

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAYISI ÇEKİRDEĞİ VE BADEM KABUĞU KARIŞIMINDAN AKTİF KARBON
ÜRETİMİ VE SULU ORTAMLARDAN BOYAR MADDE GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ayşegül KILIÇ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üy. Ramazan ORHAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 21.03.2018

MART-2018

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAYISI ÇEKİRDEĞİ VE BADEM KABUĞU KARIŞIMINDAN AKTİF KARBON
ÜRETİMİ VE SULU ORTAMLARDAN BOYAR MADDE GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşegül KILIÇ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 21.03.2018

Tezin Savunulduğu Tarih : 06.04.2018

Tez Danışman : Dr. Öğr. Üy. Ramazan ORHAN (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Gülbeyi DURSUN (F.Ü)

Prof. Dr. Mehmet Adıgüzel YÜCEER (İ.Ü)

MART-2018

ÖNSÖZ

Aktif karbon atık su arıtımı, gazların saflaştırılması ve arıtımında, karışımların ayrılmasında, gıda sanayisinde, metal sanayisinde, savunma sanayisi ve sağlık sektörü gibi birçok uygulama alanına sahiptir.

Bu çalışmada kayısı çekirdeği ve badem kabuklarından aktif karbon üretilip sulu ortamda boyar madde giderimi gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmalarım beni her konudaengin tecrübe ve bilgileriyle aydınlatan, bana yol gösteren, her türlü imkanı sağlayıp her türlü fedakarlık ve yardımlarıyla çalışmalarım destek verip çalışmalarım boyunca sağladığı bilimsel katkı, sabır, titizlik ve anlayışı için saygıdeğer çok değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üy. Ramazan ORHAN ‘a sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca deneysel çalışmalarım her türlü yardımı ve desteği esirgemeyen fikirlerinden yararlandığım kıymetli hocalarım Sayın Arş. Gör. Şeyda TAŞAR ‘a, Arş. Gör. Hasan ARSLANOĞLU’na, Arş. Gör. Ercan AYDOĞMUŞ ‘a,

Tüm eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen çok kıymetli aileme,

Tez yazım aşamasında her zaman olduğu gibi destekleriyle ve yardımlarıyla her zaman yanımda olan çok değerli nişanlım Sayın Veysel ŞAŞTIM ‘a ve çok kıymetli arkadaşlarım Sayın Ceren SANCAR ‘a ve Sayın Gülsüm KARAKAŞ ‘a sonsuz teşekkür ederim.

Ayşegül KILIÇ

ELAZIĞ-2018

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER LİSTESİ	XI
TABLolar LİSTESİ	XIV
1. GİRİŞ.....	1
2. AKTİF KARBON.....	4
2.1 Aktif Karbonun Tarihçesi	4
2.2 Aktif Karbonun Genel Özellikleri	6
2.3 Aktif Karbonun Fiziksel Özellikleri	7
2.3.1 Gözeneklilik.....	8
2.3.2 Yüzey Alanı	12
2.4 Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri	13
2.5 Aktif Karbon Çeşitleri	14
2.5.1 Toz Aktif Karbon (PAC)	14
2.5.2 Granüler Aktif Karbon (GAC).....	15
2.5.3 Pellet Aktif Karbon (Pellet AC).....	15
2.5.4 Küresel Aktif Karbon.....	15
2.6 Aktif Karbon Üretimi	15
2.6.1 Fiziksel Aktivasyon (Isıl Aktifleştirme)	16
2.6.2 Kimyasal Aktivasyon.....	17

2.7	Aktif Karbonun Uygulama Alanları	17
3.	BOYAR MADDELER	19
3.1	Boyar Maddelerin Tarihçesi ve Çevreye Etkileri	19
3.2	Boyarmaddelerin Sınıflandırılması	20
4.	ADSORPSİYON.....	21
4.1	Adsorpsiyon Çeşitleri	22
4.1.1	Kimyasal Adsorpsiyon.....	22
4.1.2	Fiziksel Adsorpsiyon	23
4.1.3	Elektrostatik (İyonik) Adsorpsiyon	24
4.2	Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	24
4.2.1	Adsorbent (Adsorplayan-Adsorbent).....	24
4.2.2	Adsorbatın (Adsorplanan) Çözünürlüğü.....	25
4.2.3	pH.....	25
4.2.4	Sıcaklık	26
4.2.5	Yüzey Alanı	26
4.3	Adsorbent Çeşitleri	26
4.4	Adsorpsiyonun Uygulama Alanları	27
4.5	Adsorpsiyon İzotermi	27
4.5.1	Tek Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon İzotermi	27
4.5.1.1	Langmuir İzoterm Denklemi.....	28
4.5.1.2	Freundlich İzotermi Denklemi	29
4.5.1.3	Dubinin-Radushkevich İzoterm Denklemi.....	30
4.5.2	Çok Bileşenli Sistemlerde Adsorbsiyon İzotermi	31
4.5.2.1	Extended Langmuir Eşitliği (ELE)	31
4.5.2.2	Jain ve Snoeyink Modifiye Edilmiş Extended Langmuir Modeli (JSME)	32
4.5.3	Adsorpsiyon Kinetiği	32

4.5.4	Adsorpsiyon Termodinamiği	34
5.	AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE BOYAR MADDE GİDERİMİ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	36
6.	MATERYAL VE METOT	44
6.1	Materyaller.....	44
6.2	Aktif Karbonun Hazırlanması	45
6.3	Kullanılan Adsorbentin Karakterizasyonu	45
6.3.1	Nem Tayini	45
6.3.2	Uçucu Madde Tayini	45
6.3.3	Kül Miktarı Tayini	46
6.3.4	Sabit Karbon Tayini.....	46
6.3.5	pHpzc Tayini.....	47
6.3.6	BET Yüzey Alanı Analizi.....	47
6.3.7	SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi	48
6.3.8	FT-IR Analizi.....	49
6.4	Adsorpsiyon Deneyleri	49
7.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	52
7.1	Adsorbentin Karakterizasyonu	52
7.2	Tek Bileşenli Sistemde Adsorpsiyon Deneyleri	52
7.2.1	Başlangıç pH'nın Etkisi	52
7.2.2	Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi	53
7.2.3	Sıcaklığın Etkisi	56
7.2.4	Adsorpsiyon İzotermi	58
7.2.5	Adsorpsiyon Kinetiği	63
7.2.6	Termodinamik parametreler.....	69
7.3	İki Bileşenli Sistemde Adsorpsiyon Deneyleri.....	70

7.3.1	İki Bileşenli Sistemde BY51 ve BB3'ün Adsorpsiyonuna Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi.....	70
7.3.2	İki bileşenli sistem için Adsorpsiyon İzotermi.....	74
7.3.2.1	Extended Langmuir Eşitliği	74
7.3.2.2	Jain ve Snoeyink Modifiye Edilmiş Extended Langmuir Modeli.....	75
7.3.3	İki Bileşenli Sistemde Adsorpsiyon Kinetik Modelleri.....	76
8.	SONUÇLAR	79
	KAYNAKLAR.....	81
	EKLER	90
	ÖZGEÇMİŞ	91

ÖZET

Bu tez çalışmasında, katyonik boyarmaddelerden C.I. Basic Yellow 51 (BY51) ve Basic Blue 3 (BB3) ile Basic Yellow 51- Basic Blue 3 ikili karışımlarının kayısı çekirdeği ve badem kabuğu karışımından hazırlanmış ve K_2CO_3 ile kimyasal olarak aktive edilmiş aktif karbona adsorpsiyonu kesikli sistemde incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı $1329.31 \text{ m}^2/\text{g}$ bulunmuştur.

Kesikli sistemde yapılan deneysel çalışmalarda BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyon verimi üzerine çözelti pH'ının, sıcaklığın ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir. BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda dengeleme süresi sırasıyla 780 ve 840 dakika olarak tespit edilmiştir. Optimum pH değeri 9.0 olarak saptanmıştır. Her iki boyarmadde için başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun artırılmasıyla adsorplanan boyarmadde yüzdesinin düştüğü, adsorpsiyon kapasitesinin ise arttığı belirlenmiştir. 25 ppm başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda BY51 ve BB3 boyarmaddeleri için sırasıyla % 98.57 ve % 98.15 giderim verimleri elde edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesine 45°C 'de ulaşılmıştır.

Her bir boyarmadde için 25, 35 ve 45°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermlerine uygulanmıştır. Her iki boyarmadde için Langmuir modelinin adsorpsiyon dengesini daha iyi tanımladığı gözlenmiştir. Langmuir eşitliğinden BY51 boyarmaddesi için aktif karbonun maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($q_{\max}$) değerleri 25, 35 ve 45°C 'de sırasıyla 657.89, 666.67 ve 704.23 mg/g olarak hesaplanmıştır. BB3 boyarmaddesi için aynı sıcaklıklarda 588.24, 625.00 ve 666.67 mg/g olarak bulunmuştur. Her iki boyarmadde için ΔH^0 değerinin pozitif işaretli çıkması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu, ΔG^0 değerinin negatif işaretli çıkması adsorpsiyon prosesinin çalışılan sıcaklıklarda kendiliğinden oluştuğunu göstermektedir. Aktif karbon ile BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda elde edilen sonuçlar birinci ve ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon kinetik modellerine uygulanarak kinetik sabitler hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların ikinci derece kinetik modele uyduğu gözlenmiştir.

Basic Yellow 51- Basic Blue 3 boyarmaddelerinin ikili karışımlarının aktif karbon üzerine adsorpsiyonu 25°C 'de incelenmiş, boyarmaddelerden birinin konsantrasyonu sabit tutulurken diğer boyarmaddenin konsantrasyonu değiştirilerek, birinci bileşenin ikinci

bileşenin adsorpsiyon hızını ve dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan miktarını nasıl etkilediği araştırılmıştır. Ortamdaki BY51 boyarmadde varlığının BB3 adsorpsiyonunu, BB3 boyarmadde varlığının ise BY51 boyarmadde adsorpsiyonunu azalttığı gözlenmiştir. Tek bileşenli sistemin verileri kullanılarak BY51-BB3 boyarmaddelerinin ikili karışımlarına ait izoterm verilerini tahmin etmek için Extended Langmuir ve Jain ve Snoeyink Modifiye Edilmiş Extended Langmuir modelleri kullanılmıştır. Extended Langmuir modeli ikili karışımdaki verileri tanımlamak için başarısız olmasına rağmen, aktif karbon üzerine ikili karışım halindeki boyarmaddelerin adsorpsiyon davranışını tanımlamada Jain ve Snoeyink modelinden daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Basic Yellow 51, Basic Blue 3, Adsorpsiyon, İkili Sistem, Aktif Karbon

SUMMARY

Activated Carbon Production from Apricot Stone and Almond Shell Mixture and Removal of Dyes from Aqueous Solutions

In this thesis study, the adsorption of single and binary combinations of Basic Yellow 51 (BY51) and Basic Blue 3 (BB3) cationic dyes onto activated carbon, which chemically activated with K_2CO_3 , prepared from a mixture of apricot stone and almond shells was investigated in a batch system. The BET surface area of the prepared activated carbon was found to be $1329.31 \text{ m}^2/\text{g}$.

The effects of solution pH, temperature and initial dye concentration on the adsorption yield of BY51 and BB3 dyes were investigated in experimental studies in a batch system. The equilibrium time for the adsorption onto activated carbon of BY51 and BB3 dyes were determined as 780 and 840 min., respectively. The optimum pH value was determined as 9.0. It has been determined that the adsorbed dyes percentage decreased and the adsorption capacity increased with increasing initial Basic Yellow 51 and Basic Blue 3 dyes concentrations. Removal yield of 98.57 % and 98.15 % for BY51 and BB3 dyes in the initial dye concentration of 25 ppm were obtained, respectively. Maximum adsorption capacity was obtained at 45°C .

The results of the experiments carried out at 25, 35 and 45°C for each dye were applied to Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms. The Langmuir model for both dyes has been observed to better define adsorption equilibrium data. The maximum adsorption capacities (q_{max}) of activated carbon at 25, 35 and 45°C for the BY51 dye adsorption were calculated from Langmuir equation as 657.89, 666.67 ve 704.23 mg/g, respectively. The values of maximum adsorption capacities for BB3 dye at same temperatures were found as 588.24, 625.00 ve 666.67 mg/g, respectively. The values of ΔH^0 for both dyes are positive and the increase the values of q_{max} with increasing temperature indicates that the adsorption process is endothermic. Also, the values of ΔG^0 are negative and shows that the adsorption process is occur spontaneously at temperature range studied. The results related to the adsorption process of BY51 and BB3 dyes by activated carbon were applied to the pseudo first and second order kinetics and intraparticle diffusion kinetic

models to calculate the kinetic constants. It was observed that the results obtained fitted the second order kinetic model.

The adsorption of binary mixtures of Basic Yellow 51- Basic Blue 3 dyes onto activated carbon was studied at 25°C, how the first component affected the adsorption rate and the amount adsorbed at equilibrium per unit weight of the adsorbent of second component was investigated by changing the concentration of the first dye while the concentration of the second dye was kept constant. It was observed that the presence of Basic Yellow 51 in the medium decreased the adsorption of Basic Blue 3, and also the presence of Basic Blue 3 decreased the adsorption of Basic Yellow 51 (antagonistic effect). An extended Langmuir model and Jain and Snoeyink Model have been used to predict the isotherm data for the binary systems using the single component data. It was concluded that in spite of the Extended Langmuir model fails to identify the data in the binary mixture, it is better than the Jain and Snoeyink model in describing the adsorption behavior of dyes in binary mixtures onto activated carbon.

Key Words: Basic Yellow 51, Basic Blue 3, Adsorption, Binary system, Activated Carbon

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Aktif karbon çeşitleri.....	5
Şekil 2.2. Grafit karbonlarının paralel kristalografik düzlemlerdeki yapısı	7
Şekil 2.3. Aktif karbonun gözenek yapısı.....	8
Şekil 2.4. Aktif karbonun gözenek yapısı.....	9
Şekil 2.5. Farklı tipte gözeneklerin adsorpsiyon izoterm tipleri	10
Şekil 2.6. Aktif karbonun yüzey alanları.....	12
Şekil 2.7. Başlıca fonksiyonel gruplar.....	13
Şekil 2.8. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon prosesleri şematik gösterimi.....	16
Şekil 4.1. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon için potansiyel enerji eğrisi	23
Şekil 6.1. SEM görüntüleri, (a) Boyarmadde adsorpsiyonundan önce aktif karbon (b) Boyarmadde adsorpsiyonundan sonra aktif karbon	48
Şekil 6.2. FT-IR spektrumu (a) Adsorpsiyondan önce aktif karbon (b) BY51 boyarmaddesi adsorplanmış (c) BB3 boyarmaddesi adsorplanmış.....	49
Şekil 7.1. Aktif karbon ile BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonu üzerine başlangıç pH'nın etkisi	53
Şekil 7.2. Aktif karbon ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi.....	54
Şekil 7.3. Aktif karbon ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi	55
Şekil 7.4. Aktif karbon ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	57
Şekil 7.5. Aktif karbon ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	57
Şekil 7.6. Aktif karbon ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait Langmuir İzotermi	59
Şekil 7.7. Aktif karbon ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait Freundlich İzotermi	59
Şekil 7.8. Aktif karbon ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait Dubinin-Raduskevich İzotermi	60

Şekil 7.9. Aktif karbon ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait	
Langmuir İzotermi.....	60
Şekil 7.10. Aktif karbon ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait	
Freundlich İzotermi	61
Şekil 7.11. Aktif karbon ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait	
Dubinin-Raduskevich İzotermi.....	61
Şekil 7.12. Aktif karbon üzerine BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin	
adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Langmuir modeline göre	
elde edilen doğrusallaştırılmamış adsorpsiyon izotermi 62	
Şekil 7.13. Aktif karbon ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda farklı başlangıç	
konsantrasyonlarında elde edilen birinci derece kinetik model	64
Şekil 7.14. Aktif karbon ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda farklı başlangıç	
konsantrasyonlarında elde edilen birinci derece kinetik model.....	64
Şekil 7.15. Aktif karbon ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda farklı başlangıç	
konsantrasyonlarında elde edilen ikinci derece kinetik model.....	66
Şekil 7.16. Aktif karbon ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda farklı başlangıç	
konsantrasyonlarında elde edilen ikinci derece kinetik model.....	66
Şekil 7.17. Aktif karbon ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda farklı başlangıç	
konsantrasyonlarında elde edilen partikül içi difüzyon kinetik model	67
Şekil 7.18. Aktif karbon ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda farklı başlangıç	
konsantrasyonlarında elde edilen partikül içi difüzyon kinetik model.....	69
Şekil 7.19. Aktif karbon ile BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonu için	
hesaplanan $\ln KL$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	70
Şekil 7.20. Lineer olmayan adsorpsiyon izotermi, a) BB3 yokluğunda ve	
artan konsantrasyonlarında BY51'in b) BY51 yokluğunda ve	
artan konsantrasyonlarında BB3'ün	72
Şekil 7.21. Extended Langmuir modeli a) Sabit BB3 boyarmadde konsantrasyonunda	
(25 mg/L) artan başlangıç BY51 boyarmadde konsantrasyonları (25, 50, 75	
ve 100 mg/L) için b) Sabit BY51 boyarmadde konsantrasyonunda (25 mg/L)	
artan başlangıç BB3 boyarmadde konsantrasyonları (25, 50, 75 ve 100 mg/L)	
için	75
Şekil 7.22. Jain and Snoeyink Modeli a) Sabit BB3 boyarmadde konsantrasyonunda	
(25 mg/L) artan başlangıç BY51 boyarmadde konsantrasyonları (25, 50, 75	

ve 100 mg/L) için b) Sabit BY51 boyarmadde konsantrasyonunda (25 mg/L) artan başlangıç BB3 boyarmadde konsantrasyonları (25, 50, 75 ve 100 mg/L) için 76

Şekil 7.23. İkili sistemde BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonun için ikinci derece kinetik model, a) sabit BB3 ve artan BY51 boyarmadde konsantrasyonu b) sabit BY51 ve artan BB3 boyarmadde konsantrasyonu 78



TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Kimyasal aktivasyon da kullanılan çeşitli kimyasallar	17
Tablo 2.2. Aktif karbonun buhar faz uygulamaları	18
Tablo 3.1. Boyar maddelerde bulunan Kromofor gruplar	19
Tablo 4.1. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon arasındaki temel karşılaştırma kriterleri	22
Tablo 4.2. Adsorbent çeşitleri	27
Tablo 6.1. Kullanılan Boyarmaddelerin Özellikleri	44
Tablo 6.2. Deneylerde kullanılan aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	47
Tablo 7.1. Aktif karbon ile BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi ve sabitleri	62
Tablo 7.2. Aktif karbon ile BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna ait Freudlich izotermi ve sabitleri	62
Tablo 7.3. Aktif karbon ile BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna ait Dubinin-Radushkevich izotermi ve sabitleri	63
Tablo 7.4. Aktif karbon üzerine BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin farklı başlangıç konsantrasyonlarda adsorpsiyonu için birinci derece kinetik model parametreleri.....	65
Tablo 7.5. Aktif karbon üzerine BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin farklı başlangıç konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik model parametreleri	68
Tablo 7.6. Aktif karbon üzerine BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin farklı başlangıç konsantrasyonlarda adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik model parametreleri.....	69
Tablo 7.7. BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.....	70
Tablo 7.8. Aktif karbon üzerine BB3'ün yokluğunda ve artan başlangıç sabit konsantrasyonlarının varlığında artan başlangıç BY51	

konsantrasyonlarında bulunan bireysel ve toplam adsorpsiyon denge giderim ve verimlerin karşılaştırılması	73
Tablo 7.9. Aktif karbon üzerine BY51'in yokluğunda ve artan başlangıç sabit konsantrasyonlarının varlığında artan başlangıç BB3 konsantrasyonlarında bulunan bireysel ve toplam adsorpsiyon denge giderim ve verimlerin karşılaştırılması	74
Tablo 7.10. İkili sistemde AC üzerine BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda her bir sabit BB3 ve artan BY51 konsantrasyonlarında birinci derece kinetik model için parametreler ve korelasyon katsayısı (R^2).....	77
Tablo 7.11. İkili sistemde AC üzerine BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda her bir sabit BY51 ve artan BB3 konsantrasyonlarında birinci derece kinetik model için parametreler ve korelasyon katsayısı (R^2).....	77
Tablo 7.12. İkili sistemde AC üzerine BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda her bir sabit BB3 ve artan BY51 konsantrasyonlarında ikinci derece kinetik model için parametreler ve korelasyon katsayısı (R^2).....	78
Tablo 7.13. İkili sistemde AC üzerine BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda her bir sabit BY51 ve artan BB3 konsantrasyonlarında ikinci derece kinetik model için parametreler ve korelasyon katsayısı (R^2).....	78

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği insan sağlığını etkileyen en önemli problemlerin başında yer almaktadır. Endüstriyel prosesler sonucunda oluşan kirleticiler insan sağlığını önemli derecede etkilemektedir. Günümüzde ve gelecekte canlıların vazgeçilemez yaşam kaynağı hiç şüphesiz sudur. Ancak, teknolojinin ilerlemesiyle insanların yaşam alanındaki ihtiyaçlarını karşılamak için sanayi üretimleri artmış ve bunun sonucunda oluşan atık kimyasallar yeterli önlemler alınmadan çevreye verilmektedir.

Dünya’da 100.000 çeşitten fazla boya, günlük 7×10^5 tonun üzerinde bir miktarda tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır. Boya üretim tesislerinden günlük % 2, tekstil ve benzeri endüstrilerden ise %10 gibi yüksek miktarlarda atık olarak çevreye verilmektedir. Su ortamına verilen boyar maddenin çok yönlü çevresel etkiye neden olduğu bilinmektedir. Bu etkilerin başında güneş ışığını absorplayarak akustik ortamda biyolojik yaşamı tehlikeye sokmasıdır. Bunun dışında doğrudan verildiği ortamda canlı yaşam üzerine önemli toksik ve kanserojen etkiye sahiptir. Bu yüzden endüstriyel atıkların ihtiva ettikleri boyar madde kirlilikleri istenmeyen bir durum oluşturmaktadır. Bu tür kirlilikler ile temas edildiğinde kanser, mutasyon ve cilt hastalıklarına sebep olabilirler (Acemioğlu, 2004). Bu ve benzeri nedenlerden dolayı boyalarla kirlenmiş su ortamlarının temizlenmesi çevresel, teknik ve ticari olarak büyük bir öneme sahiptir.

İçinde farklı organik ve inorganik bazlı kimyasal ve boyar maddelerin bulunması nedeniyle tekstil atık sularının arıtılması zor ve pahalıdır. Boyanacak tekstil ürünlerinin özelliğine bağlı olarak farklı tipte boyar maddeler kullanılmaktadır. Asidik, bazik, dispers, azo, pigment, reaktif, vb. olarak sınıflandırılan bu maddeler farklı kimyasal yapıya sahiptirler (Işık ve ark., 2001). Boyar maddelerdeki yapısal farklılık bu maddelerin giderimini zorlaştırmakta ve çoğu zaman farklı arıtma yöntemlerinin aynı süreçte uygulanmasını zorunlu kılmaktadır (Correia ve ark., 1994).

Atık sular fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler ile tamamen veya kısmen arıtılarak doğaya deşarj edilebildiği gibi, yeniden kullanımları ile mevcut temiz suların korunumu sağlanmaktadır. Endüstriyel atık suların içerdiği bu tür kirleticilerin giderilmesi için; kimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon, ters osmoz, iyon değiştirme, adsorpsiyon, çözücü ekstraksiyonu ve biyolojik süreçler gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler

arasında adsorpsiyon, tasarım ve işletim uygunluğu ile çok sayıda kirleticiyi etkili bir şekilde giderebildiğinden günümüzde kullanılan en faydalı ve en yaygın yöntemdir (Wang ve ark., 2007). Aktif karbon en yaygın kullanılan adsorban olmasına rağmen ticari aktif karbonlar pahalı olmaları nedeniyle atık su giderimi için ekonomik değildirler (Chandra ve ark., 2007). Adsorban olarak ucuz ve çevresel atıklardan da elde edilen aktif karbonun kullanımı önemli bir yere sahiptir. Aktif karbon üretiminde, lignoselülozik temelli tarımsal atıklar, petrol türevi polimerik materyaller ve fosil yakıtlar hammadde kaynağı olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon hammaddesi olarak kullanılacak maddelerin inorganik madde içeriğinin düşük olması, ucuz ve kolay elde edilebilir olması, depolama sürecinde bozulmaması, üretilecek aktif karbon veriminin yüksek olması ve kolay aktive edilebilmesi gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir.

Aktif karbonlar yüksek yüzey alanlı, gözenek hacimli ve yüksek yüzey reaktivitesine sahip gözenekli maddelerdir. Aktif karbonlar gaz ve sulu çözelti adsorpsiyonlarında, gaz ayırmada, çözücü geri kazanımlarında, içme sularından organik kirliliklerin uzaklaştırılmasında ve katalizör desteği olarak kullanılmaktadır (Hayashi ve ark., 2000).

Literatürde birçok tarımsal atık kullanılarak üretilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden renkli ve renksiz organik kirleticilerin giderimi üzerine çalışma yapılmıştır. Hindistan cevizinden yararlanarak elde ettikleri aktif karbon ile kongo red boyar maddesinin adsorplama kapasitesini (Namasivayam ve Kavitha, 2002), pirinadan elde ettikleri aktif karbonla, remazol red B boyasının adsorpsiyonunu (Uğurlu ve ark., 2008), bambudan elde edilen aktif karbon üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunu (Hameed ve ark., 2007), tarımsal bir atık olan hurma çekirdeğini çinko klorür ile kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon üzerinde metilen mavisinin giderimini (Ahmed ve Dhedan, 2012), patates artığı kullanılarak hazırlanan aktif karbon ile Cu(II) ve Ni(II) ile Acid Blue 80 adsorpsiyonunu (Xinsheng ve ark., 2015), ceviz ağacından hazırlanmış aktif karbon kullanılarak sulu çözeltiden eşzamanlı Pb(II) ve metilen mavisi boyar maddesinin giderimini (Ghaedi ve ark., 2015), yarfıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbon ile metilen mavisi giderimini (Girgis ve ark., 2002), badem ve ceviz kabuğundan kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbon üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonunu (Pragya ve ark., 2013) saymak mümkündür.

Bu tez çalışmasında ise; aktifleştirme ajanı olarak potasyum karbonat kullanılarak kayısı çekirdeği ve badem kabuğu karışımından hazırlanan aktif karbon üzerine katyonik boyalardan Basic Blue 3 ve Basic Yellow 51 boyar maddelerin tekli ve ikili adsorpsiyonunun

incelenmesi ve kinetik sabitlerin belirlenmesi çalışılmıştır. Literatürde söz konusu lignoselülozik tarımsal atık karışımından hazırlanmış olan aktif karbonla sulardan boyar madde giderimi üzerine yapılmış bir çalışma mevcut değildir. Deneysel çalışmada, çeşitli koşullar altındaki (pH, sıcaklık, boyar madde konsantrasyonu) adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.



2. AKTİF KARBON

Karbon içeriği yüksek olan organik maddelerin aktivasyon işleminde kullanılan aktif karbon ilk çağdan itibaren yüzey alanı geniş ve yüksek gözenekli yapısından dolayı absorbe özelliği oldukça kuvvetli olan bir adsorbent maddedir. Aktif karbon ticari olarak; mangal kömürü, linyit, odun, kayısı çekirdeği, zeytin çekirdeği, badem çekirdeği, pirinç kabuğu, hindistan cevizi, fındık kabuğu vb, maddelerden üretilir.

Aktif karbon içinde bulunduğu çözeltideki iyon ve molekülleri gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekerler.

2.1 Aktif Karbonun Tarihçesi

Aktif karbonun bilinen ilk kullanımı M.Ö. 3750 yıllarına uzanmaktadır. Sümerliler ve Mısırlılar bronzun üretimi esnasında çinko, bakır ve kalayın indirgenmesinde ağaç kömürünü kullanmışlar. Tıpta odun kömürünün kullanımı M.Ö. 1550 yıllarına ait olan Mısır papirüslerinde, sonraları Pliny ile Hipokrates kayıtlarında görülmüştür. Bu kayıtlara göre birçok hastalık için tedavi amaçlı olmak üzere çok geniş bir alanda odun kömürü kullanılmıştır (Patrick 1995, Beton 2011).

Endüstriyel olarak aktif karbonun ilk kullanımı Figuer'in 1811 yılında yapmış olduğu kömürün pirolizlenmesi ile elde edilen Char 'ın şeker içerikli çözeltilerdeki safsızlıkların giderilmesinde kullanılması, aktif karbon üretme amaçlı birçok laboratuvar çalışmalarının başlatılmasına sebep olmuştur. 1856-1863 yılları arasında şu anki aktif karbon üretiminin temelini oluşturan patentler yayınlanmıştır. İngiliz patenti olarak yayınlanan bitkisel maddelerden renk giderici olarak kullanılan odun kömürü eldesidir (Beton 2011). 1990 'lı yıllarda ise aktif karbonun üretiminde ve geliştirilmesinde çok önemli iki prosesin patenti alınmıştır. 1909 yılında Avrupa 'da ilk defa toz aktif karbon üretilmiştir.

1913 yılında Amerika 'da Westvaco Corp tarafından Filther adı ile ilk aktif karbon üretilmiştir. I. Dünya Savaşı 'nın yaşandığı sırada artan ihtiyaçlar doğrultusunda aktif karbonun gelişimi de farklılık göstermiştir. Savaş sırasında zehirli gazlardan korunabilmek için halka aktif karbon içeren gaz maskeleri verilmiştir. Şeker endüstrisi için ise geliştirilen toz aktif karbon, gaz adsorplamaya uygun olmadığından gaz adsorplayıcı aktif karbon

üzerinde çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Böylece artan aktif karbon kullanımları doğrultusunda yoğunluğu düşük olan aktif karbonlar sıvı faz saflaştırmalarında, yoğunluğu yüksek olan aktif karbonlar da buhar ve gaz adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Son zamanlarda ise aktif karbonun uygulama alanları artmıştır. Aktif karbon günümüzde doğrudan ya da dolaylı olarak günlük yaşantımızın vazgeçilmez bir parçası olmuştur.

Endüstride birçok alanda karbon kullanılmaktadır. Endüstriyel olarak kullanılan karbonların birçok kısmı petrol, kömür, odun gibi karbon içerikli maddelerden üretilir. Örnek olarak karbon siyahı, karbon içeriği yüksek olan organik maddelerin kısmi olarak yakılmasıyla üretilmektedir. İçeriğindeki karbon % 90-98 civarındadır. Gözenekli veya gözeneksiz olarak üretilebilir.

Diğer bir çeşit karbon ise; içeriğinde karbon bulunan maddelerin uçucu bileşenlerinin uzaklaştırılması sonucu elde edilen gözenekli yapılardır. Bu şekildeki karbonlara ise aktif karbon denir. Karbon içeren nerdeyse her maddeden aktif karbon üretilir. Ekonomik bir proses olabilmesi için kolay elde edilebilen bir hammadde seçilmelidir. Aktif karbon çeşitleri Şekil 2.1 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Aktif karbon çeşitleri

2.2 Aktif Karbonun Genel Özellikleri

Aktif karbon, karbon içerikli maddelerden oluşabilir. İçerik olarak % 87-97 oranlarında karbon içerip geriye kalan kısımda ise kükürt, oksijen, azot ve hidrojen içerebilir. Diğer yandan kullanılan hammaddelere ve sürece katılan yardımcı kimyasal maddelerin içeriğine göre çeşitli elementlerde içerebilir. Çeşitli hammaddelerin giriş maddesi olarak kullanılmasıyla üretilmiş olan aktif karbonun oldukça büyük bir kısmı hammadde türlerinden gelen bir özellik olarak ve üretim süreçlerinin bir sonucu olarak gözenekler içerir. Üretim sonrasında uygulanan farklı ısı ve kimyasal işlemler, ilk baştaki gözenek yapısını geliştirdiği gibi yeni mikro gözeneklerinde oluşmasını sağlayabilir. Gözeneklerin büyüklüğü, adsorplanan maddenin adsorbsiyon yeteneğinin karakterizasyonu için çok önemli bir parametredir.

Adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması için; spesifik yüzey alanı geniş, küçük boyutlu olacak şekilde gözenek artışı sağlanmalıdır. Aktif karbonun gözenek hacmi 0.2 mL/g, yüzey alanı ise 400 m²/g ‘dan daha büyüktür (Mc Dougall ve Handcock). Gözenek boyutları 3 Å ve üzerinde değişir. Yüksek adsorplama özelliğini aktif karbona veren küçük boyuttaki mikro gözeneklerdir. Bu mikro gözeneklerin oluşumu ise aktivasyon işlemine bağlıdır.

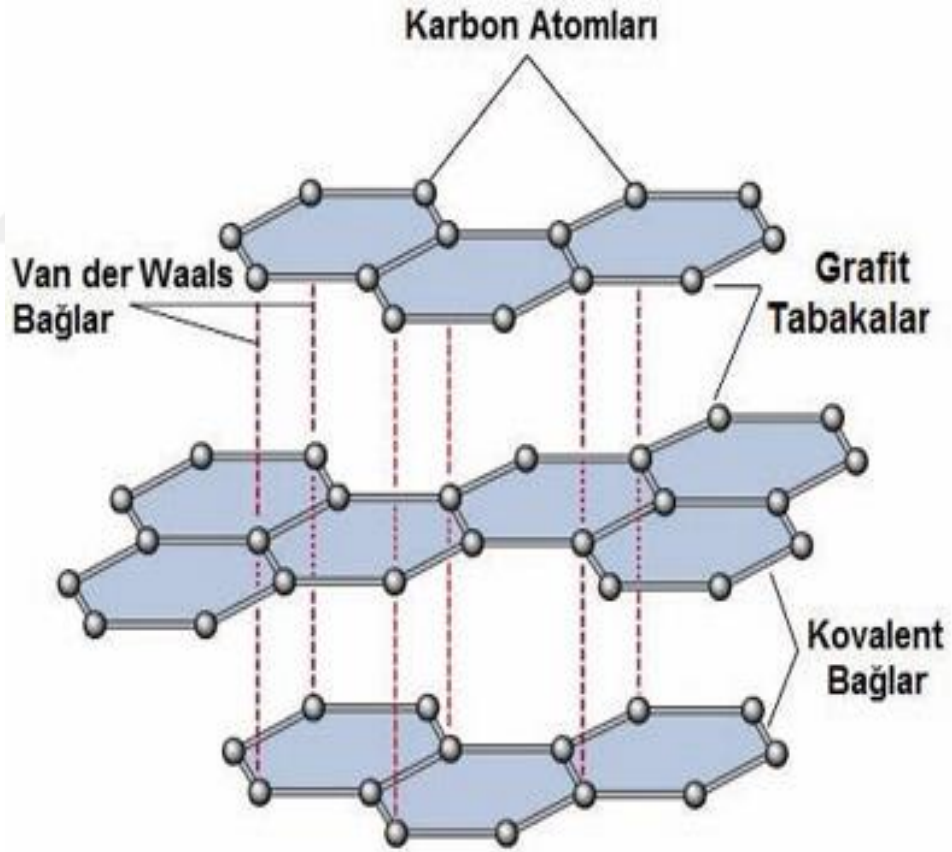
Ortaya çıkan ilk adsorban olarak dikkat çeken aktif karbon, endüstride oldukça geniş kullanım alanlarına sahip olmasına rağmen hazırlanması için uygun yöntemlerin geliştirilmesi ve gözenek yapısının anlaşılması yolundaki gelişmeler halen devam etmektedir (Martinez et. Al. 2006, Akyıldız 2007).

Aktif karbonun diğer adsorbantlara göre bazı özellikleri;

- Büyük ve içine girilebilir iç yüzey alanı sayesinde az polar olan ya da polar olmayan moleküllerin adsorplanmasını sağlayan özelliği,
- Saflaştırma ve ayırma gibi endüstriyel süreçlerden önce nem giderim işlemine ihtiyaç duymaması,
- Adsorpsiyonun temelinde Van der Waals bağlarının olması ve bu bağların sonucu olarak yenilenme için ihtiyaç duyulan enerjinin diğer adsorbentlerden düşük olmasıdır (Yang 2003, Akyıldız 2007).

2.3 Aktif Karbonun Fiziksel Özellikleri

Aktif karbon yapısı ve özellikleriyle grafit benzemektedir. Grafit; karbon elementinin hekzagonal kristal yapıya sahip olan allotropudur. Karbon atomlarının altıgen yapı oluşturan düz tabakalarıdır. Bu tabakalarda tek bir düzlem tabakada karbon atomlarının arasındaki uzaklık 1.42 Å , tabakaların arasındaki mesafe 3.35 Å 'dır. Grafit karbonlarının paralel kristalografik düzlemlerdeki yapısı Şekil 2.2 'de gösterilmiştir. Grafit karbonlarının paralel kristalografik düzlemlerdeki yapısı incelendiğinde komşu düzlemlerdeki karbon atomları arasındaki Van der Waals bağlarının zayıf olması grafitin çok iyi termal iletkenlik ve elektriksel iletkenliğe sahip olmasını sağlar. Buna karşılık aynı düzlemde bulunan karbon atomları arasındaki kovalent bağlar çok kuvvetlidir ve grafitte kristalografik düzleme paralel yönde yüksek mekanik özellik sağlar.

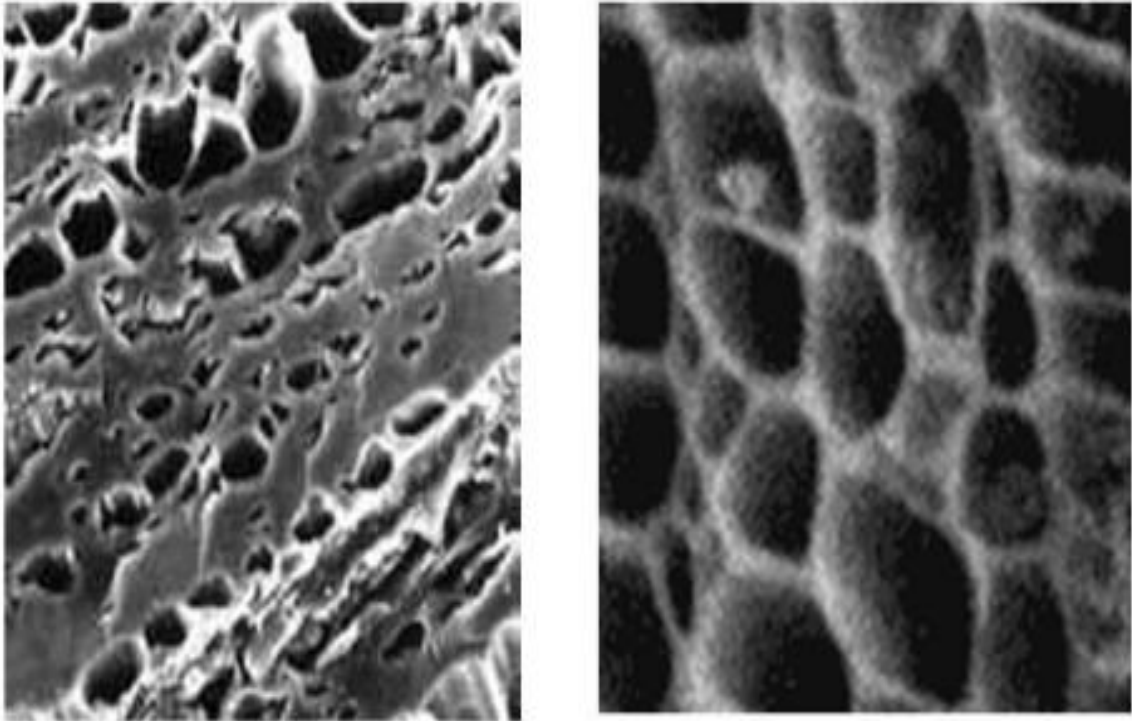


Şekil 2.2. Grafit karbonlarının paralel kristalografik düzlemlerdeki yapısı

2.3.1 Gözeneklilik

Uygulama alanlarında aktif karbonun tercih edilmesinin diğ er bir nedeni de gözeneklerinin büyüklüğüdür. Karbona ait özelliklerinin bilinmesinde gözenek büyüklüğünün belirlenmesi olabildiğ ince elverişli bir metottur.

Aktivasyon süresi boyunca, çeşitli karbonil gruplar basit kristaller arasında bulunan boşluklardan arındırılır, elementel (basit) kristallerin grafitik tabakalarında bulunan karbon uzaklaştırılıp düzenli olmayan karbon yapısı oluşmaktadır. Ortaya çıkan deliklere gözenek denir (Figueiredo ve Moulijn, 1986). Gözenekler konik veya silindirik olabilir. Adsorpsiyon için toplam i  yüzeyden daha önemli olan parametre; gözenek yapısıdır. Gözenek büyüklükleri, uzaklaştırılacak maddenin tanecik çapına elverişli olmalıdır. Çünkü adsorplanan moleküllerin arasındaki çekim kuvveti ve karbon, moleküler büyüklüğü gözeneklere daha yakın olan moleküllerin arasında daha büyüktür (  er  zaşık, 2002). Aktif karbonun gözenek yapısını gösteren Taramalı Elektron Mikroskopuyla (TEM)  ekilmiř fotoğrafları şekil 2.3 'te gösterilmiştir.



şekil 2.3. Aktif karbonun gözenek yapısı (  er  zaşık, 2002)

Adsorbanlar için gözenek büyüklüklerini yarıçaplarına göre The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) dört gruba ayırmıştır;

Makro gözenekler ($r > 25 \text{ nm}$)

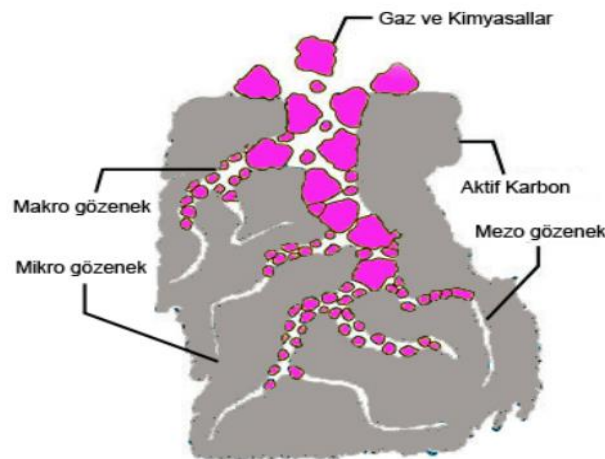
Mezo gözenekler ($1 < r < 25 \text{ nm}$)

Mikro gözenekler ($0,4 < r < 1 \text{ nm}$)

Submikro gözenekler ($r < 0,4 \text{ nm}$)’dir (Üçer Özasık, 2002).

Yarıçapı 10 Å ‘dan daha küçük olan gözeneklere mikropor, yarıçapı $10\text{-}250 \text{ Å}$ arasında olan gözeneklere mezopor, yarıçapı 250 Å ‘dan daha büyük olan gözeneklere makropor denir. Aktif karbonlarda genel olarak makropor yarıçapı $5000\text{-}20000 \text{ Å}$ arasında değişmektedir. Aktif karbondaki 1 g adsorban için mikropor hacmi $0.15\text{-}0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$, çoğunlukla yüzey alanı ise %95 ‘dir. Aktif karbondaki 1 g adsorban için mezopor hacmi $0.02\text{-}0.10 \text{ cm}^3/\text{g}$, yüzey alanı ise toplam yüzey alanının %5 ‘lik kısmını oluşturur. Aktif karbondaki 1 g adsorban için makropor hacmi $0.2\text{-}0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ ‘dır (Figueiredo ve Moulijn, 1986).

Bu gözeneklerin adsorpsiyonda değişik görevleri bulunmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesini aktif karbona kazandıran yapılar; mezo ve mikro gözeneklerdir. Büyük moleküllerin adsorpsiyonu dışında makro gözenekler çok önemli değildir fakat mikro gözenekler difüzyonun doğru ve hızlı olabilmesi için iletici olmak üzere gereklidir. Molekölün aktif karbon içine girmesini sağlayan makro gözenekler, aktif karbonun daha iç bölgelere taraf taşınmasını sağlayan mezo gözenekler, adsorpsiyon olayı için ise mikro gözenekler kullanılır. Aktif karbonun gözenek yapısı Şekil 2.4 ‘te gösterilmiştir.

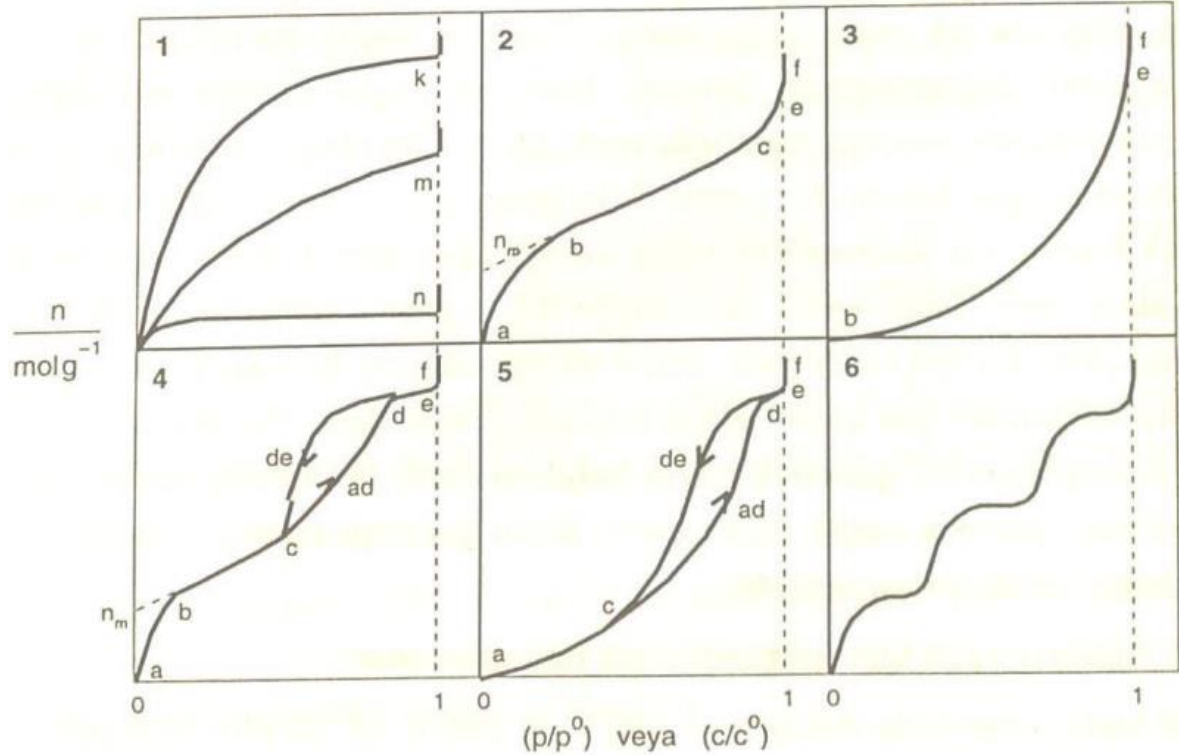


Şekil 2.4. Aktif karbonun gözenek yapısı (Cheremision ve Ellerbusch, 1980)

Gözenekli maddelerde adsorpsiyon olayı, adsorpsiyon izotermiyle değerlendirilmektedir. Adsorpsiyon izotermi gözenek büyüklüğüne ve şekline bağlıdır. Şekil 2.5 'te IUPAC sınıflandırmasına göre farklı tipteki gözeneklerin tayin edilen adsorpsiyon izotermi tipleri gösterilmektedir.

En fazla buhar fazdaki adsorpsiyon için çizilmiş bu izotermlerden bir takımı çözeltilerden adsorpsiyon için de geçerli olur. Bu adsorpsiyon izotermi C/C° bağıl denge derişimi ya da P/P° bağıl denge basıncına karşı, birim adsorplayan maddenin başına adsorplanan maddenin miktarını verir. Aynı adsorpsiyon izotermi, C/C° yerine C denge derişim veya P/P° yerine P denge basıncı alınarak da çizilebilmektedir. Şekil 2.5 'te $C/C^\circ=1$ veya $P/P^\circ=1$ değerlerinde adsorplananlar yığın olarak ayrıldığı için izoterm eğrileri dikey olacak şekilde yükselmeye başlamaktadır. Bu sınırdaki adsorpsiyon işlemi gerçekleşmiş demektir.

1. tip izoterm, monomoleküler, yani tek tabakalı olan kimyasal veya fiziksel adsorpsiyon izotermidir. Bu izoterm, adsorplanan moleküllerin katı yüzeyine tek bir tabaka halinde tutulmasıyla olmakla beraber, Langmuir İzoterm denklemine de uymaktadır.



Şekil 2.5. Farklı tipte gözeneklerin adsorpsiyon izoterm tipleri

- k: Mikrogözenekli katılarda adsorpsiyon izotermi
- m: Mezogözenekli katılarda adsorpsiyon izotermi
- n: Makrogözenekli katılarda adsorpsiyon izotermi

Mikrogözeneklerin adsorplama gücü makro gözeneklerin adsorplama gücünden büyüktür.

2. tip izoterm, gözeneksiz katılarda fiziksel adsorpsiyonu göstermektedir. Kılcal yoğunlaşmanın az olduğu ve birinci tabakanın adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından daha büyük olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Sıvıların yüzeylerdeki gözeneklerde ve mikroskobik çatlaklarda yoğunlaşmasına kılcal adsorpsiyon denilmektedir. Bu izotermde, 1. Tip izotermin aksine çok tabakalı olan fiziksel adsorpsiyon gerçekleşir. Bu izoterm, alçak bağıl basınçlarında bir dönüm noktası(b), orta bağıl basınçlarında ($0.05 < P/P^\circ < 0.35$) ise doğrusal olan bir bölgeye (be) sahiptir. Bu izotermin (ab) parçası doğrultusunda tek tabakalı adsorpsiyon, (be) parçası doğrultusunda çok tabakalı adsorpsiyon ile kılcal yoğunlaşma gerçekleşmektedir. 2. Tip izoterm, BET (Brunauer – Emmett – Teller) izoterm modeline uymaktadır.

ab: Tek tabakalı adsorpsiyon

bc: Çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma

ef: Doygunluk noktası, madde katı veya sıvı olarak yığın halde ayrılır.

İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından tek tabaka kapasitesi (n_m) grafikten yaklaşık olarak okunabilir.

3. tip izoterm, makrogözenekli yada gözeneksiz katıların adsorpsiyonunu içermektedir. Kılcal yoğunlaşmanın az olduğu ve birinci tabakanın adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından daha da küçük olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Düşük bağıl basınç bölgesinde adsorpsiyon izotermindeki artışın çok az olmasının nedeni; adsorplanan-adsorplayıcı kuvvetlerinin çok zayıf olmasından kaynaklıdır. Bu bölgedeki adsorpsiyon olayı, katının üzerinde adsorplanan herhangi bir molekülün tutunmasıyla başlamakla beraber diğer molekülleri de çekip yüzeyin kaplanmasını sağlamaktadır. İzoterm eğrisinin gidişinden tek tabaka kapasitesini bulmak zordur.

4. tip izoterm, kılcal yoğunlaşmanın fazla olduğu ve birinci tabakaya ait adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından daha fazla olduğu adsorpsiyon izotermi ise bu eğriye benzer. Desorpsiyon ve adsorpsiyon izotermlerinin değişik yollar izlemesi olayına adsorpsiyon histerezi denilmektedir.

İzoterm;

ab parçası boyunca; tek tabakalı adsorpsiyon

bc parçası boyunca; çok tabakalı adsorpsiyon

cd parçası boyunca; kılcal yoğunlaşma olmaktadır.

Kılcal yoğunlaşma bittikten sonra, gözeneklerin ağız kısımlarındaki çukur olan yüzeyler boyunca dolmaktadır, ef parçası boyunca adsorplanan madde yığın şeklinde ayrılır. Genellikle mezo gözenek ve mikro gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi buna uymaktadır. Bu izotermde n_m (tek tabaka kapasitesi) yaklaşık olarak bulunabilir.

5. tip izoterm, kılcal yoğunlaşmanın fazla olduğu ve birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı ise yoğunlaşma ısısından daha az olan adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer.

6. tip izoterm, bu izoterm tipi basamaklıdır ve çok az rastlanır. Mikro gözeneklerin yanı sıra farklı ebatlarda mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi buna benzer.

2.3.2 Yüzey Alanı

Aktif karbonun karakterizasyonundaki en önemli parametre olup ayrıca aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği; yüzey alanıdır. Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey)



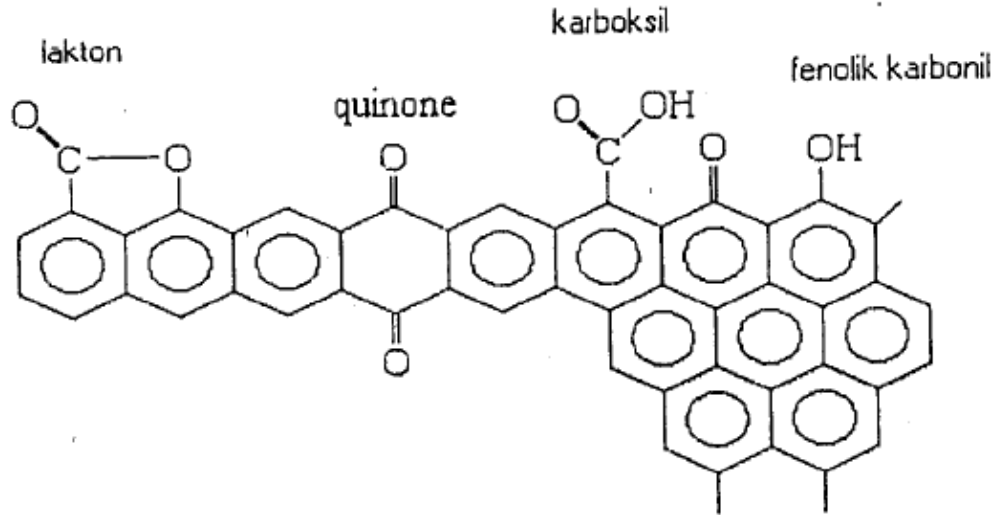
Şekil 2.6. Aktif karbonun yüzey alanları (Üçer Özaşık, 2002)

BET (Branauer-Emmet-Teller) yüzeyi olarak m^2/g olarak ifade edilir ve yüzey alanının belirlenmesi BET yöntemiyle ölçülür. Yüzey alanı N_2 gazı kullanılarak ölçülür. Bu yöntem gazın katı malzemenin yüzeyindeki fiziksel adsorpsiyon karakteristiği kullanılarak yüzey alanı ile ilgili bilgiler verir. BET yöntemiyle malzemenin analizi sonucunda gözeneklilik, gözenegin hacmi ve aktif yüzey alanı ile ilgili bilgiler elde edilir. Yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür (Üçer Özaşık, 2002). Aktif karbonun yüzey alanları Şekil 2.6 'da gösterilmiştir.

2.4 Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri

Aktif karbonun belli başlı kimyasal özellikler; kül içeriği, su içeriği, ekstrakte edilebilen anyonlar, ekstrakte edilebilen katyonlar, kükürt içeriği, pH ve nötralizasyon, yüzey gruplarının karakteri, tutuşma sıcaklığıdır (Figueiredo ve Moulijn, 1986).

Aktif karbon yalnızca karbon içermemektedir. Bileşimi üretim şekline göre değişmekle beraber % 80-95 C, % 1-8 O_2 , % 0.6-3.0 H_2 , % 0.0-0.6 N_2 , % 0.0-0.3 S bulunur. Bunlar dışında az miktarda farklı fonksiyonel gruplara bağlı olan hidrojen ve oksijende içermektedir. Başlıca fonksiyonel gruplar Şekil 2.7 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Başlıca fonksiyonel gruplar

Aktif karbonun yüzey fonksiyonel grupları;

- Fenolik hidroksilik gruplar
- Karboksilik gruplar
- Normal laktanlar
- Quinone tipi karbonil gruplar
- Fluorescein type laktanlar
- Siklik peroksitler
- Karboksilik asit anhidritler

Fonksiyonel gruplara bağlı olan hidrojen ve oksijen daima COOH-, OH- veya CO- grupları şeklinde olur ve bazik veya asidik yüzey oksitlerini oluşturur. Oluşan yüzey oksitleri, hammaddeden, aktivasyon süreci sırasında ya da sonrasında oluşabilmektedir. Bu yüzey oksitler genel olarak asidik karakterlidir. Bunun yanı sıra aktif karbonun bazik ya da asidik karakterini belirlerler. Bu gruplar kimyasal olarak aktif karbonun yüzeyini aktif hale getirirler ve adsorpsiyonun özelliklerini etkilerler. Aktif karbon yanma esnasındaki kalıntı olarak tarif edilebilecek mineral madde veya aktif karbonun % 20 'si kadar kül içerebilir. Aktif karbonlardaki kül içeriği; hammaddeye, aktifleştirme yöntemine ve üretim sonrası yıkama işlemine bağlı olmak üzere % 0.2-30 arasında değişebilir. (Taner, 1983; Ullman's, 1986; Jankowska ve Ark., 1991).

2.5 Aktif Karbon Çeşitleri

Aktif karbonun sınıflandırılmasında davranışları ve yüzey karakteristikleri göz önünde bulundurulursa karmaşık bir işlem olduğu görülmektedir. Sadece tek bir özelliğe göre sınıflandırılmasının yapılması aktif karbon kalitesi ile ilgili yeterli fikir vermemektedir.

Aktif karbon çeşitleri genel anlamda dörde ayrılır (Gryglewitz vd. 2002, Molina ve Rodrigues 2004).

2.5.1 Toz Aktif Karbon (PAC)

Genellikle 0.18 mm 'den küçük öğütülmüş karbonlar olup genel olarak karbonun kimyasal aktivasyonu sonucu elde edilir. Kullanım alanları; baca gazı arıtımı, tıbbi amaçlar, renk giderimi ve sıvı faz uygulamaları olabilmektedir. Bu tip aktif karbonlarda difüzyon

mesafesi küçük ve yüzey alanı geniştir. Kullanımı kolay olup çözelti fazı adsorpsiyonunda kullanılır.

2.5.2 Granüler Aktif Karbon (GAC)

Toz aktif karbon oranla daha düşük dış yüzey alanına sahip ve daha da büyük tanecik boyutuna sahiptir. Difüzyon hızı yüksek olup karbon granüllerinin boyutu da önemlidir. Uygulama alanları; sıvı, gaz adsorpsiyonu, renk giderimi ve suların saflaştırılmasında kullanılır.

2.5.3 Pellet Aktif Karbon (Pellet AC)

0.8-5 mm çapı ile silindirik yapıda olup basınçla sıkıştırılmıştır. Gaz fazı uygulamalarında kullanılmaktadır (Küçükgül 2004). Bunun nedeni; mekanik dayanıklılığının yüksek olması, düşük basınç sağlaması, toz içeriğinin düşük olmasıdır.

2.5.4 Küresel Aktif Karbon

Nagia vd. (1975), Katori vd. (1977), katran ile küresel aktif karbon üretmişler. Naftalin ve tetralinin içerisinde katran eritilerek küreler elde edilmiştir. Bu küreler nafta çözücüsüyle temas ettirilip naftalin ekstrakte edilir. Gözenek yapısı bu şekilde oluşturulmaktadır. Ağırlıkça %30 'u oksijen olan oksidasyon gazlarının olduğu ortamda bu gözenekli küreler 373-673 K arasında bir sıcaklıkta ısıtılmaktadır. Bu küreler, oksijenin % 10 'unu kimyasal olarak adsorplamaktadır. Okside küreler, 423-973 K sıcaklıkları arasında amonyak ile ısıtılıp CO₂ veya buhar ile aktive edilir. Bu karbonların NO₂, SO₂ adsorpsiyon kapasitesi çok yüksek olup mekanik dayanıklılığı yüksektir.

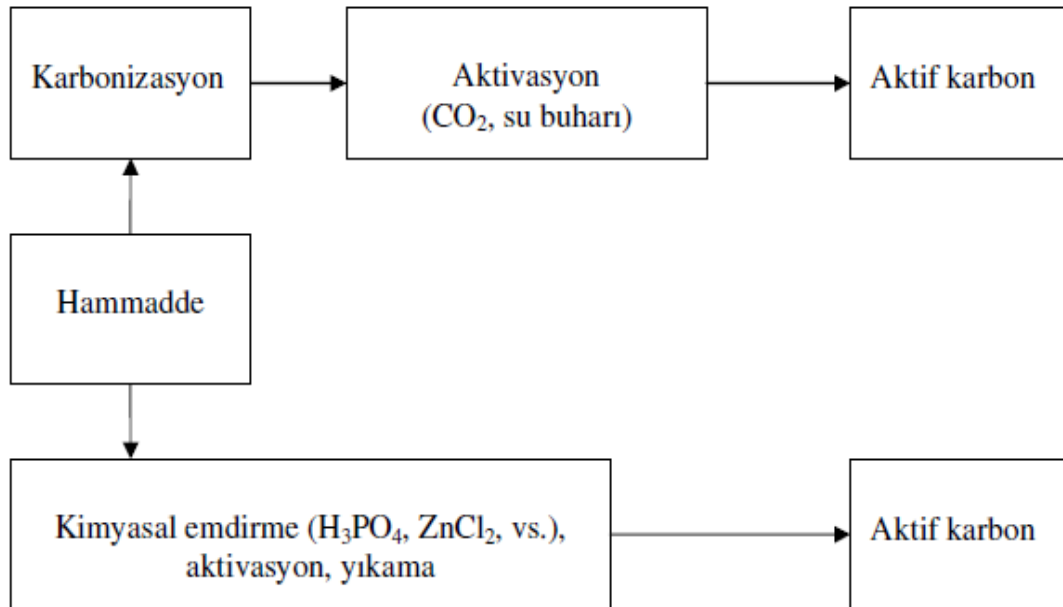
2.6 Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretimi, KOH, ZnCl₂, H₃PO₄ gibi kimyasal maddelerle yapılan kimyasal aktivasyonla veya fiziksel aktivasyonla gerçekleştirilir. Üretilen aktif karbonun kalitesi ve verimi üretildiği hammaddeye, zamana, aktivasyon sıcaklığına ve seçilen aktivasyon

işlemine bağlıdır. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon prosesleri Şekil 2.8 'de şematik olarak gösterilmiştir (Marsh ve dig., 1997).

2.6.1 Fiziksel Aktivasyon (Isıl Aktifleştirme)

Fiziksel aktivasyon, malzemenin önce karbonizasyonu daha sonrada 800 °C 'nin üzerinde kömür haline gelmiş malzemenin aktivasyonu olmak üzere iki adımda oluşur. Karbonizasyon; hammaddenin içindeki uçucu madde ve nemin inert ortamda giderilmesiyle beraber esas gözenek yapısının oluştuğu işlemdir. Aktivasyon işleminde ise; kömürleşmiş malzemenin oksitli bir ortamda işlem görmesiyle karbonun yanıp ortaya çıkan uçucu olan maddelerin oksijenle birleşip ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Böylece yüzey alanı ve gözenek hacmi büyük oranda artar. Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktifleştirici maddeler; CO₂, klor, su buharı, kükürt buharı, yanma gazı ürünleri, amonyak kullanılır. Fiziksel aktivasyonla endüstriyel uygulamalarda kullanılan daha büyük boyutlu, daha küçük yüzey alanına sahip ucuz aktif karbonlar üretilmektedir.



Şekil 2.8. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon prosesleri şematik gösterimi (Marsh ve dig., 1997).

2.6.2 Kimyasal Aktivasyon

Aktif yüzeyi geniş ve gözenek hacmi büyük olan aktif karbon üretmenin diğer yolu da kimyasal aktivasyondur (Lillo 2002). Ürün veriminin yüksek ve aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal maddenin geri kazanılabilmesi nedeniyle de bu yöntem kullanılır. Malzeme ile kimyasal maddenin N₂ gazı ortamında 500-900°C arasındaki sıcaklıkta reaksiyona girmesiyle gerçekleşir. Fiziksel aktivasyona göre daha basit bir yöntem olduğundan daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilir.

Fiziksel aktivasyonun aksine kimyasal aktivasyon tek adımda gerçekleşir. Kimyasal madde olarak endüstriyel uygulamalarda fosforik asit ve çinko klorür yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal aktivasyon da kullanılan çeşitli kimyasallar Tablo 2.1 'de verilmiştir (Gündüzoğlu 2008).

2.7 Aktif Karbonun Uygulama Alanları

Aktif karbon iyi bir adsorban olmasından dolayı pek çok değişik amaçlar için kullanılabilir. En önemli kullanım amaçlarından; içme sularından renk, tat, koku giderimi, organik ve inorganik safsızlıkların giderilmesi, gıda işlenmesi, çözücü geri kazanımı, sıvı ve katı yağlardan renk giderimi gibi birçok işlemde kullanılır. Tehlikeli bölgelerde çalışanlar için solunum cihazlarının kullanımı içinde kullanılmaktadır. Bunlar dışında kimya, gıda, otomobil, petrol, madencilik, nükleer enerji ve ilaç endüstrisinde birçok ürünün

Tablo 2.1 Kimyasal aktivasyon da kullanılan çeşitli kimyasallar

Borik asit	Potasyum permanganat	Klor
Kalsiyum hidroksit	Potasyum hidroksit	Siyanitler
Kalsiyum fosfat	Potasyum tütosiyantür	Fosforik asit
Dolomit	Sodyum klorür	Kükürt dioksit
Mangan dioksit	Sodyum klorür	Sülfirik asit
Nitrik asit	Sodyum fosfat	Çinko klorür
Kükürt	Sodyum sülfat	
Demir klorür	Mangan sülfat	

saflaştırılmasında kullanılır.

Aktif karbonun sanayideki kullanımının %80 'nini sıvı faz uygulamaları oluşturur. Bunlar toz ve granül aktif karbonlardır. Granül aktif karbonlar aynı zamanda gazı fazı uygulamalarında da kullanılır. Toz aktif karbon, granül aktif karbondan kısa dönemli çalışmalarda daha etkilidir.

Hidrometalürjide aktif karbon ise, gümüş, altın ve diğer inorganik maddelerin geri kazanımı için kullanımı artmaktadır. Sağlık ve ilaç alanlarındaysa bazı toksinlerin giderilmesinde ve bazı bakteriyel hastalıkların mücadelesinde kullanılır. Aktif karbonun buhar faz uygulamaları ise Tablo 2.2 'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2 Aktif karbonun buhar faz uygulamaları (Bansal et. Al. 1988).

Endüstri	Tanımı	Tipik kullanımı
Çözücü geri kazanımı	İşlemin ekonomisini optimize etmek ve buhar emisyonlarının kontrolü için organik çözeltilerin geri kazanımı	Asetat fiberler (aseton), eczacılıkla ilgili uygulamalar (metilen klorür) film kaplama ve boya (etil asetat), manyetik bant (MEK)
Karbondioksit	Fermantasyon işlemlerinde karbondioksit safsızlaştırılması	Aminlerin, merkaptanların ve alkollerin adsorpsiyonu
Endüstriyel havalandırma	Organik buharların adsorpsiyonu	
Atık imha	Evsel, kimyasal ve klinik atıkların yüksek sıcaklıklarda yakarak imhası	Baca gazlarından dioksitlerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması
Sigara	Ağızlıkta toz ve granül filtreler	Tadının ve kokusunun kontrolü ve sigara dumanındaki zararlı elementlerin ekstraksiyonu
Şartlandırma	Isıtma ve havalandırma	Havaalanı ve ofisler
Kompozit fiberler	Köpük /lifli bileşenler içinde toz aktif karbonun emprenyesi	Gaz maskeleri, suyun işlenmesi, ayakkabı içi koku gidericiler
Koku giderici	İstenmeyen kokuların giderilmesi	Filtre birimleri

3. BOYAR MADDELER

Kendiliğinden ya da uygun bir reaksiyon maddesiyle beraber muamele edildikleri malzemeye renk kazandıran kimyasal bileşiklere boyar madde denir. Boyar maddeler, 400 ile 700 nm arasındaki görünür ışığı absorbe ederek renkli bir görünüm kazanır. Çift bağlardaki elektronlar kolay aktifleştiklerinden, 400-700 nm görünür bölgesinde absorpsiyon için bileşiklerde çift bağların olması şarttır.

Günümüzde kullanılan sentetik boyalarda molekül olarak çift bağ içerenler; naftalin, benzen, antrojen vb... Bu çekirdekler mor ötesi ışınları (UV) absorbe edip aktifleştiklerinden tek başlarına renksiz görünürler fakat yakın UV ışınlarını görebilen böceklerde bunlar renklidir (İçoğlu, 2006).

Normal şartlarda hidrokarbonlar renksizdir. Fakat bunlara doymamış gruplar olan kromofor bağlanırsa renkli görünürler. Kromofor grup bağlanan hidrokarbonlara kromojen denir.

3.1 Boyar Maddelerin Tarihçesi ve Çevreye Etkileri

İlk çağlardan itibaren insanlar çevresinden faydalanıp güzelleştirmek için doğadan birçok boya ve boyar madde elde etmişlerdir. İlk kullanılan boyalar metaloksit karışımı, killi toprak ve bazı bitki özsuvarıdır. Bunlar su ile karıştırılıp boyanacak yere sürüldüğü düşünölmektedir. Eski Mısırlılar boyalara parlaklık ve sağlamlık vermek için zamb

Tablo 3.1 Boyar maddelerde bulunan Kromofor gruplar

Kimyasal yapı grupları	İçerdikleri bağlar
Nitroso grubu	-NO (veya =N-OH)
Nitro grubu	- NO ₂ (veya =NO-OH)
Azo grubu	-N=N-
Etilen grubu	=C=C=
Karbonil grubu	=C=O
Karbon-azot grubu	=C=NH ve -CH=N-
Kükürt grubu	=C=S ve ≡C-S-S-

karıştırmışlardır. Bu tip boyalara Mısır mumyalarında rastlanmıştır. Boyaların hava tesirinden ve nemden korunması içinde üzerlerini mum tabakasıyla kaplamışlardır. Genellikle boya olarak isimlendirilen anorganik, tekstilde kullanılan boyarmaddeler ise organik yapıdadır. Anorganik doğal boyalara örnek olarak Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , HgS , Pb_3O_4 vb. maddeler gösterilebilir. Boyarmaddeler ise doğal kökenli olanların yanında çoğunlukla sentetiktir. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların deri ve tohum gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilir. Boyar madde üretimi ve tekstil endüstrilerinden çıkıp boyar madde içeren atık sular en zor atık sulardır, nedeni ise boyar maddelerin kompleks aromatik moleküler yapıya sahip olması ve sentetik kaynaklı olması ile bu yapıların boyar maddeleri biyolojik parçalanmaya karşı daha dirençli olarak açıklanmaktadır (Fu ve Viraraghavan, 2001). Boyar maddelerde bulunan kromofor gruplar Tablo 3.1 'de gösterilmiştir. Dünyada bir milyon tondan fazla boyar madde üretilmektedir. Boyar maddeler, ışığa, sıcaklığa, biyolojik girişimlere ve oksidasyona karşı direnç göstermektedir.

3.2 Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler belirli özelliklerine göre sınıflandırılırlar. Çözünürlüklerine göre sınıflandırılmasında suda çözünen ve suda çözünmeyen boyarmaddeler olarak ikiye ayrılır. Boyama özelliklerine göre sınıflandırılmasında bazik (katyonik), asidik (anyonik), direk, mordan, reaktif, küpe, inkişaf, metal-kompleks, dispersiyon ve pigment boyar maddeleri olmak üzere on gruba ayrılır. Kimyasal yapılarına göre azo, nitro, nitrozo, polimetin, arilmetin, azra [18] annulen, karbonil ve kükürt boyarmaddeleri olmak üzere sekiz gruba ayrılır.

Bu çalışmada adsorpsiyon deneylerinde kullanılan Y5GL ve BB3 katyonik boyarmaddeleridir. Bu katyonik boyarmaddeler organik bazlarda katyonik grubu renkli kısımda taşıyıp organik bazların hidroklorürleri şeklindedir. Pozitif yük taşıyıcısı olarak S ve N atomları içermektedir. Bu tip boyaların en önemli özelliği çok iyi tonlama yapmalarıdır. Katyonik boyarmaddelerde boyamada düşük konsantrasyonlarda bile renk şiddeti iyidir. Buna bağlı olarak elde edilen renk parlak ve maliyeti düşüktür.

4. ADSORPSİYON

Atom, iyon veya moleküllerin katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon denir. Bu olay yüzeyle ilgili olduğu için bir sıvı veya bir katı yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi de denir. Tutunan bu taneciklerin yüzeyden ayrılması olayına desorpsiyon, katı yüzeyindeki tutunan maddeye adsorplanan (adsorbat), katıya ise adsorplayıcı (adsorbent, adsorban) denir. Katı faz üzerinde sıvı adsorplanıyor ise konsantrasyon, gaz adsorplanıyor ise basınç değişir. Adsorplayıcı yüzeylerin fonksiyonları, adsorpsiyonun miktarı ve hızıdır. Bundan dolayı kütlesine oranla yüzey alanı daha büyük olan (aktif karbon gibi) maddeler kullanılır. Gazların adsorpsiyonu esnasında basınç yükselmesi olursa adsorplayıcı daha fazla madde adsorplayabilir. Çözelti adsorpsiyonu içinde bunda yakın bir durum geçerlidir. Çözelti adsorpsiyonu adsorplanacak maddenin doğasına, sıcaklığa ve çözelti derişimine bağlıdır (Yener 1997). Sıvıların adsorpsiyonu ise katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklandığı gibi çözünenin adsorplayıcıya elektriksel çekimi, kimyasal yapısı veya Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanır.

Adsorpsiyon olayı biyolojik ve toksik parçalanmaya dayanıklı olan maddelerin gideriminde önemli bir paya sahiptir (Metcalf ve Eddy, 2003). Farklı endüstriyel tesislerdeki tehlikeli atıkların arıtımı için, klasik arıtma teknolojilerinin yanı sıra alternatif arıtma teknolojileri de geliştirilmesi için birçok çalışma yapılmaktadır. Endüstriyel tesislerden deşarj edilen kirleticilerin büyük bir bölümü toksik organik bileşikler olup bu toksik maddeler alıcı ortama zarar verdiği gibi arıtma tesislerinin performansını da olumsuz etkiler (Kumar ve ark., 1987).

Adsorpsiyon olayı atık su arıtımında kullanılan bir yöntem değildir fakat ileri arıtım yöntemi olarak yani arıtılmış atık suların kalitesinin artmasında kullanılır. Özellikle sıvı faz adsorpsiyon işleminde, yani çözeltideki bir maddenin adsorplanan tarafından seçici adsorpsiyonu, ağır metal, koku, askıda katı madde, organik madde ve boyar madde vb, kirletici maddelerin giderimin de aktif bir yöntem olarak kabul edilir (Wong ve ar., 2004).

Su arıtımı tesislerinde ise adsorpsiyon için çeşitli kimyasal maddeler kullanılır. Silikajel, alümina, aktif silika, aktif karbon en çok kullanılan adsorbanlardır. Su kirlenmesindeki adsorpsiyon da adsorban olarak genellikle aktif karbon kullanılır.

4.1 Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorplayıcı yüzeyle adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvvetlerinin çeşidine bağlı olarak üçe ayrılır.

4.1.1 Kimyasal Adsorpsiyon

Bu tip adsorpsiyonda adsorplayıcı yüzey molekülleri ve adsorplanan moleküller veya atomlar arası kimyasal bağlardan ileri gelen adsorpsiyondur. İki molekül arasında elektron ortaklaşması veya elektron alışverişi mevcuttur. Kimyasal etkileşim gerçekleştiğinden dolayı daha zor desorpsiyon olur. Kimyasal yollarla adsorplanmış moleküller ara yüzeyde serbest hareket edemez. Adsorpsiyon esnasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı seviyesinde olup adsorpsiyon tersinmez ve tek tabakalıdır.

Bazı kriterlerine göre kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun karşılaştırması Tablo 4.1 'de gösterilmiştir (Güzel 1991; Durmaz, 2008).

Tablo 4.1. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon arasındaki temel karşılaştırma kriterleri (Güzel 1991; Durmaz, 2008).

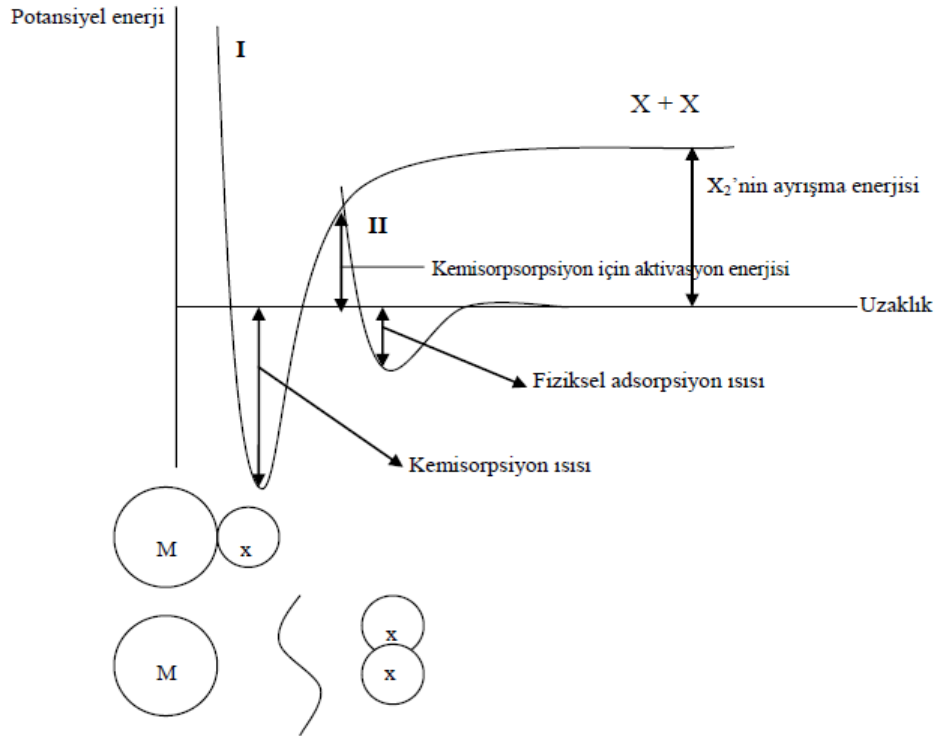
Karşılaştırma Kriteri	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisine bağlılık	Adsorplananın kritik sıcaklığının altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında cerayan eder	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıklarda cerayan eder ve sıcaklık yükseldikçe azalır	Yüksek sıcaklıklarda cerayan eder ve sıcaklık yükseldikçe artar
Etkin olan kuvvetler	van der Waals kuvvetleri etkindir	Kimyasal bağ kuvvetleri etkindir
Adsorpsiyon ısısı	Adsorplananın yoğunlaşma ısısı mertebesinde (5-10 kcal/mol)	Kimyasal tepkime ısısı mertebesinde olup, yüksektir (10-100 kcal/mol)
Olayın hızı ve aktiflenme enerjisi	Çok hızlı olup, sıfıra yakın bir aktifleme enerjisi eşliğinde yürür	Kemisorpsiyon hızını ise aktiflenme enerjisinin büyüklüğü belirler
Yüzey örtünmesi	Tek tabaka veya çok tabakalı adsorpsiyon olabilir	En fazla tek tabaka kaplanması olabilir
Adsorpsiyon entalpisi	5-40 kJ/mol	40-800 kJ/mol
Tersinirlik	Adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve desorpsiyon zor değildir.	Çoğu kez tersinmezdir, desorpsiyonu çok zordur.

4.1.2 Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ve katı yüzey arasındaki zayıf kuvvetler olan Van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle oluşan adsorpsiyon çeşididir. Bu bağlar tersinir. İki molekül arasında elektron alış verişi veya elektron ortaklaşması yoktur. Adsorbentin geri kazanımı kolay olan bu adsorpsiyon türü çok tabakalıdır (Berkem ve Baykut, 1984). Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon olayı genellikle azalır.

Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyona ait potansiyel enerji diyagramı Şekil 4.1 'de verilmiştir (Smith, 1981).

Şekil 4.1 'de görülen diatomik yapıda olan M_2 gazının bir metal üzerinde kimyasal ve fiziksel adsorpsiyona maruz kalma şekline göre; I- eğri kimyasal adsorpsiyon, II- eğri fiziksel adsorpsiyon eğrisidir. I-eğrisi ile II- eğrisinin kesim noktaları ise kimyasal adsorpsiyon için aktifleşme enerjisini gösterir. Bu noktada molekül enerjide herhangi bir eşitsizlik olmaksızın kimyasal adsorpsiyondan fiziksel adsorpsiyona, fiziksel adsorpsiyondan kimyasal adsorpsiyona geçebilir. Kimyasal adsorpsiyonda diatomik gaz ayrıştığından uzak mesafede, aktifleşme enerjisi üzerinde etkin ayrışma enerjisi ile karşılaşır.



Şekil 4.1 Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon için potansiyel enerji eğrisi

Fiziksel adsorpsiyon oluşmadığı durumda kimyasal adsorpsiyonun, adsorpsiyon enerjisi adsorplanmış gaz moleküllerin ayrışma enerjisine karşılık gelir (Hazırbulan, 2006).

Bir mol molekülün kimyasal olarak adsorplanmış olması için gereken enerji, çoğunlukla kimyasal bağ için gereken enerjiye yakındır (100-500 kJ). Fiziksel adsorpsiyonda ise bir mol gazın adsorpsiyonu için gereken ısı genel olarak 20 kJ ‘den azdır. Adsorpsiyon ısı yüksek olduğu için sıcaklık yüksek olunmalı ve adsorpsiyon oluşumu bir bağ oluşumu seviyesinde olmalıdır. Kemisorpsiyon için belli aktivasyon enerjisi gerekir ve bu nedenle yavaş bir prosestir. Bu sebeple kemisorpsiyona aktifleşmiş adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon hiç aktivasyon enerjisi gerektirmediğinden kemisorpsiyondan daha hızlı oluşur. Kemisorpsiyon hızı sıcaklık ile artar. Birçok durumda kemisorpsiyon katının tüm yüzeyinde değil de katının aktif merkezi olarak geçen bazı merkezlerinde görünür (Durmaz, 2008; Çay, 2003).

4.1.3 Elektrostatik (İyonik) Adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olmasıyla katı yüzeyine tutulması olayına iyonik adsorpsiyon denir. Elektrik yükü fazla olup çapı küçük olan iyonlar daha iyi adsorplanırlar. Belli katılar ile elektrolit çözelti arasındaki iyonların tersinir olarak değişimine iyon değişimi nedir. İyon değişiminin adsorpsiyondan farkı; iyon değişimi stokiometrik bir işlem olup çözüldüğü her uzaklaşan iyon karşılık aynı işaretli diğer iyonlar eşdeğer yer değiştirir. Adsorpsiyonda yer değiştirme yoktur, elektrolit ya da elektrolit olmayan çözünen diğer iyon türleri tutulur.

4.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörlerin bazıları aşağıda verilmiştir (Sawyer vd. 1978, Monser vd. 2002).

4.2.1 Adsorbent (Adsorplayan-Adsorban)

Adsorpsiyon olayındaki adsorplayan katıya adsorbent (adsorban) denir. Adsorbanın yapısı adsorpsiyon kapasitesini etkiler. Fıstık kabuğu, fındık kabuğu, kurumuş bitkiler vb,

hammadeler işlem görmemiş halleriyle iyi bir adsorban olup farklı yollarla aktiveştirildikleri zaman daha da iyi bir performansa sahip oldukları çalışmalar neticesinde gözlemlenmiştir.

Adsorbanın miktarı arttıkça adsorplama yüzeyi bir süre artar daha sonra dengeye ulaşır. Adsorbanın parçacıklı ya da gözenekli bir yapının sonucu olarak geniş yüzey alanına sahip olması tercih edilmektedir (Savcı, 2005).

4.2.2 Adsorbatın (Adsorplanan) Çözünürlüğü

Adsorpsiyon olayında biriken maddeye adsorbat (adsorbate) denir. Adsorbat 'ın özellikleri, adsorpsiyon karakteristiğini ve hızını belirlemede oldukça önemli bir parametredir. Genel olarak suda az çözünen (hidrofobik) adsorbanlarda, adsorpsiyon ile çözünenin sudaki çözünürlüğü arasında ters ilişki söz konusudur. Yani suda az çözünen maddeler daha az adsorplanır. Çözünürlük arttıkça, çözünen-çözücü bağı kuvvetli olur, adsorpsiyon derecesi düşer. Yapısında hidrofobik ve hidrofilik gruplar içeren moleküllerde, molekülün hidrofobik kısmı yüzeye tutunma eğiliminde bulunacaktır. Ayrıca; adsorpsiyon işleminde adsorpsiyonun dengesini adsorbantın çözünürlüğü kontrol eder. Bunların yanı sıra adsorbantın moleküler büyüklüğü ne kadar küçük ise reaksiyon genel olarak daha hızlı bir şekilde ilerler.

4.2.3 pH

Adsorpsiyon için çözelti pH 'ı önemli bir parametredir. Çünkü ortam pH 'sı hem adsorbantın iyonlaşması hem de adsorbent yapısını etkiler. Örneğin; pH 'ı yüksek olduğunda adsorbent yüzeyi daha negatif olur, bu yüzeyde pozitif yüklü adsorbantın adsorpsiyonu daha çok olur. pH 'ın düşük olduğu ortamda adsorbent yüzeyi daha pozitif olur, bu yüzeyde negatif yüklü adsorbantın adsorpsiyonu daha çok olur. Ayrıca ortam pH 'sı negatif ve pozitif adsorbat moleküllerinin iyonlaşıp çözünmesini de etkilemektedir. Bazı maddeler düşük pH 'da daha çok iyonlaşıp bazıları ise yüksek pH 'da iyonlaşıp daha çok adsorpsiyona sebep olur.

4.2.4 Sıcaklık

Adsorpsiyon ve adsorpsiyon hızını etkileyen diğer bir parametre ise sıcaklıktır. Adsorpsiyon olayı genel olarak ortama ısı aktaran tepkimelerdir yani ekzotermiktir. Bu sebeple genel olarak sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon artar. Fakat reaksiyon ortamdan ısı alan yani endotermik ise sıcaklık arttıkça adsorpsiyon artar.

4.2.5 Yüzey Alanı

Adsorpsiyon olayı bir yüzey olayıdır ve spesifik yüzey alanıyla orantılı olup adsorpsiyon yüzdesini etkiler. Spesifik yüzey alanı, adsorbentin toplam yüzey alanının adsorpsiyon olayında kullanılabilir kısmına denir. Kısacası yüzey alanı arttıkça adsorplanan madde miktarı artar. Adsorbanın küçük partiküllü, gözenekli yapıda olması ve geniş yüzey alanlı olması adsorpsiyon olayını artırır (Kalaycı, 2008).

4.3 Adsorbent Çeşitleri

Teknolojinin gelişmesiyle beraber ayırma ve saflaştırma işlemleri gelişmiş adsorplayıcılar ile yapılır.

Adsorplayıcıları iki gruba ayırmak mümkündür.

- Doğal adsorplayıcılar: Düşük maliyetli, kolay elde edilebilen adsorplayıcılardır. Selüloz, kömür, kitosan, kil, zeolit vb.

- Yapay adsorplayıcılar: Kullanım alanına ve ihtiyaca göre istenilen yüzey özelliklerine göre üretilebilen, doğal adsorbentlere oranla maliyeti daha yüksek olan olan adsorplayıcılardır. Aktif karbon, reçine, silikajel, aktif alümina yapay adsorplayıcılar arasında en önemlileridir.

Endüstride kullanılan bazı ticari adsorbentler Tablo 4.2 'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Adsorbent çeşitleri (Dabrowski, 2001)

Karbon Adsorbanlar	Mineral Adsorbanlar	Diğer Adsorbanlar
Aktif Karbon Aktif karbon Fiber Mezokarbon Mikro taneler Karbonlu nanometaryeller	Silika Jel Aktif Aluminyumoksit Metal Oksitler Metal Hidroksitler Zeolit Kil Mineralleri İnorganik Nonometaryeller	Sentetik Polimerler Kompozit Adsorbanlar: (kompleks mineral- karbon, Zn, Ca içerikli) Karışık Sorbentler

4.4 Adsorpsiyonun Uygulama Alanları

Adsorpsiyonun endüstriyel uygulama alanlarını iki gruba ayırmak mümkündür. Sıvı adsorpsiyon uygulamaları; kurutma veya petrol fraksiyonlarından reçine giderilmesi, içme sularından renk, koku ve tat veren maddeler ile çözünmüş organiklerin uzaklaştırılması, atık su ya da endüstriyel atıkların saflaştırılması, bitkisel yağlardan renk giderimi, parafinler ve izoparafinlerin ayrılması gibi uygulama alanları bulunur.

Gaz adsorpsiyonu; gazlardan nem giderme, havadan koku veren, organik çözücülerin (hidrokarbonlar, alkoller, esterler vs.) ve zehirli bileşenlerin uzaklaştırılması, organik çözücü buharlarının geri kazanılması, doğalgazdan karbondioksit ve sülfür bileşenlerinin uzaklaştırılması gibi uygulama alanları mevcuttur.

4.5 Adsorpsiyon İzotermi

4.5.1 Tek Bileşenli Sistemlerde Adsorpsiyon İzotermi

Bir denge prosesi olan adsorpsiyon, çözeltide kalan adsorplanan derişim ile katı yüzeye tutunan adsorplanan derişim arasındaki dinamik dengeye ulaşınca kadar süren işlemdir. Bu adsorpsiyon dengesi adsorpsiyon izotermi olarak ifade edilir. Diğer bir ifadeyle sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da derişimi arasındaki bağlantıya adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon dengesini belirleyebilmek için sabit sıcaklıkta adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan miktara karşı (q_e) dengedeki çözeltide kalan adsorplanan derişim (C_e) grafiğe geçirilir. Genel olarak

doğrusal olmayan bu eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak uygun formüllerle ifade eden başlıca üç yaklaşım gerçekleştirilmiştir.

- Langmuir İzoterm Denklemi
- Freundlich İzoterm Denklemi
- Dubinin-Radushkevich İzoterm Denklemi

4.5.1.1 Langmuir İzoterm Denklemi

Langmuir adsorpsiyon izotermi, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon için verilen kuramların ilkidir. Bu izotermde adsorpsiyon olayı, adsorplanan maddenin başlangıç derişimi ile beraber lineer artar. Maksimum doymanın olduğu noktada yüzey tek tabakayla kaplanıp yüzeye adsorplanmış madde miktarı sabit kalır. Langmuir adsorpsiyon izotermine lineerleştirilmiş formu (4.2) olmak üzere aşağıdaki şekilde (4.1) verilmiştir (Langmuir, 1918).

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (4.2)$$

burada q_e , C_e , q_{max} ve K_L sırasıyla dengede adsorplanmış çözünen miktarı (mg/g), dengede sıvı çözeltinin derişimi (mg/L), maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve Langmuir sabitidir (L/mg).

Bu ifadede C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından sırasıyla q_{max} ve K_L değerleri hesaplanabilir.

Langmuir izotermine uyum gösteren adsorpsiyon proseslerinde izoterm şekli boyutsuz bir R_L ayırma faktörüne göre de değerlendirilebilir (Choy vd., 2000).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4.3)$$

burada R_L boyutsuz bir ayırma faktörü, C_0 başlangıç boya konsantrasyonudur. R_L faktörü hesaplandığında elde edilen değerin büyüklüğüne göre aşağıdaki değerlendirme yapılır.

$R_L > 1$	adsorpsiyon prosesi elverişsiz
$R_L = 1$	adsorpsiyon prosesi lineer
$0 < R_L < 1$	adsorpsiyon prosesi elverişli
$R_L = 0$	adsorpsiyon prosesi tersinmez

4.5.1.2 Freundlich İzotermi Denklemleri

Freundlich izoterminde, belirli bir miktardaki adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı öncelikle derişimle ya da basınçla hızla artar daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleriyle doymaya başladıktan sonra yavaş bir artış gösterir. Bu izoterm atık suların işlenmesinde ve suda kullanılan adsorbentlerin adsorpsiyon karakteristiklerini belirlemek için sıklıkla kullanılır. Freundlich, çözeltielerin adsorpsiyonunu aşağıdaki eşitlikleri türeterek açıklamıştır (Freundlich, 1906).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.4)$$

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

q_e : Birim adsorbent üzerinden adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_F : Sıcaklık, adsorplanan bileşen ve adsorbente bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesini gösteren adsorpsiyon sabitidir (Adsorplayıcının adsorplama yeteneği)

n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir (Adsorplananın adsorplama eğilimi)

Eşitlik (4.4)'ün her iki tarafının ln alınır ;

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.5)$$

$\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiğe geçirilirse K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğruya y eksenini kesim noktası $\ln K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i verir.

Yüzey ne kadar heterojen ise $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakındır. Heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Freundlich izoterimi Langmuir izotermine göre daha iyi bir sonuç verir.

4.5.1.3 Dubinin-Radushkevich İzoterm Denklemi

Bazı durumlarda adsorpsiyon datası Dubinin-Radushkevich (D-R) modeline uygulanarak adsorpsiyonun tabiatına ilişkin sonuçlara ulaşılabilir. Dubinin-Radushkevich eşitliği (Dubinin, 1965; Radushkevich, 1949) aşağıda verilmiştir.

$$\ln q = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (4.6)$$

Burada;

q_m : Birim adsorbent başına adsorplanan maddenin maksimum miktarı (mg/g)

β : Adsorpsiyon enerjisine ilişkin bir sabit ($\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$)

ε : Polanyi potansiyeli

Polanyi potansiyeli;

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (4.7)$$

eşitliğinden hesaplanır. Burada R universal gaz sabiti (kJ/mol K) ve T , K cinsinden mutlak sıcaklıktır. Bu modelin uygulamasında $\ln q$ ile ε^2 arasında çizilen grafik değerlendirilir. Eğim β sabitini verirken kayma q_m değerini verir. Daha sonra

$$E = (2\beta)^{-1/2} \quad (4.8)$$

eşitliği kullanılarak yapılan hesaplamada adsorpsiyonun tabiatına ilişkin değerlendirmeler yapılabilir (Hobson, 1969). Bu eşitlikteki E değeri, çözelti içerisinde sonsuz uzaktaki bir partikülün bir molünün adsorbent yüzeyine transferi için gerekli enerji değerinin bir ölçüsüdür. Bu değerlere bakılarak reaksiyon mekanizması hakkında bir hüküm verilebilir. Tespit edilen E değeri 8-16 kJ/mol değerleri arasında ise prosesin iyon değişimi ile gerçekleştiği, 8 kJ/mol'den küçükse adsorpsiyon prosesinin fiziksel tabiatlı olduğu ifade

edilir. Bu durumda oluşan bağların hidrojen bağları veya Van der Waals kuvvetleri şeklinde olduğu söylenir.

4.5.2 Çok Bileşenli Sistemlerde Adsorbsiyon İzotermi

Çoklu karışımlarda karışımların birbirleriyle etkileşmesi sonucu birbirlerinin adsorpsiyonunu artırıcı, azaltıcı veya etkilemeyen yönde olabilir. Çok bileşenli sistemlerde deneysel verileri modellemek için birkaç yaygın izoterm uzantıları yani, Extended langmuir eşitliği ve Jain and Snoeyink Modified Extended Langmuir Modelleri kullanılmaktadır.

4.5.2.1 Extended Langmuir Eşitliği (ELE)

Çok bileşenli sistemlerde adsorpsiyon dengesini tanımlamak için Langmuir denklemine dayanan rekabetçi adsorpsiyon için model ilk olarak Butler ve Ockrent (1930) tarafından geliştirildi. The Extended Langmuir Eşitliği (ELE), tekli sistemdeki her bir bileşen, Langmuir davranışına uyduğu zaman uygulanabilir. Bu model, adsorpsiyon enerjisine göre homojen bir yüzey olduğunu, adsorplanan türler arasında herhangi bir etkileşim olmadığını ve adsorpsiyon bölgelerinin tüm adsorplanan türlere eşit derecede erişilebileceğini varsaymıştır (Choy vd., 2000). Bu modelin matematiksel ifadesi aşağıda verilmiştir:

$$q_{e,i} = \frac{q_{max,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{i=1}^n K_{L,i} C_{e,i}} \quad (4.9)$$

İkili sistem için Extended Langmuir eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$q_{e,1} = \frac{q_{max,1} K_{L,1} C_{e,1}}{1 + K_{L,1} C_{e,1} + K_{L,2} C_{e,2}} \quad (4.10)$$

$$q_{e,2} = \frac{q_{max,2} K_{L,2} C_{e,2}}{1 + K_{L,1} C_{e,1} + K_{L,2} C_{e,2}} \quad (4.11)$$

burada $q_{\max}$ ve K_L sırasıyla tekli sistemdeki adsorbentlerin maksimum adsorpsiyon kapasitesidir (mg / g) ve Langmuir adsorpsiyon sabitleri (L / g) 'dir.

En uygun olan izoterm modelini belirlemek için, deneysel verilerle izoterm modelinden hesaplanan değerler arasındaki farkı hesaplamak için ortalama yüzde hata (% APE) kullanılmıştır (Turabik, 2008). Eşitlik (4.12)'deki N veri noktalarının sayısıdır.

$$APE (\%) = \frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{e,hes} - q_{e,den}}{q_{e,den}} \right|}{N} \times 100 \quad (4.12)$$

4.5.2.2 Jain ve Snoeyink Modifiye Edilmiş Extended Langmuir Modeli (JSME)

Jain ve Snoeyink (1973) tarafından geliştirilen ve adsorbente göre geniş moleküler boyut farkına veya kimyasal özelliklere sahip ikili sistemler için geliştirilen bir diğer model, rekabetçi adsorpsiyona dayanmayan JSME modelidir. JSME denklemi, Langmuir teorisindeki rekabeti hesaplamak için genişletilmiş Langmuir denklemine ek bir terim ekleyerek aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$q_{e,1} = \frac{(q_{\max,1} - q_{\max,2})K_{L,1}C_{e,1}}{1 + K_{L,1}C_{e,1}} + \frac{q_{\max,2}K_{L,1}C_{e,1}}{1 + K_{L,1}C_{e,1} + K_{L,2}C_{e,2}} \quad (4.13)$$

$$q_{e,2} = \frac{q_{\max,2}K_{L,2}C_{e,2}}{1 + K_{L,1}C_{e,1} + K_{L,2}C_{e,2}} \quad (4.14)$$

Eşitlik (4.13)'ün sağ tarafındaki ilk terim, adsorbentin yüzey alanı üzerinde rekabet olmadan adsorplanan 1. boyarmadde moleküllerinin sayısı için Langmuir ifadesidir. JSME denklemi kullanmak için $q_{\max,1}$ değerinin $q_{\max,2}$ değerinden büyük olması gerekir. Denklemdaki ikinci terim ise, ikinci bir boya ile rekabet halinde adsorplanan 1. boyanın miktarıdır.

4.5.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon mekanizması ve potansiyel hız kontrol basamaklarını araştırmak için çeşitli kinetik modeller vardır. Yalancı birinci ve ikinci derece ile partikül içi difüzyon modelleri adsorpsiyon hız sabitlerinin hesaplanmasında kullanılabilir.

▪ Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Adsorpsiyon kapasitesi esas alınarak önerilen yalancı birinci dereceden kinetik model ilk olarak Lagergren tarafından ortaya konmuştur. Lagergren eşitliği (Lagergren, 1898) olarakta bilinen bu eşitlik aşağıdaki şekilde yazılır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.15)$$

Bu eşitlik $t = 0$ için $q_t = 0$ ve $t = t$ için $q_t = q_t$ sınır şartları takdirinde integre edilirse,

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.16)$$

eşitliği elde edilir. Burada; q_e , denge anında aktif karbonun birim ağırlığı başına adsorpladığı BY51 ve BB3 boyarmadde miktarlarını (mg/g); q_t , herhangi bir t anında aktif karbonun birim ağırlığı başına adsorpladığı BY51 ve BB3 boyarmadde miktarlarını (mg/g); k_1 ise I. dereceden adsorpsiyon hız sabitini (1/dk) göstermektedir.

$\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiğe geçirilirse, doğrunun eğimi ve y eksenini kestiği noktadan q_e ve k_1 değerleri hesaplanabilir. Bu model, birçok durumda toplam adsorpsiyon süresi için geçerli olmamakla beraber genel olarak adsorpsiyon sürecinin ilk 20-30 dakikası için uygulanabilmektedir. $t \rightarrow \infty$ olduğu durumlarda doğru deneysel q_e değeri tayin edilebileceğinden dolayı birinci derece kinetik model iyi uyum göstermeyebilir.

▪ Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Bu model katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine dayanır. Yalancı birinci dereceden kinetik modelin aksine, tüm adsorpsiyon sürecindeki davranışı tahmin etmektedir. Yalancı ikinci dereceden kinetik model (Mckay ve Ho, 1999) eşitlik 4.17 ile gösterilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.17)$$

Bu eşitlikte k_2 ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitidir [g/(mg dak)]. Birinci mertebede olduğu gibi aynı sınır koşullarında integrali alınırsa eşitlik (4.18) elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.18)$$

t/q_e 'ye karşı t grafiğe geçirilirse, doğrunun eğimi ve y eksenini kestiği noktadan q_e ve k_2 değerleri hesaplanabilir.

▪ Partikül İçi Difüzyon Modeli

Partikül içi difüzyon modeli [Weber ve Morris, 1963] aşağıdaki gibi ifade edilmiştir.

$$q_t = k_p t^{1/2} + I \quad (4.19)$$

Burada k_p partikül içi difüzyon hız sabitidir (mg/g dak^{1/2}). q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen grafiğinin eğimi k_p hız sabitini, kesim noktası ise I değerini verir.

4.5.4 Adsorpsiyon Termodinamiği

Entropi (ΔS^0), serbest enerji (ΔG^0) ve entalpi (ΔH^0) değişimini içeren parametreler, aktif karbon üzerine BY51 ve BB3 boyarmaddeleri adsorpsiyonunun termodinamik davranışını tanımlamak için kullanılmıştır. Aşağıdaki eşitlik ile bu parametreler hesaplanmıştır.

$$\ln K_L = \ln K'_L - \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} \quad (4.20)$$

(4.20) eşitliğine göre $\ln K_L$ değerlerinin $1/T$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyonun ΔH^0 (kJ/mol) değişimi bulunabilir. K_L değeri serbest enerji değişimi (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0)'in belirlenmesinde de kullanılır.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (4.21)$$

Burada; ΔG° , serbest enerji değişimi (kJ/mol); T, mutlak sıcaklık (K) ve R universal gaz sabitidir (8.314 J/mol K). ΔS° (kJ/mol K) değişimi ise,

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (4.22)$$

(4.22) eşitliği kullanılarak hesaplandı.



5. AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE BOYAR MADDE GİDERİMİ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Liu vd. (2015), yüksek verimli ve çevreye duyarlı gözenekli selüloz bazlı biyo - adsorbenti, tekli ve ikili boya çözeltilerinden anyonik Asit blue 93 ve katyonik Metilen mavisini gidermek için akrilik asit ve akrilamid kullanarak çalışmışlardır. Biyosorbentin adsorpsiyon kapasitesine başlangıçtaki boya konsantrasyonu, biyosorbent dozaj, temas süresi, çözelti pH değeri, sıcaklık, iyonik kuvvet ve yüzey aktif madde içeriği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Hem Asit blue 93 hem de Metilen mavisini için biyo-emici maddenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 2500 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 1372 mg/g bulunmuştur. Biyo-adsorbent maddenin şartlara bağlı adsorpsiyon özellikleri, boyaların yüksek oranda uzaklaştırılmasını göstermiştir. Denge süreci için uygun izoterm modeli Freundlich izotermi olmuştur ve kinetik çalışmalar, Asit blue 93 ve Metilen mavisinin adsorpsiyonunun, gerçek olmayan ikinci dereceden kinetik modelleri izlediğini ortaya koymuştur. Adsorban davranışlar, biyo-adsorbanlar ve boya molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimler tarafından kontrol edilmiştir. Kimyasal yapıları, 4000 ve 400 cm^{-1} arasında değişen Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ile karakterize edilmiştir. Biyo-adsorbentin gramı başına karboksil ve amino gruplarının içeriği bir titrasyon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Biyo-adsorbentin yüzey ζ -potansiyeli bir Zetasizer Nano-ZS90 kullanılarak ölçülmüştür. Biyo-adsorbentin yüzey alanı, Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. BET yüzey alanı 363.6 m^2/g . Dahası, geri dönüştürülebilirlik deneyleri, biyosorbentin, ikili boyalar, tuz ve yüzey aktif madde içeren kompleks sistemlerde bile sabit adsorpsiyon kapasitesine sahip en az üç döngü için yeniden kullanılabilirliğini göstermiştir. Tekli sistemde boyarmaddelerin adsorpsiyonunda; adsorban (20-30 mesh), temas süresi çalışması haricinde 90 dakika boyunca 200 mL boya çözeltisine ilave edilmiştir. Solüsyondaki artık boya miktarı, UV-vis spektrumları (UV-2900) ile izlenmiştir ve boya konsantrasyonu, maksimum absorpsiyonda absorbans ile hesaplanmıştır. Başlangıçtaki boya konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi, 200 ve 2500 mg/L aralığında, 25 °C'de 0.4 g biyo-adsorbent dozajıyla araştırılmıştır. Biyo-adsorbent dozajın boya çıkarma verimliliği üzerindeki etkisi, 0,1-0,5 g aralığında 25 °C'de 200 mg/L boya başlangıç konsantrasyonu ile araştırılmıştır. Sırasıyla 0.4 g biyo-adsorbent ve 200 mg/L boya başlangıç konsantrasyonu ile temas süresinin (0-150 dakika), pH (5-9) ve

sıcaklığın (20-70 °C) etkileri de araştırılmıştır. Elektrolit ve yüzey aktif maddenin boya giderme verimi üzerindeki etkilerini değerlendirmek için Sodyum klorür (0 ve 0.6 mol /L) ve Sodyum dodesil sülfat (0 ve 10 mmol/L) kullanılmıştır. Tüm testler üçer kez gerçekleştirilmiştir. Böylece, selüloz bazlı biyolojik emici madde, endüstriyel tekstil atık suyundan boyaların uzaklaştırılması için etkili bir şekilde kullanılabilirdiği görülmüştür.

Kurniawan vd. (2012) yaptıkları çalışmada, *Sapindus rarak*'ın tropikal meyve örtüsü tohumundan doğal yüzey aktif madde kullanarak mikrodalga radyasyonu ile organik bentonit hazırlanması gerçekleştirilmiştir. Bentonit kullanılmadan önce H₂O₂ çözeltisi kullanılarak saflaştırılmıştır. Tekli ve ikili sistemlerdeki iki boyanın (yani Basic blue 9 ve Basic green 4) uzaklaştırılması için bentonitin ve modifiye formunun adsorpsiyon performansı incelenmiştir. Tek sistemlerdeki adsorpsiyon denge verilerini değerlendirmek için Langmuir ve Freundlich modelleri uygulanmıştır. Model parametrelerinin yorumundan, Langmuir modelinin en iyi gösterimi verdiğini bulmuşlardır. Yüzey aktif madde-bentonitin toplam gözenek hacmi (V_T) bentonitten yüksek iken yüzey alanı (S_{BET}) bentonitten daha düşük bulunmuştur. Bunun nedeni büyük olasılıkla, organik modifikatörün bentonit aralıklarında araya sokulması sonucu daha büyük gözenek oluşumundan kaynaklanmıştır.

Allen vd. (2004) yaptıkları çalışmada Turba üzerine üç temel boyanın, yani Basic blue 3, Basic yellow 21 ve Basic red 22 'nin adsorpsiyonu rapor etmişlerdir. Denge soğurma izotermi üç tek bileşenli sistem için ölçülmüştür. Denge 21 gün sonra sağlanmıştır. Deneysel izoterm verileri Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Tempkin ve Toth izoterm denklemleri kullanılarak analiz edilmiştir. Tek bileşenli izoterm parametrelerinin belirlenmesinde farklı hata kriterlerinin kullanılmasının etkisini araştırmak ve böylece adsorpsiyon sürecini tanımlayan en iyi izoterm ve izoterm parametrelerini elde etmek için ayrıntılı bir hata analizi yapılmıştır. Doğrusal dönüşüm modeli Redlich-Peterson modeli ile en yüksek R² regresyon katsayısını sağlamıştır. Redlich-Peterson modeli aynı zamanda doğrusal olmayan hata fonksiyonlarını kullanarak üç boyanın deneysel verilere en iyi uyumu sağlamıştır. Tek bileşenli veri kullanılarak ikili sistemlerin izoterm verilerini öngörmek için genişletilmiş bir Langmuir modeli kullanılmıştır. Teorik ve deneysel veriler arasındaki korelasyon, boyalarla boya-yüzey etkileşimleri arasındaki rekabetçi ve etkileşimli etkiler nedeniyle sınırlı bir başarı elde etmiştir.

Choy vd. (2000) adsorbent olarak Filtrasorb 400 aktif karbonu kullanarak su banyosunda çalkalama ile Asit blue 80, Asit red 114 ve Asit yellow 117'nin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Üç tek bileşenli ve üç ikili, Asit blue 80 + Asit red 114, Asit blue 80 + Asit

yellow 117 ve Asit red 114 + Asit yellow 117 izotermi belirlenmiştir. İkili adsorpsiyon verisini tahmin etmek veya ilişkilendirmek için hangisinin en uygun model olduğunu belirlemek amacıyla, çok-bileşenli denge adsorpsiyon izotermi tahmin etmek için dört model karşılaştırılmıştır. En uygun modelin Langmuir modeli olduğu belirlenmiştir.

Maleki vd. (2016) yaptıkları çalışmada, amin fonksiyonlu çok katlı karbon nanotüpler (CNT-NH₂) üretim maliyeti uygun etkin bir yöntem geliştirmek ve bu CNT-NH₂ maddesinin tek ve çift sistemli anyonik boyaları adsorbe etme kabiliyetini araştırmışlardır. Bu amaçla, bozulmamış CNT 'ler, sırasıyla (-NH₂) ve (-NH) yani birincil ve ikincil işlevsel gruplar tarafından işlevselleştirilmiştir. Adsorpsiyon için anyonik boya modelleri olarak Asit blue 45 (AB45) ve Asit black 1 (AB1) kullanıldı. FTIR, SEM, BET, Raman Spektrumu ve Zeta potansiyeli ölçümleri sentetik nanokompozitin karakterizasyonu için kullanılmıştır ve bu teknikler, amino işlevselleştirilmiş CNT 'lerin olumlu bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir. pH, başlangıçtaki boya konsantrasyonu, adsorban miktarı gibi farklı operasyonel parametrelerin boya çıkarma üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Boya adsorpsiyon izotermi ve kinetiği de çalışılmıştır. Bu çalışmanın sonuçları, CNT-NH₂ ve AB1 arasındaki daha güçlü etkileşimlerin hem tekli hem de ikili boya sistemlerinde AB5'e kıyasla AB45'in daha yüksek miktarda adsorpsiyonu olduğunu göstermiştir. Dahası, AB45 ve AB1 için, tekli boya çözeltilerinde incelenen işlevselleştirilmiş nanotüpün maksimum adsorpsiyon kapasitesi 714 ve 666 mg/g olarak belirlenmiştir. Asit boyalarının uzaklaştırılması için bu kapasiteler son derece yüksektir. CNT-NH₂ üzerindeki AB45 ve AB1 adsorpsiyonunun hem tekli hem de ikili sistemlerdeki Langmuir izoterm modeli ve gerçek olmayan ikinci derece kinetik modeli izlediği bulunmuştur.

Turabik (2008) yaptığı çalışmada Basic yellow 28 ve Basic red 46 boyalarının ikili karışımının bentonit üzerindeki adsorpsiyonu incelemiştir. İkili karışımlardaki Basic Yellow 28 ve Basic Red 46 'nın eşzamanlı analizi için birinci derece türev spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri toplu bir sistemde gerçekleştirilmiştir. Deneysel verilere tek ve çok bileşenli Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır ve izoterm sabitleri Basic Yellow 28 ve Basic Red 46 boyaları için hesaplanmıştır. Tek solüsyonlu sistemde Basic Yellow 28 ve Basic Red 46 boyaları için tek katlı bentonit kapsama kapasiteleri sırasıyla 256.4 mg/g ve 333.3 mg/g olarak bulunmuştur. Bentonit üzerine ikili karışımdaki Basic Yellow 28 ve Basic Red 46 boyalarının denge alım miktarlarının diğer boya konsantrasyonlarının artmasıyla düştüğü ve karşıt bir etki gösterdiği gözlenmiştir.

Hazzaa ve Hussein (2015) ham zeytinyağı (OS) ve zeytinden (OSAC) hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon verimini incelemişlerdir. Adsorpsiyon deneyleri, temas süresi, başlangıçtaki metilen mavisi boyası, adsorbent dozajı, pH ve sıcaklık değişen koşullar altında yürütülmüştür. Deneysel denge verileri Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich ve Harkins-Jura izotermi kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetik boya, 1. Derece kinetik model, 2. Derece kinetik model ve partikül içi difüzyon modeli kullanılarak analiz edilmiştir. Sonuçlar, sıcaklık arttıkça boya giderim yüzdesinin arttığını, ancak başlangıçtaki boya konsantrasyonundaki artışla birlikte azaldığını göstermiştir. En yüksek adsorpsiyon için gereken optimum pH değeri 5 olarak bulunmuştur. Kinetik çalışmalar, OS ve OSAC üzerine adsorpsiyon metilen mavisinin ikinci dereceden kinetik modeli izlediğini göstermiştir. Sonuçlar, zeytinyağı ile aktive olan karbonun, metilen mavisinin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Pajootan vd. (2011) Alüminyum elektrot kullanarak elektrokoagülasyon (EC) işlemi ile ikili sistem boya giderimini yığın elektrokimyasal reaktöründe incelemişlerdir. Boyar madde olarak C.I. Acid Yellow 220 ve C.I. Acid Black 52 kullanılmıştır. İletkenlik, akım yoğunluğu, başlangıç boya konsantrasyonu ve pH gibi çalışma parametrelerinin elektrokoagülasyon prosesine etkisi incelenmiş ve elektrik enerjisi tüketimi hesaplanmıştır. Ayrıca yün boyama işlemi gerçekleştirilmiş ve renkli atık suyundan elektrokoagülasyon işlemi ile boya giderimi incelenmiştir. Akım yoğunluğunun 40 A/m^2 'ye yükselmesinin boya giderme verimliliğini arttırdığı ve EC işlemi için optimum pH 'ın 5 olduğu bulunmuştur. Elektrolit konsantrasyonunun 0 ve 8 g/L'ye yükseltilmesi, renk giderimi üzerinde göz ardı edilebilir bir etkiye sahip olmuştur ancak elektrik enerjisi tüketimini azaltmıştır. Tekli ve ikili sistemler ve sentetik çözeltiler ile renkli atık su sonuçları birbirine yakın olduğundan dolayı için elektrokoagülasyon işleminin renkli atık sulardan boyaları uzaklaştırmak için etkili bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

Fernandez vd. (2015) yaptıkları çalışmada, metilen mavisinin ve Rhodamine B'nin ikili sulu çözeltilerden biyolojik olarak adsorpsiyonu matematiksel modelleme yoluyla analiz edilmiştir. Bu çalışma, boyaların dinamik ikili adsorpsiyonunu öngören yeni bir model sunmayı amaçlamıştır. Doğrusal bir itici kuvvet modeli ile birleştirilmiş değiştirilmiş Langmuir çok bileşenli izoterminden oluşmuştur. Model parametrelerini belirlemek için, muamele edilmemiş ve alkalın ile muamele edilmiş biyosorbent kullanılıp deney sonuçları ile iyi bir uyum içinde olduğu görülmüştür.

Satyawali ve Balakrishnan (2007) yaptıkları çalışmada çeşitli tarımsal atıkların termal aktivasyonu ile hazırlanan 19 adet karbon örneğini incelemişlerdir. Küspe, küspe külü, talaş, odun külü ve biyolojik olarak arıtılmış içki, pirinç kabuğu külü gibi tarım atıkları kullanmışlardır. Fosforik asit ile karbonlaştırılmış küspede maksimum renk giderme oranı %50 olarak bulmuşlar. Bununla birlikte, ticari olarak aktive edilmiş karbonlar AC (ME) ve AC (LB), % 80'den fazla renk giderme üzerinde daha iyi performans gösterdiğini bulmuşlardır. Renk giderimin yanı sıra, aktif karbon işlemi de kimyasal oksijen talebinde (KOİ), toplam organik karbondaki (TOC), fenolde ve toplam Kjeldahl azotunda (TKN) azalma gösterdiğini bulmuşlardır.

Khaled vd. (2007) yaptıkları çalışmada atık sulardan doğrudan boyar maddelerin giderilmesi için önemli bir yatırım gerektirmeyen verimli bir süreç önermişlerdir. Atık sudan Direct Navy Blue 106 (DNB-106) uzaklaştırılması için, atıklardan geliştirilen aktive karbon karakterize edilmiş ve kullanılmıştır. Düşük maliyetli aktif karbonlarla DNB-106 adsorpsiyon dengesi ve kinetiği üzerine sistematik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları farklı başlangıç konsantrasyonlarında, temas süresi, pH değeri ve adsorbent dozları gibi parametrelerle çalışılmıştır. Hem Langmuir hem de Freundlich modelleri, adsorpsiyon verilerini makul bir şekilde karşılamıştır. DNB-106 konsantrasyonu 150 mg/L ve 2 g/L karbon konsantrasyonu için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 107.53 mg/g olarak belirlenmiştir. Kinetik çalışmalar, başlangıçtaki boya konsantrasyonu, temas süresi ve katı maddenin sıvı konsantrasyona olan etkisini tanımlamak için yürütülmüştür. Geliştirilmiş karbon DNB-106'nın sıvı endüstriyel atıklardan uzaklaştırılması için başarılı bir şekilde kullanılabileceği gözlemlenmiştir.

Kumar vd. (2016) fox kabuğu, 600 °C aktivasyon sıcaklığında ve 2:0 emdirme oranıyla çinko klorür aktivatörü ile aktive edilip yüksek yüzey alanlı aktif karbon üretmişlerdir. Hazırlanan aktif karbonun (BET) yüzey alanı 2869 m²/g, toplam gözenek, mikro gözenek ve mezo gözenek hacmi 1.96, 1.68 ve 0.28 cm³/g olarak bulunmuştur. Metilen mavisi ve fenol, hazırlanan yüksek yüzey alanlı aktif karbon üzerine adsorpsiyon deneyi için adsorbent olarak kullanılmıştır. Metilen mavisi ve fenolün adsorpsiyon kinetiği, yaygın kinetik modeller, diğer bir deyişle, yalancı birinci dereceden model, yalancı ikinci dereceden model ve parçacık içi difüzyon modeli kullanılarak incelenmiştir. Hazırlanan aktive karbon üzerindeki bu adsorbatların deneysel adsorpsiyon izotermi, üç izoterm modeli kullanılarak analiz edilmiştir: Langmuir, Freundlich ve Tempkin. Metilen mavisinin denge adsorpsiyonu (q_e), başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L'den 500 mg/L'ye

arttırıldığında 249.88 'den 968.74 mg/g'a, fenol için ise 19.84 'den 75.37 mg/g'ye yükselmiştir. Negatif değerler entalpi değişimi (MB için $\Delta H^0 = - 2.93$ kJ/mol ve fenol için - 16.92 kJ/mol), FNAC üzerine MB ve fenol adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu belirtmiştir.

Shanthi ve Mahalakshmi (2012) yaptıkları çalışmada, düşük maliyetli bir adsorbent olarak biyolojik atık materyal olan Tamarand Çekirdeği Tozunu (TKP) kullanmışlardır. Düşük maliyetli adsorbent Tamarand Çekirdeği Tozu (TKP) ve Ticari Aktifleştirilmiş Karbon (CAC) kullanılarak ikili karışımının sulu çözeltisindeki (Malahit Yeşil ve Metilen Mavisi) boyaların kombine giderilmesi ve bunların etkinliğinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Başlangıç konsantrasyonu, pH, doz ve temas süresinin değişimi adsorpsiyon sürecini etkilemiştir. Bu çalışmanın sonuçlarına göre, adsorpsiyon işlemlerinin, ikili karışımın sulu çözeltilerinde boyaların adsorpsiyonu için geçerli olduğu sonucuna varmışlardır. TKP, atık su arıtımında CAC 'ye alternatif bir adsorban olarak düşük maliyetli adsorbent olarak boyaların uzaklaştırılması için kullanılabilmiştir. TKP 'nin, CAC ile karşılaştırılabilir bir etkinliğe sahip olduğunu, optimum dozu beklediğini görmüşlerdir.

Yu ve Luo (2014) Anyonik (methyl orange, MO) ve katyonik boyaların (metilen mavisi, MB) adsorpsiyon giderimi için yer elması kökenli mezo gözenekli aktif karbonu (MAC) incelemişlerdir. Toplu adsorpsiyon deneyleri, her iki boyanın adsorpsiyon verisinin Langmuir modeli ve gerçek olmayan ikinci dereceden kinetik ile iyi uyduğunu bulmuşlardır. MB ile adsorbe edilen MB ve MO, sırasıyla endotermik ve ekzotermik olduğu görülmüştür. Asit durumu, katyonik boya ilk adsorpsiyon hızını sınırlarken, elektrostatik çekim ile MAC yüzeyine hareket eden anyonik boya moleküllerini geliştirmiştir. Parçacık içi difüzyon, difüzyon işleminin tamamında yer almıştır, ancak tek oran kontrol aşamasını içermemiştir. Hesaplanan film difüzyon katsayısı (D_f) değerleri, 10^{-6} ile 10^{-8} cm²/s aralığında, film içerisindeki difüzyon katsayısı (D_i) değerlerinden iki kat yüksek olup film difüzyonunun tüm difüzyonu kontrol ettiğini göstermiştir. Film difüzyonunun, sulu çözeltiden katı yüzey üzerine hareket eden boya moleküllerinin tüm difüzyon hızlarını kontrol ettiğini göstermiştir. Üstelik, bu çalışmada elde edilen her iki boyadaki D değerleri, bildirilen birçok karbon adsorbentinden daha üstün olduğu görülmüştür. Bu yüksek D değerleri, MAC 'ın daha gelişmiş iç yüzeyinin ve daha yüksek mezo gözenek sonucu ortaya çıkması olmuştur ve buda difüzyon oranını arttırmıştır.

Filipkowska vd. (2004) reaktif boya karışımlarının KOH ile aktive edilmiş kitin üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Üç ayrı ikili karışım test edilmiştir. Her bir karışım,

ikinci renk olarak Blue D-5RN ve Yellow D-5GN veya Red D-8B veya Black DN içermiştir. Testler pH ayarı yapılmadan ve pH ayarlamasının ardından 3.0 yapılmıştır. Sonuçlar, çift Langmuir izoterminden tayin edilen sabitlere dayanmıştır. pH ayarı olmayan örneklerde Blue D-5RN 'nin (kontrol numunesi) maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 97 mg/g ve pH ayarlamalı (pH = 3) numunede 205 mg/g Red D-8B ve Blue D-5RN karışımının adsorpsiyon kapasitesi, sırasıyla sırasıyla 93 ve 196 mg/g ve sırasıyla Yellow D-5GN - 103 ve 214 mg/g içeren bir karışıma ulaşmıştır. Karışımındaki boya giderimi, karışımlar için Langmuir eşitliği ve bir karışımındaki Blue D-5RN 'de 7 sabiti karıştırarak değerlendirilmiştir. Bir karışımındaki Blue D-5RN'nin adsorpsiyon kapasitesi pH ayarı yapılmamış numunelerde bir boya karışımının adsorpsiyon kapasitesinden % 8.8 daha düşük olduğu görülmüştür. Ayarlanan pH 'lı numunelere kıyasla % 9.4 daha düşük olmuştur. İkinci boya türüne ve pH değerine bağlı olarak, K₁ değerinde açık bir düşüş gözlenmiştir. Kimyasal yapının yüksek bir benzerliği ile karakterize edilen Blue D-5RN ve Red D-8B, aktif bölgeler için daha güçlü bir şekilde yarışmıştır. Bir karışımındaki Blue D-5RN için belirlenen K sabitlerinde daha yüksek (yaklaşık 9 kat) azalma ile teyit edilmiştir. Deneysel veriler, pH = 3 olan numunelerde, boyalar arasındaki aktif alanlar için rekabetin zayıf olduğunu göstermiştir.

Pereira vd. (2014) yaptıkları çalışmada, kakao kabuklarından ve *siriguela* tohumlarından aktif karbon üretmişlerdir. Üretilen aktif karbon üzerindeki BSA ve α -laktalbümin proteinlerinin adsorpsiyonunu değerlendirmişlerdir. Artıklar ZnCl₂ ve H₃PO₄ ile emdirilmiştir. DTA / TG ve FTIR bu materyal ile yapılmıştır. Karbonizasyon azot akımı altında 40 dakika boyunca 500 ° C'de gerçekleştirilmiştir ve elde edilen aktif karbonlar yıkanmış, kurutulmuş ve depolanmıştır. Ortaya çıkan karbonlar, dokusal özellikleri açısından karakterize edilmiştir. Ek olarak, adsorpsiyon çalışması, BSA ve α -laktalbümin kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aktive edilmiş karbonlar, 642 m²/g 'dan daha yüksek yüzey alanlarına sahip olmuşlardır. H₃PO₄ ile emdirilen, ilk yapısını ve karbon dokusal özelliklerini değiştirmede daha etkili olmuştur ve bu etki, α -laktalbümin proteininin adsorpsiyonu için elverişli olmuştur. ZnCl₂ ile emdirme, BSA'nın adsorpsiyonunda daha etkili olan aktif karbonlarla sonuçlanmıştır. Her iki durumda da, aktif karbon üretiminde bir öncül olarak *siriguela* tohumu kullanılması uygun bulunmuştur. Gerçek olmayan ikinci dereceden model her iki protein için de zaman denge deneysel verilerine tatmini bir şekilde yerleştirilmiştir.

Shafey vd. (2016) yaptıkları çalışmada, asidik, bazik ve hidrofobik aktifleştirilmiş karbon üretmişler ve bu aktif karbonu metilen mavisinin gideriminde kullanılmışlardır. Aktif karbon (AC), palmye yaprağı kullanılarak KOH aktivasyonu ve bunu takiben nitrik asit

oksidasyonu ile asidik yüzeye sahip olan oksitlenmiş aktif karbon (OAC) üretmek üzere hazırlanmıştır. Temel aktifleştirilmiş karbonlar (BAC), sırasıyla bazik aktive karbonlar BAC-EDA ve BAC-PDA üreten etilen diamin (EDA) ve propilen diamin (PDA) kullanılarak OAC 'nin yüzey işlevselleştirilmesi yoluyla hazırlanmıştır. Hidrofobik aktif karbonlar (HAC) sırasıyla hidrofobik aktif karbon HAC-EA ve HAC-AN üreten etilamin (EA) ve anilin (AN) kullanılarak OAC yüzey işlevselleştirilmesi yoluyla hazırlanmıştır. AC için mikro gözeneklilik ve yüzey alanı yüksek ($823 \text{ m}^2/\text{g}$), ancak oksidasyon ve yüzey işlevselleşmesinden sonra yüzey alanı ve yüzey mikro gözenekliliği azalmıştır. FTIR spektrumları ise; OAC üzerindeki -COOH grubu neredeyse yüzey işlevselleştirmesinden sonra kaybolmuştur. Metilen mavisi adsorpsiyonu, yalancı sıfır veya yalancı birinci dereceden modellerden daha fazla yalancı ikinci dereceden modeli izlemiştir ve HAC 'lerde daha hızlı adsorbe olmuştur. Denge adsorpsiyonu verileri, Langmuir modelini, Freundlich modelinden daha fazla uymuştur; HAC-EA, metilen mavisinin en büyük adsorpsiyon kapasitesini göstermiştir. Metilen mavisinin adsorpsiyon kuvvetleri büyük olasılıkla hidrofobiktir.

Demiral vd. (2010) yaptıkları çalışmada zeytin küspesinden aktif karbon üretilip özelliklerini araştırmışlardır. Zeytin küspesi $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de N_2 atmosferi altında karbonize edilmiştir. Aktivasyon sıcaklığının ve süresinin etkileri incelenmiştir. Ortaya çıkan aktif karbonlar, gözenekliliklerini ve gözenek büyüklüğü dağılımlarını ölçerek karakterize edilmiştir. Üretilen aktif karbonların BET yüzey alanları 523 ve $1106 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değişmiştir. Toplam gözenek hacmi 0.2981 'den $0.6067 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a yükseltilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi iyot sayıları ile gösterilmiştir. Aktif karbonların yüzey kimyasal özellikleri FTIR spektroskopik metodu ve Boehm titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Hazırlanan aktif karbonların mikro yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Deneysel veriler aktifleştirilmiş karbonların özelliklerinin, işlemin son sıcaklığına ve nihai sıcaklıktaki işlemin süresine bağlı olduğu kanıtlanmıştır.

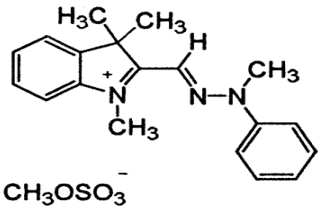
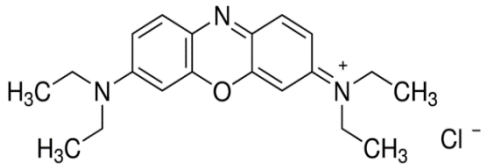
6. MATERİYAL VE METOT

6.1 Materyaller

Bu tez çalışmasında katyonik boya olarak C.I. Basic Yellow 51 (BY51) ve Basic Blue 3 (BB3) boya ları kullanıldı. Boyalar DyStar firmasından temin edildi ve saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı. Boyar maddelerin yapısı ve özellikleri Tablo 6.1’de verilmektedir.

Deneylerde kullanılan (BB3) ve (BY51) boya maddelerinin stok çözeltileri, 1000 mg / lık boyarmadde tartılıp 1 L damıtılmış suda çözündürülmesiyle 1 g/L (1000 ppm) derişiminde hazırlandı. Farklı başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarında (25 ila 100 mg / L) boyarmadde çözeltileri, stok boyarmadde çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlandı.

Tablo 6.1. Kullanılan Boyarmaddelerin Özellikleri

Boyarmadde	Kimyasal yapısı	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kimyasal formülü	λ_{max} (nm)
C.I. Basic Yellow 51		403,5	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O ₄ S	425
Basic Blue 3		359,89	C ₂₀ H ₂₆ ClN ₃ O	655

6.2 Aktif Karbonun Hazırlanması

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan aktif karbonun üretimi için hammadde olarak kayısı çekirdekleri ve badem kabukları kullanıldı. İlk önce kayısı çekirdekleri ve badem kabukları ayrı ayrı öğütülüp -50+100 mesh tane boyutuna elendi. -50+100 mesh tane boyutundaki kayısı çekirdeği ve badem kabuğundan eşit miktarda tartılıp homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırıldı. Kimyasal aktivasyon işlemi için; 20 gr ikili karışım hammaddesi ile 20 gr K_2CO_3 (% 99), 1:1 oranında karıştırılıp üzerine 400 mL distile su ilave edilerek manyetik karıştırıcıda (Termal marka, N11150M Model) 70°C ve 600 rpm karıştırma hızında 3 saat tamamen homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırıldı. Bu karışım, K_2CO_3 ile hammadde arasında kimyasal etkileşimin gerçekleşmesi için 60°C etüvde 24 saat bekletildi. Etüvden çıkarılan ve kısmen suyu uzaklaştırılmış olan karışım 800 °C kül fırınında 1 saat N_2 gazı geçirilerek karbonizasyon işlemine tabi tutuldu. Karbonizasyon sonrasında elde edilen katı üründen (gözenekli katı) K_2CO_3 'ı uzaklaştırmak için 1 M HCl çözeltisinin 400 ml'siyle manyetik karıştırıcıda 60 °C'de 600 rpm karıştırma hızında 1 saat süre ile karıştırılarak yıkandı. Daha sonra HCl ile yıkanan katı ürün süzgeç kağıdından süzülerek pH'ı nötr olana kadar distile su ile yıkandı. Yıkanan örnek 80°C'deki etüvde 24 saat süre ile kurutulup elde edilen kuru aktif karbon miktarından üretim verimi hesaplandı (Yaklaşık % 19). Etüvde kurutulmuş granül haldeki aktif karbon örnekleri nem almaması için ağzı kapalı bir şekilde muhafaza edilmiş ve karakterizasyon testlerine tabi tutuldu.

6.3 Kullanılan Adsorbentin Karakterizasyonu

6.3.1 Nem Tayini

Elde edilen aktif karbonun, nem tayini Mettler LJ16 marka nem tayin cihazı kullanılarak yapıldı. Bunun için cihazında 105 °C 'de bekletilerek analizi yapıldı.

6.3.2 Uçucu Madde Tayini

1 g hammadde karışımı tartılıp sabit tartıma gelmiş kapaklı krozeye yerleştirildi ve önceden ısıtılmış 900±20°C'deki kül fırınına yerleştirildi. Kroze kül fırınında 7 dakika

bekletildikten sonra çıkarılıp desikatöre alındı. Soğutulduktan sonra kroze tartılıp uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak tayin edildi (ASTM E 897-82).

Uçucu madde (%)

$$= \left[\frac{A - B}{A} \times 100 \right] - M \quad (6.1)$$

A = Numunenin ısıtılmadan önce ağırlığı, (g)

B = Numunenin ısıtılmadan sonraki ağırlığı, (g)

M = Kullanılan numunenin nem yüzdesi, (%)

6.3.3 Kül Miktarı Tayini

Uçucu madde miktarı tayini yapılırken aynı kroze kapaksız bir şekilde önceden ısıtılmış 600°C'deki kül fırınında 3 saat bekletilerek sabit tartıma getirilen numuneler bir desikatörde soğutulduktan sonra tartıldı. Numunedeki kül miktarı aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı (ASTM D 1102-84).

Kül miktarı (%)

$$= \frac{A}{B} \times 100 \quad (6.2)$$

A = Numunenin yakılmadan sonraki ağırlığı, (g)

B = Numunenin yakılmadan önceki ağırlığı, (g)

6.3.4 Sabit Karbon Tayini

Sabit Karbon miktarı ise aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$\text{Sabit Karbon (\%)} = 100 - (\% \text{ Uçucu M. M.} + \% \text{ Nem M.} + \% \text{ Kül M.}) \quad (6.3)$$

Hammadde için elde edilen nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon değerleri Tablo 6.2'de verilmiştir.

6.3.5 pH_{pzc} Tayini

1 L 0.01 M NaCl çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiden 50 ‘şer mL alınıp 11 adet 100 mL ‘lik erlenlere konuldu. Erlenlerdeki çözeltilerin pH ayarlaması için 0.1 M ve 0.01 M HCl ile 0.1 M ve 0.01 M NaOH çözeltileri kullanılarak pH ‘ları 2;3;4;5,6,7,8;9;10;11;12 olacak şekilde ayarlandı. Üretilen aktif karbondan 0.15 g alınarak her bir erlene ilave edildi. Erlenler su banyosuna yerleştirilip sıcaklık 25°C ve devir hızı 150 rpm olacak şekilde ayarlanıp 48 saat çalkalandı. Son pH‘lar okunarak, başlangıç pH ‘larına karşı ΔpH ‘lar grafiğe geçirildi. Eğrinin eksenini kestiği nokta sıfır yük noktası olarak belirlendi ($pH_{pzc} = 4.6$). Aktif karbonun yüzey yükü pH_{pzc} ’nin üstünde negatif, altında ise pozitifdir. Bu nedenle pH’nın etkisi 5-11 aralığında çalışıldı.

6.3.6 BET Yüzey Alanı Analizi

Elde edilen aktif karbon numunesinin BET yüzey alanı ölçümü Quantachrome marka Quadrasorb SI Model BET cihazı kullanılarak 77 K’de azot adsorpsiyonu ile yapıldı ve aktif karbona ait özellikler Tablo 6.2’de verilmiştir.

Tablo 6.2. Deneylerde kullanılan aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri

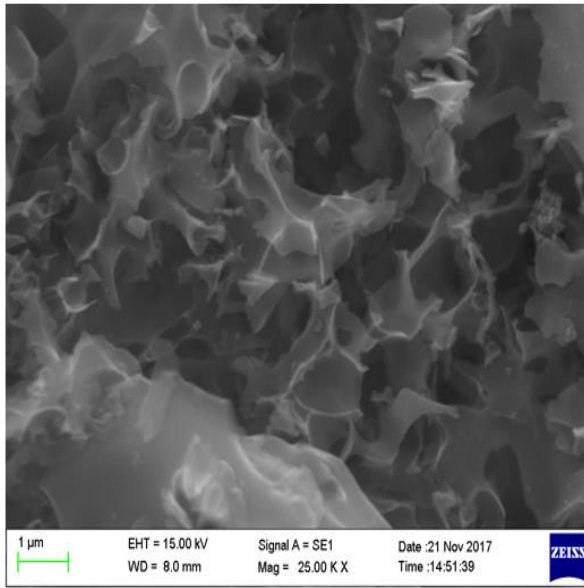
Özellikler	Değerler
Kül, %	0.21
Uçucu madde, %	16.95
Sabit Karbon, %	76.83
BET yüzey alanı, m ² /g	1329.31
Toplam gözenek hacmi, cm ³ /g	0.7472
Ortalama gözenek çapı, nm	2.2483
pH _{pzc}	4.60

6.3.7 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

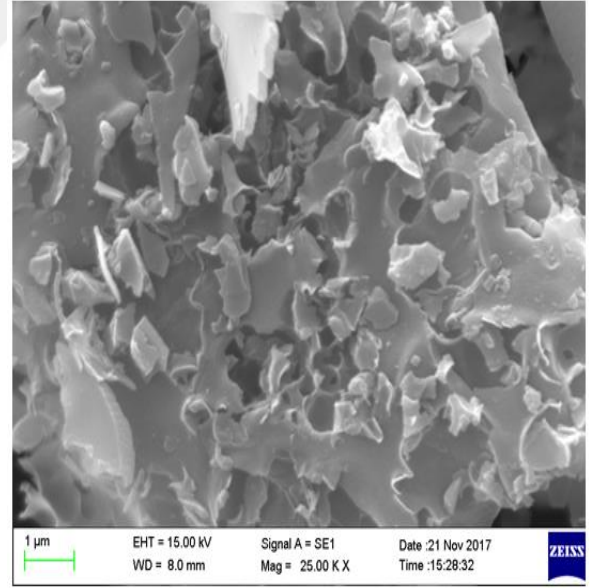
Elde edilen aktif karbonun gözenek yapısını göstermek için SEM analizleri Zeiss EVO (MA 10 Modeli) marka cihaz ile gerçekleştirildi. Aktif karbonun boya adsorpsiyonundan önce ve sonraki SEM görüntüleri Şekil 6.1a ve b'de verilmiştir. Şekil 6.1b'de adsorpsiyon sonrasında aktif karbonun yüzeyi ve gözeneklerinin boyarmadde ile kaplandığı açıkça görülmektedir.

6.3.8 FT-IR Analizi

Adsorbentin yüzeyindeki fonksiyonel gruplar, KBr disk peletleme tekniği kullanılarak Perkin Elmer marka FT-IR spektroskopisi ile analiz edildi. Aktif karbonun, adsorpsiyon öncesi ve sonrası spektrumları Şekil 6.2 a, b ve c'de verilmiştir.



(a)

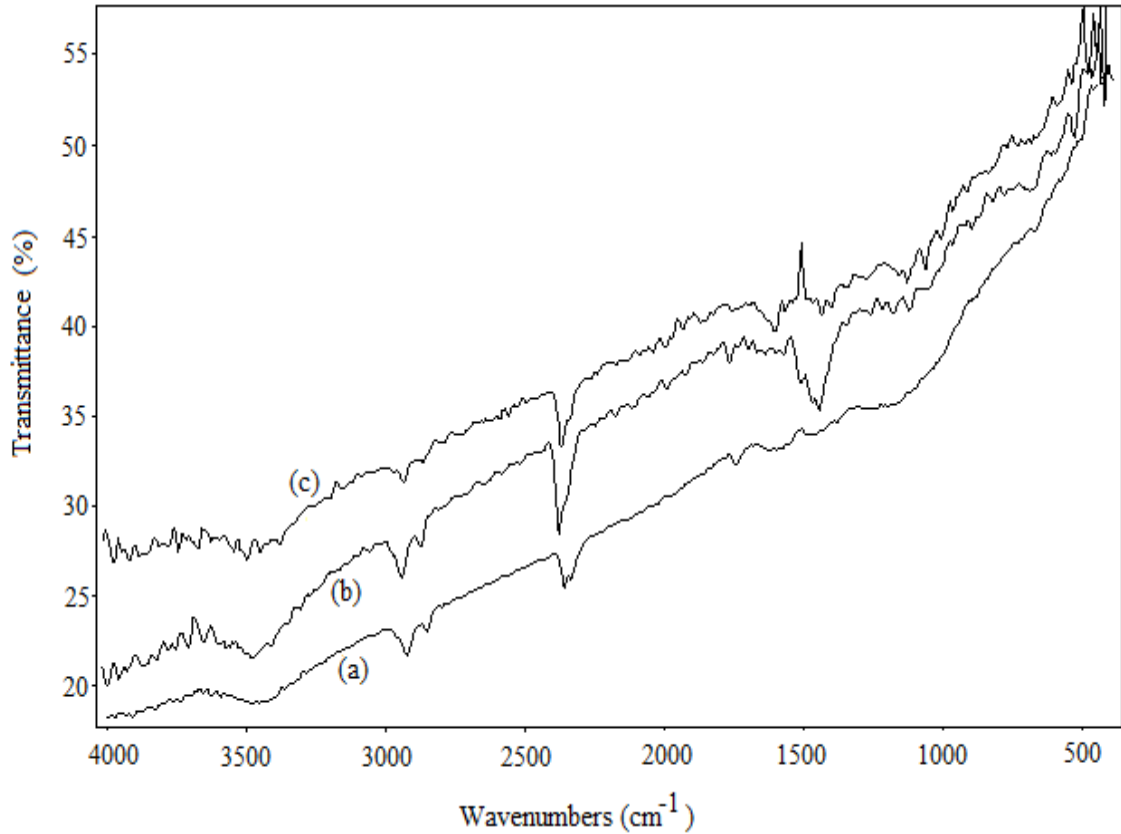


(b)

Şekil. 6.1. SEM görüntüleri, (a) Boyarmadde adsorpsiyonundan önce aktif karbon (b) Boyarmadde adsorpsiyonundan sonra aktif karbon

6.4 Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri için, katyonik boyalar BB3 ve BY51 kullanılmıştır. Tekli sistem için, deneyler 300 mL'lik balon jojede, 400 rpm karıştırma hızında 0,03 gr adsorbent kullanılarak maksimum adsorpsiyon kapasitesine pH'nı (5-11), konsantrasyonun (25-100 ppm) ve sıcaklığın etkisi (25-45 °C) incelenmiştir. Deneyler sırasında belirli aralıklarla alınan 5 mL'lik örnekler, katı partikülleri uzaklaştırmak için 10 dakika 6000 rpm'de santrifüjlendi. Daha sonra kalıntı konsantrasyonu bir Shimadzu UV/Vis-1201 spektrofotometre kullanarak sırasıyla BB3 için 655 nm ve BY51 için 425 nm maksimum absorpsiyon dalga boylarında (λ) analiz edildi. Çözeltilerin pH'nı ayarlamak için 0.1 M HCl ve NaOH çözeltileri kullanıldı. Tekli sistemde boyaların kalibrasyon eğrileri farklı konsantrasyondaki boyaların absorbans değerleri ölçülerek hazırlandı



Şekil 6.2. FT-IR spektrumu (a) Adsorpsiyondan önce aktif karbon (b) BY51 boyarmaddesi adsorplanmış (c) BB3 boyarmaddesi adsorplanmış

Dengede adsorbentin birim ağırlığı başına her bir boya için adsorplanan boya miktarı, $q_{e,i}$ (mg/g) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı:

$$q_{e,i} = \frac{(C_{o,i} - C_{e,i}) \times V}{m} \quad (6.4)$$

burada $C_{o,i}$ ve $C_{e,i}$ sırasıyla her bir bileşen için başlangıç ve denge halindeki boyarmadde konsantrasyonları (mg/L), V çözelti hacmi (L) ve m ise kullanılan adsorbentin kütlesini (g) göstermektedir.

Adsorplanan boyarmaddenin verimi ($Ads_i, \%$) ve toplam adsorpsiyon verimi ($Ads_{Top}, \%$) aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplandı.

$$\% Ads_i = \frac{C_{o,i} - C_{e,i}}{C_{o,i}} \times 100 \quad (6.5)$$

$$\% Ads_{Top} = \frac{\sum (C_{o,i} - C_{e,i})}{\sum C_{o,i}} \times 100 \quad (6.6)$$

İkili sistem için adsorpsiyon çalışmaları pH=9, 25 °C ve 400 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Çalışmalarda her deney için birinci boyarmaddenin (BB3) başlangıç konsantrasyonu 25-100 mg/L aralığında değiştirilirken, ikinci boyarmaddenin (BY51) konsantrasyonu 25-100 mg/L aralığında sabit tutulmuştur. Adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan ve BY51 (A) ve BB3 (B)'ün karışım içindeki konsantrasyonları, karışımın spektrofotometrik olarak λ_1 (655 nm) ve λ_2 (425 nm)'de absorbans değerleri okunduktan sonra aşağıda verilen formüller yardımı ile bulunmuştur (Wang vd., 2012; Choy vd., 2000; Liu vd., 2015).

$$C_A = \frac{k_{B2}C_{\lambda 1} - k_{B1}C_{\lambda 2}}{k_{A1}k_{B2} - k_{A2}k_{B1}} \quad (6.7)$$

$$C_B = \frac{k_{A1}C_{\lambda 2} - k_{A2}C_{\lambda 1}}{k_{A1}k_{B2} - k_{A2}k_{B1}} \quad (6.8)$$

Burada,

$k_{B1} = 425 \text{ nm'}$ de BB3 çalışma doğrusu için hesaplanan eğim değeri,

$k_{B2} = 655 \text{ nm'}$ de BB3 çalışma doğrusu için hesaplanan eğim değeri,

$k_{A1} = 425 \text{ nm'}$ de BY51 çalışma doğrusu için hesaplanan eğim değeri,

$k_{A2} = 655 \text{ nm'}$ de BY51 çalışma doğrusu için hesaplanan eğim değeri,

$C_{\lambda 1} = 425 \text{ nm'}$ de karışım için okunan absorbans değeri,

$C_{\lambda 2} = 655 \text{ nm'}$ de karışım için okunan absorbans değeridir.



7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

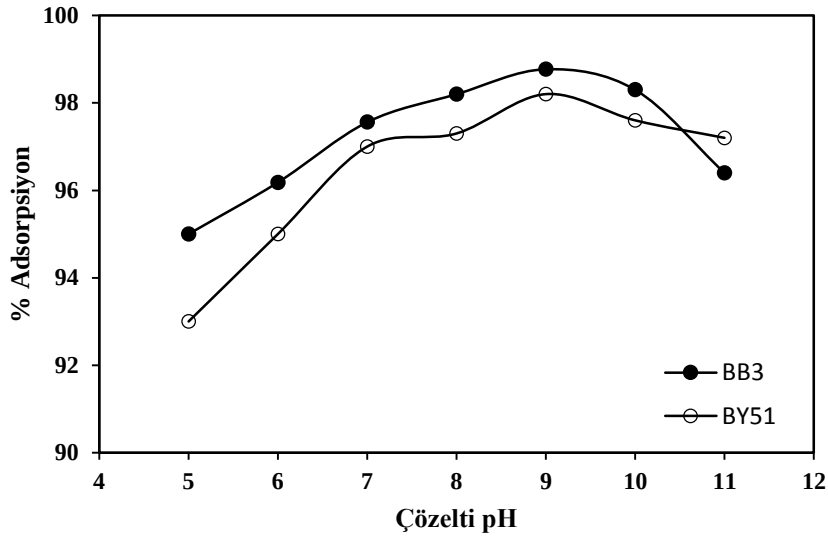
7.1 Adsorbentin Karakterizasyonu

Adsorpsiyon işleminde fonksiyonel grupların Aktif karbon yüzeyi üzerindeki etkisini değerlendirmek için FTIR analizi yapıldı. Aktif karbon ile BY51 ve BB3 yüklü Aktif karbona ait FT-IR spektrumu Şekil 6.2 'de gösterilmektedir. 3400 cm^{-1} civarında görülen geniş bant, hidroksil gruplarındaki O-H bağının gerilme titreşimine karşılık gelir (Hazzaaa ve Hussein, 2015). 2000 ile 3000 cm^{-1} arasında gözlenen pikler sırası ile metil gruplarındaki C-H bağının germe ve bükme titreşimini ve C=C bağlarının gerilme frekansı varlığını göstermektedir (Maleki vd., 2017). 1610 cm^{-1} deki pik aromatik halka bantlarındaki C=C gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Pavia vd., 2009). Boyarmadde adsorpsiyonundan sonra 500 ve 1650 cm^{-1} aralığında yeni pikler görüldü. 1200 ve 1650 arasında görülen pikler poli heterosiklik halkadaki -C-N-, -C=N-, ve -C=C- gerilmesini göstermektedir (Omer vd., 2017). 1100 cm^{-1} ve 500 cm^{-1} arasında görünen pikler S = O ve S-O bağlarına karşılık gelir (Eskandarian vd., 2014). Adsorpsiyondan sonra oluşan bu yeni pikler adsorbent yüzeyi üzerinde BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin yapısındaki fonksiyonel gruplarla etkileşimin olduğunu göstermektedir.

7.2 Tek Bileşenli Sistemde Adsorpsiyon Deneyleri

7.2.1 Başlangıç pH'nın Etkisi

Sulu bir çözeltinin pH değeri, kullanılan adsorbentin yüzey yükünü ve boya molekülünün iyonizasyon derecesini etkilediğinden boya adsorpsiyonunda önemli bir faktördür (Ramakrishnan ve Nagarajan, 2009). Anyonik kirleticiler daha çok asidik, kationikler ise bazik ortamlarda daha etkin giderilebilmektedirler. Çalışmada, adsorbent olarak Ph_{pzc} değeri 4.6 olan yeni bir aktif karbon kullanıldığı için kationik yapıdaki BY51 ve BB3 boyar maddelerinin sulu ortamlardan giderilmesi amaçlanmıştır. pH_{pzc} değeri 4.6 olduğu için giderimin bu pH'ın üzerinde çalışılması beklenen bir durumdur. Çünkü, artan pH ile yüzeydeki negatif yük yoğunluğunun artması, pozitif yüklü kationik yapıdaki boyarmaddelerin adsorpsiyon etkinliğini artırmaktadır (Kurniawan, 2012).

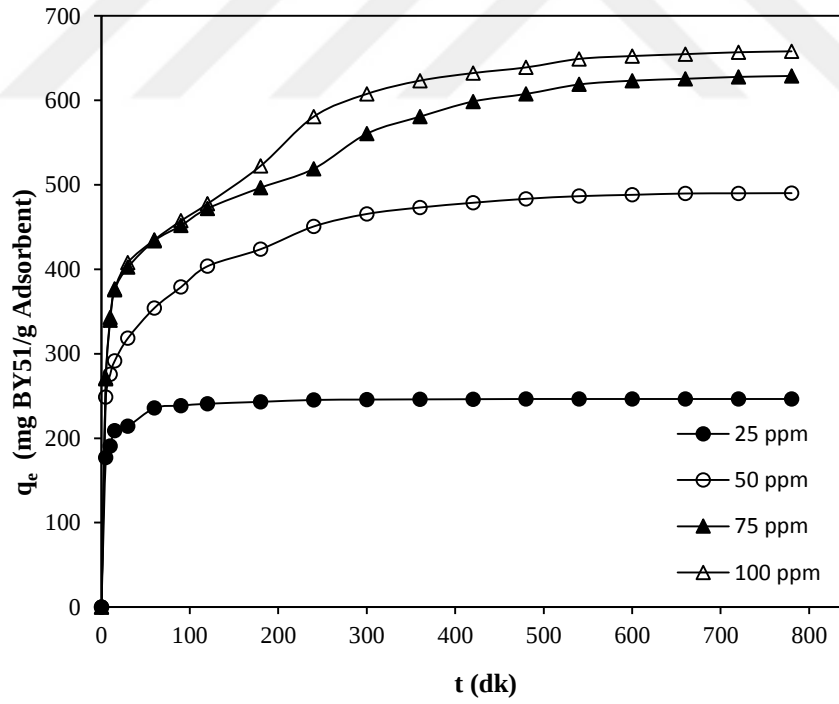
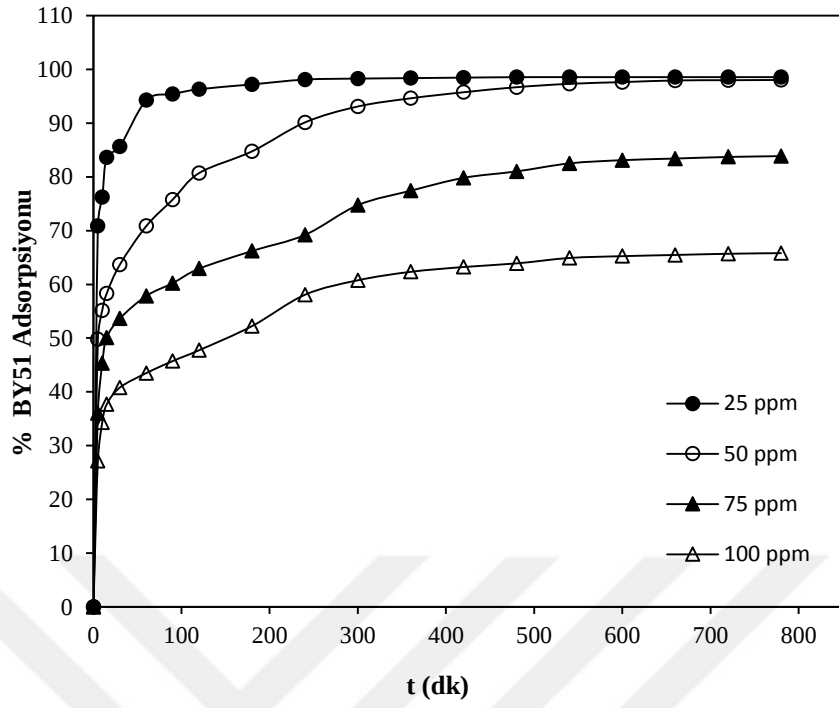


Şekil 7.1. Aktif karbon ile BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonu üzerine başlangıç pH'nın etkisi ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$; $m = 0.03 \text{ g}$; $T = 298 \text{ K}$).

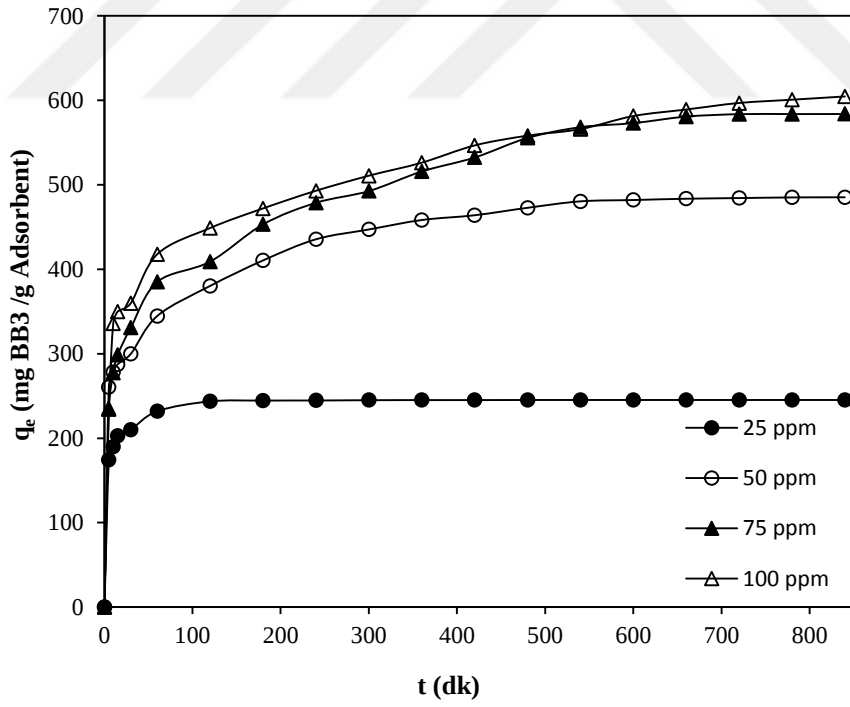
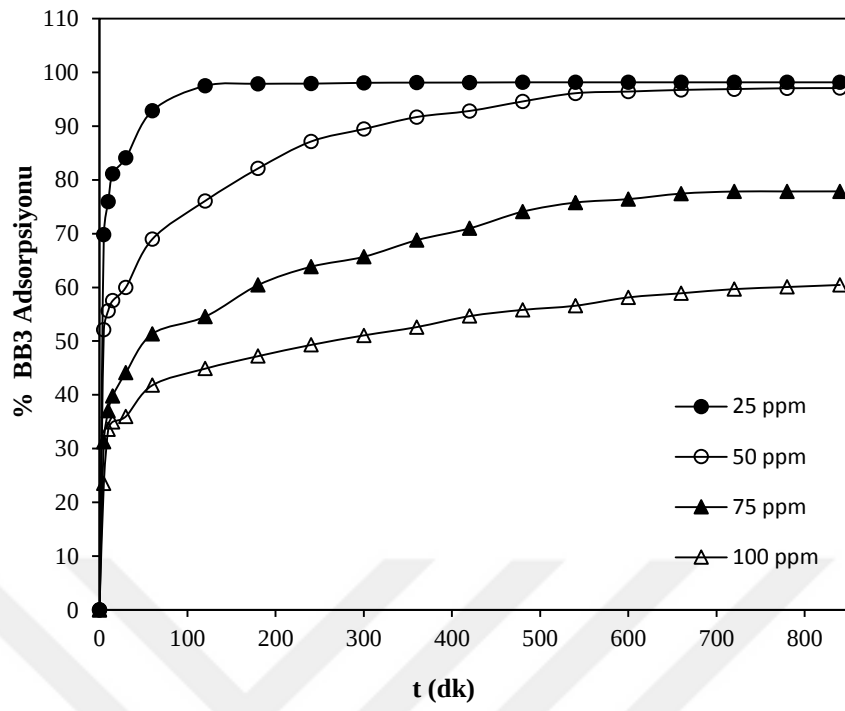
Hazırlanmış olduğumuz aktif karbon üzerine BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda başlangıç pH'nın etkisi pH=5-11 aralığında incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.1'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi her iki boyarmadde içinde pH artışına bağlı olarak boyar madde giderim verimi artmaktadır. En fazla giderim BY51 için % 98.2 BB3 için % 98.77 ile pH 9 da görülmektedir. Bu nedenle daha sonraki hem tekli hem de ikili sistemler için yapılan deneylerde pH 9 kullanılmıştır.

7.2.2 Başlangıç Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi

Başlangıç BY51 ve BB3 boyarmadde konsantrasyonlarının adsorpsiyon verimine etkisi, konsantrasyonların 25-100 mg/L aralığında değiştirilmesiyle pH'ı 9, 0.03 g adsorbent dozunda ve 25°C'de temas ettirilerek gerçekleştirilmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 7.2 ve 7.3'de verilmiştir. Her iki boyarmadde için, konsantrasyonların arttırılmasıyla adsorplanan boyarmadde yüzdesinde bir düşüş olduğu ancak adsorbentin birim kütlesi tarafından adsorplanan boyarmadde miktarında ise bir artışın meydana geldiği görülmektedir. Hazzaa ve Hussein (2015) zeytin çekirdeğinden hazırlanmış oldukları aktif karbon üzerine Metilen Mavisinin, Mahmoodi ve ark. (2011) ise ikili sistemde kitosan üzerine Direct Red 23 ve Acid Green 25 boyar maddelerinin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Her iki çalışmada da



Şekil 7.2. Aktif karbon ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (pH=9; m = 0.03 g; T = 298 K).



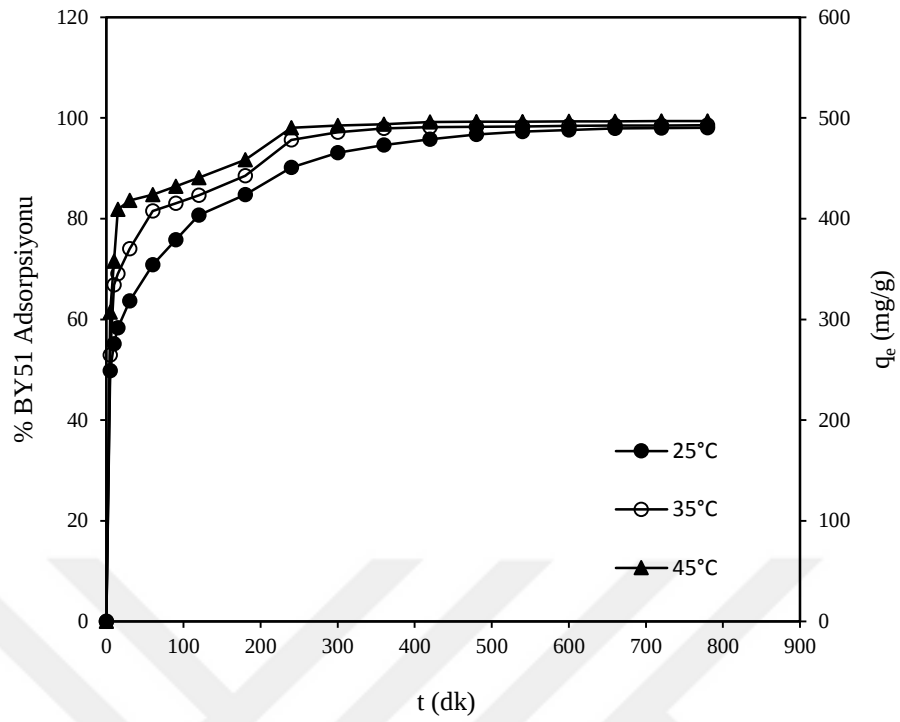
Şekil 7.3. Aktif karbon ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi (pH=9; m = 0.03 g; T = 298 K).

başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının artışına bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin arttığını fakat yüksek başlangıç boya konsantrasyonlarına sahip çözeltilerde kalan boya konsantrasyonunun daha yüksek olmasına rağmen, % giderimin azaldığını bulmuşlardır. Bunun nedeni, başlangıç boya konsantrasyonu yüksek olduğu zaman çözelti ve adsorbent yüzeyi arasında boyanın kütle transfer direnci için itici gücün daha yüksek olmasından dolayıdır. Düşük başlangıç boya konsantrasyonunda ise adsorbent hızlı bir şekilde dengeye ulaşacaktır (Crini ve Badot, 2008; Gong vd., 2015).

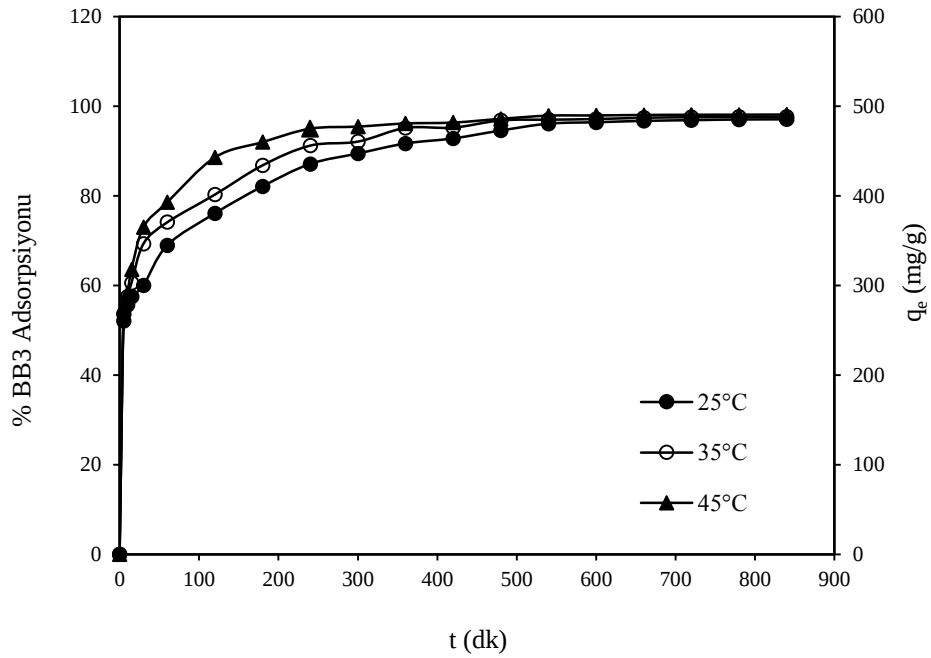
7.2.3 Sıcaklığın Etkisi

Aktif karbon üzerine BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda, sıcaklığın etkisi pH 9'da 50 mg/L başlangıç boyarmadde konsantrasyonlarında, sıcaklık 25-45°C aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.4 ve 7.5'de verilmiştir. Ortam sıcaklığının arttırılmasıyla BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyon veriminde azda olsa artışın meydana geldiği görülmektedir. Sıcaklık 25°C'den 45°C'ye arttırıldığında adsorpsiyon kapasitesi (q_e) BY51 için 490 mg/g'dan 496.77 mg/g'a, BB3 için ise 485.25 mg/g'dan 490.66 mg/g'a artmıştır. Bu durum, BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin aktif karbona adsorpsiyonu prosesinin endotermik olduğunu ve kimyasal adsorpsiyonu içerdiğini de göstermektedir.

Sıcaklık artışı boya moleküllerinin hareketliliğini arttırır ve boya molekülleri ile adsorbent yüzeyinde adsorpsiyon bölgeleri arasındaki etkileşimi kolaylaştırmak için yeterli enerjiyi sağlar. Ayrıca, daha fazla boya molekülünün geçişine neden olan, adsorbent yüzeyinde yeni aktif merkezlerin oluşmasına neden olmaktadır (Mahmoodi vd., 2010; Karaca vd., 2008; Salleh vd., 2011).



Şekil 7.4. Aktif karbon ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH=9; m = 0.03 g; C_0 = 50 mg/L).



Şekil 7.5. Aktif karbon ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (pH=9; m = 0.03 g; C_0 = 50 mg/L).

7.2.4 Adsorpsiyon İzotermeleri

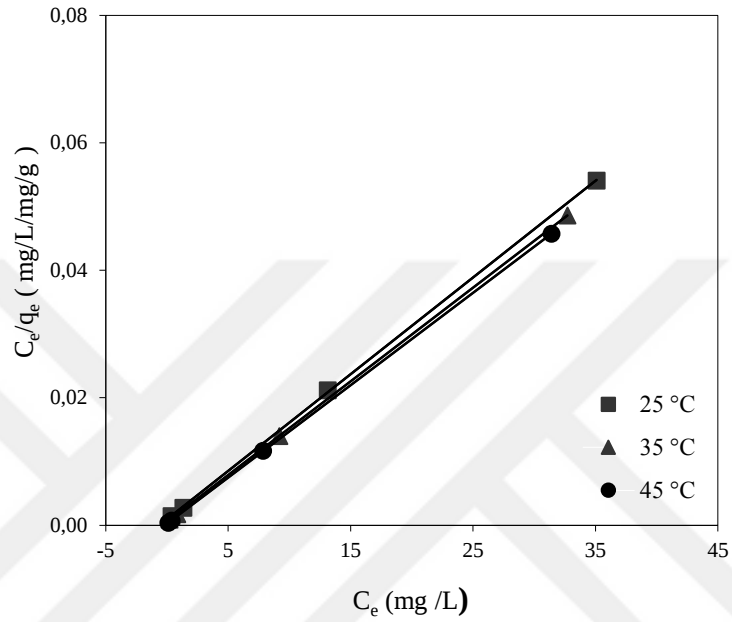
Adsorpsiyon izotermeleri, adsorpsiyon sisteminin tasarımı için gerekli bir bilgidir çünkü adsorbat moleküllerinin dengede katı ve sıvı faz içindeki dağılımını tarif eder. Bu açıdan değerlendirildiğinde, tek bileşenli sistemin adsorpsiyon kinetiği, çok bileşenli sistemlerin adsorpsiyon dengeleri ve çok bileşenli sistemlerin adsorpsiyon kinetiği hakkında bilgi elde edilebilir. Adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen deneysel veriler, kirliliğin birim kütlesini gidermek için gerekli adsorbent miktarının ve kapasitesinin belirlenmesinde kullanılır.

İzoterm çalışmaları başlangıç konsantrasyonları 25 ile 100 mg/L arasında değişen BY51 ve BB3 boyarmadde çözeltileri 0.03 g adsorbent ile 25, 35 ve 45°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermlerine uygulanarak modellere ait sabitler belirlenmiştir. Bu amaçla kullanılan izotermelere ait eşitlikler sırasıyla (4.2), (4.5) ve (4.6)'da verilmiştir.

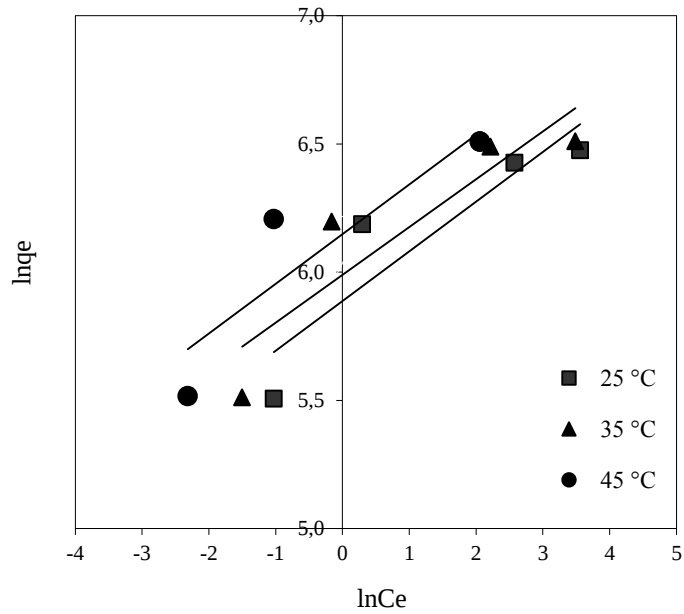
Farklı sıcaklıklarda tekli boya sistemlerinde elde edilen aktifleştirilmiş karbon üzerine, kullanılan BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve D-R izotermelerinin uygulanabilirliğini araştırmak için sırasıyla, C_e 'ye karşı C_e/q_e , $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ ve ϵ^2 'ye karşı $\ln q_e$ grafikleri çizilerek izotermelere ait sabitler hesaplandı. İzotermelere ait sonuçlar BY51 için Şekil 7.6, 7.7 ve 7.8'de BB3 için Şekil 7.9, 7.10 ve 11'de, izotermelere ait sabitler Tablo 7.1, 7.2 ve 7.3'de verilmiştir.

Tablo 7.1, 7.2 ve 7.3' de elde edilen verilere bakıldığında aktifleştirilmiş karbon kullanarak boya giderim adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha iyi uyduğu görülmektedir. Langmuir eşitliği için hesaplanan regresyon katsayıları (R^2) değerlerinin 1'e oldukça yakın olduğu (0.999-1.000 arası) görülmektedir. Langmuir modeli ile elde edilen deneysel veriler arasındaki uygunluk ise Şekil 7.12'de verilmiştir. Bu uygunluk her iki boyar maddenin de aktif karbonun yüzeyinde tek tabaka oluşturacak şekilde adsorplandığı anlamına gelmektedir. Öte yandan, hesaplanan tüm R_L değerleri 0 ile 1 arasında çıkmıştır. R_L değerlerinin bu aralıkta çıkması adsorpsiyon prosesinin tüm sıcaklık koşullarında olumlu olduğunu göstermektedir (Putra vd., 2009). K_L ve K_F parametrelerine ait değerlerin sıcaklık artışı ile birlikte artması ise boya moleküllerinin aktif karbon yüzeyine doğru daha fazla adsorplanma kapasitesinden dolayı yüksek sıcaklığın adsorpsiyon prosesini desteklediğini göstermektedir. Bu durum, yüksek sıcaklıkta boyarmadde çözeltisinin adsorbent yüzeyinin aktif alanlarıyla etkileşime girmesi için gerekli olan enerjiyi sağlamasıyla açıklanabilir

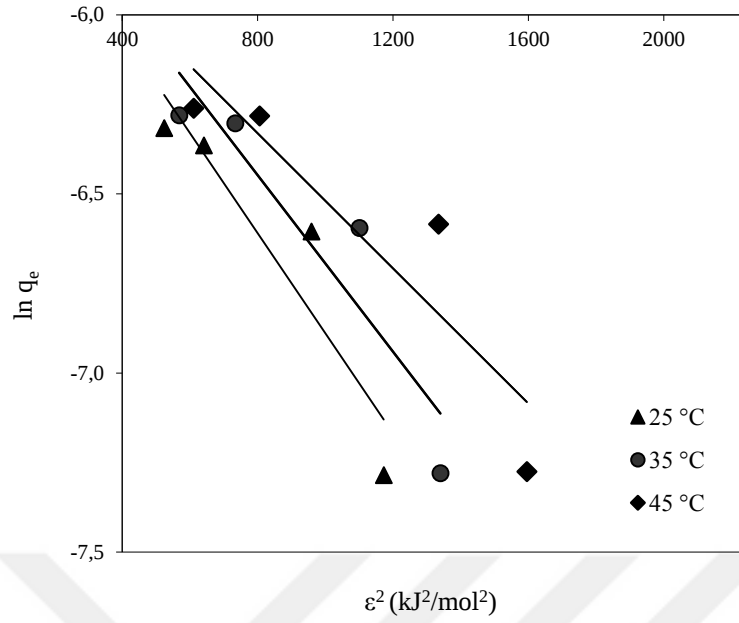
(Kurniawan vd., 2012). Freundlich modelinde $1/n$ değerlerinin 1'den küçük bulunması adsorpsiyon koşullarının olumlu olduğunu göstermektedir (Maleki vd., 2017). Ayrıca, deneysel çalışmada her iki boyarmadde için D-R modelinden elde edilen E değerlerinin farklı sıcaklık şartlarında yaklaşık olarak 20 kJ/mol çıkması (Tablo 7.3) boyarmaddelerin adsorpsiyonunda kimyasal adsorpsiyonun baskın olduğunu göstermektedir.



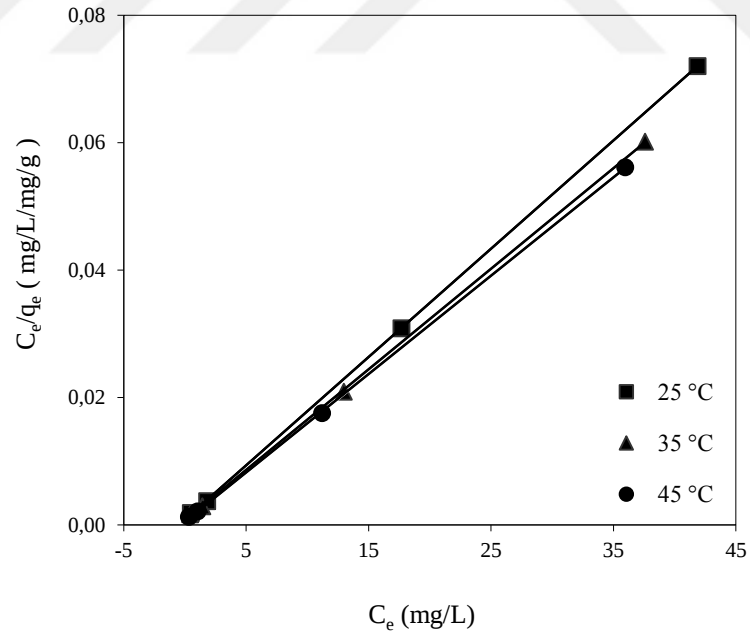
Şekil 7.6. Aktif karbon ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait Langmuir İzotermi (pH=9, 25-100 ppm BY51 boyarmadde çözeltisi, 0.03 g adsorbent, karıştırma hızı 400 rpm)



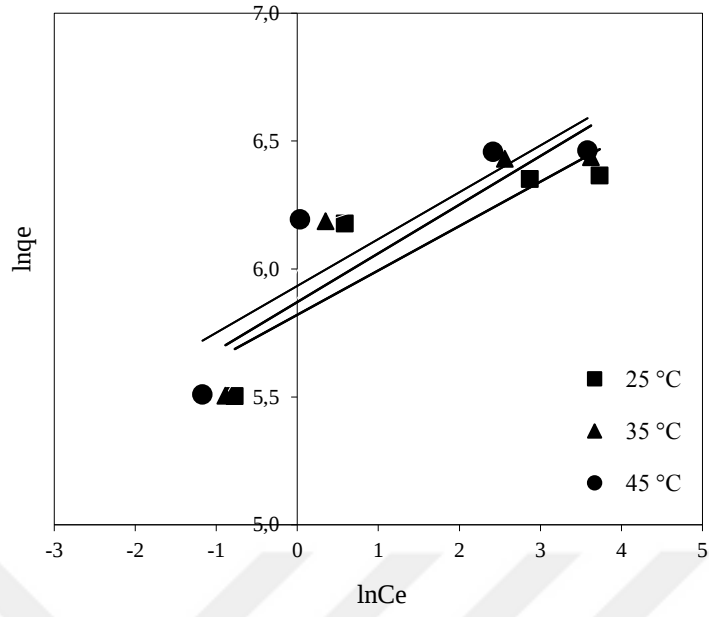
Şekil 7.7 Aktif karbon ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait Freundlich İzotermi (pH=9, 25-100 ppm BY51 boyarmadde çözeltisi, 0.03 g adsorbent, karıştırma hızı 400 rpm)



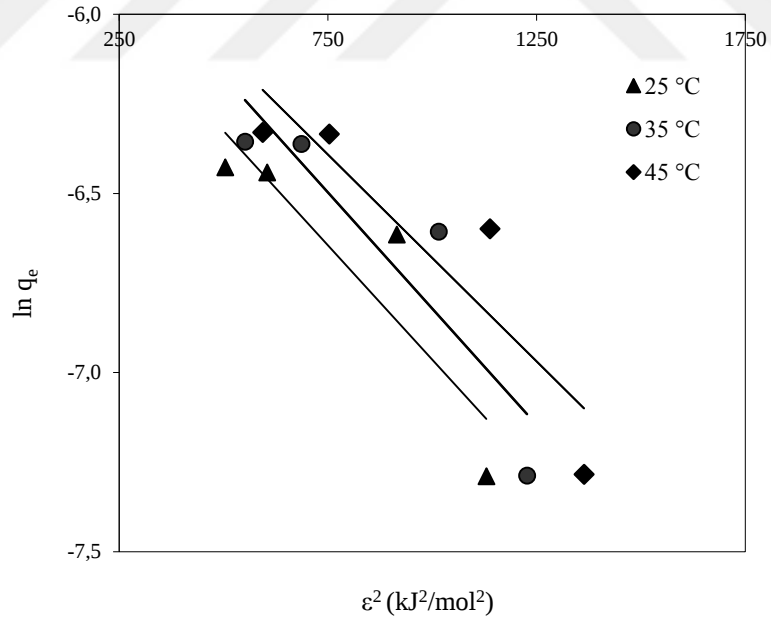
Şekil 7.8. Aktif karbon ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait Dubinin-Raduskevich İzoterminin (pH=9, 25-100 ppm BY51 boyarmadde çözeltisi, 0.03 g adsorbent, karıştırma hızı 400 rpm)



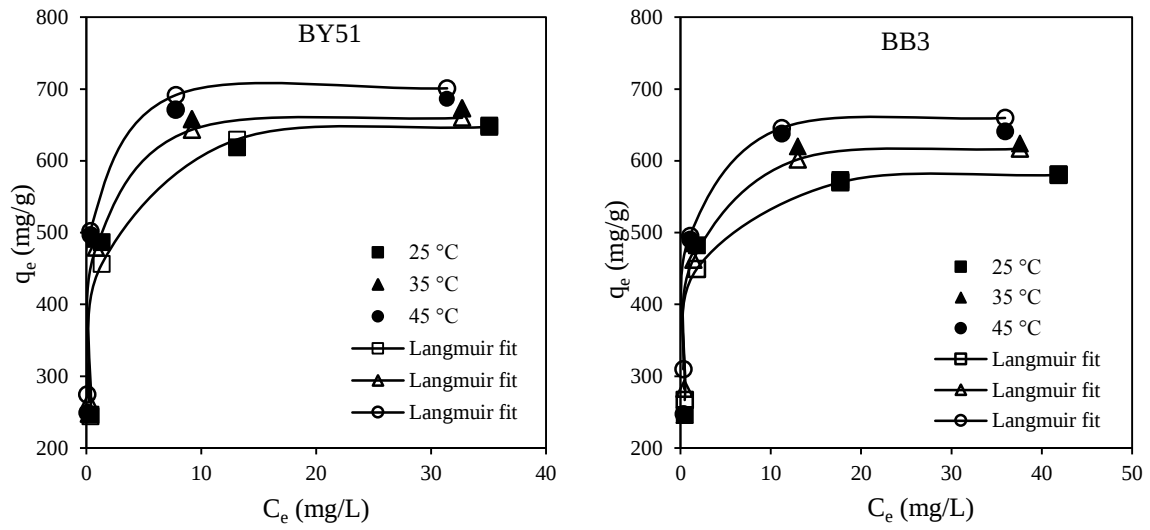
Şekil 7.9. Aktif karbon ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait Langmuir İzoterminin (pH=9, 25-100 ppm BY51 boyarmadde çözeltisi, 0.03 g adsorbent, karıştırma hızı 400 rpm)



Şekil 7.10 Aktif karbon ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait Freundlich İzotermi (pH=9, 25-100 ppm BY51 boyarmadde çözeltisi, 0.03 g adsorbent, karıştırma hızı 400 rpm)



Şekil 7.11 Aktif karbon ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonuna ait Dubinin-Raduskevich İzotermi (pH=9, 25-100 ppm BY51 boyarmadde çözeltisi, 0.03 g adsorbent, karıştırma hızı 400 rpm)



Şekil 7.12. Aktif karbon üzerine BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Langmuir modeline göre elde edilen doğrusallaştırılmamış adsorpsiyon izotermi

Tablo 7.1. Aktif karbon ile BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi ve sabitleri

Boyarmadde	T(K)	Langmuir izotermi			
		$q_{\max}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L
BY51	298	657.89	1.68	0.999	0.023
	308	666.67	3.00	1.000	0.013
	318	704.23	7.10	1.000	0.005
BB3	298	588.24	1.89	1.000	0.020
	308	625.00	2.28	0.999	0.017
	318	666.67	3.00	0.999	0.013

Tablo 7.2. Aktif karbon ile BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermi ve sabitleri

Boyarmadde	T(K)	Freundlich izotermi		
		K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	$1/n$	R^2
BY51	298	359.20	0.194	0.827
	308	397.47	0.186	0.817
	318	466.06	0.194	0.844
BB3	298	336.14	0.173	0.777
	308	353.19	0.190	0.790
	318	376.10	0.183	0.783

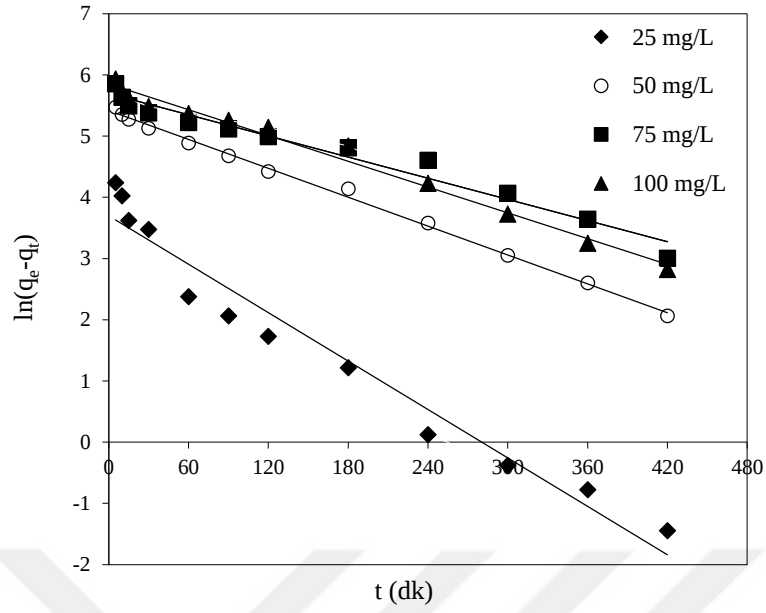
Tablo 7.3. Aktif karbon ile BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonuna ait Dubinin-Radushkevich izotermi ve sabitleri

Boyarmadde	T(K)	Dubinin-Radushkevich izotermi			
		q_{max} (mg/g)	$\beta \times 10^{-4}$ (mol ² /kJ ²)	β (kJ/mol)	R^2
BY51	298	1485.11	14.0	18.90	0.859
	308	1529.39	12.0	20.41	0.853
	318	1364.71	9.00	23.57	0.829
BB3	298	1222.51	13.4	19.32	0.812
	308	1436.93	13.0	19.61	0.825
	318	1445.00	12.0	20.41	0.818

7.2.5 Adsorpsiyon Kinetiği

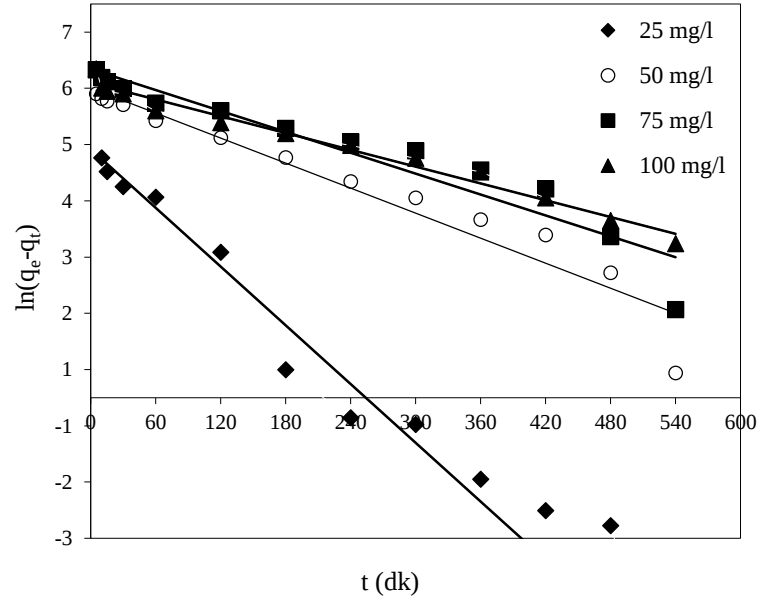
Sistemin kinetiği adsorbatın tutulma süresini ve reaktörün boyutunu kontrol ettiğinden dolayı, adsorpsiyon işlemi sırasında kirleticilerin uzaklaştırılma hızını belirlemek, prosesin dizayn parametrelerini optimize etmek için önemlidir. Bu amaçla, adsorbent üzerine bir adsorbatın, adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için kimyasal reaksiyon, difüzyon kontrolü ve kütle transferi gibi çeşitli kinetik modeller kullanılabilir (Kim vd., 2015). Bu deneysel çalışmada BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin aktif karbon üzerine adsorpsiyon kinetiğinde deneysel verileri analiz etmek için, birinci derece kinetik, ikinci derece kinetik ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri kullanılmıştır.

BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin aktif karbon ile adsorpsiyonunun birinci derece kinetik modele uygunluğunu belirlemek için (4.16) eşitliği kullanılarak t' 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle hız sabitleri (k_1) ve $q_{e,hes}$ değerleri farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda (25-45 °C) hesaplanmıştır. 25°C sıcaklıkta elde edilen doğrular Şekil 7.13 ve 7.14'de çalışılan tüm konsantrasyonlar için k_1 ve $q_{e,hes}$ değerleri ile korelasyon katsayıları (R^2) Tablo 7.4'de verilmiştir. Tablo 7.4'deki değerler dikkate alındığında, hem BY51 hem de BB3 boyarmaddeleri için farklı konsantrasyonlarda hesaplanan $q_{e,hes}$ değerlerinin deneysel q_e değerleri ile çok fazla uyuşmadığı görülmektedir. Bu nedenle, sözde birinci derece kinetik modelin deneysel veriler için uygun olmadığını söyleyebiliriz.



Şekil 7.13. Aktif karbon ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen birinci derece kinetik model ($T = 25^{\circ}\text{C}$, adsorbent miktarı = 0.03 g, karıştırma hızı = 400 rpm)

BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin aktif karbon ile adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uygunluğunu belirlemek için (4.18) eşitliği kullanılarak t' 'ye karşı t/q_t değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle hız sabitleri (k_2) ve $q_{e,hes}$ değerleri farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda ($25-45^{\circ}\text{C}$) hesaplanmıştır. 25°C sıcaklıkta elde



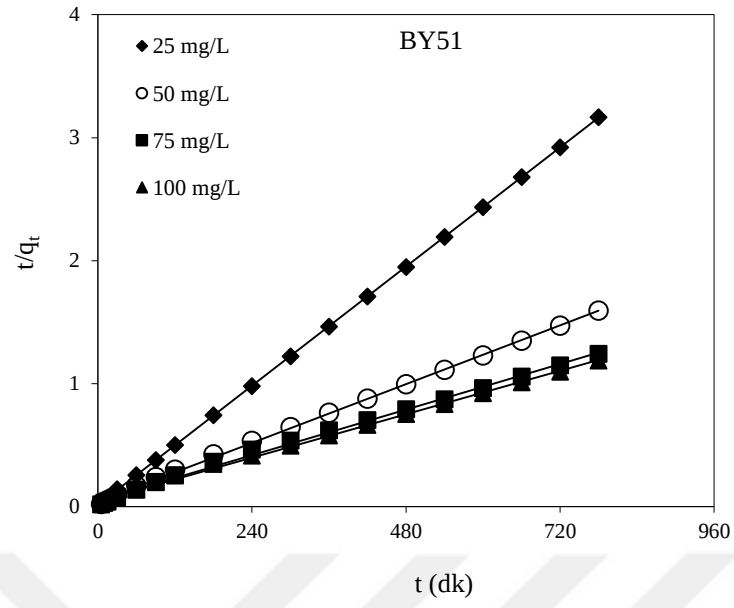
Şekil 7.14. Aktif karbon ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen birinci derece kinetik model ($T = 25^{\circ}\text{C}$, adsorbent miktarı = 0.03 g, karıştırma hızı = 400 rpm)

Tablo 7.4 Aktif karbon üzerine BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin farklı başlangıç konsantrasyonlarda adsorpsiyonu için birinci derece kinetik model parametreleri

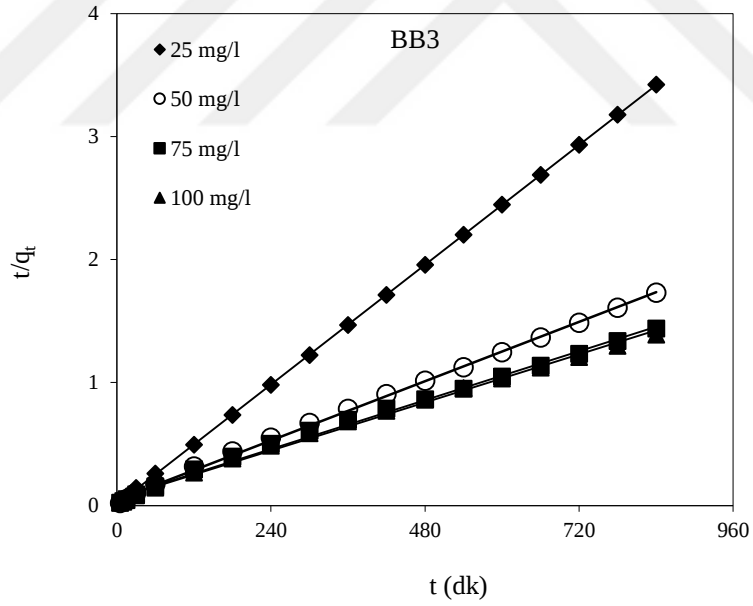
Boyarmaddeler	C ₀ (mg/L)	q _{e, den} (mg/g)	Birinci Derece Kinetik Model		
			q _{e, hes.} (mg/g)	k ₁ x10 ⁻³ (1/min)	R ²
BY51	25	246.42	40.260	13.2	0,960
	50	486.54	224.86	7.90	0,996
	75	618.83	296.81	5.80	0,965
	100	649.10	346.75	7.00	0,986
BB3	25	245.38	82.700	17.4	0.957
	50	482.00	245.60	7.40	0.934
	75	573.14	343.30	6.20	0.914
	100	581.32	269.50	5.00	0.978

edilen doğrular Şekil 7.15 ve 7.16’da çalışılan tüm konsantrasyonlar için k₂ ve q_{e,hes} değerleri ile korelasyon katsayıları (R²) Tablo 7.5’de verilmiştir. Tablo 7.5’den görüldüğü gibi, BY51 ve BB3 boyarmaddelerine ait ikinci derece kinetik model için elde edilen korelasyon katsayısı (R²) değerleri 0.995’in üzerinde bulunmuştur. Yani, birinci derece kinetik model ve partikül içi difüzyon modeli için hesaplanan korelasyon katsayısı değerlerinden daha yüksektir. Elde edilen bu sonuçlar, BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik model ile daha iyi tanımlandığını ve hesaplanan q_e değerlerinin deneysel q_e değerleri ile daha uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca, boyarmaddelerin adsorpsiyonunda toplam hızın kimyasal adsorpsiyon ile kontrol edildiği ifade edilebilir (Hazzaaa ve Hussein, 2015; Idan vd., 2017; Piccin vd., 2012).

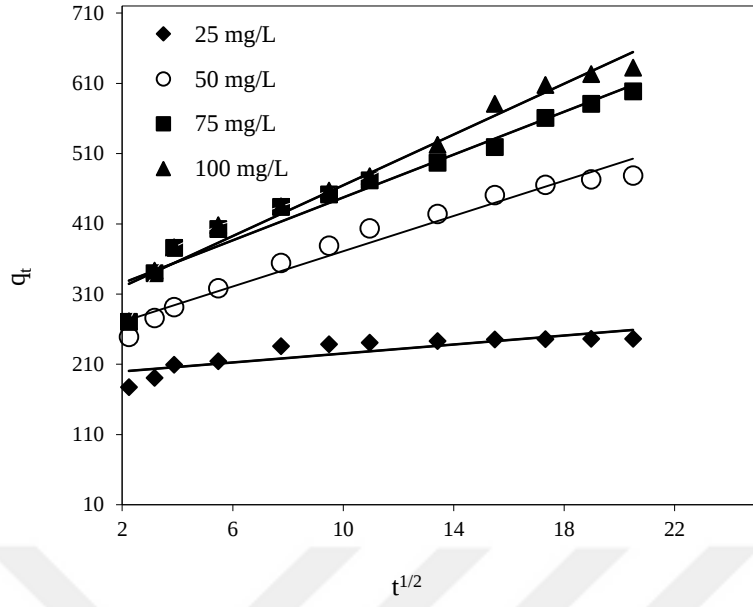
Adsorpsiyon prosesini etkileyen partikül içi difüzyon direncinin oluşma ihtimali partikül içi difüzyon modeli kullanılarak incelendi (Weber ve Morris, 1963). (4.19) eşitliği kullanılarak t^{1/2}’ye karşı q_t değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle hız sabitleri (k_p) ve I değerleri farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda (25-45°C) hesaplanmıştır. 25°C sıcaklıkta elde edilen doğrular Şekil 7.17 ve 7.18’de çalışılan tüm konsantrasyonlar için k_p ve I değerleri ile korelasyon katsayıları (R²) Tablo 7.6’da verilmiştir. Korelasyon katsayısı değerlerinin oldukça düşük ve eğrilerin orijinden geçmemesi partikül içi difüzyonun hızı kontrol eden basamak olmadığını göstermektedir.



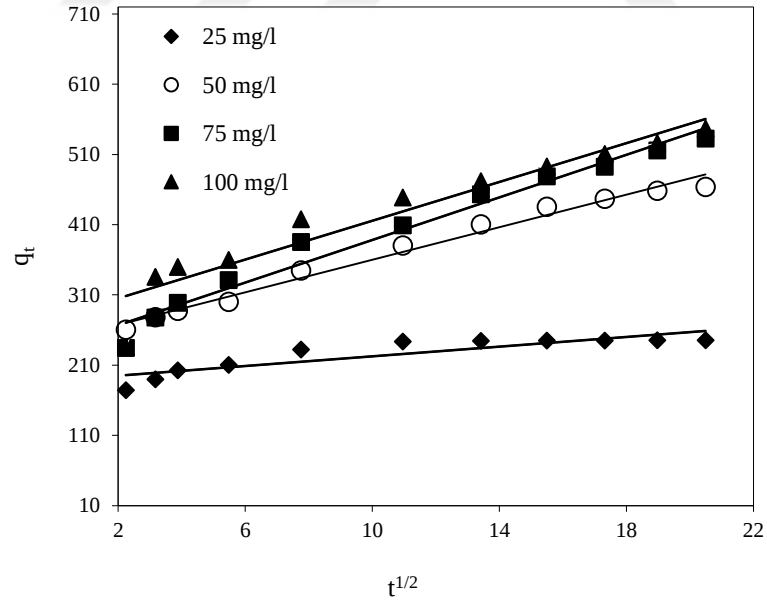
Şekil 7.15. Aktif karbon ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen ikinci derece kinetik model ($T = 25^\circ\text{C}$, adsorbent miktarı = 0.03 g, karıştırma hızı = 400 rpm)



Şekil 7.16. Aktif karbon ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen ikinci derece kinetik model ($T = 25^\circ\text{C}$, adsorbent miktarı = 0.03 g, karıştırma hızı = 400 rpm)



Şekil 7.17. Aktif karbon ile BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen partikül içi difüzyon kinetik model ($T = 25^\circ\text{C}$, adsorbent miktarı = 0.03 g, karıştırma hızı = 400 rpm)



Şekil 7.18. Aktif karbon ile BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonunda farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen partikül içi difüzyon kinetik model ($T = 25^\circ\text{C}$, adsorbent miktarı = 0.03 g, karıştırma hızı = 400 rpm)

Tablo 7.5 Aktif karbon üzerine BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin farklı başlangıç konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonu için ikinci derece kinetik model parametreleri

İkinci Derece Kinetik Model					
Boyarmaddeler	C ₀ (mg/L)	q _{e, den} (mg/g)	25°C		R ²
			q _{e, hes.} (mg/g)	k ₂ ×10 ⁻³ (g/mg min)	
BY51	25	246.42	246.91	1.38	1.000
	50	486.54	487.80	0.11	0.999
	75	618.83	628.93	0.06	0.997
	100	649.10	649.35	0.05	0.997
BB3	25	245.38	243.90	1.65	1.000
	50	482.00	486.38	0.09	0.998
	75	573.14	588.24	0.05	0.996
	100	581.32	606.06	0.05	0.996
Boyarmaddeler	C ₀ (mg/L)	q _{e, den} (mg/g)	35°C		R ²
			q _{e, hes.} (mg/g)	k ₂ ×10 ⁻³ (g/mg min)	
BY51	25	247.77	248.14	1.96	1.000
	50	491.48	492.61	0.17	0.999
	75	658.07	657.89	0.06	0.997
	100	672.87	675.68	0.05	0.997
BB3	25	245.87	243.90	2.85	1.000
	50	485.79	485.44	0.13	0.999
	75	620.30	628.93	0.05	0.996
	100	624.36	636.94	0.05	0.997
Boyarmaddeler	C ₀ (mg/L)	q _{e, den} (mg/g)	45°C		R ²
			q _{e, hes.} (mg/g)	k ₂ ×10 ⁻³ (g/mg min)	
BY51	25	249.01	250.00	2.54	1.000
	50	496.41	500.00	0.24	0.999
	75	671.52	675.68	0.06	0.996
	100	686.10	687.29	0.06	0.997
BB3	25	246.90	248.76	3.23	1.000
	50	489.66	492.61	0.24	0.999
	75	638.09	639.39	0.09	0.998
	100	640.60	641.03	0.07	0.998

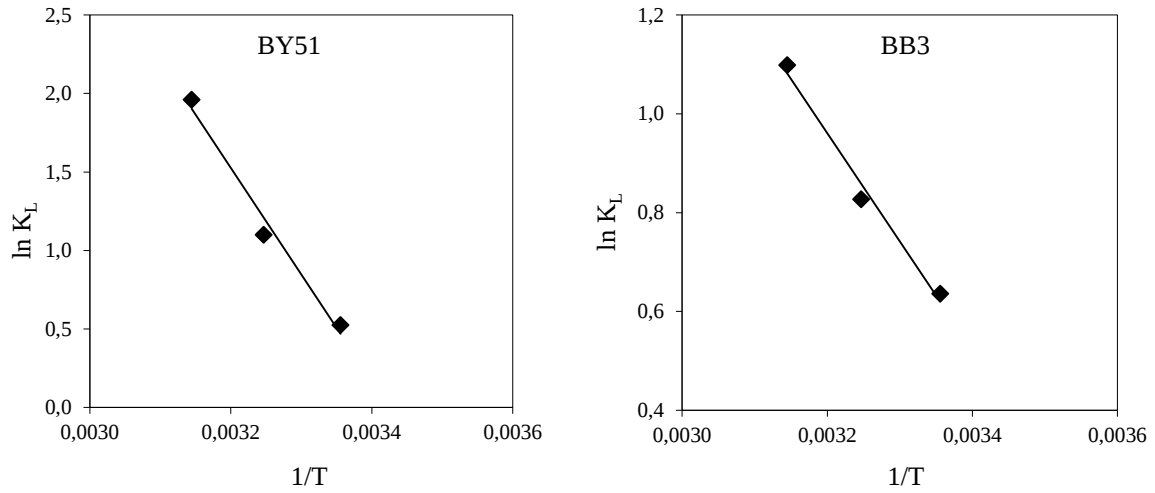
Tablo 7.6 Aktif karbon üzerine BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin farklı başlangıç konsantrasyonlarda adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik model parametreleri

Boyarmaddeler	C _o (mg/L)	q _{e, den} (mg/g)	Partikül içi Difüzyon Kinetik Model		
			k _p (mg/g min ^{1/2})	I	R ²
BY51	25	246.42	3.214	193.23	0.732
	50	486.54	12.56	245.65	0.968
	75	618.83	15.26	294.81	0.951
	100	649.10	18.08	284.07	0.967
BB3	25	245.38	3.453	187.91	0.776
	50	482.00	11.59	244.14	0.984
	75	573.14	15.15	236.66	0.971
	100	581.32	13.79	277.44	0.915

7.2.6 Termodinamik parametreler

Aktif karbon ile BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonu için prosesin entalpisini (ΔH^0), serbest enerji değişimini (ΔG^0) ve entropi değişimini hesaplamak için Tablo 7.1’de verilen Langmuir izoterm sabiti olan K_L değerleri kullanılmıştır. (4.20) eşitliği kullanılarak $\ln K_L$ ’ye karşı $1/T$ grafiğe geçirilerek doğrunun eğiminden entalpi değişimi bulunmuştur (Şekil 7.19). Her iki boyarmadde için ΔH^0 , ΔG^0 ve ΔS^0 değerleri Tablo 7.7’de verilmiştir. ΔH^0 değerleri BY51 boyarmaddesi için 56.43, BB3 boyarmaddesi için 18.18 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Her iki boyarmadde için ΔH^0 değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu ve sıcaklık değerlerindeki artışın K_L değerinde bir artışa neden olduğunu göstermektedir.

Serbest enerji değişimi (ΔG^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) değerleri eşitlik (4.21) ve (4.22) kullanılarak hesaplandı. ΔG^0 ’nin negatif işaretli olması adsorpsiyon prosesinin çalışılan sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşeceğini göstermektedir. ΔS^0 değerlerinin pozitif işaretli çıkması ise, boyarmaddelerin aktif karbona adsorpsiyonu sırasında moleküllerin katı-sıvı ara yüzeyinde hareketinin serbestliğini ve düzensizliğini ve aynı zamanda aktif karbonun BY51 ve BB3 boyarmaddelerine olan adsorplama eğilimini (affinitesini) göstermektedir (Turabik, 2008).



Şekil.7.19. Aktif karbon ile BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonu için hesaplanan $\ln K_L$ değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Tablo 7.7 BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Boyarmaddeler	Sıcaklık (K)	K_L (L/mg)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol K)
BY51	298	1.68	56.43	-1.29	0.193
	308	3.00		-2.81	
	318	7.10		-5.18	
BB3	298	1.89	18.18	-1.57	0.066
	308	2.28		-2.12	
	318	3.00		-2.91	

7.3 İki Bileşenli Sistemde Adsorpsiyon Deneyleri

7.3.1 İki Bileşenli Sistemde BY51 ve BB3'ün Adsorpsiyonuna Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi

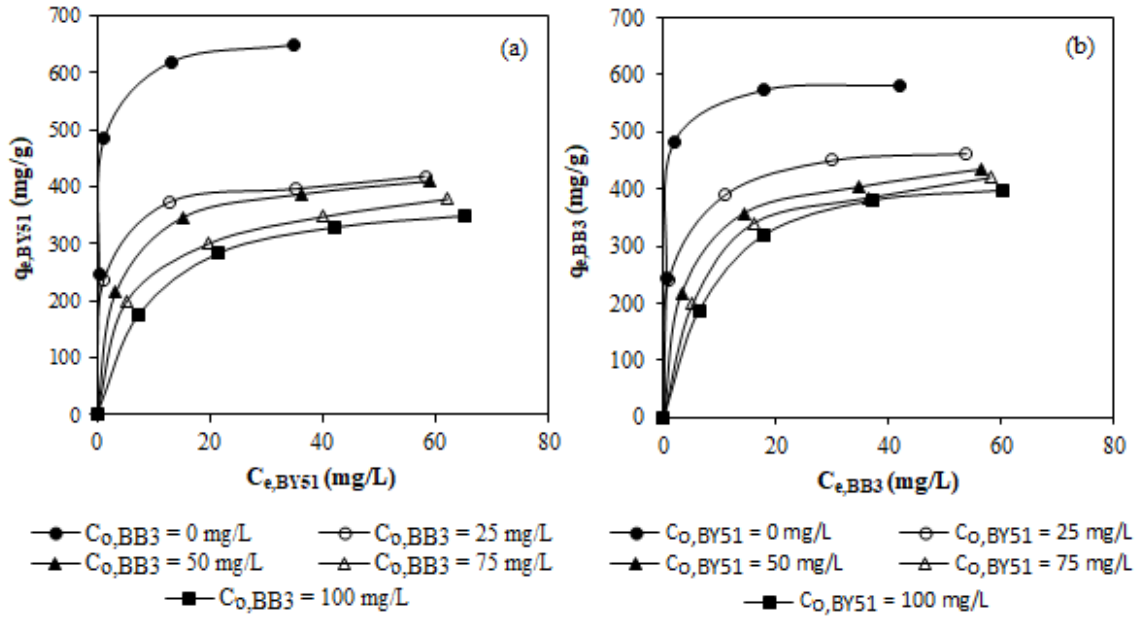
Çalışmanın bu bölümünde, ikili karışımda aktif karbon üzerine BY51 ve BB3 boyalarının adsorpsiyonu için başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi, boyaların farklı konsantrasyon aralıklarında incelendi ve tekli boya çözeltisi sistemleri ile karşılaştırıldı. Bu amaçla en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin gözlemlendiği pH 9.0 ve 25°C sıcaklıkta, ilk aşamada başlangıç BB3 boyarmadde konsantrasyonu 0-100 mg/L'ye kadar değişen konsantrasyonlarda sabit tutulurken, BY51 boyarmadde konsantrasyonu 25-100 mg/L aralığında değiştirildi. BB3 boyarmaddesinin yokluğu ile artan konsantrasyonlarında ve

BY51 boyarmaddesinin doğrusallaştırılmamış adsorpsiyon izotermi Şekil 7.20a'da gösterilmektedir. Dengedeki BY51 boyarmaddesinin gideriminin başlangıç BY51 boyarmaddesi konsantrasyonu artışı ile arttığı Şekil 7.20a'dan görülmektedir. Ayrıca, adsorpsiyon ortamındaki BB3 boyar maddesinin derişimindeki artışın dengede adsorplanan BY51 boyar madde miktarını azaltıcı yönde etkilediği görülmektedir. Dengede BY51 boyarmaddesinin giderimine BB3 boyarmaddesinin engelleyici etkisi, yüksek başlangıç BB3 boyarmaddesi konsantrasyonlarında daha etkilidir. BB3 boyarmaddesinin ortamdaki varlığı yüzeydeki adsorpsiyon bölgeleri için yarışmacı bir ortam oluşturur ve bazı bölgeler BB3 boyarmaddesi tarafından işgal edilir ve bunun sonucunda BY51 boyarmaddesi için daha küçük bir alan kaldığı için giderimi de azalmış olur (Aksu ve Akpınar, 2001).

İkili karışım adsorpsiyon deneylerinin ikinci aşamasında ise BY51 boyarmaddesinin yokluğu ile artan konsantrasyonlarında BB3 boyarmaddesinin giderimi incelendi. Başlangıç BB3 boyarmaddesi konsantrasyonları 25-100 ppm aralığında değişirken, başlangıç BY51 boyarmaddesi konsantrasyonları her deneyde 0-100 ppm arasında sabit tutuldu. Başlangıç BY51 boyarmaddesinin konsantrasyonlarındaki artış ile dengede BB3 boyarmaddesinin giderimindeki değişimler Şekil 7.20b'de verilmiştir. Hem tekli BB3 boyarmaddesi hemde ikili BB3-BY51 boyarmaddesi sistemlerinde boyarmadde giderimi benzer değişim göstermiştir yani başlangıç BB3 boyarmaddesi konsantrasyonu artışı ile dengede BB3 boyarmaddesi gideriminin arttığı ancak BY51 boyarmaddesi konsantrasyonunun artışı ilerde dengede BB3 boyarmaddesinin giderim miktarlarının azaldığı görüldü.

Dengedeki bireysel ve toplam adsorplanan boyarmadde miktarlarına ek olarak bireysel ve toplam % adsorpsiyon verimleri ise eşitlik (6.5) ve (6.6) kullanılarak hesap edildi. Tekli çözelti ve ikili karışım halinde elde edilen veriler sırasıyla BY51 boyarmaddesinin adsorpsiyonu için Tablo 7.8 'de ve BB3 boyarmaddesinin adsorpsiyonu için Tablo 7.9 'da verilmiştir.

Atıksuyun arıtılması için adsorpsiyon uygulamasında, solüsyon normalde tek bir bileşik yerine birçok bileşikten oluşan bir karışım olacaktır. Bu bileşiklerin etkileşimleri karşılıklı olarak adsorpsiyon kapasitesini artırabilir veya karşılıklı olarak engelleyebilir (Ho ve McKay, 1999). Genel olarak, farklı adsorbatların karışımı üç olası davranış türünü gösterebilir: sinerjizm (karışımın etkisi, karışımdaki tek tek adsorbatların her birinden daha fazladır); antagonizm (karışımın etkisi, karışımdaki tek tek adsorbatların her birinden daha azdır); ve etkileşimsizdir (karışım, karışımdaki adsorbatların her birinin adsorpsiyonu üzerinde bir etkisi yoktur) (Srivastava vd., 2006). Tablo 7.8 ve 7.9'dan görüldüğü gibi



Şekil 7.20. Lineer olmayan adsorpsiyon izotermi, a) BB3 yokluğunda ve artan konsantrasyonlarında BY51'in b) BY51 yokluğunda ve artan konsantrasyonlarında BB3'ün

çalışılan her bir sabit BB3 derişiminde genel olarak başlangıç BY51 derişiminin artışıyla dengede adsorplanan BY51'in miktarının 100 mg/L'ye kadar arttığı görülmektedir. Yine aynı tablodan BY51'in dengede adsorplanan miktarının ortamdaki BB3 derişimindeki artışa bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Ortamda hiç BB3 boyarmaddesi yokken, 75 mg/L başlangıç BY51 derişiminde dengede adsorplanan BY51 miktarı $q_{e,BY51} = 618.83$ mg/g iken, aynı başlangıç BY51 derişiminde ortamdaki BB3 boyarmadde derişimi 75 mg/L'ye çıkartıldığında dengede adsorplanan BY51 miktarının ise 347.25 mg/g'a düştüğü görülmüştür. Sonuç olarak, diğer boyanın varlığında aktif karbonun boyarmadde giderim kapasitesi azalmıştır. Benzer eğilim, BB3 ve BY51 boyarmaddelerinin aktif karbon üzerine diğer farklı konsantrasyon karışımlarındaki adsorpsiyonları için de gözlenmiştir.

Tekli ve ikili sistemler adsorpsiyon verimlerine göre karşılaştırıldığında, ikili karışım halindeki boyarmaddelerin, bireysel adsorpsiyon verimlerinin tekli sisteme göre daha düşük olduğu görülmüştür. Örneğin, BY51 boyarmaddesinin yokluğunda, 75 mg/L başlangıç BB3 boyarmaddesi konsantrasyonu için adsorpsiyon verimi % 76.42 olarak bulundu fakat 25, 50, 75 ve 100 mg/L konsantrasyonundaki BY51 boyarmaddesinin varlığında 75 mg/L başlangıç

BB3 boyarmadesi konsantrasyonu için adsorpsiyon verimleri sırasıyla % 60.00, 53.84, 51.30, 50.73 olarak bulunmuştur. Ayrıca, ikili karışımda aktif karbonun toplam boyarmadde adsorpsiyon verimleri, tekli sistemdeki her bir boyarmaddenin toplam adsorpsiyon verimlerinden daha düşük bulunmuştur. Bu, ikili karışımlarda her bir boyarmaddenin engelleyici (antagonistik) bir etki göstermesi ve bu nedenle daha düşük adsorpsiyon verimi elde edilmesi ile açıklanabilir.

Tablo 7.8. Aktif karbon üzerine BB3'ün yokluğunda ve artan başlangıç sabit konsantrasyonlarının varlığında artan başlangıç BY51 konsantrasyonlarında bulunan bireysel ve toplam adsorpsiyon denge giderim ve verimlerin karşılaştırılması

$C_{0,BY51}$	$C_{0,BB3}$	$C_{0,Top.}$	$q_{e,BY51}$	$q_{e,BB3}$	$q_{e,Top.}$	$Ad_{BY51}(\%)$	$Ad_{BB3}(\%)$	$Ad_{Top.}(\%)$
25	0	25	246.42	0	246.42	98.57	0	98.57
50	0	50	486.55	0	486.55	97.31	0	97.31
75	0	75	618.83	0	618.83	82.44	0	82.44
100	0	100	649.10	0	649.10	64.91	0	64.91
25	25	50	237.51	241.16	478.67	95.00	96.46	95.73
50	25	75	372.69	218.48	591.17	74.54	87.39	80.97
75	25	100	396.48	198.73	595.21	52.86	79.50	66.18
100	25	125	418.44	187.48	605.92	41.84	75.00	58.42
25	50	75	216.04	390.23	606.27	86.41	78.05	82.23
50	50	100	346.85	357.93	704.78	69.37	71.58	70.48
75	50	125	387.10	340.47	727.57	51.61	68.10	59.86
100	50	150	409.55	320.71	730.26	40.95	64.14	52.55
25	75	100	197.98	450.00	647.98	79.19	60.00	69.60
50	75	125	300.67	403.82	704.49	60.13	53.84	56.99
75	75	150	347.52	384.80	732.32	46.34	51.30	48.82
100	75	175	378.04	380.50	758.54	37.80	50.73	44.27
25	100	125	176.00	461.83	637.83	70.40	46.18	58.29
50	100	150	284.06	434.98	719.04	56.81	43.50	50.16
75	100	175	328.66	419.83	748.49	43.82	41.98	42.90
100	100	200	349.00	397.76	746.76	34.90	39.77	37.34

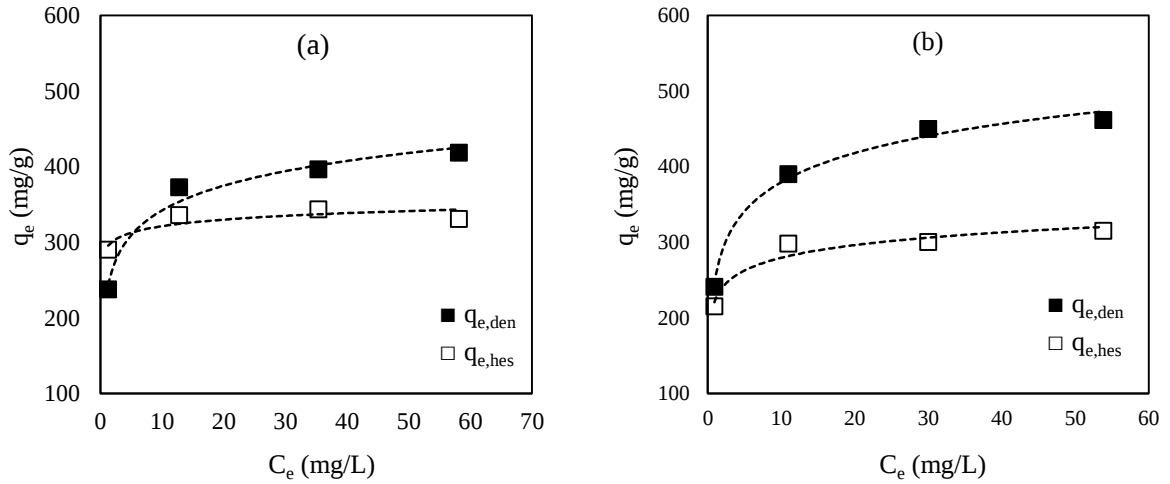
Tablo 7.9. Aktif karbon üzerine BY51'in yokluğunda ve artan başlangıç sabit konsantrasyonlarının varlığında artan başlangıç BB3 konsantrasyonlarında bulunan bireysel ve toplam adsorpsiyon denge giderim ve verimlerin karşılaştırılması

$C_{o,BB3}$	$C_{o,BY51}$	$C_{o,Top.}$	$q_{e,BB3}$	$q_{e,BY51}$	$q_{e,Top.}$	$Ad_{BB3}(\%)$	$Ad_{BY51}(\%)$	$Ad_{Top.}(\%)$
25	0	25	245.38	0	245.38	98.15	0	98.15
50	0	50	482.00	0	482.00	96.40	0	96.40
75	0	75	573.14	0	573.14	76.42	0	76.42
100	0	100	581.32	0	581.32	58.13	0	58.13
25	25	50	241.16	237.51	478.67	96.46	95.00	95.73
50	25	75	390.23	216.04	606.27	78.05	86.41	82.23
75	25	100	450.00	197.98	647.98	60.00	79.19	69.60
100	25	125	461.83	176.00	637.83	46.18	70.40	58.29
25	50	75	218.48	372.69	591.17	87.39	74.54	80.97
50	50	100	357.93	346.85	704.78	71.58	69.37	70.48
75	50	125	403.82	300.67	704.49	53.84	60.13	56.99
100	50	150	434.98	284.06	719.04	43.50	56.81	50.16
25	75	100	198.73	396.48	595.21	79.50	52.86	66.18
50	75	125	340.47	387.10	727.57	68.10	51.61	59.86
75	75	150	384.80	347.52	732.32	51.30	46.34	48.82
100	75	175	419.83	328.66	748.49	41.98	43.82	42.90
25	100	125	187.48	418.44	605.92	75.00	41.84	58.42
50	100	150	320.71	409.55	730.26	64.14	40.95	52.55
75	100	175	380.50	378.04	758.54	50.73	37.80	44.27
100	100	200	397.76	349.00	746.76	39.77	34.90	37.34

7.3.2 İki bileşenli sistem için Adsorpsiyon İzotermi

7.3.2.1 Extended Langmuir Eşitliği

İkili sistemde BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için Extended Langmuir eşitliğine ait $q_{e,BY51}$ ve $q_{e,BB3}$ değerleri (4.14) ve (4.15) eşitliği kullanılarak hesaplandı. Deneysel değerler ile Extended Langmuir eşitliği kullanılarak elde edilen dengedeki adsorplanan boyarmadde miktarlarının değişimi Şekil 7.21 'de verildi. İkili sistemde BY51 ve BB3 boyarmaddeleri için deneysel veriler ile Extended Langmuir eşitliği ile bulunan değerler arasındaki ortalama yüzde hatalar (% APE) ise (4.16) eşitliği kullanılarak sırasıyla % 19.64 ve % 20.90 olarak bulundu. Korelasyonla hesaplanan değerler ve deneysel veriler arasında yaklaşık % 20 gibi önemli bir fark görüldü. Bu sonuç, aktif karbon üzerine BY51 ve BB3 boyarmaddesi kullanılan ikili karışımın adsorpsiyonu için



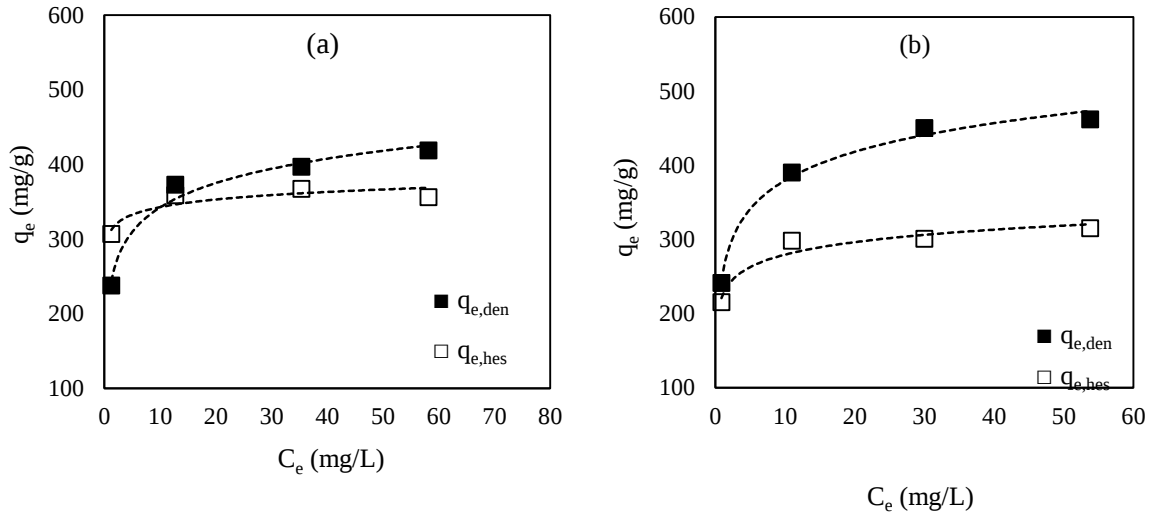
Şekil 7.21. Extended Langmuir modeli a) Sabit BB3 boyarmadde konsantrasyonunda (25 mg/L) artan başlangıç BY51 boyarmadde konsantrasyonları (25, 50, 75 ve 100 mg/L) için b) Sabit BY51 boyarmadde konsantrasyonunda (25 mg/L) artan başlangıç BB3 boyarmadde konsantrasyonları (25, 50, 75 ve 100 mg/L) için; $T = 25^{\circ}\text{C}$ ve ikili sistemde

Extended Langmuir eşitliğinin başarısız olduğunu göstermektedir. Extended Langmuir modelinin başarısızlığı, ikili karışım adsorpsiyonunun yarışmacı olabileceğini göstermektedir.

7.3.2.2 Jain ve Snoeyink Modifiye Edilmiş Extended Langmuir Modeli

Jain ve Snoeyink modifiye edilmiş Extended Langmuir modeli ile $q_{e,BY51}$ ve $q_{e,BB3}$ değerleri (4.17) ve (4.18) eşitliği kullanılarak hesaplandı. JSME modeline ait deneysel veriler ve hesaplanan veriler arasındaki karşılaştırma Şekil 7.22 'de gösterildi. Bu model için deneysel ve tahmin edilen verileri arasındaki uyumsuzluk Şekil 7.22'de görülmektedir. Ayrıca, ikili sistemde BY51 boyarmaddesi için JSME eşitliği kullanılarak hesaplanan değerler ile deneysel veriler arasındaki bağlantı için % APE değeri % 23.26 olarak bulundu. Bu APE değeri Extended Langmuir eşitliğinden elde edilen değerlere göre biraz daha yüksektir. BB3 boyarmaddesi için ise JSME eşitliğine ait APE değeri Extended Langmuir eşitliğinden elde edilen (% 20.90) değerdir.

Genel olarak ikili sistem için kullanılan bu iki model, deneysel verileri açıklamakta başarısız olduğu söylenebilir, ancak % APE değeri diğer modelin değerlerine göre daha düşük olduğu için Extended Langmuir modelinin verileri daha iyi temsil ettiği söylenebilir.



Şekil 7.22. Jain and Snoeyink Modeli a) Sabit BB3 boyarmadde konsantrasyonunda (25 mg/L) artan başlangıç BY51 boyarmadde konsantrasyonları (25, 50, 75 ve 100 mg/L) için b) Sabit BY51 boyarmadde konsantrasyonunda (25 mg/L) artan başlangıç BB3 boyarmadde konsantrasyonları (25, 50, 75 ve 100 mg/L) için; $T = 25^{\circ}\text{C}$ ve ikili sistemde

7.3.3 İki Bileşenli Sistemde Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

BY51-BB3 ikili karışımlarının badem kabuğu ve kayısı çekirdeği kabuğu karışımından hazırlanmış aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda, karışım içerisindeki her bir bileşenin adsorpsiyon kinetiği adsorbent kapasitesi temel alınarak birinci ve ikinci derece kinetik modellere uygulanarak incelenmiştir.

Birinci derece kinetik model için, eşitlik (4.16) kullanılarak t 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiği çizilerek tüm konsantrasyonlar için elde edilen k_1 , q_e , BY51 değerleri ve korelasyon katsayıları (R^2) Tablo 7.10 ve 7.11'de verildi. Hesaplanan q_e değerlerinin, deneysel q_e değerleri ile uyuşmadığı Tablo 7.10 ve 7.11'dan görülmektedir.

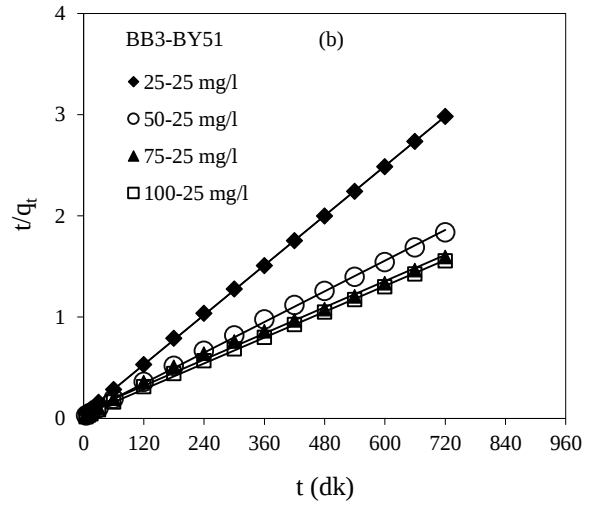
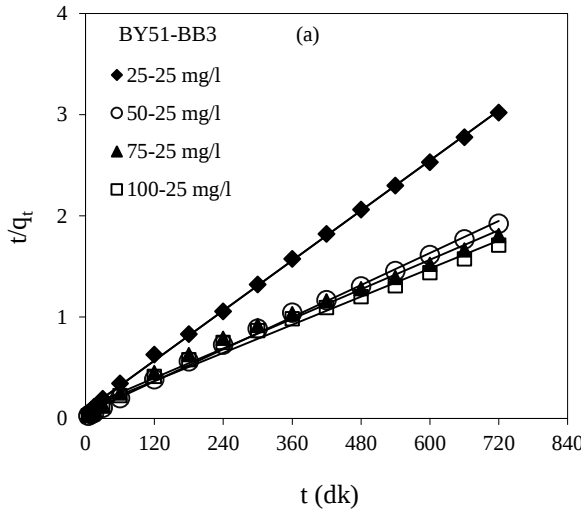
Eşitlik (4.18) kullanılarak ikinci derece kinetik modeli uygulamak için her bir sabit BB3 ve artan BY51 konsantrasyonlarında t 'ye karşı t/q_t grafikleri çizilerek (Şekil 7.23) elde edilen k_2 , q_e , BY51 değerleri ve korelasyon katsayıları (R^2) Tablo 7.12 ve 7.13'te listelenmiştir. Elde edilen korelasyon katsayıları, tüm karışımlar için 0.990 değerinin üzerinde bulunmuştur (bakınız Tablo 7.12 ve 7.13). Ayrıca ikinci derece kinetik modelden hesaplanan q_e değerleri deneysel değerlerle iyi bir uyum göstermektedir (Piccin vd., 2012). Bu sonuçlardan, BY51-BB3 ikili karışımlarının adsorpsiyonunda BB3 adsorpsiyonunun ikinci derece olduğu varsayımının doğru olduğu söylenebilir.

Tablo 7.10. İkili sistemde AC üzerine BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda her bir sabit BB3 ve artan BY51 konsantrasyonlarında birinci derece kinetik model için parametreler ve korelasyon katsayısı (R^2)

$C_{0,BY51}$ (mg/L)	$C_{0,BB3}$ (mg/L)	$q_{e, den, BY51}$ (mg/g)	$k_1 \times 10^{-3}$ (1/min)	$q_{e, hes, BY51}$ (mg/g)	R^2
25	25	237.51	7.8	118.76	0.945
50	25	372.69	7.4	172.30	0.909
75	25	396.48	6.2	286.18	0.895
100	25	418.44	6.3	281.56	0.885
25	50	216.04	5.6	154.53	0.982
50	50	346.85	7.3	331.93	0.951
75	50	387.10	6.4	275.21	0.933
100	50	409.55	6.8	286.90	0.954
25	75	197.98	7.2	165.75	0.941
50	75	300.67	8.4	314.12	0.774
75	75	347.52	7.1	302.74	0.939
100	75	378.04	6.6	246.93	0.944
25	100	176.00	5.8	147.46	0.960
50	100	284.06	6.1	215.49	0.913
75	100	328.66	6.1	250.19	0.972
100	100	349.00	5.2	189.57	0.948

Tablo 7.11. İkili sistemde AC üzerine BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda her bir sabit BY51 ve artan BB3 konsantrasyonlarında birinci derece kinetik model için parametreler ve korelasyon katsayısı (R^2)

$C_{0,BB3}$ (mg/L)	$C_{0,BY51}$ (mg/L)	$q_{e, den, BB3}$ (mg/g)	$k_1 \times 10^{-3}$ (1/min)	$q_{e, hes, BB3}$ (mg/g)	R^2
25	25	241.16	10.8	104.78	0.936
50	25	390.23	6.5	159.35	0.949
75	25	450.00	8.2	314.62	0.921
100	25	461.83	8.0	198.10	0.967
25	50	218.48	6.8	154.61	0.909
50	50	357.93	8.4	264.03	0.924
75	50	403.82	7.2	217.37	0.962
100	50	434.98	7.1	190.79	0.979
25	75	198.73	7.8	161.30	0.962
50	75	340.47	7.5	249.14	0.922
75	75	384.80	6.6	290.65	0.881
100	75	419.83	6.7	258.60	0.885
25	100	187.48	5.3	79.710	0.903
50	100	320.71	6.6	190.45	0.901
75	100	380.50	5.4	234.03	0.890
100	100	397.76	5.6	214.95	0.921



Şekil 7.23. İkili sistemde BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun için ikinci derece kinetik model, a) sabit BB3 ve artan BY51 boyarmadde konsantrasyonu b) sabit BY51 ve artan BB3 boyarmadde konsantrasyonu; (Sıcaklık = 25°C, karıştırma hızı = 400 rpm, adsorbent miktarı = 0.03 g)

Tablo 7.12. İkili sistemde AC üzerine BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda her bir sabit BB3 ve artan BY51 konsantrasyonlarında ikinci derece kinetik model için parametreler ve korelasyon katsayısı (R^2)

$C_{0,BY51}$ (mg/L)	$C_{0,BB3}$ (mg/L)	$q_{e, den,BY51}$ (mg/g)	$k_2 \times 10^{-3}$ (g/mg min)	$q_{e, hes,BY51}$ (mg/g)	R^2
25	25	237.51	0.224	239.23	0.999
50	25	372.69	0.144	374.53	0.998
75	25	396.48	0.057	403.22	0.990
100	25	418.44	0.062	420.17	0.990
25	50	216.04	0.092	223.21	0.992
50	50	346.85	0.044	359.71	0.988
75	50	387.10	0.066	387.59	0.994
100	50	409.55	0.064	420.16	0.994
25	75	197.98	0.100	204.91	0.991
50	75	300.67	0.059	314.46	0.991
75	75	347.52	0.053	359.71	0.990
100	75	378.04	0.077	378.78	0.994
25	100	176.00	0.085	185.52	0.990
50	100	284.06	0.075	287.35	0.990
75	100	328.66	0.059	335.57	0.990
100	100	349.00	0.091	350.87	0.995

Tablo 7.13. İkili sistemde AC üzerine BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda her bir sabit BY51 ve artan BB3 konsantrasyonlarında ikinci derece kinetik model için parametreler ve korelasyon katsayısı (R^2)

$C_{0,BB3}$ (mg/L)	$C_{0,BY51}$ (mg/L)	$q_{e, den,BB3}$ (mg/g)	$k_2 \times 10^{-3}$ (g/mg min)	$q_{e, hes,BB3}$ (mg/g)	R^2
25	25	241.16	0.411	241.55	0.999
50	25	390.23	0.157	390.63	0.999
75	25	450.00	0.076	450.45	0.996
100	25	461.83	0.141	461.89	0.999
25	50	218.48	0.123	222.72	0.995
50	50	357.93	0.090	359.71	0.996
75	50	403.82	0.110	403.23	0.998
100	50	434.98	0.134	434.78	0.999
25	75	198.73	0.112	204.92	0.992
50	75	340.47	0.079	346.02	0.995
75	75	384.80	0.063	387.60	0.991
100	75	419.83	0.078	420.17	0.993
25	100	187.48	0.245	188.68	0.997
50	100	320.71	0.096	320.51	0.991
75	100	380.50	0.072	380.23	0.991
100	100	397.76	0.079	397.77	0.993

8. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin adsorpsiyonu için adsorbent olarak, -50+100 mesh tane boyutundaki kayısı çekirdeği ve badem kabuğu karışımından homojen olarak hazırlanmış hammadde ve kimyasal aktivasyon için 1:1 oranında K_2CO_3 ile karıştırılarak $800^\circ C$ 'de karbonize edilmiş aktif karbon kullanılmıştır. Elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı $1329.31 \text{ m}^2/\text{g}$, pH_{pzc} değeri ise 4.6 olarak belirlenmiştir.

Katyonik karakterli BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin elde edilen aktif karbon ile adsorpsiyonunda çözelti pH'ının adsorpsiyon verimine etkisinin incelendiği deneylerde, pH 5-11 arasında deneyler yapılmış ve optimum pH değeri her bir boyarmadde için 9.0 olarak saptanmıştır.

Boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 25-100 ppm aralığındaki konsantrasyon değerleri kullanılmıştır. Her iki boyarmadde için başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun arttırılmasıyla adsorplanan boyarmadde yüzdesinin düştüğü, adsorbentin birim kütlesi tarafından adsorplanan boyarmadde miktarının ise arttığı belirlenmiştir. 25 ppm başlangıç boyarmadde konsantrasyonunda BY51 ve BB3 boyarmaddeleri için sırasıyla % 98.57 ve % 98.15 giderim verimlerine ulaşılmıştır.

Sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde, her iki boyarmadde için adsorpsiyon veriminin sıcaklığın arttırılmasıyla azda olsa arttığı gözlenmiştir ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesine $45^\circ C$ 'de ulaşılmıştır.

Her bir boyarmadde için izoterm çalışmaları başlangıç konsantrasyonu 25 ile 100 ppm arasında değişen BY51 ve BB3 boyarmadde çözeltileri 0.03 g adsorbent ile 25, 35 ve $45^\circ C$ sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Her iki boyarmadde için Langmuir modelinin adsorpsiyon dengesini daha iyi tanımladığı gözlenmiştir. Langmuir eşitliğinden hesaplanan q_{max} 'ın değerleri 25, 35 ve $45^\circ C$ 'de BY51 için sırasıyla 657.89, 666.67 ve 704.23 mg/g, BB3 için 588.24, 625.00 ve 666.67 mg/g olarak tespit edilmiştir. Her iki boyarmadde için entalpi değişiminin pozitif işaretli çıkması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu, serbest enerji değişiminin negatif işaretli çıkması adsorpsiyon prosesinin çalışılan sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşeceğini, entropi değişiminin pozitif işaretli çıkması ise boyarmaddelerin aktif karbona adsorpsiyonu sırasında moleküllerin katı-sıvı ara yüzeyinde hareketinin serbestliğini ve düzensizliğini göstermektedir.

Zamana bağılı olarak farklı sıcaklıklarda elde edilen veriler birinci ve ikinci derece kinetik ile partikül içi difüzyon kinetik modellere uygulanarak adsorpsiyon prosesine ait hız sabitleri hesaplanmıştır. İkinci derece kinetik modelde elde edilen regresyon katsayıları her iki boyarmadde için de 0.995-1.000 arasında çıkmıştır. Bu durum BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik model ile daha iyi tanımlandığını ve hesaplanan q_e değerlerinin deneysel q_e değerleri ile daha uyumlu olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon veriminin ve ikinci derece adsorpsiyon hız sabitinin sıcaklıkla artması, her iki boyarmaddenin aktif karbona adsorpsiyonu prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir.

BY51-BB3 boyarmaddelerinin ikili karışımlarının aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda, boyarmaddelerden birinin konsantrasyonu sabit tutulurken diğer boyarmaddenin konsantrasyonu (25-100 ppm arasında) değiştirilerek, birinci bileşenin ikinci bileşenin adsorpsiyon hızını ve dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan miktarını nasıl etkilediği araştırılmıştır. Ortamdaki BB3 boyarmadde varlığının BY51 adsorpsiyonunu, BY51 boyarmadde varlığının ise BB3 boyarmadde adsorpsiyonunu azalttığı (antagonistik etki) gözlenmiştir.

BY51-BB3 boyarmaddelerinin ikili karışımlarına ait denge verileri çalışılan konsantrasyon aralığında çok bileşenli antagonistik sistemler için türetilmiş Extended Langmuir ile Jain ve Snoeyink Modifiye Edilmiş Extended Langmuir modellerine uygulandı. Deneysel verilerle, hesaplanan veriler arasındaki ortalama yüzde hata (% APE) değerleri Extended Langmuir modeli kullanılarak BY51 ve BB3 boyarmaddeleri için sırasıyla % 19.64 ve 20.90, Jain ve Snoeyink Modifiye Edilmiş Extended Langmuir modeli kullanılarak BY51 ve BB3 boyarmaddeleri için % 23.26 ve 20.90 olarak bulunmuştur. İki bileşenli adsorpsiyon yarışmacı bir yapıya sahip olduğundan bu iki model de deneysel verileri açıklamada başarısız olmasına rağmen, Extended Langmuir modelinin Jain ve Snoeyink Modifiye Edilmiş Extended Langmuir modelinden daha iyi olduğunu söyleyebiliriz.

Sonuç olarak, kayısı çekirdeği kabuğu ve badem kabuğu ikili karışımından hazırlanan aktif karbonun, tekstil endüstrisi atık sularında bulunan katyonik karakterli BY51 ve BB3 boyarmaddelerinin tekli ve ikili karışım halindeki adsorpsiyonunda etkili bir adsorbent olarak kullanılabileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Akın, A.B.**, 2006. Farklı yöntemlerle hazırlanmış aktif çamur biyosorbentleriyle biyosorbentleriyle reaktif boyar maddelerin gideriminde adsorpsiyon hız ve verimliliklerin karşılaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Akyıldız, H.**, 2007. H_3PO_4 aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Allen, S.J., Mckay, M., Porter, J.F.**, 2004. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 322–333.
- Bansal, R.C., Donnet J.B. and Stoeckli F.**, 1988. Active carbon, marcel dekker, New York.
- Beton, İ.**, 2011. Zeytin çekirdeğinden üretilen aktif karbonda CO_2 adsorpsiyonun incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- Butler, J. A. V., Ockrent, C.**, 1930. Studies in electrocapillarity. III. the journal of physical chemistry. 34, 2841-2859.
- Cheremision, P.N. and Ellerbusch, F.** 1980. Carbon adsorption handbook. publisher inc.the butter worth group second printing, Michigan.
- Choy, K. K. H., Porter, J. F., McKay, G.**, 2000. Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon. *J. Chem. Eng. Data*. 45, 575-584.
- Crini, G., Badot, P.M.**, 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A Review Of Recent Literature, *Prog. Polym. Sci.* 33, 399–447.

- Çay, S.,** 2003. Fabrika atığı çayların sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılması, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*, Kimya A.B.D., Samsun.
- Demiral, H., Demiral, İ., Karabacakoğlu, B., Tümsek, F.,** 2011. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation, Chemical Engineering Research and Design, 89, 206-213.
- Dermanlı, Y.,** 2006. Gıda fabrikasyon atıklarından aktif karbon üretimi ve soya yağını ağartma performansının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Durmaz, F.,** 2008. Akış enjeksiyon-katı faz ekstraksiyon sistemi ile bazı metal iyonlarının tayin edilmesi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Konya.
- Dubinin, M.M.,** 1965. Modern state of the theory of volume filling of micropore adsorbents during adsorption of gases and steams on carbon adsorbents, Zh. Fiz. Khim. 39, 1305–1317.
- El-Shafey, E.I., Ali, S.N.F., Al-Busafi, S., Al-Lawati, H.A.J.,** 2016. Preparation and characterization of surface functionalized activated carbons from date palm leaflets and application for methylene blue removal, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4, 2713-2724.
- Eskandarian, L., Arami, M., Pajootan, E.,** 2014. Evaluation of adsorption characteristics of multiwalled carbon nanotubes modified by a poly(propylene imine) dendrimer in single and multiple dye solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamics. J. Chem. Eng. Data. 59, 444–454.
- Fernandez, M.E., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L., Lemcoff, N.O.,** 2015. Modeling the biosorption of basic dyes from binary mixtures, Adsorption, 21, 177–183.
- Filipkowska, U., Klimiuk, E., Kuczajowska-Zadrożna, M., Kuś, S.,** 2004., The removal of reactive dyes from binary mixtures using chitin, Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 13, No. 6, 653-661.
- Freundlich, H.M.F.,** 1906. Over the adsorption in solution, J. Phys. Chem. 57, 385–470.

- Fu, Y., Viraraghavan, T.,** 2002. Removal of Congo Red from an Aqueous Solution by Fungus *Aspergillus niger*, *Adv. Environ. Res.*, 7, 239-247.
- Figueiredo, J.L. ve Moulijn, J.A., (1986).** Carbon and coal gasification science and technology, NATO ASI Series, Martinus Nijhoff Publishers.
- Güzel, F.,** 1991. Badem ve fındık kabuklarından çeşitli hazırlama koşullarında aktif karbon üretimi ve bunların adsorpsiyon karakteristiklerinin belirlenmesi, *Doktora Tezi*, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Gong, J., Liu, J., Chen, X., Jiang, Z., Wen, X., Mijowska, E., Tang, T.,** 2015. Converting realworld mixed waste plastics into porous carbon nanosheets with excellent performance in the adsorption of an organic dye from wastewater, *J. Mater. Chem. A*, 3, 341–351.
- Gryglewitz, G.** 2002. Preperation and characterization of spherical activated carbons from oil agglomerated bituminous coals for removing organic impurities from water, *Carbon*, 2403-2411.
- Hazırbulan, S.,** 2006. zeytin kara suyunun ileri oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri kullanılarak arıtılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.
- Hazzaa, R., Hussein, M.,** 2015. Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones. *Environmental Technology & Innovation*, 4, 36–51.
- Idan, I.J., Jamil, S.N.A.B.M., Abdullah, L.C., Choong, T.S.Y.,** 2017. Removal of reactive anionic dyes from binary solutions by adsorption onto quaternized kenaf core fiber. *International Journal Of Chemical Engineering*, 2017,1-13.
- İçoğlu H. D.,** 2006. Pamuklu dokunmuş kumaşların reaktif boyarmaddelerle boyanması ve uygulama yöntemlerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Jain, J. S., Snoeyink, V. L.,** 1973. Adsorption from bisolute systems on active carbon, *Journal Of The Water Pollution Control Federation*, 45-12, 2463-2479.

- Jankowska, H., Swiatkowski, A., Choma, J., 1991.** Active Carbon, Ellis Harwood Series in Physical Chemistry, Poland, 279 p.
- Kalaycı G., 2008.** Polianilin/aktif karbon kompozit maddesinin sentezi, karakterizasyonu ve iletken film yapımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Karaca, S., Gürses, A., Acıkyıldız, M., Ejder (Korucu), M., 2008.** Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon. Microporous Mesoporous Mater. 115, 376–82.
- Karaman İ., 2010.** Soma linyitinin fiziksel aktivasyon ve aktiflenmiş ürüne boyarmadde adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Kayacan S., 2007.** Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O., 2009.** Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: adsorption isotherm and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 165, Issues 1–3, Pages 100-110.
- Kim, H., Kang, S.O., Park, S., Park, H.S., 2015.** Adsorption isotherms and kinetics of cationic and anionic dyes on three-dimensional reduced graphene oxide macrostructure, *J. Ind. Eng. Chem.* 21, 1191–1196.
- Kumaş C., 2015.** Fındık kabuğundan aktif karbon elde edilmesinde fosforik asit ve bor kullanılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Kumar S., Upadhyay, S.N., Upadhyay, Y.D., 1987.** Removal of Phenols by Adsorption on Fly Ash., *J.Chem. Tech. Biotechnol.*, 37: 281-290.
- Kurniawan, A., Sutiono, H., Indraswati, N., Ismadji, S., 2012.** Removal of basic dyes in binary system by adsorption using rarasaponin-bentonite: revisited of extended langmuir model, *Chemical Engineering Journal*, 189-190, 264-274.
- Küçükgül E.Y., 2004.** Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6, 42-56.

- Kütahyalı C.**, 2002. Mangal kömüründen üretilen aktif karbon kullanılarak uranyum'un selektif adsorpsiyonunun ve uygulama alanlarının incelenmesi. *Doktora Tezi*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Langmuir, I.**, 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1362–1368.
- Lagergren, S.**, 1898. Zur theorie der sogenennten adsorption geloster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskademiens, Handlingar.* 24, 1-39.
- Lillo-Rodenas, M.A.** 2002. Understanding chemical ractions between carbons and naoh and koh an insight into the chemical activation mechanism. *carbon*, 41: 267-275.
- Liu, L., Gao, Z.Y., Su, X.P., Chen, X., Jiang, L., Yao, J.M.**, 2015. Adsorption removal of dyes from single and binary solutions using a cellulose-based bioadsorbent, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 3, 432–442.
- Mahmoodi, N.M., Salehi, R., Arami, M., Bahrami, H.**, 2011. Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems. *Desalination* 267, 64–72.
- Mahmoodi, N. M., Hayati, B., Arami, M.**, 2010. Textile dye removal from single and ternary systems using date stones: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *J. Chem. Eng. Data.* 55, 4638–4649.
- Maleki, A., Hamesadeghi, U., Daraei, H., Hayati, B., Najafi, F., McKay, G., Rezaee, R.**, 2017. Amine functionalized multi-walled carbon nanotubes: single and binary systems for high capacity dye removal. *Chemical Engineering Journal*, 313, 826-835.
- Martinez, M. L., Torres M. M., Guzman C. A., Maestri D.M.** 2006. Preparation and characteristics of activated carbon from olive Stones and walnut shells. *Industrial Crops and Products*, 23: 23–28.
- Marsh, H, Heintz, E.A. ve Rodriguez-Reinoso, F.**, 1997. Introduction to carbon technologies, universidad de alicante, scretariado de publicaciones. 835.
- Mc Dougall, G.J.ve Handcock, R.D.**, 1980. Activated carbons and gold-a literatüre survey, *Minerals Sci.Engng.*, 2.12, 85-99.

- Mc Dougall, G.J. ve Fleming, CA.,** 1980. Extraction of precious metals on activated carbon, ion exchange and sorption processes in hydrometallurgy, (ed). M. Strest ve D. Naden.
- Mckay, G., Ho, Y.S.,** 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451-65.
- Metcalf and Eddy,** 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse.* George Tchobanoglous, Franklin I. Burton (editor), H. David Stensel, New York , McGraw-Hill Pub., 1819s.
- Molina-Sabio, M. and Rodriguez-Reinoso, F.** 2004. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 241, 15-25.
- Monser, L. and Adhoum, N.** 2002. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cynaide from wastewater. *Seperation and Purification Technology* 26, 137-146.
- Omer, O. S., Mohammed, A.H., Belal H.M.H., Arbi, M.,** 2017. Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 And 323.15 K. *Arabian Journal of Chemistry*, Article in Press, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.10.007>
- Orbak, İ.** 2009. Aktif karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Pajootan, E., Arami, M., Mahmoodi, N.M.,** 2012. Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 282–290.
- Patrick, J. W.** 1995. Porosity in Carbons, Edward Arnold(eds), Halsted Pres, London.
- Pavia, D. V., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Vyvyan, J. R.,** 2009. Introduction to spectroscopy, brooks cole publishing, Pacific Grove, Calif, USA, 4th Edition.
- Pereira, G.R., Veloso, C.M., Da Silva, N.M., De Sousa, Bonomo, R.C.F., De Souza, A.O., Da Gourda Souza, M.O., Fontan, R.D.C.I.,** 2014. Preparation of activated

carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H_3PO_4 and $ZnCl_2$ as activating agents for BSA and α -lactalbumin adsorption, Fuel Processing Technology, 126, 476-486.

Piccin, J.S., Gomes, C.S., Feris, L.A., Gutterres, M., 2012. Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste. Chemical Engineering Journal. 183, 30-38.

Putra, E.K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., Ismadji, S., 2009. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanism, Isotherms And Kinetics, Water Res. 43, 2419–2430.

Radushkevich, L.V., 1949. Potential theory of sorption and structure of carbons, Zh. Fiz. Khim. 23, 1410–1420.

Ramakrishnan, M., Nagarajan, S., 2009. Utilization of waste biomass for the removal of basic dye from water, World Appl. Sci. J. 5, 114-121.

Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A., Idris, A., 2011. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A Comprehensive Review, Desalination. 280, 1–13.

Satyawali, Y. and Balakrishnan, M., 2007. Removal of color from biomethanated distillery spentwash by treatment with activated carbons, Bioresource Technology, 98, 2629–2635.

Savcı, S., 2005. Basic blue 41 boyar maddesinin canlı ve inaktif sucul bitki *myriophyllum spicatum* tarafından adsorplanabilirliğinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Sawyer, C.N. and McCarty, P.L., 1978. Chemistry for environmental engineering, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, p.519.

Shanthi, S. and Mahalakshmi, T., 2012. Studies on the removal of malachite green and methylene blue dyes from aqueous solutions of their binary mixture by adsorption over commercial activated carbon and tamarind kernel powder, International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry, 2, 2231-2781.

- Smith, J.M.**, 1981. Chemical Engineering Kinetics. Mcgrow-Hill International Book, London.
- Taner, M. F.**, 1983. Aktif kömürler, *Yüksek Lisans Tezi*, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Bornova-İzmir.
- Tasmakıran, A. F.**, 2010. Zirai yan ürünlerin modifiye edilerek yeni adsorbanların hazırlanması ve boyaların adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Turabik, M.**, 2008. Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: simultaneous analysis of basic red 46 and basic yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method, *Journal of Hazardous Materials*. 158, 52–64.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 1986. VCH, Federal Republic of Germany, Fifth Completely Revised Edition.
- Üçer Özasiç, A.**, 2002. Aktif kömür üzerinde ağır metal ve ağır metal komplekslerinin adsorpsiyonu ve adsorpsiyona tanik asitin etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Wang, S. B., Ng, C. W., Wang, W. T., Li, Q., Li, L. Q. A.**, 2012. Comparative study on the adsorption of acid and reactive dyes on multiwall carbon nanotubes in single and binary dye systems. *J. Chem. Eng. Data*. 57, 1563–1569.
- Weber, W.J., Morris, J.C.**, 1963. Kinetics of adsorption on carbon from Solution, *J. Sanitary Eng. Div.* 89, 31-60.
- Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W.H., Mckay, G.**, 2004. Adsorption of Acid Dyes On Chitosan –Equeilibrium Isotherm Analyses. *Process Biochem.*, 39:693-702.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee D.H. and Zheng, C.** 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86: 1781-1788.
- Yener, J.** 1997. Atık sulardaki fenol ve klorofenollerin adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*. Hacettepe Üniversitesi, 108 s., Ankara.

Yu, L., and Luo, Y., 2014. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 220–229.

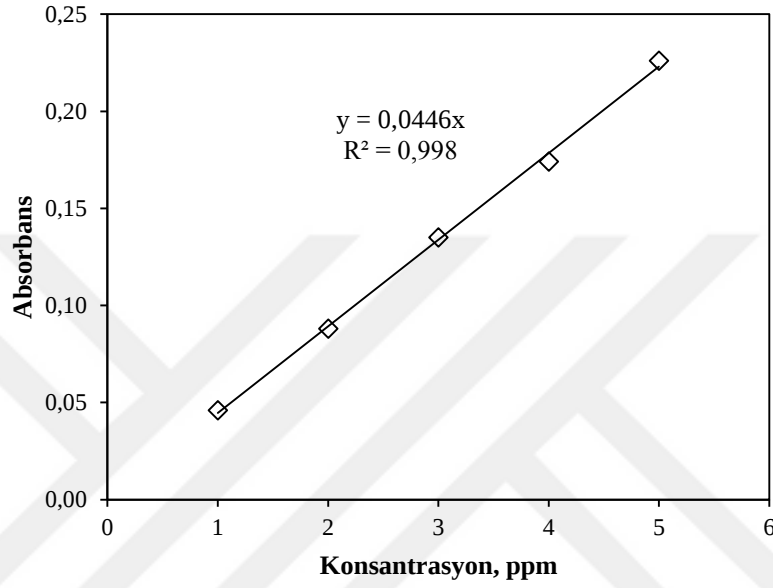
Zollinger, H., 1991. *Color Chemistry*, VCH, Weinheim, Germany, 496 s.

Zorbay, F., 2010. Yerfistığı kabuklarından elde edilen sentetik aktif karbon ile metilen mavisi giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

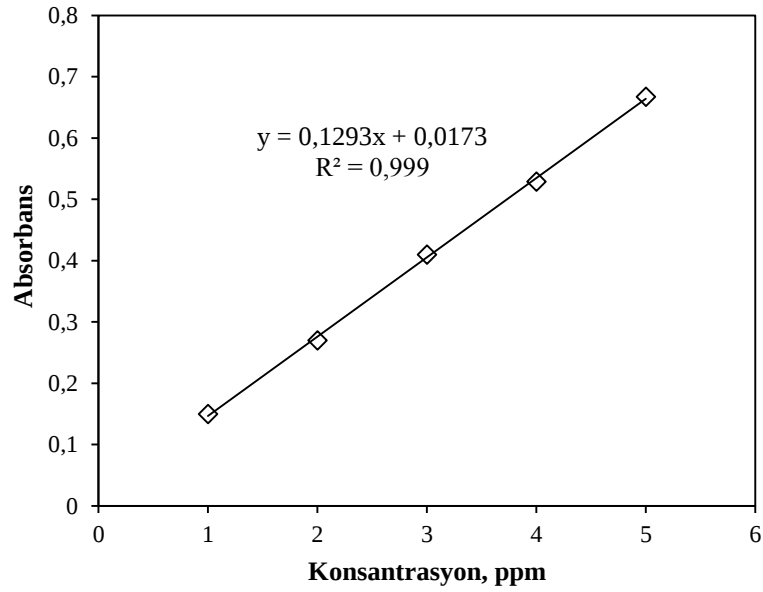


EKLER

Ek 1. Basic Yellow 51 ve Basic Blue 3 Boyarmaddelerinin Analizi için Kalibrasyon Grafikleri



Şekil E 1.1 Basic Yellow 51 boyarmaddesinin analizi için kalibrasyon grafiği



Şekil E 1.2 Basic Blue 3 boyarmaddesinin analizi için kalibrasyon grafiği

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ayşegül KILIÇ

Doğum Yeri : Elazığ

Doğum Tarihi : 21.06.1988

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

EĞİTİM DURUMU

İlköğretim : 7 Mart İlköğretim Okulu

Lise : Gazi Lisesi

Lisans : Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans : Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Proses ve Reaktör Tasarımı
Anabilim Dalı

ÇALIŞTIĞI KURUM/KURUMLAR

Asilgaz Tıbbi ve Sıai Gazlar Ltd. Şti. / Kalite Kontrol Mühendisi

SANICA Boru/Laboratuvar Sorumlusu

SEZA Çimento/Yönetim Sistemleri Mühendisi (devam ediyor)