeklinde karışırlar. Askıdaki katı maddeler ve kollidal olarak bulunan inorganik maddelerin çoğu atık temizleme sistemlerinde tutulabilmektedir.

- **Isıl Kirleticiler:** Çeşitli endüstriler, üretim süreçlerinde soğutma suyu kullanılmaktadır veya sıcak proses sularını su kaynaklarına boşaltabilmektedirler.

2.2.2.1 Su kirlenmesinin çevreye etkileri

Su kirlenmesinin çevreye etkilerini, insan sağlığına olan etkiler ve ekonomik etkiler olmak üzere 2 grupta toplayabiliriz. Ancak bu etkilerin birbirinden ayrı düşünülmesi imkansızdır. Su kirlenmesi, insan sağlığını, içme veya çeşitli amaçlarla kullanma sonucu etkiler. Nüfus arttıkça, teknoloji ilerledikçe suyun daha fazla tüketilmesi doğaldır. Özellikle günümüzde çevre kirlenmesinin artmasıyla canlıların yaşamında önemli rol oynayan, suyun temini ve temizlenmesi de önemli bir çevre sorunu olarak karşımıza çıkmaktadır. Su farklı biçimlerde kirlenir ve kirli su, sağlığı değişik biçimlerde etkileyip yaşamı tehlikeye sokabilmektedir. Çevre ve sağlığın korunması ile ilgili ulusal mevzuat ile uluslararası sözleşmelerin gerekleri yerine getirilmelidir.

Bu çalışmanın hedeflerinden birisi su kirliliğine neden olan bazı ağır metal iyonların, çevreye olumsuz etkisini azaltmak amacıyla kaynağında giderilmesine yönelik adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirmektir. Bu amaçla, bakır, kadmiyum ve krom ağır metallerinin aktif karbon ile giderilmesi amaçlanmıştır.

2.2.2.2 Bakır

Bakır, atom numarası 29 olan ve I-B grubunda yer alan bir geçiş elementidir. Bakır +2 değerliliğine sahiptir. Kütle numaraları 58 ile 68 arasında değişen izotoplara sahiptir. Orta sertlikte bir metal olup, kırmızı-kahverengi renkli bir görünüme sahiptir. Kolayca dövülebilir ve tel haline getirilebilir. Çekiçle dövülerek, yarı saydamlığından dolayı yeşil görünen çok ince yapraklar elde edilebilir.

Atom yarıçapının küçük ($120 \text{ \AA}$) ve çekirdeğinin çok yüklü olması, bakırın kimyasal etkinliğinin düşük olduğunu göstermektedir. Bakır, yalnızca yükseltgen özelliği olan (nitrik asit, sıcak sülfürik asit) veya kendisiyle çeşitli kompleksler oluşturabilen asitlerle tepkimeye girebilmektedir.

İki tip bakır bileşiği mevcuttur:

1. bakır I bileşikleri: bakır 1 değerliklidir.
2. bakır II bileşikleri: bakır 2 değerliklidir.

Oksijenli tuzlar karşısında yalnızca bakır II bileşikleri kararlıdır. Bakır I ve bakır II iyonlarının küçük oluşu ($138 \text{ \AA}$), alıcı biçiminde birçok komplekse katılmasını sağlar.

Bakır I oksit (Cu_2O), doğada kırmızı sekizyüzlüler biçiminde rastlanır (kuprit); Fehling çözeltisi ya da bakır asetat alükozla indirgenerek elde edilir. Bu oksit camlara yakut kırmızısı rengi vermekte kullanılmaktadır.

Bakır II oksit (CuO), siyah renklidir. Bakır II tuzu içine alkali çözelti katıldığında mavi bir çökelek biçiminde bakır II hidroksit $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ elde edilir. Bakır II hidroksit, amonyakta çözünerek amino kuprat II çözeltisini oluşturur. Bakır II oksit, camlara yeşil renk vermek amacıyla kullanılmaktadır.

Bakır sülfat (CuSO_4), bakır tuzlarının en önemlisidir. Bakır hurdalarından elde edilir. Triklinik mavi kristaller halinde güzel bir görünümü vardır. Bu kristaller ısıtıldığında su kaybederek beyaz toz haline dönüşmektedir. Bu tuzun birçok kullanım alanı vardır. Demir II sülfat (FeSO_4) ile birlikte yün ya da ipek boyamada kullanılan mor ve siyah boyaların temel maddesini oluşturmaktadır. Streptokok ve stafilokokların yol açtığı bulaşıcı deri hastalıklarının tedavisinde, antiseptik ilaç olarak kullanılmaktadır.

Bakır çok sayıda metal elementlerle alaşım yapabilmektedir. Bakıra yabancı elementlerin katılması, ısı ve elektrik iletkenliğini her zaman azaltan bir etki yapmaktadır, ancak mekanik ve erime özelliklerinde bir gelişme görüldüğü gibi korozyona karşı da özel bir direnç kazanmaktadır. Sanayideki önemine göre bakır alaşımlarının başlıcaları şunlardır: pirinç, bronz, alüminyum tunçları, bakır-nikeller.

Bakır I tuzlarının çözeltileri renksizdir, havayla temas ettiklerinde yükseltgenerek mavi rengi almaktadır. Alkaliler ile açık turuncu bir çökelek oluşturmaktadır. Bakır I bileşiklerinin bağları temelde ortak değerlikli, tuzları diyamanyetiktir.

Bakır II tuzları, çözelti halinde mavi ya da yeşil renge sahip olup, alkalilerle mavi bir çökelek verirler. Bu çökelek amonyakta çözünerek koyu mavi bir çözelti oluşturur. Bakır II tuzları, hidrojen sülfür (H_2S) ile siyah renkte bakır II sülfür çekirdeğini ve potasyum ferrosiyanür ile kırmızı kahverengi bir çökelek vermektedir. Bakır II tuzları paramanyetiktir.

Bakır Emisyon Değerleri

Bakır, Wilson hastalığı olarak bilinen beyne, karaciğere ve böbreklere zarar veren hastalığa yol açmaktadır. Sularda maksimum 3.0 mg/l ve içme suyunda ise maksimum 0.05 mg/l derişimlerinde bulunmasına izin verilmektedir [27].

Bakır Giderim Yöntemleri

Çevre kirletici unsurlardan birisi olan bakır ağır metal iyonunun giderilmesi ile ilgili muhtelif çalışmalar, farklı yöntemler de uygulanarak yapılmış ve yapılmaya devam etmektedir. Bu yöntemler arasında çöktürme, iyon değişimi, ters osmoz, elektrokimyasal arıtım (koagülasyon, flotasyon, oksidasyon), biyolojik uygulamalar ve aktif karbon ile adsorpsiyon sıralanabilir. Bunlardan, çöktürme, iyon değişimi ve aktif karbon ile adsorpsiyon endüstriyel olarak uygulanan yöntemlerdir.

Elektrokimyasal arıtım başlıca üç yöntemden oluşmaktadır: elektro-koagülasyon, elektro-oksidasyon, elektro-flotasyon. Bu sistemler tek tek çalışabildiği gibi bazı sistemlerde birkaç elektrokimyasal proses aynı anda, kombine şekilde kullanılabilir. Elektrokimyasal yöntemler, arıtımın yanı sıra metal geri kazanımında da son yıllarda kullanılmaya başlamıştır [28].

Sıvı çözeltideki ağır metallerin biyosorpsiyon yöntemi ile giderilmesi ve geri kazanılması, endüstriyel atık su arıtımında alternatif bir teknoloji olarak uygulanabilmektedir [29-32]. Biyosorpsiyon, bir çözeltiden metal iyonlarının ölü biyokütle ile uzaklaştırılması olarak adlandırılmaktadır. Organizmalar, yüzeyleri negatif yüklü olduğundan, pozitif yüklü metal iyonlarını adsorbe etme yeteneğine sahiptirler [32, 33].

Çöktürme yöntemi bakır metal iyonlarının atık sulardan arıtılmasında endüstride uygulanan bir yöntemdir, fakat maliyeti ve işlem sonrası açığa çıkan zehirli çamur önemli birer sorundur. Ters osmoz ve iyon değiştirme yöntemleri ise, yüksek maliyet ve sınırlı pH aralığı içerdiği için önerilmemektedir [34-36].

Biyolojik uygulamalar olarak en çok mikrobiyal biokütle iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır. Bu mikrobiyal bioküteller genellikle bakteriler, mantar, maya ve deniz yosunudur [37].

Günümüzde indirgeme, çöktürme, iyon değiştirme ve adsorpsiyon atık sulardan bakır giderilmesinde kullanılan diğer yöntemlerdir.

Adsorpsiyon teknolojisi olarak organik, inorganik, dopal, sentetik, aktive edilmiş veya modifiye edilmiş adsorbanlar kullanılmaktadır. Bu adsorbanların en büyük avantajı ucuz olması ve kolaylıkla rejenere edilebilmeleridir. Bu adsorbanlar içinde aktif karbon, geniş yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, gözenek yapısı, seçici adsorpsiyon ve yüksek safsızlık standartları ile diğer adsorbanlar arasında önemli bir yer tutar [38]. Bölüm 2.3’de, aktif karbon ile giderilmesi üzerine yapılmış olan bazı çalışmalar ile ilgili özet bilgiler verilmiştir.

2.2.2.3 Kadmiyum

Kadmiyum, atom numarası 48 olan ve II-B grubunda yer alan bir geçiş elementidir. Kadmiyum +2 değerliliğe sahiptir. Kütle numarası 110-114 arasında değişen izotopları bulunmaktadır. Sert bir metal olup, beyaz renkli bir görünüme sahiptir. Kadmiyum, çinko yataklarında çinko ile birlikte bulunan bir elementtir.

Kadmiyum kaynaklarının başlıcası kadmiyum bileşikleridir. Kadmiyum bileşiklerinin en önemlisi kadmiyum oksit (CdO) olup, metali yakma ya da karbonatını kavurma yoluyla elde edilebilen kahverengi bir tozdur; hidrojen ve karbon ile kolayca indirgenmektedir. Bu durum, oksidi çok güçlü indirgenebilen çinkoyu kadmiyumdan ayırmayı sağlar.

Kadmiyum ince bir katman halinde kullanıldığında, çeliği atmosfer korozyonuna ve neme karşı korur; nikel-kadmiyumlu akümülatörlerin eksi levhaları kadmiyumdan yapılır. Kadmiyum kaplama, sanayide özellikle çeliklere uygulanan bir yöntem olup çinko kaplamaya özdeş bir koruma sağlamaktadır.

Metal halindeki kadmiyumun, besin konan gereçlerin yapımında veya kaplanmasında kullanılması sakıncalıdır. Ayrıca buharı ve bazı tuzları zehirlidir. Kadmiyum çevreye maden ocakları, rafineriler, sanayi atıkları, fosfatlı gübreler, bazı haşere ilaçları, motor ve pnömatik yağlar ile yayılabilmektedir. Kadmiyumun yıllık doğaya yayılım miktarı 25,000-30,000 tondur ve bunun 4,000-13,000 tonu insan faaliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkmaktadır [39]. İnsan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler, kömür yakılması ve/veya endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır.

Günümüzde kadmiyum endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle deniz koşullarına dayanımı nedeniyle gemi sanayinde çeliklerin

kaplanmasında, boya sanayinde, PVC stabilizatörü olarak, alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılmaktadır. Kadmiyum önemli miktarda gümüş kaynaklarda ve sprey boyalarda da kullanılmaktadır.

Endüstriyel olarak kadmiyum zehirlenmesi, kaynak yapımı esnasında kullanılan alaşım bileşimleri, elektrokimyasal kaplamalar, kadmiyum içeren boyalar ve kadmiyumlu piller nedeniyle meydana gelmektedir.

Kadmiyum Emisyon Değerleri

Kadmiyum diğer ağır metaller içerisinde suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada yayılım hızı yüksektir ve insan yaşamı için gerekli elementlerden birisi değildir. Suda çözünabilir olma özelliğinden dolayı, Cd(II) halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır ve birikim yapma özelliğine sahiptir. Normal olarak vücudumuzda 40 mg'a kadar kadmiyum bulunabilmektedir ve günlük olarak da 40 µg'a kadar kadmiyum vücuttan atılabilmektedir [40]. Kadmiyum ağır metali birçok akut ve kronik hastalığa neden olmaktadır [41]. Bundan dolayı kadmiyum metali için izin verilen sınır değer 0.005 mg/l'dir [42].

Kadmiyum Giderim Yöntemleri

Çevre kirleticisi unsurlardan birisi olan kadmiyum ağır metal iyonunun giderilmesi ile ilgili muhtelif çalışmalar, farklı yöntemler de uygulanarak yapılmış ve yapılmaya devam etmektedir. Bu yöntemler arasında çöktürme, iyon değişimi, elektrokimyasal arıtım (koagülasyon, flotasyon, oksidasyon), ters osmoz ve aktif karbon ile adsorpsiyon sıralanabilir. Bunlardan, çöktürme, iyon değişimi ve aktif karbon ile adsorpsiyon endüstriyel olarak uygulanan yöntemlerdir.

Seyreltik çözeltiler için iyon değiştirme ve ters osmoz yöntemleri uygulanmaktadır. Bu yöntemlerin dezavantajı yüksek maliyettir [43-45].

Kimyasal çöktürme ile metal iyonlarının tutulması yöntemi daha çok düşük derişimlerde uygulanmaktadır ve uygulama sonrası ortaya çıkan zehirli çamur atığı bu yöntemin en büyük dezavantajıdır [42, 46].

Yapılan araştırmalar, granül aktif karbonun metal iyonunu adsorblama yeteneği olduğunu göstermiştir. Sulu çözeltilerde düşük derişimlerde bulunan iyonik zehirli metal kirleticilerin giderilmesinde aktif karbonun kullanımı, gelişmiş fonksiyonel

grupları içeren gözenekli yapısı sayesinde önem arz etmektedir. Bölüm 2.3’de, aktif karbon ile giderilmesi üzerine yapılmış olan bazı çalışmalar ile ilgili özet bilgiler verilmiştir.

2.2.2.4 Krom

Krom, atom numarası 24 olan ve VI-B grubunda yer alan bir geçiş elementidir. Krom +2, +3 ve +6 şeklinde değerliklere sahip olabilmektedir. Kütle numaraları 50 ile 54 arasında değişen izotoplara sahiptir. Sert bir metal olup, mavi-beyaz renkli bir görünüme sahiptir. Krom; kaya, hayvan, bitki, toprak, volkanik tüf ve volkanik gazlarda doğal olarak bulunabilen bir elementtir. Krom, doğada birkaç şekilde bulunabilmektedir. En yaygın bulunan formlar metalik krom yani Cr(0), Cr(II), Cr(III) ve Cr(VI)’dır. Cr(III) doğada kendiliğinden bulunur ve Cr(III)’ün çevreye zararı bulunmamaktadır. Cr(VI) ve Cr(0) endüstriyel işlemlerle meydana gelmektedir.

1800 yılından bu yana krom cevherlerinden yararlanılmaktadır. Bu cevherlerden kromat gibi kimyasallar elde edilmekte ve bu kimyasallar ile deri tabaklama, boyar madde oluşturma gibi işlemler gerçekleştirilmektedir. 1910 yılından sonra krom cevherleri, metalurjik anlamda önem kazanmıştır. Krom metalinin en önemli kaynağı kromit mineralidir. Krom, doğada serbest halde bulunmamaktadır. Birçok cevher, kromit minerali ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) içermektedir.

Krom bileşikleri 0’dan +6’ya kadar değerlik alabilmektedir. -1 ve -2 değerlikleri rapor edilmiş ancak onay almamıştır. Bu değerlikler arasından en çok bilinenleri, +2 (CrCl_2 , CrSO_4), +3 (Cr_2O_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)$, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) ve +6 (CrO_3 , H_2CrO_4) şeklinde olanlardır.

Krom, metalurji, kimya ve refrakter endüstrilerinde kullanım alanı bulmaktadır. En önemli krom bileşikleri daha ziyade Cr(VI) şeklinde bulunmaktadır. Sodyum dikromat ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) genel olarak granül oranj dihidrat adı altında satışa sunulmaktadır. Pigment üretimi, metal sonlama, tahta koruma, tekstil boyama gibi alanlarda kullanılabilen bu madde, korozyon inhibitörü olarak da kullanılabilmektedir. Krom, alaşım maddesi olarak da kullanılmaktadır. Ferrokrom, diğer krom alaşımlarının üretiminde de hammadde olarak kullanılabilen en önemli krom alaşımıdır.

Krom ağır metali içeren atık sular endüstride tekstil, deri işleme, elektro yüzey kaplama, metal sonlandırma sanayinden gelmektedir. Krom, çeşitli kimyasal türlerde olabilmektedir. Tekstilde ve deri işleme sanayiinde altı ve üç değerlikli, metal sonlandırma sanayinde daha çok altı değerlikli olarak karşımıza çıkmaktadır. Endüstriyel atık sularda 0.5-270,000 mg/l arasında değerlere rastlanmıştır [2].

Krom, sağlıklı bir hayat için gerekli bir mineraldir. Bir diyetin sağlıklı olabilmesi için mutlaka krom minerali içerikli olması gerekir. Yetersiz krom alımı diyabetik hastalarda görülen bir semptom olan şeker toleransının azalması gibi bir etki yaratır. Krom içeren besinler sakatat, mantar ve brokolidir. Havadaki krom bileşikleri, toprağa ve suya toz tanecikler halinde karışmaktadır. Krom, toprağa kuvvetli bir şekilde tutunabilmekte ve çok az bir miktarı suda çözünerek toprağın alt katmanlarına ilerlemek suretiyle yeraltı sularına karışmaktadır. Cr(III) pek çok yiyecekte bulunur ve insan sağlığı açısından alımı metabolizmada insulin faaliyetlerinde kofaktör olması açısından gereklidir. Ayrıca, vücutta şeker, protein ve yağın tutulmasını sağlamaktadır. Cr(III) tuzları soluma, yutma ve deriyle temas şeklinde zayıfça absorbe olurlar. Cr(VI) tuzları ise daha iyi emilmektedir. Cr(VI) absorbe olduktan sonra Cr(III)'e indirgenir. Cr(III) iyonunun zehirli etkisi Cr(VI) iyonuna göre daha düşüktür [47]. Yüksek dozda Cr(VI), solunum yolunda birtakım olumsuzluklara sebep olur. Bunlar; burun akıntısı, burun kanamaları, nasal boşlukta yaralar ve benzerleridir. Cr(VI) sadece solunum değil sindirim sistemine de zarar vermektedir. Midede ülser ayrıca böbrek ve ciğerlerde de tahribat yapabilmektedir. Cr(VI) ile cilt teması, cilt kanseri riskini artırmaktadır. Bazı insanlar Cr(VI) ve Cr(III)'e karşı aşırı derecede hassas olabilmektedir. Aşırı kızarma ve deride şişme gibi alerjik reaksiyonların oluşmasına neden olabilmektedir. Kromat, bilenen en genel alerjen maddedir. Ancak krom kaynaklı cilt kanserine rastlanmamıştır. Pek çok araştırma sonucunda, solunum ve deri teması ile krom bileşiğine maruz kalan kişilerin sağlık sorunu ile karşılaştıkları tespit edilmesine rağmen kesin sınır değerleri belirlenememiştir. Yetişkin bir insan için ağızdan alınan öldürücü doz 50-70 mg Cr⁺ⁿ/kg'dır [48]. 6 değerlikli krom (Cr(VI)) üç değerlikli kroma (Cr(III)) göre daha toksiktir [49, 50]. Cr(VI) hücre zarından kolaylıkla geçerek Cr(III)'e indirgenir. Cr(VI)'nın biyolojik etkisi bu indirgenme reaksiyonundan kaynaklanmaktadır. Cr(VI) hücre içindeki öğelere Cr(III) gibi bağlanarak, bu öğelerin fonksiyonlarına zarar verir. Bu redüksiyonun toksik özellik taşıdığı varsayılmaktadır [48].

Krom Emisyon Değerleri

Krom, doğada her yerde bulunan bir metal olup havada $> 0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ve kirlenmemiş suda ortalama $1 \mu\text{g}/\text{l}$ mertebesinde bulunmaktadır. Pek çok toprakta az miktarda krom (2-60 mg/kg) bulunurken, bazı topraklarda bu değer 4g/kg'a kadar çıkmaktadır [48]. EPA [1] standartlarına göre krom ağır metalinin izin verilen limitleri çeşme suyu için 0.1 mg/l ve endüstri atık suyunda 0.05 mg/l'dir [51].

Krom Giderme Yöntemleri

Krom ağır metal iyonunun giderilmesi ile ilgili muhtelif çalışmalar, farklı yöntemler de uygulanarak yapılmış ve yapılmaya devam etmektedir. Bu yöntemler arasında çöktürme, iyon değişimi, elektrokimyasal uygulama, membran sistemleri, ters osmoz ve aktif karbon ile adsorpsiyon sıralanabilir. Bunlardan, çöktürme ve aktif karbon ile adsorpsiyon endüstriyel olarak uygulanan yöntemlerdir.

Atık sulardan ağır metal giderimi ile ilgili olarak çeşitli çöktürme ve iyon değiştirme prosesleri geliştirilmiştir. Çöktürme, pahalı olması ve kirlilik kontrol limitleriyle karşılaştırıldığında yeterli giderimi sağlayamaması nedeniyle tercih edilmemektedir. Aynı şekilde sentetik iyon reçineleri de pahalı olmaları nedeniyle tercih edilmeyebilmektedir [51, 52].

Membran sistemleri, kalibrasyon, kirlilik ve perdelenme gibi sorunlar içermektedir. Elektrokimyasal uygulama yöntem ise fazla enerji harcadığı için ekonomik olarak uygun görülmemektedir [53, 54].

Adsorpsiyon, uygun ve kullanışlı alternatif bir yöntemdir. Sulardan krom giderilmesine yönelik yapılan çalışmalarda da temel olarak adsorpsiyon esasına göre giderme işlemi uygulanmakta ve çeşitli maddeler kullanılarak ve/veya adsorpsiyon ortam koşulları değiştirilerek gerçekleştirilmektedir. Krom giderilmesine yönelik çalışmalar genel olarak toplam krom, Cr(III) ve/veya Cr(VI) giderilmesi hedeflenerek yapılmaktadır. Bölüm 2.3'de, aktif karbon ile giderilmesi üzerine yapılmış olan bazı çalışmalar ile ilgili özet bilgiler verilmiştir.

2.2.3 Hava kirliliği

Evler, iş yerleri, sanayi kuruluşları ve otomobillerin çevreye verdikleri gaz atıklar havanın bileşimini değiştirerek, hava kirliliğine neden olmaktadır. Havaya karışan zararlı maddelerin başlıcaları kükürt trioksit (SO_3), karbon monoksit (CO), karbon

dioksit (CO_2), kükürt dioksit (SO_2), kurşun bileşikleri, karbon partikülleri (duman), toz vb. kirleticilerdir. Ayrıca deodorant, saç spreyleri ve böcek öldürücülerde kullanılan azot oksitleri, freon gazları ile süpersonik uçaklardan çıkan atıklar da havayı kirletmektedir.

Enerji üretimi, dağıtımı ve tüketimi endüstrileşmiş toplum yaşantısının en temel öğelerindendir. Enerji, insan hayatının başarısının olduğu kadar çevre rehabilitasyonun da hayati önem arz eden bir bileşenidir. Yaşam standardı yükseltilir ve ekonomik kararlılık korunurken, çevre de korunmalıdır. Dünyada ve ülkemizde, sürekli artan talebi karşılamak için üretilen enerji, aynı zamanda çevre kirliliğindeki artışın da önemli bir nedenidir. Çevreyi korumak, kirlenmesini önlemek büyük harcamalar gerektirmektedir; ancak zamanında alınmayan tedbirler ileride ödenmesi daha zor faturalar getirmektedir.

Bu çalışma konularından birisi de aktif karbonun gaz faz uygulaması olarak, baca gazından SO_2 'nin giderilmesidir.

Kükürt dioksit (SO_2)

Kükürt dioksit, başta Amerika, Batı Avrupa ve Japonya olmak üzere gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde birçok çevresel probleme neden olmaktadır. Başta asit yağmurlarına neden olan kükürt dioksitten (SO_2) kaynaklanan hava kirliliği, insan sağlığına zarar vererek solunum yolu hastalıkları ve kanser gibi sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Atmosfer salınan kükürt dioksidin miktarının azaltılması için birçok çalışma yapılmaktadır [55-60]. Bu yöntemlerden birisi, aktif karbon kullanarak kuru sistemle kükürt dioksidin adsorpsiyonudur. Basit ve ekonomik bir yöntem olması nedeniyle, bu yöntemin yaygın olarak uygulama bulmaktadır. Tahminlere göre her yıl yaklaşık 100 milyon ton insan kaynaklı SO_2 ve NO_2 , özellikle fosil kaynaklı yakıt kullanan güç santralleri tarafından atmosfere atılmaktadır [61].

SO_2 ve NO_2 için emisyon standartları ABD'de federal hükümet tarafından ilk olarak 1970'de kabul edilen 'Clean Air Act'(CAA) kapsamında yer almıştır. 1970'de 'Asit Birikimi Kontrol Programı' olarak bilinen değişiklikle, yıllık asidik gaz emisyonlarının azaltılması gereği getirilmiştir. Bu programa göre, SO_2 emisyonuna sebep olan elektrik üretim tesislerinin asidik gaz emisyonlarını iki aşamalı bir sistemle 1980'deki miktarının 10 milyon ton altına düşürmesi hedeflenmiştir. Ana

hedef ise, 2000 yılında yıllık SO₂ emisyonu miktarında %50'lik düşüş sağlamak ve yıllık SO₂ emisyon düzeyini 8.9 milyon tonun üzerine çıkarmamaktır. 2000 yılında, emisyon miktarlarında büyük bir azalma sağlanmasına rağmen, 11.2 milyon ton SO₂ atmosfere atılmıştır. Çevre bilincinin gelişmesi sonucu Avrupa'da da 1985'te kabul edilen Helsinki Protokolü gibi çevreyle ilgili yeni yasal düzenlemeler çıkarılmıştır. Helsinki Protokolüne göre, 1998'de kükürt dioksit emisyonlarının %30 azaltılarak 1986 yılındaki seviyesine çekilmesi hedeflenmiştir. Yeni Gothenberg Protokolü ise, 1999 yılından 2010 yılına kadar Avrupa'nın kükürt dioksit emisyonlarının %63 azaltılmasını gerektirmektedir [62].

Ülkemizin enerji kaynakları incelendiğinde toplam rezervi 9.4 milyar ton olan linyit, halen ulusal fosil enerji kaynaklarımız içinde en yüksek rezerve sahip olan ve ülkemizin hemen her yerine dağılmış olan enerji kaynağıdır [63]. Enerji kaynakları içinde rezervi en yüksek olan linyit kömürünün daha uzun yıllar önemini koruyacağına inanılmaktadır ve linyitin enerji üretimdeki payı artırılması planlanmaktadır. Linyitlerimizin enerji üretmek amacıyla her yıl artan oranlarda yakılması hava kirliliğine neden olmaktadır. Linyitlerin yakılması sonucu oluşan kükürt dioksit, atmosferdeki en önemli kirleticidir ve canlı organizmaya birçok olumsuz etkisi vardır.

Kükürt dioksit emisyonlarının azaltılması için; yakıt kükürtünün giderimi, atık gazların temizlenmesi ve yanma veriminin artırılması gibi yeni teknolojiler üretilmiş ve geliştirilmiştir. Bu asidik gaz emisyonlarında kayda değer bir azalma ve hava kalitesinde belirgin bir gelişme sağlamıştır.

Baca gazından kükürt oksitlerini gidermeye yönelik 200'ün üzerinde proses söz konusudur. Bu proseslerin bir kısmı ekonomik ve teknik zorluklar nedeni ile uygulanamamış, bir kısmı endüstriyel ölçekte uygulanmakta, bir kısmı ise henüz uygulamaya geçmemiş olup araştırma-geliştirme aşamasındadır. Baca gazındaki kükürt dioksiti uzaklaştırmak amacı ile uygulanmakta olan prosesler genel olarak ıslak ve kuru olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır [57-60]. Islak proseslerde baca gazı sorbent içeren sulu çözeltiler ile temas ettirilerek, kimyasal absorpsiyon yoluyla kükürt dioksit giderimi sağlanmakta ve temizlenmiş baca gazı su buharı ile doymuş olarak sistemden çıkmaktadır. Kuru proseslerde ise SO₂ giderilmesi gaz-katı sorbent teması ile sağlanmaktadır.

Islak proseslere göre yatırım maliyeti daha düşük olan kuru sistemlerde, aktif karbonun kükürt oksitleri gidermede kullanılması son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Aktif karbon, 298-443 K gibi düşük sıcaklıklarda kükürt dioksit'i tutabilen iyi bir adsorbandır. Ayrıca yüzey alanları istenen uygulama için değiştirilip uygun hale getirilebilmektedir. Kükürt dioksit'in aktif karbon yüzeyinde adsorpsiyonuna etki eden faktörler: adsorpsiyon sıcaklığı ve süresi, SO₂ derişimi, H₂O derişimi ile aktif karbon tane boyutudur. Ayrıca, aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri ile yüzey özellikleri (yüzey grupları, yüzeyin bazikliği gibi) de kükürt dioksit adsorpsiyonunu önemli ölçüde etkilemektedir.

Dünya Sağlık Örgütü'ne (WHO) göre, kükürt dioksidin açığa çıkmasının üst limiti günde 125 µg m⁻³'dür [64].

2.3 Literatür Özeti

Selomulya ve Ç.A. [65], atık sulardan Cr(VI) iyonu giderimi için Hindistan cevizi kabuğu, odun ve kömür tozu esaslı aktif karbonlar üretmişlerdir. Odun esaslı aktif karbonlar iyonize hidroksil grupları (L-tipi karbon), hindistan cevizi ve kömür tozu aktif karbonlar (H-tipi karbon) protonlanmış hidroksil grupları taşırlar. Hindistan cevizi ve kömür tozu aktif karbonların Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için en uygun pH değerini 3-4 aralığı, odun esaslı karbon için ise pH 2 olarak belirlemişlerdir.

Ranganathan [66] yaptığı çalışmada, casurina equisetifolia yapraklarını karbonize ettikten sonra sülfirik asit çözeltisi (1/1), fosfat tuzu (%10) ve çinko klorür çözeltisi ile (%25) farklı sıcaklıklarda aktive etmiştir. En iyi Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu, sülfirik asit ve çinko klorür çözeltileri ile aktive edilerek üretilen aktif karbonlar kullanılarak pH 2.5-3.0 değerleri arasında gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon verileri Freundlich izotermi modeline uymuştur. Adsorbe olmuş Cr(VI), alkali ve sonrasında asitle muamele edilerek %64-80 oranında desorbe edilmiştir.

Hamadi ve Ç.A. [67], atık lastikler ve talaşın pirolizinden elde edilen aktif karbonlar ve ticari aktif karbon (F400) kullanarak Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Piroliz işlemi atık lastikler için 1173 K'de, talaş için 923 K'de gerçekleştirildikten sonra CO₂ ile aktive edilmiştir. Üretilen aktif karbonların Cr(VI) iyonu adsorpsiyon kapasiteleri ticari karbonla kıyaslanabilir miktarlarda olmuştur. Tüm karbonlar için maksimum adsorpsiyon pH 2'de gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon

verileri Langmuir izotermi kullanılarak modellenmiş ve sorpsiyonun psödo (pseudo) ikinci derece kinetik modele uyduğu belirtilmiştir.

Park ve Kim [68], yaptıkları çalışmada %35 (ağ.) HCl çözeltisi ile anodik yüzey işleminin etkisini Cr(VI) adsorpsiyon özellikleri açısından incelemişlerdir. Asidik yüzey fonksiyonel grupları artan HCl reaksiyon işlem süresi ile artmıştır. Anodik yüzey işlemi boyunca spesifik yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve net adsorpsiyon ısı hafifçe azalmıştır. Çalışmada adsorpsiyonun, gözenek yapılarından ziyade elektron verici bileşenlerle elektron alıcı olarak asitle muamele edilmiş aktif karbonlar arasındaki asit-baz etkileşimi ile kontrol edildiği belirtilmiştir.

Guo ve Ç.A. [52], hammadde olarak pirinç kabuğu kullanarak KOH ve NaOH çözeltileri ile aktive etmişlerdir. KOH çözeltisi ile hazırlanan gözenekli aktif karbonun yüzey alanı ($3000 \text{ m}^2/\text{g}$), NaOH çözeltisi ile hazırlanan aktif karbonun yüzey alanından ($2500 \text{ m}^2/\text{g}$) daha yüksek olduğu görülmüştür. Cr(VI) iyonu adsorpsiyon kapasitesinin gözenek çapı ve gözenek hacmi ile arttığını gözlemlenmiştir. Kapasitenin pH 5'in altında yüksek, 8'in üzerinde ise ihmal edilebilir düzeyde olduğunu bildirmiş ve bu durumu elektrostatik kuvvetlerle açıklamışlardır. Ayrıca artan ortam sıcaklığına paralel olarak Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun arttığı gözlemlenmiştir.

Park ve Jang [69], Cr(VI) indirgenmesi için HCl ve NaOH çözeltileri ile muamele görmüş aktif karbonlarla çalışmışlardır. Çalışmada Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu ve indirgenmesinin hem mikro gözenek yapıya hem de yüzey fonksiyonelliğine bağlı olduğu bildirilmiştir. Cr(VI) iyonu asitle muamele görmüş aktif karbonla daha etkili bir şekilde giderilmiştir. Bununla birlikte, alkali ile muamele görmüş aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesindeki düşüşün, spesifik yüzey alanındaki azalmadan dolayı meydana geldiğini belirtmişlerdir.

Hu ve Ç.A. [70], ürettikleri Hindistan cevizi kabuğu esaslı yüksek yüzey alanlı aktif karbonun, ticari aktif karbonlardan daha yüksek Cr(VI) iyon adsorpsiyonu kapasitesi gösterdiğini belirtmişlerdir. Çalışmada atık sulardan Cr(VI) iyon adsorpsiyonu için optimum pH'ın yaklaşık 3 olduğu, ayrıca mikro gözenekler ve mezo gözeneklerin her ikisinin de adsorpsiyonda önemli rol oynadıklarını bildirilmişlerdir. Bu çalışmacılara göre desorpsiyon daha çok mezo gözenekliliğe bağlı olduğundan, mezo gözenekli karbonlarda rejenerasyon daha kolay olmaktadır.

Kobya [71], atık sulardan Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için Corylus avellane türü fındık kabuğundan aktif karbon elde etmiştir. En iyi Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu pH 1-2 arasında gerçekleşmiştir. Langmuir izoterm modeli kullanılarak hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 1’de 170 mg/g olarak bulunmuştur.

Khezami ve Capart’ın [72] 2005 yılında yaptıkları çalışmada, KOH çözeltisi aktivasyonu ile üretilmiş odun esashlı aktif karbon (AC) ve H₃PO₄ çözeltisi ile aktive edilmiş olan ticari bir aktif karbon (Acticarbhone CXV) ile Cr(VI) iyonun adsorpsiyonunu incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi her iki adsorban için de sıcaklık artışıyla artmıştır. Maksimum Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu pH 3’de gerçekleşmiş ve 313 K’deki adsorpsiyon kapasitesi AC ve CXV için sırası ile 315 ve 186 mg/g olarak belirlenmiştir. Düşük pH’da adsorpsiyonun daha iyi olması, negatif yüzey yüklerinin aşırı proton iyonları ile nötralize olmasından dolayıdır. Bu hidrojen kromat iyonlarının (HCrO₄) difüzyonunu ve sonraki adsorpsiyonunu kolaylaştırır. Çalışmacılar ayrıca, Cr(VI) iyonunun asidik koşullarda ve aktif karbon varlığında Cr(III)’e indirgenebileceğini bildirmişlerdir. Çalışmada Cr(VI) iyon adsorpsiyonu kinetik açıdan incelenmiş ve psödo (pseudo) ikinci derece kinetik modele uyduğu belirtilmiştir. Ayrıca termodinamik parametreler hesaplanarak bulunmuş ve sonuçta Cr(VI) iyonu adsorpsiyonun endotermik olduğu sonucuna varılmıştır.

Mohanty ve Ç.A. [73], çinko klorür çözeltisi ile kimyasal aktivasyon yöntemi kullanarak bir tarımsal atık olan terminali arjuna fındıklarında aktif karbon üretmişler ve Cr(VI) iyonu adsorpsiyonda kullanmışlardır. Çinko klorür/hammadde oranı 3 olacak şekilde hazırlanmış olan numune, 773 K’de 1 saat aktive edilerek 1260 m²/g yüzey alana sahip aktif karbon elde edilmiştir. Denge izoterm verileri Langmuir ve Freundlich modellerinin her ikisine de uymuştur. Maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu pH 1’de elde edilmiştir. Kinetik veriler, Lagergren birinci derece kinetik modeli ile ifade edilmiştir.

Liu ve Ç.A. [74], yaptıkları çalışmada Jianxin firmasından temin ettikleri ticari aktif karbon ile Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Ticari karbon (AC0) 363 K’deki nitrik asit çözeltisi ile 12 saat (AC1) işlem gördükten sonra NaOH ve NaCl çözeltileri karışımında 48 saat (AC2) bırakılmıştır. Modifiye aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerinin sırası AC2>AC1>AC0 olarak bulunmuştur.

Natale ve Ç.A. [75], Güney Afrika kömürü ve Aquakarb granül aktif karbon kullanarak sulu çözeltilerden krom iyonlarını gidermeye çalışmışlardır. Adsorpsiyonun çözelti pH'ı, farklı iyonların derişimini ve ayrıca karbon yüzeyi ile Cr(VI) iyonu arasındaki redoks reaksiyonunun varlığına bağlı olduğunu bildirmiştir. Cr(VI) iyonu adsorpsiyon mekanizmasını şu şekilde açıklamışlardır: Cr(VI) anyonlarının bir kısmı protonlanmış yüzeyde tutunurken, diğer kısmı yüzeydeki fenolik gruplarla Cr(III) iyonuna indirgenir. Aktif karbonun Cr(VI) iyonu adsorplama kapasitesi 7 mg/g iken kömür için bu değer 0.3 mg/g olarak belirlenmiştir. Her iki numunenin adsorpsiyon verileri Langmuir izoterm modeline daha çok uymuştur.

Sarin ve Ç.A. [76], okaliptus ağacı kabukları ile Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunu termodinamik açıdan incelemişler ve adsorpsiyonun endotermik olduğunu bildirmişlerdir. 293-343 K sıcaklıkları arasında uygulanan adsorpsiyonun entropi değişimi, entalpi değişimi ve Gibbs serbest enerjisi değişimi sırası ile 100.97 kJ/mol, 33 kJ/mol ve -0.737 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Jia ve Thomas [77], Hindistan kabuğu ile üretilen aktif karbon ile yaptıkları çalışmada, Cd(II) iyonu adsorpsiyonun aktif karbon gözenek yapısındaki değişikliklerle ilişkili olmadığı sonucuna varmışlardır. Cd(II) iyonu adsorpsiyonu ile asidik oksijen grupları arasında bir ilişki belirlemişler ve karboksilik asit gruplarının adsorpsiyona katkıda bulunduğunu göstermişlerdir. Aktif karbondaki iki yönlü Cd(II) iyonu adsorpsiyonun olduğunu ve düşük adsorplanan madde derişiminde geri dönüşlü (irreversible) reaksiyonun baskın olduğu sonucuna varmışlardır.

Morena-Castilla ve Ç.A. [49], Sutcliff Carbons ve Kynol Europa firmalarından temin ettikleri ticari aktif karbonlarla yaptıkları çalışmada, aktif karbonun oksidasyonu sonucunda, yüzey asit fonksiyonel gruplarının, özellikle karbonil asit gruplarının artmasıyla yüzey negatif yükünün artarak Cd(II) iyonu adsorpsiyonunu önemli ölçüde arttırdığını saptamışlardır. Cd(II) iyonu adsorpsiyonu için ortamın pH değerinin 5 olmasının en iyi sonucu verdiğini belirtmişlerdir.

Burns ve Ç.A. [78], Avustralya kömüründen ürettikleri aktif karbonla yaptıkları çalışmada, pH 6 değerinin üzerinde Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun azaldığını gözlemlemişlerdir. Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunu modellemeye çalışmışlar ve

sonuçta çözeltide ortamda bulunan H^+ iyonlarının adsorpsiyonda önemli bir rol oynadığını belirtmişlerdir.

Singh ve Ç.A. [42], Cd(II) iyonu adsorpsiyonu kinetiği üzerine yaptıkları çalışmada, adsorpsiyon süresinin, pH değerinin, başlangıç derişiminin ve ortam sıcaklığının etkilerini incelemişlerdir. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon süresinin arttığı, ve adsorplama miktarının da arttığını gözlemlemişlerdir. Adsorpsiyonun ilk başta hızlı olduğunu, daha sonra yavaşlayarak ilerlediğini belirtmişlerdir. Kinetik incelemede Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun film difüzyonu ile gerçekleştiğini vurgulamışlardır.

Goyal ve Ç.A. [79], Norit N.V ve Ashland Petroleum Company'den temin ettikleri aktif karbonlar ile gerçekleştirdikleri Cu(II) adsorpsiyonu çalışmalarında, COO^- fonksiyonel gruplarının yüksek miktarda bulunmasının Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunu arttırdığını gözlemlemişlerdir. Artan sıcaklıkla oksijen içeren yüzey fonksiyonel grupların sayısının azaldığını ve bunun sonucunda Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon miktarının da azaldığını belirtmişlerdir.

Johnson ve Ç.A. [80], yerfıstığı kabuğundan ürettikleri aktif karbon ile Cu(II) adsorpsiyonunda pH ve tane boyutu etkilerini incelemişlerdir. Adsorpsiyon modelinin Langmuir'e uygun olduğunu gözlemlemişlerdir.

Pesavento ve Ç.A. [40], Filtrasorb 300, Chemviron adlı ticari aktif karbon kullanarak, Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon pH aralığını 4-6 olarak bulmuşlar ve pH değerinin artmasıyla adsorplama miktarının arttığını gözlemlemişlerdir. Çözelti ortamında başka iyon varlığının yüzey fonksiyonel gruplara doğru bir yarış başlattıkları için, ortamdaki iyonların önemli pozitif etkisinin olduğunu vurgulamışlardır.

Larous ve Ç.A. [81], talaş tozundan ürettikleri aktif karbonla yaptıkları Cu(II) iyonu adsorpsiyonu çalışmalarında pH'nın, sıcaklığın, başlangıç derişiminin, adsorpsiyon süresinin, karışım hızının, katı-sıvı oranının ve iyonik çekim gücünün etkilerini incelemişlerdir. En önemli etkinin pH değeri olduğunu belirtmişlerdir. Adsorpsiyon izoterm modelinin hem Langmuir ile hem de Freundlich'e uyduğunu gözlemlemişlerdir.

Kalavaty ve Ç.A. [82], odun talaş tozundan ürettikleri aktif karbonun Cu(II) iyon adsorpsiyon kinetiğini incelemişlerdir. Adsorpsiyon için gerekli pH değerini 6 olarak bulmuşlardır. Adsorpsiyon modelinin Langmuir izotermine uyduğunu belirtmişlerdir.

Çeşitli kinetik model denklemlerini adsorpsiyon deney sonuçlarına uygulamışlar ve sonuçların psödo (pseudo) ikinci derece kinetik modele uyduğunu gözlemlemişlerdir.

DeBarr ve Lizzio [83], kömürden üretilen aktif karbon ile yaptıkları çalışmada, SO₂ gazının adsorpsiyon davranımında, serbest bölge sayısının, gözenek boyut dağılımının ve gözenek hacminin önemli bir rol oynadığını vurgulamışlardır. Azot içeren fonksiyonel grupların SO₂ adsorpsiyonunda önemli oldukları belirtmişlerdir.

Guo ve Lua [84], palmiye yapraklarından üretilen aktif karbon ile yaptıkları SO₂ adsorpsiyonu çalışmasında adsorpsiyon sıcaklığının 298 K'den 353 K'e artmasıyla SO₂ adsorpsiyonunun, adsorpsiyon işleminin ekzotermik davranımından dolayı azaldığını ifade etmektedirler. Adsorplanan maddenin kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda, maddenin Brownian hareketlerinden dolayı adsorpsiyonun gerçekleşemediği sonucuna varmışlardır.

Lua ve Guo [55], palmiye yapraklarından üretilen aktif karbon ile yaptıkları başka bir çalışmada, adsorpsiyon sıcaklığının ve ortamdaki SO₂ derişiminin, adsorplanan SO₂ miktarını ve adsorpsiyon denge süresini etkilediği sonucuna varmışlardır. Tane boyutunun sadece adsorpsiyon denge süresini etkilediğini ve BET yüzey alanı ile adsorpsiyon kapasitesi arasında doğrusal bir ilişkinin olduğunu belirtmişlerdir.

Davini [85], düşük kül içerikli aktif karbon ile yaptığı çalışmada, aktif karbon üzerinde SO₂ adsorpsiyonun, gaz oksijen ve su buharı varlığında ve karbon matrisi üzerindeki uygun karakteristik bölgelerden etkilendiğini göstermiştir. Adsorpsiyon için en uygun bölgelerin bazik karakterde olduğu sonucuna varmıştır.

Davini [86], düşük kül içerikli aktif karbon ile yaptığı başka bir çalışmada, SO₂ adsorpsiyonunun aktif karbon numunesinin artan burnoff'u ile arttığını ve böylece adsorpsiyonun numunenin asidik ve bazik yüzey bölgelerine, yüzey alanına ve gözenek boyut dağılımına bağlı olduğunu belirlemiştir. Düşük kül içerikli numuneler daha iyi SO₂ adsorpsiyon davranımı sergilemiştir.

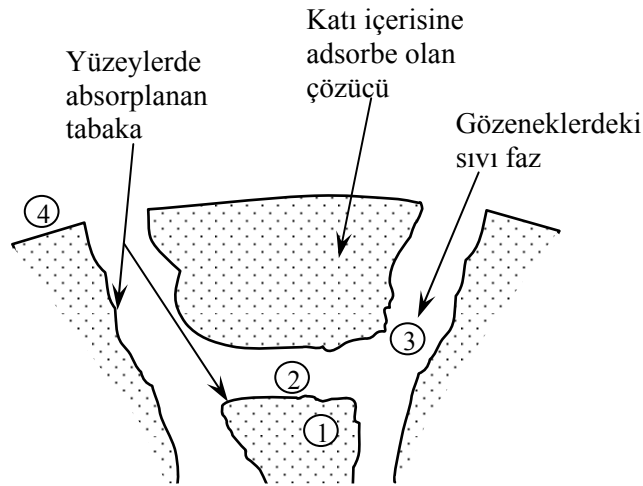
Mazumder ve Ç.A. [87], kömürden üretilen aktif karbon ile yaptıkları baca gazından SO₂ giderimi çalışmasında, baca gazı bileşimi yoğunluğunun adsorpsiyon üzerinde önemli bir etkisinin olduğunu ve bu gaz bileşimi yoğunluğunun N₂ inert gazı ile dengelenmesinin yararlı olduğunu gözlemlemişlerdir.

Chattopadhyaya ve Ç.A. [88], Saskatchewan linyitinden ürettikleri aktif karbon ile yaptıkları SO₂ adsorpsiyonu çalışmalarında, adsorpsiyon koşullarını 348-448 K,

1000-5000 mg/l SO₂ derişim ve 2-5.6 mm tane boyutu olarak almışlardır. Yüzey alanı ve gözenek hacmi yüksek olan aktif karbonun daha fazla SO₂ adsorpladığını gözlemlemişlerdir.

3. ADSORPSİYON TEORİSİ İLE İLGİLİ GENEL BİLGİ

Adsorpsiyon olayı, maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelmektedir. Bir katının ya da bir sıvının, sınır yüzeyindeki derişim değışmesi olayına adsorpsiyon adı verilmektedir. Şekil 3.1, bir gaz veya sıvının katı tanecik tarafından adsorpsiyon mekanizmasını göstermektedir [89].



Şekil 3.1 : Bir adsorban taneciğinde adsorpsiyon çeşitleri.

Şekil 3.1, taşınım mekanizmasındaki bağımsız kademelerin fiziksel yapısını ve yerlerini göstermektedir. Şekildeki numaralar kütle transfer mekanizmalarını göstermektedir. Her bir kademe, farklı bir sürücü güç içermektedir ve bu yüzden her bir kademe farklı şekilde matematiksel olarak incelenebilir. Bu bağımsız kademeler şu şekilde ifade edilebilir [89]:

1. Adsorplanmış durumda difüzyon. Bu kısım tanecik faz difüzyonu olarak da ifade edilmektedir.
2. Faz sınır tabakalarında tepkime
3. Tanecikler içinde sıvı fazda gözenek difüzyonu
4. Sorbent taneciklerin dış yüzeyleri ve onu çevreleyen akışkan faz arasındaki kütle transferi.

Aktif karbonun toplam yüzey alanı, gözenek yapı ve dağılımı, yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar, aktif karbonun adsorplama davranımını etkileyen önemli parametrelerdir. Ağır metallerin, aktif karbon ile adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması işleminde, aktif karbonun yüzey alan ve gözenekliliği yanında, aktif karbonun üzerinde bulunan yüzey komplekslerinin yapısı ve miktarı da önemli bir rol oynamaktadır. Aktif karbonların adsorplama özellikleri, yüzeyde bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların mevcudiyetinden önemli ölçüde etkilenmektedir.

3.1 Sıvı ve Gazların Adsorpsiyonu

Aktif karbon üzerinde bir maddenin adsorpsiyonu, 3 temel süreçte gerçekleşmektedir:

- Maddenin aktif karbonun dış yüzeyine adsorplanması,
- Maddenin aktif karbonun gözenekleri içerisine hareketi ve
- Maddenin aktif karbonun iç duvarında adsorplanması

3.1.1 Katı-sıvı adsorpsiyonu

Bir katı-sıvı adsorpsiyon olayı, makro taşınım, mikro taşınım ve sorpsiyon olmak üzere üç kademede gerçekleşmektedir [90]. Makro taşınım, adsorplanacak maddenin sıvı fazdan, sıvı-katı ara yüzeyine doğru olan adveksiyon ve difüzyon ile gerçekleşen hareketi kapsamaktadır. Mikro taşınım, adsorplanacak maddenin mikro ve mikro altı gözeneklerindeki adsorpsiyon noktalarına doğru olan difüzyonu içermektedir. Adsorpsiyon, adsorban taneciğinin yüzeyinde, makro ve mezo gözeneklerde gerçekleşmektedir. Sorpsiyon, adsorplanacak maddenin adsorban üzerindeki mekanizmasını tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Sorpsiyon terimi, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonu birbirinden ayırt etmenin zorluğundan dolayı kullanılmaktadır. Sorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olduğunda, denge gerçekleşmekte ve adsorbanın kapasitesinin tamamlandığını göstermektedir.

Adsorpsiyon olayında, adsorplanan maddenin derişimi, işlemin gerçekleştirildiği sıcaklık ve katı-sıvı adsorpsiyonu durumunda ortamın pH değeri, denge adsorpsiyon kapasitesini etkileyen faktörlerdir. Katı-sıvı adsorpsiyonu olayında ortamın pH etkisi, kullanılan adsorbe edici maddenin yapısına ve adsorplanan maddenin özelliğine bağlı olarak farklılıklar gösterebilmektedir.

3.1.2 Katı-gaz adsorpsiyonu

Gaz adsorpsiyonu gaz/katı ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Gaz içerisinde bulunan bir veya daha çok bileşenin katının yüzeyinde tutulması işlemine, gaz adsorpsiyonu adı verilmektedir. Adsorplanan gazın miktarı basınç, sıcaklık ve katı yüzeyinin yapısına bağlıdır. Eğer, sıcaklık ve basınç sabit tutulursa, adsorplanan gazın miktarı katı yüzeyinin yapısına yani yüzey alanı, gözeneklilik ve katı yüzeyinin kimyasal yapısına bağlı olacaktır. Gözenekli yüzeylerin adsorplayıcı özellikleri daha fazladır.

Gaz adsorpsiyonu olayı, adsorplanan maddenin temasta olduğu adsorplayıcı maddenin gözeneklerinde yoğunlaşması esasına dayanmaktadır. Dolayısıyla adsorplayıcı maddenin gözenek hacminin büyüklüğü ile adsorplama kapasitesi arasında doğrudan bir ilişki bulunmaktadır. Adsorpsiyon, özellikle mikro gözeneklerde gerçekleşmektedir.

3.1.3 Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon olayı üç şekilde gerçekleşebilmektedir: fiziksel adsorpsiyon (veya van der Waals adsorpsiyonu), kimyasal adsorpsiyon ve değişim adsorpsiyonu. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun başlıca ayırt edici özellikleri Çizelge 3.1’de görülmektedir [90].

Çizelge 3.1 : Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki ayırt edici özellikleri.

Özellikler	Fiziksel	Kimyasal
Adsorpsiyon Isısı, kJ/mol	20-40	>80
Adsorpsiyon hızı	273 K’de hızlı	273 K’de yavaş
Desorpsiyon	Kolay	Zor
Spesifik olma	Spesifik değil	Çok spesifik
Kaplanma	Çoklu tabaka	Tek tabaka

3.1.3.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, gaz molekülleri arasındaki van der Waals kuvvetleridir. Bu tip adsorpsiyonu pek çok madde, özellikle düşük sıcaklıklarda göstermektedir. Van der Waals adsorpsiyonu veya fiziksel adsorpsiyon tersinir bir olay olup, basıncın azalmasıyla desorpsiyon meydana gelmektedir. Yani gaz, katı yüzeyinden ayrılıp tekrar gaz fazına geçmektedir. Bu durum, adsorpsiyon eğrisinin tersi yönünde gerçekleşmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon hızları ölçülerek, yüzey alan ve yüzeyin gözeneklilik derecesinin hesaplanması mümkün olabilmektedir.

3.1.3.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbe olan moleküller yüzeyde valans kuvvetleri tarafından tutulmaktadır ve bu kuvvetler, fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerinden daha büyüktür.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelmektedir. Aktiflenmiş adsorpsiyon veya kimyasal adsorpsiyon olayı, fiziksel adsorpsiyon kadar sık karşılaşılan bir durum değildir ve adsorplanma sonunda yayılan ısılar da fiziksel adsorplanma ısılarına göre çok daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkla artmaktadır. Adsorplanan tabaka, monomoleküler bir tabaka şeklinde meydana gelmektedir.

Birçok adsorpsiyon hallerinde bu iki tip adsorpsiyon birlikte gerçekleşmektedir. Bazı sistemler düşük sıcaklıklarda fiziksel, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon göstermektedirler. Kimyasal adsorpsiyon, genellikle gaz ile katı arasında bir reaksiyon eğiliminin bulunduğu hallerde kendini göstermektedir.

3.1.4 Değişim adsorpsiyonu

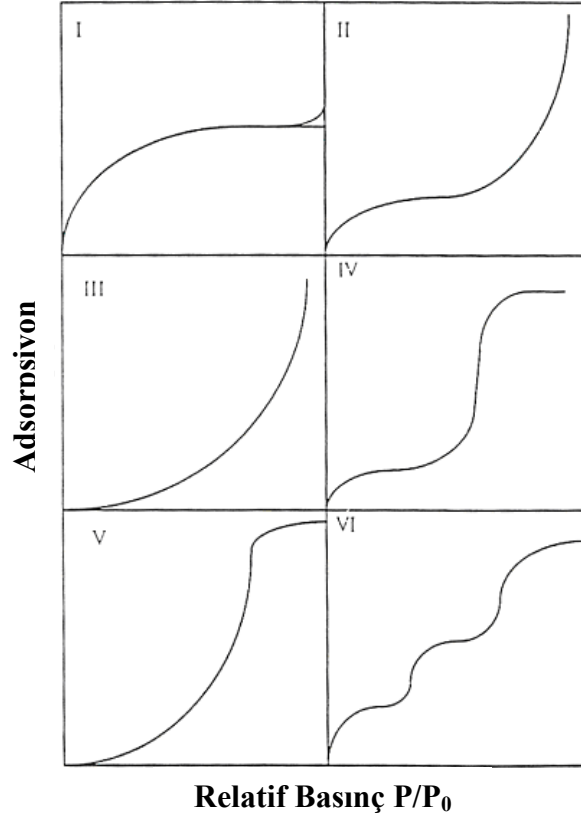
Değişim adsorpsiyonu, adsorlanan madde ile adsorban yüzeyi arasındaki elektriksel çekim ile meydana gelmektedir. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilebilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan madde ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önemlidir. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ile küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorplanırlar [91].

3.2 Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilmektedir. Adsorpsiyon izotermi, aktif karbonun bir maddeyi ne kadar adsorplayabileceği konusunda bir fikir vermektedir. Adsorplanan maddenin miktarı, adsorplanacak maddenin özelliklerine, derişimine ve sıcaklığına bağlıdır.

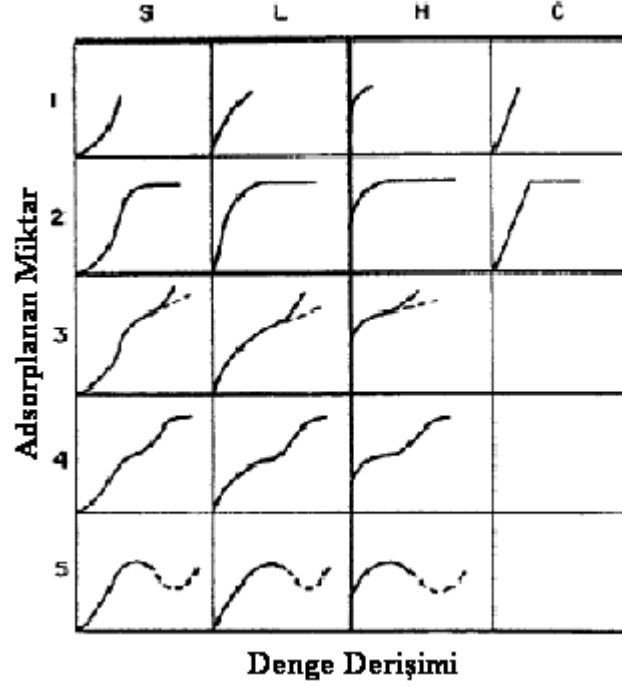
Adsorpsiyon izotermlerinin belirlenmesi ve bunlardan hareketle yüzey alan, gözenek boyut ve dağılımı gibi bazı hesaplamaların yapılması [5] ve [92] nolu kaynaklarda ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

Gazların katılar tarafından adsorpsiyonuna ait altı genel izoterm mevcuttur. Bunlar Şekil 3.2’de görülmektedir [90].



Şekil 3.2 : İzoterm tipleri.

Adsorpsiyon izotermlerinin, Şekil 3.2’de anlatılan çeşidinin yanı sıra, çözelti adsorpsiyonu için de kullanılan sınıflandırılması yapılmıştır [93]. Buna göre 4 çeşit izoterm tipi vardır: S konveks, L konkav, H düşük konsantrasyonlar için önerilen tip ve C doğrusal (Şekil 3.3). Sıvı faz adsorpsiyonunda adsorplanan moleküllerin ideal dağılım göstermesi zorunlu olmadığından bu sınıflandırma önem arz etmektedir.



Şekil 3.3 : İzoterm çeşitlerinin sınıflandırılması.

3.2.1 Freundlich izotermi

Bu tip izotermde, belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı önce basınçla (veya derişimle) hızla artmakta ve daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleri ile doymasıyla daha yavaş bir artış göstermektedir. Freundlich izotermi, suda ve atık suyun işlenmesinde kullanılan adsorbanların adsorpsiyon karakteristiklerini tanımlamak için sıkça kullanılmaktadır. Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde matematiksel olarak ifade edilebilmektedir:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3.1)$$

Burada, q_e , m kütlesinin adsorpladığı madde miktarı; C_e , adsorplanan maddenin derişimi; K_F , ve n adsorban ve adsorplanan madde ile sıcaklığa bağlı sabitlerdir.

3.2.2 Langmuir izotermi

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılmaktadır. x/m oranı, bütün katı yüzeyini kaplayan adsorplanmış gazın bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılık gelen bir sınır değeri gösterir. Freundlich izotermi bu durumu açıklayamamaktadır. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir [94], yüzeydeki kimyasal adsorplanmanın tek moleküllü tabaka halinde olduğunu ve yüzeydeki dinamik denge halini göz önüne alarak, Langmuir

izotermini türetmiştir. Gaz molekülleri katıyla elastik olarak çarpışmaz, bu yüzden tekrar gaz faza dönmeden önce katı yüzeyi ile temas eder ve doğal adsorpsiyon gerçekleşir. Langmuir izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3.2)$$

Burada, q_e , m kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, q_m , m kütlesinin adsorpladığı maksimum madde miktarı; C_e , adsorplanan maddenin derişimi; b , adsorban ve adsorplanan madde ile sıcaklığa bağlı sabittir.

3.2.3 Brunauer, Emmett ve Teller (B.E.T.) izotermi

Brunauer, Emmett ve Teller [95] aşağıdaki varsayımları yapmışlardır:

- Katının yüzeyi bir tek moleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım çoklu moleküler tabakalar oluşturmaktadır,
- Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelmektedir,
- Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri, gazın sıvılaşmasındaki kuvvetlerin aynısıdır.

BET, bu varsayımlardan hareket ederek II ve IV izotermi için şu bağıntıyı önermişlerdir:

$$V = V_m \frac{c \cdot P}{(P_0 - P) \cdot \left[1 + \frac{(c-1) \cdot P}{P_0} \right]} \quad (3.3)$$

Bu eşitlik, BET izotermi denklemi olarak bilinir. Bu eşitlikte V , P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış olan gazın standart koşullara göre hesaplanmış hacmi; P_0 , T sıcaklığında adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı; V_m , yüzeyin tek bir moleküler tabaka tarafından kaplanması durumundaki adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri; c , verilen herhangi bir sıcaklıktaki sabittir.

3.2.4 Temkin izotermi

Temkin izotermi, adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün Freundlich eşitliğindeki gibi üstel olmayıp, doğrusal olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir. Temkin izotermi şu şekilde ifade edilmektedir [96]:

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b_T} \cdot \ln(A_T \cdot C_e) \quad (3.4)$$

Burada, A_T , Temkin izoterm sabiti (l/mmol); b_T , Temkin izoterm sabiti; R , gaz sabiti (J/mol K) ve T , mutlak sıcaklık (K)'dir.

3.2.5 Redlich-Peterson izotermi

Redlich-Peterson izotermi, Freundlich ve Langmuir izotermelerini bir eşitlikte birleştirmiştir. Düşük derişimlerde Henry Kanunu'na indirgenirken, yüksek derişimlerde Freundlich izotermine benzer davranım göstermektedir. Redlich-Peterson izotermi şu şekilde ifade edilmektedir [97]:

$$q_e = \frac{K_{PR} \cdot C_e}{1 + A_{PR} \cdot C_e^{b_R}} \quad (3.5)$$

Burada K_{PR} , Redlich-Peterson izoterm sabiti (l/g); A_{PR} , Redlich-Peterson izoterm sabiti (l/g) ve b_R , Redlich-Peterson izoterm sabitidir.

3.2.6 Toth izotermi

Toth izotermi heterojen yapılı adsorbanların kullanıldığı adsorpsiyon sistemlerinin tanımlanmasında kullanılan bir izotermidir. Çoğu adsorpsiyon merkezinin ortalamadan daha düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu varsayımına dayanır [98].

$$q_e = \frac{K_t \cdot C_e}{(a_t + C_e)^{1/t}} \quad (3.6)$$

Burada K_t , a_t ve t izoterm sabitleridir.

3.2.7 Sips izotermi

Sips izoterminin diğeri bir adı da Langmuir-Freundlich izotermidir. Langmuir, bir molekülün iki adsorpsiyon merkezini kapsadığı durumu da düşünmüştür. Yüzeyin adsorplanan madde molekülleri tarafından kaplanmış kısmı θ ile ifade edilirse ve

adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının sırasıyla $(1 - \theta)^2$ ve θ^2 ile orantılı olduğu varsayılırsa, hız denklemi aşağıdaki gibi ifade edilebilir [99]:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \cdot C \cdot (1 - \theta)^2 - k_d \cdot \theta^2 \quad (3.7)$$

Bu denklemin m adsorpsiyon merkezi ve denge varsayımı altında türetilmesi Sips izotermini vermektedir.

$$q_e = \frac{q_{m,s} \cdot (a_s \cdot C_e)^{n_s}}{1 + (a_t \cdot C_e)^{n_t}} \quad (3.8)$$

Burada a_s, a_t ve n izoterm sabitleridir.

3.3 Gözenek Yapısının Belirlenmesi Amacıyla Uygulanan Yöntemler

Gözenekli malzemelerin farklı gözenek yapılarına sahip olmaları ve çoğunlukla tekdüze bir gözenek yapısı göstermemeleri (mikro, mezo ve makro gözeneklerin olması) vs. nedenlerle, katı gözenekli malzemelerin gözenek yapılarının belirlenmesinde çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlere ait ayrıntılı bilgi literatürde verilmektedir [92]. Burada bu yöntemler ayrıntısına girilmeden incelenecektir.

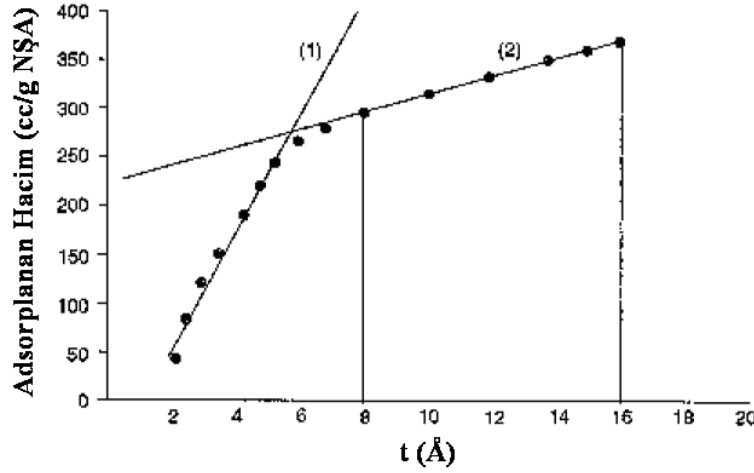
3.3.1 t-plot yöntemi

t-plot yöntemi, mikro ve mezo gözeneklerin birlikte bulunduğu katıların mikro gözenek hacmini belirlemek için kullanılabilecek yöntemlerden birisidir. Adsorpsiyon olayı, öncelikle mikro gözeneklerin dolduğu, sonrasında ise daha yüksek relatif basınçlarda mezo gözeneklerin dolmaya başladığı bir olaydır. Böylece tip I ve IV izotermi elde edilir.

t-plot eğrisi, her bir relatif basınç değerine karşılık gelen t istatistiksel kalınlık değerine karşılık, bu relatif basınçtaki adsorplanan gaz miktarının (cm^3/g) grafik gösterimidir.

t-plot yönteminde minimum ve maksimum t kalınlık değerlerinin seçilerek gerekli analizin yapılması, elde edilen sonucun güvenilirliği bakımından oldukça önemlidir. t istatistiksel kalınlık de Boer, Halsey, Harkins ve Jura gibi yöntemlerden birisi kullanılarak hesaplanabilmektedir. Örnek bir t-plot eğrisi Şekil 3.4’de görülmektedir.

t eğrisinin düz (plato) kısmındaki doğrunun Y eksenini kestiği nokta, mikro gözenek hacminin belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır.



Şekil 3.4 : Örnek bir t eğrisi çizimi.

3.3.2 Dubinin Radushkevich (D-R) denklemi

Mikro gözenek içeriğinin değerlendirilmesi, genellikle düşük basınç izoterm verilerinin uygulandığı DR eşitliği ile yapılmaktadır. Gözenek boyut dağılımı ve mikro gözenek hacminin hesaplanmasında DR eşitliğinden yararlanılmaktadır. Genel DR eşitliği şu şekilde matematiksel olarak ifade edilebilmektedir [100]:

$$\log W = \log W_0 - \frac{R^2 T^2 k}{2.303 \beta^2} \log^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (3.9)$$

Burada W_0 , toplam mikro gözenek hacmi; W , relatif basınç P/P_0 'da gözenekte adsorplanan hacim; k , adsorbanın gözenek boyut dağılımı karakterizasyon parametresi ve β , adsorban etki katsayısıdır.

3.3.3 Dubinin Astakhov (DA) denklemi

Bu yöntem, DR yönteminin daha genel bir durumunu göstermektedir. DR eşitliğinde üstel terim “2” yerine “n” değeri kullanılmaktadır. “n” değeri, ilgili izoterm verileri içerisinde doğruyu en iyi şekilde veren değer olarak seçilmektedir ve genellikle 1-3 arasında değerler almaktadır. Mikro gözenek hacmi, DR yöntemindekine benzer şekilde hesaplanır.

3.3.4 Horvath-Kawazoe (HK) denklemi

G.Horvath ve K. Kawazoe, adsorpsiyon izotermi verilerinden moleküler elek karbon veya aktif karbon gibi oluklu (slit) şekle sahip gözenekli malzemelerin etkin mikro gözenek boyut dağılımını belirlemek için bir yöntem geliştirmişlerdir [92]. HK eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = K \left[\frac{(N_a A_a + N_A A_A)}{\sigma^4 (l-d)} \right] \left[\frac{\sigma^4}{3(l-d/2)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(l-d/2)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d/2)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d/2)^9} \right] \quad (3.10)$$

Burada $RT \ln(P/P_0)$ serbest enerji değişimi; K, avagadro sayısı; N_a , adsorplayıcı katı malzemenin birim alan başına atom sayısı; N_A , adsorplanan gazın birim alanı başına molekül sayısı; A_a ve A_A , adsorplayıcı malzeme ve adsorplanan gazın Lennard-Jones potansiyel sabitleri; σ , bir gaz atomu ve sıfır etkileşim enerjisindeki yüzeyin nüklei arasındaki mesafesi; l, iki tabaka nüklei arasındaki (slit açıklığı) mesafe ve d, adsorplanan gaz molekülünün çapıdır.

3.3.5 Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) yöntemi

Bu yöntem genellikle mezo gözenek boyut dağılımı bilgilerinin elde edilmesi amacıyla desorpsiyon izoterm verilerine uygulanmaktadır. Bu yöntemin uygulanması karmaşık olup, bilgisayar çözümleme ile günümüzde gözenek boyut dağılımı elde edilmektedir. Yöntemin uygulanmasına ait ayrıntılı bilgi çeşitli kaynaklarda verilmektedir [92].

3.3.6 DFT yöntemi

DFT (Density Functional Theory) yöntemi, diğer klasik yöntemlerin aksine, moleküler esaslı istatistiksel termodinamik teorisi ile adsorpsiyon izotermi sistemin mikroskopik özellikleri (akışkan-akışkan ve akışkan-katı etkileşim enerji parametreleri, gözenek boyutu, gözenek geometrisi ve sıcaklık) ile ilişkilendiren bir yöntemdir. Bu yöntem ile ilgili ayrıntılı hesaplama bilgileri [92] nolu kaynakta verilmiştir. Günümüzde bu yöntem için muhtelif katı malzemeler ve çeşitli gözenek geometrileri ve çeşitli gazlar için oluşturulmuş hesaplama modelleri kullanılarak, ilgili katı malzemenin gözenek boyut dağılımı bilgisayar yazılımlar yardımıyla hesaplanabilmektedir.

3.4 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon işlemi ortam koşulları, adsorplanan madde ve adsorban özelliklerinden etkilenmektedir.

3.4.1 Adsorban özellikleri

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerin başında adsorban özellikleri gelmektedir. Adsorbanın en önemli özelliklerinden biri yüzey alanı ve gözenek dağılımıdır. Adsorpsiyon, genel olarak adsorbanın yüzey alanı ile doğru orantılı olup yüzey alanının artmasıyla adsorpsiyon da artmaktadır. Gözeneklilik, yüzey alanı artırıcı bir etkiye sahip olup yüksek gözenek hacmine sahip malzemeler daha çok tercih edilmektedir. Ancak, gözenek çapı adsorplanan maddenin moleküllerinin çapı ile uyumlu olmalıdır. Adsorpsiyon hızı gözenek difüzyonu tarafından belirleniyor ise, gözenekliliğin fazlaca artması direnci arttıracığından adsorpsiyonu sınırlayabilmektedir. Diğer bir önemli özellik ise tanecik boyutudur. Pek çok çalışma, tanecik boyutundaki azalma ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığını göstermektedir [51, 101].

3.4.2 Adsorplanan maddenin özellikleri

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden birisi de adsorplanan maddenin özellikleridir. Çözünürlük ile adsorpsiyon arasındaki ilişki genellikle ters orantılıdır. Suda çözünebilir (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olmaktadır. Aynı şekilde, hidrofilik ve hidrofobik özelliğe sahip iki farklı grubu içeren bir molekülün, hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Adsorplanan maddenin molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorplanan madde molekülleri, adsorbanın gözenek yapısına göre büyük ise, bazı gözenekler tıkanabilir ve bu gözeneklerdeki aktif merkezler işlev göremez. Bunun sonucunda adsorpsiyon kapasitesi düşer. Özellikle değişim adsorpsiyonuna etki eden diğer bir faktör ise adsorplanan maddenin iyonizasyonudur. İyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olurlar. Bu sebeple, genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızının artacağı söylenebilir. Adsorplanan maddenin polaritesi de adsorpsiyon üzerinde etkilidir. Zira, polar bir madde polar bir fazı tercih edecektir.

Bu durum, polar bir adsorbanın polar olmayan bir çözelti içerisinde polar bir adsorbata daha kuvvetli bir şekilde adsorplayacağı şeklinde de açıklanabilir.

3.4.3 pH

Ortamın pH değeri adsorplanan maddenin çözeltide yer alacak iyonunun türünü belirler. Dolayısıyla yüzey ile etkileşimi doğrudan etkiler. Ayrıca adsorban yüzeyindeki merkezlerde hidrojen ve hidroksil iyonlarının adsorbe olması dolayısıyla da etkilenme söz konusudur. Bir iyonun adsorpsiyonu, belirli bir pH aralığı ya da değerinde maksimum değerine ulaşır. Aynı iyonun farklı bir adsorban üzerinde tutunması işleminde bu pH değeri genellikle değişmektedir. Metallerin farklı iyonları için de aynı durum geçerlidir.

3.4.4 Sıcaklık

Adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlı olarak sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi değişmektedir. Ekzotermik davranım gösteren adsorpsiyon reaksiyonları için sıcaklık ile ters orantılı olarak etkilenir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde düşüş meydana gelebilmektedir.

3.4.5 Ortamdaki iyonların varlığı

Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az veya daha fazla adsorbe olmaktadır. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle adsorbe olma yarışı içinde bulunması ve aynı zamanda birbirleri arasındaki etkileşimlerdir.

3.5 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorplanan madde-adsorban temas süresi belirlenebildiği gibi, adsorpsiyon işleminin hızının adsorpsiyonun hangi basamağı tarafından belirlendiği de anlaşılabilir. Adsorpsiyon dört ana basamaktan meydana gelmektedir.

1. İlk kademede gaz veya sıvı fazdaki adsorplanan madde, adsorbani kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu kademe yığın akışkan difüzyonu olarak adlandırılır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam genellikle karıştırıldığından bu kademe çoğunlukla hızlıdır ve adsorpsiyonda hız

belirleyici değildir. Ancak eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, bu basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir.

2. Film tabakasına ulaşan adsorplanacak madde, buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru hareket eder. Bu hareket, film kütle transferi veya sınır tabaka difüzyonu olarak adlandırılır.
3. Adsorplanan madde adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler. Buna gözenek difüzyonu adı verilmektedir. Adsorpsiyon hızına genellikle sınır tabaka ve gözenek difüzyonu kademeleri birlikte etki etmektedir.
4. En son olarak adsorplanan madde, adsorbanın gözenek yüzeyinde fiziksel ve/veya kimyasal olarak adsorplanır. Bu adsorpsiyonun en hızlı kademesidir.

Zamana bağlı kinetik modeller incelendiğinde genel olarak aşağıdaki modellerin sıvı adsorpsiyon çalışmalarında uygulandığı görülmüştür:

1. Birinci Derece Denklem
2. Psödo Birinci Derece Denklem (Lagergen Denklemi)
3. İkinci Derece Denklem
4. Psödo İkinci Derece Denklem
5. Battacharya ve Venchobacher Eşitliği
6. Üstel Eşitlik
7. Elovich Eşitliği
8. Intraparticle Difüzyon

3.5.1 Birinci derece kinetik model

Birinci dereceden kinetik model şu şekilde ifade edilebilmektedir [102]:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = K_1 \cdot t \quad (3.11)$$

Burada C, t zamanındaki derişim; C₀, başlangıç derişim; t, süredir.

3.5.2 Psödo-birinci derece kinetik model

Adsorpsiyon süresini Lagergren, basit bir kinetik model olan psödo birinci derece kinetik model şeklinde ifade etmiştir [103]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.12)$$

Burada k_1 (dak^{-1}) adsorpsiyonun birinci derece hız sabiti; q_e , dengede adsorplanan madde miktarı ve q_t , t süre sonunda adsorplanan madde miktarını ifade etmektedir.

3.5.3 İkinci derece kinetik model

İkinci dereceden kinetik model şu şekilde ifade edilebilmektedir [104]:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = K_2 \cdot t \quad (3.13)$$

Burada C , t zamanındaki derişim; C_0 , başlangıç derişim; t , süredir.

3.5.4 Psödo-ikinci derece kinetik model

Adsorpsiyon prosesi için Ho ve Mckay [105] tarafından geliştirilen denklem şu şekildedir:

$$\frac{d[S]_t}{dt} = k_2([S]_0 - [S]_t)^2 \quad (3.14)$$

burada $[S]_0$ ve $[S]_t$, $t = 0$ başlangıç ve t zamanlarında adsorbantda bulunan aktif kısım sayısını göstermektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin aktif bölge sayısı ile orantılı olduğu düşünüldüğünde (3.14) eşitliği şu hale gelir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.15)$$

Burada k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$), psödo ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti; q_e , denge durumunda adsorplanan madde miktarı ve q_t , t süre sonunda adsorplanan madde miktarını ifade etmektedir.

(3.15) eşitliğinin yeniden düzenlenip, $t = 0$ anında $q_0 = 0$ ve $t = t$ anında $q_t = q_t$ koşulları için integrali alınırsa, aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.16)$$

Denklemdaki $k_2 q_e^2$ ifadesi başlangıç adsorpsiyon hızını göstermektedir.

3.5.5 Battacharya ve Venchobacher eşitliği

Adsorbantın sıvı fazdan katı faza sorpsiyonu şu şekilde ifade edilebilir:



a adsorbantın başlangıç derişimini, x ise t süresi sonunda sıvı fazdan katı faza transfer olan madde miktarını gösterdiğini gözönüne alarak, hız ifadesi şu şekilde yazılabilmektedir:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{-d(a-x)}{dt} = k(a-x) \quad (3.18)$$

3.32 nolu eşitlikte gerekli düzenlemeler yapıp, integrali alındığında, aşağıdaki eşitlik elde edilir [106]:

$$\ln[1-U(t)] = K_B \cdot t \quad (3.19)$$

Burada K_B , hız sabitidir. U_t , aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir:

$$U(t) = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e} \quad (3.20)$$

Burada C_t , t süresi sonundaki derişimi; C_0 , başlangıç derişimi; C_e , denge derişimi ifade etmektedir.

3.5.6 Üstel eşitlik

Adsorplanan miktar zamanın üstel bir fonksiyonu olarak ifade edilebilmektedir [104]:

$$q = a \cdot t^b \quad (3.21)$$

Burada q, t süre sonundaki derişim; a ve b, sabitlerdir.

3.5.7 Elovich eşitliği

Elovich eşitliği, Chien ve Clayton tarafından 1980 ve Sparks tarafından 1986 yılında ortaya konmuş olup aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir [107]:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (3.22)$$

Burada α (mg /g·dak), başlangıç adsorpsiyon hızı; β (g/mg), desorpsiyon sabitidir.

(3.22) eşitliğinde Chien ve Clayton $\alpha\beta t \gg t$ kabulü yapmışlardır ve $t = 0$ 'da $q_t = 0$ ve $t = t'$ 'de $q_t = q_t$ sınır koşullarını uygulayarak aşağıdaki denklemi elde etmişlerdir:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (3.23)$$

3.5.8 Intraparticle difüzyon

Intraparticle difüzyon modeli, Weber ve Morris ve Srivastava tarafından aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir [108, 109]:

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (3.24)$$

Burada q_t , t süresi sonunda adsorplanan miktar; k_{id} , intraparticle difüzyon hız sabiti (mg/g·dak^{1/2}); C , kayım noktasıdır.

Intraparticle difüzyon bir başka ifade olarak yüzde adsorpsiyon cinsinden gösterilebilmektedir:

$$R = k_{id} \cdot t^\alpha \quad (3.25)$$

Burada R , adsorplanan madde yüzdesi (%); t , adsorpsiyon süresi; α , çizimin eğimi; k_{id} , hız sabiti (1/h)'dir.

Büyük α değeri daha iyi adsorpsiyon mekanizmasının olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda adsorplanan madde ile adsorban arasında daha iyi bir bağlanma olduğunun da işaretidir. $\alpha < 0.5$ değeri, intraparticle difüzyonun hız kontrol eden adım olmadığını göstermektedir [71].

Kinetik verilerden elde edilen sonuçlar, adsorpsiyonun dış veya intraparticle difüzyon mekanizması ile gerçekleştiğinin anlaşılması için Boyd eşitliği de kullanılmaktadır [110-112]. Boyd eşitliği şu şekilde ifade edilmektedir:

$$B_d t = -0.4977 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) \quad (3.26)$$

Burada, q_e ve q_t dengede adsorplanan madde miktarı ve t anında adsorplanan madde miktarını göstermektedir.

Kinetik veriler kullanılarak sadece gözenek difüzyonunun hız sınırlayıcı adım olup olmadığını kontrol edilmesinde Bangham Eşitliği uygulanmaktadır [109, 113, 114]. Bangham Eşitliği şu şekilde ifade edilmektedir:

$$\log \log \left(\frac{C_0}{C_0 - q_t m} \right) = \log \left(\frac{k_0 t}{2.303 \cdot V} \right) + \alpha \cdot \log(t) \quad (3.27)$$

Bu eşitlikte α (<1) ve k_0 sabitlerdir.

3.6 Adsorpsiyon Termodinamiği

Literatürde adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli enerjilerin iki farklı yolla hesaplanabildiği ifade edilmektedir:

1. Adsorpsiyonda, adsorplanan madde birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalmaktadır. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebilmesi için aşağıdaki temel termodinamik eşitliğe göre adsorpsiyon olayının ekzotermik olması gerekmektedir [115, 116].

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (3.28)$$

veya

$$\ln k_e = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (3.29)$$

Burada ΔG^0 , Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol); ΔH^0 , entalpi değişimi (kJ/mol); ΔS^0 , entropi değişimi (kJ/mol K); T, mutlak sıcaklık (K); R gaz sabiti; k_e denge sabitidir.

(3.29) no'lu eşitlikten yararlanılarak $\ln k_e$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizilerek eğimden ΔH^0 ve kayımdan ΔS^0 değeri elde edilir. Çizilen bu grafiğe Van't Hoff grafiği ismi verilmektedir.

2. Adsorplanan maddenin adsorpsiyon davranımı Langmuir adsorpsiyon izoterminden de hesaplanabilmektedir. Entalpi değişimi ΔH , Gibbs serbest enerji değişimi ΔG ve entropi değişimi ΔS aşağıdaki şu denklemlerden hesaplanabilmektedir [117]:

$$\ln b = \ln b' - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3.30)$$

$$\ln b' = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (3.31)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (3.32)$$

$$b = \frac{\Delta S}{R} \quad (3.33)$$

burada b, Langmuir sabiti (l/mg)'dir.

ΔH° 'ın negatif değeri adsorpsiyonun ekzotermik bir davranım gösterdiği ve ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. ΔS° 'in negatif değeri ise çözünen-çözelti (bir başka deyişle adsorban-sıvı faz) arayüz adsorplanan derişiminde azalmayı göstermekte olup aynı zamanda katı faz üzerinde adsorplanan derişimin arttığını belirtmektedir. ΔS° 'in pozitif değeri ise katı-çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın arttığını işaret etmektedir [104].

Adsorpsiyon ısılarının belirlenmesinde önemli hesaplamalardan birisi de izosterler ve izosterik ısılardır. İzosterik adsorpsiyon ısılarının hesaplanması için önce $1/T$ 'ye karşı $\ln C_e$ değerleri çizilerek izosterler elde edilmektedir. İzosterik adsorpsiyon ısının hesabı için temel Clasius-Clapeyron denklemi kullanılmaktadır [109, 118-120].

$$\frac{d \ln C_e}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.34)$$

Burada ΔH izosterik ısı, T adsorpsiyon sıcaklığı ve C_e adsorplanan maddenin derişimidir.

3.7 Kükürt Dioksit Adsorpsiyon Mekanizması

SO_2 adsorpsiyonuna etki eden faktörler, baca gazı sıcaklığı, ortamdaki diğer kirleticilerin derişimi, gaz akış hızı, gaz karışımındaki O_2 ve H_2O miktarı ve adsorbe edici malzemelerin özellikleridir.

SO_2 giderilmesinde gerekli yüksek kalitedeki karbon adsorbanın özellikleri; hızlı adsorpsiyon kinetiği, oksijen ile düşük reaktivite, rejenerasyon sonrasında minimum aktivite kaybı, düşük basınç değışimi, yüksek mekanik mukavemet ve düşük maliyet olarak sıralanabilir [121].

Serbest karbon aktif bölümlerinin SO₂ ve O₂'i adsorplaması paralel olarak meydana gelmektedir. Moleküler oksijen, iki serbest bölge üzerinde bir çift C-O kompleksi oluşturmak üzere ayrışır. Karbonun oksijen ile reaksiyonu, SO₂ adsorpsiyonunu engelleyen sabit C-O kompleksini oluşturur. Bir sonraki adım SO₂'in SO₃'e oksidasyonudur. Üç reaksiyon olabilir. C-SO₂ kompleksi, C-SO₃ ve sabit C-O kompleksi oluşturmak üzere moleküler oksijenle serbest bölgelerin çevresinde doğrudan reaksiyona girebilir. SO₂ oksidasyonu, C-SO₂ kompleksinin veya SO₂'nin C-O kompleksi ile reaksiyonu sonucunda gerçekleşir ve ikisi de C-SO₃ ve bir serbest bölge oluşturur [121]:



Bu reaksiyonlar için hız ifadeleri yazıldığında ve gerekli düzenlemeler yapıldığında, hız ifadesi, sadece serbest karbon bölgelerin derişiminin ve SO₂'nin kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak aşağıdaki hale gelmektedir [121]:

$$\text{hız} = k_1 \cdot [C] \cdot [SO_2]^n \quad (3.37)$$

Burada n, SO₂'ye bağlı reaksiyon mertebesidir.

Diğer bir olasılık, SO₂'nin iki serbest bölge üzerinde ayrışımli kemisorpsiyonudur. C-SO kompleksi daha sonra moleküler oksijenle C-SO₃ oluşturmak üzere reaksiyona girmektedir:



Deneyssel olarak gözlenemeyen aktif karbondaki serbest bölgeler ikinci dereceden ifade edilir.

$$\text{hız} = k_1 \cdot [C]^2 \cdot [SO_2]^n \quad (3.40)$$

Intraparticle difüzyon modelini temel alan gaz fazı adsorpsiyonunda yapılan kabuller ise aşağıda verilmiştir [55]:

- Aktif karbon tanecikleri küre şeklindedir ve difüzyon, yapıçap boyunca adsorpsiyon bölgelerinde gerçekleşir.
- Knudsen difüzyonuna nazaran dış kütle konveksiyon akışı ihmal edilir.

- Adsorpsiyon ısısı ihmal edilebilir. Adsorban tanecikleri adsorpsiyon işleminde izotermaldir.
- Gözeneklerdeki adsorpsiyon Henry veya Freundlich denge izotermi ile gösterilebilir.
- Gözeneklilik (ϵ) ve pürüzlülük (ξ) adsorpsiyon işlemi boyunca sabittir.
- Adsorban yüzeyinde kimyasal reaksiyon (kemisorpsiyon) yoktur.

Knudsen difüzyon katsayısı, kinetik teoriden bulunabilmektedir [55]:

$$D_k = \frac{u\bar{r}}{6} \quad (3.41)$$

Burada u, adsorbant hızı; r adsorban ortalama çapıdır.

Etkin Knudsen difüzyon katsayısı ise pürüzlülük ve gözenekliliğin bir fonksiyonudur [55]:

$$D_{ke} = D_k \cdot \frac{\epsilon}{\zeta} \quad (3.42)$$

Intraparticle kütle transferi şu şekilde ifade edilmektedir [55]:

$$\epsilon \frac{\partial C}{\partial \tau} + (1 - \epsilon) \frac{\partial C_\mu}{\partial \tau} = \frac{\epsilon}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left[D_{ke} r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (3.43)$$

Burada C, gaz fazı adsorban derişimi; τ , zaman; C_μ , adsorbant fazın derişimi; r, adsorbanın radial koordinatıdır.

Sınır koşulları ve kabulleri uygulandığında, Henry izotermi esas alan aşağıdaki intraparticle transfer eşitliğine ulaşılır:

$$C = C_0 + C_0 \frac{2R}{r\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{nr\pi}{R} \exp \left(- \frac{n^2 \pi^2 D \tau}{R^2} \right) \quad (3.44)$$

Burada D, difüzyon katsayısıdır ve $\epsilon D_{ke}/[H(1 - \epsilon)]$ denkleminde eşittir, C_0 başlangıç derişimi, R tane çapı ve H ise Henry sabitidir.

Freundlich izotermi esas alan intraparticle difüzyon modeli şu şekilde ifade edilmektedir.

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\varepsilon D_{ke}}{(1-\varepsilon)Fm} C^{1-m} \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \quad (3.45)$$

Sıcaklık, aktif karbon-kükürt dioksit adsorpsiyonunu etkileyen en önemli değişkenlerden biridir. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir [55, 84]:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = K(1-\alpha)^n = A \cdot e^{-E/RT} (1-\alpha)^n \quad (3.46)$$

Burada K, adsorpsiyon prosesinin hız sabiti; n, reaksiyon mertebesi; A, frekans faktörü; E, aktivasyon enerjisi; τ , zaman; α , fraksiyonel kütle (t sürede); T, sıcaklıktır. Fraksiyonel kütle,

$$\alpha = \frac{W_f - W}{W_f - W_0} \quad (3.47)$$

eşitliği ile hesaplanır ve W, t zamandaki ağırlık; W_f , son ağırlık; W_0 , başlangıç ağırlığıdır.

Literatürde yapılan çalışmalara göre, sıcaklık arttıkça aktif karbonun adsorpladığı SO_2 miktarı azalmaktadır [55, 122, 123]. Bunun nedeni olarak, adsorpsiyon süresince, SO_2 moleküllerinin kinetik enerjilerini kaybetmeleri ve böylece adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleşmesi gösterilmektedir [55].

4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Endüstriyel üretim süreçlerinin hızla geliştiği günümüzde, bu gelişmeye bağlı olarak ortaya çıkan çevre sorunları gün geçtikçe insan yaşamını daha fazla tehdit eder hale gelmektedir. Üretim sürecinde ortaya çıkarak doğrudan ve/veya dolaylı canlı yaşamı tehlike altında bırakan, insan yaşamını da önemli ölçüde olumsuz etkileyen unsurlardan birisi de ağır metal iyonlardır. Ağır metal iyonlar, genellikle endüstriyel işletmelerde çeşitli nedenlerden ortaya çıkmakta ve genellikle de su kaynaklarını önemli ölçüde kirletmektedir. Baca gazı bileşenleri, üretim sürecinde ortaya çıkarak doğrudan ve/veya dolaylı canlı yaşamı tehlike altında bırakan, insan yaşamını da önemli ölçüde olumsuz etkileyen unsurlardan birisidir. Kükürt dioksit, baca gazı bileşenleri içerisinde insan sağlığını ve çevreyi en çok tehdit eden unsurlardan birisidir. Kükürt dioksit, havaya karışarak ve asit yağmurları olarak tekrar dünyaya dönerek tehlikeli solunum hastalıklarına neden olmakta, doğal yaşama ciddi zararlar vermektedir. Çeşitli kirletici unsurlar ile kirlenmekte olan su ve havanın temizlenmesi veya kirlenmeden önce kirletici kaynaktan yapılacak işlemler ile çevreye zararının azaltılması, günümüz ve gelecek kuşaklar için büyük önem arz etmektedir.

Bu çalışma ile çevreye zarar veren bazı ağır metal iyonlarının (krom, bakır ve kadmiyum) sulu ortamdan ve kükürt dioksitin baca gazı bileşeninden, aktif karbon kullanılarak uzaklaştırılmaları hedeflenmiştir. Sıvı ve gaz uygulamaları olarak farklı ağır metal iyonlarının ve SO_2 'nin aktif karbon ile giderilmesi konusunda, farklı ortam koşullarının ve kirletici unsur derişimlerinin adsorpsiyon işlemini ne şekilde etkilediği, deneysel sistematik çalışmalar doğrultusunda incelenmiştir. Burada, bahsedilen kirletici unsurlar ile ilgili olarak, ortam sıcaklığının, pH değerinin (sıvı faz uygulamalar için), ortamdaki kirletici unsur derişiminin, adsorpsiyonun gerçekleştirildiği aktif karbon numunelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ne şekilde davranım değişiklikleri gösterdiği ortaya konulmaya çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırılmış, daha iyi ve daha ekonomik adsorpsiyon koşullarının belirlenebilmesi için öneriler ortaya konulmuştur.

4.1 Deneysel Çalışma Kurgusu ve Ölçüm Yöntemleri

4.1.1 Aktif karbon hazırlama ve karakterizasyonu

Aktif karbon, ticari olarak çok geniş bir kullanım alanına sahip olan değerli bir üründür. Bu ürün, belirli kullanım amaçlarına bağlı olarak, fiziksel veya kimyasal yöntemlerden birisiyle veya bunların birlikte uygulanması ile üretilmektedir. Aktif karbon üretimi konusunda yapılan çalışmaların temel amacı, seçilmiş olan hammaddeye çeşitli aktivasyon yöntemleri uygulanarak, yüzey alanı yüksek ve belirli bir adsorpsiyon davranım özelliği gösteren, uygun gözenek boyut ve dağılımına ve yüzey fonksiyonel gruplara sahip bir adsorbe edici malzemenin üretilmesidir. Bu konuda ayrıca, mevcut bir aktif karbonun gerek yüzey kimyasal özelliklerinin, gerekse de fiziksel özelliklerinin değiştirilmesine yönelik çeşitli çalışmalar da yapılabilmektedir.

4.1.1.1 Aktif karbon hazırlanması

Bu çalışmada, aktif karbon numunesi üretiminde hammadde olarak Tunçbilek linyiti (H) kullanılmıştır. Aktif karbon üretiminde kullanılacak orjinal linyit numunesi öğütülmüş ve $-1700+700\ \mu\text{m}$ tane boyutu aralığına sahip fraksiyon çalışmalarda kullanılmıştır. Numunenin kısa analizi sonuçları, ASTM D 2015-66 [124] standardına uygun olarak gerçekleştirilmiş olup, sonuçlar kuru temelde Çizelge 4.1’de verilmiştir. Orjinal numunenin nem içeriği %15.42 olarak belirlenmiştir.

Tunçbilek linyiti ile aktif karbon üretiminde aktivasyon yöntem farklılığı, karbonizasyon sıcaklığı, ısıtma hızı, aktivasyon süresi ve aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal maddelerin cinsi ve derişimi gibi ortam ve aktive edici maddelerin, üretilen aktif karbon numune özelliklerini ne şekilde etkiledikleri, ayrıntılı olarak Yüksek Lisans Tez [4] çalışmasında ortaya konulmuştur. Bu çalışmada, daha önceki çalışmalarda belirlenen en uygun aktivasyon koşulları uygulanarak, Tunçbilek linyitinden kimyasal ve fiziksel aktivasyon işlemi uygulanarak, farklı özelliklere sahip aktif karbon numuneleri (K ve F) üretilmiştir. Uygulanan fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemlerine ait deneysel koşullar aşağıda tanımlanmıştır:

- *Fiziksel Aktivasyon İşlemi:* Fiziksel aktif karbon üretiminde aktive edici gaz olarak CO₂ kullanılmıştır. Hammadde, azot gazı ortamında 30 K/dak ısıtma

hızı ile 1073 K'e kadar ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra ortama CO₂ gazı beslenerek aynı ısıtma hızında 1223 K'e çıkılmış ve bu sıcaklıkta 3 saat süre ile aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

- *Kimyasal Aktivasyon İşlemi:* Kütlesel oran bazında 1/1 olacak şekilde hazırlanan çinko klörür çözeltisi ile aktive edilecek madde, 300 rpm'lik bir hızla 2 saat süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra, numune 298 K'de 18 saat süre ile bekletilmiş ve daha sonra filtre kağıdından süzülerek çözelti uzaklaştırılmıştır. Belirli miktarda çinko klorür içeren numune, 30 K/dak ısıtma hızı ile çıkılan 1073 K sıcaklıkta 2 saat süre ile N₂ gaz atmosferinde aktive edilmiştir. Kimyasal aktivasyon işleminden sonra ele geçen ürün, bünyesinde kalan çinko klorürün uzaklaştırılması amacıyla 0.5 N HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Daha sonra HCl çözeltisinin uzaklaştırılması amacıyla bol miktarda sıcak destile su ile yıkama işlemine devam edilmiştir. Yıkanmış olan ürün, 600 mmHg vakum altında 343 K sıcaklığında 14 saat süre ile kurutulmuştur.

Linyit numunesinden üretilen aktif karbon numunelerinin özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla, orijinal linyit numunesinin fazla olan mineral madde yapısının giderilmesine yönelik çalışmalar da gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, linyit aşağıda tanımlandığı üzere asit ile muamele edilmiştir:

1. Linyit numunesi sadece HF ile muamele edilmiştir. Bu işlem için, linyit %38-40'lık HF çözeltisi ile 300 rpm'lik bir hızla 40 dakika süre ile 353 K'de karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra, numune filtre kağıdından süzülerek çözeltinin uzaklaştırılması için destile su ile nötral değer elde edilinceye kadar yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Böylece, aktif karbon üretiminde kullanılabilecek, yeni özelliğe sahip bir hammadde (H2) oluşmuştur. Bu başlangıç hammadde ile üretilen aktif karbon numuneleri, üretim yöntemlerine göre F2 (fiziksel aktivasyon ürünü) ve K2 (kimyasal aktivasyon ürünü) olarak kodlanmıştır.
2. Linyit numunesi, önce HF sonra da HCl ile muamele edilmiştir. HF ile yukarıda anlatıldığı şekilde muamele edilen, yıkama sürecini de geçmiş olan numune, 1 M HCl çözeltisi ile 300 rpm'lik bir hızla 2 saat süre ile 313 K sıcaklıkta karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra, numune filtre

kağıdından süzülerek çözeltinin uzaklaştırılması için destile su ile nötral değer elde edilene kadar yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Böylece, aktif karbon üretiminde kullanılabilecek, yeni özelliğe sahip bir hammadde (H3) oluşmuştur. Bu başlangıç hammadde ile üretilen aktif karbon numuneleri, üretim yöntemlerine göre F3 ve K3 olarak kodlanmıştır.

Başlangıç nitelikli hammaddelerin ve bunlardan üretilen aktif karbon numunelerinin kısa ve elementel analiz sonuçları Çizelge 4.1’de görülmektedir.

Çizelge 4.1 : Aktif karbon numunelerinin kısa ve elementel analiz sonuçları.

Numune Kodu	Uçucu Madde ^(a) (%)	Sabit Karbon ^(a) (%)	Kül ^(a) (%)	C ^(b) %	H ^(b) %	N ^(b) %	(S+O) ^(b) %
H	34.01	39.81	26.18	40.00	4.67	3.06	52.27
H2	40.33	56.57	3.09	28.28	4.31	2.68	64.72
H3	41.05	56.54	2.41	29.00	4.05	2.05	64.90
F	5.26	42.61	50.18	89.72	0.10	5.22	4.96
F2	12.53	80.33	7.15	75.96	0.72	3.50	19.82
F3	13.83	82.28	3.89	76.06	0.58	3.69	19.44
K	9.38	63.43	27.19	62.90	0.87	5.37	30.86
K2	13.55	74.47	11.97	88.72	0.11	2.77	7.37
K3	14.55	76.52	8.93	85.37	1.05	4.27	9.30

^(a) : Kuru temel. ^(b) : Kuru-külsüz temel

4.1.1.2 Aktif karbon karakterizasyonu için uygulanan yöntemler

Üretilen aktif karbon numunelerin genel bazı özellikleri (kısa analiz, elementel analiz gibi), gözenek boyut yapısının belirlenmesine yönelik analizleri (yüzey alan ve gözeneklilik ölçümü, elektron mikroskop görüntüleri, iyot indisi gibi) ve yüzey kimyasal yapısının belirlenmesine yönelik analizleri (FTIR ve Boehm testi gibi), aşağı belirtilen standart, cihaz ve koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

Kısa ve Elementel Analiz

Numunelerin kısa analiz sonuçları, termogravimetrik analiz yöntemi uygulanarak belirlenmiştir. Kullanılan termogravimetrik (TG) analiz cihazı, Shimadzu Firmasının TG 41 modelidir. Cihazın özellikleri ve analizin gerçekleştirildiği koşullar, [4] nolu kaynakta ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Kısa analiz sonuçlarının elde edilmesi amacıyla yaklaşık 50 mg ağırlığındaki numuneler kullanılmıştır. Numuneler, 381 K sıcaklığına kadar ısıtılarak, bu sıcaklıkta 30 dakika tutularak nemi uzaklaştırılmış,

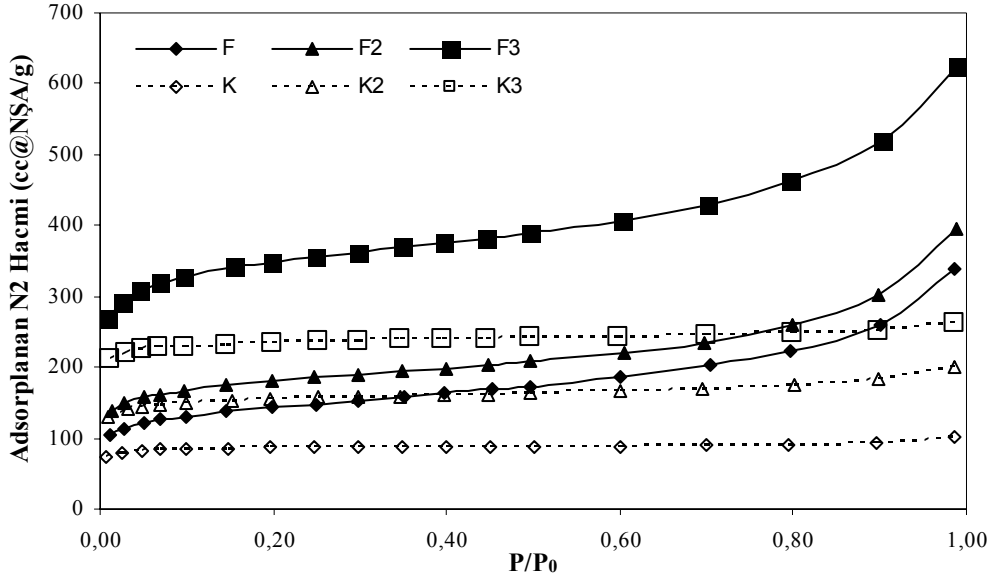
daha sonra 1223 K’de 7 dakika tutularak uçucu maddesi giderilmiş, 1028 K’de kuru hava ile yakılarak sabit karbon miktarı termal bozunma sonucu ağırlığında meydana gelen azalmadan belirlenmiştir.

Elementel analiz, Carlo Erba 1108 Elemental Analyzer CHNS cihazı kullanılarak, Eskişehir Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

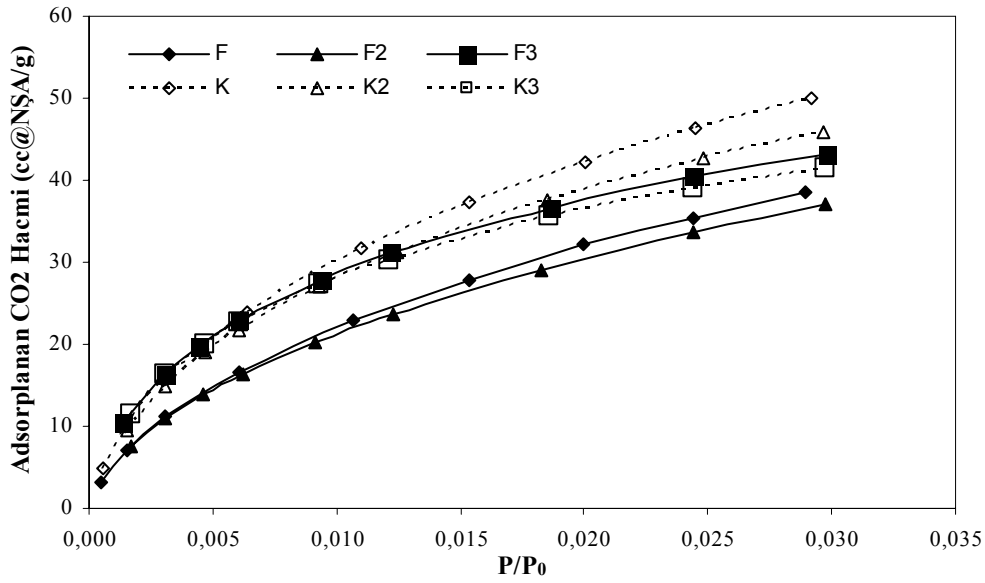
Adsorpsiyon Esasına Dayanan Gözenek Yapı Analizi

Granül veya toz halindeki gözenekli katıların yüzey alanı, numunenin üzerinde tek tabaka moleküller halinde adsorplanan gaz miktarı ölçülerek belirlenmektedir. Numunelerin yüzey alanları, toplam gözenek ve mikro gözenek hacimleri, Quantachrome marka Nova 1200 model yüzey alan ölçüm cihazında azot ve karbondioksit gazları kullanılarak belirlenmiştir. Gazların adsorpsiyon işlemi şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Yaklaşık 0.2 gram numune, cam hücre içerisinde 473 K sıcaklığında ve 10^{-3} mmHg vakum altında 2.5 saat süre ile degaz işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra, adsorplanacak gazın cinsine göre, ortam sıcaklığı ayarlanmıştır (azot gazı için 77 K ve karbondioksit gazı için 273 K). Ölçüm alınan cihaz ile ilgili ayrıntılı bilgiler, [4] nolu kaynakta ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

Adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen grafiklerin görüntülerinden, üretilen aktif karbon numunelerinin gözenekli yapı davranımı kalitatif olarak tanımlanmıştır. Bu izoterm verilerinden yararlanılarak, Bölüm 3’de anlatılan yöntem ve bunları ifade eden eşitliklerle toplam yüzey alan, toplam gözenek hacmi ve mikro gözenek hacmi gibi sonuçlar hesaplanmıştır. N₂ gazı ile gerçekleştirilen adsorpsiyon verilerinden toplam yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, uygulanan yöntem (D-R, t-plot gibi) göre farklılık gösterebilen mikro gözenek hacmi, dış (external) yüzey alan, ortalama gözenek açıklığı ve çeşitli yöntemler uygulanarak (BJH, DFT gibi) gözenek boyut dağılımı hakkında veriler elde edilmiştir. CO₂ ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasından elde edilen veriler ile, 0.7 nm altındaki gözenekli yapının davranımı ile ilgili veriler [92] (ultramikro gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı) elde edilmiştir. Aktif karbon numunelerinin N₂ ve CO₂ izotermeleri Şekil 4.1 ve 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1 : Aktif karbon numunelerinin N₂ adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.2 : Aktif karbon numunelerinin CO₂ adsorpsiyon izotermi.

İyot İndisi Tayini

Aktif karbonların adsorplama özelliğini belirlemek amacıyla, ASTM standardına [125] uygun olarak iyot indisi belirlenmiş ve Çizelge 4.3'de verilmiştir. İyot indisi değeri (4.1) no'lu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır. Aktif karbon numuneleri için bulunan iyot indisi değerleri, BET yüzey alanı değerlerine paralel değişim göstermiştir.

$$\frac{X}{M} = \frac{(N_2 \cdot 12.693) - (DF \cdot N_1 \cdot 126.93 \cdot S)}{M} \quad (4.1)$$

Burada M, aktif karbon miktarı (g); S, harcanan sodyum tiyosülfat çözeltisi (ml); N1, sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi (N); N2, iyot çözeltisinin normalitesi (N); DF, seyreltme faktörüdür.

Taramalı Elektron Mikroskobu

Aktive edilmeden önceki ve aktivasyon sonrasında elde edilen bazı numunelerin, SEM görüntüleri 35, 1000 ve 3500 büyütme oranları için SE Image Jeol-6400 elektron cihazı kullanılarak belirlenmiş ve meydana gelen gözenek yapıları görüntülü olarak elde edilmiştir. İncelenecek numunelerin yüzeyleri, Jeol-4X Vakum Evaporatöründe karbon ile kaplanmıştır. Deneylerde, sekonder elektron detektörü kullanılmış ve gerilim 30 kV olarak seçilmiştir. Şekil 4.3’de aktif karbon numunelerinin SEM görüntüleri verilmiştir.

Yüzey Fonksiyonel Grupların FTIR ile Belirlenmesi

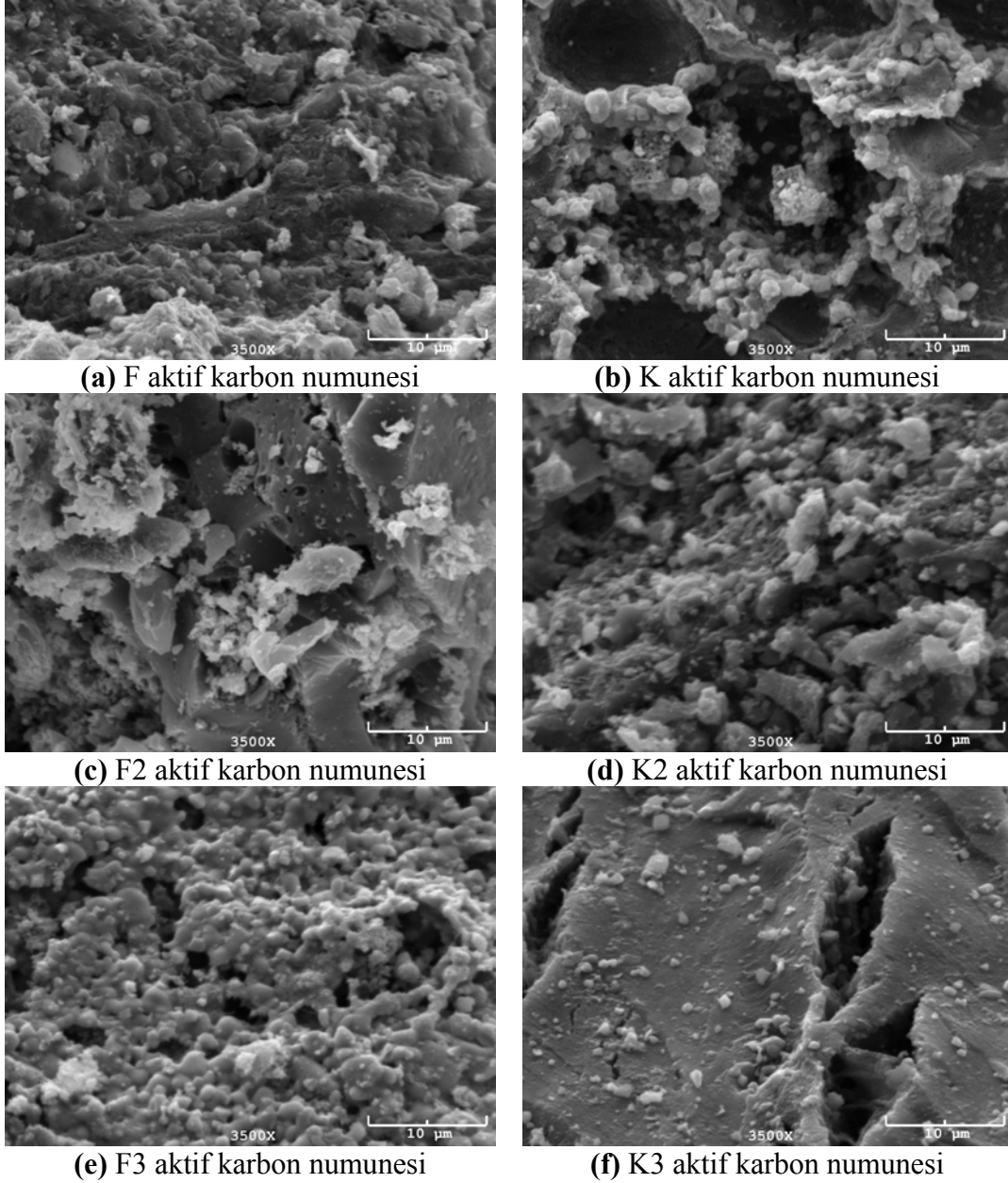
Orijinal haldeki ve işlem görmüş linyit numunelerinin içerdiği fonksiyonel grupların ve değişimlerinin belirlenmesi amacıyla, Perkin Elmer marka Spectrum One Spektrometre kullanılmıştır. Resolution 8 cm^{-1} , Scan Number ise 16 olarak seçilmek suretiyle numunenin $650\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında içerdiği fonksiyonel grupların absorbands (veya transmitans) değerleri belirlenmiştir.

Boehm Testi

Karboksilik gruplar, laktanlar ve fenolik gruplar “*asidik*” yüzey oksitlerdir. Boehm [14] bu asidik grupları farklı bazlarla (NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH ve Na etoksit) nötralize ederek tespit etmiştir. Na_2CO_3 , karboksilik ve laktan gruplarını; NaHCO_3 , sadece karboksilik grupları; NaOH ise laktan ve fenol gruplarını nötralize etmektedir. Bu yöntem bazik yüzey oksitlerin bulunması için uygun bir yöntem değildir. Bazik yüzey oksit gruplar da, HCl ile nötralize edilebilmektedir.

Aktif karbon numunelerinde bulunan asidik ve bazik yüzey gruplar, Boehm titrasyon yöntemine göre NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 ve HCl çözeltileri kullanılarak belirlenmiştir. Yüzey grupları belirlenecek numune, 0.1 N olarak hazırlanan bu çözeltiler içerisinde 298 K ’de 48 saat süreyle karıştırılmış ve daha sonra titre edilerek

numunenin içerdği gruplar tespit edilmeye çalışılmıştır. Aktif karbon numunelerinin Boehm titrasyonu sonuçları Çizelge 4.2’de görülmektedir.



Şekil 4.3 : Aktif karbon numunelerinin SEM görüntüleri.

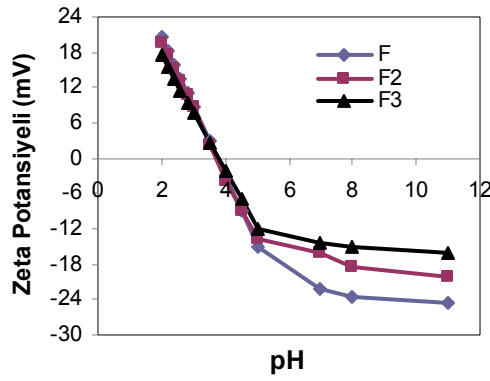
Zeta Potansiyeli

Aktif karbon numunelerinin zeta potansiyeli ölçümleri Malvern Model-Malvern-Nano-S cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4’de aktif karbon numunelerinin zeta potansiyeli değerleri görülmektedir.

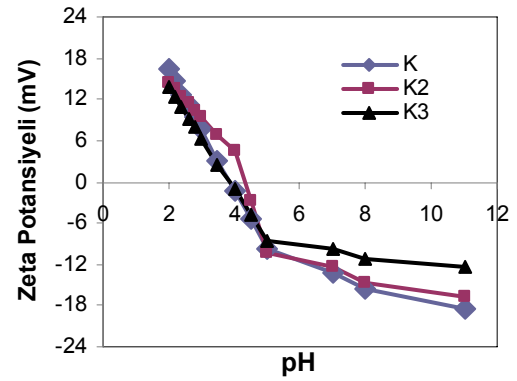
Zeta potansiyeli, tanecikler arasındaki itme veya çekme değerinin ölçülmesidir. Zeta potansiyel ölçümü dağılma mekanizmaları ile ilgili ayrıntılı bilgi verir ve elektrostatik dağılma kontrolünün anahtarıdır.

Çizelge 4.2 : Numunelerin Boehm titrasyonu ve iyot indisi sonuçları.

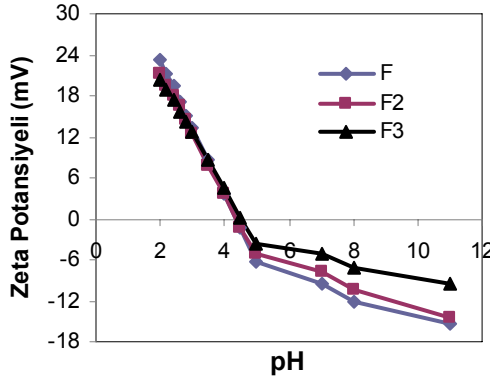
Numune	Boehm Titrasyonu					İyot İndisi
	Bazik	Asidik	Karboksilik	Laktone + Laktol	Fenolik	
F	0.2289	1.9425	1.2188	0.0164	0.7073	143
F2	1.1815	1.1012	0.2403	0.8165	0.0444	452
F3	1.6860	1.7076	0.3677	0.0210	1.3189	847
K	1.1779	0.4475	0.0460	0.0580	0.3435	97
K2	0.5390	0.4803	0.2112	0.0826	0.1865	378
K3	0.5199	0.5835	0.2737	0.1150	0.1948	657



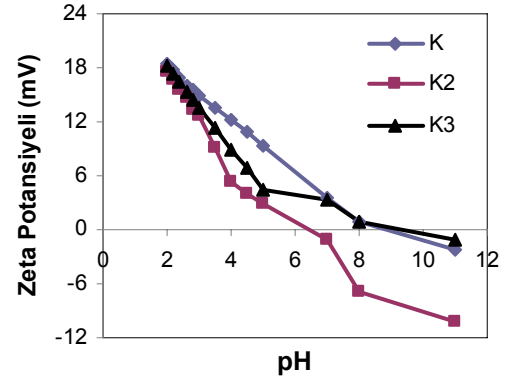
a) F aktif karbon numunesi, 298 K



b) K aktif karbon numunesi, 298 K



a) F aktif karbon numunesi, 323 K



b) K aktif karbon numunesi, 323 K

Şekil 4.4 : Aktif karbon numunelerinin 298 K ve 323 K'deki zeta potansiyeli grafiği.

Belli bir yükteki tanecik, çözelti içerisindeki karşı yükteki iyonları çeker, sonuç olarak, yüklü taneciğin yüzeyinde güçlü bir bağ yüzeyi oluşur ve daha sonra da yüklü taneciğin yüzeyinden dışa doğru yayılmış bir yüzey oluşur. Yayılmış bu yüzey içerisinde "kayma yüzeyi" diye adlandırılan bir sınır bulunur. Yüklü tanecik ve onun etrafında bulunan iyonların kayma yüzey sınırına kadar olan kısmı, tek bir parça olarak hareket eder. Bu kayma yüzeyindeki potansiyel, zeta potansiyeli olarak isimlendirilir ve hem taneciğin yüzey yapısından hem de içinde bulunduğu sıvının

içeriğinden etkilenir. Taneciklerin polar sıvılar içerisindeki davranışlarını yüzeylerindeki elektrik yükü değil, zeta potansiyel değerleri belirler [126].

4.1.2 Kirletici unsurların giderilmesi ile ilgili çalışmalar

Aktif karbon ile çevre kirletici unsurların adsorpsiyon esasına göre giderilmesi ile ilgili olarak, sıvı faz uygulamaları (ağır metal iyon uzaklaştırılması) ve gaz faz uygulaması (baca gazı bileşiminden kükürt dioksit uzaklaştırılması) konularında çalışılmıştır. Ayrıntılı literatür incelemesi sonucunda, ağır metallerden özellikle bakır, kadmiyum ve kromun önemli bir problem yarattığı sonucuna varılmış ve sıvı faz uygulamaları ile ilgili bu ağır metal iyonlar üzerinde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Gaz faz çevre kirleticiler irdelendiğinde, baca gazı bileşimi içerisinde canlı yaşamını olumsuz etkileyen tehlikeli unsurlardan birisi olan kükürt dioksitin, çeşitli yöntemler ile giderimi konusunda önemli çalışmaların yapılmış olduğu, aktif karbon ile giderim konusunda ise son yıllarda bazı çalışmalar yapılmış olmakla birlikte, bu konudaki çalışmaların yetersizliği dikkate alınarak, kükürt dioksit giderimi gaz faz uygulaması olarak seçilmiştir.

4.1.2.1 Sıvı faz uygulaması olarak ağır metal iyonların giderimi

Bakır, kadmiyum ve krom hakkında ayrıntılı bilgi ve bu iyonların atık sularda izin verilen sınır değerleri, Bölüm 2.2’de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Atık suda bulunma miktarları göz önünde bulundurularak seçilen standart deşarj değerlerine kadar uzaklaştırılması hedeflenen ağır metal iyonlarının atık sulardan giderilmesi ile ilgili olarak, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonuna sürenin, ortamdaki iyon derişiminin, ortamın pH değerinin ve sıcaklığın etkileri bu çalışma kapsamında incelenmiştir.

Ağır metal iyonların giderilmesi ile ilgili çalışmalarda, öncelikle destile su ile hazırlanan ağır metal iyonu stok çözeltisi kullanılarak, bu iyonların belirli derişimlerde ortamda saf halde bulunmaları durumundaki adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. İlerleyen aşamada, bu iyonların bir arada ikili ve üçlü olarak bulunmasının adsorpsiyon davranışını ne şekilde etkilediği araştırılmış ve sonuçlar ortaya konulmuştur. Son olarak da, gerçek atık çözeltilerde sadece saf su bulunmadığı, atığın meydana geldiği üretim koşullarına bağlı olarak çeşitli inorganik anyon ve katyonların ve organik maddelerin de bulunduğu dikkate alınarak, bu tür bir ortamda adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışma kapsamında adsorpsiyon davranımları incelenen ağır metal iyonları, aşağıda tanımlandığı şekilde stok çözeltiler olarak hazırlanmıştır. Farklı derişimler ile yapılan deneyler, bu stok çözeltilerin istenilen derişime saf su ile seyreltilmesi suretiyle gerçekleştirilmiştir. Farklı ortam pH değerleri, istenilen derişime sahip olacak şekilde ortama uygun miktarda HCl veya NaOH çözeltisi ilave edilerek ayarlanmıştır.

- **Krom Ağır Metal İyon Çözeltisi:** 2.828 gram susuz potasyum dikromat (K_2CrO_7) 1.5 ml HNO_3 içeren 200 ml suda çözündürülmüştür. Daha sonra bu çözelti, 1000 ml saf suya seyreltilerek 1000 mg/l'lik krom çözeltisi hazırlanmıştır.
- **Bakır Ağır Metal İyon Çözeltisi:** 1 gram bakır metali 15 ml 1+1 HNO_3 içeren suda çözündürülmüştür. Daha sonra bu çözelti, 1000 ml saf suya seyreltilerek 1000 mg/l'lik bakır çözeltisi hazırlanmıştır.
- **Kadmiyum Ağır Metal İyon Çözeltisi:** 1 gram kadmiyum metali 10 ml 1+1 HCl içeren suda çözündürülmüştür. Daha sonra bu çözelti, 1000 ml saf suya seyreltilerek 1000 mg/l'lik kadmiyum çözeltisi hazırlanmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri sıcaklığın değişmemesi için üzeri kapalı, karıştırılmalı bir su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süresinin sonunda ortamdaki ağır metal iyon derişimi, aşağıda belirtilen işlemler ile ölçüm alınabilecek derişime seyreltilmiş ve Atomik Absorbsiyon cihazı Unicam 929 ile adsorplanmadan kalan çözelti derişimi belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminde her defasında, aktif karbon numunesi ile muamele edilmeyen çözelti de adsorpsiyonun gerçekleştirildiği aynı ortamda tutulmuş ve bu değer, başlangıç ağır metal iyon derişimi olarak her defasında belirlenmiştir. Ölçümü yapılacak her bir çözelti, 3 defa ölçülmüş ve bunların ortalaması gerçek değer olarak alınmıştır.

- **Krom:** Su banyosundan adsorpsiyon süresinin sonunda alınan çözeltiler, Atomik Absorpsiyon cihazında ölçüm alınmadan önce, cihazın belirli derişim okuma aralığına (<4 mg/l) sahip olması nedeniyle seyreltme işlemine tabi tutulmuştur. Seyreltme işlemi için her bir derişimin seyreltileceği miktar matematiksel olarak hesaplanmıştır. Bunun için kullanılan seyreltme suyu, hidrojen peroksit içeren aspirasyon çözeltisidir. Çözeltide krom içeriğinin belirlenmesi, atomik absorpsiyon cihazı kullanılarak yapıldığından, ölçüm

alınacak her 100 ml çözelti için 1 ml %30'luk hidrojen peroksit (H₂O₂), hem şahit numuneye hem de ölçülecek çözeltiye ilave edilmiştir.

- Bakır: Su banyosundan adsorpsiyon süresinin sonunda alınan çözeltiler, Atomik Absorpsiyon cihazında ölçüm alınmadan önce, cihazın belirli okuma aralığına sahip (<4 mg/l) olması nedeniyle seyreltme işlemine tabi tutulmuştur. Seyreltme işlemi için her bir derişimin seyreltileceği miktar matematiksel olarak hesaplanmıştır. Çözeltide bakır içeriğinin belirlenmesi, atomik absorpsiyon cihazı kullanılarak yapıldığından, ölçüm alınacak her 100 ml çözelti için çok az miktarda nitrik asit çözeltisi, hem şahit numuneye hem de ölçülecek çözeltiye ilave edilmiştir.
- Kadmiyum: Su banyosundan adsorpsiyon süresinin sonunda alınan çözeltiler, Atomik Absorpsiyon cihazında ölçüm alınmadan önce, cihazın belirli okuma aralığına sahip (<3 mg/l) olması nedeniyle seyreltme işlemine tabi tutulmuştur. Seyreltme işlemi için her bir derişimin seyreltileceği miktar matematiksel olarak hesaplanmıştır.

Adsorplanan ağır metal iyon miktarı aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{M} \quad (4.2)$$

Burada V, numune hacmi (ml); C₀, başlangıç çözelti derişimi; C_t, t anındaki derişim; M, aktif karbon miktarı (g) ve q_t, adsorplanan ağır metal iyonu miktarı (mg/g)'dır.

4.1.2.2 Gaz faz uygulaması olarak kükürt dioksit giderimi

Baca atık gazında bulunma miktarları göz önünde bulundurularak seçilen standart deşarj değerlerine kadar uzaklaştırılması hedeflenen kükürt dioksit giderimi ile ilgili olarak, kükürt dioksit gazının adsorpsiyonuna kullanılan adsorplayıcı maddenin tanecik boyutu (100-150 µm ve 500-600 µm), SO₂ başlangıç derişimi (1750-4800 mg/l) ve sıcaklığın (298-373 K) etkileri incelenmiştir. Kükürt dioksit giderilmesi ile ilgili çalışmalar, azot ve baca gazı bileşimini içeren atmosferlerde gerçekleştirilmiştir. SO₂ derişim aralığı, literatürden elde edilen bilgilere göre karar verilmiştir. Baca gazı bileşimi olarak ise, %5 O₂, %10 CO₂, %10 H₂O ve %75 N₂ içeren gaz karışımı kullanılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında öncelikle denge süresi belirlenmiş, bu süre esas alınarak da sırasıyla derişim, sıcaklık ve tanecik boyutu etkileri incelenmiştir. Bu etkiler F ve K numunesi için ayrıntılı bir şekilde irdelenmiş, adsorpsiyonun gerçekleştiği en uygun ortam koşulları için (298 K, 4800 mg/l SO₂ derişimi ve 100-150 µm), diğer aktif karbon numunelerinin davranımları tespit edilmiştir.

4.2 Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

Bölüm 4.1’de belirtilen, gerek aktif karbon numunelerinin karakterizasyonu gerekse de adsorpsiyon esasına dayalı kirletici unsurların ilgili ortamlarından giderilmesi konusunda uygulanan deneysel yöntemler sonucu elde edilen veriler, bilimsel değerlendirme süreçlerinden geçirilerek, aktif karbon numuneleri, gözenek yapıları ve yüzey özellikleri bakımından değerlendirilmiş ve bunlara ait sonuçlar aşağıda alt başlıklar halinde ortaya konulmuştur. Bunu takiben, kirletici unsurların giderimi ile ilgili adsorpsiyon verileri, adsorpsiyona etki eden parametreleri de içerecek şekilde ele alınmış ve bunlara ait ham sonuçlar ve adsorpsiyon olayı ile ilgili teorik yaklaşımlar ile değerlendirme sonuçları, literatürdeki olası çalışma sonuçları ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

4.2.1 Aktif karbon numunelerinin karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan aktif karbon numuneleri, gözenek ve yüzey grup yapılarının belirlenmesi amacıyla muhtelif testlere tabi tutulmuştur. Değerlendirilen analiz sonuçları aşağıda ortaya konulmuştur.

4.2.1.1 Gözenek boyut ve dağılımı

Çevre kirletici unsurların giderilmesi amacıyla Tunçbilek linyitinden farklı aktivasyon koşulları uygulanarak üretilen aktif karbon numunelerinin gözenek boyut ve dağılımı ile ilgili gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları irdelenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3’de özetlenmiştir. Şekil 4.1’de gösterilen azot gazı adsorpsiyon izotermelerinin kalitatif analizinden, uygulanan kimyasal aktivasyon işleminin (K kodlu numuneler) mikro gözenek yapıya sahip aktif karbon üretimine; fiziksel aktivasyon işleminin ise (F kodlu numuneler) daha geniş bir aralıkta dağılmış gözenekli yapı oluşturacak şekilde (mikro ve mezo gözeneklerce zengin) aktif karbon üretimine neden oldukları açıkça görülmektedir.

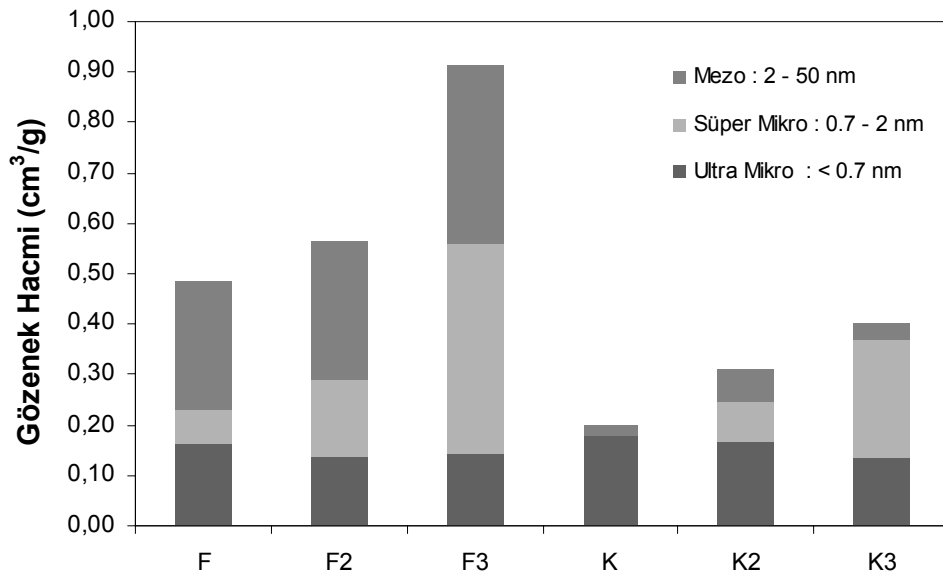
Çizelge 4.3'deki sonuçlardan BET yüzey alanı, N₂ adsorpsiyon verilerinden $P/P_0 < 0.30$ değerleri kullanılarak; mikro olmayan gözeneklerin oluşturduğu yüzey alan ($S_{Diş}$), ASTM D6556-04 [127] standardı esas alınarak; toplam gözenek hacmi (V_T), N₂ izotermelerindeki P/P_0 değerlerinin tüm numuneler için aynı noktada sonlanmaması ve karşılaştırılabilir veriler ortaya koymak amacıyla $P/P_0 = 0.95$ 'deki değer alınarak; mikro gözenek hacmi (V_{mi_DR}), N₂ verilerinden $P/P_0 < 0.20$ değerleri kullanılarak DR yöntemi uygulanarak; 0.7 nm altındaki gözenek hacmi ($V_{mi_CO_2}$), CO₂ adsorpsiyon verileri kullanılarak; mezo gözenek hacmi (V_{mezo}), toplam gözenek hacminden DR yöntemiyle N₂ verilerinden elde edilen mikro gözenek hacmi çıkarılarak; süper mikro gözenek hacmi (V_{super}), DR yöntemine göre N₂ ve CO₂ adsorpsiyon verilerinden elde edilen mikro gözenek hacimleri arasındaki farktan [92]; ortalama gözenek açıklığı da (R), gözeneklerin silindirik olarak kabul edilmesi kabulüne göre $4V_T/S_{BET}$ eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3 : Aktif karbon numunelerinin gözenek yapıları ile ilgili N₂ ve CO₂ adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen sonuçlar.

Numune	S_{BET} M ² /g	$S_{Diş}$ m ² /g	V_T cm ³ /g	V_{mi_DR} cm ³ /g	$V_{mi_CO_2}$ cm ³ /g	V_{mezo} cm ³ /g	V_{super} cm ³ /g	R Å
F	504.06	272.69	0.4860	0.2290	0.1640	0.2570	0.0650	37.20
F2	637.45	241.70	0.5653	0.2890	0.1390	0.2763	0.1500	35.47
F3	1227.56	238.90	0.9127	0.5590	0.1430	0.3537	0.4160	29.73
K	303.12	10.40	0.1525	0.1360	0.1800	0.0165	-	20.12
K2	544.59	66.89	0.3098	0.2450	0.1650	0.0648	0.0800	22.76
K3	821.40	43.22	0.4011	0.3680	0.1350	0.0331	0.2330	19.53

Çizelge 4.3'deki sonuçlar incelendiğinde, fiziksel aktivasyon işlemi ile elde edilen aktif karbon numunelerinin yüzey alanlarının, kimyasal yöntem ile üretilenlere göre daha fazla olduğu; bu fazlalığın, fiziksel aktivasyon yönteminin daha geniş bir aralıkta gözenek yapısı oluşumuna neden olur iken, daha fazla gelişimine neden olduğu mikro ve mikro olmayan gözenek yapısından kaynaklandığı açık bir şekilde görülmektedir. Fiziksel aktivasyon yöntemiyle üretilen aktif karbon numunelerinin önemli ölçüde mezo gözenek hacmine sahip olduğu (toplam gözenek hacmine göre % 40-60 arasında), kimyasal aktivasyon ile üretilen numunelerin mezo gözenek hacminin ise önemsenmeyecek miktarlarda olduğu (toplam gözenek hacmine göre % 8-20 arasında) görülmektedir. Kimyasal aktivasyon işlemi uygulanarak elde edilen aktif karbon numunelerindeki gözenek gelişimi daha az olmuştur. Ancak kimyasal

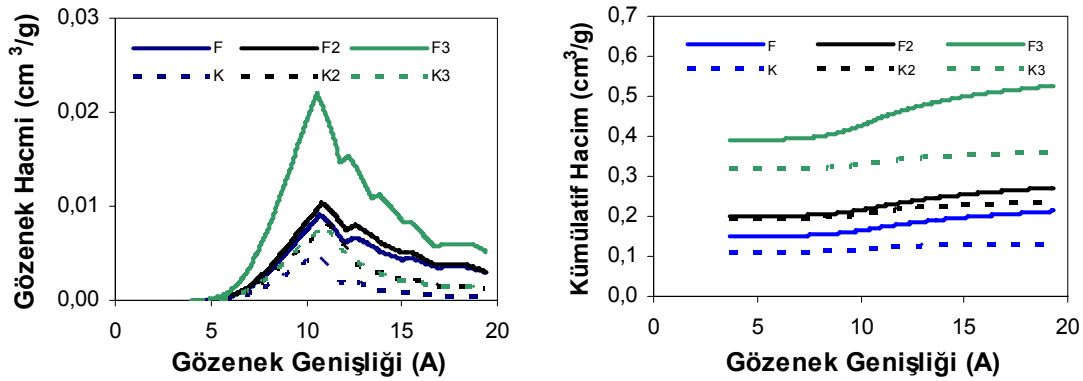
aktivasyon ile meydana gelen gözenek gelişiminin, özellikle gaz faz uygulamaları açısından önem arz eden mikro gözenek yapıları malzeme üretimine neden olacak şekilde bir gelişim gösterdiği de açık bir şekilde görülmektedir. Özel uygulamalar açısından, bu tür malzemelere daha fazla ihtiyaç duyulmaktadır. Gerek aktivasyon yöntemi gerekse de orijinal numune üzerine uygulanan mineral madde giderimi sonucunda ortaya çıkan, farklı aralığa sahip (ultra ve süper mikro gözenekler ile mezo gözenek) gözenek hacimleri, Şekil 4.5’de görülmektedir. Bu grafikten görsel olarak aktif karbon numunelerinin gözenek yapı gelişimleri açık bir şekilde karşılaştırmalı olarak görülmektedir.



Şekil 4.5 : Uygulanan yöntem ve mineral madde giderimine bağlı olarak üretilen aktif karbon numunelerinin gözenek hacim gelişimleri.

Çizelge 4.3’de K numunesi için süper mikro gözenek hacmi değerleri verilememiştir. Bunun nedeni, N₂ adsorpsiyon verisi ile elde edilen mikro gözenek hacminin, CO₂ adsorpsiyon verisi ile elde edilen değerden daha düşük olmasıdır. Literatürde bu gibi durumlar ile karşılaşılmaktadır. Bunun nedeni olarak da, 77 K sıcaklıkta N₂ adsorpsiyonunda kinetik engel ile karşılaşarak, adsorpsiyonun tam olarak tamamlanamaması şeklinde açıklanmaktadır. CO₂ adsorpsiyonu ise 273 K sıcaklıkta meydana geldiğinden, böylesi bir engelin bu ortam sıcaklığında olmayacağı ve adsorpsiyonun tam olarak gerçekleşebileceği ifade edilmektedir [92]. Numune karakterizasyonunda N₂ gazının 77 K sıcaklıkta adsorpsiyon işlemine tabi tutularak yapılmasında bazı hataların meydana gelebileceği ifade edilse de, bu konuda halen en fazla kullanılan karakterize edici gaz durumundadır.

Horvath-Kawazoe (HK) yöntemi, özellikle aktif karbon gibi oluklu (slit) yapıya sahip gözenekler içeren malzemelerin mikro gözenek yapısının belirlenmesi amacıyla geliştirilmiş olan bir yöntemdir. Numunelerin mikro gözenek boyut dağılımının belirlenmesinde bu yöntemden yararlanılmıştır. HK yöntemiyle hesaplanan aktif karbon numunelerinin 20 Å'dan küçük gözenek boyut dağılımları, Şekil 4.6'da görülmektedir. Bu yöntem ile, kümülatif gözenek boyut ile gözenek hacmi değerleri de elde edilmiş, sonuçlar aynı grafikte sunulmuştur.



Şekil 4.6 : HK yöntemine göre elde edilen mikro gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi.

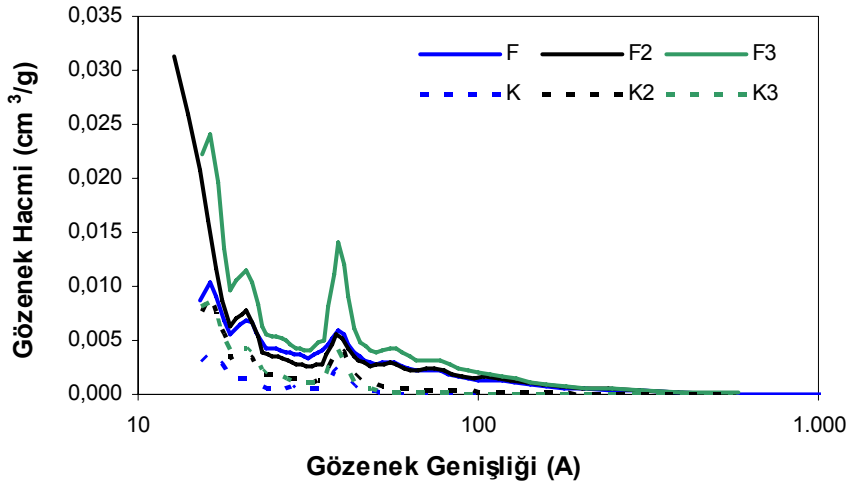
Sonuçlar incelendiğinde, aktif karbon numunelerinin özellikle 10-11 Å aralığında gözenek açıklığına sahip oldukları görülmektedir. Orijinal linyit numunesine kimyasal ve fiziksel aktivasyon işlemi uygulanarak üretilen aktif karbon numunelerinde (K ve F), F numunesinin yaklaşık 13 Å civarında belirgin bir başka gözenek açıklığı davranımı gösterdiği, bu durumun K numunesinde bu kadar belirgin olmadığı görülmektedir. Bu davranım, F numunesinin mikro gözenek yapısının tek düze olmadığını, daha geniş mikro gözenek aralığını da içerdiğini göstermektedir. Adsorpsiyon esasına dayanarak gerçekleştirilen birçok özel ayırma işleminde kullanılan adsorplayıcı malzemenin, sadece belirgin bir gözenek açıklığına sahip olması (seçicilik özelliği gösterebilmesi bakımından) istenmektedir. Bu tür yapıların aktif karbon gibi malzemelerde üretilebilme şansı çok düşüktür. Fiziksel aktivasyon yöntemiyle üretilen aktif karbon numunelerinde farklı gözenek açıklığına sahip malzemeler olduğu, kimyasal aktivasyon işleminde ise gözenek hacmi çok fazla gelişmemiş olmasına rağmen, daha tek düze gözenek açıklığına sahip bir yapının olduğu açıkça görülmektedir. Mineral madde giderimi yöntemine bağlı olarak, gözenek yapısında belirgin gelişmeler ve dağılımsal değişimler meydana gelmiştir. Özellikle önce HF ile sonra da HCl ile muamele edilerek gerçekleştirilen mineral

madde giderim işleminden sonra aktive edilerek üretilen aktif karbon numunelerinde (K3 ve F3), gözenek hacim gelişimi önemli ölçüde artış göstermiştir. Kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunesi (K3) yine tek bir gözenek açıklığı verecek şekilde davranım gösterirken, etkin gözenek açıklığının merkezi az da olsa daha büyük bir değere (11 Å) doğru kaymıştır. Fiziksel aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunesi (F3) ise, gözenek hacmi olarak en gelişmiş değeri verecek şekilde bir davranım göstermiştir. Ancak, elde edilen aktif karbon numunesinin gözenek dağılımının çok farklı gözenek açıklığında pikler (10.6, 12.2, 13.8 ve 15.4 Å) verdiği açıkça görülmektedir. Bu durum, bu numunede oluşan mikro gözenek yapının, özel uygulamalar için tercih edilmeyecek çoklu gözenek açıklığına sahip bir davranım gösterdiği şeklinde ifade edilebilir.

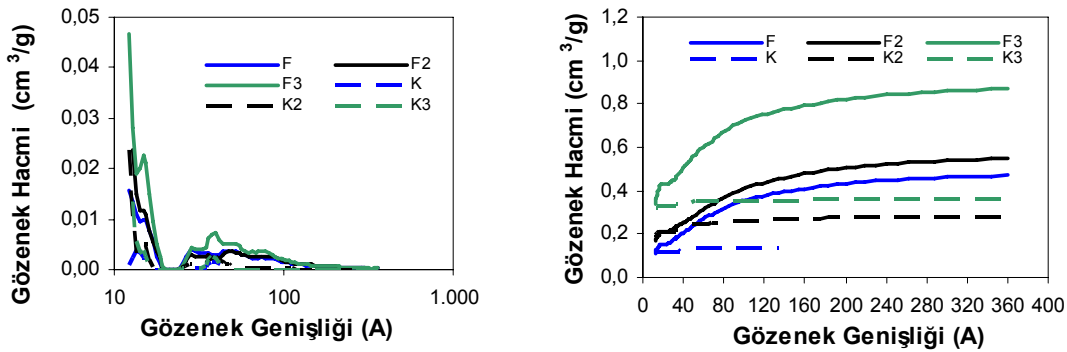
BJH yöntemi, genellikle mezo ve makro gözenekli malzemelerin gözenek yapısının belirlenmesi amacıyla uygulanması tercih edilen bir yöntemdir. N₂ desorpsiyon verilerine bu yöntemin uygulanması ile elde edilen gözenek boyut dağılımı grafiği, Şekil 4.7’de görülmektedir. Bu grafikte, 500 Å gözenek açıklığı değerine kadar mevcut gözeneklerin dağılımı ile ilgili veriler bulunmaktadır. Fiziksel aktivasyon işlemi ile elde edilen aktif karbon numuneleri içerisinde F numunesi, 16.2, 20.8 ve 38.7 Å; F2 numunesi, 20 ve 38.5 Å’da güçlü, 55 ve 74.6 Å’da ise zayıf; F3 numunesi ise 16.3, 20.9 ve 38.9 Å’da güçlü, 54.8 ve 77.5 Å’da ise zayıf gözenek piklerini verecek şekilde bir davranım göstermiştir. Fiziksel aktivasyon ile üretilen aktif karbon numuneleri için, özellikle 20 ve ~39 Å gözenek açıklıklarında bütün numunelerin belirgin pikler verdiği, HF ile muamele edilmiş olanlar da ise daha yüksek gözenek açıklıklarında (55 ve 75-78 Å arasında) zayıf da olsa daha geniş gözenekli yapı oluşumuna neden olacak şekilde bir davranım gösterdiği ifade edilebilir. Kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretilen aktif karbon numuneleri için, 39 Å değerinden sonra bir gözenek yapının olmadığı, K numunesi için 16.9, 21 ve 39 Å; K2 ve K3 numuneleri için ise 16.2, 20.8 ve 38.7 Å gözenek açıklıklarına denk gelen pikler gözlenmiştir.

Gerek mikro gerekse de mezo ve makro gözeneklilik ile ilgili gözenek boyut dağılımının elde edilmesinde, özellikle son yıllarda uygulanan yöntemlerden birisi de “Density Functional Theory” (DFT) yöntemidir. Azot verileri için 77 K’de karbon üzerine oluklu (slit) gözenek yapısı için geliştirilmiş olan “Non-Local Density Functional Theory” (NLDF) denge modeli uygulanarak elde edilen DFT

sonuçlarına göre çizilmiş olan gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi grafikleri, Şekil 4.8’de görülmektedir.



Şekil 4.7 : Aktif karbon numunelerinin BJH yöntemine göre belirlenmiş olan gözenek boyut dağılımı gelişimi.



Şekil 4.8 : Aktif karbon numunelerinin DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı ve kümülatif gözenek hacmi gelişimi.

Şekil 4.8 incelendiğinde, fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemlerinin gözenek gelişimini önemli ölçüde etkilediği, fiziksel aktivasyon yöntemiyle üretilen numunelerin daha büyük gözenek hacimlere sahip oldukları açıkça görülmektedir. Bunun yanı sıra, daha geniş bir aralıkta gözenek boyut dağılımı davranımı göstermişlerdir.

Şekil 4.9’da DFT yöntemiyle elde edilen gözenek yapısı ile ilgili olarak, gözeneklerin içerdiği hacim verileri her bir numune için ayrı olarak görüntülenmiştir. Bu grafik, gerek etkin gözenek açıklıklarını gerekse de bu gözeneklerde oluşan hacim değerlerini açık bir şekilde ortaya koymaktadır.

Şekil 4.10’da, CO₂ adsorpsiyon verilerine Monte Carlo simulasyon yöntemi uygulanarak elde edilen sonuçlar, her bir numune için ayrı olarak görülmektedir. Özellikle ultra gözenek bölge davranımının ayrıntılı bir şekilde incelenebilmesi için elde edilen bu sonuçlardan, bütün aktif karbon numunelerinin 4-10 Å arasında gözenek yapısına sahip oldukları, K3 numunesinin daha tek düze bir gözenek dağılımı verdiği, diğer numunelerin de 4-14 Å aralığında dağılmış gözenek yapısının var olduğu açıkça görülmektedir.

4.2.1.2 Yüzey fonksiyonel gruplar

Aktif karbon numunelerinin yüzey fonksiyonel yapılarının belirlenmesinde genel olarak üç yöntem uygulanmıştır. Bunlar:

- FTIR Analiz Değerlendirmesi
- Boehm Analiz Değerlendirmesi
- Zeta Potansiyeli Analiz Değerlendirmesi

FTIR Analiz Değerlendirmesi

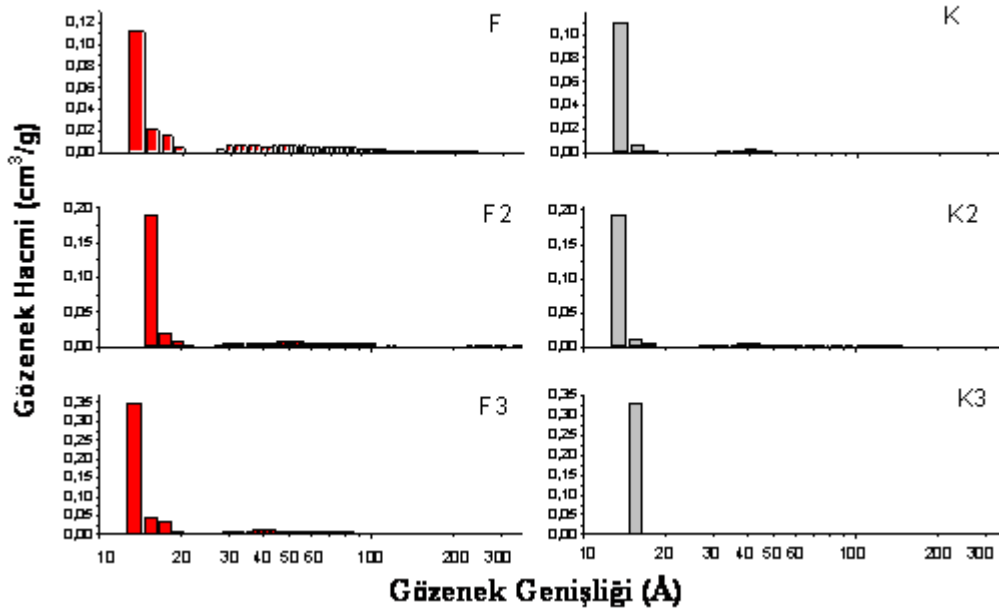
Belirli aşamalardan ve süreçlerden geçirilerek üretilen aktif karbon numunelerinde meydana gelen yapısal değişimleri belirlemek amacıyla, söz konusu numunelerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem ile kalitatif olarak fonksiyonel gruplardaki değişimler belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 4.11’de, üretim yöntemine bağlı olarak yapısındaki değişimleri göstermek amacıyla çekilen FTIR grafikleri görülmektedir.

Aktif karbon numuneleri incelendiğinde, piklerin daha çok iki aralıkta toplandığı görülmektedir. Bunlar 700-1300 cm⁻¹ ve 1300-1900 cm⁻¹ aralıklarıdır. 1000-1300 cm⁻¹ aralığındaki pikler, eter ve fenolik yapılardan kaynaklanabilmektedir [128, 129]. Numunelerdeki 700-900 cm⁻¹ arasındaki pikler, aromatik C-H yapılarını göstermektedir [130].

Çizelge 4.4’de, aktif karbon numunelerinde görülen ve literatürde tanımlanan FTIR piklerinin olası yapısal grupları görülmektedir.

Şekil 4.12 incelendiğinde, F ve K numunelerinin yüzey fonksiyonel grupları açısından büyük benzerlikler gösterdiği açık bir şekilde görülmektedir. F numunesinin içerdiği 2800-2980 cm⁻¹ arasındaki pikler, yapıda daha çok alifatik

hidrojenli yapıların olduğunu, K numunesinin içerdiği 3000-3100 cm^{-1} arasındaki pikler, yapıda daha çok aromatik hidrojenli yapıların olduğunu göstermektedir [130]. K3 ve F2 numunelerinde görülen 3100-3600 cm^{-1} arasındaki pikler, yapıdaki yüzey hidroksil ($-\text{OH}$) gruplarını göstermektedir. Bu gruplar sudan bakır hidroksillerin adsorplanmasında önem arz etmektedir [131].

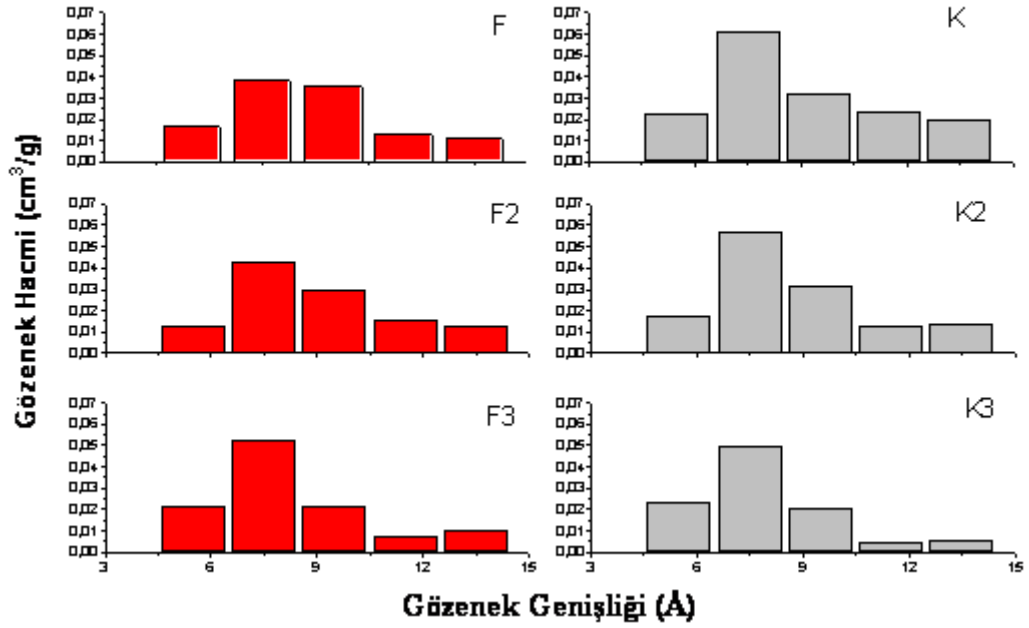


Şekil 4.9 : Aktif karbon numunelerinin DFT yöntemine göre gözenek hacim dağılımları.

F2 numunesi incelendiğinde, HF muamelesi sonucunda F numunesinde bulunan 2055 cm^{-1} pikinin yok olduğu görülmektedir. F3 numunesi incelendiğinde, HF ve daha sonra HCl muamelesi sonucunda 1562 cm^{-1} pikinin yok olduğu görülmektedir. Bütün F kodlu numunelerde görülen 2700-3000 cm^{-1} aralığındaki pikler, alifatik CH , CH_2 ve CH_3 piklerini göstermektedir. F3 numunesinde, F numunesinde olmayan 2218, 2455, 3672, 3856 cm^{-1} piki görülmektedir.

F3 numunesinde ise önce HF sonra da HCl muamelesi ile birçok yeni yapının oluştuğu görülmektedir. Bu yapılar, adsorpsiyon için önemli olan birçok bölgeyi oluşturabilmektedir. F kodlu numunelerde 900-1300 cm^{-1} aralığında görülen piklerin alkol, fenol ve karboksilik grupların $-\text{C}-\text{O}$ ve $-\text{OH}$ yapıları olabileceği, literatürde belirtilen olası piklerin karşılaştırılması sonucunda varılmıştır. K2 numunesi incelendiğinde, HF muamelesi sonucunda K numunesinde bulunmayan 2303 ve 3672 cm^{-1} pikinin oluştuğu görülmektedir. K3 numunesinde, K numunesinde olmayan

1658, 1908, 2080, 2218, 2322, 3342, 3672, 3858 cm^{-1} pikleri görülmektedir. K3 numunesinde, birçok yeni yapının oluştuğu açıkça görülmektedir. Bütün K kodlu numunelerde görülen 2700-3000 cm^{-1} aralığındaki pikler, alifatik CH, CH₂ ve CH₃ piklerini göstermektedir. K3 numunesindeki 3342 cm^{-1} piki OH-eter grubunu göstermektedir [132]. F, K, F3 ve K3 numunelerinde görülen 2000±100 cm^{-1} pikleri C≡O yapısını göstermektedir [132].



Şekil 4.10 : Aktif karbon numunelerinin CO₂ adsorpsiyon verilerine Monte Carlo simülasyonu uygulanarak elde edilen gözenek hacim dağılımları.

Boehm Titrasyonu

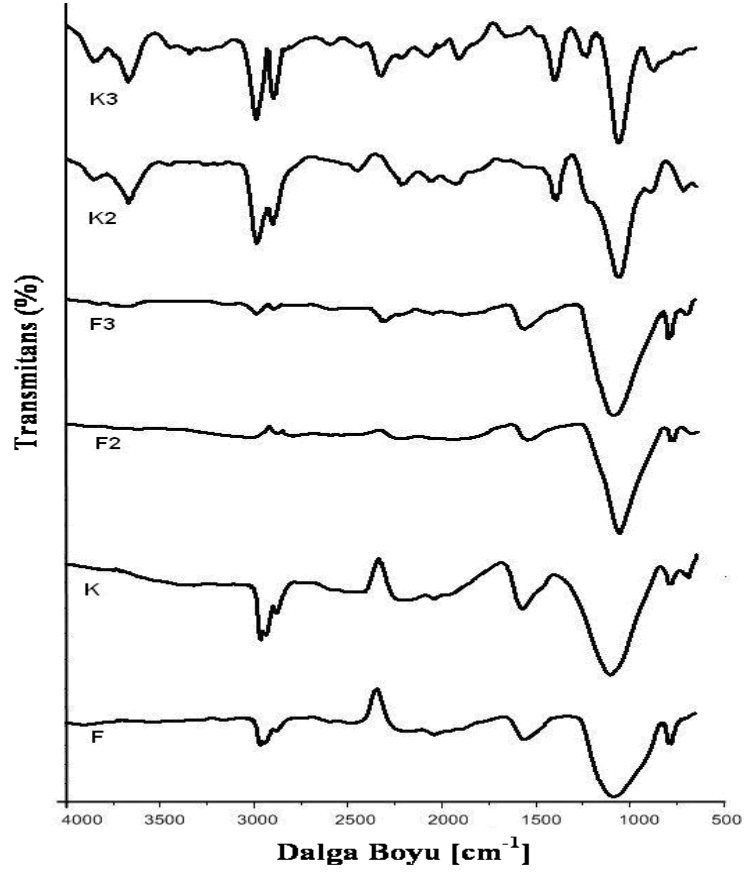
Aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel grupların miktar ve tiplerinin belirlenmesinde uygulanan bu klasik kimyasal titrasyon yöntemi, ilk olarak Boehm [14] tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemin temeli, yüzey fonksiyoneliyesinin asit veya baz çözeltileri ile pK_a değerlerine göre nötralizasyonu esasına dayanmaktadır [62]. Analiz sonucunun titrasyona dayalı olması ve renk dönüm noktalarının kullanılan reaktiflerin son birkaç damlasından önemli ölçüde etkilenmesi nedeniyle, birçok çalışmacı tarafından yeterli hassasiyetle sonuç vermediği düşünülmekle birlikte, bu yöntem fonksiyonel gruptaki değişim eğilimlerini veya en azından bazı grupların mevcut olup olmadığını göstermesi bakımından, bu konuda birçok çalışmacı tarafından sıkça uygulanmaktadır.

Çizelge 4.4 : Aktif karbon numunelerinin FTIR değerlendirme sonuçları.

Dalga Boyu (cm⁻¹)	Fonksiyonel Grup	Kaynak
704-711, 778, 784-788, 795-798, 876, 895	C – H	[62, 133-136]
1037	fenol ve alkol C-O ile alifatik veya aromatik C- O-C grupları	[137]
1060 -1066, 1086, 1091- 1099, 1106	C – O	[62]
1244	C – O fenol	[136]
1394	Nitro grupları	[137]
1401	CH ₂	[62]
1554, 1562-1566	Aromatik C = C	[131, 138]
1574 – 1578	Quinon C = O	[138]
1616, 1658	Quinin aromatik COOH	[62, 138]
2322	Nitril C≡ N	[137]
2360	Ketene = C = O	[139]
2801-2809, 2854, 2890, 2900, 2924, 2961-2970, 2980-2990, 2993	Alifatik hidrojen	[62, 130, 139]
3020, 3070	Aromatik hidrojen	[62, 135]
3342, 3425	Hidroksil O-H	[62, 131, 132, 140]
3672	Hidrojen bağları	[62]

Boehm titrasyonunda kullanılan baz çözeltilerinden sodyum bikarbonatın pK_a değeri 6.37, sodyum karbonatın pK_a değeri 10.25, sodyum hidroksitin pK_a değeri 15.74'tür [62].

Karbon yüzeyinde aktive edici maddenin gücüne ve çeşidine bağlı olarak, farklı fonksiyonel gruplar meydana gelebilmektedir. Böylece orjinal hammaddede mevcut olan asidik ve/veya bazik gruplar artabilmekte veya azalabilmektedir. Boehm titrasyon yöntemiyle, bu değişimler takip edilebilmektedir.



Şekil 4.11 : Aktif karbon numunelerinin FTIR grafikleri.

Aktif karbon numunelerinin Boehm titrasyon sonuçları Bölüm 4.1, Çizelge 4.2’de verilmiştir. Fiziksel aktivasyon yöntemi ile üretilen aktif karbon numuneleri incelendiğinde, orjinal numunenin mineralinin giderilmiş olmasının (F2 ve F3), bazik gruplarda önemli ölçüde artışa neden olduğu, diğer durumlarda ise aktif karbon üretim sürecinde bu grupların azalış gösterdiği görülmektedir.

Hammaddenin HF çözeltisi ile muamelesi sonucunda karboksilik gruplar azalmış, HCl ve HF çözeltilerinin birlikte uygulanması durumunda ise artmıştır. Fenolik gruplar için de aynı durum görülmektedir.

Kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen aktif karbon numuneleri incelendiğinde, hammaddenin HF ve HF + HCl çözeltileri ile muamelesi sonucunda (K2, K3) bazik grupların önemli ölçüde azaldığı görülür. Hammaddenin hem HCl hem de HF çözeltisi ile muamelesi sonucunda karboksilik grupların arttığı, fenolik grupların azaldığı gözlenmiştir. Laktonik gruplar karşılaştırıldığında bir artışın olduğu gözlenmiştir.

Zeta Potansiyeli

Aktif karbon yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların doğasının anlaşılmasında en çok kullanılan indikatörlerden birisi pH'dır. Aktif karbonun bazik özellikleri iki şekilde artmaktadır; birincisi, karbonun aromatik tabakalarında protonların adsorplanması, ikincisi yüzey kompleksleridir (pyrone tipi yapılar) [62, 141].

Katı-sıvı sistemlerin birçok önemli özelliği, katı tanecik yüzeyinin sahip olduğu elektriksel yükten etkilenmektedir. Aktif karbonun içerisinde bulunduğu ortamda elektrolit çözeltinin mevcudiyeti, karbon yüzeyi ile elektrolit arasında elektrostatik etkileşimin meydana gelmesine neden olmaktadır. Bunun sonucunda, organik ve inorganik bileşiklerin denge adsorpsiyonu, karbon yüzey yükünden etkilenmekte ve denge adsorpsiyonunu elektrostatik ve ayrışma etkileşimleri kontrol etmektedir [62].

Aktif karbon yüzeyinin elektriksel durumunu gösteren iki önemli parametre vardır: izoelektrik nokta (IEP) ve sıfır yük noktası (PZC).

- IEP genel olarak Stern tabakasındaki pH değerinin sıfır olduğu noktadır. IEP, bir tanecik molekülün veya yüzeyin net elektriksel yük taşımadığı (net elektriksel yükün sıfır olduğu) pH değerini ifade eder [142]. IEP, taneciklerin dış yüzey yükünün sıfır olduğu pH değerini ifade eder [143].
- PZC, taneciğin toplam yüzeyinin sıfır net yük içerdiği pH değeridir. Bu pH değerinin üzerinde tanecik negatif yüklü olur [143]. PZC, aktif karbon taneciğinin iç ve dış yüzey yükünü (toplam yük) göstermektedir.

Mevcut tanımlarına göre, IEP ve PZC değerleri arasındaki fark, yüzey yükünün tanecikteki homojenliği ile ilgili bilgi vermektedir. PZC değerinin IEP değerine eşit olması, asidik grupların homojen dağıldığını ifade etmektedir. $pH = PZC - IEP$ değerinin pozitif olması durumunda, aktif karbonun dış yüzeyinde oksijen içeren grupların daha çok olduğu sonucuna varılmaktadır [62].

Zeta potansiyeli, ara yüzeyden uzaktaki bir yığın akışkandaki bir noktaya karşın tanecik yüzeyinde kayar durumdaki bölgedeki ara yüzey çift tabakadaki elektriksel potansiyel değerini ifade eder. Bir başka deyişle, zeta potansiyeli, taneciğin içerisinde dağılmış olduğu ortam ile taneciğe yapışmış olan sabit tabaka arasındaki potansiyel farkı gösterir [144].

Bölüm 4.1, Şekil 4.4’de aktif karbon numunelerinin farklı sıcaklıklardaki zeta potansiyeli grafikleri verilmiştir.

Şekil 4.4 incelendiğinde, fiziksel aktivasyon yöntemi ile üretilen numunelerden HF ile ön yıkama işlemi uygulanmış F2 numunesinin elektronegativitesi biraz azalırken, HF ve HCl ile ön yıkama işlemi uygulanmış F3 numunesinin elektronegativitesi daha fazla azalmıştır. Kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen numunelerden HF ile ön yıkama işlemi uygulanmış K2 numunesinin elektronegativitesi, bu yıkama ön işlemi ile artmıştır. HCl ve HF ile ön yıkama işlemi uygulanmış K3 numunesinin elektronegativitesi ise azalmıştır.

4.2.2 Sıvı faz adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesi

Endüstriyel atıkların pek çoğu bugün için bilinen ve uygulanan biyolojik arıtma yöntemleri ile giderilemeyecek kadar düşük derişimlerde organik madde ve çeşitli ağır metaller içermektedir. Suda çözünmüş, görünmeyen ve değişik kökenli organik veya inorganik atık maddelerin giderilmesi için en uygun yöntemlerden bir tanesi, bu maddelerin aktif karbon gibi yüzeylerde adsorplanarak ilgili ortamlardan uzaklaştırılmasıdır. Toz veya granül halinde, kesikli veya sürekli (dinamik) sistemlerde aktif karbon, yüzeye tutunma açısından en yüksek arıtma performansı sağlamaktadır.

Ağır metaller, metabolik reaksiyonları yavaşlatır ve canlı organizmalar için aşırı derecede zehir etkisi yapar. Dünyada, endüstriyel gelişmeye bağlı olarak zehirli ağır metaller ve boyar maddelerle çevre kirliliği gün geçtikçe artmaktadır. Ağır metallerin sulu ortamlardan ekonomik yollarla uzaklaştırılması çalışmasının, Avrupa Birliği çevre yasaları veya ABD Çevre Ajansı [1] kriterleri göz önüne alındığında, ülkemiz için önemi ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışmanın hedeflerinden birisi, su kirliliğine neden olan ağır metal iyonların, çevreye olan olumsuz etkisini azaltmak amacıyla kaynağında giderilmesine yönelik adsorpsiyon çalışmalarını gerçekleştirerek, bakır, kadmiyum ve krom ağır metallerinin aktif karbon ile giderilme koşullarının, Tunçbilek linyiti kullanılarak hazırlanan farklı özelliklere sahip aktif karbon numuneleri ile adsorpsiyon davranımlarının incelenmesidir. Bu amaçla literatürde daha önce gerçekleştirilmiş olan çalışmalardan elde edilen bilgilerden de yararlanılarak, çalışmalar belirli bir sistematik doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon numune özelliklerinin

haricinde, bu ağır metallerin adsorpsiyon davranımlarını etkileyebilecek sıcaklık, pH, temasta kalma süresi gibi diğer unsurların da adsorpsiyona etkileri ayrıntılı bir şekilde incelenmiş ve sonuçlar gerek işlenmemiş hali ile gerekse de model eşitlikler ile irdelenerek ilgili başlıkların altında irdelenmiştir.

4.2.2.1 Krom ağır metal iyonlarının giderilmesi

Literatürde [145-153] bu konuda yapılan çalışmalar incelendiğinde, aktif karbon malzemesinin çeşitli özelliklerinin (yüzey gruplarının miktar ve niteliği, yüzey alan, gözenek yapısı) ve adsorpsiyonun gerçekleştirildiği ortam koşullarının ve bu koşullardaki olası Cr(VI) iyonu-aktif karbon etkileşimlerinin, Cr(VI) iyon adsorpsiyonunu olumlu ya da olumsuz etkilediği yönünde bulgular mevcuttur. Aktif karbon yüzeyi protonlu ($C-OH_2^+$), nötral (COH) ve iyonize (CO^-) gruplar içerebilmektedir [65]. Protonlu yüzey H tipi, iyonize yüzey L tipi aktif karbon olarak adlandırılmaktadır. H tipi aktif karbon L tipi aktif karbondan daha iyi adsorpsiyon özelliği göstermektedir. H tipi aktif karbon pozitif yüke sahip olup hidrofobik özellik gösterir ve güçlü asitleri adsorplar. L tipi aktif karbon ise negatif yüke sahip olup hidrofilik özellik gösterir ve güçlü bazları nötralize edebilmektedir. H tipi aktif karbonun yüzey grupları laktonlar, quinonlar, fenoller ve karboksilatlardır. L tipi aktif karbonun yüzey grupları karboksiller, fenolik hidroksiller, karboniller (quinon tip), karboksilik asit, anhidritler, laktonlar ve siklik peroksitlerdir [65].

Asidik ortamda pH değeri azaldıkça Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunda artış meydana geldiği ifade edilmektedir [65, 148]. Bunun nedenlerinden birisi olarak da, uygun yüzey özelliklerine sahip aktif karbon malzemelerinin kullanılması durumunda, $pH < 6$ ortam koşullarında Cr(VI) iyonlarının Cr(III) iyonlarına indirgenmesi ve bunun da Cr(VI) iyon miktarının azalmasına neden olduğu şeklinde ifade edilmektedir. Bu çalışmada gerçekleştirilen öncü deneylerde, çalışılan aktif karbon numuneleri için böyle bir indirgenme olayının mevcut olmadığı belirlenmiş ve tüm ölçümler toplam krom adsorpsiyonu (indirgenme olmadığından Cr(VI) iyonu) üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Süre Etkisi

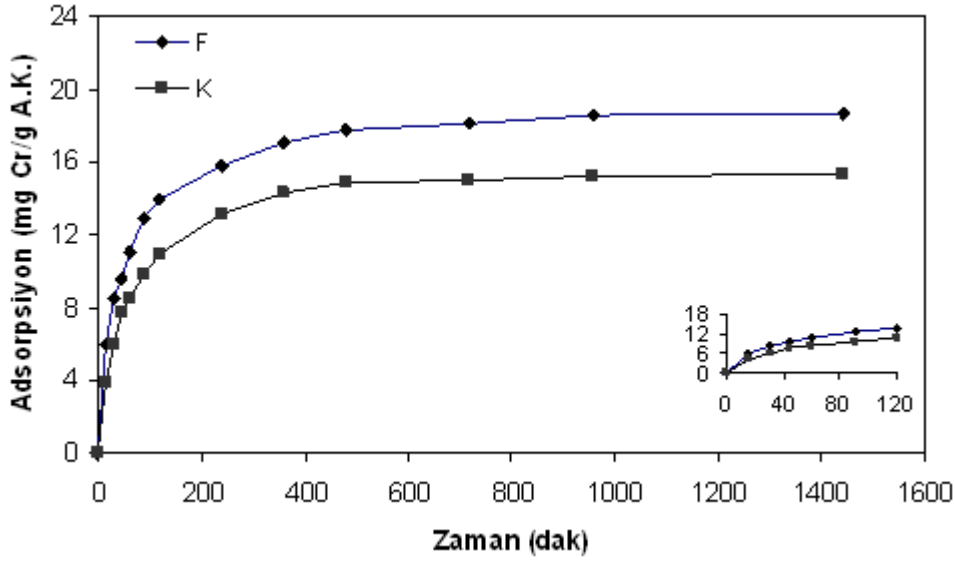
Adsorpsiyon işleminde giderilmesi hedeflenen bir unsurun etkin bir şekilde ve mümkün olan en kısa sürede uzaklaştırılması esastır. Bu amaçla, çalışılması planlanan en yüksek derişimde zamana bağlı olarak tutulması hedeflenen unsurun

adsorpsiyon davranımı incelenir ve adsorpsiyonun zaman ile değişim göstermediği süre, adsorpsiyon denge süresi olarak belirlenir. Adsorpsiyon çalışmalarında dengeye ulaşılmış olması (zaman ile daha fazla adsorpsiyon olmaması), adsorpsiyon ile ilgili modelleme çalışmalarında esastır.

Ortam pH değeri 2.0 olan ve 1200 mg/l Cr(VI) iyon derişimine sahip çözeltiden, 298 K sıcaklıkta Cr(VI) iyonlarının zamana bağı olarak adsorpsiyon davranımı, F ve K numuneleri için Şekli 4.12’de görölmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, her iki aktif karbon numunesi için de ilk 200 dakika içerisinde Cr(VI) iyon adsorpsiyonunda önemli bir değişim olduğı, daha sonraki sürelerde ise yavaşlayarak devam ettiğı ve 24 saatlik bir sürenin adsorpsiyonun dengeye ulaşması için yeterli olduğı sonucuna varılmıştır. Denge süresinin sonunda, F ile K aktif karbon numuneleri arasındaki adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarları farklıdır. Bu farklılık, numunelerin yüzey alanı, gözenek yapısı ve/veya yüzey gruplarındaki olası farklılıklardan kaynaklanabilmektedir. Özellikle 120 dakika süre için meydana gelen adsorpsiyon davranımları incelendiğinde, her iki numune için de Cr(VI) iyon adsorpsiyonunun farklı miktarlarda gerçekleşmiş olmasına rağmen, benzer sayılabilecek bir eğilim ile söz konusu farklılık zaman ile çok önemli bir değişim göstermeden gelişimini sürdürmüştür. Gözenek yapıları çok farklı olan bu iki numune için gözlenen bu durum, Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun, numunenin gözenek yapısından çok fazla etkilenmediğini göstermektedir. Eğer gözenek yapısı önemli bir rol oynamış olsa idi, iki numune arasında zamana bağı adsorpsiyon gelişiminin de farklılaşması beklenirdi. Numunelerin yüzey alanları karşılaştırıldığında, F numunesinin yüzey alanı K numunesine göre oldukça fazladır. Numuneler arasında gözlenen farklı miktarlardaki Cr(VI) iyon adsorpsiyonu, önemli ölçüde numunelerin yüzey alan farklılıklarından kaynaklanmış olabilir.

Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu genel olarak iki kademede gerçekleşmektedir. Birinci kademe çözünenin tutulması, ilk iki saat içinde hızlı bir şekilde gerçekleşir; ikinci kademe çözünenin tutulması, uzun sürmektedir [148]. Toplam adsorplanan Cr(VI) iyon miktarının %50’lik kısmı ilk 45 dakika içerisinde gerçekleşmiştir, daha sonraki zaman dilimlerinde adsorplanan miktarda yavaşlama olmuştur. Bu yavaşlamanın, zamanla aktif karbon üzerinde adsorplanan negatif yüklü iyonlar ile Cr(VI) çözeltisi içerisindeki anyonik türler arasındaki elektrostatik engelden ve

adsorban yığın fazında çözünen maddenin yavaş gözenek difüzyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir [149].



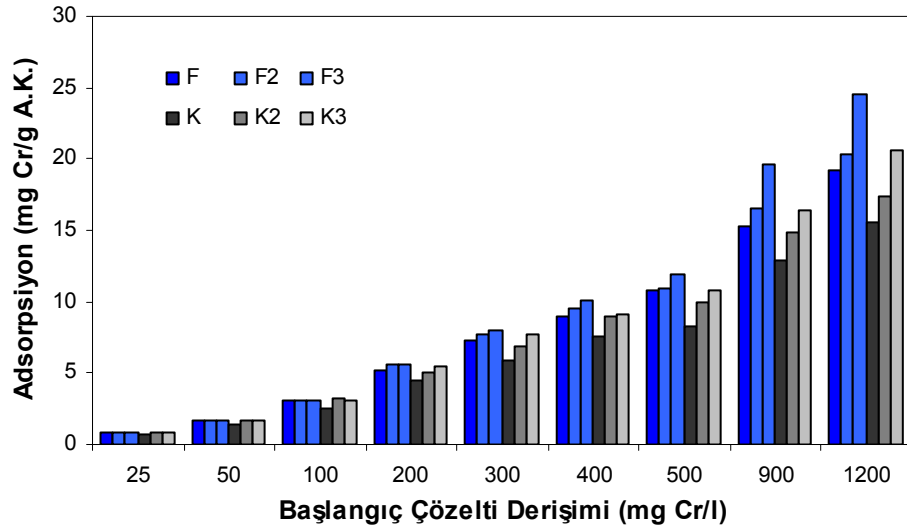
Şekil 4.12 : Cr (VI) iyonu adsorpsiyonunun zaman ile değişimi.

Başlangıç Çözelti Derişimi Etkisi

Farklı Cr(VI) iyonu derişimlerine sahip (25-1200 mg/l) çözeltilerden, farklı özelliklere sahip aktif karbon numuneleri kullanılarak Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılmasına yönelik çalışmaların sonuçları, Şekil 4.13'de görülmektedir. Yapılan çalışmalarda adsorpsiyon süresi 24 saat olarak alınmıştır. Ortamın pH değeri 2 olacak şekilde ayarlanmıştır. Adsorpsiyonun gerçekleştirildiği sıcaklık 298 K'dir. Şekilden de görülebileceği üzere, orijinal hammadde üzerine uygulanmış olan mineral madde giderimleri, bunlardan üretilen aktif karbon numunelerinin (F2, F3, K2 ve K3) Cr(VI) iyonunu tutma yeteneğini önemle ölçüde artırmıştır.

Başlangıç çözelti derişiminin (C_0) artışına bağlı olarak ortaya çıkan adsorpsiyon yüzdesindeki azalma (miktar olarak daha fazla tutmuş olsa da), aktif karbonun adsorpsiyon için yeterli aktif bölgelerinin olmamasından kaynaklanmaktadır. Buna ilaveten, gözenek boyutu sınırlamaları ve adsorplanan negatif yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik itme de adsorpsiyon yüzdesinde azalmaya neden olmaktadır [52, 148, 150]. Düşük çözelti derişimlerinde adsorplanan madde, karbon yüzeyindeki aktif bölgelerde daha iyi tutunmaktadır [52]. Bu durum adsorpsiyonun gerçekleştirildiği tüm aktif karbon numuneleri için açıkça görülmektedir. Düşük C_0

değerleri için adsorpsiyon yüzdesi 64-84 % (<200 mg/l) arasında değişim göstermiştir.



Şekil 4.13 : Başlangıç çözelti derişimine göre Cr(VI) iyonu adsorpsiyon davranımı (T: 298 K, pH 2).

Cr(VI) iyonlarının aktif karbon numunesi üzerine adsorpsiyonu, başlangıçta Cr(VI) iyonlarının karbon dış yüzeyine adsorplanması ve dış yüzeyin doygunluğa ulaşması ile daha sonra gözenek içlerine doğru difüze olmaları şeklinde gerçekleşmektedir. Cr(VI) iyonlarının dış yüzeyde adsorplanma hızı yüksektir.

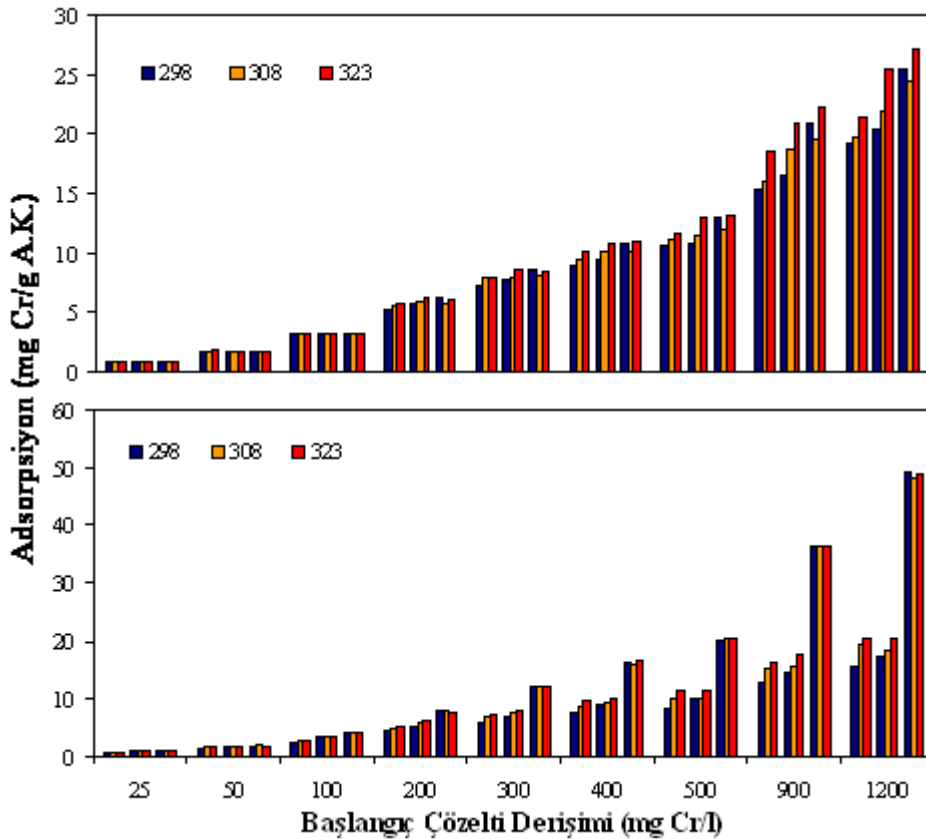
Literatürde HCl ile numunenin muamele edilmesinin, yüzey oksijen komplekslerinin sayısını arttırdığı ve bunun sonucunda da adsorpsiyon aktif bölgelerinin arttığı ve bu durumun da Cr(VI) iyonu tutulmasını hızlandırdığı ifade edilmektedir [149]. HCl ile işlem görmüş olan F3 ve K3 numunelerinin FTIR analizleri, bu numuneler için fonksiyonel grupların artmış olduğunu açık bir şekilde göstermektedir. F3 ve K3 numunelerinde gözlenen Cr(VI) iyon adsorpsiyonundaki belirgin artış, bu numunelerin gelişmiş olan yüzey alanı, gözenek boyut ve dağılımı gibi özelliklerinin yanı sıra, artan fonksiyonel grup özelliklerinden de etkilenmiştir.

Sıcaklık Etkisi

Cr(VI) iyonları adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, farklı başlangıç çözelti derişimleri için 298, 308 ve 323 K adsorpsiyon ortam sıcaklıkları için incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.14'de görülmektedir. Sıcaklık artışı ile adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarı artmaktadır. Bu durum, kullanılan tüm aktif karbon numuneleri için bu şekilde bir gelişim göstermiştir. Sıcaklık artış etkisi özellikle 400 mg/l'in üzerindeki

çözelti derişimlerinde daha belirgin hale gelmiştir. Düşük sıcaklıklarda F ve K numuneleri arasında gözlenen adsorpsiyon farklılıkları, daha yüksek sıcaklıklarda azalma eğilimi göstermiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak, 100 mg/l'in üzerindeki çözelti derişimlerinde F2 ile K2 ve F3 ile K3 numuneleri arasında gözlenen adsorpsiyon farklılıkları artma eğilimi göstermiştir. Sıcaklığa bağlı olarak gelişen bu adsorpsiyon farklılıklarındaki artış eğiliminin, sıcaklık ile zeta potansiyelindeki artış davranım özelliğinden dolayı, yüzeydeki aktif kısımlardaki potansiyel değişiminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Adsorplanan madde miktarı, karbon yüzey grupları ile adsorplanan iyonlar arasındaki kimyasal etkileşime oldukça bağlıdır. Sıcaklık artışı ile adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarının artması, adsorplanan iyonlar ile aktif karbonun yüzey fonksiyon özelliklerinin artması ile veya gözenek içlerine doğru adsorplanan Cr(VI) iyonlarının tanecik içerisinde difüzyon hızının artması ile (difüzyon endotermiktir) açıklanmaktadır [52].



Şekil 4.14 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi (pH 2).

Sıcaklığa bağlı olarak gelişen adsorpsiyon kapasitesindeki artış, sıcaklık ile yüzey gruplarının olası davranım özelliğinden kaynaklanabileceği gibi, yüksek sıcaklıkta

adsorplayan ve adsorplanan arasında meydana gelen difüzyon ile ilgili süreçlerdeki olumlu gelişim ve/veya yüksek sıcaklıktaki bu etkileşimin sonucu olarak da yüzeyde yeni aktif kısımların oluşmasından kaynaklandığı söylenebilir.

pH Etkisi

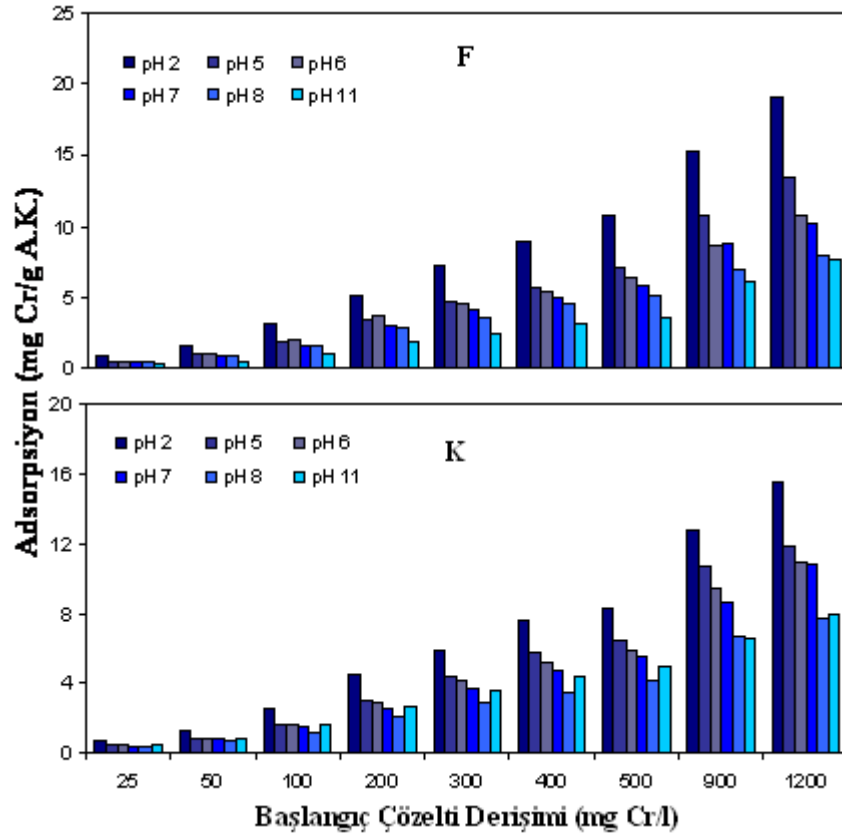
pH, adsorpsiyon işleminde metal iyonların adsorpsiyonunu kontrol eden en önemli parametrelerden birisidir. Bunun nedeni, farklı pH değerlerinde bazı metal iyonlarının farklı iyonik formlara dönüşebilmeleri ve bunun sonucunda da farklı adsorpsiyon davranımları gösterebilmeleridir. Cr(VI) metal iyonunun adsorpsiyonu ile ilgili olarak asidik, nötral ve bazik ortam pH değerlerinde, farklı çözelti derişimlerinde adsorpsiyon davranımları F ve K numuneleri için incelenmiştir. Şekil 4.15’den de görülebileceği üzere, her iki aktif karbon numunesi için de çalışılan tüm başlangıç çözelti derişimlerinde, ortamın pH değerindeki artış ile Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunda önemli miktarda azalma görülmüştür. Bu azalmanın şiddeti, 3 bölgede farklılık gösterecek bir şekilde meydana gelmiştir (özellikle 200 mg/l’in üzerindeki başlangıç Cr(VI) iyon derişimleri için): pH 5 veya 6 değerine kadar 1. bölge, bu değerden pH 8 değerine kadar 2. bölge ve pH 8 değerinden sonra 3. bölge. Cr(VI) adsorpsiyon düşüş şiddeti 1. bölgede en belirgin, 2. bölgede düşme devam etmekle birlikte daha düşük bir eğimle azalma, 3. bölgede ise çok daha düşük bir eğimle azalma, çalışılan her iki aktif karbon numunesi için ve tüm başlangıç Cr(VI) iyon derişimleri için görülmüştür. Başlangıç Cr(VI) iyon derişimi arttıkça, 1. bölgedeki azalma şiddeti de açık bir şekilde artmaktadır. 3. bölgede derişime bağlı çok büyük farklılık gözlenmemiştir. 1. bölgede F ve K numuneleri arasında belirgin bir Cr(VI) iyon adsorpsiyon farklılığı (F numunesi daima daha iyi adsorplayacak şekilde) görülmekte iken, 2. bölgeden itibaren numuneler arasındaki bu farklılık önemli ölçüde ortadan kalkmıştır. Farklı pH ortamında numunelerin yüzey alanı, gözenek boyut ve dağılımı gibi özellikleri değişmeyeceğinden, numunelerin sahip olmuş oldukları yüzey gruplarının ve Cr(VI) iyonun yapısal derişimlerinin bu farklı pH ortamındaki davranımlarda önemli bir rol oynamış olması gerekmektedir.

Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun çözelti ortam pH değerinin 2 olduğu durumlarda en iyi adsorpsiyon özelliği gösterdiği açık bir şekilde görülmektedir. Bu durum, söz konusu bu ortam pH değerinde Cr(VI) iyonlarının HCrO_4^- formunda bulunmaları ve aktif karbon numunelerinin bu pH değerinde en yüksek pozitif zeta potansiyel değeri vermeleri ile izah edilebilir. Pozitif yüklü aktif karbon numunesi ile negatif yüklü

HCrO₄⁻ iyonu arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri, pH 2 durumunda diğer pH değerlerine göre en yüksek değere sahip olduğundan, diğer ortam pH değerlerinde gözlenen daha düşük adsorpsiyon, önemli ölçüde bu nedene bağlanabilir. pH 4’den itibaren ortamda CrO₄²⁻ ve Cr₂O₇²⁻ iyonlarının oluşması [65] ve derişimlerinin artması da yüksek pH değerlerinde gözlenen azalmanın bir diğer nedenidir. Mevcut aktif karbon numunelerinin yüzey yükü özellikleri incelendiğinde, K ve F numunelerinin yüzey yüklerinin, sırasıyla pH 3.85 ve pH 3.75 değerlerine kadar pozitif yüzey yüküne sahip oldukları, daha sonraki pH değerlerinde farklı eğilimler ile negatif değerler aldıkları görülür (Şekil 4.4). pH 4 değerinin üzerindeki adsorpsiyon davranımı için, elektrostatik çekim kuvvetleri etken olmak yerine, itme kuvvetleri ile ortamdaki Cr(VI) iyonlarını yüzeye yaklaştırmama eğilimi daha fazla kendisini gösterecektir. pH 7’nin üzerindeki ortam koşulları için, kromat iyonlarının hidroksil (OH⁻) iyonları ile adsorban aktif bölgeleri için yarıştığı da ifade edilmektedir [147]. Bu durum, deneysel çalışmanın gerçekleştirildiği farklı bütün başlangıç derişimler için benzer şekilde gözlenmiştir. pH değerinin 7’nin üzerinde olması durumunda, çözelti içerisinde sadece CrO₄²⁻ iyonlarının bulunduğu belirtilmektedir [151]. pH 2 ortamında gerçekleştirilen deneylerde, F numunesinin adsorpsiyon yeteneği K numunesine göre yaklaşık %20-30 daha fazla gerçekleşmiştir. Bu farkı sadece yüzey yüklerinde meydana gelen farklılığa (K numunesi daha düşük bir pozitif yüzey yüküne sahip) bağlamak mümkün olmamakla birlikte, yüzey yükünün adsorpsiyonda çok büyük önem arz ettiği, diğer numunelerin (F2, F3, K2 ve K3) tüm özellikleri ve pH 2 ortamındaki yüzey yükleri karşılaştırıldığında net bir şekilde görülmüştür. Yüzey yükü ile birlikte numunelerin farklılık gösterdiği yüzey alan, gözenek hacim ve dağılımı ve yüzeylerinin içermiş olduğu asidik ve bazik fonksiyonel gruptaki farklılıklar da mutlaka adsorpsiyonda rol oynamıştır. Bunların etkilerini ayrı bir şekilde ortaya koymak bu aşamada mümkün olamamıştır.

Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun ortamın pH değerine bağlılığı, aktif karbon numunesinde bulunan fonksiyonel grupların türüne ve iyonik durumuna ve çözeltideki metal kimyası ile açıklanabilmektedir [152]. Ortamın pH değerine bağlı olarak, Cr(VI)’nın sulu ortamda şu formlarda bulunabildiği ifade edilmektedir [151]:



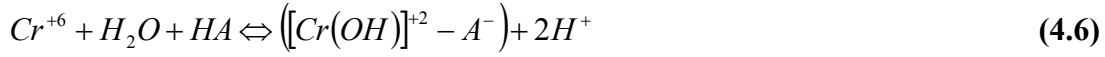


Şekil 4.15 : Cr(VI) iyonunun farklı pH değerlerindeki adsorpsiyon davranımı (T: 298 K).

Literatürde, sudaki Cr(VI) iyonlarının boyutunun küçük olması nedeniyle, mikrokılcal gözeneklere daha fazla miktarda girebildiği ve anyon olarak adsorbe olabildiği ifade edilmektedir [146]. Bu çalışmada gerçekleştirilen farklı özelliklere sahip aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon sonuçları karşılaştırıldığında (özellikle pH 2 ortamında), mikro gözenek hacminde Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonunun gerçekleşmiş olma olasılığının çok yüksek olduğu açıkça görülmüştür. F ve K numuneleri arasında gözlenen adsorpsiyon farklılığı, numunelerin zeta potansiyel farklılığı yanı sıra, önemli ölçüde farklılık gösteren mikro gözenek hacim değerlerinden de kaynaklanmış olabilir. Bu bulgu, F2, F3, K2 ve K3 numuneleri ile de desteklenmektedir. Mikro gözenek hacmi en gelişmiş olan F3 numunesinin zeta potansiyeli, F ve F2 numunelerine göre daha düşük pozitif değere sahip olmakla birlikte, çok daha gelişmiş mikro gözenek hacmi (ve dolayısıyla yüzey alanı)

nedeniyle, özellikle yüksek başlangıç Cr(VI) iyonu derişimlerinde diğerlerine göre daha yüksek adsorpsiyon davranımı göstermiştir. En yüksek ikinci mikro gözenek hacmine sahip K3 numunesi ise, zeta potansiyeli düşük pozitif değere sahip olmasına rağmen, bu özelliği nedeniyle kendisinden daha yüksek zeta potansiyel değerine sahip numunelerden daha iyi veya onlara eşit miktarda Cr(VI) iyon adsorpsiyon davranımı göstermiştir.

Literatürde Cr(VI) adsorpsiyonun aktif karbondaki oksijen içeren asidik özelliklere sahip grupların mevcudiyetinden olumsuz etkilendiği yönünde bazı bulgular yer almaktadır [146]. Bunun nedeni olarak da, bu asidik grupların karbon yüzeyini negatif yüklü hale getirme eğiliminden kaynaklandığı vurgulanmaktadır [146].



Aktif karbon yüzeyindeki elektron verici yapıya sahip oksijen içeren fonksiyonel gruplar ile elektron alıcı ağır metal iyonları arasındaki çekim esaslı elektrostatik etkileşim, Cr(VI) iyonunun değişim mekanizmasını açıklayabilmektedir. Bu şekilde lokal olmayan bazı yalnız π elektron çiftlerini Cr(VI) iyon yüzeyine vererek yüzey oksit bileşikleri $[Cr(OH)^{+2}-A^-]$ oluşmasını sağlamaktadır [153].

Cr(VI) adsorpsiyonu aynı zamanda adsorban yüzey grupları ile adsorplanan iyonlar arasındaki indirgenme olayına da bağlıdır. Yüksek H^+ iyon derişimi, redoks tepkimeleri güçlendirebilmekte ve karbonun Cr(VI) iyonlarını daha fazla adsorplamasına yardımcı olabilmektedir. pH artışına bağlı olarak adsorpsiyon miktarındaki hızlı düşüş, $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} ve $Cr_2O_7^{2-}$ gibi türlerin adsorban yüzeyine ulaşmasının engellenmiş olmasından kaynaklandığı da ifade edilmektedir [52].

Aktif karbon numunelerinin özelliklerinin tanımlandığı ilgili bölümdeki bilgiler irdelendiğinde, FTIR görünümleri bakımından F ve K numunelerinin birbirlerine oldukça benzer davranımlar göstermiş, bununla birlikte çok fazla güvenilir bulunmasa da Boehm titrasyon verilerine göre F numunesinin asidik gruplarca daha zengin, K numunesinin ise bazik gruplarca daha zengin olduğu yönünde bulgular elde edilmiştir. Aktif karbon numunelerinin yüzey grupları ile ilgili olarak, FTIR analiz sonuçları ve Boehm titrasyon sonuçları incelendiğinde, tüm numunelerde $1060-1090\text{ cm}^{-1}$ bandında güçlü bir pik gözleendiği bunun da C-O gruplarına ait piklerin bir göstergesi olduğu [62]; K ve F numuneleri için gözlenen 1600 cm^{-1} piklerinin diğer numunelerde ve özellikle F3 ve K3 numunelerinde olmadığı açıkça

görülmektedir. Bu pikin COOH grupları ile ilgili olduğu literatürde ifade edilmektedir [62]. F2 ve K2 numunelerinde gözlenen 1550 cm^{-1} pikinin aromatik C=C gruplarından kaynaklanabileceği ifade edilmektedir [131, 154]. Alifatik C-H gruplar ($2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$), tüm aktif karbon numunelerinde mevcut olmasına rağmen, F2 ve K2 numunelerinde bu grupların mevcudiyeti diğer numunelere göre daha düşük mertebededir. Bu gruplar, F3 ve K3 numunelerinde en yoğun olarak mevcudiyetini göstermiştir. F3 ve K3 numunelerinde diğer numunelerde görülmeyen, 1400 cm^{-1} piki net bir şekilde görülmektedir. Bu pikin CH_2 olduğu yönünde bir bilgiye rastlanmıştır [62]. Bu numunelerde ayrıca 1230 cm^{-1} civarında bir pike de rastlanmıştır. Bu pikin değerlendirilmesinin zor olmakla birlikte fenolik gruplara ait olabileceği yönünde bir bulguya rastlanmıştır [155]. Numunelerin toplam asitliğini ve bazlığı ile kantitatif sonuç verebilen Boehm titrasyon sonuçlarına göre, F kodlu numunelerin asidik gruplarca zengin sayılabilecek içeriğe sahip oldukları, mineral giderim işleminin bu grupların varlığını azalttığını ortaya koymaktadır. Mineral giderim işlemi, fiziksel aktif karbon esaslı numunelerde bazik grupların miktarını artırmış; kimyasal aktivasyon işlemi ile üretilenlerde ise önemli ölçüde azaltmıştır. Mineral giderimi sonucu kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunelerinde Boehm titrasyon sonuçlarına göre asidik gruplarda önemli bir değişim olmamıştır. Boehm titrasyon sonuçlarının, hammaddenin kömür esaslı olması ve çok fazla heterojen yapı içermesi nedeniyle ve literatürde çok sayıda çalışmacının da ifade ettiği gibi yöntemden kaynaklanan hassasiyetin çok düşük olabilmesi gibi nedenlerle, bu sonuçlara bakılarak doğrudan neden sonuç ilişkisi çıkarılmaktan özenle kaçınılmıştır.

4.2.2.2 Bakır ağır metal iyonlarının giderilmesi

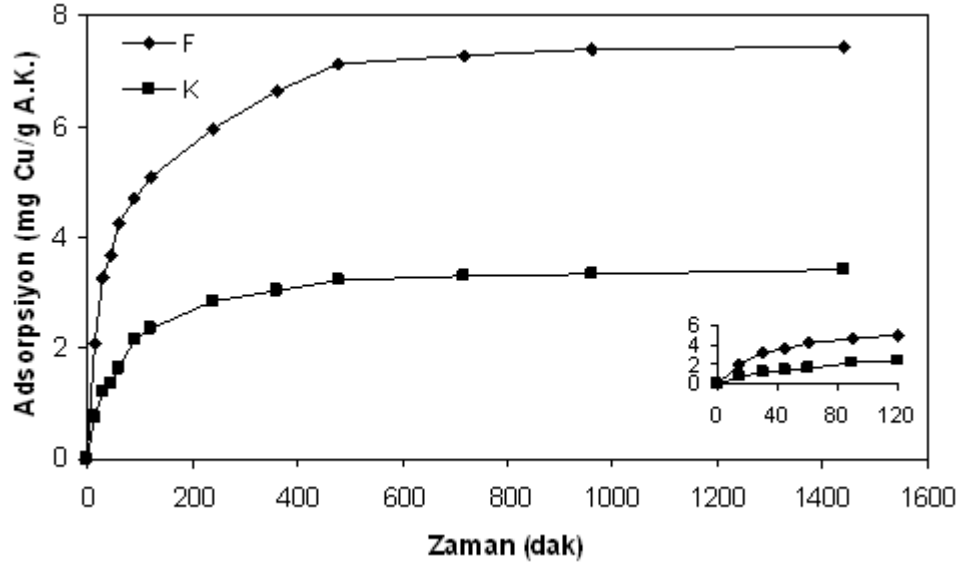
Cu(II) iyonu adsorpsiyon mekanizmasının, pozitif yüklü metal iyonu ile karbon yüzeyindeki anyon yapılı oksit gruplar arasındaki polar ve/veya iyonik etkileşim üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir [156]. Karbon yüzeyinde bulunan oksijen grupları içeren karboksil ve laktan olarak adlandırılan asidik karakterli yapılar, doymamış C=C bağlarına sahiptir. Sulu çözeltide bulunan bu asidik yüzey grupları, karbon yüzeyine negatif yüklü COO^- kısımları bırakarak sıvı faza doğru hareket eden H^+ iyonları oluşturmaktadır [157]. Karbon yüzeyindeki COO^- kısımları, H^+ iyonları ile Cu(II) arasında bir yarış başlatmaktadır. Bunun sonucunda yüksek derişime sahip COO^- kısımların bulunması Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunun artmasına neden

olduğu ifade edilmektedir [158]. Protonların ve metal iyonlarının adsorplanması, bu iyonların fonksiyonel gruplar ile etkileşimi sonucu meydana gelmektedir [40]. Adsorpsiyon etkileşimini sağlayan grupların karboksilik ve hidroksilik gruplar olduğu ve bu grupların katı yüzeyinde bulunduğu belirtilmektedir [40]. Bu gruplar, karbon yüzey alanının küçük bir kısmını teşkil etmektedir [159]. Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda oluşan yüzey metal kompleksleri SOCu^+ ve SOCuOH şeklinde olabilmektedir. Dış yüzeydeki diğer organik gruplar: C=O , C-O , C-O-C , OH , CH , CH_2 ve CH_3 'dür. Adsorpsiyonda N veya O içeren yüzey gruplar da önem arz etmektedir [158].

Süre Etkisi

Bölüm 4.2.2.1'de açıkça belirtildiği üzere, adsorpsiyon çalışmaları ile ilgili verilerin değerlendirilmesi sürecinde (kinetik çalışma hariç), denge durumuna erişmiş verilerin kullanılması bir gerekliliktir.

Ortam pH değeri 2.0 olan ve 1000 mg/l Cu(II) iyon derişimine sahip çözeltiden, 298 K sıcaklıkta Cu(II) iyonlarının zamana bağlı olarak adsorpsiyon davranımı, F ve K numuneleri için Şekil 4.16'da görölmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, zaman ile olan adsorpsiyon davranımının F ve K numuneleri için çok farklı oldukları ve 24 saatlik bir süre sonunda her iki numune için de adsorpsiyonun dengeye ulaştığı görölmektedir. Bu iki numunenin üretim koşullarından kaynaklanan birçok özelliğinin farklı oluşu, adsorpsiyon davranımında gözlenen gerek miktar gerekse de davranım olarak farklılıkların temelini oluşturmaktadır. Bu farklılığın nedenleri arasında, numunelerin gözenek boyut ve dağılımı, yüzey alanı, gözeneklerin hacimlerindeki farklılar sayılabileceği gibi, Cu(II) adsorpsiyonu için literatürde sıkça ifade edilmiş olan asidik yüzey gruplarının adsorpsiyonda önemli rol oynamasından [40, 158, 159] kaynaklanıyormuş gibi gözükmemektedir. F numunesinin yüzey alan ve gözenek yapısı göz önüne alındığında, sıvı faz uygulamaları açısından K numunesine göre çok daha iyi bir yapıya sahip olduğu görülür. Ancak bu farklılık tek başına buradaki Cu(II) iyon adsorpsiyonunu açıklamak için yeterli değildir. Toplam asit içerikleri karşılaştırıldığında, F numunesinin K numunesinden 4 katın üzerinde bir asidik yüzey grup yapısına sahip olduğu görölmektedir. Numuneler arasındaki bu farklılığın, gerek adsorpsiyon hızında gözlenen farklılığın gerekse de nihai adsorplanan miktar bakımından gözlenen farklılıkların temel nedeni olduğu düşünülmektedir.



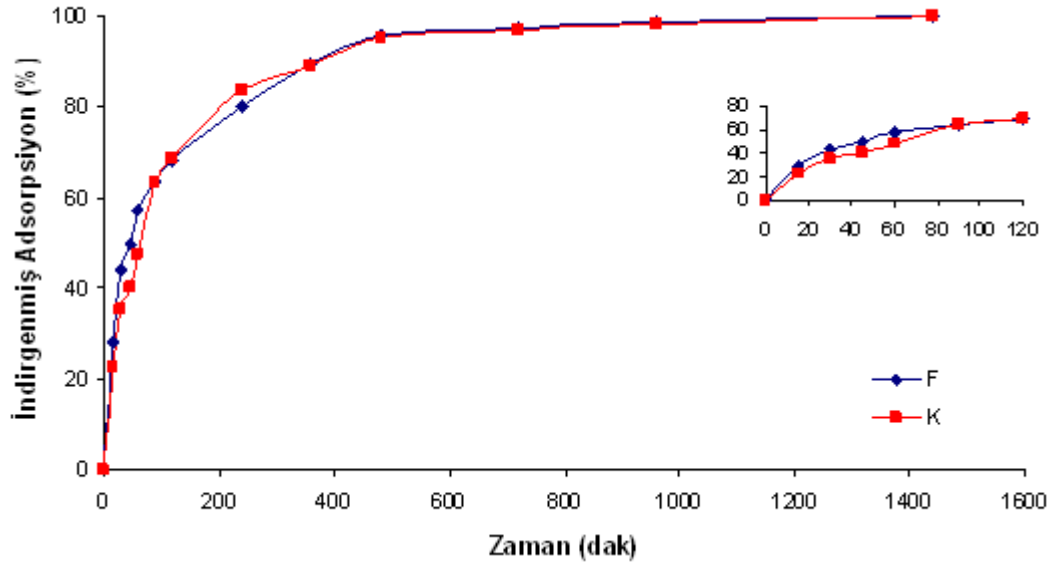
Şekil 4.16 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun zaman ile değişimi.

Şekil 4.17’de, denge adsorpsiyon değerine göre zamana bağlı olarak oluşturulmuş olan indirgenmiş (veya yüzde adsorpsiyon) adsorpsiyon sonuçları görülmektedir. Grafik incelendiğinde, F ve K numuneleri için toplam adsorplanabilecek maksimum miktarın %70’nin ilk 120 dakikada gerçekleştiği, sonraki geçen sürede ise azalan bir adsorpsiyon şiddeti ile her iki numunenin de aynı tempoda denge adsorpsiyon değerlerine ulaştığı görülmektedir. Adsorpsiyonun gerçekleştiği ilk 90 dakikada, F ve K numuneleri arasında adsorpsiyon farklılığı açık bir şekilde görülmektedir. Gözenek yapısı sıvı adsorpsiyon için daha az uygun olan K numunesi (F numunesine göre), muhtemelen gözenek yapısı ve yüzey alanından kaynaklanan difüzyon problemleri nedeniyle ilk 90 dakika içerisinde daha düşük indirgenmiş adsorpsiyon değerleri verecek şekilde (daha düşük bir adsorpsiyon hızına sahip olarak) bir davranım göstermiştir. Gözeneklere yeterli miktarda Cu(II) iyonun girmesini takiben (her iki numunede adsorpsiyon sürücü güçlerden birisi olan çözelti fazdaki ve gözenek yüzeylerindeki derişim farkının ilk 90 dakika sonunda eşitlenmesi), adsorpsiyon hızı her iki numune için de benzer şekilde bir gelişim içerisine girmiştir. Bu durum, Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda yüzey gruplarının, toplam adsorplanan miktar bakımından önemli oldukları, adsorpsiyon hızının ise önemli ölçüde numunenin gözenek dağılımından etkilendiğini göstermektedir. Adsorpsiyon hızının gözenek yapısından etkilendiği ve derişim farkı ile ilgili sürücü güç farkı ortadan kalktıktan sonra, numunelerin benzer adsorpsiyon davranımı gösterdiği konusundaki çıkarımlar dikkate alındığında, Cu(II) adsorpsiyonunda gözenek hacminin de önemli

bir rol oynadığını söylemek yanlış olmayacaktır. Bu konuda daha kesin sonuçlara varabilmek için, sadece bu konuya yönelik daha ayrıntılı bir çalışma yapılmalıdır.

Başlangıç Çözelti Derişimi Etkisi

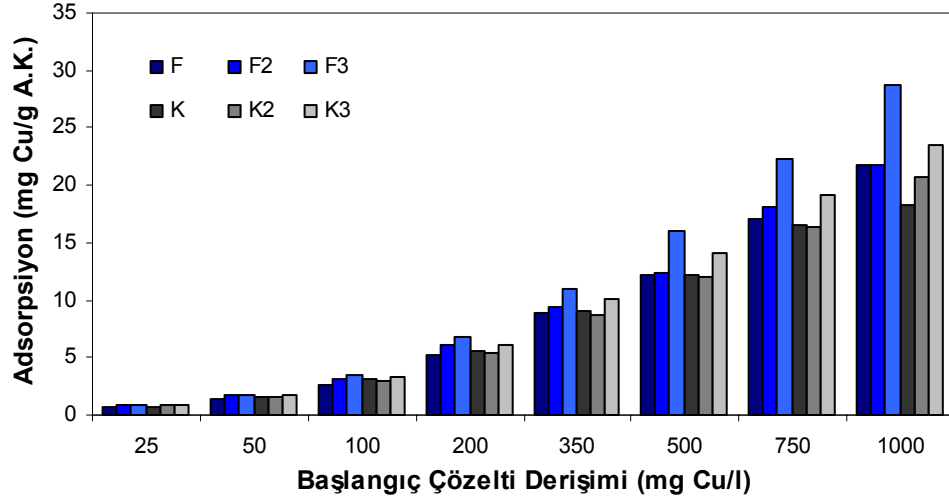
Farklı başlangıç Cu(II) iyonu derişimlerine (C_0) sahip (25-1000 mg/l) çözeltilerden, farklı özelliklere sahip aktif karbon numuneleri kullanılarak Cu(II) iyonlarının uzaklaştırılmasına yönelik çalışmaların sonuçları, Şekil 4.18’de görülmektedir. Orijinal hammadde üzerine uygulanmış olan mineral madde giderimleri, bunlardan üretilen aktif karbon numunelerinden özellikle F3 ve K3 için Cu(II) iyonunu tutma yeteneğini önemle ölçüde artırmıştır.



Şekil 4.17 : Başlangıç çözelti derişimine göre Cu(II) iyonu adsorpsiyon davranımı (T: 298 K, pH: 2).

Kullanılan tüm aktif karbon numuneleri için C_0 ile adsorpsiyon arasında hemen hemen lineer olarak artan bir ilişkinin olduğu görülmüştür. Bu durum, söz konusu çalışma koşullarında 1000 mg/l’lik başlangıç Cu(II) iyonu derişimlerine kadar, kullanılan aktif karbon numunelerinin Cu(II) iyonları tarafından doygunluğa ulaşmadığı ve ortamda 1000 mg/l’den daha yüksek Cu(II) iyonu derişimi olması durumunda, adsorpsiyonun daha fazla miktarda gerçekleşeceğini göstermektedir. Başlangıç çözelti derişiminin artışına bağlı olarak tüm numunelerde gözlenen adsorpsiyon miktarlarındaki artış, başlangıç metal derişiminin adsorpsiyonda önemli bir sürücü güç etkisi yapması ve daha yüksek C_0 değerinin adsorpsiyon hızını artırmasından kaynaklanmaktadır [160]. F ve K numunelerinin kendi aralarında

karşılaştırılması durumunda, K numunesinin F numunesine göre düşük C_0 değerlerinde %10 mertebesinde daha iyi performans gösterdiği, bu performansın azalan farklarla 500 mg/l çözelti derişimine kadar devam ettiği; daha yüksek C_0 değerleri için ise artan başlangıç çözelti derişimi ile %10'a varan adsorpsiyon farkının meydana geldiği görülmüştür.



Şekil 4.18 : Başlangıç çözelti derişimine göre Cu(II) iyonu adsorpsiyon davranımı (T: 298 K, pH: 6).

Minerali giderilmiş aktif karbon numunelerinin, üretim koşullarına göre karşılaştırmaları daha anlamlı olacaktır. F tipi numuneler karşılaştırıldığında, F numunesi ile F2 ve F3 numuneleri arasında en düşük C_0 değerinden itibaren minerali giderilmemiş F numunesine göre adsorpsiyon davranımı bakımından önemli bir değişim gösterdiği, özellikle F3 numunesi için artan C_0 değeri ile diğer 2 numuneye göre çok daha iyi bir performans gösterdiği açıkça görülmektedir. F3 ile F numuneleri arasında tüm C_0 değerleri için %17-20 arasında bir performans farkı gözlenmiştir. F3 ile F2 arasında, artan C_0 değerine bağlı olarak %5'den başlayıp %20'ye kadar artan bir fark gözlenmiştir. F2 ile F numunesi arasında ise, artan C_0 değerine bağlı olarak %15'den başlayan adsorpsiyon performans farkının yüksek C_0 değerlerinde eşitlendiği bir durum gözlenmiştir. Bu davranım farklılıklarının, zeta potansiyelindeki olası artış davranım özelliğinden dolayı, yüzeydeki aktif kısımlardaki potansiyel değişimlerden kaynaklandığı söylenebilir. K tipi numunelerin karşılaştırılması durumunda, K3 numunesinin her iki diğer numuneye göre daha iyi bir performans gösterdiği açıkça görülür. 750 mg/l'lik C_0 değerlerine kadar bu fark, K numunesine göre farklı çözelti derişimlerinde %3-7 arasında

gözlenmiş iken, daha yüksek C_0 değerlerinde %11-13'e çıkmıştır. K3 numunesinin K2 numunesi ile karşılaştırılması durumunda, performans farkının 50-500 mg/l C_0 değerleri için %3-10 arasında olduğu; daha yüksek C_0 değerleri için bu farkın %6 mertebesine kadar azaldığı görülmüştür. K2 ile K numunesi arasında ise, 100-500 mg/l C_0 aralığında K numunesine göre % 1-5 arasında daha düşük bir performans, 500 mg/l'den sonra ise %7'ye varan daha iyi bir performans görülmüştür. En yüksek ikinci mikro gözenek hacmine sahip K3 numunesi, düşük pozitif zeta potansiyeli değerine sahip olmasına rağmen, kendisinden daha yüksek zeta potansiyel değerine sahip numunelerden daha iyi veya onlara eşit miktarda Cu(II) iyonu adsorpsiyon davranımı göstermiştir.

King ve Ç.A. [161], düşük C_0 değerlerinde çözeltide bulunan bütün Cu(II) iyonlarının bağ yapıcı kısımlar ile etkileşime girebileceğini ve bunun da daha yüksek C_0 değerine sahip çözeltilere göre daha yüksek bir adsorpsiyon yüzdesine neden olacağını ileri sürmüşlerdir. Yüksek çözelti derişimleri durumunda gözlenen daha düşük adsorpsiyonun, adsorpsiyon kısımlarının doygunluğa ulaşmasından kaynaklandığı vurgulanmıştır. Çalışmamızda, bahsedilen bu durum, tüm numuneler için farklı oranlarda da olsa bu şekilde bir davranım göstermiştir. Artan C_0 değerine bağlı olarak Cu(II) iyon adsorpsiyonu mg Cu(II)/g AK cinsinden artmış; adsorpsiyon yüzdesi bakımından ise azalmıştır.

Düşük çözelti derişimlerinde, bir protonun bir eşdeğer metal iyonu ile iyon değişimi esasına göre adsorplandığı; yüksek çözelti derişimlerinde ise yüzey kompleks tepkimeleri meydana geldiği öne sürülmektedir [162].

Sıcaklık Etkisi

Cu(II) iyonları adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, farklı çözelti derişimleri için 298, 308 ve 323 K adsorpsiyon ortam sıcaklıkları için incelenmiştir. Ortam pH değeri 6 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.19'da görülmektedir. Sıcaklık artışı ile adsorplanan Cu(II) iyonu miktarı artmıştır. Bu durum, kullanılan tüm aktif karbon numuneleri için bu şekilde bir gelişim göstermiştir. Sıcaklık artış etkisi tüm numunelerde farklı mertebelerde meydana gelmiştir. Bunun da, Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda numunelerin muhtelif özelliklerinin (özellikle yüzey gruplarından kaynaklanan özellikler) sıcaklık ile değişiminden kaynaklanabilecek farklılıklardan olduğu düşünülmektedir. Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda, numunelerin

sahip oldukları sıcaklıkla farklı davranım gösterebilecek yüzey gruplarının etkili olduğu açıkça görülmüştür (numunelerin yüzey alan, gözenek boyut ve hacimlerinden ziyade). Sıcaklık ile artan Cu(II) iyonlarının çözelti içerisindeki hareketliliği sonucu gözenekler içerisine daha hızlı ve daha kolay erişebilir olmaları da burada rol oynamış olabilir. Bu farklı özelliklerin hangisinin ne kadar etkili olduğunu tanımlamak, mevcut deneysel çalışma sonuçları ile net bir şekilde izah edilememiştir. Özellikle F3 numunesi için gözlenen, çok yüksek derişimlerde (1000 mg/l) bile ulaşılan %90'ın üzerindeki adsorpsiyon davranımı (298 K de %73 iken 323 K'de %93 mertebesinde bir adsorpsiyon gerçekleşmiştir), Cu(II) adsorpsiyonunda sıcaklık ile değişimin olası etkileri hakkında aydınlatıcı bilgilerin, bu numune ile sadece bu konu üzerinde yapılacak sistematik çalışmalar ile çok iyi bir şekilde ortaya konulabileceği düşünülmektedir. Larous ve Ç.A. [81], sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin artışı, adsorpsiyon için mevcut aktif yüzey kısımların sıcaklık ile artmasına bağlamışlardır.

Sıcaklık etkisinin numune özelliklerinden etkilendiği ve tüm numunelerde çok farklı davranımlara neden olduğu gözlenmiş olduğundan, bu etki F ve K tipi numuneler için kendi aralarında karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. F tipi numuneler kendi içerisinde karşılaştırıldığında aşağıdaki sonuçlar gözlenmiştir:

- F numunesi için Cu(II) iyonu adsorpsiyonu 298 K'de artan C_0 değerine bağlı olarak azalan şiddette olmak üzere %55-73 mertebesinde gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon ortam sıcaklığının 323 K'e çıkarılması bu numune için %60-96 mertebesinde adsorpsiyonun gerçekleşmesi ile sonuçlanmıştır. Sıcaklık etkisi, düşük C_0 değerlerinde %26 mertebesinde artışa neden olur iken, en yüksek C_0 değerinde %6 mertebesinde gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon ortam sıcaklığının 298 K'den 308 K'e çıkarılması, düşük C_0 değerlerinde %23 mertebesinde, yüksek C_0 değerinde ise %2 mertebesinde bir değişime neden olmuştur. Sıcaklık etkisi, bu numune için 298 K'den 308 K'e çıkılması durumunda çok daha önemli bir değişime neden olmuştur. Adsorpsiyon ortam sıcaklığının 308 K'den 323 K'e çıkarılması adsorpsiyonu olumlu etkilese de, mertebe olarak bir önceki sıcaklık değişimine göre daha düşük seviyede kalmıştır.
- F2 numunesi için Cu(II) iyonu adsorpsiyonu 298 K'de artan C_0 değerine bağlı olarak azalan şiddette olmak üzere %55-87 mertebesinde gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon ortam sıcaklığının 323 K'e çıkarılması bu numune için %70-94

mertebeğinde adsorpsiyonun gerçekleşmesi ile sonuçlanmıştır. Sıcaklık etkisi, düşük C_0 değerlerinde %7 mertebesinde artışa neden olur iken, en yüksek C_0 değerinde %15 mertebesinde gerçekleşmiştir. F2 numunesi için sıcaklığın 298 K'den 308 K'e çıkarılması, adsorpsiyonda C_0 değerlerine bağlı olarak (daha yüksek C_0 değerinde daha yüksek etki meydana gelecek şekilde) %2.5–5.7 arasında bir değişime neden olmuştur. Sıcaklığın 308 K'den 323 K'e çıkarılması ise adsorpsiyonda %2.5–9.25 arasında bir değişime neden olmuştur.

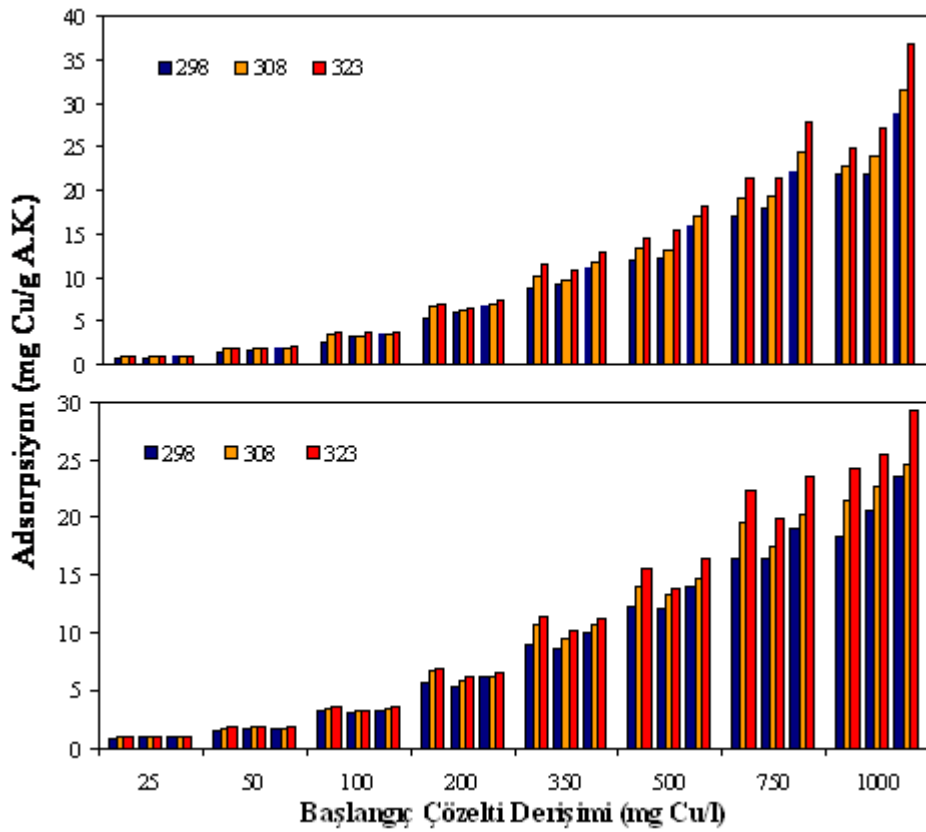
- F3 numunesi için Cu(II) iyonu adsorpsiyonu 298 K'de artan C_0 değerine bağlı olarak azalan şiddette olmak üzere %73-92 mertebesinde gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon ortam sıcaklığının 323 K'e çıkarılması bu numune için %93-98 mertebesinde adsorpsiyonun gerçekleşmesi ile sonuçlanmıştır. Sıcaklık etkisi, düşük C_0 değerlerinde %6 mertebesinde artışa neden olur iken, en yüksek C_0 değerinde %20 mertebesinde gerçekleşmiştir. Sıcaklığın 308 K'den 323 K'e çıkarılması (%6-10.6 arasında değişim), 298 K'den 308 K'e çıkarılmasından (%0.2-8.9 arasında değişim) daha etkili olmuştur. Sıcaklık değişimi, bu numune için adsorpsiyon yeteneğini önemli ölçüde etkilemiştir. Bu numune sıcaklığın da etkisi ile çok yüksek C_0 değerleri için bile (1000 mg/l) çok iyi mertebelerde Cu(II) iyonlarını adsorplama yeteneğine sahiptir.

F tipi numunelerin kendi aralarında belirli bir ortam sıcaklığı için karşılaştırılmaları durumunda, 298 K ortam sıcaklığı için farklı C_0 değerlerinde farklı oranlarda olsa da, $F3 > F2 > F$ şeklinde bir adsorpsiyon davranımı gösterdikleri açık bir şekilde görülmüştür. 308 K ortam sıcaklığı için F, F2 ve F3 numunelerin adsorpsiyon performansları birbirlerine göre 298 K'deki durumdan önemli farklılıklar ve C_0 ile düzensiz değişimler göstermiştir. Bu düzensizlik, sıcaklığın artışı ile F, F2 ve F3 numunelerinin bazı özelliklerinin farklı C_0 değerlerinde adsorpsiyona farklı tepkiler vermelerinden kaynaklanmıştır. Bu da, sıcaklık ile değişen numune özelliklerinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda çok fazla etkili olduğunu göstermektedir. Bu etki F ve F2 numuneleri arasında bariz bir şekilde görülmüştür. F2 ve F3 numuneleri birbirlerine göre 298 K'deki davranıma benzer sayılabilecek bir durum göstermiştir. 308 K'deki benzer davranım, ufak bazı değişimler ile 323 K'de de kendisini göstermiştir.

K tipi numuneler için aşağıdaki sonuçlar gözlenmiştir:

- K numunesi için Cu(II) iyonu adsorpsiyonu 298 K'de artan C_0 değerine bağlı olarak azalan şiddette olmak üzere %47-80 mertebesinde gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon ortam sıcaklığının 323 K'e çıkarılması bu numune için % 60-92 mertebesinde adsorpsiyonun gerçekleşmesi ile sonuçlanmıştır. Sıcaklık etkisi, düşük C_0 değerlerinde %10 mertebesinde artışa neden olur iken, yüksek C_0 değerlerinde %23 mertebesine kadar (1000 mg/l hariç) ulaşmıştır. Adsorpsiyon ortam sıcaklığının 298 K'den 308 K'e çıkarılması, farklı C_0 değerlerinde az da olsa farklılıklar olmakla birlikte %9-14 mertebesinde artışa neden olmuştur. Sıcaklık etkisi, bu numune için 298 K'den 308 K'e çıkılması durumunda çok daha önemli bir değişime neden olmuştur. Adsorpsiyon ortam sıcaklığının 308 K'den 323 K'e çıkarılması adsorpsiyonu olumlu etkilese de, mertebe olarak bir önceki sıcaklık değişimine göre daha düşük seviyede (%0.8-8) kalmıştır.
- K2 numunesi için Cu(II) iyonu adsorpsiyonu 298 K'de artan C_0 değerine bağlı olarak azalan şiddette olmak üzere %53-83 mertebesinde gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon ortam sıcaklığının 323 K'e çıkarılması, bu numune adsorpsiyonun için %65-95 mertebesinde gerçekleşmesi ile sonuçlanmıştır. Sıcaklık etkisi, farklı C_0 değerlerinde %5-12 mertebesinde artışa neden olmuştur. K2 numunesi için sıcaklığın 298 K'den 308 K'e çıkarılması, 500 mg/l C_0 değerine kadar %6 mertebesinde gerçekleşmiş olup, 750 ve 1000 mg/l için % 4 mertebesinde gerçekleşmiştir. Sıcaklığın 308 K'den 323 K'e çıkarılması ise adsorpsiyonda %0.8–8.25 arasında bir değişime neden olmuştur.
- K3 numunesi için Cu(II) iyonu adsorpsiyonu 298 K'de artan C_0 değerine bağlı olarak azalan şiddette olmak üzere %60-85 mertebesinde gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon ortam sıcaklığının 323 K'e çıkarılması, bu numune için adsorpsiyonun %74-95 mertebesinde gerçekleşmesi ile sonuçlanmıştır. Sıcaklık etkisi, düşük C_0 değerlerinde %6 mertebesinde artışa neden olur iken, en yüksek C_0 değerinde % 14 mertebesinde gerçekleşmiştir. Sıcaklığın 308 K'den 323 K'e çıkarılması (%3-9.6 arasında değişim), 298 K'den 308 K'e çıkarılmasından (%0.6-6 arasında değişim) daha etkili olmuştur. Artış, C_0 artışına bağlı olmayıp, farklı C_0 değerlerinde farklı gelişimler gözlenmiştir.

K tipi numunelerin kendi aralarında belirli bir ortam sıcaklığı için karşılaştırılmaları durumunda, 298 K ortam sıcaklığı için farklı C_0 değerlerinde farklı oranlarda olsa da K3 numunesi her iki diğer numuneden daha iyi performans göstermiştir. K ve K2 numunelerinin karşılaştırılmasında, %3-6 oranlarında değişen mertebede, 100-500 mg/l aralığında K numunesinin daha iyi performans gösterdiği, diğer C_0 değerleri için ise K2 numunesinin daha iyi performans gösterdiği belirlenmiştir. Sıcaklığın artırılması, K numunesinin K2 numunesine göre üstünlüğünü % 0.6-11 mertebesinde daha belirgin hale getirmiştir.



Şekil 4.19 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi (pH: 6).

pH Etkisi

Cu(II) iyonunun adsorpsiyonu ile ilgili olarak, pH 6 değerinin üzerinde Cu(II) iyonlarının çözelti içerisinde $\text{Cu}(\text{OH})_2$ formunda çökme davranımı gösterebilmesi nedeniyle, farklı çözelti derişimleri için sadece asidik ortam değerlerinde ($\text{pH} \leq 6$) adsorpsiyon davranımları incelenmiştir.

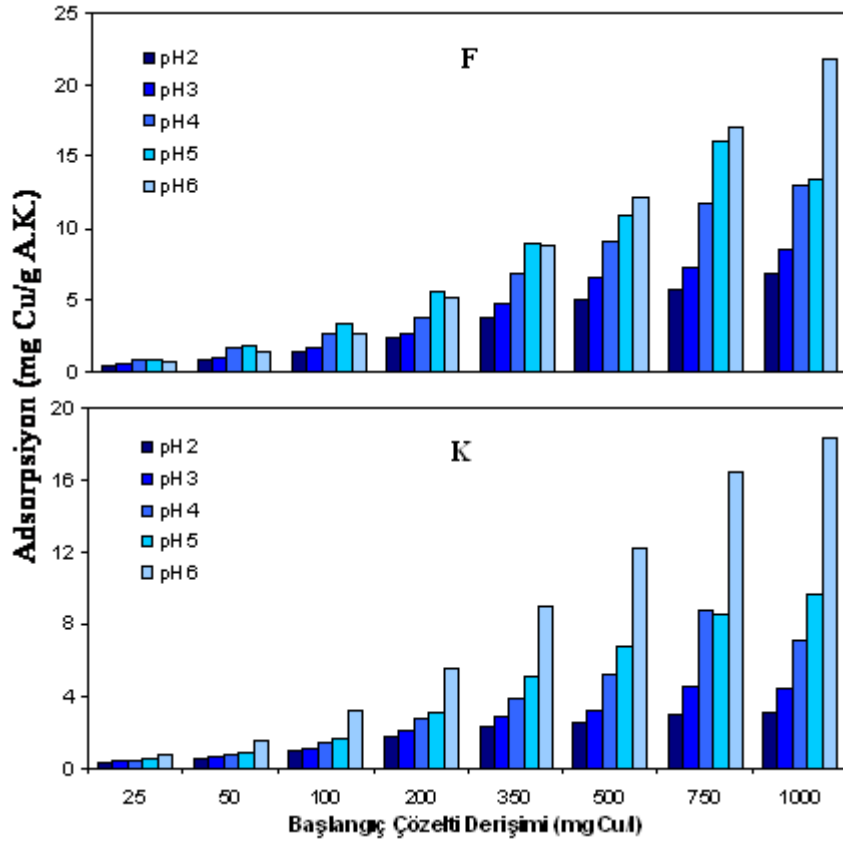
Şekil 4.20 incelendiğinde, genel olarak her iki numune (F ve K) için, ortam pH değerinin artışına bağlı olarak Cu(II) iyonu adsorpsiyonun arttığı açık bir şekilde

görülmektedir. Artış, her iki numune için de aynı şiddette olmamıştır. Bu durumun, Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda farklı ortam pH değerlerinin aktif karbon numunelerinin yüzey grup yapılarında meydana getirdiği farklı davranımların sonucundan kaynaklandığı düşünülmektedir. F ve K numunelerinin yüzey yükleri ile ilgili veriler incelendiğinde, 298 K ve pH 2’de her iki numune için de yüksek olan pozitif yüzey yükü (+20.60 ve +16.30 mV), sıfır yüzey yükünün meydana geldiği pH aralığında (F için 3.74; K için 3.86) hızla azalma göstermekte ve bu değerden sonra da pH 5-6 değerlerine kadar hızla büyük negatif değerler almaktadırlar. Bu durum, pH 4 değerine kadar gözlenen kısmen yavaş artışın ve sonrasında ise daha şiddetle artan Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun olası nedenlerinden birisinin, yüzey yükündeki bu işaret ve değer değişimlerinden kaynaklandığını göstermektedir. Düşük ortam pH değerlerinde her iki numunenin pozitif yüzey yük göstermiş olması, Cu(II) iyonu ile bu yüzeyler arasında meydana gelen elektrostatik itme nedeniyle ve ortamda bulunan fazla H^+ iyonlarının yüzeye adsorpsiyon konusunda Cu(II) iyonları ile çekişmesi sonucunda, düşük ortam pH değerlerinde Cu(II) iyonu adsorpsiyonu en düşük seviyede gerçekleşmiş olmasına neden olmuştur. Ortam pH değerinin artışı ile gerek çözelti içerisindeki H^+ iyonlarının derişiminin azalması ve gerekse de numunelerin yüzey yüklerinin Cu(II) iyonları ile elektrostatik çekme kuvvetinin artmasına neden olacak şekilde negatif yüzey yüklerine sahip olmaları, yüksek pH değerlerinde Cu(II) iyonu adsorpsiyonunu artırmıştır. Chang ve Ç.A. [158], Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna ortamın pH değerinin etkisi ile ilgili olarak, $pH < 3$ olması durumunda, karbon yüzeyinin protonlanması Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunu azalttığı; $pH \geq 4$ için, serbest OH^- iyonları karbon yüzeyi ile çözelti OH^- iyonları arasında Cu(II) iyonları için bir yarış oluşturmakta olup Cu(II) adsorpsiyonunu arttırdığını belirtmişlerdir.

Ortam pH değişimine bağlı olarak F ve K numuneleri için gözlenmiş olan Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonu ile ilgili değerlendirme sonuçları aşağıda verilmiştir:

- 298 K ortam sıcaklığında, F aktif karbon numunesi için, düşük çözelti derişimlerinde (< 350 mg/l), ortamın pH 5 değerinden büyük olması durumunda, Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda bir miktar azalma görülmüştür. Daha yüksek C_0 değerlerinde, pH artışına bağlı olarak adsorpsiyonda artış meydana gelmiştir.

- F numunesi için ortam pH değerinin 2'den 6'ya çıkarılması, tüm çözelti derişimleri için yaklaşık %27-39 arasında adsorpsiyon artışına neden olmuştur (298 K için).



Şekil 4.20 : Cu(II) iyonunun farklı pH değerlerindeki adsorpsiyon davranımı (T: 298 K).

- 298 K ortam sıcaklığında, F numunesi için düşük C_0 değerlerinde (<50 mg/l) %90'ın üzerinde, daha yüksek çözelti derişimlerinde ise %55-75 arasında bir Cu(II) iyonu giderimi gerçekleşmiştir. Çözelti derişimi artıkça, tutulan Cu(II) iyonu miktarı artmış, ancak yüzde giderim temelinde azalma meydana gelmiştir. F numunesi için pH etkisi 308 ve 323 K ortam koşulları için de incelenmiştir. Bu koşullarda, 298 K'de gözlenen düşük C_0 değerlerindeki azalma gözlenmemiş olup, tüm C_0 değerleri için pH artışına bağlı olarak Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda artış meydana gelmiştir. 323 K için, en yüksek ortam pH değerinde düşük C_0 değerlerinde (<100 mg/l) %90'ın üzerinde bir adsorpsiyon gerçekleşmiş olup, daha yüksek çözelti derişimleri için %60-87 arasında bir Cu(II) iyonu giderimi gerçekleşmiştir.

- 298 K ortam sıcaklığında, K aktif karbon numunesi, bütün çözelti derişimleri için, pH 5 değerinden sonra Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda önemli miktarda artış göstermiştir. Bu artış, %22-38 arasında gerçekleşmiştir.
- K numunesi için ortam pH değerinin 2'den 6'ya çıkarılması, tüm çözelti derişimleri için yaklaşık %38-56 arasında adsorpsiyon artışına neden olmuştur (298 K için).
- 298 K ortam sıcaklığında, en yüksek ortam pH değerinde K numunesi için çalışılan tüm C_0 değerlerinde %80'den daha büyük bir adsorpsiyon gerçekleşmemiştir. Yüzde adsorpsiyon cinsinden, artan C_0 değeri ile azalan oranlarda olmak üzere, %47-80 arasında bir Cu(II) iyonu adsorpsiyonu gerçekleşmiştir. 323 K ortam koşullarında, %60-92 mertebesinde bir adsorpsiyon gerçekleşmiştir.

F ve K numuneleri arasında gözlenen Cu(II) iyonu adsorpsiyonu farklılığını net bir şekilde ortaya koymak, bu numunelerin birçok özelliğinin birbirinden çok farklı olması ve her bir farklılığın da adsorpsiyonu değişik mertebelerde etkileyebilmesi nedeniyle kolay değildir. Yalnız, K numunesinde 298 K ortam sıcaklığında gözlenen düşük adsorpsiyon miktarının (F numunesine göre), 323 K ortam sıcaklığında ortadan kalkmış olması dikkat çekici bir durumdur. 323 K'de F ve K numuneleri, Cu(II) iyonu adsorpsiyonu bakımından çok benzer bir davranım göstermiştir (pH 6 için). 323 K'de F ve K numunelerinin yüzey yükleri sırasıyla -10.85 mV ve +2.25 mV olarak ölçülmüştür. K numunesinin söz konusu ortam koşullarında sahip olduğu pozitif yüzey yükü, Cu(II) iyonu adsorpsiyonu için olumsuz bir durum sergilemiş olmasına rağmen, F numunesi ile aynı özelliği gösteriyor olmasının nedenleri daha ayrıntılı bir şekilde incelenmelidir. Bunun olası bir nedeni, K numunesinin F numunesinden daha düşük mineral madde içeriğine sahip olmuş olması olabilir (eğer mineral maddenin Cu(II) iyonu adsorpsiyonuna etkisi yok ise); karbonlu malzeme yapısı aynı koşullarda K numunesinde daha fazladır. Mikro gözenekli yapı sergileyen K numunesinin yüksek sıcaklıkta gözeneklerinin genişlemesi ve/veya Cu(II) iyonlarının daha önce giremediği gözeneklere girebilir hale gelebilmeleri gibi nedenlerle de, adsorpsiyon gelişimi görülmüş olabilir.

4.2.2.3 Kadmiyum ağır metal iyonlarının giderilmesi

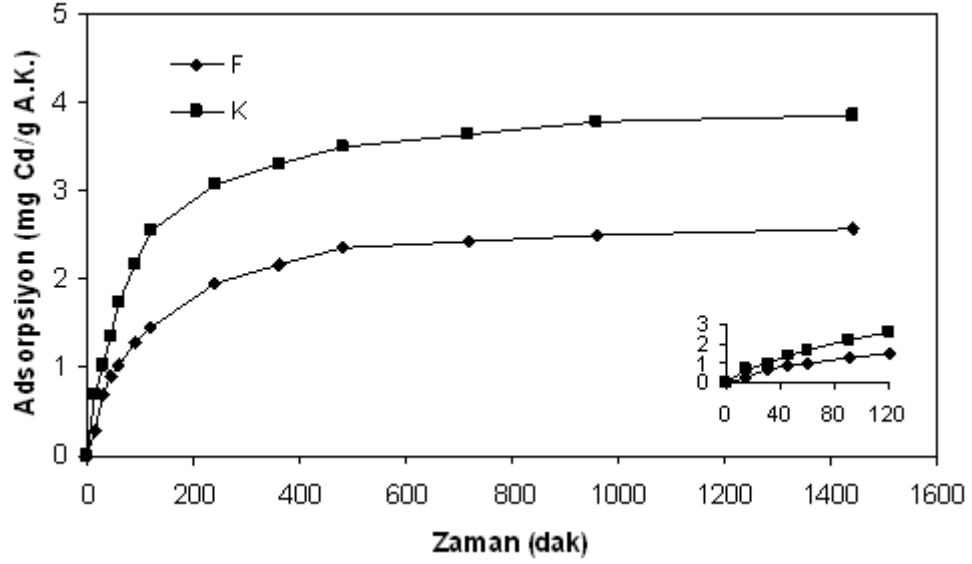
Literatürde [49, 77, 163-169], karboksilik yapılardaki değişimlerin Cd(II) iyonları adsorpsiyonunu etkilediği; düşük derişimlerde Cd(II) iyonu adsorpsiyonun yüzey karboksilik asit grupları ile Cd(II) katyonları arasında iyon değişimi ile meydana geldiği ifade edilmektedir. Adsorpsiyon tersinmez özelliğe sahiptir. Cd(II) iyonu adsorpsiyonu yüzeydeki oksijen içeren asidik fonksiyonel gruplar ile yakından ilgilidir. Karboksilik asit gruplarının uzaklaştırılması durumunda, tersinir adsorpsiyon meydana gelmektedir. Bunun nedeninin, diğer oksijen içeren fonksiyonel gruplar ile hidratlı Cd(II) iyonları arasındaki hidrojen bağının artması olduğu ifade edilmektedir [77]. Karboksilik asit grupların ortamdan uzaklaştırılması, adsorpsiyon kapasitesini azaltmaktadır. Cd(II) iyonları fenolik gruplarla etkileşime girmektedir. Sıcaklığın artışı Cd(II) iyonu adsorpsiyonunu azaltmaktadır. Bunun nedeni, adsorpsiyonun ekzotermik olup sıcaklığın Cd(II) iyonu adsorpsiyonunu engellemesidir [163]. Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun aktif karbonun gözenekli yapısındaki değişikliklerle ilişkili olmadığı ifade edilmektedir [49, 77].

Süre Etkisi

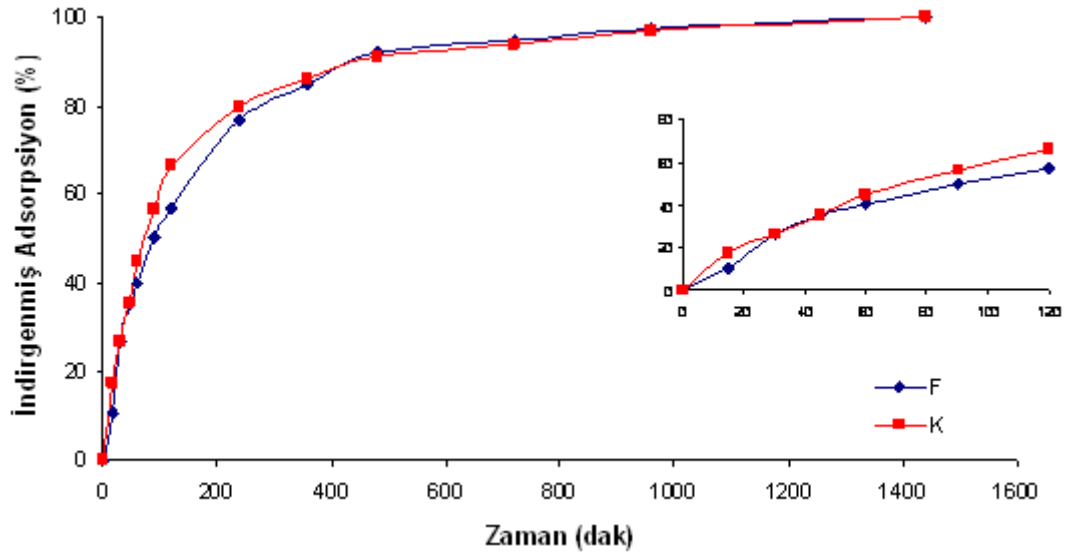
Ortam pH değeri 2.0 olan ve 1000 mg/l Cd(II) iyon derişimine sahip çözeltiden, 298 K sıcaklıkta Cd(II) iyonlarının zamana bağlı olarak adsorpsiyon davranımı, F ve K numuneleri için Şekil 4.21’de görölmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, zaman ile olan adsorpsiyon davranımının F ve K numuneleri için çok farklı oldukları ve 24 saatlik bir süre sonunda her iki numune için de adsorpsiyonun dengeye ulaştığı söylenebilir. Bu iki numunenin üretim koşullarından kaynaklanan birçok özelliğinin farklı oluşu, adsorpsiyon davranımında gözlenen gerek miktar gerekse de davranım olarak farklılıkların temelini oluşturmaktadır. Bu farklılığın nedenleri arasında, numunelerin gözenek boyut ve dağılımı, yüzey alanı, gözeneklerin hacimleri ve numunelerin sahip olmuş oldukları yüzey fonksiyonel grupları arasındaki farklılıklar sayılabilir.

Şekil 4.22 incelendiğinde, her iki aktif karbon numunesi için de ilk 240 dakika içerisinde, toplam adsorplanan miktarın %75’inden fazlasının adsorplandığı, daha sonraki sürelerde ise adsorpsiyonun yavaşlayarak devam ettiği ve 24 saatlik bir sürenin sonunda adsorpsiyonun dengeye ulaştığı görölmektedir. Cd(II) iyonu adsorpsiyonu, çalışılmış olan diğer iki ağır metal iyonundan önemli ölçüde

farklılıklar göstermiştir. Bunlar, adsorpsiyonun önemli ölçüde düşük gerçekleşmiş olması, adsorpsiyonun daha yavaş ilerlemesi ve K numunesinde F numunesine göre daha fazla tutunmanın meydana gelmiş olmasıdır. İlk 60 dakika içerisinde toplam adsorpsiyonun sadece %45’lik kısmı gerçekleşmiştir. Bu da adsorpsiyonun yavaş ilerlediğini göstermektedir.



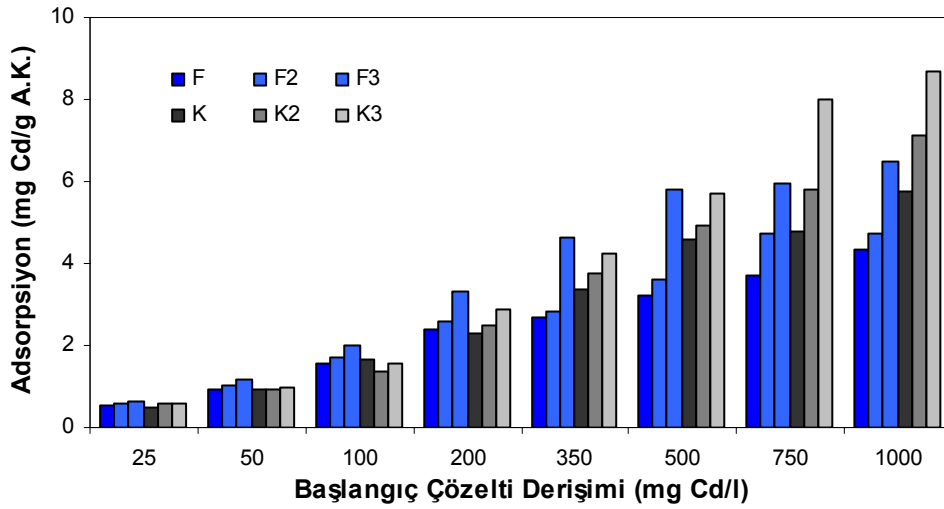
Şekil 4.21 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun zaman ile değişimi.



Şekil 4.22 : Başlangıç çözelti derişimine göre Cd(II) iyonu adsorpsiyon davranımı (T: 298 K, pH: 2).

Başlangıç Çözelti Derişimi Etkisi

Farklı Cd(II) iyonu derişimlerine sahip (25-1000 mg/l) çözeltilerden, farklı özelliklere sahip aktif karbon numuneleri kullanılarak Cd(II) iyonlarının giderilmesine yönelik çalışmaların sonuçları (pH 5, T: 298 K için), Şekil 4.23’de görülmektedir. Şekilden de görülebileceği üzere, orijinal hammadde üzerine uygulanmış olan mineral madde giderimleri, bunlardan üretilen aktif karbon numunelerinin (F2, F3, K2 ve K3) Cd(II) iyonunu tutma yeteneğini, F ve K numunelerine göre önemle ölçüde artırmıştır.



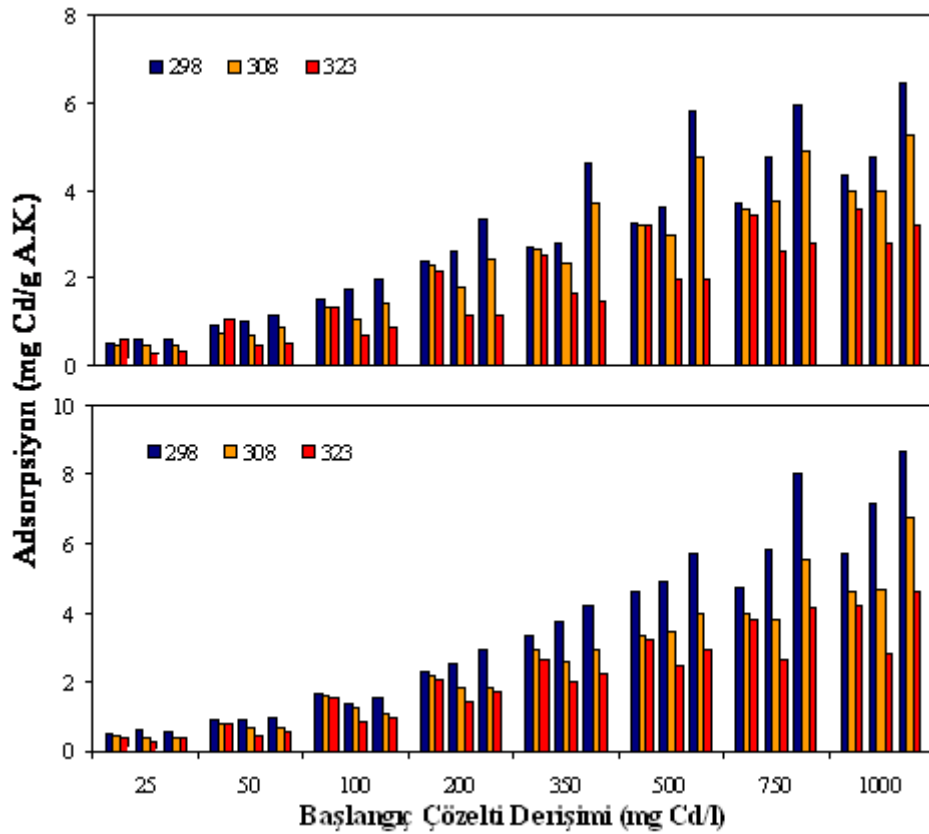
Şekil 4.23 : Başlangıç çözelti derişimine göre Cd(II) iyonu adsorpsiyon davranımı (T: 298 K, pH: 5).

F tipi numuneler karşılaştırıldığında, özellikle F3 numunesinin artan C_0 değeri ile diğer 2 numuneye (F ve F2) göre daha iyi bir performans gösterdiği açıkça görülmektedir. F3 ve F numuneleri arasında, 500 mg/l’lik C_0 değerine kadar %17-71 mertebesinde bir farkın başlangıç derişimden bağımsız olarak meydana geldiği; daha yüksek çözelti derişimlerinde bunun azaldığı ve 1000 mg/l çözelti derişimi için bu farkın %49 mertebesinde olduğu gözlenmiştir. F3 ve F2 arasında 350 mg/l’lik C_0 değerine kadar, C_0 değeri ile %2’den başlayıp %63’e kadar artan bir adsorpsiyon davranımı; sonraki çözelti derişimleri için ise, artan C_0 değerine bağlı olarak %36 mertebesine kadar azalan bir adsorpsiyon farkı gözlenmiştir. F2 ve F numunesi arasında düşük C_0 değerinde gözlenen %15’lik fark, artan farklı C_0 değerlerinde düzenli olmayan bir değişim göstermekle birlikte %9’a kadar düşmüştür. K tipi numunelerin karşılaştırılması durumunda, K3 numunesinin diğer her iki numuneye göre daha iyi performans gösterdiği açıkça görülmektedir. K3 ve K numuneleri

arasında 350 mg/l'lik çözelti derişiminden sonra % 24-68 arasında bir adsorpsiyon farkı meydana gelmiştir. K3 ve K2 numuneleri arasında ise, çözelti derişiminden bağımsız olarak %2-37 arasında bir adsorpsiyon farkı bulunmaktadır. K2 ve K numunesi arasında, 350 mg/l'den sonra %7-24 arasında bir adsorpsiyon farkı gözlenmiştir.

Sıcaklık Etkisi

Cd(II) iyonları adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, farklı çözelti derişimleri için 298, 308 ve 323 K adsorpsiyon ortam sıcaklıkları için incelenmiştir. Ortam pH değeri 5 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Şekil 4.24'den görüleceği üzere, genel olarak çalışılan tüm aktif karbon numuneleri ve başlangıç çözelti derişimleri için, sıcaklık artışı ile adsorpsiyonda bir azalma meydana gelmiştir (F numunesi için 25 ve 50 mg/l başlangıç çözelti derişimleri hariç).



Şekil 4.24 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi (pH: 5).

Kullanılan aktif karbon numuneleri ve çalışılan farklı başlangıç çözelti derişimlerine de bağlı olarak, sıcaklık artışı ile adsorplanan Cd(II) iyonu miktarında %10-65 arasında bir azalma olmuştur. Bu azalma miktarı ile C_0 arasında belirgin bir ilişki tespit edilememiş olup, numunenin söz konusu ortam koşullarındaki özellikle yüzey

karakteristiklerindeki davranım farklılıklarından önemli ölçüde etkilendiği açık bir şekilde görülmüştür.

Sıcaklık etkisinin numune özelliklerinden etkilendiği ve tüm numunelerde çok farklı davranımlara neden olduğu gözlenmiş olduğundan, sıcaklık etkisi F ve K tipi numuneler için kendi aralarında karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

F tipi numuneler kendi içerisinde karşılaştırıldığında aşağıdaki sonuçlar gözlenmiştir:

- F numunesi, 50 mg/l'lik çözelti derişimine kadar sıcaklık ile daha yüksek C_0 değerlerinde olduğundan farklı bir davranım göstermiştir. 50 mg/l'lik C_0 değerine kadar, sıcaklığın 298 K'den 308 K'e çıkarılması, Cd(II) iyonu adsorpsiyonda %15-20 mertebesinde azalmaya; 308 K'den 323 K'e çıkarılması ile de %33-40 mertebesinde artışa neden olmuştur. 100 mg/l ve üzerindeki çözelti derişimlerinde ise, 500 mg/l'e kadar ortam sıcaklığının 298 K'den 323 K'e çıkarılması, adsorpsiyonda %1.5-15 arasında bir azalmaya neden olmuştur; bu değişim genel olarak artan C_0 değeri ile daha az olacak şekilde gerçekleşmiştir. 750 ve 1000 mg/l başlangıç çözelti derişimleri için, artan C_0 değerine de bağlı olarak, sıcaklık artışı adsorpsiyonda %6-17 arasında bir azalmaya neden olmuştur.
- F2 numunesi için tüm C_0 değerlerinde Cd(II) iyonu adsorpsiyonunda sıcaklık artışı ile önemli ölçüde bir azalma meydana gelmiştir. Bu azalmanın şiddeti, özellikle 100 mg/l'den sonra artan C_0 değerine bağlı olarak düşmüştür; 298 K'den 323 K'e 100 mg/l'lik çözelti derişiminde %60 mertebesinde gözlenen adsorpsiyondaki azalma, 1000 mg/l için %40 mertebesinde gerçekleşmiştir. Sıcaklığın 298 K'den 308 K'e çıkarılması durumunda, yüksek C_0 değerlerinde (≥ 350 mg/l) azalma şiddeti hemen hemen sabit sayılabilecek (~%17) bir seviyede gerçekleşmiştir. Benzer durum, sıcaklığın 308 K'den 323 K'e çıkarılması durumunda da görülmüştür (~%29 mertebesinde sabit sayılabilecek bir azalma meydana gelmiştir).
- F3 numunesi, tüm C_0 değerlerinde artan sıcaklık ile adsorpsiyonda belirgin bir şekilde azalma meydana gelmiştir. C_0 ile adsorpsiyondaki azalma (sıcaklık artışına bağlı olarak), belirli bir C_0 değerine kadar adsorpsiyon yüzdesinde artan şiddette bir azalma, sonraki C_0 değerlerinde ise azalan şiddette bir azalma eğilimi şeklinde olmuştur. Sıcaklığın 298 K'den 323 K'e

çıkarılması, C_0 : 25 mg/l için %47 mertebesinde bir azalmaya neden olmuş, 350 mg/l'de şiddeti artarak %67.50'ye çıkmış ve sonraki C_0 değerlerinde şiddeti azalarak 1000 mg/l'de %50 mertebesinde adsorpsiyonda bir azalmaya neden olmuştur. Sıcaklık etkisi, 298 K'den 308 K'e çıkıldığında %20-25 mertebesinde olmuş iken, 308 K'den 323 K'e çıkılması durumunda %40-60 mertebesinde bir azalmaya neden olacak şekilde bir davranım göstermiştir. Bu numunenin Cd(II) iyonu adsorpsiyon yeteneği, sıcaklık artışı ile önemli ölçüde olumsuz etkilenmiştir.

Literatürde Cd(II) iyon adsorpsiyonu ile ilgili, bazik aktif karbonların asidik özellik gösterenlere göre daha fazla Cd(II) iyonu adsorpladıkları [164], Cd(II) iyonlarının aktif karbondaki mikro gözeneklerde fiziksel adsorpsiyon ile yer değiştirme mekanizmasına göre meydana geldiği [165], Cd(II) iyon adsorpsiyonunda elektrostatik etkileşim kuvvetlerin ve spesifik kimyasal etkileşimlerin önemli rol oynadığı [166], adsorpsiyonun gözenek ve yüksek yüzey alandan kaynaklandığı [167, 168], Cd(II) iyon adsorpsiyonunun yüzeydeki oksijen içeren asidik yüzey fonksiyonel gruplar ile (özellikle karboksilik asit grupları ile) yakından ilişkili olarak gelişim gösterdiği [49, 77] gibi çeşitli ve farklı bulgular yer almaktadır. F numunelerinin kendi aralarında karşılaştırılmaları durumunda, tüm numunelerin sıcaklık ile Cd(II) iyonu adsorpsiyonunda azalma göstermelerine rağmen, değişime verdikleri tepkiler çok farklı mertebelerde meydana gelmiştir. Bu tepki, $F_3 > F_2 > F_1$ şeklinde olmuştur. Adsorpsiyon davranımındaki tepkiler, ortamdaki Cd(II) iyon derişiminden de etkilenmiştir. Numunelerin özellikleri incelendiğinde, sıcaklık ile meydana gelen değişimin, daha düşük sıcaklıkta (298 K) tüm numunelerin daha yüksek negatif zeta potansiyeline sahip oldukları (-12 ile -15 mV arasında), sıcaklığın 323 K olması durumunda ise yine bu değerlerin negatif olmakla birlikte şiddet olarak azaldığı (-3.7 ile -6.3 mV arasında) görülür. Bu durumda aktif karbon ile Cd(II) iyonu adsorpsiyonun elektrostatik çekme kuvvetlerinden kaynaklanan bir adsorpsiyon mekanizmanın etkin olması durumunda, sıcaklık ile adsorpsiyonda azalma olması beklenir. Burada gözlenen bu durum da, adsorpsiyonun önemli sayılabilecek ölçüde elektrostatik çekme kuvvetlerinden kaynaklandığı ve adsorpsiyon mekanizmasında bunun etkin olduğu sonucu çıkarılabilir. F, F2 ve F3 numune özelliklerinin kendi aralarında karşılaştırılmaları durumunda, diğerleri ile çok büyük fark olmasa da F numunesi en yüksek negatif yüzey yüküne sahiptir. F2

ve F3 numunesinin F numunesinden önemli ölçüde çok daha fazla Cd(II) iyonu adsorpsiyonu göstermiş olmaları, elektrostatik etkileşimin tek başına adsorpsiyon mekanizmasında rol oynamadığını açık bir şekilde ortaya koymaktadır. F2 ve F3 numunelerinin daha fazla gelişmiş olan gözenek yapıları da (F numunesine göre), bu numuneler arasındaki olası adsorpsiyon farkının nedenleri arasındadır. F numunesinin diğer 2 numuneye göre daha fazla miktarda mineral madde içermesi de, adsorpsiyonun karbon yüzeyinde gelişiyor olması durumunda, diğer 2 numuneye göre gösterdiği daha düşük Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun bir başka nedeni olabilir. Numuneler arasındaki özelliklerdeki farklılıklar ve bu özelliklerin birçoğunun olası adsorpsiyon mekanizmasında F2 ve F3 lehinde olması, burada da literatürde bahsedilen nedenlerin birçoğunu destekler nitelikte olup, hangisinin esas olarak etkin olduğunu ve/veya ne ölçüde etkin olduğu konusunda kesin bir fikir vermemiştir. Ancak, sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun önemli ölçüde düşmüş olması ve sıcaklık ile yüzey yükü haricindeki diğer özelliklerin (özellikle gözeneklilik) çok büyük ölçüde değişmeyeceği düşünüldüğünde, aktif karbon numunelerinin negatif yüzey yüküne sahip olmaları durumunda, adsorpsiyonun elektrostatik çekme kuvvetlerinin etkin olduğu mekanizma ile önemli ölçüde meydana geldiği söylenebilir.

K tipi numuneler için aşağıdaki sonuçlar gözlenmiştir:

- K numunesi için tüm C_0 değerlerinde farklı olmakla birlikte sıcaklık artışına bağlı olarak adsorpsiyonda azalma meydana gelmiştir. Sıcaklığın 298 K'den 323 K'e çıkarılması, adsorpsiyonda %10-30 arasında bir azalmaya neden olmuştur. Bu azalma, C_0 değeri ile değişim göstermiş olup, bu konuda bir ilişki tespit edilememiş olmakla birlikte, düşük C_0 değerlerinde (≤ 200 mg/l) % 10 mertebesinde bir azalma şeklinde gerçekleşirken, daha yüksek C_0 değerlerinde azalma miktarı %20-30 mertebesinde gerçekleşmiştir. Özellikle $C_0 \geq 350$ mg/l çözelti derişimleri için, sıcaklığın 298 K'den 308 K'e çıkarılması durumunda adsorpsiyondaki azalma çok daha belirgin olmuştur (%13-25 mertebesinde); sıcaklığın 308 K'den 323 K'e çıkarılması, adsorpsiyonda %5-10 arasında bir azalmaya neden olmuştur.
- K2 numunesi için tüm C_0 değerlerinde farklı miktarlarda da olsa, sıcaklığın 298 K'den 323 K'e çıkarılması, adsorpsiyonda %40-60 mertebesinde bir azalmaya neden olmuştur. Bu azalma miktarının şiddeti, 100 mg/l'lik C_0

değerine kadar azalan (%55'den %40'a) sonrasında ise C_0 değerinin artışına bağlı olarak artan (%40'dan %60'a) bir eğilim göstermiştir.

- K3 numunesi için de tüm C_0 değerlerinde sıcaklık artışı ile adsorpsiyonda önemli ölçüde azalma meydana gelmiştir. Bu azalma, sıcaklığın 298 K'den 323 K'e çıkarılması durumunda, %39-48 mertebesinde gerçekleşmiştir. 350 mg/l C_0 değerinden sonra bu etki sabit sayılabilecek bir mertebede (%46.5-48); 200 mg/l'e kadar ise %39-40 mertebesinde gerçekleşmiştir.

Cd(II) iyonunu tutma eğilimleri bakımından karşılaştırıldığında, 298 K ortam sıcaklığında $C_0 \geq 200$ mg/l çözelti derişimleri için numunelerin adsorpsiyon davranımı $K3 > K2 > K$ şeklinde gerçekleşmiştir. Numune özellikleri karşılaştırıldığında, bu durum, numunelerin gerek yüzey alan gerekse de mikro ve toplam gözenek hacimlerinin gelişmişliği ile uyumlu bir davranım göstermiştir. 298 K'de tüm numuneler negatif yüzey yüküne sahiptir. F grubu numunelerinde olduğu gibi, burada da elektrostatik çekim kuvvetleri adsorpsiyonda önemli rol oynamış olabilir. Bunun daha iyi anlaşılması için sıcaklık ile değişimleri incelendiğinde, sıcaklık artışı ile tüm numunelerin farklı mertebelerde de olsa (C_0 değerine de bağlı olarak) adsorpsiyonun azaldığı, ancak azalma miktarlarının numunelerin gözenek yapısı gibi özelliklerinin gelişmişliği doğrultusunda olmadığı ($K2 > K3 > K$) açık bir şekilde görülmüştür. Numunelerin 323 K'deki adsorpsiyon davranımları incelendiğinde, 500 mg/l'lik C_0 değerine kadar $K > K3 > K2$ şeklinde bir adsorpsiyon davranımı gösterdiği belirlenmiştir. Daha sonraki C_0 değerlerinde ise, $K3 > K > K2$ sıralamasında bir adsorpsiyon gelişimi meydana gelmiştir. Bu durum, numunelerin gözenek gelişmişliği ile hiç de uyumlu bir davranım değildir. 323 K'de numunelerin yüzey yükü değerleri incelendiğinde, tüm numunelerin pH 5 ortam koşullarında pozitif yüzey yüküne sahip oldukları görülür. Bu ortam koşullarında elektrostatik çekme kuvvetlerinden ziyade itme kuvvetleri rol oynayacağından, bu ortam koşullarında Cd(II) iyon adsorpsiyonunda numunelerin gözenek gelişmişliğinden çok daha farklı özelliklerinin rol oynadığı açıkça görülür. Numunelerin toplam bazik ve asidik özellikleri karşılaştırıldığında, K numunesinin bazik özelliğinin diğer 2 numuneye göre daha gelişmiş olduğu görülür. Bazik özelliğe sahip numunelerin daha iyi adsorpsiyon davranımı gösterdikleri [164] yönündeki bulgular da dikkate alındığında, yüzey yükünün pozitif olduğu ortam koşullarında Cd(II) iyon adsorpsiyonunun gözenek gelişmişliğinin dışında çok daha farklı bir adsorpsiyon

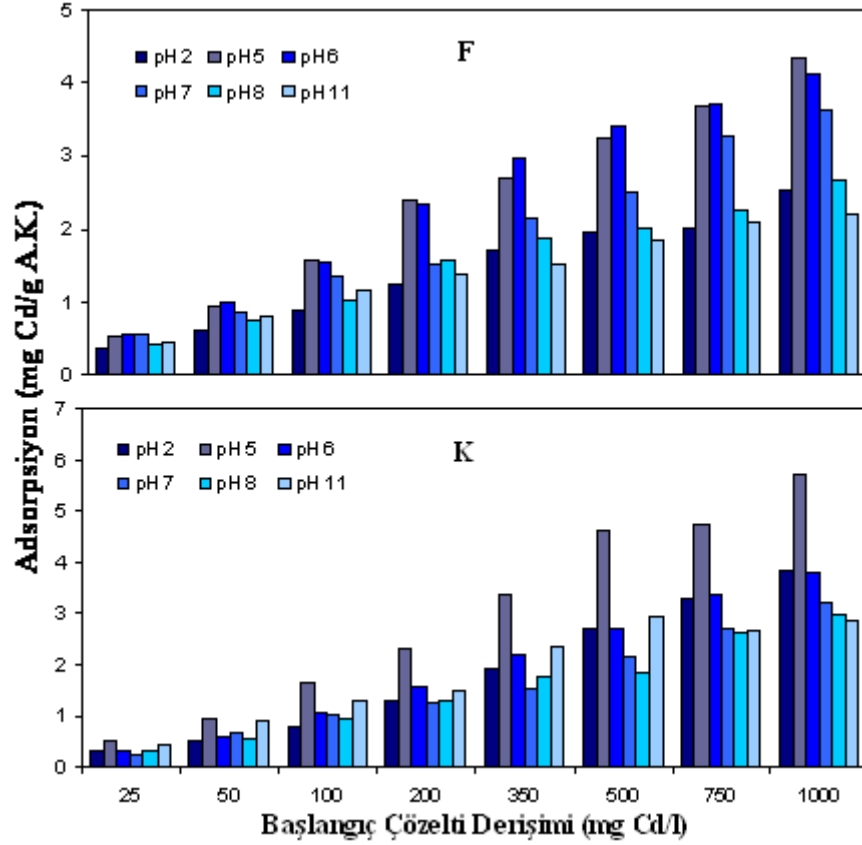
mekanizması ile meydana geldiği (belki de bazik gruplar ile etkileşiminin önem arz ettiği) ifade edilebilir. Bu konuda daha kapsamlı ve sistematik çalışmalar yapılmalıdır.

Yukarıda fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleriyle üretilen aktif karbon numunelerinin farklı sıcaklıklarda gösterdikleri farklı adsorpsiyon davranımlarından, Cd(II) iyonunun aktif karbon yüzeyinde adsorpsiyon davranımının, söz konusu ortam koşullarında aktif karbon numunelerinin göstermiş oldukları davranıma göre farklı adsorpsiyon mekanizmaları ile adsorplandıklarını açık bir şekilde göstermektedir. Literatürde Cd(II) iyonu adsorpsiyonu ile ilgili olarak farklı çalışmacıların çok farklı adsorpsiyon mekanizmaları önermiş olmalarının başlıca nedeni de bu gibi gözükmeştir. Eldeki mevcut adsorpsiyon davranımları incelendiğinde, adsorpsiyon ortam koşullarında aktif karbon numunelerinin negatif yüzey yükü davranımı gösterdiği durumlarda, Cd(II) iyon adsorpsiyonunun önemli ölçüde elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olduğu bir mekanizma ile meydana geldiği ve numunelerin gözeneklilik yapısının ve yüzey alan gelişmişliğine bağlı olarak da (hemen hemen aynı miktarda asidik gruplar içermeleri durumunda) adsorpsiyonun bundan olumlu yönde etkilendiği söylenebilir. Diğer yandan, adsorpsiyonun meydana geldiği ortam koşullarında aktif karbon numunesinin pozitif yüzey yükü göstermesi durumunda, çok farklı bir adsorpsiyon olayının meydana geldiği, bu durumda muhtemelen toplam bazik grupların adsorpsiyonda daha önemli bir rol oynadığı ifade edilebilir. Pozitif yüzey yükünün meydana geldiği ortam koşullarında, asidik yüzey oksijen grupların iyonizasyon derecesinin oldukça düşük olduğu literatürde ifade edilmiştir [25]. Bu konuda çok daha net bir yargıya varmak için, numune özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabildiği çalışmalar yapılmalı ve bazı özellikleri aynı olan numuneler ile Cd(II) iyonu adsorpsiyonu için belirtilen bu unsurların irdelenmesine yönelik sistematik bir çalışma yapılmalıdır.

pH Etkisi

Cd(II) iyonunun adsorpsiyonu ile ilgili olarak asidik, nötral ve bazik ortam pH değerlerinde (pH 2-11), farklı çözelti derişimlerinde adsorpsiyon davranımları incelenmiştir. Şekil 4.25’den de görülebileceği üzere, adsorpsiyon asit-baz aralığında düzenli artış veya azalış göstermemiştir. Çalışılan tüm başlangıç çözelti derişimleri ve ortam sıcaklıkları için genel olarak pH 2 değerinden pH 5 değerine çıkıldığında adsorpsiyon artmıştır; F numunesi için 298 K’de pH artışı 5-6 aralığında (K

numunesi için pH 5) yüksek adsorpsiyon davranımı göstermiştir. Daha sonraki pH değerlerinde ise Cd(II) iyonu adsorpsiyonunda azalma gözlenmekle birlikte, numune cinsine ve muhtemelen numunenin farklı ortamlarda gösterdikleri davranım özellikleri nedeniyle, belirli çözelti derişimleri için belirli dalgalanmalar söz konusu olmuştur.



Şekil 4.25 : Cd(II) iyonunun farklı pH değerlerindeki adsorpsiyon davranımı (T: 298 K).

750 mg/l'in üzerindeki başlangıç çözelti derişimleri için, tüm numune ve ortam koşullarında pH 5 değerine kadar Cd(II) iyonu adsorpsiyonunda belirgin bir artış, sonraki tüm pH değerlerinde ise kademeli olarak azalış meydana geldiği açık bir şekilde görülmektedir. F numunesi için 298 K ortam sıcaklığında $C_0 \leq 500$ mg/l için pH 6 değerine kadar adsorpsiyonda bir artış olduğu (ki bu artış aşağıda da ifade edileceği üzere muhtemelen oksijen içeren fonksiyonel grupların davranışı ile birlikte yüzeyin yüksek negatif yükünden kaynaklanan elektrostatik çekim kuvvetleri etkisi ile meydana gelmiştir), sonraki çözelti derişimlerinde ise bunun pH 5 değerine doğru kayma eğilimi gösterdiği görülmektedir. F numunesi için düşük C_0 değerleri için (≤ 100 mg/l), pH 11 değerinde adsorpsiyonda belirgin bir artış gözlenmiştir. Mevcut

veriler ve numune özellikleri irdelendiğinde, bu durumun 2 nedenden kaynaklanabileceği ifade edilebilir. Birinci neden olarak, yüksek ortam pH değerlerinde Cd(II) iyonlarının çökme davranımı gösterebilmesi şeklinde düşünülebilir. Aktif karbon içermeyen şahit numune için böylesi bir çökme davranımına rastlanmamıştır. Eğer çökme olayı var ise, ortamdaki aktif karbon numunesinin özelliğinden de önemli ölçüde etkilenecek şekilde bu olayın meydana geliyor olması gerekmektedir. İkinci ve eldeki mevcut verilerin daha somut olarak gösterdiği neden ise, numune özelliklerinin adsorpsiyon ortam koşullarında gösterdikleri yüzey yüklerine de bağlı olarak meydana gelen farklı Cd(II) iyonu adsorpsiyonu mekanizması sonucu, oksijen içeren fonksiyonel grupların etkisinin azaldığı ve/veya değişen ortam pH değeri ile aynı kaldığı durumlarda, elektrostatik çekim kuvvetinin daha etkin bir şekilde adsorpsiyon olayını sürüklüyor olmasıdır. Daha önceki bölümde, adsorbe edici yüzeyin negatif yüzey yüküne sahip olması durumunda, Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun önemli ölçüde elektrostatik çekim kuvvetlerinden kaynaklanabileceği ifade edilmiştir. F numunesinin 298 K'deki yüzey yükü davranımı incelendiğinde, diğer numune ve ortam koşullarına göre en yüksek negatif değere sahip olduğu (-24.7 mV, pH 11) görülür. Numunenin içerdiği oksijen içeren fonksiyonel grupların (özellikle asidik yüzey gruplar) asidik ve bazik ortam koşullarında gösterecekleri farklı dissosiasyon davranımı da Cd(II) iyonu adsorpsiyonunda önemli bir rol oynadığından, asidik pH ortam koşullarında ulaşılan yüksek negatif yüzey yükünün de katkısı ile (-15 ve -18.6 mV, pH 5 ve 6) en yüksek adsorpsiyon meydana gelmiş; sonraki pH değerlerinde asidik yüzey grupların adsorpsiyon davranımındaki farklılaşma nedeniyle, adsorpsiyonda çok belirgin bir azalmaya (negatif yüzey yükü daha fazla artmış olması rağmen) neden olmuştur. Bazik ortam koşullarında aktif karbon numunesinin asidik gruplarının gösterdiği davranımın etkisinin en aza indiği veya etkinin değişmediği, numunenin de daha yüksek negatif yüzey yükü göstermesinden kaynaklanan elektrostatik çekim, adsorpsiyon mekanizmasının da etkisi ile Cd(II) iyonu adsorpsiyonunda belirgin bir artış, daha yüksek pH değerinde (pH 11) meydana gelmiş gibi gözükmektedir. Elektrostatik çekim, adsorpsiyon davranımına özellikle düşük çözelti derişimlerinde etkili olabilmekte ve çözelti derişim sınırı da numunenin gösterdiği negatif yük miktarına göre değişim gösteriyor gibi gözükmektedir. F numunesinin 298 K'de gerçekleştirilen Cd(II) iyonu adsorpsiyon davranımında, $C_0 \leq 100$ mg/l için yüksek pH değerinde elektrostatik çekim etkisinin hissedilebilir boyutlarda olduğu, daha yüksek

C_0 değerlerinde bu etkinin önemini yitirdiği ifade edilebilir. Aynı numunenin 323 K'deki adsorpsiyon özellikleri incelendiğinde, 298 K'dekine benzer bir durum burada da görüldüğü, ancak yüksek pH değerinde gözlenen adsorpsiyon artışının çok daha düşük C_0 değerleri için olduğu ($C_0 \leq 50$ mg/l) açık bir şekilde görülmüştür. 323 K'de F numunenin pH 11'deki yüzey yükünün -15.5 mV olduğu dikkate alındığında, yukarıda ifade edilen Cd(II) iyonunun aktif karbon yüzeyinde olası adsorpsiyon mekanizması ile ilgili güçlendirici bir katkı yaptığı görülür. Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun, karbon yüzeyinde bulunan oksijen içeren asidik fonksiyon gruplar ile bağıntılı olarak meydana geldiği, karboksilik asit gruplarının adsorpsiyonu etkilediği literatürde ifade edilmektedir [49, 77, 169].

K numunesi için, pH 5 değerinde en yüksek Cd(II) iyonu adsorpsiyonu meydana gelmiştir. Daha yüksek pH değerlerinde ani bir azalmanın ardından, $C_0 \leq 500$ mg/l için artan pH değerlerinde dalgalı bir durum gözlenmiştir (özellikle pH 11'de artış meydana gelmiştir). K numunesi için de F numunesine benzer bir davranım söz konusudur. Ancak K numunesinde bu davranım çok daha büyük C_0 değerleri için gerçekleşmiştir. K numunesi 5 ve üzerindeki pH değerlerinde artan negatif yüzey yüküne sahiptir. F numunesi için bahsedilen olası Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun bu numune için de geçerli olduğu düşünülmektedir. Burada, daha yüksek C_0 değerleri için pH 11 değerinde artış gözlenmiş olması, F ve K numunelerinin içerdikleri asidik yüzey grupların (özellikle karboksilik gruplar) F numunesine göre oldukça düşük miktarlarda olmasından kaynaklanabilir. Bu grupların yeterli miktarda olmayışı, elektrostatik çekim kuvvetlerinin daha etkin rol oynamasını sağlamış ve bunun sonucunda da daha yüksek C_0 değerlerinde bile adsorpsiyonda bu mekanizmanın etkisini önemli ölçüde göstermesine neden olmuş olabilir. 323 K'deki sonuçlar incelendiğinde, K numunesinin bu ortam koşullarında pH 8.8 değerine kadar pozitif yüzey yüküne sahip olduğu görülür. Bir önceki bölümde de ifade edildiği üzere, pozitif yüzey yüküne sahip aktif karbon yapıları için farklı bir adsorpsiyon mekanizması üzerinden adsorpsiyonun gerçekleştiği düşünülmektedir. 323 K için de pH 5 değerinden sonra adsorpsiyonda ani bir azalma meydana gelmiş olup, pH 11 değerine kadar (-2.3 mV, pH 11) özellikle pH 7 ve 8 değerleri için sabit sayılabilecek bir adsorpsiyon gözlenmiştir. $C_0 \leq 100$ mg/l için ise, pH 11 değerinde muhtemel bir elektrostatik çekim mekanizması ile gerçekleşen adsorpsiyon etkisiyle, adsorpsiyonda bir artış gözlenmiştir. Daha yüksek C_0 değerlerinde, pH 7, 8 ve 11

değerleri için önemli sayılabilecek ölçüde bir değişim gözlenmemiştir (çoğunlukla sabit bir gelişim olmuştur).

Sonuç olarak, Cd(II) iyonunun aktif karbon gibi yüzeylerde adsorpsiyonunda, yüzeyin negatif yüke sahip olduğu adsorpsiyon ortam koşullarında, adsorpsiyonun öncelikle yüzeydeki muhtemel asidik yüzey gruplarının davranımından ve bununla birlikte de elektrostatik çekim kuvvetleri etkisi altında bir davranım gösterdiği ifade edilebilir. Asidik fonksiyonel grupların numunede yeterli miktarda olması durumunda, bu grupların adsorpsiyonda etkisinin, farklı pH ortamında gösterecekleri aktifliğe bağlı olarak adsorpsiyonda daha önemli rol oynamaktadır. Yüzey yükündeki negatif değerın büyüklüğüne de bağlı olarak, çok yüksek pH değerlerinde (asidik yüzey grupların etkisini önemli ölçüde yitirdiği veya etkisini aynı olarak gösterdiği koşullarda) ortamın özellikle düşük C_0 değerleri için elektrostatik çekim kuvvetlerinden kaynaklanan adsorpsiyonun etkili olduğu söylenebilir. Elektrostatik çekim mekanizması ile meydana gelen adsorpsiyon, belirli bir çözelti derişiminden sonra etkisini kaybetmektedir. Bu derişim, numunenin asidik gruplarının miktarına ve yüzey yükünün negatif büyüklüğüne göre farklılık göstermektedir.

4.2.3 Ağır metal iyon adsorpsiyonunun model denklemlerle değerlendirilmesi

Ağır metal iyonlarının adsorban yüzeyine tutunması adsorpsiyon izotermi ile gösterilebilen bir taşınım olayıdır. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sürecinde denge halinde adsorplanan maddenin sıvı ve katı fazı arasındaki ilişkisinin ne şekilde bir davranım gösterdiğini belirtir. Değişik adsorpsiyon modellerine izoterm verileri uygulanarak, adsorpsiyonu en iyi ifade eden model elde edilmeye çalışılır. Adsorpsiyon izotermi genel olarak sabit sıcaklıkta birim adsorblayıcı kütlede adsorplanmış metal iyon miktarı (q_e) ve çözeltide kalan metal iyonu derişimi (C_e) arasındaki denge ilişkisini gösterir. Literatürde sıvı faz adsorpsiyon çalışmalarında uygulanan adsorpsiyon izoterm modelleri genel olarak Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips (diğer bir adı da Langmuir-Freundlich izotermidir) ve Redlich-Peterson (RP) eşitlikleridir. Bu modeller ile ilgili gerekli açıklamalar Bölüm 3.3’de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Bunlar arasından uygulamada sıklıkla başvuru alan modeller Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleridir.

Ağır metal adsorpsiyonunun kinetik çalışması veya başka bir ifade ile adsorpsiyon dinamiğı ile ilgili çalışmalar, adsorplanan maddenin adsorplanma hızını belirlemekte

ve bu hız, katı-çözelti ara yüzeyinde adsorplanan maddenin kalış zamanını kontrol etmekte ve adsorpsiyonun olası mekanizmaları ile ilgili bilgilerin açığa çıkmasına yardımcı olmaktadır. Kinetik parametreler, adsorpsiyon sürecinin modellenmesinde önemli olan adsorpsiyon hızının belirlenmesini sağlamaktadır. Sıvı fazda adsorpsiyon kinetiği, ilgili uygun model eşitliklerin dayandığı prensipler de esas alınarak adsorpsiyon olayının mekanizması hakkında bir fikrin ortaya çıkmasına yardımcı olur. Sıvı fazda adsorpsiyon olayı, genel olarak Bölüm 3.1’de açıklanan üç difüzyon adımı ile kontrol edilir. Kinetik modeller de bu adımların açıklanmasına yardımcı olmaktadır. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında genel olarak birinci derece kinetik, ikinci derece kinetik, psödo birinci derece kinetik, psödo ikinci derece kinetik, intraparticle difüzyon, Elovich, üstel eşitlik ve Battacharya ve Venchobacher modelleri kullanılmaktadır. Kinetik çalışma, Bölüm 4.2.2’de herbir ağır metal iyonu için belirlenmiş olan optimum koşullarda gerçekleştirilmiştir. Ağır metal iyonlarının aktif karbon ile adsorpsiyon kinetiği, Bölüm 3’de anlatılan eşitlikler kullanılarak irdelenmiştir. Deneysel veriler ile model eşitlikler arasındaki uygunluk, korelasyon katsayısı, R^2 , ile belirlenmiştir. Göreceli olarak yüksek R^2 değerine sahip olan modelin, Cr(VI) iyon adsorpsiyon kinetik modelini daha iyi ifade ettiği esas alınmıştır. Modeller arasında R^2 değerlerinin karşılaştırılmasının yetersiz kaldığı durumlarda, normalize standart sapma (NSS) değerleri de dikkate alınmıştır.

Adsorpsiyon olayı, kimyasal ve/veya fiziksel olarak meydana gelebilmektedir. Adsorpsiyonun kimyasal ve/veya fiziksel olarak meydana geliyor olması, adsorpsiyon olayını çeşitli bakımlardan farklı hale getirmekte ve adsorpsiyonun tipinin açık bir şekilde belirlenmiş olması, endüstriyel uygulamalar açısından önem arz etmektedir. Adsorpsiyon esnasında açığa çıkan ısıların deneysel olarak belirlenmesi veya teorik olarak hesaplanması ve sonucun büyüklüğünün karşılaştırılması, adsorpsiyon olayının ne şekilde geliştiği ile ilgili bulguların ortaya konulmasında başvurulacak yöntemlerden birisidir. Bu amaca yönelik, literatürde yapılan çalışmalar dikkatli bir şekilde incelendiğinde, farklı çalışmacılar tarafından farklı yaklaşımların uygulandığı görülür. Bu yaklaşımlar genel olarak adsorpsiyonun davranımı için olup Dubinin-Radushkevich (DR), Arrhenius, Van’t Hoff eşitlikleri kullanılarak hesaplama ve yorumlama yapılmaktadır. Bunların dışında adsorplanma miktarı ile adsorpsiyon sıcaklığı arasındaki ilişki de, izosterler çizilerek incelenmektedir. DR adsorpsiyon izoterm denklemi kullanılarak aktif karbon

numunelerinin ortalama serbest adsorpsiyon enerjileri hesaplanmaktadır. Bu denklemden faydalanılarak, adsorpsiyon olayının kimyasal ve/veya fiziksel olarak gerçekleştiği hakkında fikir edinilebilmektedir [170-173]. Arrhenius eşitliği de, DR adsorpsiyon izoterm denklemi gibi adsorpsiyonun kimyasal ve/veya fiziksel olarak gerçekleştiği konusunda bilgi vermektedir [174, 175]. Adsorplanan madde miktarı ile sıcaklık değişiminin incelenmesinde, izosterik adsorpsiyon ısısı kullanılmaktadır. İzosterik adsorpsiyon ısısının hesaplanması için öncelikle izosterler çizilmektedir. Bu yöntemin temeli Clasius-Clapeyron denklemine dayanmaktadır ve Langmuir adsorpsiyon izoterminden yola çıkılarak hesaplama yapılmaktadır [118, 119]. Van't Hoff eşitliğinin uygulanması ile oluşturulan grafikten ve termodinamik eşitliklerden yararlanılarak hesaplanan entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi (ΔS) ve Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) değerleri, aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon davranımı ile adsorpsiyonun kimyasal ve/veya fiziksel olarak meydana gelip gelmediği hakkında bilgi vermektedir ve literatürde araştırmacılar tarafından sıkça kullanılmaktadır. Entalpi değişimi, adsorplanan madde ile adsorplayıcı arasındaki etkileşimin şiddeti; Gibbs serbest enerjisi değişimi, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden olup olmadığı hakkında bilgilerin ortaya çıkmasını sağlamaktadır [72]. Uygun adsorpsiyon izoterm modelinin, kinetik model eşitliğin ve bunun yanı sıra da termodinamik olarak adsorpsiyon olayının irdelenmesi, adsorpsiyonun gelişimi ve mekanizması ile ilgili bilgilerin ortaya çıkmasına yardımcı olmaktadır.

4.2.3.1 Cr(VI) ağır metal iyonu adsorpsiyonunun değerlendirilmesi

Cr(VI) ağır metal iyonu ile ilgili adsorpsiyon izotermi, kinetik model eşitlikler ve deneysel verilerin termodinamik açıdan irdelenmesi şeklinde gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar alt başlıklar halinde sunulmuştur.

Adsorpsiyon İzotermi

Sıvı faz adsorpsiyonunda, adsorplanan madde iyonize olan ve olmayan kısımlar içerir ve çözelti ile adsorplayıcı yüzeyi arasındaki elektrostatik alan, adsorpsiyonun dengeye ulaşmasında önemli rol oynar. Adsorpsiyonun ilerleyişi ile ilgili genel eğilimin konvensiyonel izoterm eşitlikler ile (Langmuir, Freunlich gibi) tanımlanabilmesine rağmen, iyon adsorpsiyonunun yapısının fizikselden ziyade kimyasal da olabilmesi nedeniyle, iyon adsorpsiyonunun kimyasal reaksiyon veya

kompleks oluşturma esaslı modeller ile ele alınmasının daha doğru olabileceği yönünde yaklaşımlar da bulunmaktadır [93].

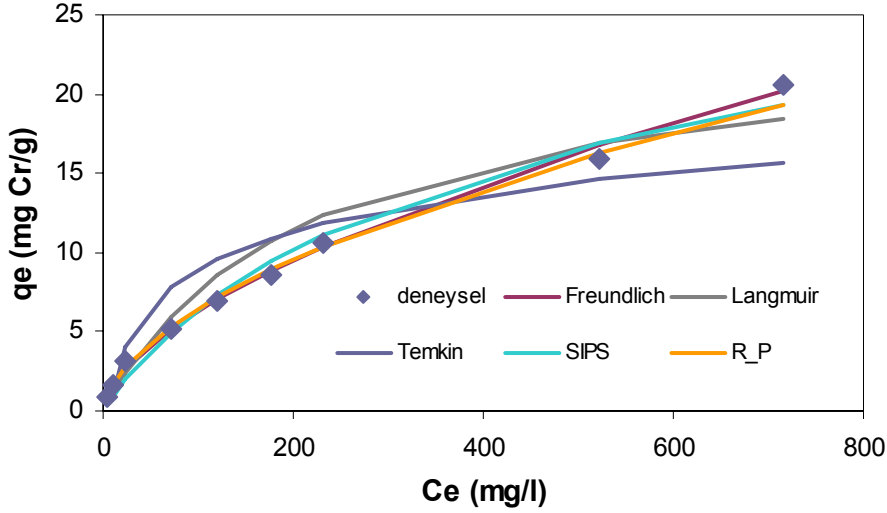
Şekil 4.26’da, örnek teşkil etmesi bakımından F numunesi için adsorpsiyon izoterminin model eşitlikler ile uyumu görsel olarak ortaya konulmuştur. Çalışılan tüm aktif karbon numuneleri ve ortam koşulları için, benzer deneysel izotermeler çizilmiş ve izoterm modelleri ile uyumu, gerek görsel olarak gerekse de korelasyon katsayısının (R^2) yüksekliğine bakılarak karar verilmeye çalışılmıştır. Bu aşamada, bazı durumlarda R^2 değerlerinin modeller arasında birbirlerine çok yakın değerler vermesi nedeniyle, modeller arasında tam bir ayırım yapılmasında sıkıntı yaşanmıştır. Bu sıkıntının aşılabilmesi için, en uygun model eşitliğinin belirlenmesinde, R^2 değerinin yanı sıra aşağıdaki eşitlikle ifade edilen normalize standart sapmanın (NSS) [176] en küçük değeri vermesi de dikkate alınarak ilgili seçim yapılmıştır.

$$NSS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{X_{i,hesap} - X_{i,deneysel}}{X_{i,deneysel}} \right)^2}{N-1}} \quad (4.7)$$

Burada, X_i adsorplanan madde miktarı q_e , N veri sayısı anlamına gelmektedir.

Bu şekilde yapılan hesaplama sonuçları, Çizelge 4.5 ve 4.6’da görülmektedir. Bu çizelgelerde sonuçları yer almayan Temkin izoterm modeli de, deneysel izoterm verilerine uygulanmış ve tüm koşullar için diğer izoterm modelleri ile karşılaştırıldığında daha kötü sonuçlar vermiştir. Çizelge 4.5 ve 4.6 incelendiğinde, F numunesi için genel olarak Freundlich ve Redlich–Peterson izotermelerinin; K için genel olarak Freundlich izoterminin; F2 için Freundlich ve Sips izotermelerinin; K2 için Freundlich izoterminin; F3 ve K3 için Freundlich izoterminin adsorpsiyon davranımını çeşitli koşullarda en iyi ifade ettikleri görülmüştür.

Çizelge 4.5 ve 4.6’deki sonuçlar, Cr(VI) iyonu için adsorpsiyonun en iyi meydana geldiği ortam pH değeri olan 2 için verilmiştir. F ve K numuneleri ile farklı pH ortam koşullarında da deneyler gerçekleştirilmiştir. Bunlara ait sonuçlar da Çizelge 4.8 ve 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.26 : F numunesinin 298 K ve pH 2 ortam koşullarındaki adsorpsiyon izotermi.

Langmuir izotermi, boyutsuz ayırma faktörü R_L ile aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir [153]:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4.8)$$

Bu eşitlikte b Langmuir sabitini ve C_0 başlangıç iyon derişimini göstermektedir. Ayırma faktörünün değeri, izotermin şekli ve tipi hakkında bilgi verir. $R_L > 1$ ise adsorpsiyon elverişsiz olarak nitelendirilmektedir. $R_L = 1$ ise elde edilen izoterm doğrusal olur. $R_L < 1$ olması durumu, adsorpsiyonun uygun olduğunun bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. $R_L = 0$ olması ise adsorpsiyonun tamamen tersinmez olduğunu ifade eder [153]. Adsorpsiyon sisteminin tavsiye edilebilirliği, o sisteminin tersinmez olması ile ilişkilidir. R_L değerinin sıfır değerine yaklaşması, tamamen ideal tersinmez durumu göstermektedir [149]. Çizelge 4.7’de, Langmuir izoterminin sözkonusu koşullarda adsorpsiyon davranımını ifade etmemesine rağmen, bir fikir vermesi bakımından hesaplanmış olan R_L değerleri görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, R_L değerleri $0 < R_L < 1$ aralığında olup, çalışılan derişim değerleri için adsorpsiyonun elverişli olup olmadığı konusunda olumsuz bir durum göstermemiştir.

Freundlich eşitliği, yüzeyin heterojenliğini ve aktif kısımların eksponansiyel dağılımını ve enerjilerini içeren deneysel bir ifadedir [66]. Freundlich izotermindeki K_F , adsorbanın göreceli adsorpsiyon kapasite sabitini, $1/n$ ise adsorpsiyonun şiddetini göstermektedir.

Çizelge 4.5 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm model sonuçları (pH: 2).

Numune	Sıcaklık K	Derişim Aralığı mg/l	Langmuir				Freundlich			
			q _m mg/g	b l/mg	R ²	NSS %	N	K _F l/g	R ²	NSS %
F	298	25 - 1200	23.9234	0.0046	0.8954	0.2794	1.6903	0.4146	0.9959	0.0652
	303	25 - 1200	23.8095	0.0057	0.9117	0.3179	1.8372	0.5756	0.9971	0.0582
	323	25 - 1200	27.6243	0.0051	0.8934	0.3010	1.6880	0.4980	0.9962	0.0648
K	298	25 - 1200	21.3220	0.0031	0.8975	0.2036	1.5396	0.2191	0.9961	0.0650
	303	25 - 1200	28.0899	0.0028	0.9182	0.1492	1.4164	0.2058	0.9952	0.0794
	323	25 - 1200	28.9855	0.0034	0.9418	0.1377	1.4269	0.2443	0.9920	0.1038
F2	298	25 - 1200	23.2019	0.0059	0.9212	0.2892	1.7806	0.5275	0.9980	0.0462
	303	25 - 1200	25.6410	0.0062	0.9127	0.3167	1.8073	0.6207	0.9966	0.0636
	323	25 - 1200	30.3030	0.0062	0.8870	0.3308	1.8021	0.7296	0.9874	0.1288
F3	298	25 - 1200	30.7692	0.0046	0.8798	0.2548	1.5733	0.4282	0.9995	0.0257
	303	25 - 1200	36.4964	0.0045	0.8555	0.2590	1.5293	0.4614	0.9975	0.0576
	323	25 - 1200	39.0625	0.0057	0.8533	0.3010	1.6121	0.6639	0.9928	0.1003
K2	298	25 - 1200	19.8413	0.0061	0.9345	0.3060	1.8474	0.5097	0.9902	0.0950
	303	25 - 1200	19.9601	0.0074	0.9413	0.3086	1.9275	0.6248	0.9881	0.1065
	323	25 - 1200	22.3714	0.0084	0.9329	0.3722	2.0202	0.8313	0.9939	0.0787
K3	298	25 - 1200	23.5849	0.0055	0.9151	0.2790	1.7328	0.4818	0.9952	0.0736
	303	25 - 1200	24.5098	0.0057	0.9200	0.2627	1.6992	0.4824	0.9889	0.1102
	323	25 - 1200	25.6410	0.0063	0.8664	0.3613	1.8409	0.6573	0.9954	0.0726

Çizelge 4.6 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun Sips ve Redlich-Peterson izoterm model sonuçları (pH: 2).

Numune	Sıcaklık K	Derişim Aralığı mg/l	Sips					Redlich-Peterson				
			$q_{m,s}$ mg/g	α_s l/mg	α_t l/mg	R^2	NSS %	K_{PR} l/g	A_{PR} l/mg	b_R	R^2	NSS %
F	298	25 - 1200	32.5110	0.00211	0.9068	0.9604	0.2726	0.6666	1.0353	0.4760	0.9733	0.0543
	303	25 - 1200	29.7591	0.00282	0.9169	0.9488	0.3190	0.5865	0,0803.	0.4665	0.9684	0.0543
	323	25 - 1200	38.3617	0.00217	0.9196	0.9608	0.3085	1.0479	1.4936	0.4614	0.9728	0.0570
K	298	25 - 1200	82.9705	0.00017	0.7102	0.9819	0.0680	0.2053	0.3981	0.4724	0.9787	0.0465
	303	25 - 1200	110.4888	0.00018	0.7311	0.9854	0.0710	0.1450	0.1395	0.5231	0.9613	0.0353
	323	25 - 1200	174.8980	0.00008	0.6651	0.9823	0.1928	0.1556	0.0860	0.5922	0.9485	0.0394
F2	298	25 - 1200	131.5007	0.00008	0.5967	0.9698	0.0497	1.3655	1.9947	0.4794	0.9419	0.0388
	303	25 - 1200	131.6327	0.00011	0.6092	0.9687	0.0888	1.3773	1.8225	0.4734	0.9408	0.0899
	323	25 - 1200	264.8829	0.00005	0.6282	0.9779	0.1535	1.2904	1.7368	0.4327	0.9559	0.1710
F3	298	25 - 1200	185.7147	0.00011	0.6941	0.9839	0.0886	1.4337	1.6876	0.4692	0.9513	0.0324
	303	25 - 1200	213.3485	0.00014	0.7244	0.9862	0.1075	1.2104	2.3511	0.3521	0.9743	0.0872
	323	25 - 1200	143.1537	0.00038	0.7399	0.9816	0.1684	0.7315	0.7949	0.4097	0.9658	0.1664
K2	298	25 – 1200	101.9694	0.00008	0.5655	0.9626	0.0893	0.6418	0.7373	0.5439	0.9196	0.0775
	303	25 – 1200	121.4018	0.00005	0.5214	0.9580	0.1297	0.6294	0.4824	0.6013	0.8976	0.0683
	323	25 – 1200	128.9932	0.00006	0.5311	0.9552	0.0860	3.8661	4.0505	0.5288	0.9164	0.0748
K3	298	25 – 1200	165.6727	0.00005	0.5970	0.9730	0.0740	0.5558	0.5889	0.5288	0.9313	0.0442
	303	25 – 1200	165.1928	0.00006	0.5977	0.9728	0.1110	0.4039	0.3046	0.5711	0.9225	0.0717
	323	25 – 1200	240.7030	0.00004	0.6219	0.9771	0.1643	2.1520	2.6372	0.4934	0.9360	0.0683

Çizelge 4.7 : Cr(VI) iyon adsorpsiyonu R_L değerleri (pH: 2 için).

Numune	Sıcaklık (K)	Başlangıç Cr(VI) İyon Derişimi (mg/l)								
		25	50	100	200	300	400	500	900	1200
F	298	0.911	0.834	0.711	0.543	0.453	0.351	0.287	0.191	0.154
	303	0.893	0.804	0.668	0.493	0.403	0.306	0.247	0.161	0.130
	323	0.904	0.821	0.692	0.521	0.431	0.331	0.269	0.178	0.143
K	298	0.939	0.884	0.788	0.643	0.556	0.450	0.378	0.263	0.217
	303	0.944	0.892	0.802	0.663	0.577	0.472	0.399	0.280	0.232
	323	0.934	0.874	0.773	0.622	0.533	0.428	0.357	0.246	0.202
F2	298	0.875	0.776	0.633	0.457	0.359	0.297	0.241	0.158	0.123
	303	0.870	0.768	0.621	0.444	0.347	0.287	0.232	0.152	0.118
	323	0.869	0.766	0.619	0.442	0.345	0.285	0.230	0.151	0.117
F3	298	0.900	0.817	0.690	0.520	0.419	0.353	0.305	0.195	0.153
	303	0.902	0.821	0.695	0.526	0.424	0.358	0.310	0.199	0.156
	323	0.878	0.781	0.639	0.464	0.365	0.303	0.259	0.162	0.126
K2	298	0.871	0.770	0.625	0.448	0.351	0.290	0.247	0.154	0.119
	303	0.847	0.733	0.578	0.400	0.307	0.251	0.212	0.130	0.100
	323	0.830	0.707	0.546	0.369	0.280	0.228	0.192	0.116	0.099
K3	298	0.882	0.786	0.647	0.472	0.372	0.310	0.265	0.166	0.130
	303	0.878	0.781	0.640	0.464	0.366	0.304	0.260	0.162	0.126
	323	0.868	0.766	0.619	0.442	0.345	0.285	0.243	0.150	0.117

K_F ve n değerlerinin, sorpsiyon bağının kuvveti ve bağ dağılımı ile de ilgili olduğu ifade edilmektedir [72]. Freundlich izotermine K_F ve $1/n$ değerleri ne kadar büyükse, adsorpsiyon kapasitesi de o kadar büyük olmaktadır [152]. $1/n$ değeri $0.1 < 1/n < 1$ aralığında ise, adsorpsiyonun uygun bir şekilde gelişim gösterdiği ifade edilmektedir [53]. Literatürde, $1/n$ değerinin 1'in altında olası durumunda adsorpsiyonun kimyasal, üzerinde olması durumunda ise fiziksel olarak davranım gösterdiği yönünde ifadeler mevcuttur [177, 178].

Çizelge 4.5 incelendiğinde, n değerlerinin aktif karbon numuneler ve muhtelif ortam koşulları için, $1.42 < n < 2.02$ aralığında değiştiği görülmektedir. n değerinin 1'den büyük olması, adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon ağırlıklı geliştiğinin bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Literatürde n değerinin $1 < n < 3$ arasında olmasının, Cr adsorpsiyonu için ideal değerler olduğu belirtilmiştir [153].

Çizelge 4.8 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm model sonuçları (pH ≠2).

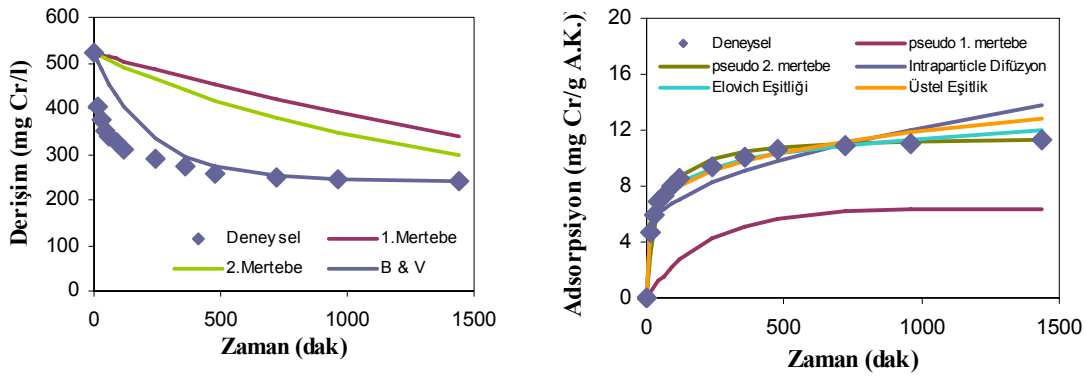
Numune	Sıcaklık K	pH	Derişim Aralığı mg/l	Langmuir				Freundlich			
				q _m mg/g	b l/mg	R ²	NSS %	n	K _F l/g	R ²	NSS %
F	298	5	25 – 1200	19.4932	0.0019	0.9318	0.1198	1.3646	0.0967	0.9978	0.0502
	298	6	25 – 1200	13.5501	0.0031	0.9578	0.1130	1.5078	0.1304	0.9781	0.1449
	298	7	25 – 1200	14.5773	0.0022	0.9665	0.1004	1.4148	0.0905	0.9942	0.0774
	298	8	25 – 1200	10.0705	0.0031	0.9782	0.1101	1.5659	0.1106	0.9887	0.1014
	298	11	25 – 1200	17.3310	0.0007	0.9207	0.0620	1.1769	0.0229	0.9975	0.0554
	308	5	25 – 1200	17.1233	0.0043	0.9121	0.2363	1.6815	0.2820	0.9846	0.1218
	308	6	25 – 1200	16.0000	0.0037	0.9913	0.0753	1.5006	0.1680	0.9801	0.1492
	308	7	25 – 1200	12.6263	0.0024	0.9715	0.1054	1.4541	0.0919	0.9935	0.0824
	308	8	25 – 1200	7.5700	0.0035	0.9751	0.1100	1.6537	0.1067	0.9813	0.1201
	308	11	25 – 1200	16.1812	0.0007	0.8486	0.0937	1.2003	0.0229	0.9995	0.0260
	323	5	25 - 1200	19.7239	0.0043	0.9268	0.2165	1.6442	0.3041	0.9952	0.0698
	323	6	25 - 1200	15.5039	0.0048	0.9857	0.1438	1.6439	0.2511	0.9871	0.1157
	323	7	25 - 1200	10.5485	0.0027	0.9875	0.0804	1.4762	0.0863	0.9883	0.1084
	323	8	25 - 1200	8.0841	0.0020	0.9187	0.1393	1.4854	0.0570	0.9937	0.0746
	323	11	25 - 1200	16.4745	0.0007	0.7840	0.1086	1.1970	0.0214	0.9990	0.0371
K	298	5	25 - 1200	19.4553	0.0016	0.9482	0.1019	1.3012	0.0709	0.9952	0.0782
	298	6	25 - 1200	17.1821	0.0018	0.9687	0.0755	1.3243	0.0717	0.9936	0.0877
	298	7	25 - 1200	17.9856	0.0014	0.9285	0.0969	1.3012	0.0594	0.9982	0.0454
	298	8	25 - 1200	11.4548	0.0018	0.9065	0.1528	1.4376	0.0654	0.9994	0.0242
	298	11	25 - 1200	10.1420	0.0030	0.9741	0.1112	1.5659	0.1102	0.9906	0.0928
	308	5	25 - 1200	17.5131	0.0028	0.9866	0.0867	1.3746	0.1155	0.9766	0.1683
	308	6	25 - 1200	18.2482	0.0024	0.9382	0.1241	1.4122	0.1183	0.9895	0.1062
	308	7	25 - 1200	15.3374	0.0016	0.9510	0.0799	1.3210	0.0593	0.9939	0.0820
	308	8	25 - 1200	8.4531	0.0019	0.9401	0.1291	1.4582	0.0546	0.9953	0.0635
	308	11	25 - 1200	8.7413	0.0029	0.9864	0.0783	1.5354	0.0868	0.9840	0.1209
	323	5	25 - 1200	17.0648	0.0052	0.9919	0.1061	1.5142	0.2260	0.9519	0.2421
	323	6	25 - 1200	19.9203	0.0026	0.9662	0.0938	1.4000	0.1319	0.9908	0.1055
	323	7	25 - 1200	14.0647	0.0015	0.9777	0.0599	1.2979	0.0484	0.9939	0.0839
	323	8	25 - 1200	7.4294	0.0022	0.9438	0.1271	1.5040	0.0574	0.9945	0.0686
	323	11	25 - 1200	7.6570	0.0024	0.9831	0.0890	1.4874	0.0603	0.9915	0.0902

Çizelge 4.9 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm model sonuçları (pH ≠2).

Numune	Sıcaklık K	pH	Değişim Aralığı mg/l	Sips					Redlich-Peterson				
				q _{m,s} mg/g	a _s l/mg	a _t l/mg	R ²	NSS %	K _{PR} l/g	A _{PR} l/mg	b _R	R ²	NSS %
F	298	5	25 – 1200	18.0700	0.00223	1.1680	0.9697	0.2635	0.0749	0.1986	0.4442	0.9872	0.0287
	298	6	25 – 1200	15.0285	0.00221	0.8882	0.9450	0.0789	0.0542	0.0213	0.7655	0.9529	0.0718
	298	7	25 – 1200	20.1856	0.00106	0.8788	0.9715	0.0518	0.0493	0.0659	0.5794	0.9782	0.0339
	298	8	25 – 1200	15.0382	0.00112	0.7845	0.9566	0.0367	0.0485	0.0503	0.6683	0.9600	0.0325
	298	11	25 – 1200	16.0025	0.00088	1.0947	0.9907	0.1602	0.0158	0.0301	0.5170	0.9944	0.0362
	308	5	25 – 1200	21.5678	0.00220	0.8925	0.9489	0.2226	0.1909	0.2136	0.5801	0.9616	0.0947
	308	6	25 – 1200	16.0216	0.00357	1.0148	0.9285	0.0987	0.0709	0.0167	0.8064	0.9453	0.0470
	308	7	25 – 1200	18.2427	0.00104	0.8489	0.9671	0.0355	0.0479	0.0658	0.5960	0.9739	0.0320
	308	8	25 – 1200	12.9246	0.00084	0.7016	0.9533	0.1025	0.0387	0.0329	0.7394	0.9457	0.0529
	308	11	25 – 1200	19.2497	0.00058	1.0384	0.9939	0.1553	0.5486	0.1925	0.1703	0.9976	0.0261
	323	5	25 – 1200	87.0442	0.00013	0.6317	0.9732	0.0683	0.2961	0.4466	0.5083	0.9716	0.0476
	323	6	25 – 1200	18.4004	0.00293	0.8793	0.9291	0.0898	0.1380	0.1129	0.6274	0.9560	0.0648
	323	7	25 – 1200	12.6008	0.00173	0.9031	0.9526	0.0401	0.0370	0.0272	0.7077	0.9626	0.0402
	323	8	25 – 1200	10.0919	0.00122	0.9502	0.9700	0.1576	0.0308	0.1028	0.5496	0.9774	0.0439
	323	11	25 – 1200	26.8123	0.00034	0.9880	0.9961	0.1314	0.0333	0.1380	0.1660	0.9977	0.0371
K	298	5	25 – 1200	19.9767	0.00154	1.0418	0.9745	0.1408	0.0511	0.1269	0.4503	0.9894	0.0673
	298	6	25 – 1200	27.5563	0.00067	0.8540	0.9798	0.0396	0.0389	0.0284	0.6403	0.9608	0.0290
	298	7	25 – 1200	118.5844	0.00005	0.7563	0.9917	0.0610	0.0436	0.1398	0.4373	0.9808	0.0244
	298	8	25 – 1200	54.3853	0.00009	0.7372	0.9876	0.0249	0.1249	0.3379	0.3487	0.9789	0.0214
	298	11	25 – 1200	16.2804	0.00094	0.7661	0.9602	0.0367	0.0499	0.0593	0.6482	0.9275	0.0291
	308	5	25 – 1200	16.3433	0.00332	1.0615	0.9390	0.0992	0.0482	0.0025	1.0100	0.8967	0.0858
	308	6	25 – 1200	137.8487	0.00004	0.6686	0.9847	0.1692	0.0635	0.0517	0.6176	0.9502	0.0589
	308	7	25 – 1200	84.3201	0.00006	0.7245	0.9888	0.1149	0.0321	0.0303	0.6250	0.9645	0.0337
	308	8	25 – 1200	26.9086	0.00017	0.7218	0.9821	0.0589	0.0357	0.1795	0.4832	0.9657	0.0482
	308	11	25 – 1200	12.1778	0.00127	0.8041	0.9545	0.0563	0.0332	0.0210	0.7596	0.9079	0.0279
	323	5	25 – 1200	15.8647	0.00646	1.0931	0.8913	0.1096	0.0814	0.0022	1.1117	0.7994	0.0990
	323	6	25 – 1200	47.7384	0.00038	0.7421	0.9782	0.1154	0.0687	0.0341	0.6704	0.9434	0.0255
	323	7	25 – 1200	20.5320	0.00070	0.8762	0.9803	0.0392	0.0254	0.0177	0.6762	0.9638	0.0336
	323	8	25 – 1200	27.3584	0.00012	0.6820	0.9803	0.0678	0.0320	0.1246	0.5360	0.9559	0.0443
	323	11	25 – 1200	9.8920	0.00130	0.8736	0.9597	0.0335	0.0266	0.0408	0.6539	0.9377	0.0292

Kinetik Çalışma Sonuçlarının Analizi

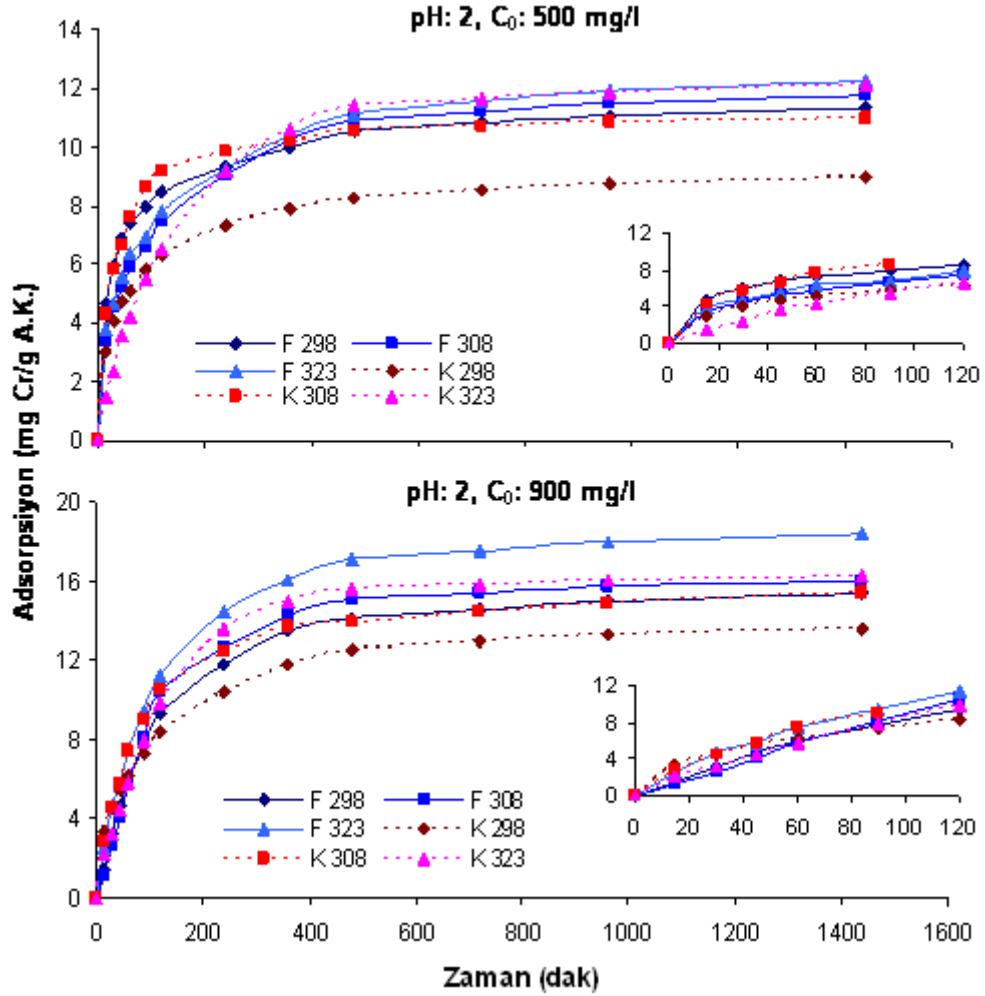
Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun kinetik olarak incelenmesi, pH 2 ve 500, 900 ve 1200 mg/l başlangıç çözelti derişimleri için gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri 298, 308 ve 323 K ortam sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Deneysel veriler ve uygulanan kinetik model eşitlikler ile hesaplanan sonuçlar arasındaki uyum, grafik çizilerek de irdelenmiştir. Şekil 4.27’de temsili bir grafik verilmiştir. Korelasyon katsayısı, NSS değeri ve görsel uyumluluk dikkate alınarak belirlenen, farklı ortam koşullarında gerçekleştirilen Cr(VI) iyon adsorpsiyonunu en iyi ifade eden kinetik modellere ait sonuçlar, Çizelge 4.10’da görülmektedir.



Şekil 4.27 : Cr(VI) iyon adsorpsiyonunun kinetik modeller ile uyumu (numune: F, sıcaklık: 298 K, C_0 : 500 mg/l, pH: 2).

Kinetik veriler ile model eşitlikler, bütün ortam koşulları ve aktif karbon numuneleri için irdelendiğinde, tek bir modelin tüm adsorpsiyon olayını bütünüyle ifade etmediği gözlenmiştir. Numune cinsine ve ortam koşullarına göre değişiklikler göstermekle birlikte, ağırlıklı olarak psödo ikinci derece ve Elovich kinetik modelleri, Cr(VI) iyon adsorpsiyonunu iyi bir şekilde ifade etmiştir. Bazı koşullarda BV, üstel ve psödo birinci derece kinetik modeller de, adsorpsiyon olayını kinetik açıdan ifade edebilir olarak görülmüştür. Bu çalışmada tercih edilen başlangıç çözelti derişimlerinin yüksek olması, Cr(VI) iyon adsorpsiyonu olayında sadece bir tek kinetik modelin dayandığı mekanizmaların adsorpsiyon olayını sürüklediği, ortam ve numune özelliklerine de bağlı olarak aynı anda farklı mekanizmaların farklı şiddetlerde adsorpsiyon olayını etkilediği söylenebilir. Aktif karbon numunelerinin farklı özellikler göstermesi, oldukça heterojen bir yapıya sahip olması nedeniyle, sıcaklık değişimi ile olası adsorpsiyon yapısında önemli değişimler meydana gelmiştir. Adsorpsiyonda belirli bir kinetik modelden belirlenen hız sabitlerinin,

gerek derişim gerekse de sıcaklık değişimlerine göre belirli bir eğilim (artan veya azalan) göstermemesinin başlıca nedeninin yukarıda ifade edilen durumlardan kaynaklandığı düşünölmektedir. Aktif karbon numunesi, çözelti derişimi ve ortam sıcaklığının, adsorpsiyon davranımını önemli ölçüde etkilediğı Şekil 4.28’de açık bir şekilde görölmektedir.



Şekil 4.28 : F ve K aktif karbon numunelerinin Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

Tewari ve Ç.A. [179], Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun (derişim 10-500 mg/l) psödo ikinci derece kinetik modeline uygun davranım gösterdiğini ifade etmişlerdir. Çalışmalarında, hız sabiti K, artan çözelti derişimi değeri ile azalma göstermiştir. Artan çözelti derişimi değeri ile hız sabitinin azalmasını, kinetiğin adsorpsiyon işlemindeki maddelerin kütle transferi olayına önemli ölçüde bağlı olduğı şeklinde yorumlamışlardır. Ayrıca artan ortam sıcaklığının etkisi ile de hız sabiti artmıştır. Bu sonuç, Karthikeyan ve Ç.A.’nın [53] talaş (derişim 50-200 mg/l) ile ve Demirbaş ve

Ç.A.'nın [51] (derişim 10-500 mg/l) kızılıık, kayısı çekirdeği ve badem kabuğu ile yaptıkları çalışmaların sonuçlarında da görülmüştür. Benzer sonuçlara Hamadi ve Ç.A. [67], atık lastik ve talaş ile yaptıkları çalışmalarında (derişim 20-300 mg/l) ulaşmışlardır. Çalışmamızda psödo ikinci derece kinetik modelin yanısıra, F numunesi için 500 mg/l derişimde Elovich eşitliği kinetik verilerle uyum sağlamıştır (her üç ortam sıcaklığı için de). K numunesi için ise, 298 K'de 500 mg/l ve 308 K'de 1200 mg/l derişimler için Elovich eşitliği kinetik verilerle uyum göstermiştir. Ayrıca, 298 K'de 900 ile 1200 mg/l derişim ve 323 K'de 900 mg/l derişimler için Battacharya ve Venchobacher eşitliği de kinetik verilerle uyum göstermiştir.

Psödo ikinci derece kinetik model, genel olarak kimyasal denge ve fiziksel dengenin olmadığı durumu belirtirken kullanılmıştır [180-184]. Bu kinetik model, iki reaksiyonun gerçekleştiğini kabul eder; birincisi hızlıdır ve dengeye çabuk ulaşır, ikincisi yavaş reaksiyon olup uzun bir süre devam eder. Reaksiyonlar seri veya paralel olarak meydana gelebilmektedir [185]. Bu modelde başlangıç adsorpsiyon hızı ($h=k_2 \cdot q_e^2$) eşitli çalışmacılar tarafından kullanılmıştır [67, 186, 187].

Rao ve Ç.A. [101], uçucu kül ve küspe ile yaptıkları çalışmalarını, BV kinetik model ile yorumlamışlardır. Demirbaş ve Ç.A. [51], Ho [188] kızılıık, kayısı çekirdeği ve badem kabuğu ile, Wu ve Ç.A. [189] şam fıstığı kabuğu ile yaptıkları alışmaları Elovich modeli ile de değerlendirmişlerdir. Elovich kinetik model, katı yüzeyine gazların kimyasal adsorpsiyonu için türetilmiş olması nedeniyle, bu modele uyan sistemler için kimyasal adsorpsiyonun etkin olduğu gibi bir çıkarım yapılabilmektedir. Ancak bu çıkarımın tam olarak doğru olmayacağı da yapılan deneysel gözlemler sonucunda belirlenmiştir [189].

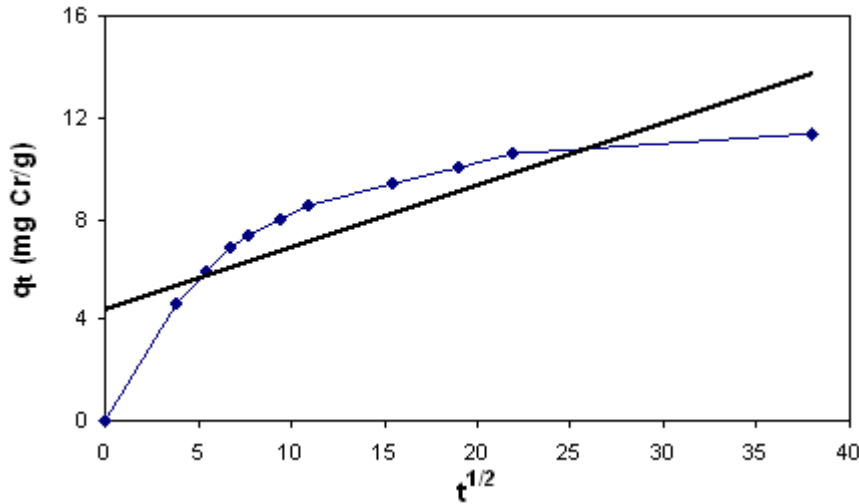
Daha nceki paragraflarda incelenen kinetik modeller, difüzyon mekanizmasını açıklayamamaktadır. Metal iyonlar, çözelti yığın fazından katı faza, çoğu adsorpsiyon proseslerinde hız sınırlayıcı adım olan intraparticle difüzyon ile geçtiği ifade edilmektedir [72]. Difüzyon mekanizmasını açıklamak için Weber ve Morris [108] tarafından önerilen intraparticle difüzyon modeli kullanılmaktadır. Bu eşitlikte katı faz küre olarak kabul edilmiştir. Grafikten elde edilen kayım noktası sınır tabaka kalınlığı hakkında bir fikir vermektedir [190].

Çizelge 4.10 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun en iyi uyum* gösterdiği kinetik modellerin sonuçları.

			Psödo İkinci Derece				Elovich				Battacharya ve Venchobacher		
Numune	Sıcaklık	Derişim	q _e	k ₂	R ²	NSS	β	α	R ²	NSS	K _B	R ²	NSS
			mg/g	g/mg·h			g/mg	mg/g·dak					
F	298	500	11.6009	0.002191	0.9992	0.13	0.6666	2.9985	0.9804	0.04			
		900	16.8067	0.000536	0.9979	0.12							
		1200	19.2678	0.001203	0.9999	0.07							
	308	500	12.2399	0.001270	0.9990	0.12	0.4930	0.6681	0.9802	0.04			
		900	17.7620	0.000441	0.9905	0.22							
		1200	20.2840	0.000766	0.9996	0.08							
	323	500	12.7714	0.001200	0.9980	0.14	0.4914	0.7801	0.9863	0.04			
		900	19.7239	0.000542	0.9994	0.05							
		1200	22.0264	0.000798	0.9993	0.08							
K	298	500	9.2421	0.002215	0.9994	0.11	0.7243	0.9750	0.9817	0.04			
		900	14.2857	0.000959	0.9992	0.10					-0.005500	0.9913	0.06
		1200	15.8983	0.001310	0.9997	0.03					-0.006000	0.9871	0.08
	308	500	11.1857	0.003116	0.9999	0.04							
		900	16.1812	0.000859	0.9998	0.03							
		1200	19.4553	0.000961	0.9994	0.11	0.3305	1.6037	0.9814	0.04			
	323	500	13.2275	0.000654	0.9980	0.07							
		900	17.7936	0.000543	0.9960	0.12					-0.005900	0.9930	0.03
		1200	22.7273	0.000308	0.9879	0.23							

* : Kinetik model uyumunda sadece korelasyon katsayısı ve/veya NSS değeri en iyi olan sonuçlar verilmiştir.

Kayım değeri ne kadar büyük olur ise, sınır tabaka etkisinin de o kadar fazla olduğu ifade edilmektedir. Bu değer, aynı zamanda dış kütle transferinin direncini de göstermektedir. Kayım değeri arttıkça direnç artmaktadır. Çizilen doğruların başlangıç noktasından geçmemesi, gözenek difüzyonunun sadece hız kontrol adımlı olmadığını göstermektedir [190]. Bu çalışmada, intraparticle difüzyon modeline ait gerekli hesaplamalar yapılmış ve model ile uyum kabul edilebilir düzeyde olmamıştır (R^2 : 0.6072-0.8291). Tüm verilerin dikkate alınması durumunda intraparticle difüzyon modeli ile uyumun, tatmin edici ölçüde olmadığı, intraparticle difüzyon modeli değerlendirmesi için çizilen $q_t-t^{1/2}$ grafiğinde (Şekil 4.29) açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, modelin uygulanmasında orijinden geçen bir durum tespit edilmemiş olup, daima bir kayım değeri elde edilmiştir (tüm koşullar için). İntraparticle difüzyon modelin bu çalışmada adsorpsiyon olayını açık bir şekilde ifade etmemekle birlikte, kayım değeri vermiş olması, olası gözenek difüzyonunun sadece hız kontrol adımlı olmadığını bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Şekilden görüleceği üzere, $q_t-t^{1/2}$ grafiğinin lineer olmaması ve oluşan olası lineerliğin orijinden geçmemesi, Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun sadece intraparticle difüzyon ile gerçekleşmediği, başka mekanizmaların da olabileceğinin bir kanıtıdır [191].



Şekil 4.29 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun intraparticle difüzyon grafiği
(F numunesi, sıcaklık: 298 K, C_0 : 500 mg/l).

Literatürde [192], intraparticle difüzyon grafik çiziminin çoklu lineer durum gösterdiği ve iki veya daha fazla kısımdan oluşabildiği ifade edilmektedir. Keskin olan ilk kısım, dış yüzey adsorpsiyonunun gerçekleştiği bölgedir. İkinci kısım, kademeli adsorpsiyon durumunu gösterir ve bu kısım intraparticle difüzyon hız

sınırlı olarak gerçekleşir. Üçüncü kısım ise nihai olup, difüzyon yavaşlamaya başlar. Taneciği çevreleyen kütle aktarımına engel teşkil eden dış direncin, sadece adsorpsiyonun ilk aşamalarında meydana geldiği kabul edilir. Bu durum, kendisini ilk keskin kısımda gösterir. İkinci lineer kısım, intraparticle difüzyonun baskın olduğu, kademeli olarak artan adsorpsiyon adımıdır. İlk düz kısım, makro gözenek difüzyon ile ikinci kısım ise mikro gözenek difüzyon ile tanımlanmıştır [193].

Şekil 4.29'da Cr(VI) iyon adsorpsiyonunda farklı koşullarda farklı davranımlar gösterse de, 2 veya 3 bölgeli durumların olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Bu çalışmada, intraparticle difüzyon modeli, 1. ve 2. lineer bölgeler için uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Demirbaş ve Ç.A. [51], Wu ve Ç.A. [189], Baral ve Ç.A. [194], Khezami ve Ç.A. [72], Kobya [71] yaptıkları çalışmaları intraparticle difüzyon modeli ile yorumlamışlardır. Baral ve Ç.A. [195], intraparticle difüzyon modeli için hız sabitini 0.0298 mg/g dak^{0.5}; Khezami ve Ç.A. [72] hız sabitini 1.81 mg/g dak^{0.5} olarak bulmuşlardır ve sıcaklığın artışına bağlı olarak hız sabitinin arttığını gözlemlemişlerdir. Kobya [71], intraparticle difüzyon modelinin hız sabitinin değerinin artan çözelti derişimi ile arttığını gözlemlemiştir.

Difüzyon sürücü gücü, adsorpsiyon işleminde oldukça büyük bir öneme sahiptir. Bu sürücü güç, adsorplanan derişim ile değişmektedir. Başlangıç derişiminin artışına bağlı olarak, söz konusu sürücü güç artmaktadır ve bu durum iyonların difüzyon hızını arttırmaktadır. Ancak, bu çalışmada elde edilen sonuçlar incelendiğinde, böyle bir ilişkinin çalışılan tüm ortam koşulları ve aktif karbon numuneleri için geçerli olmadığı görülmüştür. Bunun da başlıca nedeninin, adsorpsiyon olayının gerçekleştirildiği başlangıç derişimin çok yüksek olmasından ve adsorpsiyonun aktif karbon numunesinin özelliklerinden etkilenmesi ve sadece bir mekanizmaya bağlı olarak adsorpsiyonun gelişim göstermemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

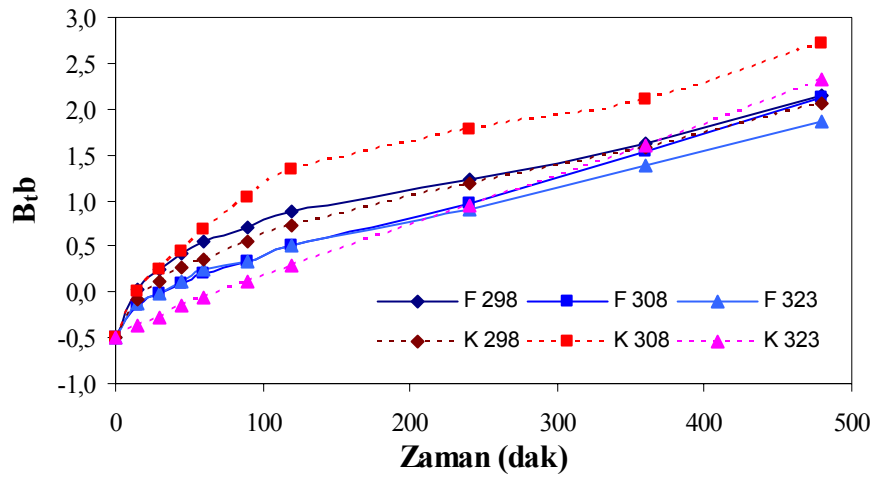
Kinetik verilerden elde edilen sonuçlar için, adsorpsiyonun dış (external) difüzyon mu yoksa intraparticle difüzyon mekanizması ile mi gerçekleştiğinin anlaşılması bakımından Boyd eşitliği de kullanılmaktadır [110, 111, 170]. Boyd eşitliği şu şekilde ifade edilmektedir:

$$B_b t = -0.4977 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) \quad (4.9)$$

Çizelge 4.11 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun bölgesel intraparticle difüzyon sonuçları.

			Birinci Bölge				İkinci Bölge			
Numune	Sıcaklık	C ₀	Zaman	k _{id}	C	R ²	Zaman	k _{id}	C	R ²
	K	mg/l	dak.	mg/gdak ^{1/2}	mg/g		dak.	mg/gdak ^{1/2}	mg/g	
F	298	500	0-45	1.0383	0.2036	0.9875	45-480	0.2182	5.8788	0.9856
		900	0-120	1.1215	-2.8410	0.9998	120-480	0.3645	6.2873	0.9568
		1200	0-90	1.3640	0.4465	0.9913	90-480	0.3545	10.1800	0.9847
	308	500	0-120	0.6703	0.4977	0.9789	120-480	0.2928	4.5541	0.9876
		900	15-120	1.3245	-4.4057	0.9897	120-480	0.4327	5.8183	0.9898
		1200	0-120	1.1635	0.2863	0.9958	120-480	0.5061	7.3248	0.9810
	323	500	15-120	0.5687	1.6843	0.9858	120-480	0.3082	4.4757	0.9967
		900	15-120	1.2307	-2.1854	0.9981	120-480	0.5277	5.8575	0.9761
		1200	15-120	1.5849	-1.8350	0.9887	120-480	0.4780	10.4020	0.9518
K	298	500	15-120	0.4551	1.5022	0.9797	120-480	0.1778	4.4618	0.9882
		900	0-120	0.7617	0.2411	0.9961	120-480	0.3860	4.3284	0.9900
		1200	15-120	0.9687	0.6686	0.9775	120-480	0.3654	7.1970	0.9655
	308	500	15-120	0.6983	1.8872	0.9804	120-480	0.1185	7.9554	0.9928
		900	15-120	1.1026	-1.4340	0.9956	120-480	0.3225	7.2422	0.9450
		1200	15-120	0.9752	2.5564	0.9912	120-480	0.3701	9.2833	0.9600
	323	500	15-120	0.7280	-1.4025	0.9958	120-480	0.4429	1.9856	0.9735
		900	15-120	1.1172	-2.6277	0.9853	120-480	0.5236	4.7416	0.9291
		1200	15-120	1.5825	-5.3624	0.9823	120-480	0.6119	6.0328	0.9701

Boyd grafiğinin doğrusallığı, dış taşınım (film difüzyonu) ve intraparticle taşınım kontrollü adsorpsiyon hızları arasında karşılaştırma yapılmasına imkan vermektedir. Boyd grafiğindeki doğrunun orijinden geçmesi durumunda adsorpsiyonun tanecik difüzyonu, geçmemesi durumunda ise film difüzyonu ile gerçekleştiği kabul edilmektedir [110]. Bu çalışmada elde edilen sonuçlarla çizilen Boyd grafiklerinden (Şekil 4.30), çalışılan hiçbir aktif karbon numunesi ve ortam koşulları için orijinden geçen bir durumun olmadığı görülmüş ve adsorpsiyonda difüzyon olayının bu yaklaşıma göre film difüzyonu esaslı gelişim gösterdiği sonucu çıkarılmıştır.



Şekil 4.30 : Cr(VI) iyon adsorpsiyonu için Boyd grafikleri (C_0 : 500 mg/l, pH: 2).

Boyd eşitliğinden türetilmiş denklem ile aktif karbon numunelerinin etkin difüzyon katsayıları (D_{eff}) da hesaplanabilmektedir [109, 195]. Boyd eşitliğindeki $\ln(1/(1-(q_t/q_e)))$ değerlerinin zamana karşı grafiğinin eğim değerinden D_{eff} bulunmaktadır. Bu şekilde bulunan sonuçlar Çizelge 4.10’da görülmektedir. D_{eff} değeri 10^{-6} - 10^{-8} cm^2/s arasında ise hız belirleyici adım film difüzyonu; 10^{-11} - 10^{-13} cm^2/s arasında ise hız belirleyici adım gözenek difüzyonudur [196]. Çizelge 4.11’deki sonuçlara göre, Cr(VI) iyonunun aktif karbon numuneleri ile olan adsorpsiyon davranımında, adsorpsiyon hız belirleyici adım film difüzyonudur. Streat ve Ç.A. [197] da benzer sonuçları ifade etmiştir.

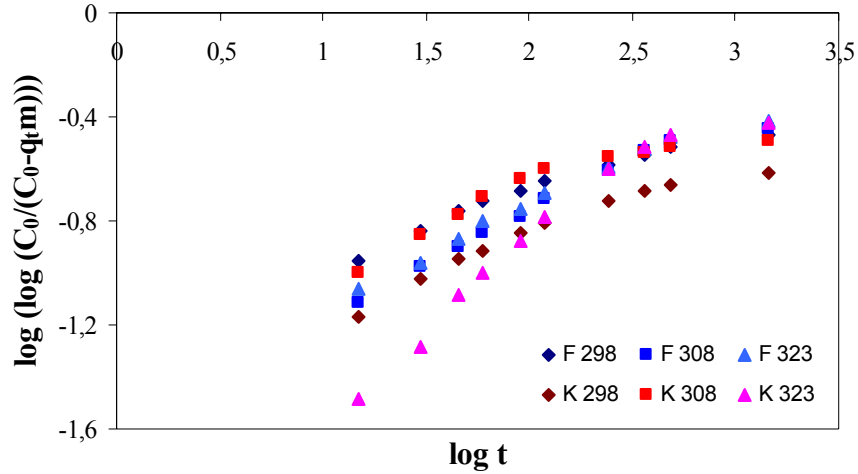
Kinetik veriler kullanılarak sadece gözenek difüzyonunun hız sınırlayıcı adım olup olmadığı, Bangham eşitliği uygulanarak belirlenebileceği belirtilmektedir [109, 113, 114]. Bangham eşitliği şu şekilde ifade edilmektedir:

$$\log \log \left(\frac{C_0}{C_0 - q_t m} \right) = \log \left(\frac{k_0 t}{2.303 \cdot V} \right) + \alpha \cdot \log(t) \quad (4.10)$$

Bu eşitlikte α (<1) ve k_0 sabitlerdir. Bangham eşitliği ile ifade edilebilen durumlar için, adsorpsiyon kinetiğinin gözenek difüzyonu ile sınırlı olduğu belirtilmektedir [109]. Aktif karbon numunelerinin Bangham eşitliğinden elde edilen α değerleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.12 ve Bangham eşitliğinden elde edilen sonuçların sıcaklığa göre değişimi Şekil 4.31’de görülmektedir. Srivastava ve Ç.A. [109], küspe uçucu külünden ürettikleri ve ticari aktif karbon kullanarak yaptıkları çalışmalarda (adsorpsiyon süresi 5 saat) ve Kuo ve Ç.A. [114] yaptıkları çalışmalarda (adsorpsiyon süresi 4 saat) adsorpsiyon kinetiğinin açıklanmasında Bangham eşitliğini kullanmışlardır. Şekil 4.31 ve Çizelge 4.12’deki R^2 değerlerinden de görülebileceği gibi, Bangham grafiğindeki veriler düzgün bir doğrusallık göstermediği için, Cr(VI) iyonunun aktif karbon ile gerçekleştirilen adsorpsiyon davranımı ile ilgili kinetik çalışma verileri, Bangham eşitliği ile uyum göstermemiştir.

Çizelge 4.12 : Aktif karbon numunelerinin Bangham ve efektif difüzyon katsayıları.

Numune	Sıcaklık K	C_0 mg/l	α -	$k_0(10^{-6})$ l/dak	R^2	$Deff (*10^8)$ cm^2/s
F	298	500	0.2458	12.0	0.9527	1.2769
		900	0.5605	1.24	0.8852	1.3110
		1200	0.2911	6.10	0.9145	1.4392
	308	500	0.3589	5.95	0.9675	1.3110
		900	0.6349	0.851	0.8650	1.4392
		1200	0.3632	3.90	0.9410	1.3605
	323	500	0.3466	6.72	0.9750	1.2241
		900	0.5131	2.08	0.9167	1.3605
		1200	0.4216	3.28	0.8715	1.6530
K	298	500	0.2834	6.82	0.9469	1.2941
		900	0.3709	3.27	0.9543	1.3277
		1200	0.3335	3.73	0.8943	1.6261
	308	500	0.2548	11.7	0.8691	1.4844
		900	0.4293	2.81	0.8968	1.3110
		1200	0.2978	5.63	0.9482	1.2596
	323	500	0.5782	1.60	0.9346	1.4083
		900	0.5519	1.42	0.9098	1.5427
		1200	0.6548	0.689	0.8746	1.4392



Şekil 4.31 : F ve K aktif karbon numunelerinin Bangham grafiği (C_0 : 500 mg/l).

Cr(VI) İyonu Adsorpsiyonunun Termodinamik Bakımdan Değerlendirilmesi

Pödo ikinci derece kinetik modelden elde edilen hız sabitinin sıcaklıkla ilişkisini gösteren Arrhenius eşitliği kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanabilmektedir [174, 175]. Baral ve Ç.A. [194], Khezami ve Ç.A. [72], Mohan ve Ç.A. [149] elde ettikleri kinetik verilerden aktivasyon enerjisini de hesaplamışlardır. Baral ve Ç.A. talaş tozu, Khezami ve Ç.A. odun ve Mohan ve Ç.A. hindistan cevizi ile yaptıkları adsorpsiyon çalışmalarında, aktivasyon enerjilerini sırasıyla 18.36, 15.12 ve 2.37 kJ/mol olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada Cr(VI) iyonunun F ve K numuneleri ile adsorpsiyonunun aktivasyon enerjileri, sırasıyla 20.31 ve 29.34 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Literatürde adsorpsiyon enerjisi 5-40 kJ/mol aralığında olan proseslerin fiziksel adsorpsiyon, daha yüksek aktivasyon enerjisine (40-800 kJ/mol) sahip proseslerin ise kimyasal adsorpsiyon davranımı gösterdiği ifade edilmektedir [116]. Buna göre, aktivasyon enerjileri göz önüne alındığında, Cr(VI) ile aktif karbon numuneleri arasında meydana gelen adsorpsiyonun fiziksel olarak gerçekleştiği ifade edilebilir.

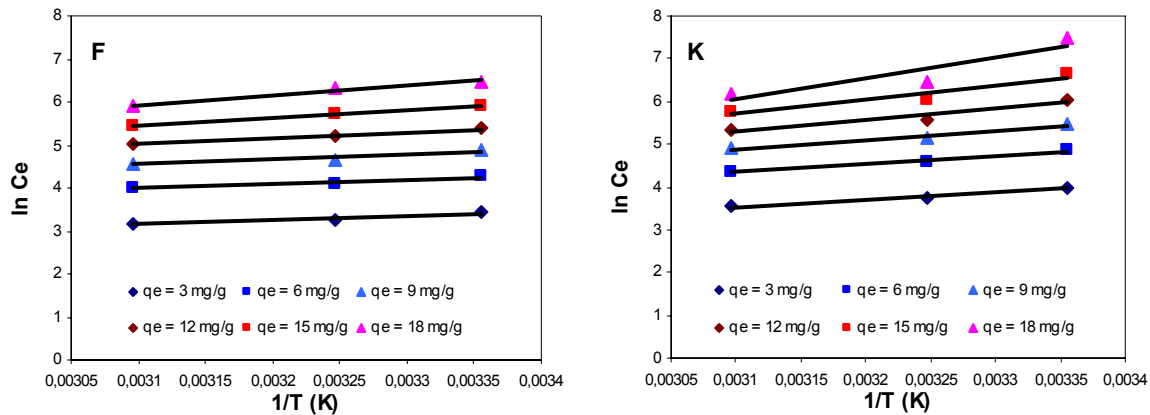
DR adsorpsiyon izoterm denklemi [170] kullanılarak hesaplanan ortalama serbest adsorpsiyon enerjileri, Çizelge 4.13’de verilmiştir. 298-323 K sıcaklık aralığında ve pH 2’de gerçekleştirilen Cr(VI) iyon adsorpsiyonu için ortalama serbest adsorpsiyon enerjileri aktif karbon numuneleri için 1-4 kJ/mol değeri arasında hesaplanmıştır. F2 ve K2 numunelerinin adsorpsiyon sıcaklığının artırılmasıyla ortalama serbest adsorpsiyon ısılarında artış gözlenmiştir. F, F3 ve K3 numunelerinde sıcaklığın artması ile önce artış sonra azalış görülmüştür. K numunesinde ise bu durumun tam

tersi bir durum görülmüştür. Değerlerin çok küçük aralıkta değişmiş olmaları nedeniyle, DR eşitliğinden elde edilen ortalama serbest adsorpsiyon enerjilerinin sıcaklık ile numune özelliklerine bağlı bir trend oluşumu hakkında yorum yapmak doğru olmayacaktır. Tan ve Ç.A. [112] yaptıkları çalışmada ortalama serbest adsorpsiyon enerji değerlerini 0.84-1.12 kJ/mol aralığında bulmuşlardır. Mane ve Ç.A. [113] yaptıkları çalışmada ortalama serbest adsorpsiyon enerji değerlerini 288 K de 19.31 kJ/mol, 303 K’de 0.86 kJ/mol ve 318 K’de 2.41 kJ/mol olarak bulmuşlardır.

Çizelge 4.13 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu ile ilgili DR eşitliğinden hesaplanan ortalama serbest adsorpsiyon enerjileri (pH: 2).

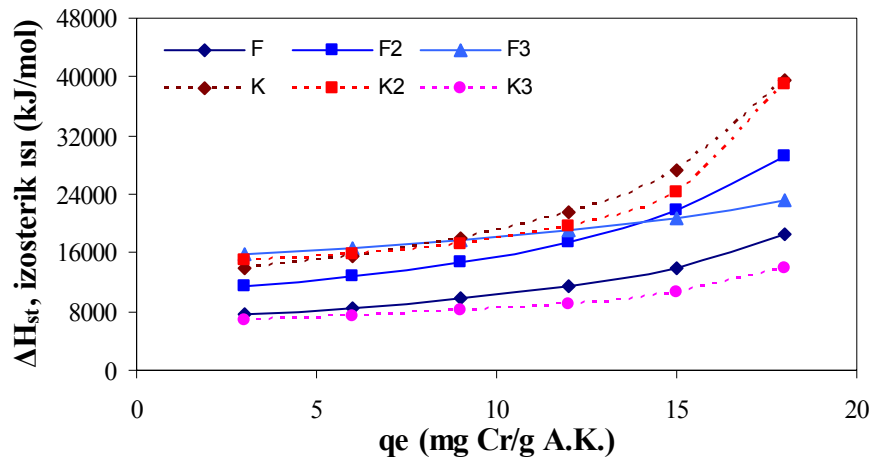
Numune	Sıcaklık K	E kJ/mol	R ²	Numune	Sıcaklık K	E kJ/mol	R ²
F	298	1.1091	0.9677	K	298	0.8428	0.9834
	308	1.3477	0.9522		308	0.8086	0.9071
	323	1.2567	0.9675		323	0.9102	0.8865
F2	298	1.2816	0.9905	K2	298	1.2975	0.9648
	308	1.4106	0.9661		308	1.4439	0.9675
	323	1.5606	0.9010		323	1.6747	0.9754
F3	298	3.5232	0.9918	K3	298	1.2343	0.9830
	308	3.6413	0.9648		308	3.9835	0.9326
	323	1.3749	0.9375		323	1.5062	0.9710

F ve K numunelerinin izosterik adsorpsiyon ısılarının hesaplanması için oluşturulan izosterler, Şekil 4.32’de görülmektedir. Rawajfih ve Nsour [119], yapmış oldukları çalışmada benzer eğilim gösteren izosterler elde edilen etmişlerdir.



Şekil 4.32 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyon izosterleri.

İzosterik adsorpsiyon ısıları (ΔH_{st}), birim adsorban başına adsorplanan madde miktarları için çizilmiş izosterlerin eğimlerinden hesaplanmaktadır [119]. Hesaplanan sonuçlar, Şekil 4.33’de görülmektedir. Adsorplanan madde miktarı değerinin artması ile çalışılan bütün aktif karbon numuneleri için izosterik adsorpsiyon ısıları artmıştır. Bu artış, kullanılan aktif karbon numunesine de bağlı olarak, belirli bir adsorplanma miktarına kadar lineer bir gelişim göstermiş, belirli bir değerden sonra daha fazla adsorplanan madde miktarına bağlı olarak izosterik adsorpsiyon ısıları çok daha büyük bir şekilde artış eğilimine girmiştir. Adsorplanan madde miktarı (q_e) ile değişiklik gösteren izosterik adsorpsiyon ısılarındaki değişim, adsorplanan Cr(VI) iyonları ile yüzey arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.33’deki grafikteki eğriselliğin nedeninin, Cr(VI) iyonları ile adsorpsiyon bölgeleri arasındaki çekim güçlerinin etkisinden kaynaklandığı ifade edilmektedir [119].



Şekil 4.33 : Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunda farklı tutulan iyon miktarına göre izosterik adsorpsiyon ısı değişimi.

Bölüm 3’de açıklanan termodinamik hesaplamalardan yararlanılarak, pH 2 ortam koşulunda, farklı aktif karbon numuneleri için ve ortam sıcaklıkları için ΔH , ΔS ve ΔG değerleri hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 4.14 verilmiştir.

Çizelge 4.14’deki sonuçlar incelendiğinde, Cr(VI) adsorpsiyonunun çalışılan aktif karbon numuneleri için endotermik karaktere sahip olduğu görülmektedir. ΔH ’nın pozitif değerlerin büyüklüğü, adsorban ile adsorplanan iyon arasındaki güçlü bağın şiddetini göstermektedir. Deney sonuçlarından hesaplanan ΔG değerinin negatif olması, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini ve adsorpsiyonun

gerçekleşmesi için dış bir etkenin gerekmediğini belirtmektedir [170]. F2, F3 ve K2 numunelerinin Gibbs serbest enerji değişimi değerleri, artan sıcaklık ile azalma göstermişlerdir. Bu sonuca göre adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşme eğilimi artan sıcaklıkla artmaktadır [198]. Diğer bir deyişle, Gibbs serbest enerji değişiminin negatif değerinin fazla olması, adsorpsiyon için daha fazla enerji gerektirdiğini ve adsorpsiyon kapasitesinin de buna paralel arttığının bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir [114]. K ve K3 numunelerinin Gibbs serbest enerji değişimi değerleri, artan sıcaklıkla önce artan sonra azalan eğilim göstermiştir. F numunesi ise artan sıcaklıkla önce azalan sonra artan davranım göstermiştir. ΔS 'in pozitif değeri, Cr(VI) adsorpsiyonu süresince katı-sıvı yüzeyinde rastlantısallığın arttığını ifade etmekte ve adsorban ile adsorplanan iyonda bazı yapısal değişiklikleri göstermektedir [72, 117]. Yavuz ve Ç.A. [199] adsorpsiyon entropi değişimi değerini pozitif olarak bulmuşlar ve bunun adsorpsiyon sırasında adsorplanan madde ile adsorbanda meydana gelen yapısal değişikliklerden kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. Mane ve Ç.A. [113], adsorpsiyon entropisini benzer şekilde yorumlamışlardır.

Çizelge 4.14 : Cr(VI) iyon adsorpsiyonu termodinamik özellik değişimleri.

Numune	Sıcaklık K	ΔG kJ/mol	ΔS kJ/mol K	ΔH kJ/mol	Numune	Sıcaklık K	ΔG kJ/mol	ΔS kJ/mol K	ΔH kJ/mol
F	298	-4.88	0.0317	3.80	K	298	-2.71	0.0172	2.60
	308	-7.31				308	-2.40		
	323	-5.83				323	-3.10		
F2	298	-6.06	0.1442	36.83	K2	298	-5.13	0.1516	40.33
	308	-7.74				308	-5.92		
	323	-9.68				323	-8.86		
F3	298	-5.54	0.1362	35.14	K3	298	-5.06	0.0835	20.26
	308	-6.68				308	-4.71		
	323	-8.93				323	-7.06		

Literatürde, farklı çalışmacıların yapmış oldukları çalışmalarda elde edilmiş olan termodinamik veriler ile ilgili bazı değerler, Çizelge 4.15’de kendi sonuçlarımızla karşılaştırmak amacıyla verilmiştir.

Çizelge 4.15 : Bazı çalışmacılar tarafından, Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunda belirlenmiş olan termodinamik veriler.

Numune	Çalışma Koşulları	ΔH kJ/mol	ΔS kJ/molK	ΔG kJ/mol	Kaynak
talaş tozu	50-200 mg/l 293, 313, 323 K	35.144	0.1166	-0.162 -1,458 -2,490	[53]
Pirinç kabuğu	200-300 mg/l 293, 303, 313 K	-109.81	-0.3931	-5.98 -8.88 -13.26	[191]
Ticari aktif karbon	5-200 mg/l 298, 303, 313 K	25.07	0.120	-10.72 -11.64 -12.53	[72]
Fıfık kabuğu	50-300 mg/l 293, 303, 313, 323 K	56.62	0.195	-0.76 -2.10 -3.85 6.75	[71]

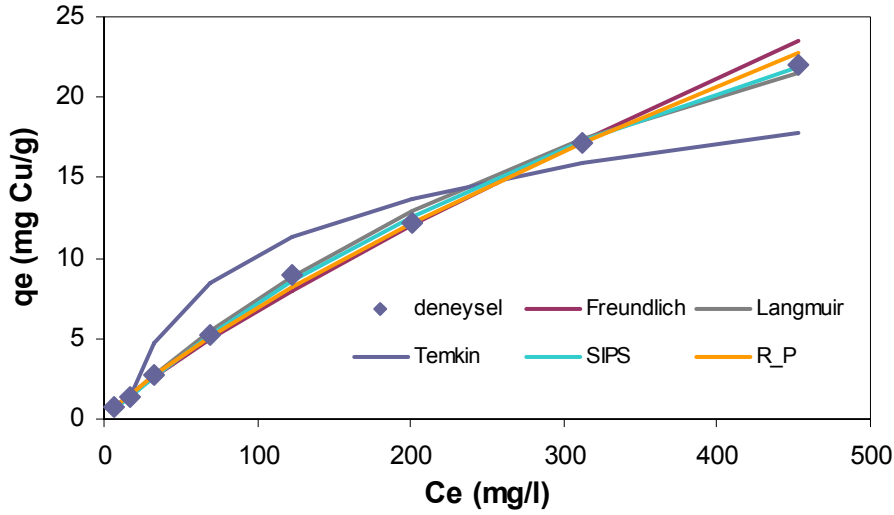
4.2.3.2 Cu(II) ağır metal iyonu adsorpsiyonunun değerlendirilmesi

Cu(II) ağır metal iyonu ile ilgili adsorpsiyon izoterm, kinetik model eşitlikler ve deneysel verilerin termodinamik açıdan irdelenmesi şeklinde gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar alt başlıklar halinde sunulmuştur.

Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 4.34’de, F numunesi için örnek bir adsorpsiyon izotermi, model eşitlikler ile birlikte görülmektedir. Tüm aktif karbon numuneleri ve ortam koşulları için izotermier ile ilgili sonuçlar, Çizelge 4.16 ve 4.17’de verilmiştir. Temkin izoterm modeli de, deneysel izoterm verilerine uygulanmış ve tüm koşullar için diğer izoterm modelleri ile karşılaştırıldığında daha kötü sonuçlar vermiştir. Sonuçlar incelendiğinde, F, F2 ve F3 aktif karbon numuneleri için genel olarak Freundlich ve Redlich-Peterson izotermierinin; K aktif karbon numunesi için genel olarak Freundlich izotermierinin; K2 ve K3 aktif karbon numuneleri için Freundlich ve Redlich-Peterson izotermierinin uygun olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.16 ve 4.17’deki sonuçlar, Cu(II) iyonu için adsorpsiyonun en iyi meydana geldiği ortam pH 6 değeri için verilmiştir. F ve K numuneleri ile farklı pH ortam koşullarında da deneyler gerçekleştirilmiştir. Bunlara ait sonuçlar Çizelge 4.19 ve 4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.34 : F numunesinin 298 K ve pH 6 ortam koşullarındaki adsorpsiyon izotermi.

Çizelge 4.16 incelendiğinde, K ve F3 numuneleri haricindeki diğer aktif karbon numuneleri için Freundlich sabiti, sıcaklık artışı ile artmıştır. Literatürde, bu durum ile ilgili gözlemlerde bulunulmuştur [200-202]. Literatürde, K ve F3 numuneleri gibi sıcaklık artışı ile birlikte K_F değerinde sanlınm yapan çalışmalara da rastlanmıştır [203, 204].

Cr(VI) iyon adsorpsiyonu incelenirken hesaplanmış olan boyutsuz ayırma faktörü R_L (denklem 4.8), Cu(II) iyonu için de hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.18'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, R_L değerleri $0 < R_L < 1$ aralığında olup, çalışılan derişim değerleri için adsorpsiyonun elverişli olup olmadığı konusunda olumsuz bir durum görülmemiştir.

Kinetik Çalışma Sonuçlarının Analizi

Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun kinetik olarak incelenmesi, çalışma koşulları olarak pH 6 ve 500, 750 ve 1000 mg/l başlangıç çözelti derişimleri için gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri 298, 308 ve 323 K ortam sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. DeneySEL veriler ve uygulanan kinetik model eşitlikler ile hesaplanan sonuçlar arasındaki uyum, Şekil 4.35'de temsili bir grafik şeklinde verilmiştir. Korelasyon katsayısı, NSS değeri ve görsel uyumluluk dikkate alınarak belirlenen, farklı ortam koşullarında gerçekleştirilen Cu(II) iyon adsorpsiyonunu en iyi ifade eden kinetik modellere ait sonuçlar, Çizelge 4.21'de görülmektedir.

Çizelge 4.16 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm model sonuçları (pH: 6).

Numune	Sıcaklık K	Derişim Aralığı mg/l	Langmuir				Freundlich			
			q _m mg/g	b l/mg	R ²	NSS %	N	K _F l/g	R ²	NSS %
F	298	25 – 1000	45.4545	0.0020	0.9220	0.0806	1.2048	0.1472	0.9960	0.0667
	303	25 – 1000	25.6410	0.0117	0.9260	0.2717	1.7825	0.8204	0.9860	0.1178
	323	25 – 1000	27.7778	0.0156	0.9590	0.2699	1.8149	1.0513	0.9940	0.0855
K	298	25 – 1000	24.3902	0.0060	0.9850	0.0974	1.4837	0.3312	0.9800	0.1528
	303	25 – 1000	25.6410	0.0123	0.9760	0.1988	1.6863	0.7327	0.9790	0.1640
	323	25 – 1000	30.3030	0.0115	0.9830	0.1268	1.5083	0.6453	0.9740	0.1910
F2	298	25 – 1000	27.7778	0.0061	0.9170	0.1938	1.5385	0.4300	0.9980	0.0460
	303	25 – 1000	30.3030	0.0069	0.8760	0.2506	1.5873	0.5477	0.9980	0.0449
	323	25 – 1000	34.4828	0.0091	0.8970	0.2329	1.5552	0.7005	0.9990	0.0310
F3	298	25 – 1000	43.4783	0.0064	0.9030	0.1635	1.3774	0.5148	0.9970	0.0560
	303	25 – 1000	62.5000	0.0053	0.8300	0.1338	1.2453	0.4991	0.9980	0.0477
	323	25 – 1000	52.6316	0.0239	0.8340	0.2150	1.4085	1.6753	0.9990	0.0324
K2	298	25 - 1000	27.7778	0.0047	0.8950	0.1953	1.4970	0.3410	0.9990	0.0154
	303	25 - 1000	28.5714	0.0064	0.8920	0.2590	1.6181	0.5220	0.9980	0.0419
	323	25 - 1000	33.3333	0.0067	0.8150	0.3203	1.6920	0.7118	0.9810	0.1524
K3	298	25 - 1000	33.3333	0.0055	0.9690	0.1011	1.3986	0.3679	0.9930	0.0888
	303	25 - 1000	33.3333	0.0072	0.9370	0.1931	1.4859	0.5215	0.9950	0.0695
	323	25 - 1000	41.6667	0.0083	0.8700	0.2422	1.4837	0.7139	0.9960	0.0686

Çizelge 4.17 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun Sips ve Redlich-Peterson izoterm model sonuçları (pH: 6).

Numune	Sıcaklık K	Derişim Aralığı mg/l	Sips					Redlich-Peterson				
			$q_{m,s}$ mg/g	α_s l/mg	α_t l/mg	R^2	NSS %	K_{PR} l/g	A_{PR} l/mg	b_R	R^2	NSS %
F	298	25 - 1000	56.9850	0.0014	0.9692	0.9898	0.0746	0.1328	0.1567	0.3837	0.9950	0.0629
	303	25 - 1000	52.8466	0.0014	0.6518	0.9505	0.1012	0.9763	0.5425	0.5751	0.9558	0.0902
	323	25 - 1000	60.3650	0.0015	0.6341	0.9448	0.0520	2.1479	1.2747	0.5344	0.9580	0.0634
K	298	25 - 1000	27.8630	0.0040	0.8949	0.9452	0.0690	0.1802	0.0326	0.7692	0.9519	0.0641
	303	25 - 1000	43.2878	0.0027	0.7327	0.9422	0.1296	0.7561	0.4411	0.5506	0.9600	0.1487
	323	25 - 1000	38.7244	0.0059	0.8672	0.9247	0.1009	0.3937	0.0387	0.8114	0.9249	0.1174
F2	298	25 - 1000	34.8336	0.0034	1.0070	0.9709	0.2862	0.6047	0.7439	0.4475	0.9791	0.0274
	303	25 - 1000	37.4419	0.0041	1.0479	0.9729	0.3423	4.1919	6.8274	0.3896	0.9816	0.0487
	323	25 - 1000	37.3660	0.0069	1.1998	0.9720	0.4254	1.5030	1.1873	0.4550	0.9767	0.0751
F3	298	25 - 1000	40.1402	0.0071	1.1752	0.9732	0.3109	1.3345	1.2929	0.3896	0.9847	0.1352
	303	25 - 1000	50.6519	0.0080	1.2372	0.9862	0.2990	1.4047	1.1610	0.3476	0.9896	0.1913
	323	25 - 1000	57.9810	0.0198	1.1878	0.9844	0.3985	2.6277	0.9997	0.3389	0.9922	0.1359
K2	298	25 - 1000	31.9056	0.0035	1.0856	0.9757	0.3096	2.8656	7.7070	0.3437	0.9868	0.0145
	303	25 - 1000	36.9256	0.0033	0.9969	0.9729	0.3192	1.3450	1.1990	0.5068	0.9662	0.1917
	323	25 - 1000	43.0653	0.0038	1.0603	0.9804	0.3734	1.1305	1.6415	0.3727	0.9853	0.1957
K3	298	25 - 1000	48.2046	0.0023	0.8475	0.9699	0.0289	0.2640	0.0881	0.6119	0.9744	0.0189
	303	25 - 1000	31.3747	0.0076	1.1988	0.9564	0.3384	2.5445	4.1153	0.3545	0.9851	0.0685
	323	25 - 1000	41.4677	0.0078	1.2228	0.9717	0.4008	1.3753	1.2025	0.3932	0.9831	0.0973

Çizelge 4.18 : Cu(II) iyon adsorpsiyonu R_L değerleri (pH 6 için).

Numune	Sıcaklık (K)	Başlangıç Cu(II) İyon Derişimi (mg/l)							
		25	50	100	200	350	500	750	1000
F	298	0.958	0.923	0.864	0.740	0.578	0.495	0.412	0.326
	303	0.795	0.669	0.519	0.325	0.188	0.142	0.106	0.076
	323	0.744	0.603	0.447	0.266	0.148	0.111	0.082	0.058
K	298	0.882	0.797	0.676	0.483	0.310	0.243	0.187	0.137
	303	0.786	0.658	0.506	0.314	0.181	0.136	0.101	0.072
	323	0.797	0.673	0.523	0.329	0.191	0.144	0.107	0.077
F2	298	0.871	0.764	0.599	0.458	0.316	0.245	0.179	0.138
	303	0.858	0.743	0.571	0.429	0.292	0.245	0.162	0.125
	323	0.819	0.685	0.501	0.361	0.237	0.245	0.127	0.097
K2	298	0.897	0.806	0.658	0.520	0.373	0.293	0.219	0.171
	303	0.865	0.754	0.586	0.444	0.305	0.234	0.171	0.132
	323	0.860	0.746	0.575	0.433	0.295	0.226	0.165	0.127
F3	298	0.866	0.756	0.588	0.446	0.306	0.235	0.172	0.133
	303	0.886	0.789	0.633	0.493	0.348	0.271	0.201	0.156
	323	0.633	0.453	0.276	0.177	0.106	0.076	0.053	0.039
K3	298	0.882	0.781	0.622	0.481	0.337	0.262	0.193	0.150
	303	0.851	0.733	0.558	0.417	0.281	0.214	0.155	0.120
	323	0.833	0.705	0.524	0.384	0.254	0.192	0.138	0.106

F ve K numunesinin sadece 298 K sıcaklık için hız sabiti değerinin çözelti derişiminin artmasıyla arttığı görülmüştür. Diğer ortam sıcaklıkları için çözelti derişimi ile muhtelif dalgalanmalar söz konusu olmuştur.

Rao ve Ç.A. [205], Mohan ve Ç.A. [206], Quek ve Ç.A. [207], Ho ve Ç.A. [208], Özcan ve Ç.A. [209] ve Fiol ve Ç.A. [210], yaptıkları çalışmaların deney sonuçlarının kinetik model uygulamasında psödo birinci derece kinetik modelini kullanmışlardır. King ve Ç.A. [161], yaptıkları çalışmalardan elde ettikleri sonuçları psödo birinci ve ikinci derece kinetik modelleri ile yorumlamışlar ve korelasyon katsayılarını göz önünde bulundurarak psödo ikinci derece kinetik modelin daha uygun olduğu sonucuna varmışlardır. Mohan ve Ç.A. [206], King ve Ç.A. [161] yaptıkları çalışmalarda, sıcaklık ve derişim artışı ile hız sabitinin arttığını tespit etmişlerdir. Quek ve Ç.A. [207] yaptıkları çalışmada, derişim artışı ile hız sabitinin arttığını tespit etmişlerdir. Özcan ve Ç.A. [209] yaptıkları çalışmada, sıcaklık artışı ile hız sabitinin arttığını tespit etmişlerdir.

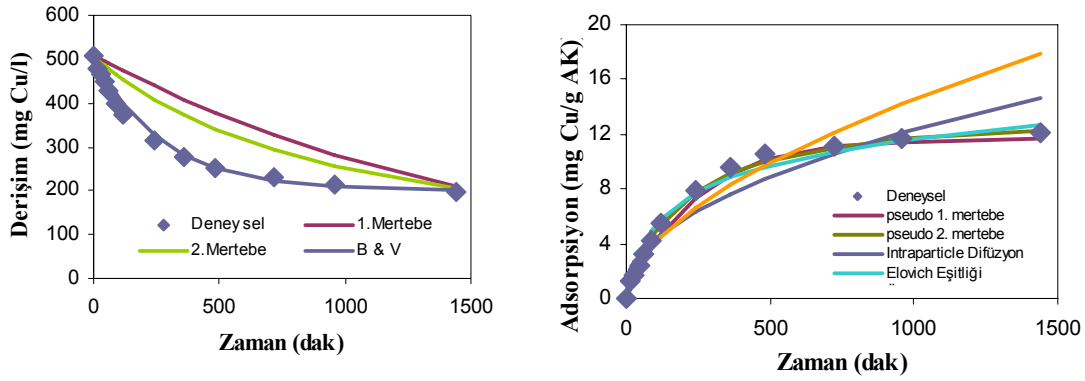
Çizelge 4.19 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm model sonuçları (pH ≠6).

Numune	Sıcaklık K	pH	Değişim Aralığı mg/l	Langmuir				Freundlich			
				q _m mg/g	b l/mg	R ²	NSS %	n	K _F l/g	R ²	NSS %
F	298	2	25 – 1000	9.6154	0.0027	0.9690	0.1051	1.4451	0.0741	0.9890	0.0953
	298	3	25 – 1000	11.1823	0.0084	0.9675	0.1765	1.6987	0.3337	0.9850	0.1146
	298	4	25 – 1000	12.5356	0.0134	0.9663	0.2381	1.9177	0.5578	0.9815	0.1313
	298	5	25 – 1000	13.8889	0.0183	0.9650	0.2997	2.1368	0.7819	0.9780	0.1480
	308	2	25 – 1000	12.1951	0.0032	0.9720	0.0784	1.3870	0.0892	0.9790	0.1528
	308	3	25 – 1000	14.0454	0.0078	0.9727	0.1400	1.6237	0.3582	0.9753	0.1625
	308	4	25 – 1000	15.6434	0.0118	0.9734	0.1931	1.8281	0.5905	0.9722	0.1709
	308	5	25 – 1000	17.2414	0.0158	0.9740	0.2462	2.0325	0.8228	0.9690	0.1793
	323	2	25 – 1000	11.4943	0.0064	0.9870	0.1208	1.6584	0.2205	0.9690	0.1623
	323	3	25 – 1000	14.1979	0.0102	0.9764	0.1875	1.8094	0.4947	0.9756	0.1444
	323	4	25 – 1000	16.5329	0.0135	0.9672	0.2450	1.9399	0.7316	0.9813	0.1290
	323	5	25 – 1000	18.8679	0.0168	0.9580	0.3026	2.0704	0.9685	0.9870	0.1135
K	298	2	25 – 1000	3.8023	0.0051	0.9940	0.0658	1.7094	0.0714	0.9640	0.1502
	298	3	25 – 1000	8.0491	0.0039	0.9925	0.0549	1.5491	0.0671	0.9732	0.1362
	298	4	25 – 1000	11.7169	0.0030	0.9913	0.0455	1.4107	0.0634	0.9811	0.1241
	298	5	25 – 1000	15.3846	0.0020	0.9900	0.0360	1.2723	0.0597	0.9890	0.1119
	308	2	25 – 1000	6.2112	0.0028	0.9540	0.1307	1.5699	0.0651	0.9950	0.0529
	308	3	25 – 1000	8.4053	0.0062	0.9621	0.1659	1.7410	0.2365	0.9902	0.0792
	308	4	25 – 1000	10.3002	0.0092	0.9690	0.1962	1.8888	0.3845	0.9861	0.1018
	308	5	25 – 1000	12.1951	0.0121	0.9760	0.2266	2.0367	0.5326	0.9820	0.1245
	323	2	25 – 1000	9.7087	0.0028	0.9770	0.0752	1.4620	0.0801	0.9910	0.0865
	323	3	25 – 1000	11.2415	0.0070	0.9781	0.1565	1.7283	0.3267	0.9921	0.0816
	323	4	25 – 1000	12.5652	0.0106	0.9791	0.2267	1.9582	0.5397	0.9931	0.0774
	323	5	25 – 1000	13.8889	0.0142	0.9800	0.2969	2.1882	0.7528	0.9940	0.0732

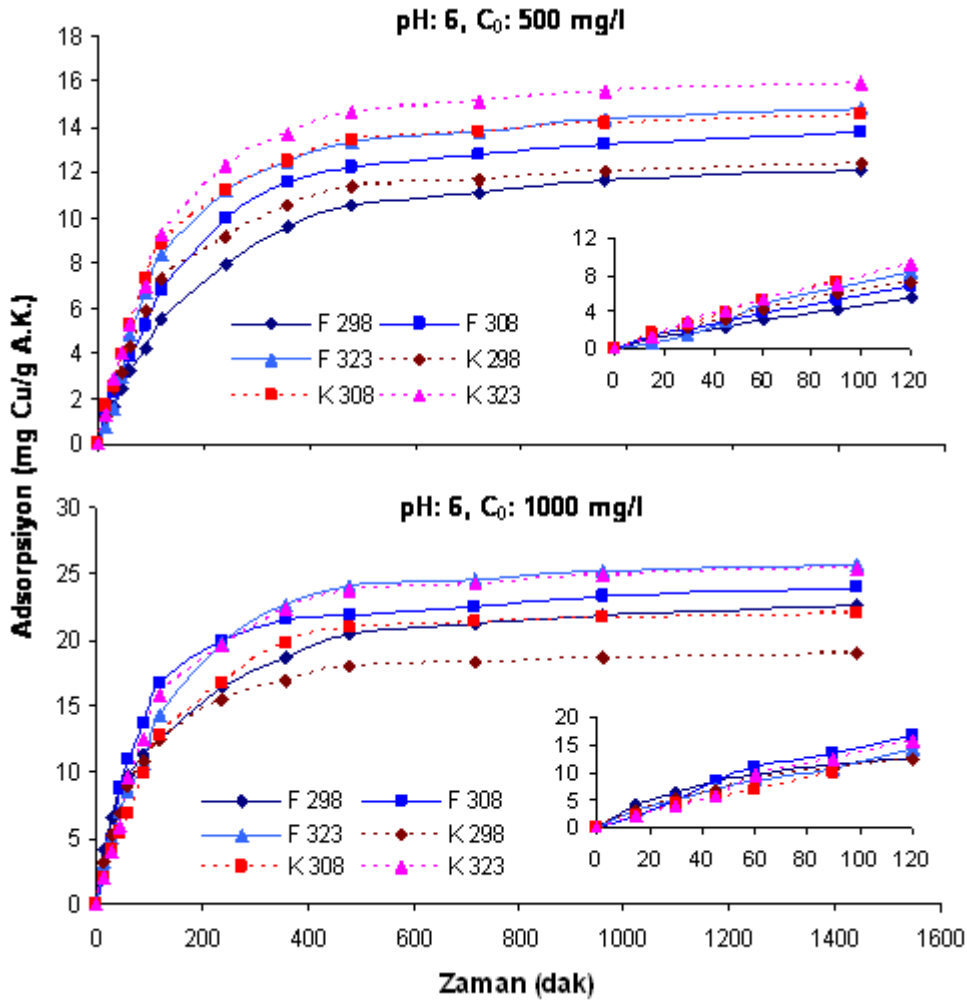
Çizelge 4.20 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm model sonuçları (pH ≠6).

Numune	Sıcaklık K	pH	Derişim Aralığı mg/l	Sips					Redlich-Peterson				
				q _{m,s} mg/g	a _s l/mg	a _t l/mg	R ²	NSS %	K _{PR} l/g	A _{PR} l/mg	b _R	R ²	NSS %
F	298	2	25 - 1000	9.4979	0.0028	1.0635	0.9581	0.1450	0.0403	0.0793	0.5716	0.9779	0.0751
	298	3	25 - 1000	15.7223	0.0024	0.8837	0.9375	0.1328	0.4610	0.3685	0.5949	0.9569	0.0915
	298	4	25 - 1000	21.0980	0.0021	0.7283	0.9197	0.1223	0.8243	0.6182	0.6149	0.9387	0.1056
	298	5	25 - 1000	26.4736	0.0018	0.5730	0.9019	0.1118	1.1876	0.8680	0.6350	0.9205	0.1197
	308	2	25 - 1000	9.9157	0.0051	1.3180	0.9310	0.1994	0.0363	0.0019	1.0633	0.9474	0.0742
	308	3	25 - 1000	13.1325	0.0069	1.1101	0.9149	0.1609	0.2396	0.0643	0.9502	0.9331	0.0712
	308	4	25 - 1000	15.9107	0.0085	0.9305	0.9010	0.1275	0.4152	0.1181	0.8525	0.9208	0.0687
	308	5	25 - 1000	18.6888	0.0100	0.7509	0.8870	0.0942	0.5908	0.1720	0.7548	0.9086	0.0661
	323	2	25 - 1000	10.7444	0.0074	1.1670	0.8994	0.1850	0.0888	0.0326	0.7780	0.9398	0.1085
	323	3	25 - 1000	18.1169	0.0057	0.9604	0.9094	0.1438	0.0888	0.0326	0.7780	0.9465	0.3175
	323	4	25 - 1000	24.4841	0.0042	0.7820	0.9179	0.1083	0.0888	0.0326	0.7780	0.9523	0.4981
	323	5	25 - 1000	30.8513	0.0027	0.6036	0.9265	0.0727	0.0888	0.0326	0.7780	0.9581	0.6786
K	298	2	25 - 1000	3.5668	0.0059	1.1328	0.9018	0.0979	0.0191	0.0064	0.9619	0.9185	0.0634
	298	3	25 - 1000	8.2788	0.0044	1.0768	0.9281	0.0746	0.0232	0.0047	0.9811	0.9376	0.0531
	298	4	25 - 1000	12.3483	0.0031	1.0285	0.9509	0.0544	0.0266	0.0032	0.9977	0.9541	0.0442
	298	5	25 - 1000	16.4178	0.0017	0.9801	0.9736	0.0342	0.0301	0.0018	1.0143	0.9706	0.0354
	308	2	25 - 1000	18.6188	0.0002	0.6949	0.9758	0.0519	0.0613	0.4810	0.4522	0.9801	0.0478
	308	3	25 - 1000	18.6188	0.0002	0.6949	0.9758	0.0519	0.0613	0.4810	0.4522	0.9801	0.0478
	308	4	25 - 1000	17.9576	0.0017	0.7061	0.9512	0.0719	0.2041	0.4362	0.5251	0.9621	0.0610
	308	5	25 - 1000	16.8155	0.0042	0.7255	0.9087	0.1063	0.4508	0.3587	0.6511	0.9310	0.0837
	323	2	25 - 1000	8.7756	0.0035	1.0879	0.9495	0.1205	0.0367	0.0333	0.6831	0.9711	0.0404
	323	3	25 - 1000	19.6997	0.0024	0.8804	0.9415	0.0955	0.9774	1.0474	0.6454	0.9604	0.0497
	323	4	25 - 1000	29.1341	0.0014	0.7013	0.9346	0.0739	1.7898	1.9231	0.6129	0.9511	0.0578
	323	5	25 - 1000	38.5686	0.0005	0.5221	0.9277	0.0522	2.6023	2.7988	0.5803	0.9418	0.0658

Aktif karbon numunesi, çözelti derişimi ve ortam sıcaklığının, adsorpsiyon davranımını önemli ölçüde etkilediğı Şekil 4.36’da açık bir şekilde görölmektedir.



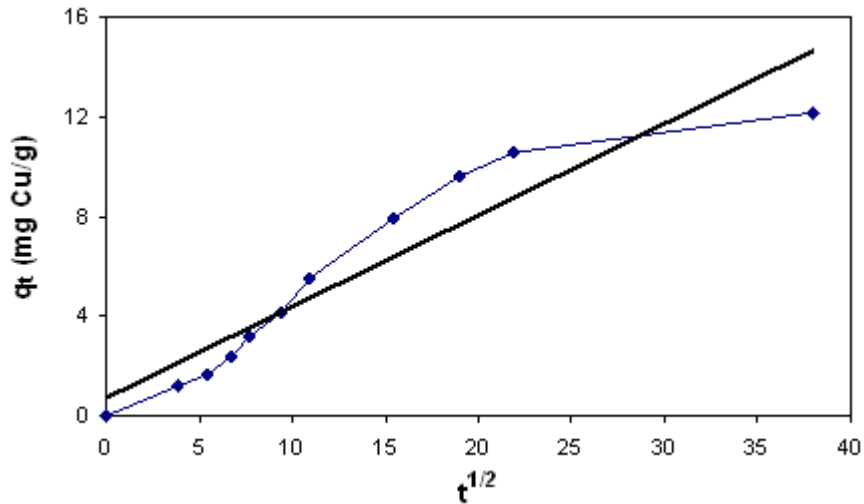
Şekil 4.35 : Cu(II) iyon adsorpsiyonunun kinetik modeller ile uyumu (numune: F, sıcaklık: 298 K, C_0 : 500 mg/l, pH: 6).



Şekil 4.36 : F ve K aktif karbon numunelerinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

Kinetik verilerin model eşitliklerinin sonuçları incelendiğinde, tüm durumlar için iyi bir uyum görülen psödo ikinci derece kinetik modelin yanı sıra, F numunesinin 298 K'de 1000 mg/l ve 323 K'de 500 mg/l başlangıç derişimi için Elovich kinetik modelinin de uygun olabileceği görülmüştür. Ayrıca, F numunesinin 298 K'de 500 ve 750 mg/l değerleri ile 323 K'de 1000 mg/l başlangıç çözelti derişimi için Battacharya ve Venchobacher kinetik modelinin; K numunesi için 308 K'de 500 ve 1000 mg/l başlangıç çözelti derişimleri ile 323 K'de 500 ve 750 mg/l başlangıç çözelti derişimleri için Battacharya ve Venchobacher kinetik modelinin de uygun olabileceği görülmüştür.

Tüm verilerin dikkate alınması durumunda, intraparticle difüzyon modeli ile uyumun tatmin edici ölçüde olmadığı, intraparticle difüzyon modeli değerlendirmesi için çizilen $q_t-t^{1/2}$ grafiğinde (Şekil 4.37) açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, modelin uygulanmasında orijinden geçen bir durum tespit edilmemiş olup, daima bir kayım değeri elde edilmiştir (tüm koşullar için). İntraparticle difüzyon modelin bu çalışmada adsorpsiyon olayını açık bir şekilde ifade etmemekle birlikte, kayım değeri vermiş olması, olası gözenek difüzyonunun sadece hız kontrol adımlı olmadığına bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Özcan ve Ç.A. [209], yaptıkları çalışmada, difüzyon hızınının sıcaklıkla salınım yapan bir eğilim gösterdiğini ifade etmişlerdir.



Şekil 4.37 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun intraparticle difüzyon grafiği (F numunesi, sıcaklık: 298 K, C_0 : 500 mg/l).

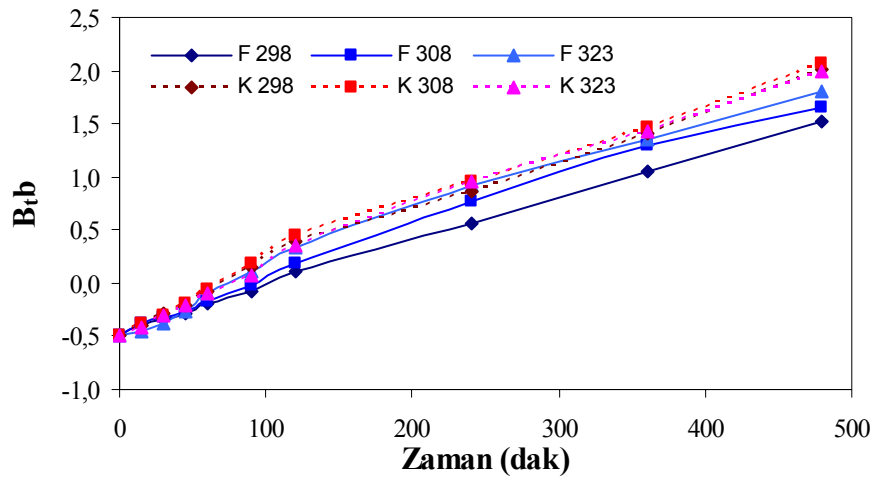
Çizelge 4.21 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun en iyi uyum* gösterdiği kinetik modellerin sonuçları.

			Psödo İkinci Derece				Elovich				Battacharya ve Venchobacher		
Numune	Sıcaklık	Derişim	q _e	k ₂	R ²	NSS	β	α	R ²	NSS	K _B	R ²	NSS
			mg/g	g/mg·h			g/mg	mg/g·dak					
F	298	500	13.9063	0.000382	0.9970	0.09					-0.003630	0.9960	0.04
		750	18.0505	0.000411	0.9970	0.11					-0.005030	0.9880	0.05
		1000	24.0096	0.000454	0.9990	0.09	0.2270	0.7014	0.9840	0.05			
	308	500	15.5207	0.000405	0.9960	0.10							
		750	20.4918	0.000393	0.9880	0.31							
		1000	25.7666	0.000409	0.9940	0.26							
	323	500	17.2771	0.000303	0.9700	0.31	0.2785	0.2508	0.9620	0.37			
		750	22.4820	0.000325	0.9980	0.09							
		1000	28.2486	0.000294	0.9973	0.08					-0.005190	0.9930	0.05
K	298	500	13.5851	0.000591	0.9980	0.10							
		750	17.1527	0.000602	0.9980	0.10							
		1000	20.1288	0.000653	0.9990	0.05							
	308	500	15.9490	0.000530	0.9970	0.12					-0.006320	0.9820	0.06
		750	20.9249	0.000332	0.9860	0.25							
		1000	24.4918	0.000317	0.9950	0.11					-0.005270	0.9880	0.03
	323	500	17.7715	0.000413	0.9957	0.13					-0.005800	0.9970	0.04
		750	23.9578	0.000265	0.9900	0.20					-0.006080	0.9900	0.04
		1000	28.2965	0.000268	0.9920	0.20							

* : Kinetik model uyumunda sadece korelasyon katsayısı ve/veya NSS değeri en iyi olan sonuçlar verilmiştir.

Şekil 4.37’de, Cu(II) iyon adsorpsiyonunun farklı koşullarda farklı davranımlar gösterse de, 2 veya 3 bölge durumu olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Bu çalışmada, intraparticle difüzyon modeli, 1. ve 2. lineer bölgeler için uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 4.22’de sunulmuştur.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlarla çizilen Boyd grafiklerinden (Şekil 4.38), çalışılan hiçbir aktif karbon numunesi ve ortam koşulları için orijinden geçen bir durumun olmadığı görülmüş ve adsorpsiyonda difüzyon olayının bu yaklaşıma göre film difüzyonu esaslı gelişim gösterdiği sonucu çıkarılmıştır.



Şekil 4.38 : Cu(II) iyon adsorpsiyonu için Boyd grafikleri (C_0 : 500 mg/l, pH: 6).

Boyd eşitliğinin türetilmiş olan ifadesinden, $\ln(1/(1-(q_t/q_e)))$ değerlerinin zamana karşı grafiğinin eğim değerinden D_{eff} hesaplanmış ve bulunan sonuçlar Çizelge 4.23’de verilmiştir. Çizelge 4.23’deki sonuçlara göre, Cu(II) iyonunun aktif karbon numuneleri ile olan adsorpsiyon davranımında, hız belirleyici adım film difüzyonu ile olduğu görülmektedir.

Kinetik veriler kullanılarak sadece gözenek difüzyonunun hız sınırlayıcı adım olup olmadığının kontrol edilmesinde uygulanan Bangham eşitliğinden elde edilen α değerleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.23 ve Bangham eşitliğinden elde edilen sonuçların sıcaklığa göre değişimi Şekil 4.39’da görülmektedir.

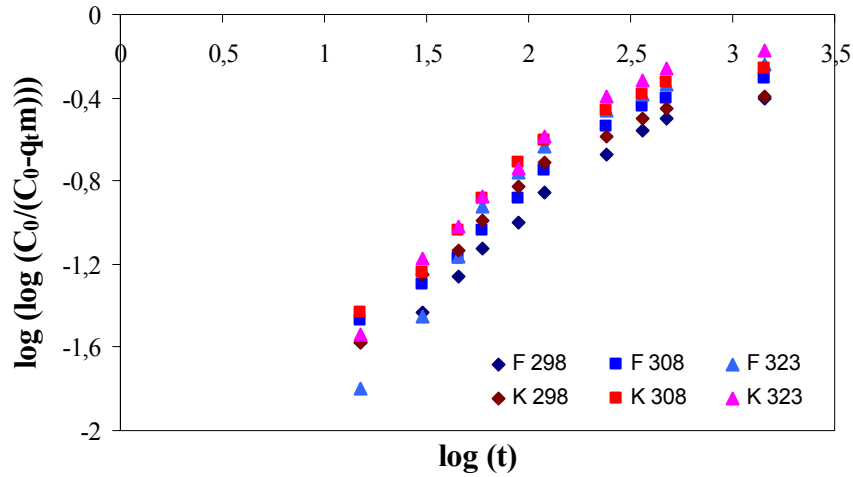
Şekil 4.39 ve Çizelge 4.23’deki R^2 değerlerinden de görülebileceği gibi, Bangham grafiğindeki veriler düzgün bir doğrusallık göstermediği için, Cu(II) iyonunun aktif karbon ile gerçekleştirilen adsorpsiyon davranımı ile ilgili kinetik çalışma verileri, Bangham eşitliği ile iyi bir uyum göstermemiştir.

Çizelge 4.22 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun bölgesel intraparticle difüzyon sonuçları.

			Birinci Kısım				İkinci Kısım			
Numune	Sıcaklık	C ₀	Zaman	k _{id}	C	R ²	Zaman	k _{id}	C	R ²
	K	mg/l	dak.	mg/gdak ^{1/2}	mg/g		dak.	mg/gdak ^{1/2}	mg/g	
F	298	500	15-90	0.5557	-1.1572	0.9777	90-480	0.4640	0.5897	0.9926
		750	15-90	0.9912	-2.4204	0.9705	90-480	1.0778	-2.9231	0.9788
		1000	15-90	1.2998	-0.5814	0.9747	90-480	0.7305	4.7059	0.9912
	308	500	15-90	0.6705	-1.3101	0.9777	90-480	0.4996	1.7115	0.9584
		750	15-120	1.5673	-4.8141	0.9834	120-480	0.4646	6.9121	0.9932
		1000	15-120	2.0998	-5.9391	0.9906	120-480	0.4787	11.9570	0.9389
	323	500	15-120	1.1400	-4.1867	0.9829	120-480	0.4515	3.7587	0.9700
		750	15-120	1.3038	-3.3573	0.9863	120-480	0.6667	4.1064	0.9857
		1000	15-120	1.5395	-3.1654	0.9855	120-480	0.8911	5.2414	0.9695
K	298	500	15-120	0.8672	-2.3460	0.9923	120-480	0.3738	3.3028	0.9945
		750	15-120	1.1713	-2.6877	0.9907	120-480	0.4249	5.7042	0.9801
		1000	15-120	1.3452	-1.9915	0.9923	120-480	0.5017	7.2594	0.9768
	308	500	15-120	1.0669	-2.9643	0.9872	120-480	0.4190	4.4492	0.9883
		750	15-120	1.6017	-5.7287	0.9814	120-480	0.4578	7.2107	0.9921
		1000	15-120	1.4875	-4.0799	0.9856	120-480	0.7641	4.7288	0.9819
	323	500	15-120	1.0943	-3.1128	0.9932	120-480	0.4977	4.0725	0.9722
		750	15-120	1.5093	-4.8980	0.9913	120-480	0.6786	4.9058	0.9897
		1000	15-120	2.0146	-6.5301	0.9824	120-480	0.7327	8.0967	0.9881

Çizelge 4.23 : Aktif karbon numunelerinin Bangham ve efektif difüzyon katsayıları.

Numune	Sıcaklık K	C ₀ mg/l	α -	k ₀ (10 ⁻⁶) l/dak.	R ²	Deff(*10 ⁸) cm ² /s
F	298	500	0.6587	0.895	0.9594	1.1305
		750	0.6141	1.24	0.9275	1.2941
		1000	0.4510	3.13	0.9534	1.2241
	308	500	0.6570	1.16	0.9542	1.2241
		750	0.6654	1.21	0.8404	1.2769
		1000	0.5926	1.65	0.8278	1.3605
	323	500	0.8026	0.595	0.8896	1.2596
		750	0.6606	1.30	0.9354	1.2596
		1000	0.5991	1.57	0.9392	1.3925
K	298	500	0.6167	1.37	0.9167	1.3110
		750	0.5448	1.95	0.9022	1.3412
		1000	0.4622	2.54	0.8992	1.4238
	308	500	0.6404	1.56	0.9211	1.3277
		750	0.7083	0.917	0.8740	1.3110
		1000	0.6214	1.12	0.9180	1.4695
	323	500	0.7094	1.19	0.9308	1.3110
		750	0.7423	0.876	0.9155	1.3277
		1000	0.6704	1.05	0.8874	1.3925



Şekil 4.39 : F ve K aktif karbon numunelerinin Bangham grafiği (C₀: 500 mg/l).

Cu(II) İyonu Adsorpsiyonunun Termodinamik Bakımdan Değerlendirilmesi

Psödo ikinci derece kinetik modelden elde edilen hız sabitinin sıcaklıkla ilişkisini gösteren Arrhenius eşitliği kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri, F ve K

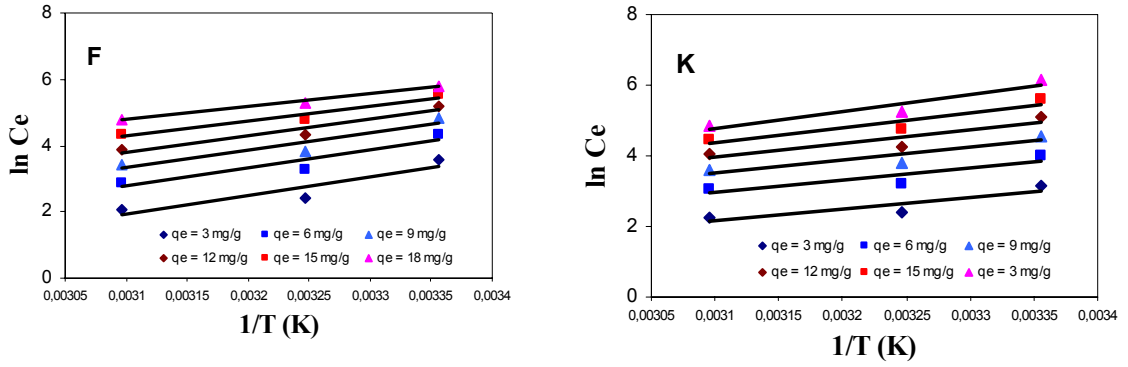
numuneleri için sırasıyla 7.63 ve 2.95 kJ/mol'dür. Bu değerler esas alındığında, Cu(II) iyonunun F ve K numuneleri ile olan adsorpsiyonu fiziksel davranım göstermektedir. Antunes ve Ç.A. [211], deniz yosunu atığı ile yaptıkları çalışmada aktivasyon enerjisini 21.74 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Mohan ve Ç.A. [206], lignin ile yaptıkları çalışmada aktivasyon enerjisini 9.84 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Alvarez ve Ç.A. [212], yaptıkları çalışmada aktivasyon enerjisini 78.6 kJ/mol olarak bulmuşlardır.

DR adsorpsiyon izoterm denklemi [170] kullanılarak hesaplanmış ortalama serbest adsorpsiyon enerjileri, Çizelge 4.24'de verilmiştir. F, F2, K2 ve K3 numuneleri için, adsorpsiyon sıcaklığının artırılmasıyla ortalama serbest adsorpsiyon enerjilerinde de artış gözlemlenmiştir. K numunesinde sıcaklığın artması ile önce artış sonra azalış görülmüştür. F3 numunesinde ise bu durumun tam tersi bir durum görülmüştür. Değerlerin çok küçük aralıkta değişmiş olmaları nedeniyle, DR eşitliğinden elde edilen ortalama serbest adsorpsiyon enerjilerinin sıcaklık ile numune özelliklerine bağlı bir trend oluşumu hakkında yorum yapmak doğru olmayacaktır. Sarı ve Ç.A. [213] yaptıkları çalışmada, ortalama serbest adsorpsiyon enerji değerini 10.82 kJ/mol olarak bulmuşlardır.

Çizelge 4.24 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonu ile ilgili DR eşitliğinden hesaplanan ortalama serbest adsorpsiyon enerjileri (pH: 6).

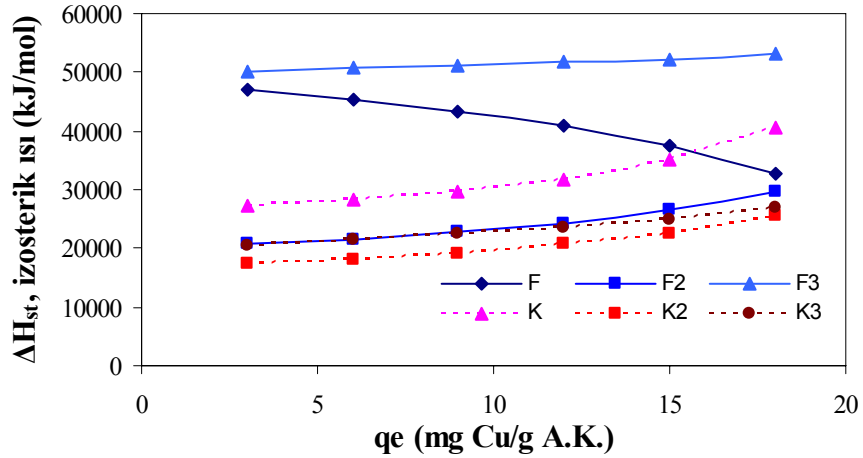
Numune	Sıcaklık K	E kJ/mol	R ²	Numune	Sıcaklık K	E kJ/mol	R ²
F	298	0.7140	0.3450	K	298	1.0482	0.8608
	308	1.3521	0.9622		308	1.2863	0.8908
	323	1.5980	0.9828		323	1.2195	0.7565
F2	298	1.0919	0.9834	K2	298	1.1178	0.9859
	308	1.2152	0.9915		308	1.2263	0.9872
	323	1.2854	0.9846		323	4.6963	0.8689
F3	298	0.9724	0.9798	K3	298	0.9745	0.9007
	308	0.8092	0.9793		308	1.1123	0.9630
	323	1.1741	0.9876		323	1.2279	0.9703

F ve K numunelerinin izosterik adsorpsiyon ısılarının hesaplanması için oluşturulan izosterler, Şekil 4.40'da görülmektedir.



Şekil 4.40 : Cu(II) iyonu adsorpsiyon izosterleri.

Cu(II) iyonu ile ilgili hesaplanmış olan izosterik adsorpsiyon ısıları (ΔH_{st}), Şekil 4.41’de görülmektedir. Adsorplanan madde miktarı değerinin artması ile çalışılan bütün aktif karbon numuneleri için (F hariç) izosterik adsorpsiyon ısısı artmıştır.



Şekil 4.41 : Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda farklı tutulan iyon miktarına göre izosterik adsorpsiyon ısı değişimi.

Bölüm 3’de açıklanan termodinamik hesaplamalardan yararlanılarak, pH 6 ortam koşulunda, farklı aktif karbon numuneleri ve ortam sıcaklıkları için ΔH , ΔS ve ΔG değerleri hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 4.25’de verilmiştir.

Çizelge 4.25’deki sonuçlar incelendiğinde, Cu(II) adsorpsiyonunun çalışılan bütün aktif karbon numuneleri için endotermik olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre, aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon kapasiteleri, artan sıcaklıkla artma eğilimindedir. Çalışılan bütün aktif karbon numunelerinin Gibbs serbest enerji değişimi değerleri artan sıcaklıkla azalma göstermişlerdir.

Çizelge 4.25 : Cu(II) iyon adsorpsiyonu termodinamik özellik değişimleri.

Numune	Sıcaklık K	ΔG kJ/mol	ΔS kJ/mol K	ΔH kJ/mol	Numune	Sıcaklık K	ΔG kJ/mol	ΔS kJ/mol K	ΔH kJ/mol
F	298	-2.58	0.2802	80.32	K	298	-3.83	0.1396	37.08
	308	-7.05				308	-7.18		
	323	-9.71				323	-7.47		
F2	298	-5.09	0.1186	30.11	K2	298	-4.55	0.2048	56.60
	308	-6.73				308	-6.28		
	323	-8.09				323	-9.64		
F3	298	-6.70	0.1684	44.08	K3	298	-4.28	0.1698	46.14
	308	-6.73				308	-6.42		
	323	-10.78				323	-8.56		

Literatürde, farklı çalışmacıların yapmış oldukları çalışmalarda elde etmiş oldukları termodinamik veriler ile ilgili bazı değerler, Çizelge 4.26’de kendi sonuçlarımızla karşılaştırmak amacıyla verilmiştir.

Çizelge 4.26 : Bazı çalışmacılar tarafından, Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda belirlenmiş olan termodinamik veriler.

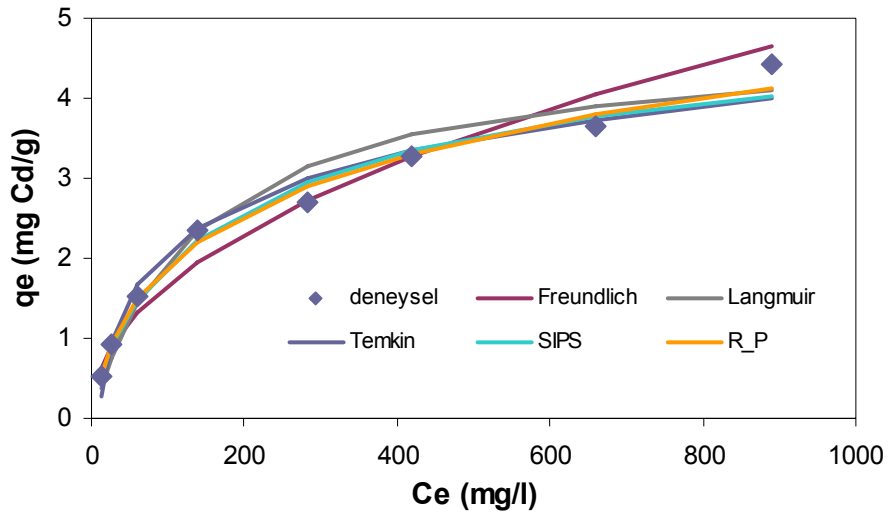
Numune	Çalışma Koşulları	ΔH kJ/mol	ΔS kJ/molK	ΔG kJ/mol	Kaynak
Tohum	50-200 mg/l 293-303-313- 323 K	7.63	0.0284	-15.93 -16.23 -16.52	[210]
Cüruf	200-300 mg/l 303-313-323 K	-109.81	-0.3931	-5.98 -8.88 -13.26	[214]
Kumlu malzeme	50-300 mg/l 288-303-318 K	17.1	0.1150	-16.0 -17.7 -19.4	[203]
Odun talaşı	10-40 mg/l 293-303-308- 313 K	-68.15	-0.2007	-3.259 -1.816 -0.863 -0.265	[82]

4.2.3.3 Cd(II) ağır metal iyonu adsorpsiyonunun değerlendirilmesi

Cd(II) ağır metal iyonu ile ilgili adsorpsiyon izoterm, kinetik model eşitlikler ve deneysel verilerin termodinamik açıdan irdelenmesi şeklinde gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar alt başlıklar halinde sunulmuştur.

Adsorpsiyon İzotermi

Şekil 4.42’de, F numunesi için örnek bir adsorpsiyon izotermi, model eşitlikler ile birlikte görülmektedir. Tüm aktif karbon numuneleri ve ortam koşulları için izotermeler ile ilgili sonuçlar, Çizelge 4.27 ve 4.28’de görülmektedir. Temkin izoterm modeli de, deneysel izoterm verilerine uygulanmış ve tüm koşullar için diğer izoterm modelleri ile karşılaştırıldığında daha kötü sonuçlar vermiştir. Çizelge 4.27 ve 4.28 incelendiğinde, K3 aktif karbon numunesi hariç için genel olarak aktif karbon numuneleri için Freundlich izotermlerinin; K3 aktif karbon numunesi için Freundlich ve Sips izotermlerinin uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 4.42 : F numunesinin 298 K ve pH 5 ortam koşullarındaki adsorpsiyon izotermi.

Çizelge 4.27 ve 4.28’deki sonuçlar, Cd(II) iyonu için adsorpsiyonun en iyi meydana geldiği ortam pH değeri olan 5 değeri için verilmiştir. F ve K numuneleri ile farklı pH ortam koşullarında da deneyler gerçekleştirilmiştir. Bunlara ait sonuçlar Çizelge 4.30 ve 4.31’de verilmiştir.

Çizelge 4.28 incelendiğinde artan sıcaklık değerleri ile F, K ve K3 numuneleri hariç çalışılan diğer aktif karbon numuneleri için Freundlich sabiti azalmıştır. Literatürde, K_F değerinin sıcaklıkla azaldığı [215, 216] veya düzensiz bir davranım gösterdiği [217, 218] konusunda çalışmalara rastlanmıştır.

Çizelge 4.27 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm model sonuçları (pH: 5).

Numune	Sıcaklık K	Derişim Aralığı mg/l	Langmuir				Freundlich			
			q _m mg/g	b l/mg	R ²	NSS %	n	K _F l/g	R ²	NSS %
F	298	25 – 1000	4.7393	0.0071	0.9740	0.1445	2.1368	0.1938	0.9730	0.1124
	303	25 - 1000	4.6083	0.0061	0.9900	0.0846	1.8939	0.1276	0.9680	0.1280
	323	25 - 1000	4.0000	0.0094	0.9890	0.1915	2.4570	0.2528	0.9810	0.0844
K	298	25 - 1000	6.8493	0.0047	0.9640	0.1423	1.7637	0.1382	0.9830	0.1039
	303	25 - 1000	5.2910	0.0056	0.9790	0.1147	1.8975	0.1424	0.9760	0.1164
	323	25 - 1000	4.9505	0.0054	0.9830	0.1081	1.8727	0.1268	0.9670	0.1412
F2	298	25 - 1000	5.3763	0.0073	0.9660	0.1868	2.1739	0.2332	0.9770	0.1027
	303	25 - 1000	4.9261	0.0042	0.9700	0.1532	1.8051	0.1005	0.9950	0.0495
	323	25 - 1000	3.7736	0.0030	0.9700	0.1143	1.6155	0.0450	0.9950	0.0532
F3	298	25 - 1000	7.4074	0.0081	0.9960	0.0621	1.8832	0.2249	0.9650	0.1554
	303	25 - 1000	6.4935	0.0052	0.9890	0.1032	1.7153	0.1251	0.9780	0.1220
	323	25 - 1000	3.9841	0.0031	0.8780	0.2202	1.8051	0.0701	0.9900	0.0728
K2	298	25 - 1000	9.0090	0.0035	0.9290	0.2082	1.7065	0.1399	0.9930	0.0697
	303	25 - 1000	5.6818	0.0038	0.9610	0.1319	1.7036	0.0923	0.9930	0.0661
	323	25 - 1000	3.6232	0.0040	0.9960	0.0405	1.6077	0.0498	0.9710	0.1417
K3	298	25 - 1000	12.5000	0.0027	0.9230	0.1637	1.5015	0.1101	0.9960	0.0567
	303	25 - 1000	11.1111	0.0016	0.8360	0.1645	1.3908	0.0523	0.9970	0.0476
	323	25 - 1000	6.5789	0.0024	0.9290	0.1319	1.5060	0.0541	0.9960	0.0527

Çizelge 4.28 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun Sips ve Redlich-Peterson izoterm model sonuçları (pH: 5).

Numune	Sıcaklık K	Derişim Aralığı mg/l	Sips					Redlich-Peterson				
			$q_{m,s}$ mg/g	a_s l/mg	a_t l/mg	R^2	NSS %	K_{PR} l/g	A_{PR} l/mg	b_R	R^2	NSS %
F	298	25 - 1000	5.3979	0.0046	0.7600	0.9018	0.0557	0.0628	0.0622	0.7814	0.9127	0.0440
	303	25 - 1000	5.2238	0.0041	0.8455	0.9149	0.0547	0.0369	0.0255	0.8320	0.9202	0.0586
	323	25 - 1000	7.6788	0.0010	0.5409	0.9133	0.0669	0.1645	0.3760	0.6775	0.9211	0.0697
K	298	25 - 1000	10.4241	0.0015	0.7358	0.9474	0.0719	0.0617	0.0965	0.6581	0.9525	0.0680
	303	25 - 1000	5.5226	0.0047	0.9001	0.9132	0.0722	0.7834	2.6996	0.5902	0.9440	0.2628
	323	25 - 1000	5.5486	0.0038	0.8529	0.9212	0.0734	0.8041	2.9134	0.5944	0.9423	0.3155
F2	298	25 - 1000	6.4708	0.0041	0.7549	0.9079	0.0934	1.0493	2.9078	0.6117	0.9373	0.1611
	303	25 - 1000	5.3410	0.0032	0.9671	0.9389	0.1644	0.6542	3.5358	0.5437	0.9552	0.1794
	323	25 - 1000	3.7370	0.0028	1.0720	0.9515	0.1788	0.4741	4.6039	0.5121	0.9621	0.2548
F3	298	25 - 1000	7.1571	0.0085	1.0587	0.8788	0.0981	1.0486	1.6105	0.6492	0.9236	0.4319
	303	25 - 1000	6.3405	0.0055	1.1013	0.9115	0.1532	0.8045	2.3840	0.5813	0.9447	0.3521
	323	25 - 1000	5.4237	0.0014	0.8792	0.9649	0.2044	0.5506	5.1333	0.5085	0.9632	0.1442
K2	298	25 - 1000	9.5597	0.0028	1.0464	0.9568	0.2586	0.7608	2.7750	0.5180	0.9613	0.2197
	303	25 - 1000	5.9468	0.0033	0.9864	0.9404	0.1415	0.7205	3.7257	0.5323	0.9582	0.2354
	323	25 - 1000	3.2659	0.0051	1.1879	0.9150	0.1101	0.5947	3.8854	0.5618	0.9497	0.4173
K3	298	25 - 1000	12.6016	0.0026	1.1304	0.9686	0.2665	0.8656	3.1639	0.4777	0.9691	0.3081
	303	25 - 1000	10.4716	0.0018	1.2615	0.9865	0.3386	0.5614	3.7850	0.2882	0.9913	0.0595
	323	25 - 1000	7.0148	0.0020	1.0482	0.9688	0.1923	0.5965	4.1229	0.4927	0.9667	0.3187

Cr(VI) ve Cu(II) iyon adsorpsiyonu incelenirken hesaplanmış olan boyutsuz ayırma faktörü R_L (denklem 4.8), Cd(II) iyonu için de hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.29’da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, R_L değerleri $0 < R_L < 1$ aralığında olup, çalışılan derişim değerleri için adsorpsiyonun elverişli olup olmadığı konusunda olumsuz bir durum görülmemiştir.

Çizelge 4.29 : Cd(II) iyon adsorpsiyonu R_L değerleri (pH: 6 için).

Numune	Sıcaklık (K)	Başlangıç Cd(II) İyon Derişimi (mg/l)							
		25	50	100	200	350	500	750	1000
F	298	0.870	0.767	0.617	0.391	0.269	0.226	0.155	0.128
	303	0.887	0.793	0.652	0.428	0.301	0.254	0.176	0.146
	323	0.835	0.712	0.548	0.326	0.217	0.181	0.122	0.099
K	298	0.910	0.831	0.707	0.490	0.356	0.304	0.216	0.180
	303	0.895	0.806	0.671	0.448	0.318	0.270	0.188	0.156
	323	0.897	0.810	0.677	0.455	0.324	0.275	0.193	0.160
F2	298	0.845	0.737	0.571	0.413	0.267	0.214	0.155	0.117
	303	0.905	0.831	0.699	0.552	0.389	0.323	0.243	0.188
	323	0.931	0.874	0.767	0.635	0.474	0.403	0.312	0.247
K2	298	0.919	0.855	0.736	0.596	0.433	0.363	0.277	0.217
	303	0.913	0.844	0.720	0.576	0.413	0.345	0.261	0.204
	323	0.908	0.836	0.707	0.561	0.398	0.331	0.249	0.194
F3	298	0.831	0.718	0.547	0.390	0.248	0.198	0.143	0.107
	303	0.884	0.797	0.650	0.496	0.337	0.276	0.204	0.156
	323	0.928	0.870	0.760	0.626	0.464	0.393	0.303	0.240
K3	298	0.936	0.883	0.781	0.655	0.495	0.423	0.330	0.263
	303	0.962	0.928	0.860	0.765	0.627	0.557	0.458	0.380
	323	0.944	0.896	0.804	0.685	0.529	0.457	0.361	0.290

Kinetik Çalışma Sonuçlarının Analizi

Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun kinetik olarak incelenmesi, çalışma koşulları olarak pH 5 ve 500, 750 ve 1000 mg/l başlangıç çözelti derişimleri için gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri 298, 308 ve 323 K ortam sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. DeneySEL veriler ile uygulanan kinetik model eşitlikler ile hesaplanan sonuçlar arasındaki uyum, grafik çizilerek de irdelenmiştir.

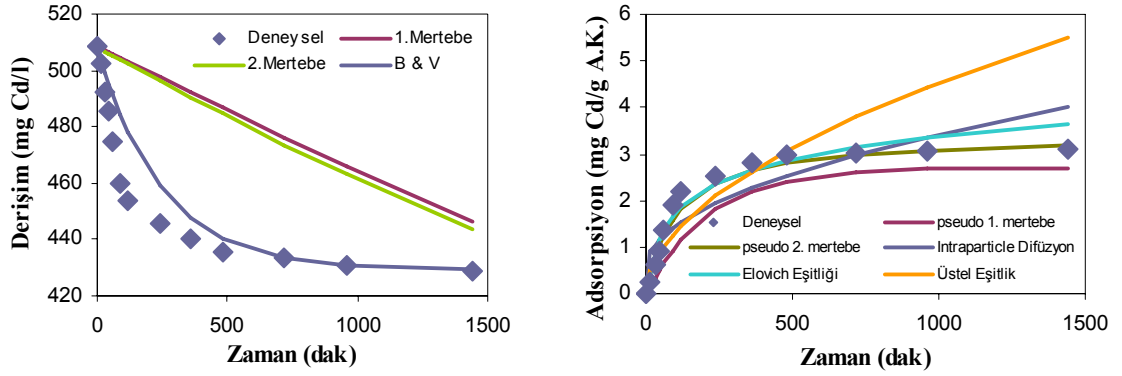
Çizelge 4.30 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm model sonuçları (pH ≠5).

Numune	Sıcaklık K	pH	Derişim Aralığı mg/l	Langmuir				Freundlich			
				q _m mg/g	b l/mg	R ²	NSS %	n	K _F l/g	R ²	NSS %
F	298	2	25 - 1000	2.7778	0.0061	0.9720	0.1426	2.1459	0.1090	0.9850	0.0805
	298	6	25 - 1000	4.5249	0.0087	0.9910	0.1332	2.2523	0.2270	0.9800	0.0952
	298	7	25 - 1000	4.0486	0.0056	0.9350	0.2603	2.3364	0.1903	0.9880	0.0679
	298	8	25 - 1000	2.8090	0.0083	0.9820	0.1478	2.4331	0.1681	0.9730	0.0976
	298	11	25 - 1000	2.3810	0.0105	0.9860	0.1712	2.8249	0.2125	0.9510	0.1176
	308	2	25 - 1000	2.8409	0.0044	0.9850	0.0833	1.7762	0.0565	0.9770	0.1146
	308	6	25 - 1000	4.0816	0.0086	0.9880	0.0923	2.1930	0.1909	0.9580	0.1396
	308	7	25 - 1000	3.1056	0.0073	0.9690	0.2286	2.5253	0.1928	0.9880	0.0613
	308	8	25 - 1000	2.6525	0.0077	0.9860	0.1349	2.3474	0.1420	0.9730	0.0987
	308	11	25 - 1000	2.1322	0.0087	0.9430	0.3788	4.7619	0.4160	0.8280	0.1559
	323	2	25 - 1000	3.0211	0.0029	0.9640	0.1280	1.6026	0.0347	0.9890	0.0849
	323	6	25 - 1000	3.7594	0.0068	0.9680	0.1898	2.2989	0.1836	0.9810	0.0881
	323	7	25 - 1000	2.8653	0.0058	0.9070	0.2747	2.5575	0.1712	0.9680	0.0991
	323	8	25 - 1000	2.5641	0.0063	0.9710	0.1714	2.2523	0.1161	0.9720	0.0958
	323	11	25 - 1000	2.0367	0.0057	0.8970	0.3398	3.2573	0.1957	0.9230	0.1262
K	298	2	25 - 1000	5.4945	0.0023	0.9280	0.1561	1.5385	0.0483	0.9970	0.0465
	298	6	25 - 1000	4.9020	0.0034	0.9810	0.0886	1.6129	0.0657	0.9850	0.1183
	298	7	25 - 1000	3.8760	0.0034	0.8960	0.2179	1.7730	0.0689	0.9230	0.2322
	298	8	25 - 1000	3.5088	0.0042	0.9490	0.1459	1.8519	0.0782	0.9770	0.1101
	298	11	25 - 1000	3.1949	0.0103	0.9820	0.1598	2.3923	0.1955	0.9310	0.1659
	308	2	25 - 1000	4.1841	0.0027	0.9200	0.1657	1.6529	0.0514	0.9990	0.0239
	308	6	25 - 1000	4.0161	0.0040	0.9690	0.1041	1.7094	0.0675	0.9670	0.1418
	308	7	25 - 1000	3.4722	0.0037	0.9550	0.1424	1.7153	0.0574	0.9510	0.1847
	308	8	25 - 1000	3.1153	0.0045	0.9720	0.1063	1.7182	0.0569	0.9330	0.2030
	308	11	25 - 1000	2.8902	0.0069	0.9790	0.1612	2.1552	0.1214	0.9000	0.2306
	323	2	25 - 1000	3.5714	0.0029	0.9470	0.1559	1.6611	0.0460	0.9880	0.0858
	323	6	25 - 1000	4.1322	0.0026	0.9570	0.1152	1.5504	0.0396	0.9930	0.0694
	323	7	25 - 1000	3.1447	0.0036	0.9490	0.1394	1.7668	0.0560	0.9860	0.0859
	323	8	25 - 1000	2.9155	0.0045	0.9760	0.0995	1.7483	0.0564	0.9470	0.1675
	323	11	25 - 1000	2.4938	0.0074	0.9820	0.1495	2.2936	0.1254	0.9090	0.2032

Çizelge 4.31 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izoterm model sonuçları (pH ≠5).

Numune	Sıcaklık K	pH	Değişim Aralığı mg/L	Sips					Redlich-Peterson				
				q _{m,s} mg/g	a _s l/mg	a _t l/mg	R ²	NSS %	K _{PR} l/g	A _{PR} l/mg	b _R	R ²	NSS %
F	298	2	25 - 1000	5.3348	0.0008	0.5887	0.9318	0.0546	0.4857	2.6783	0.6156	0.9342	0.1568
	298	6	25 - 1000	5.7633	0.0040	0.7007	0.8995	0.0171	0.0815	0.0944	0.7593	0.9095	0.0187
	298	7	25 - 1000	5.8864	0.0018	0.6856	0.9313	0.1482	2.2316	11.5119	0.5749	0.9468	0.0678
	298	8	25 - 1000	2.9759	0.0070	0.8062	0.8741	0.0669	0.0521	0.0892	0.7768	0.8995	0.0471
	298	11	25 - 1000	2.4719	0.0103	0.7541	0.8405	0.0776	0.0558	0.0755	0.8374	0.8622	0.0634
	308	2	25 - 1000	2.8953	0.0040	0.9911	0.9238	0.0946	0.0170	0.0255	0.7931	0.9371	0.0457
	308	6	25 - 1000	4.2008	0.0077	0.8661	0.8744	0.0404	0.0491	0.0290	0.8761	0.8850	0.0345
	308	7	25 - 1000	3.8102	0.0037	0.7165	0.9018	0.1245	0.1864	0.7049	0.6517	0.9265	0.0559
	308	8	25 - 1000	2.8527	0.0063	0.8090	0.8811	0.0542	0.6730	2.7130	0.6655	0.9138	0.1952
	308	11	25 - 1000	3.0058	0.0028	0.4162	0.8326	0.1976	0.8575	1.8268	0.8036	0.8182	0.1751
	323	2	25 - 1000	3.7903	0.0017	0.8860	0.9589	0.1012	0.4217	5.1606	0.5126	0.9615	0.2761
	323	6	25 - 1000	4.1724	0.0048	0.7759	0.8982	0.0903	0.0717	0.1374	0.7227	0.9189	0.0500
	323	7	25 - 1000	4.1364	0.0018	0.6334	0.9187	0.1426	0.6748	3.9747	0.6032	0.9389	0.1016
	323	8	25 - 1000	2.9593	0.0040	0.7690	0.9049	0.0947	0.7454	4.1562	0.6267	0.9294	0.1614
	323	11	25 - 1000	3.4309	0.0011	0.5608	0.9167	0.2056	0.5448	3.8085	0.6348	0.9263	0.1523
K	298	2	25 - 1000	5.6445	0.0021	1.0933	0.9690	0.2329	0.4377	3.9299	0.4796	0.9688	0.2564
	298	6	25 - 1000	5.1814	0.0028	0.9954	0.9479	0.1176	0.5323	3.4633	0.5245	0.9601	0.3162
	298	7	25 - 1000	4.8309	0.0019	0.8495	0.9523	0.1973	0.5187	4.0846	0.5324	0.9587	0.3662
	298	8	25 - 1000	4.2297	0.0025	0.8328	0.9388	0.0983	0.5767	4.0783	0.5555	0.9527	0.2184
	298	11	25 - 1000	3.3069	0.0095	0.9087	0.8545	0.1394	0.8352	2.2974	0.6842	0.9049	0.2710
	308	2	25 - 1000	5.3013	0.0015	0.9586	0.9704	0.2016	0.4909	5.1697	0.4883	0.9672	0.1789
	308	6	25 - 1000	4.2353	0.0033	0.9275	0.9340	0.0889	0.6473	4.3193	0.5454	0.9551	0.3183
	308	7	25 - 1000	4.1304	0.0023	0.8485	0.9439	0.1324	0.5341	4.3265	0.5416	0.9560	0.3602
	308	8	25 - 1000	2.9491	0.0054	0.9849	0.9050	0.1241	0.7349	4.5793	0.5902	0.9420	0.4743
	308	11	25 - 1000	3.0029	0.0064	0.8586	0.8846	0.1680	0.6419	2.5130	0.6591	0.9170	0.4042
	323	2	25 - 1000	4.0317	0.0020	0.9643	0.9595	0.1668	0.4175	4.7884	0.4966	0.9654	0.2144
	323	6	25 - 1000	4.4153	0.0021	1.0120	0.9622	0.1528	0.4064	4.3179	0.4923	0.9664	0.2763
	323	7	25 - 1000	3.7501	0.0022	0.8762	0.9478	0.1094	0.4975	4.8898	0.5292	0.9587	0.2014
	323	8	25 - 1000	2.6444	0.0059	1.0506	0.9008	0.0955	0.5317	3.5914	0.5877	0.9429	0.3883
	323	11	25 - 1000	2.7946	0.0056	0.7459	0.8828	0.1667	0.7021	3.2676	0.6554	0.9183	0.3034

Şekil 4.43’de temsili bir grafik verilmiştir. Korelasyon katsayısı, NSS değeri ve görsel uyumluluk dikkate alınarak belirlenen, farklı ortam koşullarında gerçekleştirilen Cd(II) iyon adsorpsiyonunu en iyi ifade eden kinetik modellere ait sonuçlar, Çizelge 4.32’da görülmektedir.



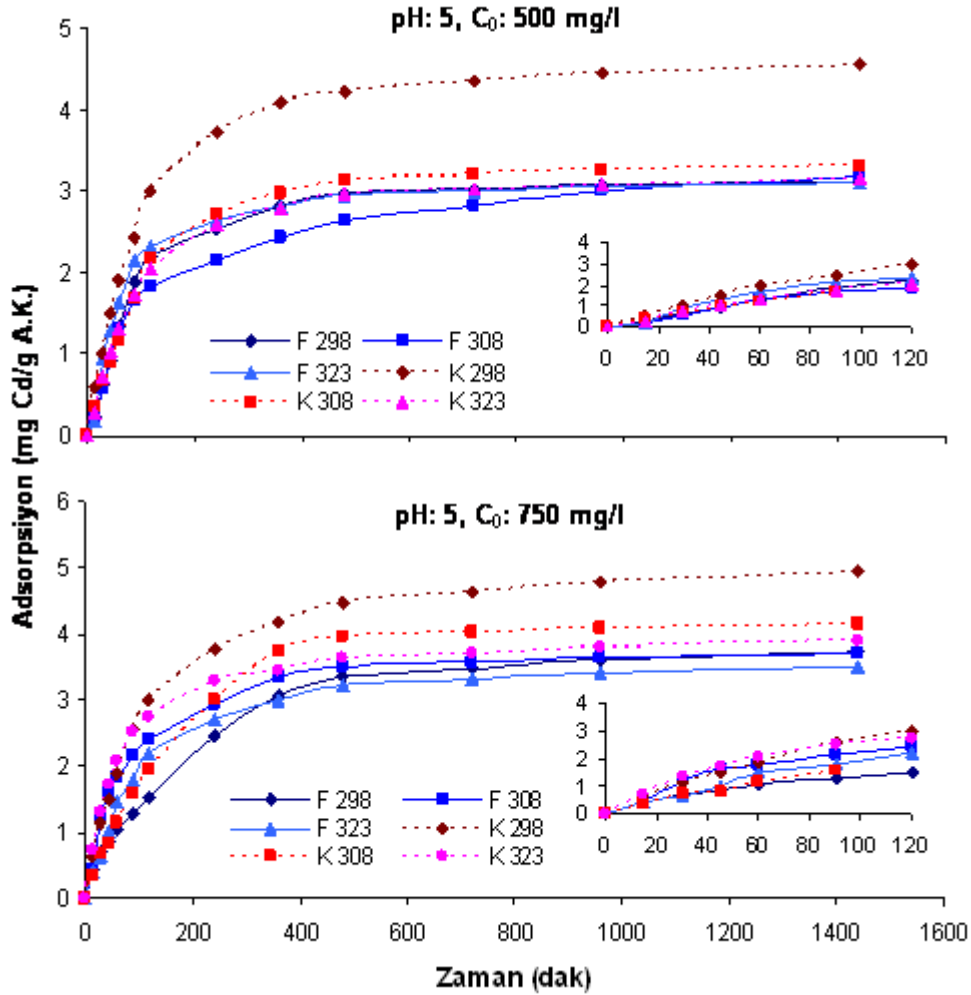
Şekil 4.43 : Cd(II) iyon adsorpsiyonun kinetik modeller ile uyumu (numune: F, sıcaklık: 298 K, C_0 : 500 mg/l, pH: 5).

Kinetik verilerin model eşitliklerinin sonuçları incelendiğinde, F numunesinin 298K’de 500 mg/l başlangıç derişimi için çalışılan adsorpsiyon sıcaklıklarında psödo ikinci derece kinetik modelinin yanı sıra Elovich kinetik modelinin de uygun olabileceği, NSS değerlerinden ve grafik gösteriminden görülmüştür. Ayrıca, F numunesinin 298 K’de 750 mg/l başlangıç derişimi için Battacharya ve Venchobacher kinetik modelinin de uygun olabileceği, NSS değerlerinden ve grafik gösteriminden görülmüştür. K numunesi için, 308 K’de 750 mg/l başlangıç çözelti derişimi ve 323 K’de 500 mg/l başlangıç çözelti derişimi için psödo ikinci derece kinetik modelinin yanı sıra Battacharya ve Venchobacher kinetik modelinin de uygun olabileceği belirlenmiştir.

Aktif karbon numunesinin, çözelti derişiminin ve ortam sıcaklığının, adsorpsiyon davranımını önemli ölçüde etkilediği Şekil 4.44’de açık bir şekilde görülmektedir.

Çizelge 4.32’deki veriler incelendiğinde, aktif karbon numunelerinin (F numunesinin 308 K ve K numunesinin 323 K sıcaklık çalışma değerleri hariç) hız sabiti değerinin çözelti derişiminin artmasıyla önce azaldığı, sonra arttığı görülmektedir. Diğer iki durum için ise, hız sabiti değerinin çözelti derişiminin artmasıyla önce arttığı sonra azaldığı görülmektedir. Adsorpsiyon sıcaklığının artması sonucunda, F numunesinin 500 mg/l, K numunesinin 750 ve 1000 mg/l derişimler değerleri için hız sabiti değerinde önce azalma sonra artma meydana gelmiştir. F numunesinin 750 derişimi

çalışma değeri için hız sabiti değeri önce artma sonra azalma göstermiştir. F numunesinin 1000 mg/l ve K numunesinin 500 mg/l derişimi çalışma değerleri için hız sabiti değeri sıcaklık artışına bağlı artma göstermiştir.



Şekil 4.44 : F ve K aktif karbon numunelerinin Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun zamanla değişimi.

Saygıdeğer ve Ç.A. [43], Kadirvelu ve Ç.A. [41], Singh ve Ç.A. [42, 219, 220], Taty-Costodes ve Ç.A. [45], Tilaki ve Ç.A. [44], Mohan ve Ç.A. [221] yaptıkları çalışmalarında, psödo birinci derece kinetik modelinin uygun olduğunu ifade etmişlerdir. Saygıdeğer ve Ç.A. [43] yaptıkları çalışmada, asidik ortamda derişim arttıkça hız sabitinin arttığını bulmuşlardır. Kadirvelu ve Ç.A. [41], yaptıkları çalışmada, derişim arttıkça hız sabitinin azaldığını bulmuşlardır. Periasamy and Namasivayam [166] yaptıkları çalışmada, derişim arttıkça hız sabitinin salınım (artış ve azalış) gösterdiğini bulmuşlardır.

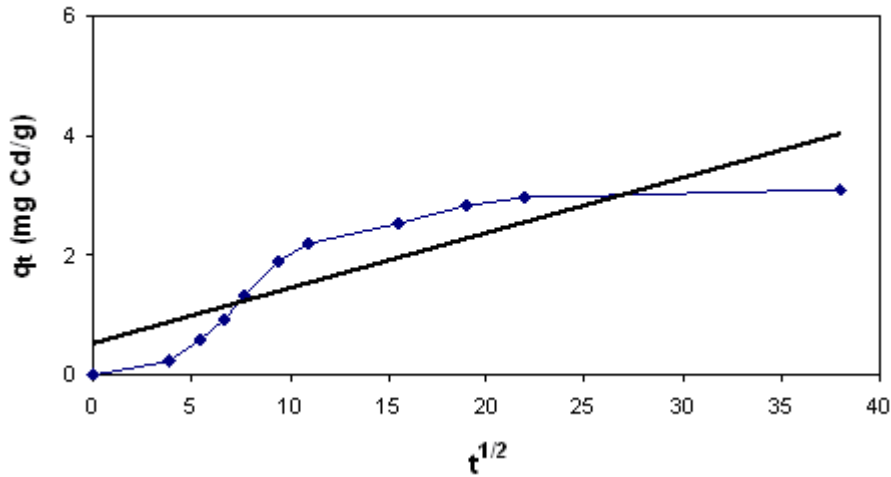
Çizelge 4.32 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun en iyi uyum* gösterdiği kinetik modellerin sonuçları.

			Psödo İkinci Derece				Elovich				Battacharya ve Venchobacher		
Numune	Sıcaklık	Derişim	q _e	k ₂	R ²	NSS	β	α	R ²	NSS	K _B	R ²	NSS
			mg/g	g/mg·h			g/mg	mg/g·dak					
F	298	500	3.4014	0.002823	0.9900	0.30							
		750	4.2017	0.001448	0.9950	0.12					-0.004000	0.9920	0.01
		1000	4.5045	0.002228	0.9970	0.12							
	308	500	3.4965	0.002039	0.9910	0.22	1.4925	0.0688	0.9820	0.17			
		750	3.9216	0.003394	0.9980	0.18							
		1000	4.1322	0.002674	0.9990	0.05							
	323	500	3.3445	0.003509	0.9820	0.55							
		750	3.8168	0.002398	0.9970	0.13							
		1000	3.8462	0.003793	0.9980	0.17							
K	298	500	4.9020	0.002243	0.9980	0.10							
		750	5.3191	0.001821	0.9990	0.05							
		1000	5.8480	0.002299	0.9990	0.10							
	308	500	3.6364	0.002564	0.9960	0.13							
		750	4.7393	0.001272	0.9900	0.12					-0.007630	0.9880	0.01
		1000	4.8077	0.001962	0.9970	0.13							
	323	500	3.4130	0.002977	0.9960	0.19					-0.006820	0.9930	0.01
		750	4.0650	0.004106	0.9990	0.05							
		1000	4.2918	0.003706	0.9990	0.07							

* : Kinetik model uyumunda sadece korelasyon katsayısı ve/veya NSS değeri en iyi olan sonuçlar verilmiştir.

Saygıdeğer ve Ç.A. [43], Ho ve Ç.A. [222], Krishnan ve Ç.A. [169], Taty-Costodes ve Ç.A. [45], Horsfall Jr ve Ç.A. [223] yaptıkları çalışmalarında, psödo ikinci derece modelinin uygun olduğunu ifade etmişlerdir. Saygıdeğer ve Ç.A. [43] yaptıkları çalışmada, asidik ortamda derişim arttıkça hız sabitinin azaldığını ifade etmişlerdir.

Tüm verilerin dikkate alınması durumunda intraparticle difüzyon modeli ile uyumun, tatmin edici ölçüde olmadığı, intraparticle difüzyon modeli değerlendirmesi için çizilen $q_t-t^{1/2}$ grafiğinde (Şekil 4.45) açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, modelin uygulanmasında orijinden geçen bir durum tespit edilmemiş olup, daima bir kayım değeri elde edilmiştir (tüm koşullar için). İntraparticle difüzyon modelin bu çalışmada adsorpsiyon olayını açık bir şekilde ifade etmemekle birlikte, kayım değeri vermiş olması, olası gözenek difüzyonunun sadece hız kontrol adımlı olmadığını bir göstergesi olarak kabul edilebilir.



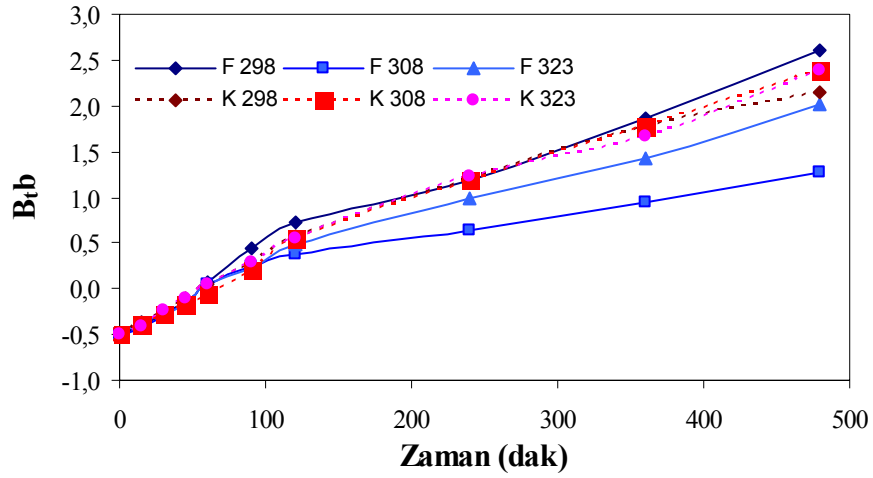
Şekil 4.45 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun intraparticle difüzyon grafiği
(F numunesi, sıcaklık: 298 K, C_0 : 500 mg/l).

Saygıdeğer ve Ç.A. [43], Singh ve Ç.A. [219, 220], yaptıkları çalışmaların sonucunda, hız ifadesinin intraparticle difüzyon modeline uygun olmadığını göstermişlerdir.

Şekil 4.45'de Cd(II) iyon adsorpsiyonunda farklı koşullarda farklı davranımlar gösterse de, 2 veya 3 bölgeli durumların olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Bu çalışmada, intraparticle difüzyon modeli, 1. ve 2. lineer bölgeler için uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 4.33'de sunulmuştur.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlarla çizilen Boyd grafiklerinden (Şekil 4.46), çalışılan hiçbir aktif karbon numunesi ve ortam koşulları için orijinden geçen bir

durumun olmadığı görülmüş ve adsorpsiyonda difüzyon olayının bu yaklaşıma göre film difüzyonu esaslı gelişim gösterdiği sonucu çıkarılmıştır.



Şekil 4.46 : Cd(II) iyon adsorpsiyonu için Boyd grafikleri (C_0 : 500 mg/l, pH: 2).

Boyd eşitliğinin türetilmiş olan ifadesinden, $\ln(1/(1-(q_t/q_e)))$ değerlerinin zamana karşı grafiğinin eğim değerinden D_{eff} hesaplanmış ve bulunan sonuçlar Çizelge 4.34'de verilmiştir. Çizelge 4.34'deki sonuçlara göre, Cd(II) iyonunun aktif karbon numuneleri ile olan adsorpsiyon davranımında, hız belirleyici adım film difüzyonu ile olduğu görülmektedir.

Kinetik veriler kullanılarak sadece gözenek difüzyonunun hız sınırlayıcı adım olup olmadığını kontrol edilmesinde uygulanan Bangham eşitliğinden elde edilen α değerleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.34 ve Bangham eşitliğinden elde edilen sonuçların sıcaklığa göre değişimi Şekil 4.47'de görülmektedir.

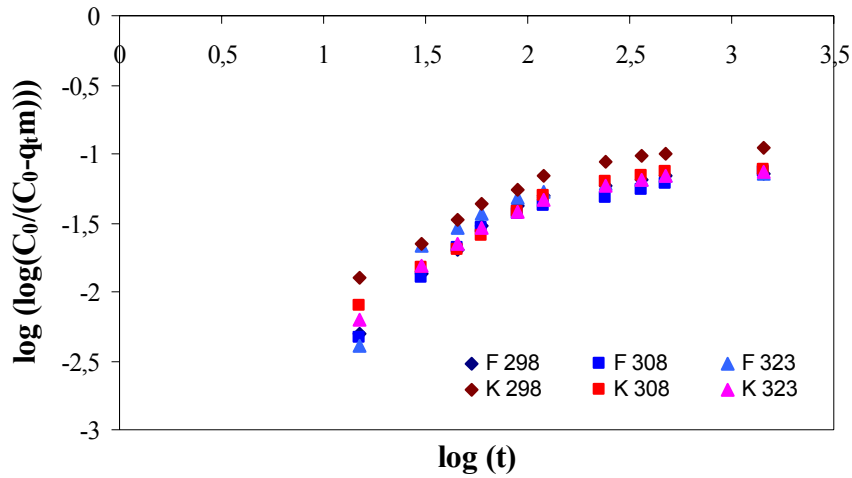
Şekil 4.47 ve Çizelge 4.34'deki R^2 değerlerinden de görülebileceği gibi, Bangham grafiğindeki veriler düzgün bir doğrusallık göstermediği için, Cd(II) iyonunun aktif karbon ile gerçekleştirilen adsorpsiyon davranımı ile ilgili kinetik çalışma verileri, Bangham eşitliği ile uyum göstermemiştir.

Çizelge 4.33 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun kısmi intraparticle difüzyon sonuçları.

			Birinci Kısım				İkinci Kısım			
Numune	Sıcaklık	C ₀	Zaman	k _{id}	C	R ²	Zaman	k _{id}	C	R ²
	K	mg/l	dak.	mg/gdak ^{1/2}	mg/g		dak.	mg/gdak ^{1/2}	mg/g	
F	298	500	15-120	0.2901	-0.9353	0.9928	120-480	0.0724	1.4143	0.9949
		750	15-120	0.1509	-0.1285	0.9978	120-480	0.1678	-0.2303	0.9824
		1000	15-120	0.3129	-0.8006	0.9715	120-480	0.1099	1.5838	0.9917
	308	500	15-120	0.2420	-0.6878	0.9803	120-480	0.0723	1.0521	0.9988
		750	15-120	0.2665	-0.3598	0.9441	120-480	0.1028	1.3216	0.9769
		1000	15-120	0.2676	-0.4722	0.9910	120-480	0.1075	1.2553	0.9855
	323	500	15-120	0.3004	-0.7839	0.9691	120-480	0.0560	1.7465	0.9885
		750	15-120	0.2666	-0.7127	0.9830	120-480	0.927	1.2326	0.9911
		1000	15-120	0.3154	-0.6493	0.9688	120-480	0.0662	1.9906	0.9789
K	298	500	15-120	0.3455	-0.8034	0.9965	120-480	0.1138	1.8479	0.9540
		750	15-120	0.3408	-0.7298	0.9983	120-480	0.1331	1.6170	0.9847
		1000	15-120	0.2964	0.2067	0.9802	120-480	0.1504	1.8625	0.9658
	308	500	15-120	0.2544	-0.7126	0.9857	120-480	0.0892	1.2503	0.9725
		750	15-120	0.2291	-0.6010	0.9884	120-480	0.1888	-0.0190	0.9698
		1000	15-120	0.3385	-0.8988	0.9976	120-480	0.1195	1.5475	0.9771
	323	500	15-120	0.2490	-0.6489	0.9987	120-480	0.0833	1.2003	0.9628
		750	15-120	0.2884	-0.2745	0.9797	120-480	0.0791	1.9431	0.9568
		1000	15-120	0.2579	-0.0118	0.9941	120-480	0.0912	1.8849	0.9910

Çizelge 4.34 : Aktif karbon numunelerinin Bangham ve efektif difüzyon katsayıları.

Numune	Sıcaklık	C_0 mg/l	α -	$k_0 (10^{-7})$ l/dak.	R^2	$Deff (*10^8)$ cm^2/s
F	298	500	0.5448	4.23	0.7990	1.4992
		750	0.5189	3.41	0.9598	1.2059
		1000	0.4787	4.02	0.8891	1.4695
	308	500	0.5502	3.95	0.8179	1.0284
		750	0.4289	7.10	0.8003	1.4544
		1000	0.4389	4.71	0.8833	1.3110
	323	500	0.5116	5.79	0.6784	1.4695
		750	0.5052	4.01	0.8695	1.3110
		1000	0.4202	5.36	0.7867	1.3766
K	298	500	0.4841	9.37	0.8747	1.3925
		750	0.4764	6.73	0.8970	1.2769
		1000	0.3444	12.0	0.9391	1.2769
	308	500	0.5230	5.19	0.8798	1.4544
		750	0.6020	2.50	0.9205	1.5138
		1000	0.5078	3.63	0.8630	1.3442
	323	500	0.5147	5.29	0.8360	1.4392
		750	0.3625	11.2	0.8442	1.3766
		1000	0.3344	9.61	0.9141	1.3925



Şekil 4.47 : F ve K aktif karbon numunelerinin Bangham grafiği (C_0 : 500 mg/l).

Cd(II) İyonu Adsorpsiyonunun Termodinamik Bakımdan Değerlendirilmesi

Psödo ikinci derece kinetik modelden elde edilen hız sabitinin sıcaklıkla ilişkisini gösteren Arrhenius eşitliği kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri, F ve K numuneleri için sırasıyla 15.61 ve 29.19 kJ/mol'dür. Bu değerler esas alındığında, Cd(II) iyonunun F ve K numuneleri ile olan adsorpsiyon davranımları fiziksel olduğu söylenebilir. Krishnan ve Ç.A. [169], şeker kamışı atığı ile yaptıkları çalışmada

aktivasyon enerjisini 18.28 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Erdem ve Özverdi [46], pirid ve demir sülfid atığı ile yaptıkları çalışmada aktivasyon enerjisini 12.09 ve 57.47 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Wang ve Ç.A. [224], bitki atıkları ile yaptıkları çalışmada aktivasyon enerjisini 85.58 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Argun ve Ç.A. [198], ağaç kabuğu atıkları ile yaptıkları çalışmada aktivasyon enerjisini 12.2 kJ/mol olarak bulmuşlardır.

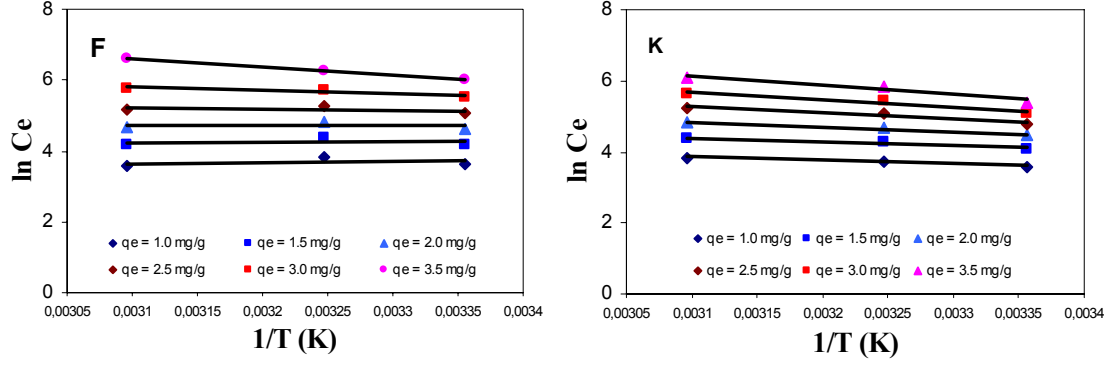
DR adsorpsiyon izoterm denklemi kullanılarak hesaplanmış olan ortalama serbest adsorpsiyon enerjileri, Çizelge 4.35’de verilmiştir.

Çizelge 4.35 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonu ile ilgili DR eşitliğinden hesaplanan ortalama serbest adsorpsiyon enerjileri (pH: 5).

Numune	Sıcaklık K	E kJ/mol	R ²	Numune	Sıcaklık K	E kJ/mol	R ²
F	298	0.9136	0.7762	K	298	0.7396	0.7986
	308	0.9006	0.4511		308	0.8303	0.6822
	323	1.1463	0.8609		323	0.8538	0.5608
F2	298	1.0731	0.9806	K2	298	0.8981	0.9077
	308	0.7821	0.9627		308	0.7518	0.9248
	323	0.5734	0.8560		323	0.6110	0.7495
F3	298	1.0163	0.9335	K3	298	0.7663	0.9450
	308	0.8364	0.9239		308	0.6455	0.8020
	323	0.7344	0.8415		323	0.6093	0.9181

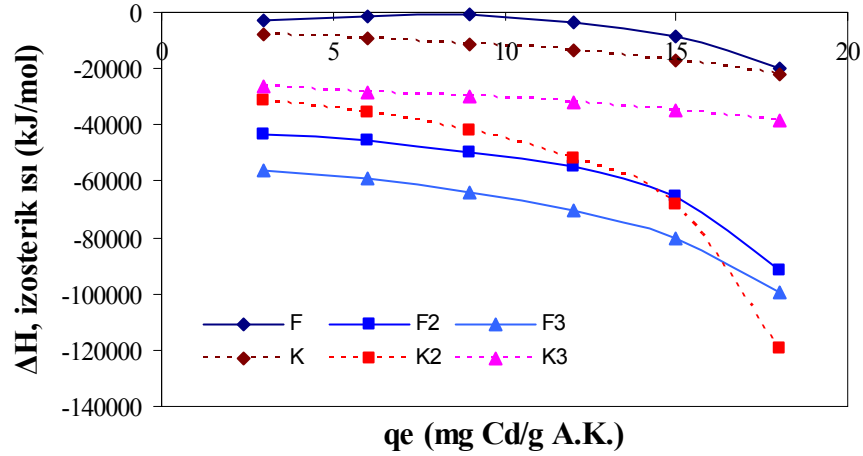
F numunesi hariç, çalışılan tüm aktif karbon numuneleri için adsorpsiyon, sıcaklığın artmasıyla ortalama serbest adsorpsiyon enerjilerinde azalma gösterecek şekilde gelişmiştir. F numunesinde ise sıcaklığın artması ile önce azalma sonra artma görülmüştür. Değerlerin çok küçük aralıkta değişmiş olmaları nedeniyle, DR eşitliğinden elde edilen ortalama serbest adsorpsiyon enerjilerinin sıcaklık ile numune özelliklerine bağlı bir trend oluşumu hakkında yorum yapmak doğru olmayacaktır. Fan ve Ç.A. [171] yaptıkları çalışmada, ortalama serbest adsorpsiyon enerji değerini 10.43 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Dang ve Ç.A. [225] yaptıkları çalışmada, ortalama serbest adsorpsiyon enerji değerini 11.2 kJ/mol olarak bulmuşlardır.

F ve K numunelerinin izosterik adsorpsiyon ısılarının hesaplanması için oluşturulan izosterler, Şekil 4.48’de görülmektedir.



Şekil 4.48 : Cd(II) iyonu adsorpsiyon izosterleri.

Cd(II) iyonu ile ilgili hesaplanmış olan izosterik adsorpsiyon ısıları (ΔH_{st}), Şekil 4.49’da görülmektedir.



Şekil 4.49 : Cd(II) iyonu adsorpsiyonunda farklı tutulan iyon miktarına göre izosterik adsorpsiyon ısı değişimi.

Sonuçlardan da görülebileceği üzere, belirlenmiş olan adsorplanan madde miktarı değerinin artması ile çalışılan tüm aktif karbon numunesinin isosterik adsorpsiyon ısıları değerleri azalmıştır. Bu azalmanın şekli ve şiddeti aktif karbon numunesine göre önemli farklılıklar göstermiştir.

Bölüm 3’de açıklanan termodinamik hesaplamalardan yararlanılarak pH 5 ortam koşulunda, farklı aktif karbon numuneleri ve ortam sıcaklıkları için ΔH , ΔS ve ΔG değerleri hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 4.36’da verilmiştir.

Çizelge 4.36’daki sonuçlar incelendiğinde, Cd(II) adsorpsiyonunun çalışılan tüm aktif karbon numuneleri için (F hariç) ekzotermik olduğu görülmektedir. Gibbs serbest enerji değişimi değerinin pozitif olması, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden

gerçekleşme eğiliminin olmadığını ve adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için dış bir etkenin gerektiğini göstermektedir.

Çizelge 4.36 : Cd(II) iyon adsorpsiyonu termodinamik özellik değişimleri.

Numune	Sıcaklık K	ΔG kJ/mol	ΔS kJ/mol K	ΔH kJ/mol	Numune	Sıcaklık K	ΔG kJ/mol	ΔS kJ/mol K	ΔH kJ/mol
F	298	-0.47	0.0529	15.61	K	298	-0.35	-0.0378	-11.63
	308	-0.10				308	0.03		
	323	-1.72				323	0.60		
F2	298	-1.50	-0.1580	-48.54	K2	298	-1.58	-0.1605	-49.28
	308	0.19				308	0.36		
	323	2.46				323	2.46		
F3	298	-1.47	-0.1127	-35.16	K3	298	-1.31	-0.1073	-33.07
	308	-0.61				308	0.39		
	323	1.33				323	1.42		

F numunesi hariç, diğer numunelerin Gibbs serbest enerji değişimi değerleri, artan sıcaklık ile artma eğilimi göstermiştir. F numunesinin Gibbs serbest enerji değişimi değeri ise, artan sıcaklıkla önce artan sonra azalan eğilim göstermiştir.

Literatürde, farklı çalışmacıların yapmış oldukları çalışmalarda elde etmiş oldukları termodinamik veriler ile ilgili bazı değerler, Çizelge 4.37’de kendi sonuçlarımızla karşılaştırmak amacıyla verilmiştir.

Çizelge 4.37 : Bazı çalışmacılar tarafından, Cd(II) iyonu adsorpsiyonunda belirlenmiş olan termodinamik veriler.

Numune	Çalışma Koşulları	ΔH kJ/mol	ΔS kJ/molK	ΔG kJ/mol	Kaynak
Buğday kabuğu	10-15 mg/l 293-303-313 K	-24.64	-0.0697	-4.673 -3.52 -2.82	[221]
Pirinç	100-150 mg/l 293-303-313 K	-49.59	-0.1432	-8.57 -6.21 -4.77	[222]
Ticari aktif karbon	5-200 mg/l 293-303-313 K	-39.45	-0.0997	-10.84 -9.23 -8.24	[223]
Biokütle	50-1000 mg/l 303-313-323- 333 K	-27.52	0.0937	-0.89 -1.81 -2.73 -3.65	[169]
Zeytin çekirdeği	10-40 mg/l 293-303-313 K	-75.72	0.2310	-8.76 -5.91 -3.61	[210]

4.2.4 Ağır metal iyonunun tek başına bulunmadığı adsorpsiyon davranımları

Ağır metal iyonların ilgili ortamlardan uzaklaştırılması ile ilgili endüstriyel uygulamalarında, ortamda uzaklaştırılması hedeflenen ağır metal iyonu tek başına bulunmayıp, diğer bazı organik ve/veya inorganik esaslı bileşenler ile birlikte bulunmaktadır. Ağır metal iyonun kaynağına bağlı olarak ortamda aynı anda birden fazla metal iyonu da bulunabilmektedir. Çevre korumanın önemi göz önüne alınarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, bu olası ilave anyon/katyonların mevcudiyeti ve bunların hedeflenen ağır metal iyon adsorpsiyonuna olası etkilerinin de biliniyor olması büyük önem arz etmektedir.

Yukarıda bahsedilen hususlar nedeniyle, bu çalışma kapsamında adsorpsiyon ortamında tek başına bulunması durumu ayrıntılı bir şekilde incelenen bakır, kadmiyum ve krom ağır metal iyonları için, bunların bir arada bulunması (krom-bakır, krom-kadmiyum, bakır-kadmiyum ve krom-bakır-kadmiyum) veya ortamda özellikle organik bir başka yapının mevcudiyetindeki adsorpsiyon davranımları da incelenmiştir. Bu irdeleme, 25-1000 mg/l başlangıç ağır metal iyonu içeren çözeltiler için gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları, ilgili ağır metal iyonunun tekli olarak en iyi adsorpsiyon davranımı gösterdiği ortam pH değerlerinde (2, 5 ve 6), farklı ortam sıcaklıkları için (298, 308 ve 323 K) yapılmıştır. Bunlara ait bulgular, aşağıda ilgili alt başlıklar halinde sunulmuştur.

4.2.4.1 Çoklu ağır metal iyon adsorpsiyonu

Çoklu ağır metal iyon adsorpsiyon olayı, çözünen-çözünen yarışı ve çözünen-yüzey etkileşimi nedenleri ile daha karmaşıktır. Bu sistemlerde etkileşim, katı-sıvı fazın dengeye geldiği noktada aktif adsorpsiyon bölgelerinde meydana gelmektedir. Çoklu sistemlerde adsorpsiyona etki eden parametreler esas olarak iyon çapı, elektronegatiflik, ortamın pH değeri ve adsorbanın aktif bölge uygunluğu şeklinde sıralanabilir [226]. Çoklu sistemlerin, tek bir ağır metal iyonu varlığındaki sistemlere göre farklı özellikleri vardır. Çözeltideki farklı ağır metal iyonu türleri ile yüzeydeki potansiyel etkileşimi daha önemli hale gelmektedir. Yüzey etkileşimi, adsorpsiyon mekanizmasına ve tersinir olmaya bağlı olarak gelişim göstermektedir. Farklı ağır metal iyonları arasındaki yüzeye adsorplanma ile ilgili yarış, metal iyonunun karakteristiği ile de ilgilidir [206]. Çözeltide iki ağır metal iyonu bulunması halinde

iki boyutlu adsorpsiyon izotermi yerine üç boyutlu adsorpsiyon yüzey izotermi kullanılmaktadır [227, 228].

Freundlich izotermi bu sistemlerde tam bir cevap veremediği için geliştirilmiş Langmuir veya iki-kısımlı Langmuir modelinin izoterm çalışmalarında kullanılması önerilmektedir [229]. Bu modeller, temel Langmuir adsorpsiyon modelinin çoklu ağır metal iyon adsorpsiyonu için türetilen ifadeleridir. Geliştirilmiş Langmuir denklemi şu şekilde ifade edilmektedir:

$$q_1 = \frac{q_{\max 1} \cdot b_1 \cdot C_{eq1}}{1 + b_1 \cdot C_{eq1} + b_2 \cdot C_{eq2}} \quad (4.11)$$

$$q_2 = \frac{q_{\max 2} \cdot b_2 \cdot C_{eq2}}{1 + b_1 \cdot C_{eq1} + b_2 \cdot C_{eq2}} \quad (4.12)$$

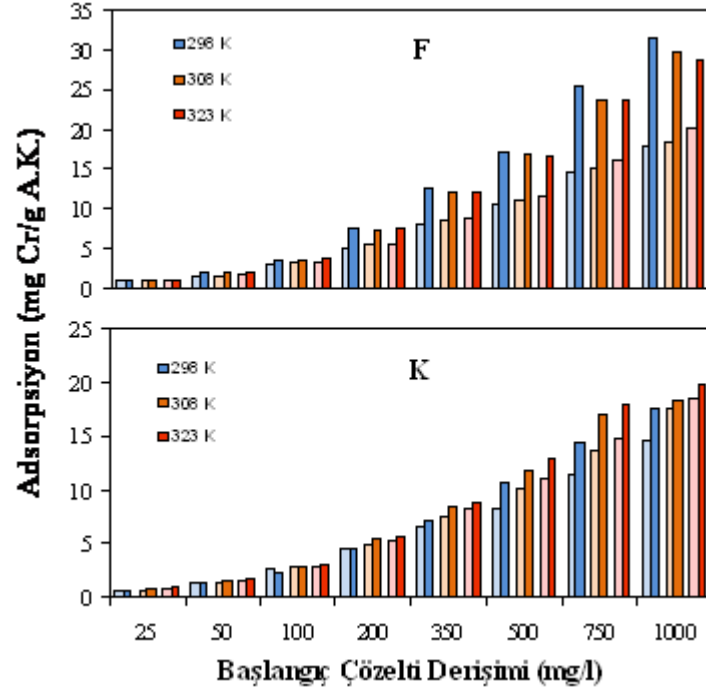
Burada q_1 ve q_2 1. ve 2. ağır metal iyonunun adsorpsiyon miktarları, C_{eq1} and C_{eq2} denge derişimleri, $q_{\max 1}$ and $q_{\max 2}$ 1. ve 2. ağır metal iyonunun maksimum adsorpsiyon miktarları, b_1 and b_2 Langmuir sabitleridir [210].

Mohan and Singh [221], çoklu metal adsorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmalar sonucunda şu vargıya varmışlardır: Adsorpsiyon kapasitesi sadece tek bir ağır metal iyonu varlığındaki adsorpsiyon kapasitesinden daha yüksek ise, ortamdaki diğer ağır metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesi de artmakta; adsorpsiyon kapasitesinin değişmemesi durumunda ortamdaki diğer ağır metal iyonunun etkisi olmamakta; adsorpsiyon kapasitesinde azalma olması durumunda ise ortamdaki diğer ağır metal iyonu, adsorbanın adsorpsiyon bölgelerini kapatmaktadır. Benzer bir sonuç, Qin ve Ç.A. [230] tarafından da vurgulanmıştır.

Cr(VI)-Cu(II) İkili Ağır Metal İyon Adsorpsiyonu

Cr(VI) ve Cu(II) ağır metal iyonlarının bir arada bulunması durumunda, bu iki ağır metal iyonunun aktif karbon numune yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon davranımları, Cr(VI) iyonunun en iyi adsorpsiyon davranımı gösterdiği pH 2 ortam koşulu için Şekil 4.50'de görülmektedir. Şekilden görüleceği üzere, adsorpsiyon ortamında ağırlıkça kendisi kadar bir Cu(II) ağır metal iyonu bulunması, F ve K numuneleri için tüm ortam koşullarında (pH 2 sabit) Cr(VI) iyonunun adsorpsiyonuna genel olarak olumlu etki yapmıştır. Bu etki her iki aktif karbon numunesi için aynı büyüklükte olmayıp, F numunesi için C_0 ve ortam sıcaklığı ile değişen oranlarda % 10-35, K numunesi için ise % 0-15 (298 K'de $C_0 < 200$ mg/l için çok az bir azalma da

göstermiştir) mertebesinde olmuştur. Bu fark, tutulan Cr(VI) iyonu cinsinden hesaplanmamış olup, doğrudan % adsorpsiyon arasındaki farkı göstermektedir. Tutulan Cr(VI) iyonu cinsinden bu oranlar daha büyük mertebede meydana gelir. Daha yüksek ortam pH değerlerinde de, Cu(II) iyon varlığı, Cr(VI) iyon adsorpsiyonu olumlu yönde etkilemiştir.

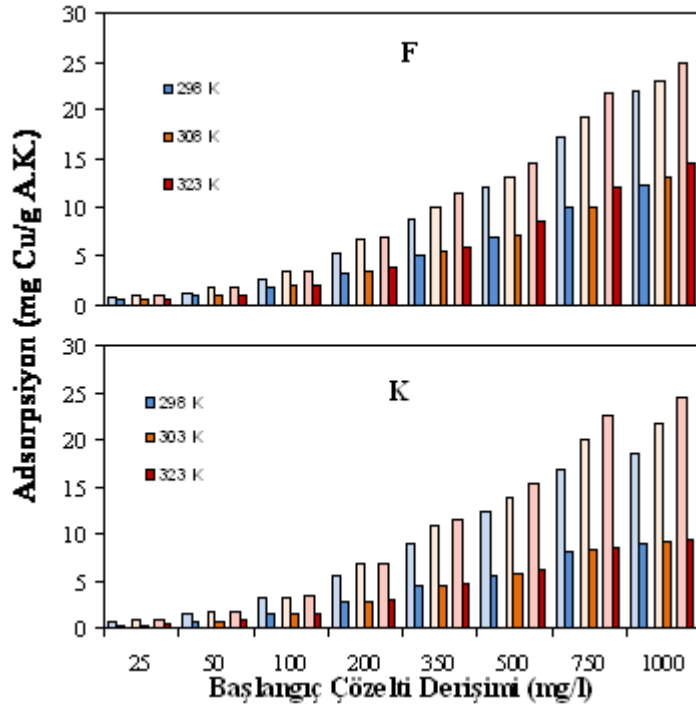


Şekil 4.50 : Aktif karbon numunelerinin pH 2 ortam koşullarındaki Cr(VI)-Cu(II) ikili adsorpsiyon davranımı. Açık renk: sadece Cr(VI) çözeltisi; Koyu renk: Cr(VI)-Cu(II) çözeltisi.

Krom çözeltisi içerisinde Cu(II) metal iyonu varlığı ile ilgili deneysel çalışmalara Cu(II) metal iyonu adsorpsiyonu yönünden bakıldığında (Şekil 4.51), her iki aktif karbon numunesi için de Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda önemli ölçüde azalma olduğu açıkça görülmektedir. Bu azalma pH 6 ortam koşulu için, ortam özelliklerindeki değişimlere de bağlı olarak (C_0 ve sıcaklık) F numunesi için % 17-43, K numunesi için ise %24-52 arasında meydana gelmiştir.

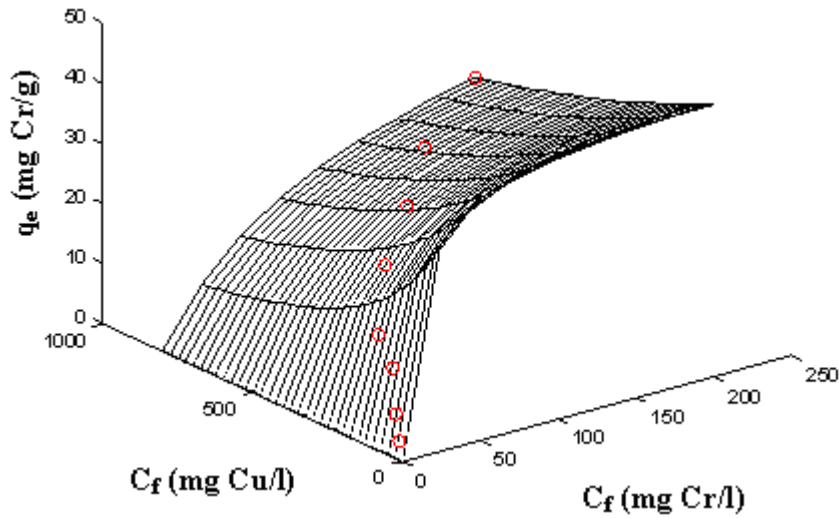
Cr(VI)-Cu(II) ikili ağır metal iyonun adsorpsiyon ortamında ağırlıkça aynı miktarda birlikte bulunması durumundaki etkileşim ile ilgili deneysel veriler, geliştirilmiş Langmuir adsorpsiyon izotermi ile irdelenmiştir. Çalışılan tüm ortam koşulları için sonuçlar Çizelge 4.38’de sunulmuştur. F aktif karbon numunesi için tekli ve Cu(II) iyon varlığındaki çoklu iyon affinite değerleri (K_1) karşılaştırıldığında, Cu(II) metal iyonu varlığında affinitenin arttığı görülmüştür (özellikle 298 K için). Cu(II)

iyonunun Cr(VI) iyonu varlığında adsorpsiyonunda ise, affinitenin saf Cu(II) iyonuna göre azalması şeklinde (genel olarak) bir davranım görülmüştür.



Şekil 4.51 : Aktif karbon numunelerinin pH 6 ortam koşullarındaki Cu(II)-Cr(VI) ikili adsorpsiyon davranımı. Açık renk: sadece Cu(II) çözeltisi; Koyu renk: Cu(II)-Cr(VI) çözeltisi.

Cr(VI) iyonunun Cu(II) iyonu varlığındaki adsorpsiyon davranımının MATLAB programında hazırlanmış temsili bir üç boyutlu gösterimi, Şekil 4.52’de görülmektedir.



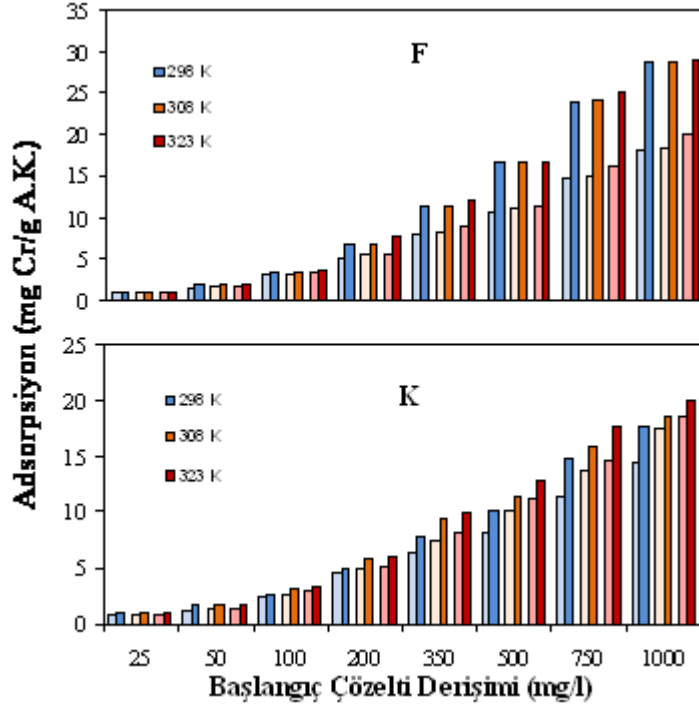
Şekil 4.52 : F numunesi için Cr(VI)-Cu(II) ikili adsorpsiyon davranımı (pH: 2, T: 298 K).

Cr(VI)-Cd(II) İkili Ağır Metal İyon Adsorpsiyonu

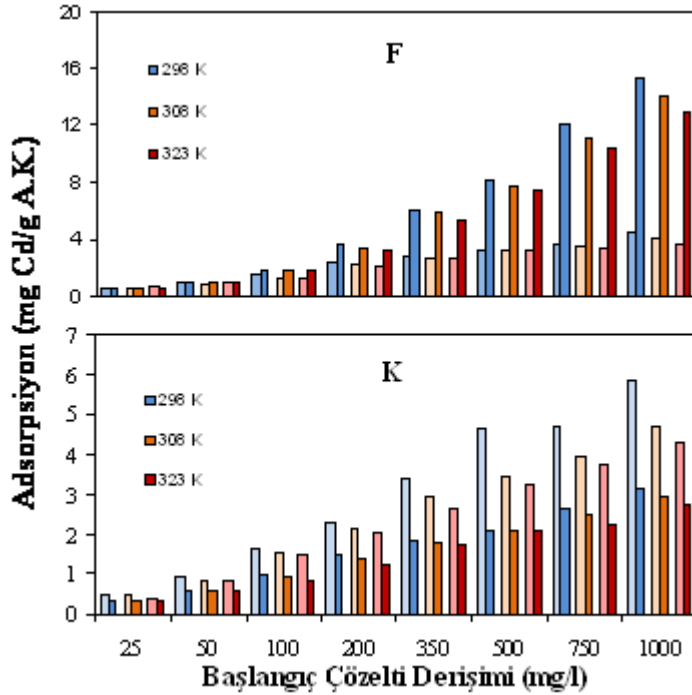
Cr(VI) ve Cd(II) ağır metal iyonlarının bir arada bulunması durumunda, bu iki ağır metal iyonunun aktif karbon numune yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon davranımları, Cr(VI) iyonunun en iyi adsorpsiyon davranımı gösterdiği pH 2 ortam koşulu için Şekil 4.53'de görülmektedir. Şekilden görüleceği üzere, adsorpsiyon ortamında ağırlıkça kendisi kadar bir Cd(II) ağır metal iyonu bulunması, F ve K numuneleri için tüm ortam koşullarında (pH 2 sabit) Cr(VI) iyonunun adsorpsiyonuna genel olarak olumlu etki yapmıştır. Bu etki, her iki aktif karbon numunesi için aynı büyüklükte olmayıp, F numunesi için C_0 ve ortam sıcaklığı ile değişen oranlarda % 5-30, K numunesi için ise % 3-16 mertebesinde olmuştur. Daha yüksek ortam pH değerlerinde de, Cd(II) iyon varlığı, Cr(VI) iyon adsorpsiyonu olumlu yönde etkilemiştir.

Cr(VI) iyonu çözeltisi içerisinde Cd(II) ağır metal iyonu varlığı ile ilgili deneysel çalışmalara, Cd(II) ağır metal iyonu adsorpsiyonu yönünden bakıldığında (Şekil 4.54), F aktif karbon numunesi için çalışılan bütün adsorpsiyon ortam koşullarında belirgin bir şekilde Cd(II) ağır metal iyonu adsorpsiyonunun arttığı görülmüştür. Bu artış pH 5 ortam koşulu için, ortam özelliklerindeki değişimlere de bağlı olarak (C_0 ve sıcaklık) %3-30 mertebesinde gerçekleşmiştir. K aktif karbon numunesinde ise, çalışılan bütün sıcaklıklarda (pH 2 ortam değeri haricinde) çözeltideki Cr(VI) metal iyonu varlığının Cd(II) adsorpsiyonunu azalttığı görülmüştür. Bu azalma pH 5 için, ortam özelliklerindeki değişimlere de bağlı olarak (C_0 ve sıcaklık) K numunesi için %3-16 arasında meydana gelmiştir. Aktif karbonun yüzeyindeki adsorpsiyon olayında, ağır metal iyonlarının çapının önemi çok fazladır. Bu çap farklılığı, etkisini yapıdaki donör (özellikle oksijen içeren yapı) atomlarda gösterdiği ifade edilmektedir [231].

Cr(VI)-Cd(II) ikili ağır metal iyonun adsorpsiyon ortamında ağırlıkça aynı miktarda birlikte bulunması durumundaki etkileşim ile ilgili deneysel verilerin geliştirilmiş Langmuir adsorpsiyon izotermi sonuçları, Çizelge 4.38'de verilmiştir. F numunesi için tekli ve Cd(II) iyon varlığındaki çoklu iyon affinite değerleri (K_1) karşılaştırıldığında, Cd(II) ağır metal iyonu varlığında affinitenin arttığı görülmüştür (özellikle 323 K için). Cd(II) iyonunun Cr(VI) iyonu varlığında adsorpsiyonunda da, affinitenin saf Cd(II) iyonuna göre genel olarak azda olsa arttığı görülmüştür.



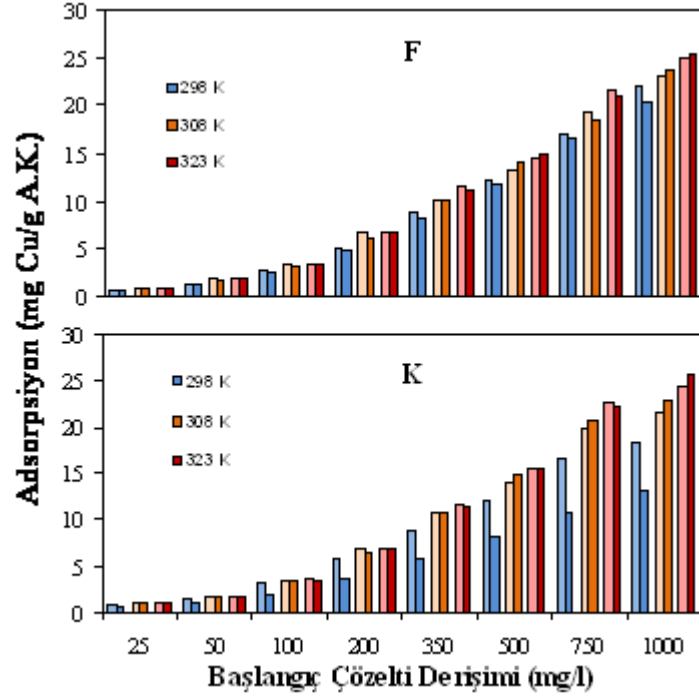
Şekil 4.53 : Aktif karbon numunelerinin pH 2 ortam koşullarındaki Cr(VI)-Cd(II) ikili adsorpsiyon davranımı. Açık renk: sadece Cr(VI) çözeltisi; Koyu renk: Cr(VI)-Cd(II) çözeltisi.



Şekil 4.54 : Aktif karbon numunelerinin pH 5 ortam koşullarındaki Cd(II)-Cr(VI) ikili adsorpsiyon davranımı. Açık renk: sadece Cd(II) çözeltisi; Koyu renk: Cd(II)-Cr(VI) çözeltisi.

Cu(II)-Cd(II) İkili Ağır Metal İyon Adsorpsiyonu

Cu(II) ve Cd(II) ağır metal iyonlarının bir arada bulunması durumunda, bu iki ağır metal iyonun aktif karbon numune yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon davranımları, Cu(II) iyonunun en iyi adsorpsiyon davranımı gösterdiği pH 6 ortam koşulu için Şekil 4.55’de görülmektedir.

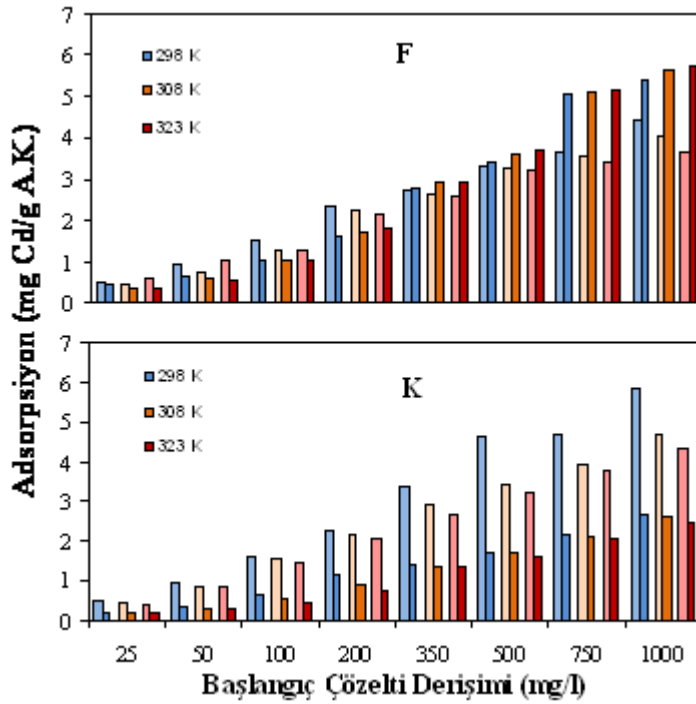


Şekil 4.55 : Aktif karbon numunelerinin pH 6 ortam koşullarındaki Cu(II)-Cd(II) ikili adsorpsiyon davranımı. Açık renk: sadece Cu(II) çözeltisi; Koyu renk: Cu(II)-Cd(II) çözeltisi.

Şekilden görüleceği üzere, Cu(II) adsorpsiyon ortamında ağırlıkça kendisi kadar bir Cd(II) ağır metal iyonu bulunması durumunda, ortam ve numune özelliklerine bağlı olarak sürekli olumlu veya sürekli olumsuz bir adsorpsiyon davranımı gözlenmemiştir. 298 K ortam sıcaklığı için, her iki aktif karbon numunesi için de, adsorpsiyon ortamında Cd(II) iyon mevcudiyeti, Cu(II) iyon adsorpsiyonunu olumsuz yönde etkilemiştir. Bu etki F numunesi için % 0-5 arasında değişen oranlarda azalma; K numunesi için ise daha belirgin bir şekilde % 15-32 mertebesinde bir azalmaya neden olacak şekilde bir gelişim göstermiştir. Daha yüksek ortam sıcaklıklarında ise, ortamdaki C_0 miktarı ile farklılık gösterecek şekilde çok az bir azalım veya artım göstermiş olup, bu konuda belirgin bir eğilim gözlenmemiştir. Düşük ortam pH değerinde (pH 2), ortamda Cd(II) iyon mevcudiyeti Cu(II) iyon adsorpsiyonunu olumlu etkilemiş gibi gözükmemektedir. Bu durum, azalan

pH ile Cu(II) adsorpsiyonundaki artıştan değil (adsorpsiyon, ikili metal iyon mevcudiyetinde de azalan pH ile azalmıştır), pH ile azalım eğiliminin tekli adsorpsiyona göre çok daha düşük mertebede gerçekleşmiş olmasından kaynaklanmıştır.

Cu(II) iyon çözeltisi içerisinde Cd(II) ağır metal iyonu varlığı ile ilgili deneysel çalışmalara Cd(II) ağır metal iyonu adsorpsiyonu yönünden bakıldığında (Şekil 4.56), F numunesi için çalışılan bütün adsorpsiyon ortam koşullarında (pH 5), 200 mg/l C_0 değerine kadar % 3-20 arasında değişen mertebelerde Cd(II) iyonu adsorpsiyonunda azalma; $C_0 > 200$ mg/l için ise % 2-6 arasında artış olduğu görülmüştür. K numunesi için, çalışılan tüm ortam koşullarında (pH 5), adsorpsiyon ortamında Cu(II) iyonunun bulunması Cd(II) iyon adsorpsiyonunu % 4-25 mertebesinde azalmaya neden olacak bir davranım göstermesine yol açmıştır.



Şekil 4.56 : Aktif karbon numunelerinin pH 5 ortam koşullarındaki Cd(II)-Cu(II) ikili adsorpsiyon davranımı. Açık renk: sadece Cd(II) çözeltisi; Koyu renk: Cd(II)-Cu(II) çözeltisi.

Cu(II)-Cd(II) ikili ağır metal iyonun adsorpsiyon ortamında ağırlıkça aynı miktarda birlikte bulunması durumundaki etkileşim ile ilgili deneysel verilerin geliştirilmiş Langmuir adsorpsiyon izotermi ile irdelenmesi sonucu elde edilen veriler, Çizelge 4.38’de sunulmuştur.

Çizelge 4.38 : Aktif karbon numunelerinin Cr(VI), Cu(II) ve Cd(II) iyonu adsorpsiyonunun geliştirilmiş Langmuir katsayıları.

	Numune	Sıcaklık K	pH	q _m mg/g	K _l l/g			pH	Q _{max} mg/g	K _l l/g
Cr	F	298	2	23.9234	0.0046		Cu	6	45.4545	0.0020
Cr – Cu				47.6318	0.1045		Cu - Cr		18.0080	0.0040
Cr		308	2	23.8095	0.0057		Cu	6	25.6410	0.0117
Cr – Cu				43.0265	0.0587		Cu - Cr		19.7109	0.0037
Cr		323	2	27.6243	0.0051		Cu	6	27.7778	0.0156
Cr – Cu				40.4634	0.0817		Cu - Cr		25.0270	0.0036
Cr	K	298	2	21.3220	0.0031		Cu	6	24.3902	0.0060
Cr – Cu				29.8828	0.0033		Cu - Cr		12.6499	0.0074
Cr		308	2	28.0899	0.0028		Cu	6	25.6410	0.0123
Cr – Cu				28.9766	0.0124		Cu - Cr		15.5443	0.0036
Cr		323	2	28.9855	0.0034		Cu	6	30.3030	0.0115
Cr – Cu				30.8059	0.0127		Cu - Cr		15.9396	0.0038
Cr	F	298	2	23.9234	0.0046		Cd	5	4.7393	0.0071
Cr - Cd				34.9249	0.0164		Cd - Cr		16.6675	0.0093
Cr		308	2	23.8095	0.0057		Cd	5	4.6083	0.0061
Cr - Cd				33.9359	0.0365		Cd - Cr		19.1730	0.0113
Cr		323	2	27.6243	0.0051		Cd	5	4.0000	0.0094
Cr - Cd				31.3467	0.1985		Cd - Cr		14.4516	0.0167
Cr	K	298	2	21.3220	0.0031		Cd	5	6.8493	0.0047
Cr - Cd				21.1701	0.0153		Cd - Cr		4.9751	0.0046
Cr		308	2	28.0899	0.0028		Cd	5	5.2910	0.0056
Cr - Cd				26.2542	0.0217		Cd - Cr		4.3840	0.0058
Cr		323	2	28.9855	0.0034		Cd	5	4.9505	0.0054
Cr - Cd				27.1299	0.0474		Cd - Cr		3.4312	0.0087
Cu	F	298	5	45.4545	0.0020		Cd	5	4.7393	0.0071
Cu - Cd				31.8390	0.0031		Cd - Cu		12.4078	0.0021
Cu		308	5	25.6410	0.0117		Cd	5	4.6083	0.0061
Cu - Cd				27.9083	0.0025		Cd - Cu		13.7216	0.0004
Cu		323	5	27.7778	0.0156		Cd	5	4.0000	0.0094
Cu - Cd				32.7625	0.0020		Cd - Cu		11.8514	0.0005
Cu	K	298	6	24.3902	0.0060		Cd	5	6.8493	0.0047
Cu – Cd				15.4196	0.0026		Cd - Cu		7.2983	0.0006
Cu		308	6	25.6410	0.0123		Cd	5	5.2910	0.0056
Cu - Cd				28.4229	0.0019		Cd - Cu		5.9431	0.0004
Cu		323	6	30.3030	0.0115		Cd	5	4.9505	0.0054
Cu - Cd				35.9438	0.0015		Cd - Cu		5.6964	0.0003

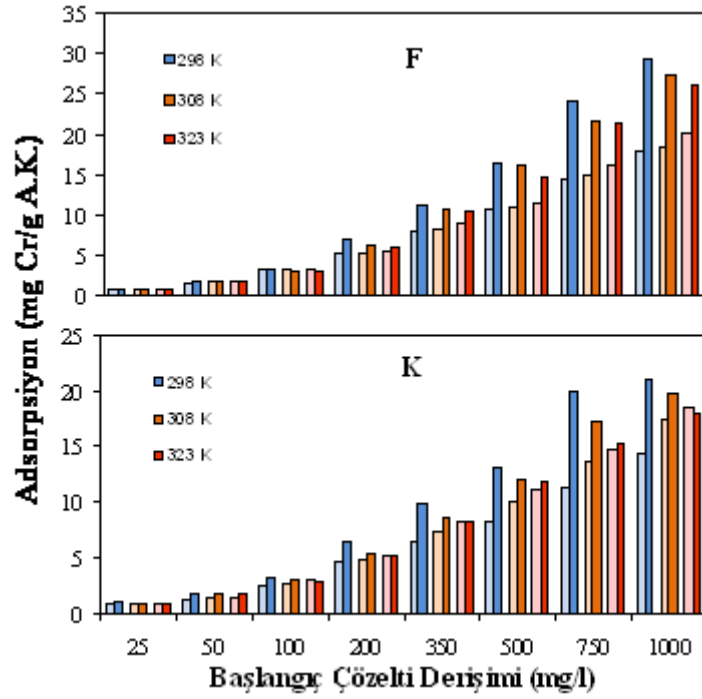
Mohan ve Ç.A. [206], Cu(II) ve Cd(II) metal iyonunun birlikte adsorpsiyon ortamında bulunması olayı ile ilgili yapmış oldukları çalışmada, ikili adsorpsiyon olayında Cu(II) iyonunun adsorpsiyon kapasitesi değerinin Cd(II) ağır metal iyonundan daha fazla olduğunu gözlemişler ve bu durumun, Cd(II) iyonunun Cu(II) iyonuna göre daha büyük iyon çapına sahip olması ve böylece adsorpsiyon bölgelerinde sterik birikme meydana gelmesi sonucunda, daha hızlı doygunluğa erişmesine neden olması ile açıklamışlardır. Cu(II) ağır metal iyonunun hidratlı iyonik çapının (8.38 Å), Cd(II) ağır metal iyonunun çapından (8.52 Å) daha küçük olduğunu ve bundan dolayı da, aktif karbonun küçük gözeneklerine daha kolay girerek, aktif karbon yüzeyinde daha fazla tutunabileceğini ifade etmişlerdir. McKay ve Ç.A. [232] ile Çay ve Ç.A. [233] yaptıkları çalışmalarda benzer sonuca ulaşmışlardır.

Cr(VI)-Cu(II)-Cd(II) Üçlü Ağır Metal İyon Adsorpsiyonu

Cr(VI), Cu(II) ve Cd(II) ağır metal iyonlarının üçünün bir arada bulunması durumu ile ilgili adsorpsiyon çalışmaları, aynı ortam koşullarında her üç ağır metal iyonunun ağırlıkça aynı miktarda bulunması esasına göre incelenmiştir. Ağır metal iyonlarının tekli olarak en iyi adsorpsiyon davranımı gösterdikleri ortam pH değerlerinin farklı olması nedeniyle, her bir ağır metal iyonunun en iyi adsorpsiyon davranımı gösterdiği pH değerleri esas alınarak ilgili karşılaştırmalar yapılmıştır.

Cr(VI) iyonunun en iyi adsorpsiyon davranımı gösterdiği pH 2 ortam koşulunda Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının da varlığının, Cr(VI) iyonunu ne şekilde etkilediği ile ilgili sonuçlar, farklı ortam sıcaklıkları için Şekil 4.57’de görülmektedir. Sonuçlar F numunesi bakımından incelendiğinde, Cr(VI) iyonunun çoklu adsorpsiyonda tekli adsorpsiyon durumuna göre daha fazla miktarda adsorplandığı, bunun da artan sıcaklık ile azalım şeklinde gerçekleştiği görülmüştür. Bu durum, çalışılan tüm pH değerleri için benzer bir eğilimde gerçekleşmiştir. Sıcaklık ile olan azalımın nedeni, bu esnada ortamda bulunan diğer bir ağır metal iyonun sıcaklık etkisi ile daha fazla adsorplanması ve böylece Cr(VI) için aktif karbon yüzeyinde ve/veya gözeneklerinde aktif kısımların azalmasından kaynaklanmadığı açık bir şekilde görülmüştür. Söz konusu durumlarda diğer tüm ağır metal iyonu da sıcaklık artışına bağlı olarak azalma görülmüştür. K numunesi için ilgili deneysel sonuçlar incelendiğinde, Cr(VI) iyonunun bu numune için de tekli adsorpsiyon durumuna göre daha fazla adsorplandığı, artan sıcaklık etkisi ile de adsorpsiyonda bir azalım gösterdiği

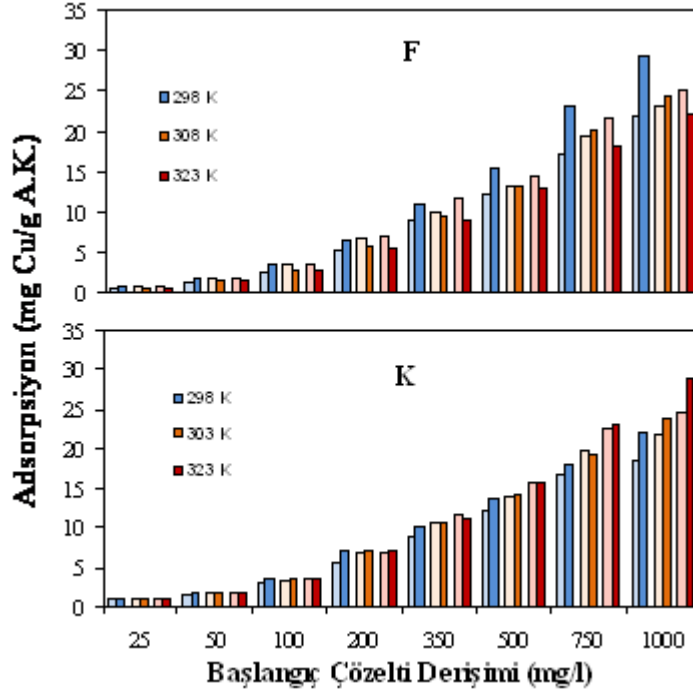
görülmüştür. Benzer durum, çalışılan diğer ortam pH değerleri için de gözlenmiştir. Burada F numunesinden farklı bir durum olarak, diğer ağır metal iyonlarından Cu(II) iyonunun davranım farklılığı göze çarpmıştır. K numunesi için, sıcaklık artışına bağlı olarak Cu(II) iyon adsorpsiyonu artmıştır. Sıcaklık ile numune esaslı meydana gelen genel olarak bu azalmanın (özelinde de K numunesi için Cu(II) iyonu için artışın) nedenleri, bu konuya yönelik yapılacak daha özel çalışmalar ile aydınlatılmalıdır.



Şekil 4.57 : Aktif karbon numunelerinin pH 2 ortam koşullarındaki Cr(VI)-Cu(II)-Cd(II) üçlü adsorpsiyon davranımı. Açık renk: sadece Cr(VI) çözeltisi; Koyu renk: Cr(VI)-Cu(II)-Cd(II) çözeltisi.

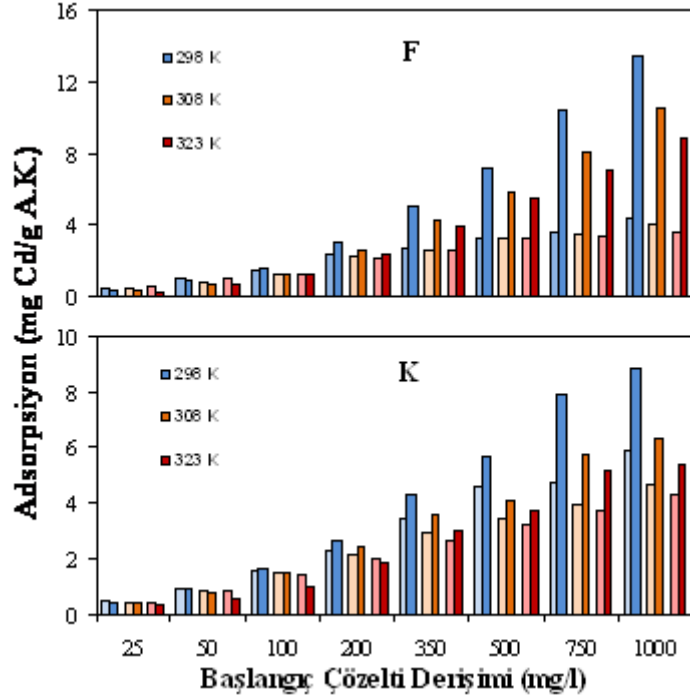
Cu(II) iyonunun en iyi adsorpsiyon davranımı gösterdiği pH 6 ortam koşulunda Cr(VI) ve Cd(II) iyonunun da varlığının, Cu(II) iyonunu ne şekilde etkilediği ile ilgili sonuçlar, farklı ortam sıcaklıkları için Şekil 4.58’de görülmektedir. 298 K ortam sıcaklığı için, F ve K numuneleri için tekli adsorpsiyon durumuna göre belirgin bir şekilde (F numunesinde daha belirgin) artış meydana gelmiştir. 308 K ortam sıcaklığında, çok düşük mertebede azalım veya artım şeklinde değişimler olmuştur. 323 K için ise, F numunesi için çalışılan tüm C_0 değerleri için daima azalan bir durum ortaya çıkmıştır. K numunesinde ise 308 K’deki davranımına benzer bir adsorpsiyon göstermiştir. Cr(VI) ve Cd(II) ağır metal iyonları ortamında Cu(II) iyon adsorpsiyonu, ortam sıcaklığındaki artışa bağlı olarak F numunesi için belirgin bir şekilde azalma; K numunesi için ise artış (artan C_0 ile daha fazla hissedilen bir

şekilde) şeklinde gerçekleşmiştir. Benzer eğilimler çalışan diğer pH değerlerinde de aynı şekilde meydana gelmiştir. Bu durum, çoklu ağır metal iyon adsorpsiyonunda iyonların ortamda birbirlerini etkilemeleri yanı sıra, ortamda bulunan adsorbanın söz konusu ortam koşullarındaki olası yüzey özelliklerindeki davranımlarından da önemli ölçüde etkilendiğini açık bir şekilde ortaya koymaktadır.



Şekil 4.58 : Aktif karbon numunelerinin pH 6 ortam koşullarındaki Cr(VI)-Cu(II)-Cd(II) kadmiyum üçlü adsorpsiyon davranımı. Açık renk: sadece Cu(II) çözeltisi; Koyu renk: Cr(VI)-Cu(II)-Cd(II) çözeltisi.

Cd(II) iyonunun en iyi adsorpsiyon davranımı gösterdiği pH 5 ortam koşulunda Cr(VI) ve Cu(II) iyonlarının da varlığının, Cd(II) iyonunu ne şekilde etkilediği ile ilgili sonuçlar, farklı ortam sıcaklıkları için Şekil 4.59'da görülmektedir. Çalışılan tüm ortam sıcaklıkları, aktif karbon numuneleri ve C_0 değerleri için ($C_0 > 100$ mg/l) Cd(II) iyon adsorpsiyonu, ortamda Cr(VI) ve Cu(II) ağır metal iyonlarının bulunmasından olumlu yönde etkilenmiştir. Tekli adsorpsiyon değerleri ile karşılaştırıldığında, çoklu ağır metal adsorpsiyon ortamında Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun önemli ölçüde gelişim gösterdiği açık bir şekilde görülmektedir. Cd(II) ağır metal iyonu adsorpsiyonu, tekli adsorpsiyonda olduğu gibi, ortam sıcaklığındaki artıştan olumsuz yönde etkilenmiştir.



Şekil 4.59 : Aktif karbon numunelerinin pH 5 ortam koşullarındaki Cr(VI)-Cu(II)-Cd(II) üçlü adsorpsiyon davranımı. Açık renk: sadece Cd(II) çözeltisi; Koyu renk: Cr(VI)-Cu(II)-Cd(II) çözeltisi.

Bu çalışmada çoklu ağır metal iyon etkisi, F ve K numuneleri ile ağır metal iyonlarının bir arada bulunması durumundaki olası etkilerini öngörmeye yönelik bir deneysel çalışma programı çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, bu konunun tek başına daha sistematik bir şekilde ve olası etkileri neden sonuç ilişkisini de ortaya çıkaracak şekilde yapılması zorunluluğu olduğu açıkça ortaya çıkmıştır. Bu konuda, daha gelişmiş sadece bu hedefe yönelik daha spesifik ölçüm teknikleri uygulayarak ve/veya geliştirerek çalışmalar yapılmalıdır.

4.2.4.2 Ağır metal iyonların ortamda diğer bazı unsurların da bulunması durumundaki adsorpsiyon davranımları

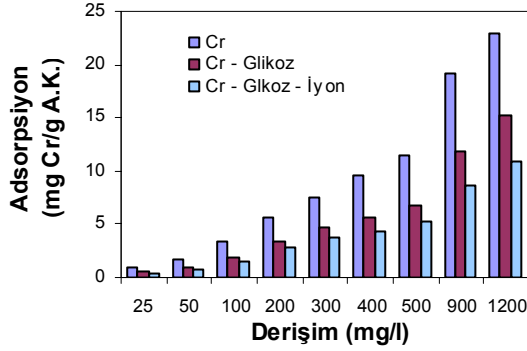
Ağır metal iyonların aktif karbon ile uzaklaştırılması olayının endüstriyel bir kaynağa uygulanması durumunda, söz konusu ağır metal iyonu ilgili ortamda tek başına bulunmayacaktır. Kirletici kaynağın meydana geldiği üretim koşullarına bağlı olarak, hedeflenen ağır metal iyon ile birlikte çeşitli organik ve inorganik anyon ve katyonlar da, uzaklaştırma sürecine uğrıtılacak ortamda belirli miktarlarda bulunacaktır. Organik ve inorganik bazı unsurların, üzerinde çalıştığımız ağır metal iyonlarına olası etkilerini görebilmek amacıyla, çalışmanın bu son aşamasında ortamda sadece organik bir yapının bulunması veya çeşitli inorganik yapılarla

birlikte bulunması durumları incelenmiştir. Çalışmanın ilgili bu kısmı, sistematik bir çalışma içermeyip, karşılaşılabilecek olası durum ile ilgili potansiyel davranım özelliklerini ortaya koymaya yönelik gerçekleştirilmiştir. Organik yapı olarak glikoz ve Tween 80 (Fluka firması tarafından üretilen iyonik olmayan bir seyreltici olup polioksietilen monooleat karışımı ticari bir ürün) deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. İnorganik yapılar olarak, endüstriyel bir tesisten alınan bir numune içerisindeki anyon ve katyonlar esas alınmıştır. Bu numune içerisinde belirlenen inorganik yapıların derişimi esas alınarak, ağır metal içermeyen bir stok çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltide bulunan inorganik yapılar ve derişimleri şunlardır: Ca^{+2} (40 mg/l), Mg^{+2} (15 mg/l), Na^{+} (37 mg/l), Cl^{-} (58 mg/l), HCO_3^{-} (12 mg/l) ve SO_4^{-2} (60 mg/l). İnorganik yapıları içeren bu stok çözeltiye, organik madde ve ağır metal iyonu ilave edilerek hazırlanan çözeltiler ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu etkilerin inceleneceği adsorpsiyon ortam koşulu olarak, her bir ağır metal iyonun tekli adsorpsiyon çalışmasında gözlenmiş olan en iyi adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam sıcaklığı ve pH değeri esas alınarak seçilmiştir. Her bir ağır metal iyonu için bir sıcaklık ve pH değerinde farklı başlangıç derişime sahip ağır metal iyonu için adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

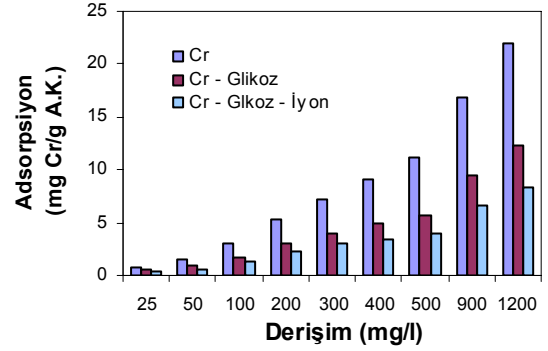
Ağır Metal İyonlarının Organik (Glikoz) ve İnorganik Bazı İyonlar Varlığında Aktif Karbon ile Adsorpsiyon Davranımları

Endüstriyel üretim ortamlarında kullanılabilecek organik maddelerin çok farklı olabilmesi nedeniyle ve bunların her birinin etkisinin ayrı olarak incelenmesinin pratikte yaratacağı sıkıntılar nedeniyle, organik madde etkisi genellikle adsorpsiyon ortamına glikoz ilave edilerek araştırılmaktadır. Organik yapıların çalışmış olduğumuz ağır metal iyonlarına etkisini görebilmek amacıyla, bu çalışmada ortamdaki organik madde derişimi 50 mg/l olacak şekilde, ilgili ağır metal ve diğer inorganik iyonları içeren çözeltiye glikoz ilave edilerek adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Sonuçlar, karşılaştırmalı olarak Şekil 4.60'da görülmektedir. Şekilden de açıkça görüleceği üzere, ortamda organik madde mevcudiyeti aktif karbonun ilgili ağır metal iyonunu tutma kapasitesini önemli ölçüde azaltmıştır. Bunun nedenleri, molekül yapıları büyük olan organik yapıli bileşenlerin, adsorpsiyon sonucunda gözenekleri tıkanması, ağır metal iyonlarına karşı duyarlı aktif yüzey gruplar üzerine organik maddelerin daha güçlü bir şekilde adsorplanarak, ağır metal iyonunun adsorpsiyonuna imkan vermemesi olabilir. Bu azalma miktarları: Cr(VI) iyonu

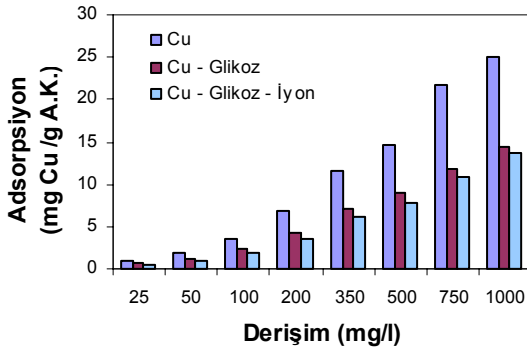
adsorpsiyonu için ortamda sadece glikoz bulunması ve ilave olarak inorganik madde bulunması durumlarında, F numunesi için sırasıyla % 16-35 ve % 25-46; K numunesi için ise sırasıyla % 18-31 ve % 23-42 arasında gerçekleşmiştir. Benzer durum Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda, F numunesi için sırasıyla % 27-32 ve % 28-42; K numunesi için ise sırasıyla % 32-45 ve % 33-46 mertebesinde bir azalmaya neden olmuştur. Cd(II) ağır metal iyonu durumunda, F numunesi için sırasıyla % 4-19 ve % 5-20; K numunesi için ise % 7-20 ve % 8-18 mertebesinde azalma meydana gelmiştir.



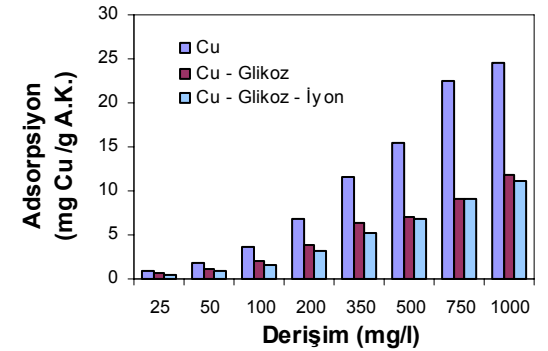
a) F aktif karbon numunesi, pH: 5, T: 298 K



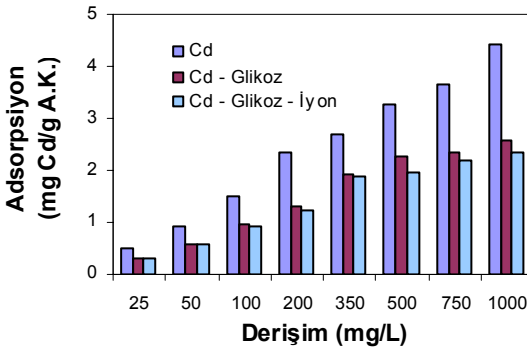
b) K aktif karbon numunesi, pH: 5, T: 298 K



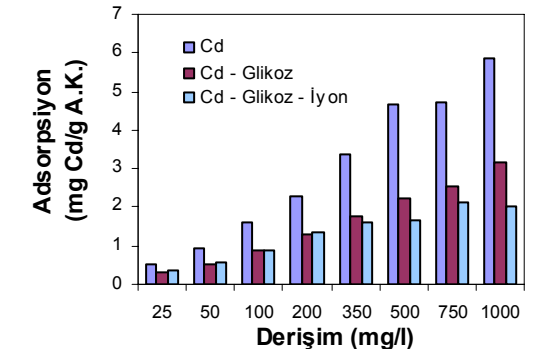
a) F aktif karbon numunesi, pH: 6, T: 323 K



b) K aktif karbon numunesi, pH: 6, T: 323 K



a) F aktif karbon numunesi, pH: 2, T: 323 K



b) K aktif karbon numunesi, pH: 2, T: 323 K

Şekil 4.60 : Ağır metal iyonların glikoz ve çeşitli inorganik iyon varlığında adsorpsiyon davranımları.

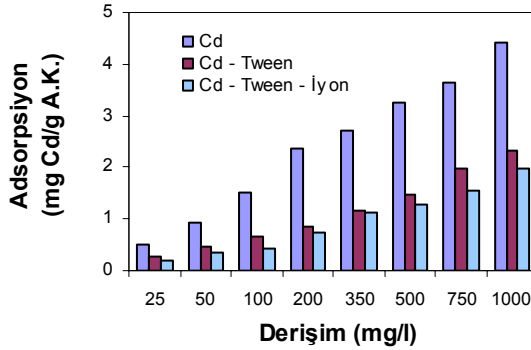
Organik maddenin, adsorbe olduğu yüzeyde kendisinin de sahip olduğu fonksiyonel gruplara bağılı olarak adsorpsiyonu olumlu yönde de etkileme olasılığı mevcuttur. Bu nedenle organik madde varlığının (tipine de bağılı olarak) aktif karbon yüzeyinde ne şekilde adsorplandığı ve sonrasında ise hedeflenen ağır metal iyonu ile ne şekilde bir davranım içerisinde girdiğı konuları çok daha ayrıntılı ve sistematik bir şekilde araştırılmalıdır.

Ağır Metal İyonlarının Organik (Tween 80) ve İnorganik Bazı İyonlar Varlığında Aktif Karbon ile Adsorpsiyon Davranımları

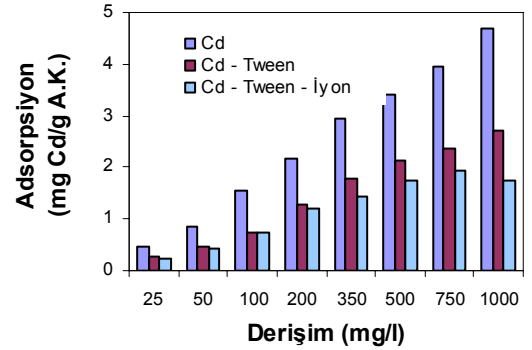
Farklı bir organik yapının ortamda bulunması durumundaki adsorpsiyon davranımındaki etki, aktif karbon gibi yüzeylerde tutunma özelliğı de bulunan bir yüzey aktif madde olan Tween 80 kullanılarak da incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.61’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde, ortamda Tween-80 gibi yüzey aktif bir organik maddenin mevcudiyeti, farklı ağır metal iyonları için farklı adsorpsiyon davranımları gösterecek şekilde bir davranım görülmesine neden olmuştur. Adsorpsiyon ortamında Tween-80 gibi organik bir yapının bulunması durumundaki adsorpsiyon davranımı ile ilgili gözlenen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir: Cr(VI) iyonu adsorpsiyonu için ortamda sadece Tween-80 bulunması ve ilave olarak inorganik madde bulunması durumlarında, F numunesi için sırasıyla % 1 (300 mg/l çözelti derişimine kadar % 3’e varan oranda artış) ve % 21-37 mertebesinde azalma; K numunesi için ise sırasıyla % 3 (bazı C_0 değerlerin artış) ve % 19-29 mertebesinde azalışlar meydana gelmiştir. Bu durum Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda, F numunesi için % 17-30 ve % 30-45; K numunesi için ise % 29-43 ve % 37-49 mertebesinde bir azalmaya neden olmuştur. Cd(II) ağır metal iyonu durumunda ise, F numunesi için sırasıyla % 5-26 ve % 6-33; K numunesi için ise % 5-20 ve % 7-22 mertebesinde azalma meydana gelmiştir. Gerek görsel gerekse de sayısal sonuçlardan görüleceğı üzere, özellikle ortamda bulunan organik maddenin tipine ve hedeflenen ağır metal iyonuna bağılı olarak, aktif karbon ile ağır metal iyonunun adsorpsiyonu önemli davranım farklılıkları göstermektedir. Ortamda muhtelif diğeri inorganik anyon ve/veya katyonların mevcudiyeti, adsorpsiyon davranımı genellikle olumsuz yönde etkilemiştir.

Gerek organik maddenin (yapısal çeşitlilikleri de göz önüne alınarak) gerekse de inorganik bazı anyon ve katyonların, ağır metal iyonu adsorpsiyonunda önemli bir rol oynadığı, bunların olası etkilerinin sadece bu amaca yönelik özellikli ve

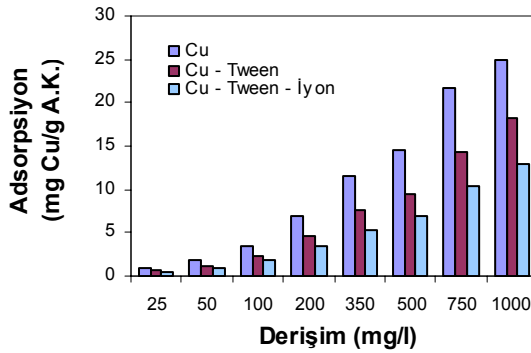
sistematik deneysel çalışmalar ile ortaya konulması, ilereyi dönük ve adsorpsiyonun ticari anlamda uygulanacağı sistemlerin sağlıklı bir şekilde modellenebilmesi ve işletilebilmesi için bir zorunluluk olduğu açık bir şekilde ortaya çıkmıştır.



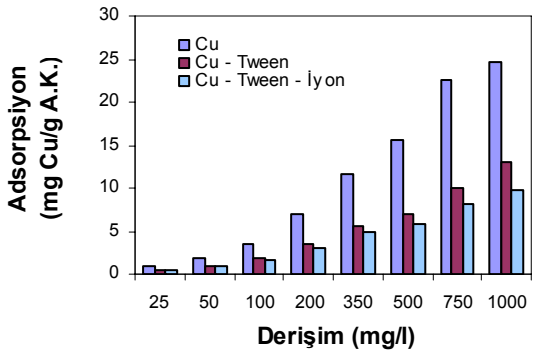
a) F aktif karbon numunesi, pH: 5, T: 298 K



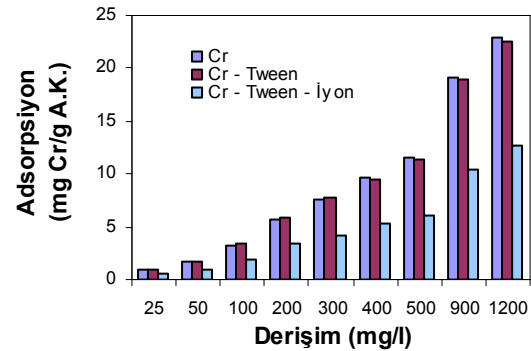
b) K aktif karbon numunesi, pH: 5, T: 298 K



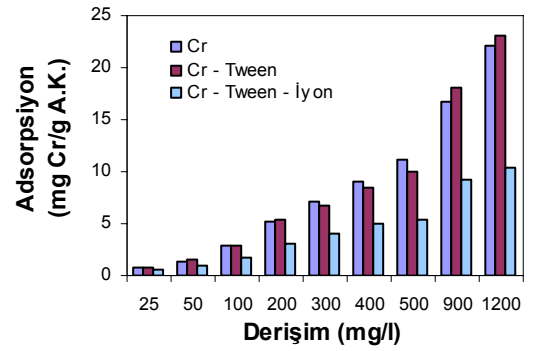
a) F aktif karbon numunesi, pH: 6, T: 323 K



b) K aktif karbon numunesi, pH: 6, T: 323 K



a) F aktif karbon numunesi, pH: 2, T: 323 K



b) K aktif karbon numunesi, pH: 2, T: 323 K

Şekil 4.61 : Ağır metal iyonların Tween 80 ve çeşitli inorganik iyon varlığındaki adsorpsiyon davranımları.

4.2.5 Gaz faz adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesi

Gaz faz uygulaması olarak, baca gazlarından SO₂'nin giderilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, SO₂'nin aktif karbon ile giderilmesi, iki farklı gaz ortamı için, farklı ortam sıcaklıklarında, farklı aktif karbon tane boyutlarında ve farklı SO₂ derişimleri için gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık, derişim, tane boyutu gibi etkilerin ortaya konulması ile

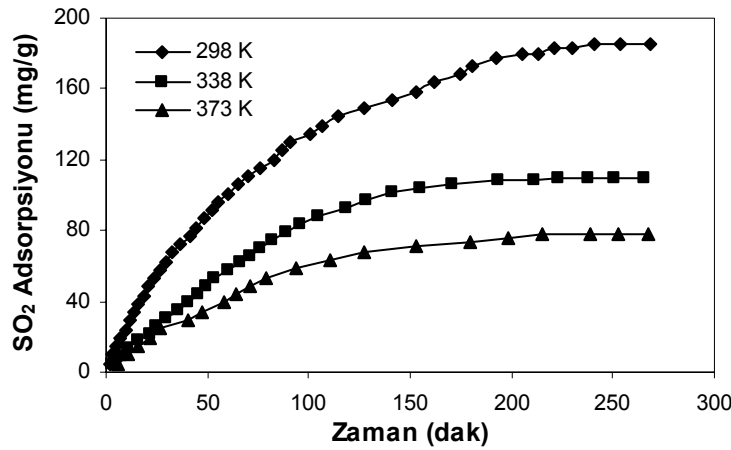
ilgili çalışmalarda F numunesi kullanılmıştır. Diğer aktif karbon numunelerinin karşılaştırma amacıyla SO₂ adsorpsiyon davranımları, F numunesi için belirlenmiş olan en iyi adsorpsiyon ortam koşulunda gerçekleştirilmiştir.

4.2.5.1 Azot atmosferinde gerçekleştirilen SO₂ adsorpsiyonu

Gaz atmosferi olarak SO₂ haricinde ortamda sadece azot gazı bulunması durumu için gerçekleştirilen deneylerde; sıcaklık, SO₂ derişimi, aktif karbon tane boyutu ile fiziksel özelliklerinin SO₂ adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir.

Sıcaklık Etkisi

SO₂ adsorpsiyonuna etki eden en önemli etkenlerden birisi, adsorpsiyon ortamının gerçekleştirildiği sıcaklıktır. Sıcaklık etkisi 298, 323 ve 373 K ortam sıcaklıkları için, F numunesi kullanılarak incelenmiştir. Deneylerde SO₂ derişimi 4800 mg/l ve aktif karbon tane boyutu 100-150 µm olarak seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.62’de görülmektedir. Şekil incelendiğinde, adsorpsiyon sıcaklığı arttıkça adsorplanan SO₂ miktarının azaldığı açık bir şekilde görülmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak, adsorpsiyon süresince SO₂ moleküllerinin kinetik enerjilerini kaybetmeleri ve böylece adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleşmesi gösterilmektedir [55, 234].



Şekil 4.62 : F numunesinin SO₂ adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi.

Bölüm 3.7’de belirtilen, (3.46) nolu eşitliğin adsorpsiyon verilerine uygulanması ile elde edilen kinetik parametreler, Çizelge 4.39’de görülmektedir. Buna göre adsorpsiyon mertebesi (n), 1 civarında olup artan adsorpsiyon sıcaklığı reaksiyon hızını düşürmüştür. F numunesi için aktivasyon enerjisi 4.53 kJ mol⁻¹ ve frekans

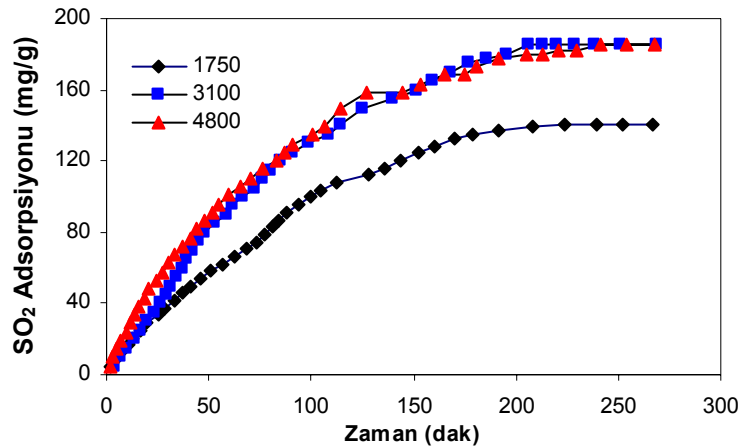
faktörü $3.2 \cdot 10^3 \text{ dak}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Literatürde Hindistan cevizinden elde edilen aktif karbon için aktivasyon enerjisi 12.6 kJmol^{-1} olarak verilmiştir [55].

Çizelge 4.39 : F numunesinin SO_2 adsorpsiyonu ile ilgili kinetik parametreler.

Adsorpsiyon Sıcaklığı (K)	n (-)	K (dak^{-1})	R ²
298	0.93	0.2045	0.985
338	0.94	0.1327	0.984
373	0.94	0.0842	0.988

SO_2 Derişimi Etkisi

SO_2 adsorpsiyonunu etkileyen önemli bir diğer değişken, adsorpsiyon ortamındaki SO_2 derişimidir. 100-150 μm tane boyutuna sahip F numunesi ile 298 K’de 1750, 3100 ve 4800 mg/l SO_2 derişimleri ile çalışılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları, Şekil 4.63’de görülmektedir. Düşük derişimde adsorplanan SO_2 miktarı, daha yüksek diğer derişimlere göre daha az miktarda gerçekleşmiştir. Derişim arttıkça, adsorplanan SO_2 miktarı artmış olup, 3100 mg/l’nin üzerindeki derişimlerde adsorplanan miktarlar arasında çok büyük bir farklılık gözlenmemiştir. Derişim artışının, SO_2 difüzyon hızını artırdığı ve aktif karbondaki gözenekli kısımların içerisine difüzyonu kolaylaştırdığı; bunun sonucu olarak da, daha fazla miktarda adsorpsiyonun gerçekleşmesine neden olduğu düşünülmektedir. Düşük derişimlerde ise, dış kütle transferinin etkisi daha fazla görülmekte ve adsorpsiyon daha yavaş ve daha az miktarlarda gerçekleşmektedir.



Şekil 4.63 : F numunesinin SO_2 adsorpsiyonunun derişim ile değişimi.

Aktif karbonun SO₂ adsorpsiyon davranımı, Bölüm 3.8’de ifade edilen Henry ve Freundlich izotermelerini esas alan “intraparticle difüzyon modeli” kullanılarak irdelenmiştir. Bu inceleme, 1750 ve 4800 mg/l SO₂ derişimleri için, farklı iki tane boyutunda (100-150 ve 500-600 µm) gerçekleştirilmiştir. Difüzyon model eşitliklerin deneysel verilere uygulanması sonucu elde edilen sonuçlar, Çizelge 4.40’da görölmektedir.

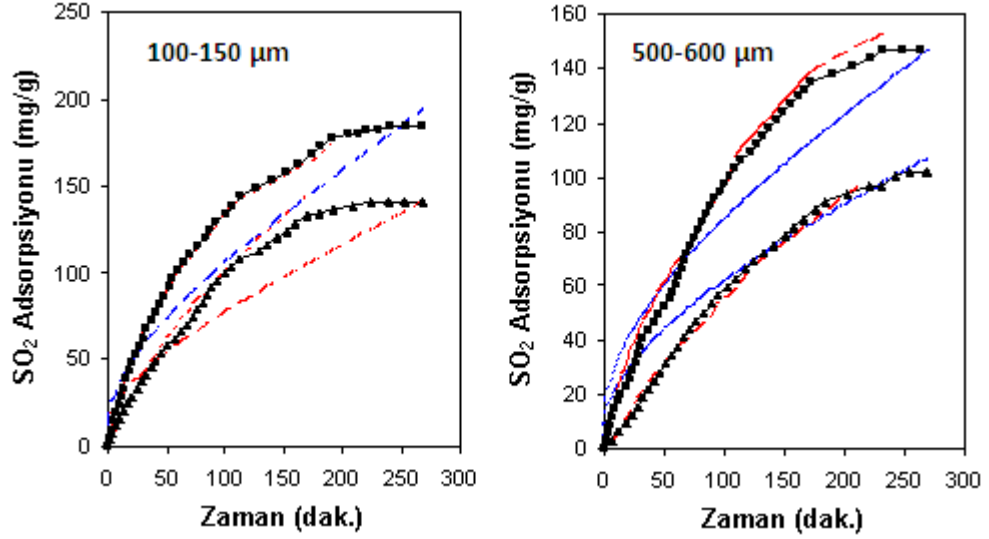
Çizelge 4.40 : Aktif karbon numunesinin Henry ve Freundlich izoterm katsayıları.

Tane Boyutu µm	SO ₂ derişimi (mg/l)	Da *10 ¹³ (m ² s ⁻¹)	Dke a *10 ⁹ (m ² s ⁻¹)	Henry sabit H	Freundlich sabitleri F m
100 – 150	1750	1.19 – 3.87	2.32 – 4.78	5882.4	610.94 0.269
	4800	1.25 – 3.02	2.42 – 5.85		
500 – 600	1750	21.7 – 36.7	38.0 – 62.5	6021.8	735.53 0.363
	4800	8.58 – 33.7	14.6 – 57.3		

Şekil 4.64’de, 298 K adsorpsiyon sıcaklığında iki farklı SO₂ derişimi için F numunesinin deneysel verileri ile Henry ve Freundlich izotermelerini esas alan “intraparticle difüzyon model” eğrileri görölmektedir. Şekil incelendiğinde, Henry izotermi esas alan gözenek difüzyon modeli ile deneysel verilerin uyuşmadığı açıkça görölmektedir. Bunun nedeni, modelde doğrusal bir izoterm kullanılmış olmasıdır. Freundlich izotermi esas alan gözenek difüzyon modeli ile deneysel verilerin daha iyi bir uyum gösterdiği saptanmıştır. Bu model eşitlikte kullanılan (Bölüm 3.7, eşitlik 3.41) etkin difüzyon katsayısının (D_{ke}), sabit bir sayı yerine radyal yönde değişen adsorplanan fazın derişimi (C_µ) cinsinden aşağıdaki ampirik denklem gereğince belirli değer aralığında hesaplanmıştır.

$$D_{ke} = D_{ke,0} \cdot e^{-bC_{\mu}} \quad (4.13)$$

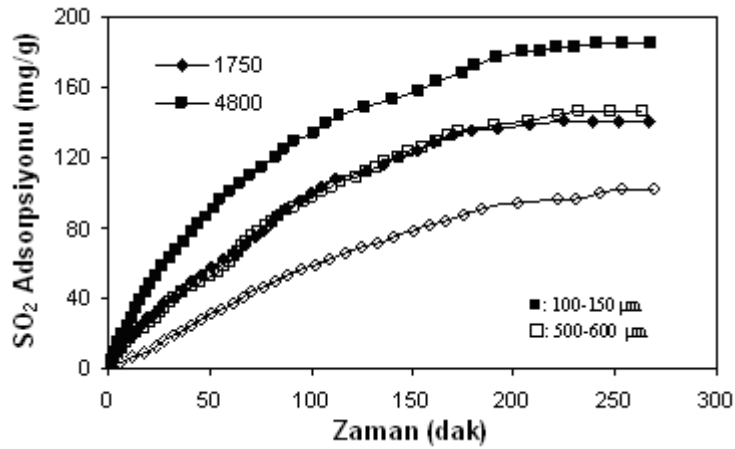
Burada b ve D_{ke,0} sabitler; C_µ zamana göre radyal yönde değişim gösteren derişimdir. Freundlich izotermi kullanılması temel kabul, SO₂ derişiminin yüksek olmasından dolayı dış kütle konvektif akımının ve adsorpsiyon boyunca adsorpsiyon ısının ihmal edilmesidir.



Şekil 4.64 : F numunesinin deneysel adsorpsiyon verileri ile model eşitliklerden hesaplanan değerlerin uyumu (■: 4800 ppm, ▲: 1750 ppm, mavi çizgi: Henry izotermi, kırmızı çizgi Freundlich izotermi).

Aktif Karbon Tane Boyutu Etkisi

Aktif karbonun tane boyutu, SO_2 adsorpsiyonunda önemli bir etkindir. Şekil 4.65’de, F numunesinin iki farklı tane boyutu (100-150 ve 500-600 μm) için, 298 K’de değişik SO_2 derişimleri için gerçekleştirilen adsorpsiyon sonuçları görülmektedir. Genel olarak, tane boyutu ne kadar küçükse, difüzyon o kadar hızlı olmaktadır; ancak, SO_2 derişimi azaldıkça adsorplanan miktar da azalmaktadır. Şekil 4.65 incelendiğinde, tane boyutu büyüdükçe adsorplanan SO_2 miktarının azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni, tane boyutu büyüdükçe, gaz film direnci ve iç difüzyon yolunun artması ve kütle transferinin yavaşlaması olarak izah edilebilir.



Şekil 4.65 : F numunesinin SO_2 adsorpsiyonunun tane boyutu ile değişimi.

Aktif Karbonun Yüzey ve Gözeneklilik Özelliklerinin Etkisi

SO₂ adsorpsiyonuna etki eden diğer önemli değişkenler, aktif karbonun yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi fiziksel ve yüzeyinde mevcut olan fonksiyonel gruplar gibi kimyasal özellikleridir. Yüzeydeki fonksiyonel gruplar, özellikle oksijen içeren fonksiyonel gruplar, SO₂ adsorpsiyonunda önemli rol oynamaktadır. Aktif karbon numunelerinin sahip oldukları yüzey alan, gözeneklilik gibi özellikleri ile sahip oldukları fonksiyonel özelliklerin birleşik etkisi, ortam koşullarına da bağlı olarak SO₂ adsorpsiyonunu etkilemektedir. Numunelerin yüzey alan ve gözenekliliği ile ilgili bilgiler Bölüm 4, Çizelge 4.3’de verilmiştir. Çizelge 4.41’de, daha önceki başlıklarda belirlenmiş olan en iyi SO₂ adsorpsiyon koşulları esas alınarak (4800 mg/l, 298 K, 100-150 µm) bu çalışma çerçevesinde çalışılan tüm aktif karbon numuneleri için gerçekleştirilen SO₂ adsorpsiyon sonuçları görülmektedir.

Çizelge 4.41 : Aktif karbon numunelerinin 298 K sıcaklıkta SO₂ adsorpsiyon sonuçları.

Numune	Adsorpsiyon ¹ (mg SO ₂ /g)	Süre ^a (dak)	Adsorpsiyon ² (mg SO ₂ /g)
K	198.0	112.0	154.72
K2	232.4	38.0	220.63
K3	355.1	33.7	230.83
F	184.9	130.0	390.63
F2	310.1	63.6	261.10
F3	242.0	56.8	303.22

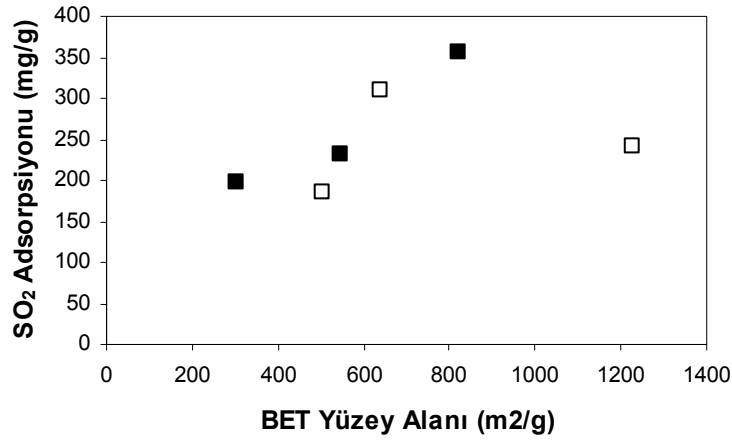
^a 150 mg/g adsorpsiyon için gerekli olan

¹ Ortamda SO₂ haricinde sadece azot gazı bulunması durumu

² Ortamda SO₂ ile birlikte temsili baca gazı bileşenleri bulunması durumu

Aktif karbon için önemli bir fiziksel özellik, sahip olduğu yüzey alanıdır. Adsorpsiyon kapasitesinin, genel olarak numunelerin yüzey alanı arttıkça arttığı yönünde bazı bulgular mevcuttur [235]. Şekil 4.66, bu çalışmada gözlenen SO₂ adsorpsiyonu ile BET yüzey alanı değerleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Mikro gözenek boyut dağılımına sahip (K, K2 ve K3) numunelerde yüzey alanı ile SO₂ adsorpsiyonu arasında doğrusal bir ilişki olduğu açıkça görülmektedir. F grubu numuneler içerisinde, F3 numunesi en yüksek S_{BET} değerine sahip olmasına rağmen diğer bazı numunelerden daha düşük SO₂ adsorpsiyonu göstermiştir. Bunun nedeni, numunenin fiziksel aktivasyon yöntemi ile üretilmiş olmasından kaynaklanan, diğer numunelere göre daha geniş bir gözenek boyut dağılımına sahip olmuş olması olabilir. Buna göre, gözenek yapısı S_{BET} değerinden çok daha büyük bir öneme sahip

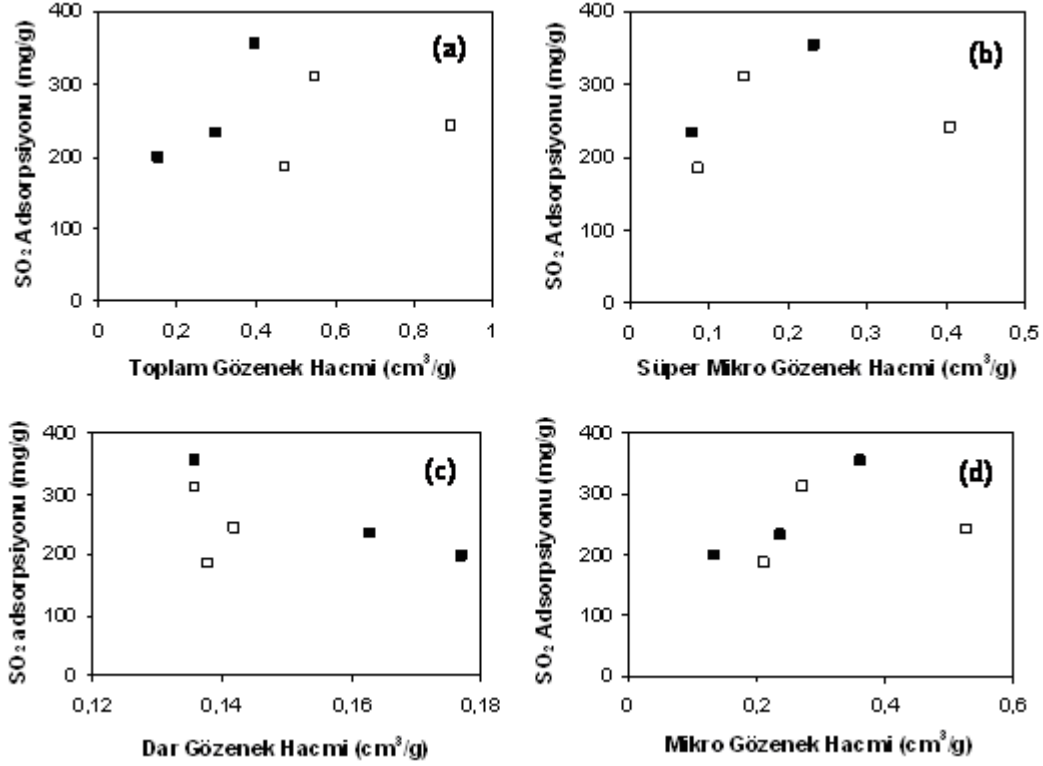
olmalıdır. Benzer bir durumu, deBarr ve Lazio [236], yapmış oldukları çalışmada gözlemlemişlerdir.



Şekil 4.66 : Aktif karbon numunelerinin BET yüzey alanları ile SO₂ adsorpsiyonu arasındaki ilişki (■ K kodlu numuneler, □ F kodlu numuneler).

Gaz adsorpsiyonunda, özellikle mikro gözenek hacminin önemli etkisi vardır [237]. Numunelerin mikro gözenek hacimleri ile SO₂ adsorpsiyon miktarları arasındaki ilişki, Şekil 4.67’de verilmiştir. Kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilmiş olan aktif karbon numunelerinin mikro gözenek hacmi ile SO₂ adsorpsiyon miktarı arasında doğrusal bir ilişki olduğu açıkça görülmektedir. Ancak, fiziksel aktivasyon yöntemi ile üretilmiş aktif karbon numunelerinde farklı ve geniş gözenek boyut dağılımına sahip olmaları nedeniyle aynı davranım görülmemiştir. Özellikle F3 numunesinin V_t ve V_{mi} değerleri, diğer numunelerden daha fazla olmasına rağmen önemli ölçüdeki mezo gözenek yapısı etkisiyle SO₂ adsorpsiyon miktarı daha düşük seviyelerde gerçekleşmiş olduğu düşünülmektedir.

Aktif karbon numunelerinin toplam gözenek hacimlerinin SO₂ adsorpsiyon kapasitelerini ne şekilde etkilediği de incelenmiştir. Şekil 4.67b’de toplam gözenek hacmi ile SO₂ adsorplama kapasitesi arasındaki ilişki görülmektedir. Mikro gözenekli aktif karbon numunelerinde adsorpsiyon miktarı ile V_T arasında üstel bir ilişki olduğu açıkça görülmektedir. Benzer davranım geniş gözenek boyut dağılımlı numunelerde görülmemiştir. Kimyasal aktivasyon ile üretilen numunelerin V_T değerleri, fiziksel aktivasyon ile üretilen numunelerden daha küçük olmasına rağmen SO₂ adsorplama kapasiteleri daha fazladır. Bu durum, adsorpsiyonda V_{mi} ’nin V_T ’ye göre daha önemli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.67 : Aktif karbon numunelerinin gözenek hacimleri ile SO_2 arasındaki ilişki (■ kimyasal, □ fiziksel aktif karbon numunesidir).

Şekil 4.67c’de SO_2 adsorpsiyon miktarı ile dar gözenek hacmi (gözenek boyutu <0.7 nm) arasındaki ilişki verilmiştir. Dar gözenek hacmi ile SO_2 adsorpsiyonu arasında ters ilişki olduğu hemen görülebilmektedir. Dar gözenek hacmi arttıkça adsorpsiyon miktarı azalmaktadır. Adsorplanan madde molekülüne benzer büyüklüğe sahip küçük gözeneklerin adsorpsiyon kuvvetlerini artırmak suretiyle adsorpsiyon potansiyelinin artışına sebep olduğu belirtilmektedir [62]. SO_2 ’nin moleküler büyüklüğü yaklaşık 0.43 nm olduğundan, karbon yapısında 0.8 nm’den küçük gözeneklerin varlığı bu molekülün fiziksel adsorpsiyonu için büyük önem taşımaktadır [62]. Böyle gözeneklerin varlığının SO_2 adsorpsiyonu prosesindeki önemi literatürde de vurgulanmıştır [122].

SO_2 adsorpsiyon miktarı ile süper mikro gözenek hacmi arasındaki ilişki, Şekil 4.67d’de görülmektedir. Süper mikro gözenek hacmi arttıkça adsorpsiyon miktarı artmıştır. Burada K numunesinin süper mikro gözenek hacmi verilememiştir. Bunun nedeni, Bölüm 4.2.1.1’de ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

Numunelerin SO_2 adsorpsiyonunda farklı sürelerde dengeye ulaşmış olmaları nedeniyle, numunelerin süre esaslı karşılaştırmalarını yapmak amacıyla, tüm aktif karbon numunelerinin 150 mg SO_2/g A.K. tuttuğu süreler belirlenmiş ve Çizelge

4.41’de verilmiştir. Görüldüğü üzere, en kısa adsorplama süresine sahip K3 numunesi, mikro gözenekli numuneler arasında en yüksek $V_{mi}(N_{2DR})$ (F3 numunesi dışında) ve en düşük $V_{mi}(CO_{2DR})$ değerli aktif karbon numunesidir. $V_{mi}(CO_{2DR})$ arttıkça ve V_{mi} azaldıkça adsorpsiyon süresi artmıştır.

Süper mikro gözenek hacmi, mikro gözenek hacmi ve S_{BET} değerleri yüksek olan F3 numunesinin SO_2 adsorpsiyon miktarı beklenilenden daha düşük gerçekleşmiştir. Bunun nedeni, geniş gözenek boyut dağılımı ile açıklanabilmekle birlikte, yüzey fonksiyonel gruplarından da kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bir numunenin adsorpsiyon kapasitesi sadece adsorbanın yapısal gözenek dağılımı ile değil, aynı zamanda yüzeyin kimyasal yapısı ile de ilişkilidir. Bunun nedeni, yüzeydeki etkileşim gücünü ve adsorpsiyon kapasitesini etkileyen eşlenmemiş elektron, tamamen doymamış değerlilik ve/veya yüzey gruplarından kaynaklanmaktadır. SO_2 asidik bir gaz olduğundan, adsorpsiyon için gerekli adsorbandaki aktif kısımlar bazik karakterli olmalıdır.

Bazik gruplar, yüzey oksijen grupları [238, 239] ve azot içeren gruplar [240] ile ilişkilidir. Numunelerin sahip olmuş oldukları yüzey fonksiyonel gruplar ile ilgili bazı bulgular, Bölüm 4.2.1.2’de verilmiştir. Boehm titrasyon sonuçlarına göre, kimyasal aktivasyon işlemleri sonucunda numunelerin bazik içeriği artmıştır. K3 numunesinde bu artış daha belirgindir ve dolayısıyla en yüksek SO_2 adsorpsiyon kapasitesine sahip olması, bazik içeriğinin yüksek olması ile de açıklanabilir. Numunelerin fenolik içeriği arttıkça SO_2 adsorpsiyon miktarları azalmıştır. SO_2 adsorpsiyon miktarının artması laktan grupların artmasına da bağlıdır. F3 numunesi en çok fenol ve en az laktan içeren numunedir. F3 numunesinin S_{BET} yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi diğer numunelere göre yüksek olmasına rağmen adsorpsiyon miktarının düşük olması, bu yüzey gruplarından kaynaklanmış olabilir. Bu sonuçlara göre, SO_2 adsorpsiyonunda aktif karbon numunelerinin fiziksel özelliklerinin yanında yüzey kimyasının da önemi açıkça görülmektedir. Aktif karbon numunelerinin mineral madde içeriğinin SO_2 adsorpsiyonunda etkisi incelendiğinde, minerali giderilmiş numunelerin (F2, K2, F3, K3) adsorpsiyon kapasitelerinin daha fazla olduğu görülmektedir (Çizelge 4.41). Çizelge 4.41’den anlaşılabileceği gibi, aktif karbon numunelerinin mineral içeriğinin giderimi, SO_2 adsorpsiyon davranımları açısından, hem yüzey kimyasal aktivitesinde hem de gözenek boyut dağılımında önemli rol oynamıştır.

4.2.5.2 Baca gazı bileşimini içeren atmosferde gerçekleştirilen SO₂ adsorpsiyonu deneylerinin değerlendirilmesi

Bir önceki bölümde ayrıntılı bir şekilde, ortamda sadece SO₂ ve N₂'nin bulunduğu gaz karışımı ile aktif karbon numuneleri arasındaki adsorpsiyon davranımı oraya konulmuştur. Baca gazından SO₂ giderimi söz konusu olduğunda, ortamda O₂, H₂O, CO, CO₂ gibi bileşenler de belirli oranlarda bulunacaktır. Baca gazında öncelikli olarak bulunabilecek bileşenler dikkate alınarak, karşılaştırmak amacıyla % 5 O₂, % 10 CO₂, % 10 H₂O içeren ve N₂ ile dengelenmiş 4800 mg/l derişiminde SO₂ içeren bir gaz karışımı için, 298 K'de aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon davranımı incelenmiştir. Bunun ile ilgili sonuçlar, Çizelge 4.41'de verilmiştir. Adsorpsiyon ortamında bulunan O₂ ve H₂O, aktif karbon-SO₂ adsorpsiyon mekanizmasını etkilemektedir. SO₂ ile karbon arasındaki O₂ ve H₂O varlığında bir seri reaksiyon meydana gelmekte ve nihai ürün olarak, sülfürik asit oluşumuyla son bulmaktadır [241]. Baca gazı ve azot atmosferinde elde edilen SO₂ adsorpsiyonu sonuçları karşılaştırıldığında, toplam gözenek hacmi yüksek, mikro gözenek hacmi düşük aktif karbon numunelerinin SO₂ adsorpsiyon kapasiteleri, baca gazı ortamında bir artış göstermiştir. Ortamdaki nemin aktif karbon yüzeyinde adsorpsiyonu ve yüzeydeki su tabakasının kalınlığı, reaksiyon verimi için kritik öneme sahiptir. Ortamda bulunan suyun iki önemli rolü bulunmaktadır; birincisi SO₃ ile reaksiyona girip sülfürik asit (H₂SO₄) oluşturması (hidratasyon), ikincisi adsorplanan sülfürik asidin yüzeyden çözünmesidir (yıkayarak ayırma). Bu mekanizmaya göre, aktif karbon numunelerinde SO₂ adsorpsiyonu sırasıyla SO₂ ve suyun adsorpsiyonu, SO₂'nin SO₃'e oksidasyonu, SO₃'ün H₂SO₄'e hidratasyonu ve son olarak da yüzeyden adsorplanan H₂SO₄'ün sıvı H₂SO₄ olarak yıkanarak ayrılması ve adsorpsiyon için önemli bölgelerin serbest kalması şeklinde gerçekleşmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Tunçbilek linyitinden çeşitli yöntem ve modifikasyonlar ile hazırlanan aktif karbon numunelerinin, çevre kirleticisi bazı unsurların giderilmesinde kullanılabilirliği ile ilgili olarak, sıvı ve gaz faz uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Sıvı faz uygulamasında Cr(VI), Cu(II) ve Cd(II) ağır metal iyonlarının farklı ortam koşullarında (sıcaklık, pH ve başlangıç çözelti derişim) tek başına bulunması, bu iyonların bir arada bulunması ve bu iyonlarla birlikte ortamda organik ve bazı diğer anyon ve katyonların bir arada bulunması ile ilgili çalışmalar, belirli bir deneysel çalışma sistemi çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Gaz faz uygulaması olarak da, SO₂ giderimi ile ilgili çalışmalar, SO₂ derişiminin, adsorpsiyon ortam sıcaklığının ve tane boyutunun etkileri ortaya konulacak şekilde incelenmiştir. Çalışmada ortaya çıkan genel sonuçları ve olası ileriye dönük yapılması önerilen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

1. Aktif karbona uygulanmış olan mineral giderim işlemi, fiziksel aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunelerinde bazı grupların miktarını artırmış; kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbon numunelerinde ise önemli ölçüde azaltmıştır.
2. HCl ile işlem görmüş olan F3 ve K3 numunelerinin FTIR analizleri, bu numuneler için fonksiyonel grupların artmış olduğunu açık bir şekilde ortaya koymuştur. F3 ve K3 numunelerinde gözlenen Cr(VI) iyon adsorpsiyonundaki belirgin artış, bu numunelerin gelişmiş olan yüzey alan, gözenek boyut ve dağılımı gibi özelliklerinin yanı sıra, artan fonksiyonel grup özelliklerinden de etkilenmiştir.
3. Cr(VI) adsorpsiyon sonuçlarına göre, F ve K aktif karbon numuneleri için adsorpsiyonda ilk 200 dakika içerisinde önemli bir değişim olduğu, daha sonraki sürelerde ise adsorpsiyonun yavaşlayarak devam ettiği ve 24 saatlik sürenin adsorpsiyonun dengeye ulaşması için yeterli olduğu görülmüştür. Toplam adsorplanan Cr(VI) iyon miktarının %50'lik kısmı ilk 45 dakika

içerisinde gerçekleşmiştir; daha sonraki zaman dilimlerinde adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarında yavaşlama olmuştur. Bu yavaşlamanın, zamanla aktif karbon üzerinde adsorplanan negatif yüklü iyonlar ile Cr(VI) çözeltisi içerisindeki anyonik türler arasındaki elektrostatik engelden ve adsorban yığın fazında çözünen maddenin yavaş gözenek difüzyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

4. Sıcaklık artışı ile adsorplanan Cr(VI) iyonu miktarı artmıştır. Sıcaklık artış etkisi, özellikle 400 mg/l üzerindeki başlangıç çözelti derişimlerinde daha belirgin hale gelmiştir. Cr(VI) adsorpsiyonunda sıcaklık artışı ile numune esaslı farklı değişimler meydana gelmiş olup, bu durumun sıcaklık ile numunelerin zeta potansiyellerindeki değişimlerden kaynaklandığı sonucu çıkarılmıştır.
5. Cr(VI) iyon adsorpsiyonu 2-11 pH aralığında incelenmiş olup, ortamın pH değerindeki artış ile Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunda önemli miktarda azalma görülmüştür. Bu azalma eğilimi, yüksek çözelti derişimlerinde daha belirgin olmuştur. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonun en iyi olduğu pH değeri 2 olarak belirlenmiştir.
6. Bu çalışmada gerçekleştirilen farklı özelliklere sahip aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon sonuçları karşılaştırıldığında (özellikle pH 2 ortamında), Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonun mikro gözenek ile gerçekleşmiş olma olasılığının çok yüksek olduğu açıkça görülmüştür.
7. Cr(VI) adsorpsiyonunda, F numunesi için genel olarak Freundlich ve Redlich–Peterson izotermelerinin; K için genel olarak Freundlich izoterminin; F2 için Freundlich ve Sips izotermelerinin; K2 için Freundlich izoterminin; F3 ve K3 için Freundlich izoterminin adsorpsiyon davranımını çeşitli koşullarda en iyi ifade ettikleri belirlenmiştir.
8. Bu çalışmada uygulanan başlangıç çözelti derişimlerinin yüksek olması nedeniyle, Cr(VI) iyon adsorpsiyonu olayında sadece tek bir kinetik modelin adsorpsiyon olayını ifade edemediği, ortam ve numune özelliklerine de bağlı olarak aynı anda farklı adsorpsiyon mekanizmalarının farklı şiddetlerde adsorpsiyon olayını etkilediği sonucuna varılmıştır.

9. Cr(VI) iyon adsorpsiyonundan elde edilen kinetik veriler ile model eşitlikler, bütün ortam koşulları ve aktif karbon numuneleri için irdelendiğinde, tek bir modelin tüm adsorpsiyon olayını bütünüyle ifade etmediği gözlenmiştir. Numune cinsine ve ortam koşullarına göre değişiklikler göstermekle birlikte, ağırlıklı olarak psödo ikinci derece ve Elovich kinetik modelleri, Cr(VI) iyon adsorpsiyonunu iyi bir şekilde ifade etmiştir.
10. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun sadece intraparticle difüzyon ile gerçekleşmediği, başka mekanizmaların da olabileceğini görülmüştür. Çizilen Boyd grafiklerinden, adsorpsiyonun film difüzyonu esaslı gelişim gösterdiği sonucu çıkarılmıştır. Cr(VI) iyonunun aktif karbon ile gerçekleştirilen adsorpsiyon davranımı ile ilgili kinetik çalışma verileri, Bangham eşitliği ile uyum göstermemiştir. Bu durum da, Cr(VI) iyonu adsorpsiyon kinetiğinin gözenek difüzyonu ile sınırlı olmadığını ortaya koymuştur.
11. Cr(VI) iyonu adsorpsiyonunun termodinamik olarak irdelenmesi sonucu, aktif karbon numuneleri ile olan adsorpsiyon davranımının endotermik olduğu belirlenmiştir. F2, F3 ve K2 numunelerinin Gibbs serbest enerji değişimi değerleri, artan sıcaklık ile azalma göstermişlerdir. K ve K3 numunelerinin Gibbs serbest enerji değişimi değerleri, artan sıcaklıkla önce artan sonra azalan eğilim göstermiştir. F numunesi ise artan sıcaklıkla önce azalan sonra artan davranım göstermiştir.
12. F ve K numuneleri için toplam adsorplanabilecek maksimum Cu(II) iyonu miktarının %70'nin ilk 120 dakikada gerçekleştiği, sonraki geçen sürede ise azalan bir adsorpsiyon şiddeti ile her iki numunenin aynı tempoda denge adsorpsiyon değerlerine ulaştığı görülmüştür.
13. Cu(II) iyon adsorpsiyonu pH 2-6 aralığında incelenmiş olup, ortam pH değerinin artışına bağlı olarak Cu(II) iyonu adsorpsiyonu artış göstermiştir. Bu artış, farklı aktif karbon numunelerinde farklı büyüklüklerde meydana gelmiştir. Bu durumun, aktif karbon numunelerinin yüzey grup yapılarının farklı ortam pH değerlerinde olası farklı davranımlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. pH 4 değerine kadar gözlenen kısmen yavaş artışın ve sonrasında ise daha şiddetle artan Cu(II) iyonu adsorpsiyonunun olası

nedenlerinden birisi, yüzey yükündeki işaret ve değer değişimlerinden kaynaklanmıştır.

14. Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda yüzey gruplarının, toplam adsorplanan miktar bakımından önemli oldukları, adsorpsiyon hızının ise önemli ölçüde numunenin gözenek dağılımından etkilendiği gözlenmiştir.
15. Sıcaklık artışı ile genel olarak adsorplanan Cu(II) iyonu miktarı da artmıştır. Sıcaklık artış etkisi tüm numunelerde farklı mertebelerde meydana gelmiştir. Bunun da, Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda numunelerin muhtelif özelliklerinin (özellikle yüzey gruplarından kaynaklanan özellikler) sıcaklık ile değişiminde gösterebileceği farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Sıcaklık ile değişen numune özelliklerinin Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda çok fazla etkili olduğu görülmüştür.
16. Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda numunelerin yüzey alan, gözenek boyut ve hacimlerinden ziyade, adsorpsiyonda numunelerin sıcaklıkla farklı davranım gösterebilecek, sahip oldukları yüzey gruplarının etkili olduğu açıkça görülmüştür.
17. Cu(II) adsorpsiyon sonuçları incelendiğinde F, F2 ve F3 aktif karbon numuneleri için genel olarak Freundlich ve Redlich-Peterson izotermmlerinin; K aktif karbon numunesi için genel olarak Freundlich izotermmlerinin; K2 ve K3 aktif karbon numuneleri için Freundlich ve Redlich-Peterson izotermmlerinin uygun olduğu görülmüştür.
18. Cu(II) iyonu kinetik çalışma sonuçlarına göre, genel olarak tüm aktif karbon numuneleri ve ortam koşulları için, psödo ikinci mertebe kinetik modelin adsorpsiyon davranımını tanımladığı; bununla birlikte bazı numune ve ortam koşulları için Elovich ve Battacharya ve Venchobacher kinetik modellerinin de adsorpsiyon davranımını iyi bir şekilde ifade edebildikleri de görülmüştür.
19. Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon çalışması sonuçlarına intraparticle difüzyon modeli uygulandığında, bu model, adsorpsiyon olayını açık bir şekilde ifade etmemiştir. Bununla birlikte, modelin kayım değeri vermiş olması, olası gözenek difüzyonunun sadece hız kontrol adımlı olmadığının bir göstergesi olduğunu ortaya koymuştur. Çizilen Boyd grafiklerinden,

adsorpsiyonun film difüzyonu esaslı gelişim gösterdiği sonucu çıkarılmıştır. Cu(II) iyonunun aktif karbon ile gerçekleştirilen adsorpsiyon davranımı ile ilgili kinetik çalışma verileri, Bangham eşitliği ile iyi bir uyum göstermemiştir. Bu durum da, Cu(II) iyonu adsorpsiyon kinetiğinin gözenek difüzyonu ile sınırlı olmadığını ortaya koymuştur.

20. Cu(II) adsorpsiyonunun termodinamik olarak irdelenmesi sonucu, aktif karbon numuneleri ile olan adsorpsiyon davranımının endotermik olduğu belirlenmiştir. Çalışılan bütün aktif karbon numunelerinin Gibbs serbest enerji değişimi değerleri artan sıcaklıkla azalma göstermiştir.
21. F ve K numuneleri için toplam adsorplanabilecek maksimum miktarın %70'nin ilk 120 dakikada gerçekleştiği, sonraki geçen sürede ise azalan bir adsorpsiyon şiddeti ile her iki numunenin de aynı tempoda denge adsorpsiyon değerlerine ulaştığı görülmüştür.
22. Cd(II) iyon adsorpsiyonu pH 2-11 aralığında incelenmiş olup, en iyi adsorpsiyon davranımı, ortam pH değerinin 5-6 olduğu aralıkta gözlenmiştir. Bu artış, farklı aktif karbon numuneleri için farklı değerlerde meydana gelmiştir.
23. Sıcaklık artışı ile genel olarak adsorplanan Cd(II) iyonu adsorpsiyonunda bir azalma meydana gelmiştir. Bu azalma miktarı, numunenin söz konusu ortam koşullarındaki özellikle yüzey karakteristiklerindeki davranım farklılıklarından önemli ölçüde etkilenmiştir.
24. Orijinal hammadde üzerine uygulanmış olan mineral madde giderimleri, bunlardan üretilen aktif karbon numunelerinin (F2, F3, K2 ve K3) Cd(II) iyonunu tutma yeteneğini, F ve K numunelerine göre önemle ölçüde artırmıştır.
25. Cd(II) iyonu adsorpsiyonu, K3 numunesi hariç Freundlich izotermi; K3 numunesi için ise Freundlich ve Sips izotermi ile ifade edilebilmiştir.
26. Cd(II) adsorpsiyonunun termodinamik olarak irdelenmesi sonucu, aktif karbon numuneleri ile olan adsorpsiyon davranımının ekzotermik olduğu belirlenmiştir.

27. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleriyle üretilen aktif karbon numunelerinin farklı sıcaklıklarda gösterdikleri farklı adsorpsiyon davranımlarından, Cd(II) iyonunun aktif karbon yüzeyinde adsorpsiyon davranımının, söz konusu ortam koşullarında aktif karbon numunelerinin göstermiş oldukları davranıma göre farklı adsorpsiyon mekanizmaları ile adsorplandıklarını açık bir şekilde görülmüştür. Aktif karbon numunelerinin negatif yüzey yüküne sahip olmaları durumunda, adsorpsiyonun elektrostatik çekme kuvvetlerinin etkin olduğu mekanizma ile de önemli ölçüde meydana geldiği; adsorpsiyonun meydana geldiği ortam koşullarında aktif karbon numunesinin pozitif yüzey yükü göstermesi durumunda ise, çok farklı bir adsorpsiyon olayının meydana geldiği, bu durumda muhtemelen toplam bazik grupların adsorpsiyonda daha önemli bir rol oynadığı yönünde bulgular ortaya konulmuştur.
28. Aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında, Cr(VI), Cu(II) ve Cd(II) iyonları ile aktif karbon numuneleri arasında meydana gelen adsorpsiyonun, fiziksel olarak gerçekleştiği söylenebilir.
29. Cr(VI), Cu(II) ve Cd(II) iyonları adsorpsiyonun R_L değerleri incelendiğinde, R_L değerleri $0 < R_L < 1$ aralığında olup, çalışılan derişim aralığında adsorpsiyonun elverişsiz olduğu yönünde bir durum göstermemiştir.
30. Adsorpsiyon ortamında ağırlıkça kendisi kadar bir Cu(II) ağır metal iyonu bulunması, F ve K numuneleri için tüm ortam koşullarında (pH 2 sabit), Cr(VI) iyonunun adsorpsiyonuna genel olarak olumlu etki yapmıştır. Bu etki her iki aktif karbon numunesi için aynı büyüklükte olmamıştır. Cr(VI) çözeltisi içerisinde Cu(II) metal iyonu varlığı ile ilgili deneysel çalışmalara Cu(II) iyonu adsorpsiyonu yönünden bakıldığında, her iki aktif karbon numunesi için de Cu(II) iyonu adsorpsiyonunda önemli ölçüde azalma olduğu açıkça görülmüştür.
31. Adsorpsiyon ortamında ağırlıkça kendisi kadar bir Cd(II) ağır metal iyonu bulunması, F ve K numuneleri için tüm ortam koşullarında (pH 2 sabit) Cr(VI) iyonunun adsorpsiyonuna genel olarak olumlu etki yapmıştır. Bu etki her iki aktif karbon numunesi için aynı büyüklükte olmamıştır. Cr(VI) iyonu çözeltisi içerisinde Cd(II) ağır metal iyonu varlığı ile ilgili deneysel

çalışmalara, Cd(II) ağır metal iyonu adsorpsiyonu yönünden bakıldığında, F aktif karbon numunesi için çalışılan bütün adsorpsiyon ortam koşullarında belirgin bir şekilde Cd(II) ağır metal iyonu adsorpsiyonunun arttığı; K numunesi için ise azaldığı görölmüştür.

32. Cu(II) adsorpsiyon ortamında ağırlıkça kendisi kadar bir Cd(II) ağır metal iyonu bulunması durumunda, ortam ve numune özelliklerine bağlı olarak sürekli olumlu veya sürekli olumsuz bir adsorpsiyon davranımı gözlenmemiştir. Cu(II) iyon çözeltisi içerisinde Cd(II) ağır metal iyonu varlığı ile ilgili deneysel çalışmalara Cd(II) ağır metal iyonu adsorpsiyonu yönünden bakıldığında, K numunesi için tüm ortam koşullarında (pH 5) azalma meydana gelmiştir. Bu durum, F numunesi için düşük başlangıç çözelti derişimlerinde (<200 mg/l) azalma, daha yüksek derişimlerde ise artış şeklinde olmuştur.
33. Üç ağır metal iyonunun bir arada bulunması durumu incelendiğinde, Cr(VI) iyonu adsorpsiyon miktarı F ve K numuneleri için tekli adsorpsiyon durumuna göre arttığı, bunun da artan sıcaklık ile azalım şeklinde gerçekleştiği görölmüştür. Cu(II) iyonu adsorpsiyon miktarı 298 K ortam sıcaklığı için, F ve K numuneleri için tekli adsorpsiyon durumuna göre (F numunesinde daha belirgin) arttığı görölmüştür. Cd(II) iyonu adsorpsiyon miktarı ise, ortamda Cr(VI) ve Cu(II) ağır metal iyonlarının bulunmasından olumlu yönde etkilenmiştir.
34. Ortamda organik madde mevcudiyeti aktif karbonun ilgili ağır metal iyonunu tutma kapasitesini önemli ölçüde azaltmıştır. Ortamda Tween-80 gibi yüzey aktif bir organik maddenin mevcudiyeti ise, farklı ağır metal iyonları için farklı adsorpsiyon davranımları gösterecek şekilde bir davranım görölmesine neden olmuştur. Ortamda bulunan organik maddenin tipine ve hedeflenen ağır metal iyonuna bağlı olarak, aktif karbon ile ağır metal iyonunun adsorpsiyonu önemli davranım farklılıkları göstermiştir.
35. Ortamda muhtelif diğer inorganik anyon ve/veya katyonların mevcudiyeti, adsorpsiyon davranımını olumsuz yönde etkilemiştir.

Bu çalışmada gerçekleştirilen deneysel çalışma sonuçları kesikli koşullardaki adsorpsiyon davranımları ile ilgili bazı bilgileri ortaya çıkarmıştır. Bunun sonrası için özellikle ticari uygulamalar açısından, adsorpsiyonda sürekli akış durumunun olduğu dinamik adsorpsiyon davranımı ve adsorpsiyon-desorpsiyon döngü davranımları ve sayılarını ortaya koyacak tamamlayıcı çalışmalar yapılmalıdır. Konu ile ilgili sonuçlar verilirken, kesin olarak kanıtlanamayan bazı bulgular ve bunların irdelenmesi gerektiği ile ilgili öneriler, sonuçların değerlendirildiği ilgili paragraflarda açıkça belirtilmiştir. Bu çalışmada çözelti derişimleri ile ilgili olarak, deneysel çalışmalar, uygulamalarda karşılaşılabilecek yüksek derişimler esas alınarak kurgulanmıştır. Difüzyon ile ilgili çalışmaların daha düşük derişimler için gerçekleştirilmesi önerilir.

KAYNAKLAR

- [1] **EPA**, 2000. In Situ Treatment of Soil and Groundwater Contaminated with Chromium, Teknik rapor, EPA/625/R-00/005, Washington.
- [2] **Patterson, J. W.**, 1985, *Industrial Wastewater Treatment Technology*. (2nd edn.) Butterworth-Heinemann, London, 15-16.
- [3] **ISI**, 1991. *Tolerance limits for Industrial Effluents*, prescribed by Indian Standards Institution. IS: 2490 (part I) (1982). (b) ISI, *Drinking Water Specification*, IS: 10500.
- [4] **Orbak, İ.**, 2002. *Tunçbilek Linyitinden Kimyasal Aktivasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Kimya-Metalurji Fakültesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [5] **Akyıldız, H.**, 2007. *H₃PO₄ aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Kimya-Metalurji Fakültesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [6] **Hassler J.**, 1967. *Activated Carbon*, Chemical Publishing Co. Inc., Leonard Hill-London, 54-55.
- [7] **Sing, K. S. W. and Everett, D. H.**, 1985. Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, T. *Pure Applied Chemistry*, **57**, 603-619.
- [8] **Dubin, M. M., Plavnik G. M. and Zaverina E. F.**, 1964. Integrated Study of the Porous Structure of Activated Carbons from Carbonized Sucrose, *Carbon*, **2**, 261-265.
- [9] **Cheremisinoff, P. N. and Ellerbusch, F.**, 1978. *Carbon Adsorption Handbook*, Ann Arbor Science Publishers, Inc., New York, 41-42.
- [10] **Garten, N. A. and Weiss, D. E.**, 1957. The Ion and Electron-Exchange Properties of Activated Carbon in Relation to Its Behavior as a Catalyst and Adsorbent, *Rev. Pure Applied Chemistry*, **7**, 69-75.
- [11] **McDouGall, G. J.**, 1991. The Physical Nature and Manufacture of Activated Carbon, *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, **91**, 109-120.
- [12] **Skim, J. W., Ryu, S. K. and Park, S. J.**, 2000. Metal Adsorption Properties of Pitch-based Activated Carbon Fibers Modified by HNO₃ and NaOH, *1st Carbon Conference on Carbon, II*, Berlin-Germany.
- [13] **Valsamakis, S. and Simitzis, J.**, 2000. Characterization of Surface Functional Groups of Carbonaceous Materials Obtained from Precursors of Olive Stones with Novalac Resin, *1st Carbon Conference on Carbon, II*, Berlin-Germany.

- [14] **Boehm, H. P. and Voll, M.**, 1970. Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff-I. Adsorption von säuren, *Carbon*, **8**, 227-240.
- [15] **Mattson, J. S. and Mark, H. B.**, 1971. *Activated Carbon*, Marcel Dekker, New Yor, 19-20.
- [16] **Gür, N.**, 1994, Pestisitlerin bentonitle adsorpsiyonu, Bitirme Ödevi, İTÜ Kimya-Metalurji Fak., İstanbul.
- [17] **Urbanic, J. E. and Sutt, R. F.**, 1973. *U.S. Patent* 3, 962, 441, 11 Dec. 1973.
- [18] **Smisek, M. and Cerny, S.**, 1970, *Active Carbon Manufacture, Properties and Application*, Elsevier Publishing Company, New York, 42-43.
- [19] **Ahmadpour A. and Do, D. D.**, 1996. The Preparation of Active Carbons from Coal by Chemical and Physical Activation, *Carbon*, **34**, 4, 471-479.
- [20] **Marsh, H., Yan, D. S., O'Grady and Wennerberg, A.**, 1984. Formation of Activated Carbon From Cokes Using Potassium Hydroxide, *Carbon*, **22**, 603.
- [21] **Caturla, F., Molina-Sabio, M. and Rodriguez-Reinoso, F.**, 1991. Preparation of Activated Carbon by Chemical Activation with $ZnCl_2$, *Carbon*, **25**, 990-1007.
- [22] **Ibarra, J. V., Moliner, R. and Palacios, J. M.**, 1991. Catalytic Effect of Zinc-chloride in the Pyrolysis of Spanish High Sulfur Coals, *Fuel*, **70**, 727-732.
- [23] **Lussier, M. G., Shull, J. C. and Miller, D. J.**, 1994. Activated Carbon from Cherry Stones, *Carbon*, **32**, 1493-1498.
- [24] **Nagai, H., Katori, K., Shūki, Z. and Amagi, Y.**, 1975. Apparatus for supplying fuel to a dual-catalyst exhaust, *U.S. Patent* 3, 909, 449, 30 Sept. 1975.
- [25] **Bansal, R. C., Donnet, J. B. and Stoeckli, F.**, 1988. *Active Carbon*, Marcel Dekker, Inc. New York, 35-36.
- [26] **Url-1** <www.agri.ankara.edu.tr/irrigation/1032_AOZTURK_3atiksugubre.ppt>, 9.2.2009.
- [27] **Namasivayam, C. and Kadirvelu, K.**, 1997. Agricultural Solid Wastes For The Removal Of Heavy Metals: Adsorption of Cu(II) by Coirpith Carbon, *Chemosphere*, **34**, 2, 377-399.
- [28] **İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E., Gönüllü, M. T.**, 2007. *Elektrokimyasal Arıtım Ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması*, TÜRKİYE, İstanbul.
- [29] **İleri, R., Sümer, B ve Şengörür, B.**, 1994. Atıksulardaki bakır (II) iyonlarının biyosorpsiyon ile uzaklaştırılması, *Ekoloji*, **11**, 16-21.
- [30] **Veglió, F., Beolchini, F. and Gasbarro, A.**, 1997. Biosorption of toxic metals: an equilibrium study using free cells of *Arthrobacter* sp., *Process Biochemistry*, **32**, 2, 99-105.
- [31] **Volesky, B.** 1999. Biosorption for the Next Century, *Process Metallurgy*, **9**, 2, 161-170.

- [32] **Volesky, B.**, 2003. Biosorption process simulation tools, *Hydrometallurgy*, **71**, 1-2, 179-190.
- [33] **İleri, R. and Mavituna, F.** 1991. Biosorption of Copper from Aqueous Solutions by Immobilised *Rhizopus arrhizus*. *1st International Symposium on Environmental Pollution*, İzmir, Türkiye, **1**, 74-79.
- [34] **Lotfi, M. L. and Adhoum, N.**, 2002. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater, *Separation and Purification Technology*, **26**, 137–146.
- [35] **Bayat, B.**, 2002. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II), *Journal of Hazardous Materials*, **95**, 251–273.
- [36] **Ulmanu, M., Marañón, E., Fernández, Y., Castrillón, L., Anger, I. and Dumitriu, D.**, 2003. Removal of Copper and Cadmium Ions From Diluted Aqueous Solutions By Low Cost and waste Material Adsorbents, *Water, Air, and Soil Pollution*, **142**, 357–373.
- [37] **Hawari, A. H. and Mulligan, C. N.**, 2006. Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass, *Bioresource Technology*, **97**, 692–700.
- [38] **Üçer, A., Uyanık, A. and Aygün, S. F.**, 2006. Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon, *Separation and Purification Technology*, **47**, 113–118.
- [39] **Url-2** <http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf>, alındığı tarih 8.2.2009
- [40] **Pesavento, M., Profumo, A., Alberti, G. and Conti, F.**, 2003. Adsorption of lead (II) and copper (II) on activated carbon by complexation with surface functional groups, *Analytica Chimica Acta*, **480**, 171–180.
- [41] **Kadirvelu, K. and Namasivayam, C.**, 2003. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution, *Advances in Environmental Research*, **7**, 471–478.
- [42] **Singh, K. K., Singh, A. K. and Hasan, S. H.**, 2006. Low cost bio-sorbent “wheat bran” for the removal of cadmium from wastewater: Kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Technology*, **97**, 994–1001.
- [43] **Saygıdeğer, S., Gülnaz, O., İstifli, E. S. and Yücel, N.**, 2005. Adsorption of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) ions by *Lemna minor* L.: Effect of physicochemical environment, *Journal of Hazardous Materials*, **126**, 96–104.
- [44] **Tilaki, D. And Ali, R.**, 2003. Study On Removal Of Cadmium From Water Environment By Adsorption On GAC, BAC and Biofilter, *Diffuse Pollution Conference Dublin*, 8-35-8-39.
- [45] **Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C. and Delacroix, A.**, 2003. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*, *Journal of Hazardous Materials*, **105**, 121–142.

- [46] **Erdem, M. and Özverdi, A.**, 2006. Kinetics and thermodynamics of Cd(II) adsorption onto pyrite and synthetic iron sulphide, *Separation and Purification Technology*, **51**, 240–246.
- [47] **Huang, C. P. and Bowers, A. P.**, 1971. Activated Carbon Process for Treatment of Wastewaters Containing Hexavalent Chromium, University of Delaware Newark, Delaware.
- [48] **Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M. A. and Moreno-Castilla, C.**, 2003. Bioadsorption of Pb(II), Cd (II) and Cr (VI) on activated carbon from aqueous solutions, *Carbon*, **41**, 323–330.
- [49] **Moreno-Castilla, C., Alvarez-Merino, M. A., Lopez-Ramon, M. V. and Rivera-Utrilla, J.**, 2004. Cadmium ion adsorption on different carbon adsorbents from aqueous solutions. Effect of surface chemistry, pore texture, ionic strenght and dissolved naturel organic matter, *Langmuir*, **20**, 8142-8148.
- [50] **Davies, G. M., Seaton N. A. and Vassiliadis V. S.**, 1999. Calculation of pore size distribution of activated carbons from adsorption isotherms, *Langmuir*, **15**, 8235-8245.
- [51] **Demirbaş, E., Kobya, M, Şentürk, E. and Özkan, T.**, 2004. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes, *Water SA*, **30**, 4, 533-540.
- [52] **Guo, Y., Qi, J., Yang, S., Yu, K., Wang, Z. and Xu, H.**, 2002. Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon, *Materials Chemistry and Physics*, **78**, 132–137.
- [53] **Karthikeyan, T., Rajgopal, S. and Miranda, L. R.**, 2005. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, **124**, 192–199.
- [54] **Schmuhl, R., Krieg, H. M. and Keizer, K.**, 2001. Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies, *Water SA*, **27**, 1, 1-8.
- [55] **Lua, A. C. and Guo, J.**, 2001. Adsorption Of Sulfur Dioxide On Activated Carbon From Oil-Palm Waste, *Journal of Environmental Engineering*, **127**, 10, 895-901.
- [56] **Guo, J. and Lua, A. C.**, 2003. Adsorption of sulphur dioxide onto activated carbon prepared from oil-palm shells with and without pre-impregnation, *Separation and Purification Technology*, **30**, 265-273.
- [57] **Slack, A. V. and Hallinden, G. A.**, 1975. Sulphur Dioxide Removal from Waste Gases, 2. Baskı, Noyes Data Corp. Park Ridge, NS.
- [58] **Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği**, 1986. T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü, Ankara.
- [59] **Felsvang, K.**, 1986. Flue Gas Desulfurization by Spray Drier Absorption A Flexible and Worldwide Application Technology, NIRO Atomizer China Enviro 86, Pekin.

- [60] **Boscak, V. and Saleem, A.**, 1981. Flue Gas Desulphurization for Industrial and Commercial Boiler, 3th Annual Symp. on Industrial Coal Utilization, Tennessee.
- [61] **Url-3** <<http://www.nukte.org/node/178>>, alındığı tarih 9.2.2009.
- [62] **Bandozs, T. J.**, 2006. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, *Interfacescience and Technology*, **7**, New York.
- [63] **Energy Report**, 2007. World Energy Council, Turkish National Committee, Ankara.
- [64] **Martina, C., Perrard A., Jolya, J.P., Gaillarda, F. and Delecroix, V.**, 2002. Dynamic adsorption on activated carbons of SO₂ traces in air I. Adsorption capacities, *Carbon*, **40**, 2235–2246.
- [65] **Selomulya, C., Meeyoo1, V. and Amal, R.**, 1999. Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **74**, 111-122.
- [66] **Ranganathan, K.**, 2000. Chromium removal by activated carbons prepared from Casurina equisetifolia leaves, *Bioresource Technology*, **73**, 99-103.
- [67] **Hamadi, N. K., Chena, X. D., Farid, M. M. and Lu, M. G. Q.**, 2001. Adsorption kinetics for the removal of chromium(VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust, *Chemical Engineering Journal*, **84**, 95–105.
- [68] **Park, S. and Kim, J.**, 2001. Anodic Surface Treatment on Activated Carbons for Removal of Chromium(VI), *Journal of Colloid and Interface Science*, **239**, 2, 380-384.
- [69] **Park, S. and Jang, Y.**, 2002. Pore Structure and Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons for Adsorption Mechanism and Rate of Cr(VI), *Journal of Colloid and Interface Science*, **249**, 2, 458-463.
- [70] **Hu, Z., Lei, L., Li, Y. and Ni, Y.**, 2003. Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, **31**, 13-18.
- [71] **Koby, M.**, 2004. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Technology*, **91**, 317–321.
- [72] **Khezami, L. and Capart, R.**, 2005. Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, **123**, 223–231.
- [73] **Mohanty, K., Jha, M., Meikap, M. C. and Biswas, M. N.**, 2005. Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from *Terminalia arjuna* nuts activated with zinc chloride, *Chemical Engineering Science*, **60**, 3049-3059.

- [74] **Liu, S. X., Chen, X., Chen X. Y., Liu, Z. F. and Wang, H. L.** 2007. Activated carbon with excellent chromium(VI) adsorption performance prepared by acid–base surface modification, *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 315–319.
- [75] **Natale, F. D., Lancia, A., Molino, A. and Musmarra, D.**, 2007. Removal of chromium ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon and char, *Journal of Hazardous Materials*, **145**, 3, 381-390.
- [76] **Sarin, V., Singh, T. S. and Pant, K. K.**, 2006. Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark, *Bioresource Technology*, **97**, 16, 1986-1993.
- [77] **Jia, Y. F. and Thomas, K. M.**, 2000. Adsorption of Cadmium Ions on Oxygen Surface Sites in Activated Carbon, *Langmuir*, **16**, 1114-1122.
- [78] **Burns-Cusato, M., Scordalakes, E. M. and Rissman, E. F.**, 2004. Cd(II) binding by particulate low-rank coals in aqueous media: sorption characteristics and NICA–Donnan models, *Journal of Colloid and Interface Science*, **278**, 2, 291-298.
- [79] **Goyal, M., Rattan, M. K., Aggarwal, D. and Bansal, R.C.**, 2001. Removal of copper from aqueous solutions by adsorption on activated carbons, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **190**, 3, 229-238.
- [80] **Johnson, P. D., Watson, M. A., Brown, J. and Jefcoat, I. A.**, 2002. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater, *Waste Management*, **22**, 471–480.
- [81] **Larous, S., Meniai, A. H. and Lehocine, M. B.**, 2005. Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust, *Desalination* **185**, 483–490.
- [82] **Kalavathy, M. H., Karthikeyan, T., Rajgopal, S. and Miranda, L. R.**, 2005. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust, *Journal of Colloid and Interface Science*, **292**, 354–362.
- [83] **DeBarr, J. A. and Lizzio, A. A.**, 1995. New Insights on the Mechanism of SO₂ Removal by Carbon, *Proceedings – 22nd Biennial Conference Held at the University of California*, San Diego, CA, July 16-21.
- [84] **Guo, J. and Lua, A. C.**, 2000. Adsorption of sulfur dioxide onto activated carbons prepared from oil-palm shells impregnated with potassium hydroxide, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **75**, 971-976.
- [85] **Davini, P.**, 2002. Influence of surface properties and iron addition on the SO₂ adsorption capacity of activated carbons, *Carbon*, **40**, 729–734.
- [86] **Davini, P.**, 2002. Flue gas treatment by activated carbon obtained from oil-fired fly ash, *Carbon*, **40**, 1973–1979.

- [87] **Mazumder, S., Van Hemert, P., Busch, A., Wolf, K-H. A. A., Tejera-Cuesta, P.**, 2006. Flue gas and pure CO₂ sorption properties of coal: A comparative study, *International Journal of Coal Geology*, **67**, 267–279.
- [88] **Chattopadhyaya, G., Macdonald, D. G., Bakhshi, N. N., Mohammadzadeh, J. S. S. and Dalai, A. K.**, 2006. Adsorptive removal of sulfur dioxide by Saskatchewan lignite and its derivatives, *Fuel*, **85**, 1803–1810.
- [89] **Perry, R. H. and Green, D.**, 1984. Perry's Chemical Engineer' Handbook, Sixth Edition, McGraw-Hill, Inc., NewYork.
- [90] **Berkem, A. R., Baykut, S. and Berkem, M. L.**, 1994. Fizikokimya, İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul.
- [91] **Url-3** <www.people.cornell.edu/pages/mec.68/files/adsor.pdf>, alındığı tarih 9.2.2009.
- [92] **Webb, P. A. and Orr, C.**, 1997. Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micrometrics, Ins. Corp. USA.
- [93] **Tien, C.**, 1994. Adsorption Calculations and Modeling, Butterworth-Heinemann, Series in Chemical Engineering.
- [94] **Langmuir, I.**, 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society*, **38**, 2221-2295.
- [95] **Brunauner, S., Emmett, S. P. H. and Teller, E.**, 1972. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, **60**, 309-319.
- [96] **Aharoni, C. and Sparks, D. L.**, 1991. Kinetics of soil chemical reactions-a theoretical treatment. In: Sparks, D.L., Suarez, D.L. (Eds.), Rates of Soil Chemical Processes. *Soil Science Society of America*, Madison, WI, 1–18.
- [97] **Redlich, O. and Peterson, D. L.**, 1959. A useful adsorption isotherm, *Journal of Physical Chemistry*, **63**, 6, 1024.
- [98] **Toth, T.**, 1971. State equations of the solid–gas interface layer, *Acta Chem. Acad. Hung.*, **69**, 311-317.
- [99] **Dany, C. K., Cheung, C. W., Choy, K. H. H., Porter, J. F. and McKay, G.**, 2004. Sorption equilibria of metal ions on bone char, *Chemosphere*, **54**, 273–281.
- [100] **Marsh, H.**, 1987. Adsorption Methods to Study Microporosity in Coals and Carbons- A Critique, *Carbon*, **32**, 49-58.
- [101] **Rao, M., Parwate, A. V. and Bhole, A. G.**, 2002. Removal of Cr⁶⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution using bagasse and fly ash, *Waste Management*, **22**, 821–830.
- [102] **Arun, K. and Venkobachar, C.**, 1984. Removal of cadmium(II) by lowcost adsorbents, *Journal of Environmental Engineering*, **110**, 110–122.
- [103] **Langergren, S. and Svenska, B. K.**, 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption geloester stoffe, *Veternskapsakad Handlingar*, **24**, 4, 1–39

- [104] **Goswami, S. and Ghosh, U. C.**, 2005. Studies on adsorption behaviour of Cr(VI) onto synthetic hydrous stannic oxide, *Water SA*, **31**, 4, 597-602.
- [105] **Ho, Y. S., Ng, J. C. Y. and McKay, G.**, 2000. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and Purification Methods*, **29**, 189-232.
- [106] **Bhattacharya, A. K. and Venkobachar, C.**, 1984. Removal of cadmium(II) by low cost adsorption, *Journal of Environmental Engineering*, **110**, 110-122.
- [107] **Chien, S. H. and Clayton, W. R.**, 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption on soils, *Soil Science Society of America Journal*, **44**, 265-268.
- [108] **Weber, W. J. and Morris, J. C. S.**, 1962. Proceedings of International Conference on Water Pollution Symposium, **2**, Pergamon, Oxford, 231-266.
- [109] **Srivastava, V. C., Swamy¹, M. M., Mall, I. D., Prasad, B. and Mishra, I. M.**, 2006. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **272**, 89-104.
- [110] **Khambhaty, Y., Mody, K., Basha, S. and Jha, B.**, 2008. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*, *Chemical Engineering Journal*, **145**, 3, 489-495.
- [111] **Hameed, B. H. and Tan, I. A. W. and Ahmad, A. L.**, 2008. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, *Chemical Engineering Journal* **144**, 235-244.
- [112] **Tan, I. A. W., Ahmad, A. L. and Hameed B. H.**, 2008. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, Available online 19 August 2008.
- [113] **Mane, V. S., Mall, I. D. and Srivastava, V. C.**, 2007. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash, *Journal of Environmental Management*, **84**, 390-400.
- [114] **Kuo, C., Wu, C and Wu, J.**, 2008. Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters, *Journal of Colloid and Interface Science*, **327**, 2, 308-315.
- [115] **Singh, T. S. and Pant, K. K.**, 2003. Eq. Kin. And Thermo. Studies for Ads. of As(III) on Act. Alumina, *Separation and Purification Technology*, **26**, 139-147.

- [116] **Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P. and Verstraete, W.,** 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*, **53**, 655-665.
- [117] **Liu, M., Zhang, H., Zhang, X., Deng, Y., Liu W. and Zhan, H.,** 2001. Removal and recovery of chromium (III) from aqueous Solutions by spheroidal cellulose adsorbent, *Water Environment Research*, **73**, 3, 322-328.
- [118] **Do, D. D.,** 1998. *Adsorption Analysis Equilibria and Kinetics (with CD containing Computer MATLAB Program)*, Imperial College Press, Univeristy of Queensland.
- [119] **Rawajfih, Z. and Nsour, N.,** 2008. Thermodynamic analysis of sorption isotherms of chromium(VI) anionic species on reed biomass, *Journal of Chemical Thermodynamics*, **40**, 846–851.
- [120] **Srivastava, V. C., Mall, I. D. and Mishra I. M.,** 2007. Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse ash (BFA) and rice husk ash (RHA), *Chemical Engineering Journal*, **132**, 267–278.
- [121] **Lizzio, A. A. and DeBarr, J. A.,** 1997. Mechanism of SO₂ Removal by Carbon, *Energy & Fuels*, **11**, 284-291.
- [122] **Pinero, E.R., Cazola-Amoros, D., Salinas-Martinez de Lecea, C. and Linares-Solano, A.,** 2000. Factors controlling the SO₂ removal by porous carbons: relevance of the SO₂ oxidation step, *Carbon*, **38**, 3, 335-344.
- [123] **Daley, M.A., Mangun, C. L., DeBarr, J. A., Riha, S., Lizzio, A. A., Donnals, G. L., and Economy, J.,** 1997. Adsorption of SO₂ onto oxidized and heat-treated activated carbon fibers (ACFs), *Carbon*, **35**, 411-417.
- [124] **ASTM D 2015-66,** 1998. Standart Termibiology Relating to Activated Carbon.
- [125] **ASTM-D 4697-86,** Iodine number, Annual Book of ASTM Standarts.
- [126] **Url-4** <<http://www.centallab.metu.edu.tr/rd/trk/anasayfa/cihazlar>>, alındığı tarih 13.9.2008.
- [127] **ASTM D6556-04,** Standard Test Method for Carbon Black-Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption.
- [128] **El-Hendawy, A. A.,** 2003. Influence of HNO oxidation on the structure and adsorptive 3 properties of corncob-based activated carbon, *Carbon*, **41** 713–722.
- [129] **Biniak, S., Szymanski, G., Siedlewski, J. and Switkowski, A.,** 1997. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon*, **35**, 12, 1799-18.
- [130] **Alcaniz-Monge, J., Cazorla-Amoros, D. and Linares-Solano, A.,** 2001. Characterisation of coal tar pitches by thermal analysis, infrared spectroscopy and solvent fractionation, *Fuel*, **80**, 41-48.

- [131] **Biniak, S., Pakula, M., Szymanski, G. S. and Swiatkowski A.**, 1999. Effect of Activated Carbon Surface Oxygen- and/or Nitrogen-Containing Groups on Adsorption of Copper(II) Ions from Aqueous Solution, *Langmuir*, **15**, 6117-6122.
- [132] **Gomez-Serrano, V., Piriz-Almeida, F., Duran-Valle C. J. and Pastor-Villegas, J.**, 1999. Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy, *Carbon*, **37**, 1517–1528.
- [133] **Pevida, C., Rubiera, F., Garcia, R. and Pis, J. J.**, 2004. Characterisation of model compounds and a synthetic coal by TG/MS/FTIR to represent the pyrolysis behaviour of coal Arenillas, A. (Instituto Nacional del Carbon, CSIC), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71**, 2, 747-763.
- [134] **Fredericks, P. M., Rintoul, L. and Ward, C. R.**, 2007. Application of attenuated total reflectance micro-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy to the study of coal macerals: Examples from the Bowen Basin, Australia Li, Zhongsheng (School of Biological, Earth and Environmental Sciences, University of New South Wales), *International Journal of Coal Geology*, **70**, 1-3, 87-94.
- [135] **Cazorla-Amoros, D. and Linares-Solano, A.**, 2001. Characterization of coal tar pitches by thermal analysis, infrared spectroscopy and solvent fractionation Alcaniz-Monge, J. (Universidad de Alicante), *Fuel*, **80**, 1, 41-48.
- [136] **Stansberry, P. G., Zondlo, J. W. and Stiller, A. H.**, 2002. Characteristics and carbonization behaviors of coal extracts Yang, Jianli (State Key Lab. of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences), *Fuel Processing Technology*, **79**, 3, 207-215.
- [137] **Iordanidis, A. and Kapina, V.**, 2003. Study of low rank greek coals using FTIR spectroscopy Georgakopoulos, Andreas (Dept. of Min.-Petrol.-Econ. Geol., School of Geology, Aristotle Univ. of Thessaloniki); *Energy Sources*, **25**, 10, 995-1005.
- [138] **Arenillas, A., Pevida, C., Garcia, R., Pis, J. J., Steel, K. M. and Patrick, J. W.**, 2002. Coal structure and reactivity changes induced by chemical demineralisation Rubiera, F. (Department of Energy and Environment, Instituto Nacional del Carbon, CSIC), *Fuel Processing Technology*, **79**, 3, 273-279.
- [139] **Daulay, B., Usui, H., Deguchi, T. and Sugita, S.**, 2005. Characterization of Upgraded Brown Coal (UBC) Umar, Datin Fatia (Research and Development for Mineral and Coal Technology), *Coal Preparation*, **25**, 1, 31-45.
- [140] **Vivekanand, G., Ashutosh, S. and Nishith, V.**, 2006. Preparation and characterization of ACF for the adsorption of BTX and SO₂, *Chemical Engineering and Processing*, **45**, 1–13.
- [141] **Chingombe, P., Saha, B. and Wakeman, R. J.**, 2005. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon, *Carbon*, **43**, 3132–3143.

- [142] **Url-5** <http://en.wikipedia.org/wiki/Isoelectric_point>, 9.2.2009.
- [143] **Paramonova, E., Zerfoss, E. L. and Logan, B. E.**, 2006. Measurement of Biocolloid Collision Efficiencies for Granular Activated Carbon by Use of a Two-Layer Filtration Model, *Applied And Environmental Microbiology*, **72**, 8, 5190–5196.
- [144] **Url-6** <http://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential>, 9.2.2009.
- [145] **Mohan, D. and Pittman, Jr. C. U.**, 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water, *Journal of Hazardous Materials*, **137**, 762–811.
- [146] **Aggarwal, D., Goyal, M. and Bansal, R. C.**, 1999. Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution, *Carbon*, **37**, 1989–1997.
- [147] **Lalavani, S. B., Huebner, A. and Wiltowski, T. S.**, 2000. Chromium Adsorption by Lignin, *Energy Sources*, **22**, 45-56.
- [148] **Koby, M.**, 2004. Adsorption, Kinetic and Equilibrium Studies of Cr(VI) by Hazelnut Shell Activated Carbon, *Adsorption Science and Technology*, **22**, 1, 51-64.
- [149] **Mohan, D., Singh, K. P., and Singh, V. K.**, 2005. Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution Using Low-Cost Activated Carbons Derived from Agricultural Waste Materials and Activated Carbon Fabric Cloth, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**, 1027-1042.
- [150] **Lakatos, J., Brown, S. D. and Snape, C. E.**, 2002. Coals as sorbents for the removal and reduction of hexavalent chromium from aqueous waste streams, *Fuel*, **81**, 691-698.
- [151] **Kotas, J. and Stasicka, Z.**, 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environmental Pollution*, **107**, 263-283.
- [152] **Mor, S., Ravindra, K. and Bishnoi, N. R.**, 2007. Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal, *Bioresource Technology*, **98**, 954–957.
- [153] **Babel, S. and Kurniawan, T. A.**, 2004. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan, *Chemosphere*, **54**, 951–967.
- [154] **Datin, U. M., Bukin, D., Hiromoto, U., Tetsuya, D. and Satiru, S.**, 2005. Characterization of Upgraded Brown Coal (UBC), *Coal Preparation*, **25**, 1, 31-45.
- [155] **Yang, J., Stansberry, P. G., Zondlo, J. W. and Stiller, A. H.**, 2002. Characteristics and carbonization behaviors of coal extracts, *Fuel Processing Technology*, **79**, 3, 207-215.
- [156] **Bradley, R. H. and Daley, R. A.**, 1999. Adsorption of copper ions from aqueous solution by active carbons, *Extended Abstracts of the 24th Biennial Carbon Conference on Carbon*, Charleston, South Carolina, USA, 442-443.

- [157] **Goyal, M., Rattan, V. K., Aggarwal, D. and Bansal, R. C.**, 2001. Removal of copper from aqueous solutions by adsorption on activated carbons, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **190**, 229–238.
- [158] **Chang, P. Y., Wei, Y. L., Yang, Y. W. and Lee, J. F.**, 2003. Removal of Copper from Water by Activated Carbon, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicol*, **71**, 791-797.
- [159] **Monser, L. and Adhoum, N.**, 2002. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater, *Separation and Purification Technology*, **26**, 137–146.
- [160] **Pehlivan, E., Çetin, S. and Yanık, B. H.**, 2006. Equilibrium studies for the sorption of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beet pulp and fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, **135**, 1-3, 193-199.
- [161] **King, P., Srinivas, P., Kumar, Y. P. and Prasad, V. S. R. K.**, 2006. Sorption of copper(II) ion from aqueous solution by Tectona grandis l.f. (teak leaves powder), *Journal of Hazardous Materials*, **136**, 3, 560-566.
- [162] **Kadirvelu, K., Faur-Brasquet, C. and Le Cloirec, P.**, 2000. Removal of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) by Adsorption onto Activated Carbon Cloths, *Langmuir*, **16**, 8404-8409.
- [163] **Xin, H., Nai-yun, G. and Qiao-li, Z.** 2007. Thermodynamics and kinetics of cadmium adsorption onto oxidized granular activated carbon, *Journal of Environmental Sciences*, **19**, 1287–1292.
- [164] **Huang, C. P. and Ostovic, F.**, 1978. Removal of lead and cadmium from aqueous waste streams using granular activated carbon (GAC) columns, *Journal of Environmental Engineering*, **104**, 863.
- [165] **Dobrowolski, R., Jaroniec, M., and Kosmulski, M.**, 1986. Study of Cd(II) adsorption from aqueous solution on activated carbons”, *Carbon*, **24**, 15-20.
- [166] **Periasamy, K. and Nanasivayam, C.**, 1994. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **33**, 317.
- [167] **Macias-Garcia, A., Gómez-Serrano V., Alexandre-Franco M. F., Valenzuela-Calahorra C.**, 2003. Adsorption of cadmium by sulphur dioxide treated activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, **103**, 141–152.
- [168] **Brennsteiner, B. A., Zondlo, J. W., Stiller, A. H., Stansberry, P. G., Tian, D., and Xu, Y.**, 1997. Environmental Pollution Control Devices Based on Novel Forms of Carbon: Heavy Metals, *Energy & Fuels*, **11**, 348.
- [169] **Krishnan, K. A. and Anirudhan T. S.**, 2003. Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by steam activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies, *Water SA*, **29**, 2, 147-156.

- [170] **Tan, I. A. W., Ahmad, A. L. and Hameed, B. H.**, 2008. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*, **154**, 337–346.
- [171] **Fan, T., Liu, Y., Feng, B., Zeng, G., Yang, C., Zhou, M., Zhou, H., Tan, Z. and Wang, X.**, 2008. Biosorption of cadmium(II), zinc(II) and lead(II) by *Penicillium simplicissimum*: Isotherms, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, **160**, 2-3, 655-661.
- [172] **Srihari, V. and Das, A.**, 2008. Comparative studies on adsorptive removal of phenol by three agro-based carbons: Equilibrium and isotherm studies, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **71**, 274–283.
- [173] **El-Kamash, A. M., Zaki, A. A. and El Geleel, M. A.**, 2005. Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A, *Journal of Hazardous Materials*, **127**, 211–220.
- [174] **Padmavathy, V.**, 2008. Biosorption of nickel(II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies, *Bioresource Technology*, **99**, 3100–3109.
- [175] **Hameed, B. H., Ahmad, A. A. and Azi, N.**, 2007. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash, *Chemical Engineering Journal*, **133**, 195–203.
- [176] **Rengaraj, S., Yeon, J., Kim, Y., Jung, Y., Ha, Y. and Kim, W.**, 2007. Adsorption characteristics of Cu(II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis, *Journal of Hazardous Materials*, **143**, 469–477.
- [177] **Jiang, J. Q., Cooper, C. and Ouki, S.**, 2002. Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part I. Preparation, characterization and phenol adsorption, *Chemosphere*, **47**, 711–716.
- [178] **Behera, S. K., Kim, J., Guo, X. and Park, H.**, 2008. Adsorption equilibrium and kinetics of polyvinyl alcohol from aqueous solution on powdered activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, **153**, 1207–1214.
- [179] **Tewari, N., Vasudevana, P. and Guha, B.K.**, 2005. Study on biosorption of Cr(VI) by *Mucor hiemalis*, *Biochemical Engineering Journal*, **23**, 185–192.
- [180] **Hamaker, J. M. and Thompson, J. M.**, 1972. Adsorption, in: C.A.I. Goring, J.W.Hamaker (Eds.), *Organic Chemicals in the Environment*, Dekker, New York, 49–143.
- [181] **Karickhoff, S. W.**, 1980. Sorption kinetics of hydrophobic pollutants in natural sediments, Contaminant and Sediments, Analysis, Chemistry and Biology, *Ann Arbor Sci., Ann Arbor*, **2**, 193–205.
- [182] **McCall, P. J. and Agin, G. L.**, 1985. Desorption of picloram as affected by residence time in the soil, *Environmental Toxicolgy and Chemistry*, **4**, 37–44.

- [183] **Lee, L. S., Rao, P. S. C., Brusseau, M. L. and Ogwada, R. A.**, 1988. Non-equilibrium sorption of organic contaminants during flow through columns of aquifer materials, *Environmental Toxicolgy and Chemistry*, **7**, 779–793.
- [184] **Van Genuchten, M. T. and Wagenet, R. J.**, 1958. Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions, *Soil Science Society of America Journal*, **53**, 1303–1310.
- [185] **Brusseau, M. L. and Rao, P. S. C.**, 1984. Sorption non-ideality during organic contaminant transport in porous media, *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, **19**, 33–99.
- [186] **Benhammou, A., Yaacoubi, A., Nibou, L. and Tanouti, B.**, 2005. Study of the removal of mercury(II) and chromium (VI) from aqueous solutions by Moroccan stevensite, *Journal of Hazardous Materials*, **117**, 243–249.
- [187] **Loukidou, M. X., Zouboulis, A. I., Karapantsios, T. D. and Matis, K. A.**, 2004. Equilibrium and kinetic modeling of chromium(VI) biosorption by *Aeromonas caviae*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **242**, 93–104.
- [188] **Ho, Y.**, 2006. Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials*, **136**, 3, 681–689.
- [189] **Wu, F., Tseng, R. and Hu C.**, 2005. Comparisons of pore properties and adsorption performance of KOH-activated and steam-activated carbons, *Microporous and Mesoporous Materials*, **80**, 1-3, 95–106.
- [190] **Singh, K. K., Rastogi, R. and Hasan, S. H.**, 2005. Removal of Cr(VI) from wastewater using rice bran, *Journal of Colloid and Interface Science*, **290**, 61–68.
- [191] **Bhattacharya, A. K., Naiya, T. K., Mandal, S. N. and Das, S. K.**, 2008. Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents, *Chemical Engineering Journal*, **137**, 3, 529–541.
- [192] **Karaca, S., Gürses, A., Ejder, M. and Açıkıldız, M.**, 2004. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **277**, 257–263.
- [193] **Allen, S. J., McKay, G. and Khader, K. Y. H.**, 1989. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat, *Environmental Pollution*, **56**, 1, 39–50.
- [194] **Baral, S. S., Das, S. N. and Rath, P.**, 2006. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Biochemical Engineering Journal*, **31**, 3, 216–222.
- [195] **Vadivelan, V. and Kumar, K.V.**, 2005. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *Journal of Colloid and Interface Science*, **286**, 90–100.

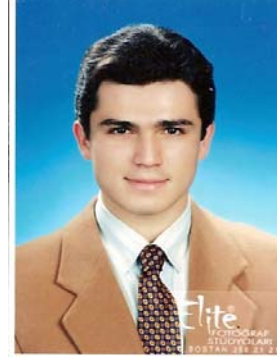
- [196] **Gasser, M. S., Morad, G. H. A. and Aly, H. F.**, 2007. Batch kinetics and thermodynamics of chromium ions removal from waste solutions using synthetic adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, **142**, 118–129.
- [197] **Streat, M., Patrick, J. W. and Perez, M. J. C.**, 1995. Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons, *Water Research*, **29**, 2, 467–472.
- [198] **Argun, M. E., Dursun, S., Özdemir, C. and Karataş, M.**, 2007. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 77–85.
- [199] **Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y. and Güzel, F.**, 2003. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research*, **37**, 948–952.
- [200] **Djeribi, R. and Hamdaoui, Q.**, 2008. Sorption of copper(II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick, *Desalination*, **225**, 95–112.
- [201] **Demirbaş, E., Dizge, N., Sulak, M. T. and Kobya, M.**, 2008. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, Available online 1 October 2008.
- [202] **Han, R., Lu, Z., Zou, W., Daotong, W., Shi, J. and JiuJun, Y.**, 2006. Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand II. Equilibrium study and competitive adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, **137**, 480–488.
- [203] **Aydın, H., Bulut, Y. and Yerlikaya, Ç.**, 2008. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents, *Journal of Environmental Management*, **87**, 37–45.
- [204] **Ajmal, M., Khan, A.H., Ahmad, S. and Ahmad, A.**, 1998. Role of Sawdust in The Removal of Copper(II) from Industrial Wastes, *Water Research*, **32**, 10, 3085–3091.
- [205] **Rao, M. M., Ramesh, A., Rao, G. P. C. and Sessaiah, K.**, 2006. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls, *Journal of Hazardous Materials*, **129**, 1–3, 123–129.
- [206] **Mohan, D., Pittman Jr, C. U. and Steele, P. H.**, 2006. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin-a biosorbent, *Journal of Colloid and Interface Science*, **297**, 489–504.
- [207] **Quek, S. Y., Wase, D. and Forster, C. F.**, 1998. The use of sago waste for the sorption of lead and copper, *Water SA*, **24**, 3, 251–256.
- [208] **Ho, Y. S. and McKay, G.**, 2002. Application of Kinetic Models to the Sorption of Copper(II) on to Peat, *Adsorption Science & Technology*, **20**, 8, 797–815.

- [209] **Özcan, A., Tunali, S., Akar, T. and Kiran, İ.**, 2005. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annum*, *Journal of Hazardous Materials*, **124**, 200–208.
- [210] **Fiol, N., Villaescusa, I., Martinez, M., Miralles, N., Jordi, P. and Serarols, J.**, 2006. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste, *Separation and Purification Technology*, **50**, 1, 132-140.
- [211] **Antunes, W. M., Luna, A. S., Henriques, C. A. and da Costa, A. C. A.**, 2003. An evaluation of copper biosorption by a brown seaweed under optimized conditions, *Electronic Journal of Biotechnology*, **6**, 3, 174-184.
- [212] **Alvarez, P. M., McLurgh, D. and Plucinski, P.**, 2002. Copper Oxide Mounted on Activated Carbon as Catalyst for Wet Air Oxidation of Aqueous Phenol. 1. Kinetic and Mechanistic Approaches, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41**, 9, 2147-2152.
- [213] **Sarı, A., Tüzen, M., Çıtak, D. and Soylak, M.**, 2007. Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, **148**, 387–394.
- [214] **Gupta, V. K.**, 1998. Equilibrium Uptake, Sorption Dynamics, Process Development, and Column Operations for the Removal of Copper and Nickel from Aqueous Solution and Wastewater Using Activated Slag, a Low-Cost Adsorbent, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **37**, 192-202.
- [215] **Kula, İ., Uğurlu, M., Karaoğlu, H. and Çelik, A.**, 2008. Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation, *Bioresource Technology*, **99**, 492–501.
- [216] **Huang, X., Gao, N. and Zhang, Q.**, 2007. Thermodynamics and kinetics of cadmium adsorption onto oxidized granular activated carbon, *Journal of Environmental Sciences*, **19**, 1287–1292.
- [217] **Srivastava, V. C., Mall, I. D. and Mishra, I. M.**, 2008. Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **312**, 172–184.
- [218] **Bulut, Y. and Tez, Z.**, 2007. Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption, *Journal of Environmental Sciences*, **19**, 160-166.
- [219] **Singh, K. K., Rastogi, R. and Hasan, S. H.**, 2005. Removal of cadmium from wastewater using agricultural waste ‘rice polish’, *Journal of Hazardous Materials*, **121**, 51–58.
- [220] **Singh, D. B., Rupainwar, D. C., Prasad, G. and Jayaprakas, K. C.**, 1998. Studies on the Cd (II) removal from water by adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, **60**, 29–40.

- [221] **Mohan, D. and Singh, K. P.**, 2002. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste, *Water Research*, **36**, 2304–2318.
- [222] **Ho, Y. S. and Wang, C. C.**, 2004. Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern, *Process Biochemistry*, **39**, 6, 761-765.
- [223] **Horsfall, Jr., M., Abia, A. A. and Spiff, A. I.**, 2006. Kinetic studies on the adsorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta* Cranz) tuber bark waste, *Bioresource Technology*, **97**, 283–291.
- [224] **Wang, X. S., Tang, Y. P. and Tao, S. R.**, 2008. Kinetics, equilibrium and thermodynamic study on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using low-cost adsorbent Alligator weed, *Chemical Engineering Journal*, Available online 28 August 2008.
- [225] **Dang, V. B. H., Doan, H. D., Dang-Vu, T. and Lohi, A.**, 2009. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw, *Bioresource Technology*, **100**, 211–219.
- [226] **Mohan, D. and Chander, S.**, 2006. Single, binary, and multicomponent sorption of iron and manganese on lignite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **299**, 1, 76-87
- [227] **De Carvalho, R. P., Chong, K.-H. and Volesky, B.**, 1995. Evaluation of the Cd, Cu and Zn biosorption in two-metal systems using algal biosorbent, *Biotechnology Progress*, **11**, 39–44.
- [228] **Volesky, B. and Holan, Z. R.**, 1995. Biosorption of heavy metals, *Biotechnology Progress*, **11**, 235–250.
- [229] **Sharma, D. C. and Forster, C. F.**, 1993. Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat, *Water Research*, **27**, 7, 1201-1208.
- [230] **Qin F., Wen, B., Shan, X., Xie, Y., Liu, T., Zhang, S. and Khan, S. U.**, 2006. Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat, *Environmental Pollution* **144**, 669-680.
- [231] **Niu, H., and Volesky, B.**, 2003. Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells, *Hydrometallurgy*, **71**, 209–215.
- [232] **McKay, G. and Porter, J. F.**, 1997. Equilibrium Parameters for the Sorption of Copper, Cadmium and Zinc Ions onto Peat, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **69**, 309-320.
- [233] **Çay, S., Uyanık, A. and Özaşık, A.**, 2004. Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste, *Separation and Purification Technology*, **38**, 3, 273-280.
- [234] **Cheng, A. and Harriot, P.**, 1986. Kinetics of oxidation and chemisorption of oxygen for porous carbons with high surface area, *Carbon*, **24**, 1, 143–150.
- [235] **Noll, K. E., Gounaris, V. and Hou, W. S.**, 1991. *Adsorption technology for air and water pollution control, adsorption as a treatment process*, CRC Press, New York, 1–16.

- [236] **DeBarr, J. A., Lizzio, A. A. and Daley, M. A.**, 1997. Adsorption of SO₂ on bituminous coal char and activated carbon fiber, *Energ Fuel*, **11**, 2, 267-271.
- [237] **Lua, A. C. and Guo, J.**, 2000. Activated carbon prepared from oil palm stone by onestep CO₂ activation for gaseous pollutant removal, *Carbon*, **38**, 7, 1089-1097.
- [238] **Rubel, A. M. and Stencel, J. M.**, 1997. The effect of low-concentration SO₂ on the adsorption of NO from gas over activated carbon, *Fuel*, **6**, 521-526.
- [239] **Lee, K. J., Juh, D. J. and Park, D.**, 1994. Sulfur dioxide adsorption over activated lignite char prepared from fluidized bed pyrolysis. *Chemical Engineering Science*, **49**, 24A, 4483-4489.
- [240] **Kisamori, S., Kurodo, K., Kawano, S., Mochida, I., Matsumura, Y. and Yoshikawa, M.**, 1994. Oxidative removal of SO₂ and recovery of H₂SO₄ over poly (acrylonitrile)-based active carbon fiber, *Energ Fuel*, **8**, 1337-1340.
- [241] **Pinero, E.R., Cazola-Amoros, D. and Linares-Solano, A.**, 2001. Temperature programmed desorption study on the mechanism of SO₂ oxidation by activated carbon and activated carbon fibres, *Carbon*, **39**, 2, 231-242.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: İlkün Orbak

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 1976

Adres: Plajyolu Kadiraga Sok. Hidayet Apt. No: 43 D: 8
Caddebostan İstanbul

Lisans Üniversitesi: Yıldız Teknik Üniversitesi

Yayın Listesi:

- Karatepe N., Orbak İ., Yavuz R. ve Özyuğuran A. “Sulfur dioxide adsorption by activated carbons having different textural and chemical properties”, *Fuel*, Vol. 87, No: 15-16, pp. 3207–3215, 2008.
- Yavuz R., Orbak İ. ve Karatepe N. “Factors affecting the adsorption of chromium (VI) on activated carbon”, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic Hazardous Substances and Environmental Engineering*, Vol. 41, No. 9, pp. 1967-1980, 2006.