

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞAL KİL VE HİNDİSTAN CEVİZİ KABUĞU İLE
ÇÖZELTİLERDEN AI (III) ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Murat NALÇAK

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Meral YURTSEVER

Mayıs 2012

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

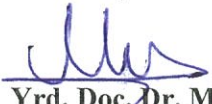
DOĞAL KİL VE HİNDİSTAN CEVİZİ KABUĞU İLE
ÇÖZELTİLERDEN AI (III) ADSORPSİYONU

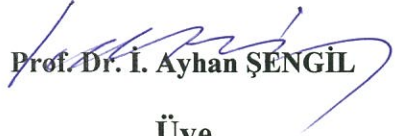
YÜKSEK LİSANS TEZİ


Çevre Müh. Murat NALÇAK

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 24/05/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Yrd. Doç. Dr. Meral
YURTSEVER
Jüri Başkanı


Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL
Üye


Doç Dr. Mustafa GÜLFEN
Üye

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞAL KİL VE HİNDİSTAN CEVİZİ KABUĞU İLE
ÇÖZELTİLERDEN ALG (III) ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Murat NALÇAK

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Meral YURTSEVER

Mayıs 2012

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen, bana her türlü desteği veren değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Meral YURTSEVER'e teşekkürlerimi borç bilirim.

Adsorpsiyon deneylerine katkıda bulunan Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü 4. Sınıf öğrencileri Sayın Bilgehan KESKİN, Sayın Serap DEĞİRMENCİ, Sayın Damla TURAN ve Sayın Ömer Yasir SOLAKOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Analizlerin yapılması aşamasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş. Gör. Can Serkan KESKİN'e (Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü) teşekkürlerimi sunarım.

Kil analizlerin ve sınıflandırmasının yapılması aşamasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Fatih ÇALIŞKAN'a (Sakarya Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü) teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca; tüm çalışmalarımnda benden manevi desteğini esirgemeyen eşim Ayşe Rumeysa NALÇAK'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLOLAR LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY.....	xv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ADSORPSİYON.....	3
2.1. Giriş.....	3
2.2. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	4
2.2.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	4
2.2.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	4
2.2.3. İyonik adsorpsiyon.....	5
2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	5
2.3.1. pH.....	5
2.3.2. Sıcaklık.....	5
2.3.3. Yüzey alanı.....	5
2.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	6
2.4.1. Langmuir izotermi.....	6
2.4.2. Freundlich izotermi.....	8
2.4.3. BET izotermi.....	10

2.4.5. Temkin izotermi.....	11
2.4.6. Dubinin-Radushkevich izotermi.....	12
2.5. İzoterm Kinetikleri.....	13
2.5.1. Partikül içi difüzyon modeli.....	13
2.5.2. Pseudo birinci mertebe hız modeli.....	14
2.5.3. Pseudo ikinci mertebe hız modeli.....	14
2.5.4. Elovich denklemi.....	15
2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	15

BÖLÜM 3.

ALUMİNYUM.....	18
3.1. Alüminyum.....	18
3.2. Özellikleri.....	18
3.3. Doğada Bulunuşu.....	18
3.4. Güvenlik Önlemleri.....	21
3.5. Alüminyumun Kimyası.....	21
3.5.1. Oksidasyon derecesi 1.....	21
3.5.2. Oksidasyon derecesi 2.....	22
3.5.3. Oksidasyon derecesi 3.....	22
3.6. Kullanım Alanları.....	23
3.7. Alüminyum Giderme Metodları.....	24
3.8. Alüminyum Adsorpsiyonu.....	24

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	25
4.1. Kullanılan Ekipmanlar.....	25
4.1.1. Hassas terazi ve desikatör.....	25
4.1.2. Etüv.....	25
4.1.3. Çalkalayıcı.....	25
4.1.4. Filtre Seti.....	25
4.1.5. pH Metre.....	25
4.1.6. ICP.....	26
4.1.7. Stok çözelti.....	26

4.1.8. Karıştırıcı sıcak su banyosu.....	26
4.2. Adsorbent Hazırlama.....	26
4.2.1. Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen adsorbent.....	26
4.2.2. Kilden elde edilen adsorbent.....	28
4.3. Çözelti Hazırlama.....	30
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL BULGULAR.....	31
5.1. Toplu Deneyler.....	31
4.3.1. Adsorbent tayini.....	31
4.3.2. pH çalışmaları.....	32
4.3.3. Sıcaklık çalışmaları.....	34
4.3.4. Başlangıç konsantrasyonu çalışmaları.....	35
BÖLÜM 6.	
İZOTERM, KİNETİK VE TERMODİNAMİK DEĞERLENDİRMELER.....	36
6.1. İzoterm Çalışmaları.....	36
6.1.1. Langmuir izotermi.....	36
6.1.2. Freundlich izotermi.....	39
6.1.3. Temkin izotermi.....	41
6.1.4. Dubinin-Radushkevich izotermi.....	43
6.2. Adsorpsiyon Kinetiklerinin Hesaplanması.....	45
6.2.1. Pseudo birinci mertebe hız modeli.....	45
6.2.2. Pseudo ikinci mertebe hız modeli.....	47
6.2.3. Partikül içi difüzyon modeli.....	50
6.2.4. Elovich denklemi.....	42
6.3. Termodinamik Çalışması.....	55
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	58
7.1. Sonuçlar.....	58
7.2. Öneriler.....	59

KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	64

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

α	: Başlangıç metal sorpsiyon hızı, (mg/g.dak.)
A	: Temkin sabiti, (L/g)
a_L	: Langmuir sabiti, (L/mg)
β	: Herhangi bir deney süresince desorpsiyon sabiti, (g/mg)
B	: Temkin sabiti
$^{\circ}\text{C}$: Santigrad Derece
C_b	: Müsaade edilen çıkış konsantrasyonu, (mg/L)
C_e	: Adsorpsiyon sonunda çözeltideki denge konsantrasyonu, (mg/L)
C_o	: Adsorpsiyon başlangıcındaki metal iyonu konsantrasyonu, (mg/L)
ΔG°	: Standart serbest enerji değişimi, (kJ/mol)
ΔH°	: Standart entalpi değişimi, (kJ/mol)
ΔS°	: Standart entropi değişimi, (kJ/mol K)
E	: Ortalama serbest enerji
ε	: Polanyi potansiyeli
g	: Gram
K	: Kelvin sıcaklık birimi
k	: Hız sabiti
K_d	: Termodinamik denge sabiti
K_F	: Freundlich izoterm sabiti
k_{int}	: Partiküliçi difüzyon hız sabiti, (mmol/gdak ^{1/2})
k_L	: Langmuir izoterm sabiti, (L/g)
KT	: Kondanse tanin
k_1	: Pseudo birinci mertebe modeline ait denge hız sabiti, (1/dk)
k_2	: Pseudo ikinci mertebe modeline ait denge hız sabiti, (g/mmol dk)
L	: Litre
m^2	: Metrekare

m^3	: Metreküp
meq	: Miliekivalent
mg	: Miligram
μm	: Mikrometre
mL	: Mililitre
n	: Freundlich sabiti
N_0	: Kolonda adsorplama kapasitesi, (kg/m^3 adsorbent)
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
Q_0	: Yüzeyde oluşan tek tabaka doygunluk kapasitesi, (mg/g)
q_e	: Adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan metal miktarı, (mg/g)
q_m	: Dubinin-Radushkevich izotermi tek tabaka kapasitesi, (mmol/g)
q_t	: Adsorbent üzerinde adsorplanan metal iyonlarının miktarı, (mg/g)
R	: Reel gaz sabiti, (J/mol K)
T	: Sıcaklık, Kelvin
t	: Sıcaklık, ($^{\circ}C$)
t	: Adsorpsiyon süresi, (dak)
v	: Lineer akış hızı, (m/saat)
X	: Yatak derinliği, (m)
%	: Yüzde
a.d.	: Adsorbent dozu
A.Ş.	: Anonim Şirketi
Bkz.	: Bakınız
dak	: Dakika
HCK	: Hindistan cevizi kabuğu
ICP	: Inductively Coupled Plasma (İndüktif Eşleşmiş Plazma)
k.h.	: Karıştırma hızı
k.s.	: Karıştırma süresi
ppm	: Milyonda bir kısım, parts per million
rpm	: Karıştırma hızı, revolutions per minute (devir/dakika)
S.K.K.Y.	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
t.b.	: Tanecik boyutu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Langmuir adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi.....	8
Şekil 2.2.	Freundlich adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi.....	9
Şekil 2.3.	Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli.....	10
Şekil 2.4.	BET adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli.....	11
Şekil 2.5.	Temkin adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli.....	12
Şekil 4.1.	Dövülerek saf su ile yıkanmış ve kurutulmuş HCK'un SEM görüntüleri.....	27
Şekil 4.2.	%10 H ₂ SO ₄ ile muamele edilip, saf su ile yıkanıp kurutulmuş HCK'un SEM görüntüleri.....	27
Şekil 4.3.	H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş HCK ile yapılan Al ³⁺ adsorpsiyonu sonucu SEM görüntüleri.....	28
Şekil 4.4.	Dövülerek saf su ile yıkanmış ve kurutulmuş kilin SEM görüntüleri.....	28
Şekil 4.5.	%10 H ₂ SO ₄ ile muamele edilip, saf su ile yıkanıp kurutulmuş kilin SEM görüntüleri.....	29
Şekil 4.6.	H ₂ SO ₄ ile modifiye edilmiş kil ile yapılan Al ³⁺ adsorpsiyonu sonucu SEM görüntüleri.....	30
Şekil 5.1.	HCK elde edilen adsorbentlerle yapılan adsorbent tayini analizi sonuçları.....	31
Şekil 5.2.	Kilden elde edilen adsorbentlerle yapılan adsorbent tayini analizi sonuçları.....	32
Şekil 5.3.	HCK elde edilen adsorbentlerle yapılan pH çalışması sonuçları...	33
Şekil 5.4.	Kilden elde edilen adsorbentlerle yapılan pH çalışması sonuçları.	33
Şekil 5.5.	HCK elde edilen adsorbentlerle yapılan sıcaklık çalışması sonuçları.....	34

Şekil 5.6.	Kilden elde edilen adsorbentlerle yapılan sıcaklık çalışması sonuçları.....	34
Şekil 5.7.	HCK elde edilen adsorbentlerle yapılan Başlangıç konsantrasyonu çalışması sonuçları.....	35
Şekil 5.8.	Kilden elde edilen adsorbentlerle yapılan başlangıç konsantrasyonu çalışması sonuçları.....	35
Şekil 6.1.	HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.....	37
Şekil 6.2.	Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.....	37
Şekil 6.3.	HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi.....	38
Şekil 6.4.	Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi.....	38
Şekil 6.5.	HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.....	39
Şekil 6.6.	Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.....	39
Şekil 6.7.	HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi.....	40
Şekil 6.8.	Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi.....	40
Şekil 6.9.	HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için Temkin izotermi.....	41
Şekil 6.10.	Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için Temkin izotermi.....	41
Şekil 6.11.	HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi.....	42
Şekil 6.12.	Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi.....	42
Şekil 6.13.	HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi.....	43

Şekil 6.14.	Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi.....	44
Şekil 6.15.	HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için 1. mertebe denkleme ait grafik.....	45
Şekil 6.16.	Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için 1. mertebe denkleme ait grafik.....	46
Şekil 6.17.	HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi.....	46
Şekil 6.18.	Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi.....	47
Şekil 6.19.	HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için 2. mertebe denkleme ait grafik.....	48
Şekil 6.20.	Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için 2. mertebe denkleme ait grafik.....	48
Şekil 6.21.	HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi.....	49
Şekil 6.22.	Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi.....	49
Şekil 6.23.	HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeline ait grafik.....	50
Şekil 6.24.	Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeline ait grafik.....	50
Şekil 6.25.	HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle partikül içi difüzyon modelinin mukayesesi.....	51
Şekil 6.26.	Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle partikül içi difüzyon modelinin mukayesesi.....	51
Şekil 6.27.	HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için Elovich denklem modeline ait grafik.....	52
Şekil 6.28.	Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için Elovich denklem modeline ait grafik.....	53
Şekil 6.29.	HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle Elovich denklem modelinin mukayesesi.....	53

Şekil 6.30. Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle Elovich denklem modelinin mukayesesi.....	54
Şekil 6.31. Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonunda $\ln K_c - 1/T$ değerleri.....	56
Şekil 6.32. Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonunda $\ln K_c - 1/T$ değerleri.....	56

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1.	DeneYlerde kullanılan kilin XRF analizi sonuçları.....	28
Tablo 6.1.	HCK ve kilden elde edilen adsorbentlerle Al adsorpsiyonu için; Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermlerine ait.....	44
Tablo 6.2.	Al ³⁺ iyonunun hindistan cevizi kabuğundan elde edilen adsorbent ile adsorpsiyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları.....	54
Tablo 6.3.	Al ³⁺ iyonunun kilden elde edilen adsorbent ile adsorpsiyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları.....	55
Tablo 6.4.	Al ³⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri.....	56
Tablo 6.5.	Al ³⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri	57

ÖZET

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Alüminyum, Hindistan Cevizi Kabuğu, Kil

Doğal kaynakların başında gelen suya olan ihtiyacımız; gerek her geçen gün artmakta olan insan nüfusu, gerekse ilerleyen teknoloji dolayısıyla giderek daha da önem kazanmaktadır. Aynı zamanda endüstrilerin çeşitli proseslerinde metallerin kullanımının artması ile, atıksulardaki metallerin giderimi de halk sağlığı için büyük bir önem taşımaktadır.

Bu çalışmada; alüminyum stok çözeltisi ile hazırlanan numunelerde, H_2SO_4 ile modifiye edilmiş hindistan cevizi kabuğu ve kil kullanılarak alüminyum giderimi çalışılmıştır.

Deneyler sonucunda; hindistan cevizi kabuğundan elde edilen adsorbent, pH 8'de maksimum verimi sağladığı, prosesin ekzotermik olduğu ve oda sıcaklığında 100 rpm çalkalama hızında, 1 g/l adsorbent ile % 92,83 verim gözlenmiştir. Kilden elde edilen adsorbent, pH 6'de maksimum verimi sağladığı, prosesin endotermik olduğu ve oda sıcaklığında 100 rpm çalkalama hızında, 1 g/l adsorbent ile % 98,95 verim gözlenmiştir.

Ayrıca; adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılabilmesi için Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri ile Pseudo Birinci Mertebe, Pseudo İkinci Mertebe, Partikül İçi Difüzyon ve Elovixh Denklemi kinetikleri incelenmiştir.

Adsorpsiyon izotermine her iki adsorbent için; Freundlich izotermine en iyi uyum sağladığı bununla birlikte her iki adsorbent için Langmuir izotermine de karşılığ, kilden elde edilen adsorbent için Temkin izotermine uyduğu bulunmuştur.

Adsorpsiyon kinetiğinde ise her iki adsorbent için; Pseudo ikinci mertebe kinetiğe uyduğu bununla birlikte, kilden elde edilen adsorbent için partikül içi difüzyon kinetiğine de uyduğu bulunmuştur.

Al (III) ADSORPTION IN SOLUTION WITH NATURAL CLAY AND COCONUT SHELL

SUMMARY

Key Words: Adsorption, Aluminum, Coconut Shell, Clay

The need for water from the beginning of the natural resources, as well as becoming increasingly important due to both the human population is increasing with each passing day, advancing technology. At the same time increase in the use of metals in industries with a variety of processes, removal of metals in wastewater is of great importance to public health.

In this study, were studied to removal of the aluminum in aluminum stock solution with H_2SO_4 modified with using the coconut shell and clay.

As a result of experiments, the adsorbent obtained from coconut shell, pH 8, provided the maximum yield of the process is exothermic and agitation at 100 rpm at room temperature, 1 g/l of adsorbent has been observed in 92,83 % yield. Clay obtained adsorbent, the pH exceed 6 provides the maximum efficiency of the process is endothermic and agitation at 100 rpm at room temperature, 1 g/l of adsorbent has been observed in 98,95 % yield.

Furthermore, to understand the mechanism of adsorption Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich isotherm models and Pseudo First Order, Pseudo Second Order, Particle Diffusion inside and Elovich kinetics equation are investigated.

Adsorption isotherm for each adsorbent; was obtained Freundlich isotherm provided the best fit, however, also met both adsorbent for the Langmuir isotherm, Temkin isotherms to comply with clay adsorbent.

Adsorption kinetics for both adsorbent, were obtained, to comply with the pseudo second-order kinetics, however, the adsorbent of clay particles in the diffusion kinetics fits.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Alıcı su ortamında kirliliğin en büyük sorumlusu yüksek metal içeriğine sahip endüstriyel atıksulardır [1]. Endüstriyel atıksular yeterli arıtıma tabi tutulmadan alıcı ortama verildiğinde yüksek metal içeriğinden dolayı insan ve çevre sağlığını tehdit etmektedir [2]. Metaller suda yaşayan organizmalar tarafından absorbe edilmekte, organizma vücudunda birikim yapmakta, besin zinciri yoluyla diğer canlılara geçmektedir. Çevredeki en önemli metal kaynakları; metal üretimi, boyalar, pil üretimi, metal son işlemleri, madencilik ve mineral işleme, kömür madenciliği ve petrol rafinerisi gibi endüstrilerin proses ve atık sularıdır [3]. Birincil toksik kirletici sınıfında yer alan, yüksek atomik yoğunluğa ve toksisiteye sahip olan ve yer altı suyu kirliliğinin sorumlusu olarak düşünülen metallerin sularda bulunan organik kirleticiler gibi biyokimyasal yöntemlerle zararsız bileşiklere dönüşmesi mümkün değildir [4].

Metal kirliliğini gidermek amacıyla nötralizasyon ve kimyasal çökeltim, adsorpsiyon, sorpsiyon, iyon değiştirme, ters ozmos, fitoekstraksiyon, membran yöntemleri uygulanmaktadır [5]. Bu yöntemler içerisinde kimyasal çöktürme, membran prosesleri ve çözücü ekstraksiyonu özellikle düşük metal içeriğine sahip atıksular için pahalı ve yetersiz olmaktadır. Kimyasal çöktürme metal gideriminde sıklıkla tercih edilmekle birlikte büyük alan gereksinimi, çamur susuzlaştırma işlemine gerek duyulması, prosesin ustalık istemesi ve çoklu havuz konfigürasyonuna gerek duyulması gibi dezavantajlara sahiptir. Sudan metal iyonlarının giderilmesinde düşük maliyetli, en etkili ve uygun arıtma prosesi adsorpsiyondur. Adsorpsiyon gaz, sıvı veya çözünmüş maddelerin bir adsorbanın yüzeyinde tutunması olayıdır. Metal gideriminde kullanılan adsorbantlar; killer, aktif karbon, jeller, alümina, silika, zeolitler ve reçinelerdir [6]. Diğer taraftan doğada bol miktarda bulunan killerin adsorpsiyon özelliği bilinmektedir [7].

Bu çalışmada; metal stok çözeltisinden alüminyumun hindistan cevizi kabuğu ve kil ile giderimi incelenmiştir. Hindistan cevizi kabuğu ve kil ile alüminyum giderimi üzerine; pH, sıcaklık, başlangıç metal konsantrasyonu, süre gibi parametrelerin etkisi araştırılmış, adsorpsiyon kinetikleri ve denge izoterm eşitliklerine uygunluğu analiz edilerek izoterm sabitleri belirlenmiştir.

BÖLÜM 2. ADSORPSİYON

2.1. Adsorpsiyonun Tanımı

Adsorpsiyon ilk olarak 1777 yılında Fontana tarafından kalsine edilmiş odun kömürü üzerinde çeşitli gazların tutulması ile fark edilmiştir. Aynı yıllarda Scheele ise, ısıtılan odun kömüründen dışarı hava çıktığını ve odun kömürü soğutulduğunda ise havayı tekrar tuttuğunu deneysel olarak kaydetmiştir. 1814 yılında Saussure de her katının bir adsorpsiyon gücü olduğunu, bunun da katının açığındaki yüzey alanına bağlı olduğunu buldu. 1843 yılında Hittscherlich, adsorpsiyon olayında odun kömürünün gözeneklerinin büyük bir rolünün olduğunu kesin bir şekilde açıkladı. Yüzey alanı ve gözeneklilik sadece odun kömüründe değil diğer katıların da dahil olduğu geniş bir aralıkta adsorpsiyon konusunun tamamlayıcı kısmını ifade eder.

Adsorpsiyon terimi 1881 yılında Kaiser tarafından kullanılmış ve serbest bir yüzey üzerinde gazların yoğunlaşması olarak ifade edilmiştir. Gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözeltilde bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların katı bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon adı verilir. Adsorpsiyon ile absorpsiyon terimlerini birbirine karıştırmamak gerekir. Çünkü adsorpsiyon, iyon veya moleküllerin katı yüzeye tutunmasıdır, absorpsiyon ise iyon veya moleküllerin yüzeyin içine nüfuz etmesi yani emilmesidir. 1909 yılında Mc. Bain, adsorpsiyon ve absorpsiyon terimini içine alan “Sorpsiyon” ifadesini kullanmıştır.

Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltildeki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltildeki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorpsiyon, bir katının veya sıvının yüzeyi veya ara kesiti üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır. Tanımda kullanılan ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya

bir başka sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilir. Konsantrasyonun artması durumunda pozitif adsorpsiyon, konsantrasyonun azalması durumunda ise negatif adsorpsiyon yani desorpsiyon meydana gelir. Başka bir tanımlama ile adsorpsiyon, yüzeye saldırma kuvvetlerinden dolayı moleküllerin yüzeye yapışması olayıdır. Katı yüzeyindeki adsorpsiyonda katının gözenekli olması ara kesitin yüzeyini artıracığından dolayı adsorpsiyon; gözenekli katılarda gözenekli olmayanlara göre çok daha fazla gerçekleşir. Adsorpsiyon yoluyla tanecikleri tutan katı maddeye; adsorplayan, adsorban veya adsorbent; katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan madde veya adsorbat denir. Yüzeyde tutunmuş olan taneciklerin yüzeyden geri ayrılmasına ise desorpsiyon denir [8].

2.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorbent ve adsorbat arasındaki çekim kuvvetine göre adsorpsiyon; fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üçe ayrılır.

2.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Gaz veya buhar, katının yüzeyine bağlı kaldığı zaman adsorplayıcı ile adsorplanan arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme meydana gelebilir. Bu olaya fiziksel adsorpsiyon veya Van der Waals adsorpsiyonu denir.

2.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Gaz veya buhar, katının yüzeyine bağlı kaldığı zaman adsorplayıcı ile adsorplanan arasında kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme meydana gelebilir. Bu olaya da kimyasal adsorpsiyon veya kemisorpsiyon adı verilir. Kimyasal adsorpsiyon, bir aktiflenme enerjisinin eşliğinde meydana geldiği için aktiflenmiş adsorpsiyon adını da alır. Oysa, van der Waals adsorpsiyonu hiç aktivasyon enerjisi gerektirmez ve bu sebeple kimyasal sorpsiyon daha hızlı bir şekilde meydana gelir.

2.2.3. İyonik adsorpsiyon

Yüzeydeki yüklü bölgelere, çözültideki iyonik karakterli adsorplananların elektrostatik kuvvetler ile çekilmesi sonucu iyonik adsorpsiyon oluşur. Pek çok farklı özelliklerine rağmen çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz [7].

2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

2.3.1. pH

Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözülti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

2.3.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısıveren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

2.3.3. Yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

Çok pürüzsüz gibi görünen yüzeylere mikro ölçekte bakıldığında aslında yüzeyin tüm alanı boyunca girinti ve çıkıntılar olduğu yani düzensizlik gösterdiği söylenebilir. Bu düzensiz bölgeler yüzey kuvvetlerinin dengelenmemiş olmasından dolayı kısmen hassastırlar. Bu bölgelerde katıların yüzey atomları, gaz ya da sıvı faz etrafındaki moleküller veya atomlarla etkileşebilirler. Aynı şekildeki saf kristallerin

yüzeylerindeki etki alanları, kristaldeki atomik yapı nedeniyle düzensizdir. Böyle yüzeylerdeki aktif merkezler, adsorpsiyonu arttırmaktadır [8].

2.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon işlemi daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için bir çok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbentler bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalması ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır. Bir adsorpsiyon prosesinin performansının değerlendirilmesi için en sık başvurulan yol izoterm çalışmalarıdır.

Adsorplanabilen madde miktarı, bu maddenin çözelti içindeki konsantrasyonun ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Genel olarak adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak tayin edilir. Ortaya çıkan fonksiyona adsorpsiyon izotermi adı verilir. [8]

Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzer ve çözeltide kalan çözünen derişimi ile yüzeye tutulan çözünen derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşınca kadar sürer. Dengenin bu durumunda çözünenin katı ve sıvı fazları arasında belirli bir dağılım vardır. Dağılım oranı adsorpsiyon işlemi denge durumunun bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengede çözeltide kalan çözünen derişimine karşı katı sorbentin birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir.[9]

Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak bir çok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır.

2.4.1. Langmuir izotermi

Langmuir tarafından 1915 yılında ortaya konulan bu kavramsal bağıntı, her basınç aralığında kullanılabilir. Bu izoterm denklemi Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatistik olarak üretilmiştir.

Langmuir, bir gazın bir katı yüzeyi tarafından adsorpsiyonunun tek tabakadan öteye gidemeyeceğini öne sürmüştür. Adsorpsiyonda birbirine ters iki etki tasarımlanabilir.

-Gazın yüzeyde tutulması

-Yüzeyde tutulan gaz moleküllerinin yüzeyden uzaklaştırılması [10, 11].

Bu iki olayın hızı eşit olduğundan adsorpsiyon dengesi kurulur.

Langmuir eşitliği, adsorbentin dış yüzeyinde metallerin tek tabaka kaplaması olayını açıklar.

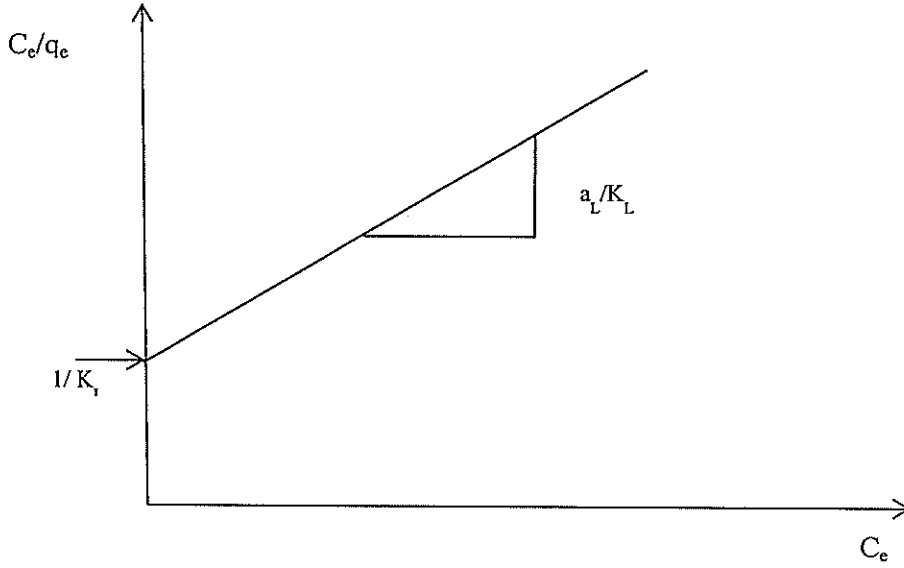
Langmuir izotermi ampiriktir ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (2.1)$$

şeklindedir. Burada, q_e (mg/g) adsorbentin birim kütlesi başına dengede adsorplanan iyon kütlesi ve C_e (mg/L), adsorbe olmamış iyonun denge konsantrasyonudur. K_L ve a_L Langmuir izoterm sabitleridir. K_L/a_L teorik tek tabaka doyma kapasitesi (q_{max}) ni verir. C_e/q_e ile C_e arasında çizilen grafikten izoterm sabitleri bulunur.

($q_{max} (K_L/a_L)$) tek tabakalı adsorbent kapasitesini göstermektedir (mg/g). C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla a_L/K_L ve $1/K_L$ sabitlerinin değerini verecektir. Burada q_{max} değeri adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesini verecektir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılım) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder ($R_L=0$ tersinmez, $0 < R_L < 1$ elverişli, $R_L=1$ doğrusal, $R_L > 1$ elverişli olmayan) [8].



Şekil 2.1. Langmuir adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi [12].

2.4.2. Freundlich izotermi

Çözültiden adsorpsiyon için kullanılan fakat gazların adsorpsiyonu için de başarılı bir şekilde kullanılan bir izotermdir. İlk kez 1907 yılında H. Freundlich tarafından ortaya konulmuştur.

Çoğu sistem, Langmuir denkleminde sapmalar gösterir. Bunun sebebi çoğunlukla, yüzeylerin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşmelerin meydana gelmesidir. İdeal olmayan sistemler bazı ampirik izotermelere uyabilirler. Bunlardan biri Freundlich adsorpsiyon izoterimidir. Freundlich adsorpsiyon izotermi, sınırlı bir konsantrasyon aralığında adsorplanmış miktar ile konsantrasyon arasındaki ilişkiyi temsil eder.

Adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı başlangıçta hızla artarken daha sonra adsorbent yüzeyinin doymasıyla daha yavaş artış göstermektedir. Bu değişimi göstermek için Freundlich adsorpsiyon izotermi önerilmiştir [10].

Freundlich, çözültülerin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir.

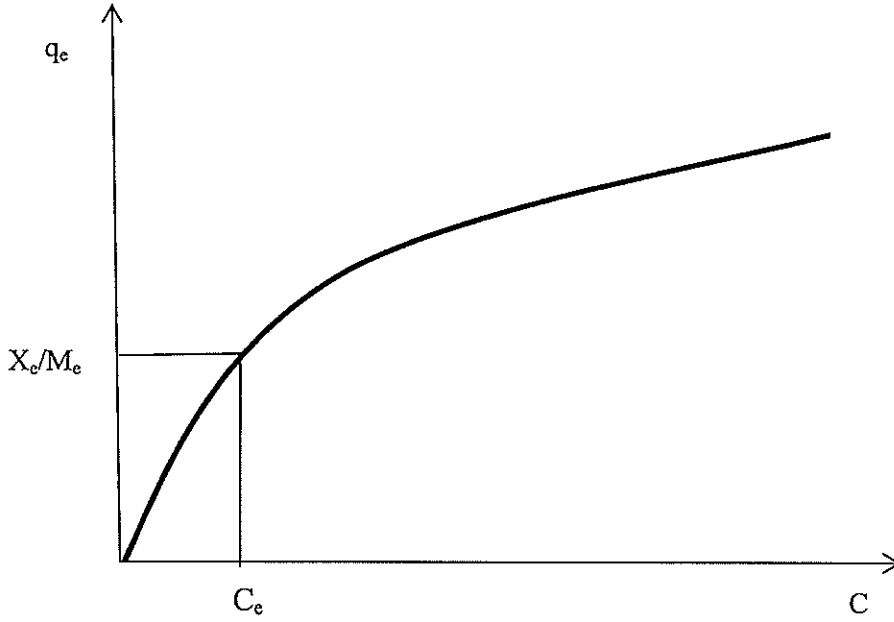
$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.2)$$

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

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

K_F : Deneysel olarak hesaplanır, adsorpsiyon kapasitesini gösterir.

n : Adsorpsiyon yoğunluğu [8].



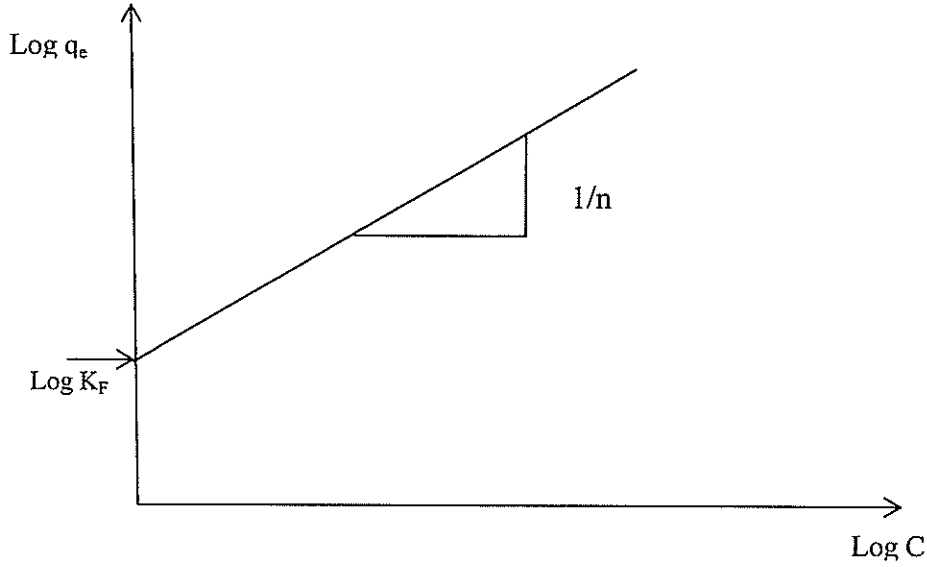
Şekil 2.2. Freundlich adsorpsiyon izoterminin grafiksel ifadesi [12].

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.3)$$

$\log q_e$ 'nin, $\log C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe geçirilerek, Freundlich sabitleri; K_F ve n bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Yukarıda anlatılmış olan izotermeler genel kullanım gören izotermelere örneklerdir. Özel durumlarda kullanılan bazı izotermelere örnek olarak aşağıdaki izotermeler verilebilir [8].



Şekil 2.3. Freundlich adsorpsiyon izotermine lineerize şekli [12].

2.4.3. BET izotermi

Başlangıçta adsorplanan tabaka, ileri adsorpsiyon için yeni bir yüzey olarak davranabilirse, izoterm eğrisinin belli bir doygunluk değerinde düzleşmesi yerine sonsuza gidecek bir şekilde büyümesi beklenebilir. Çok tabakalı adsorpsiyonla ilgili en yaygın olarak kullanılan izoterm, S. Brunauer, P. Emmett ve E. Teller tarafından geliştirilen BET izotermidir. BET izotermine matematiksel ifadesi aşağıda verilmiştir [13].

Bu izoterm, yüzey üzerinde bir çok adsorbat tabakası oluşması esasına dayanır ve her bir tabakaya Langmuir adsorpsiyon izotermine tatbik edilir [14].

$$q_e = \frac{(B.C.Q_0)}{(C_s - C) \left[1 + (B-1) \left(\frac{C}{C_s} \right) \right]} \quad (2.4)$$

Denklemdede;

q_e : Birim absorban madde ağırlığı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

Q_0 : Sabit

B : Yüzeyle adsorplanan arasında enerji alışverişi ile ilgili bir sabit

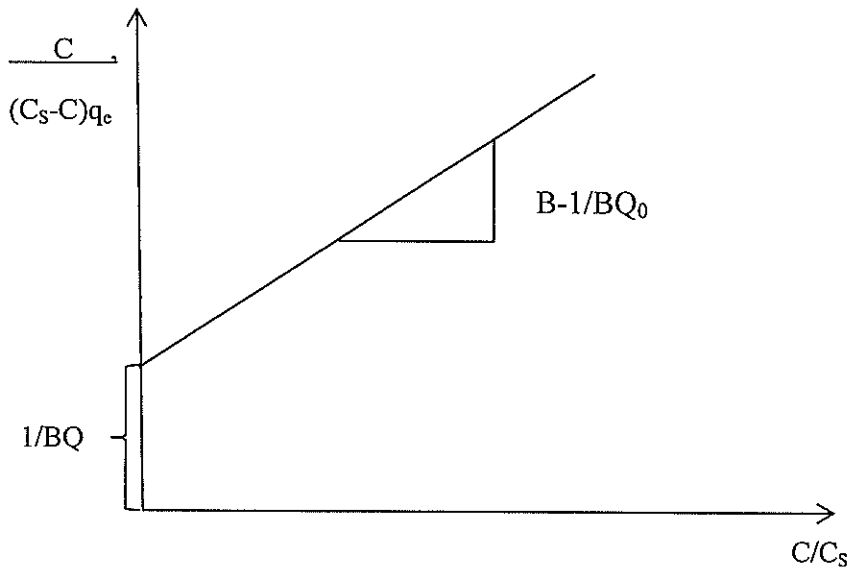
C_s : Adsorplanan maddenin doygunluk konsantrasyonu (mg/L)

C : Adsorpsiyondan sonra çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

Bağlantı lineerize edilirse;

$$\frac{C}{(C_s - C)q_e} = \frac{1}{BQ_0} + \left(\frac{B-1}{BQ_0}\right) \cdot \left(\frac{C}{C_s}\right) \quad (2.5)$$

elde edilir. BET izoterminin lineerize şekli Şekil 2.4'te görülmektedir. B ve Q_0 sabitleri bu şekil yardımı ile hesaplanır [12].



Şekil 2.4. BET adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli [12].

2.4.4. Temkin izotermi

Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için Temkin izotermi kullanılmaktadır.

Temkin denklemi;

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilir.

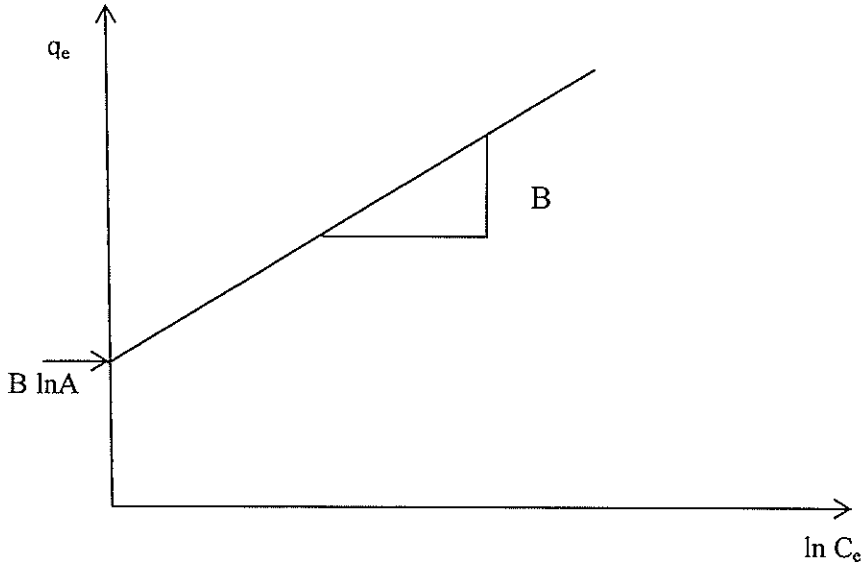
Burada A ve B Temkin sabitleridir.

$$B = R.T/b \quad (2.7)$$

T: Sıcaklık (Kelvin)

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

q_e ile $\ln C_e$ arasında çizilen grafiğin eğiminden B değeri, kesiminden de A değeri hesaplanabilir [8].



Şekil 2.5. Temkin adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli [12].

2.4.5. Dubinin-Radushkevich izotermi

Dubinin-Radushkevich denklemi aşağıdaki gibidir,

$$q_e = q_m e^{(-\beta \varepsilon^2)} \quad (2.8)$$

$$\varepsilon = RT \ln[1 + (1/C_e)] \quad (2.9)$$

Burada β izoterm sabitidir.

q_e = Birim adsorbant üzerine adsorblanan madde miktarı (mg/g).

q_m = Adsorbantın maksimum kapasitesi

ϵ : Denge konsantrasyonu ile ilgili Polanyi potansiyelidir.

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

T: Sıcaklık (Kelvin) [8]

Çözeltideki sonsuzluktan, katının yüzeyine adsorplanan maddenin molekül başına adsorpsiyonunun ortalama serbest enerjisi olan ϵ değeri, β sabiti kullanılarak aşağıdaki denklemdeki gibi hesaplanır,

$$\epsilon = 1/\sqrt{2\beta} \quad (2.10)$$

2.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorbent temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Bu, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Deneylerden elde edilen veriler, grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

2.5.1. Partikül içi difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon modelinde ilk hız ;

$$q_t = k_{int} \cdot t^{1/2} \quad (2.11)$$

Burada,

q_t = Adsorbent üzerinde adsorplanan metal iyonlarının miktarı (mg/g)

t = Zaman (dakika)

k_{int} = partikül içi difüzyon hızı sabitidir (mg/g dak^{1/2}).

Bu modelde eğri iki veya daha fazla kademeye tanımlanır. Eğrinin eğimi fazla olan ilk kademesi dış yüzey adsorpsiyonu veya ani adsorpsiyon kademesidir. İkincisi eğimi daha az olan tedrici adsorpsiyon kademesidir. Burada partikül içi difüzyon hızı

kontrol eder. Üçüncü kademe ise, son denge kademesidir. Bu kademedede, çözeltideki adsorbat konsantrasyonu azaldığı için, partikül içi difüzyon hızı azalmaya başlar.

Partikül içi difüzyon hızı sabiti (k_{int}), $t^{1/2}$ e karşı çizilen q_t grafiğinin doğrusal çizgisinin eğiminden elde edilir [8].

2.5.2. Pseudo birinci merteye hız modeli

Doğrusal pseudo (yalancıl) birinci merteye modeli;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.12)$$

Burada,

q_e =Adsorbent üzerinde dengede adsorplanmış metal iyonlarının miktarı (mg/g)

q_t =Adsorbent üzerinde t zamanında adsorplanmış metal iyonlarının miktarı (mg/g)

k_1 =hız sabitidir (dak^{-1}).

$\ln(q_e - q_t)$ ile t verilerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen grafik denkleminde, birinci merteye hız sabitleri hesaplanabilir [8].

2.5.3. Pseudo ikinci merteye hız modeli

Pseudo (yalancıl) 2. merteye hız modeli şöyledir;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.13)$$

Burada,

k_2 = Pseudo 2. merteye hız sabitidir (g/mg dak).

t' ye karşı t/q_t değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun denklemindeki eğimden q_e , kesimden de hız sabiti k_2 ' nin değerleri bulunur [8].

2.5.4. Elovich denklemi

Elovich denklemi, katılar üzerinde gazların kemisorpsiyon kinetiklerini tanımlamada yaygın olarak kullanılmaktadır ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.14)$$

Burada, α ilk sorpsiyon hız sabiti ve β kemisorpsiyon için aktivasyon enerjisi ile ilgili sabittir. Elovich denklemi sabitleri, q_t ile $\ln t$ arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktası değerlerinden bulunur [8].

2.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Tepkime hız sabiti k 'nın sıcaklıkla değişimi ilk kez 1889 yılında, Svante Arrhenius tarafından aşağıdaki gibi ifade edilmiştir.

$$k = Z_u \cdot e^{-E_e/RT} \quad (2.15)$$

Arrhenius denklemi adı verilen bu denkleme ,

Z_u = Tepkime için belirli olan bir sabit

E_e = Tepkimenin etkinleşme enerjisi

R = Gaz sabiti

T = Sıcaklık (Kelvin)

e = Doğal logaritma tabanı

burada R ' nin birimi $J/molK$ ise E_e 'nin birimi de J/mol olmalıdır.

E_e etkinleşme enerjisi ve daha büyük enerjiye sahip çarpışmaların, toplam çarpışmalar içindeki kesrini veren $e^{-E_e/RT}$ çarpanına Boltzmann faktörü adı verilir. Maxwell-Boltzmann yasasından türetilen bu faktörü yalnızca tek satırda yazabilmek için $\exp(-E_e/RT)$ şekli kullanılır. Buna göre hız sabiti $k = Z_u \exp(-E_e/RT)$ şeklinde yazılabilir.

Sabit sıcaklık ve basınçta adsorpsiyon olayı kendiliğinden olmaktadır. Adsorpsiyon sırasındaki Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler, katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS , daima negatif işaretlidir. Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun spontane olması (kendiliğinden olabilme) için,

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} \quad (2.16)$$

denkleminde ΔH değerinin negatif değerlerde olması gerekir.

ΔG° : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (2.17)$$

K_c : Denge sabiti

C_a : Adsorbentin birim kütleinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_c aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^{\circ} = - R \cdot T \cdot \ln K_c \quad (2.18)$$

Aşağıdaki son denklem kullanılarak, $1/T$ değerinin $\ln K_c$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğiminden ΔH° ve kesim noktasından da ΔS° hesaplanır.

$$\ln K_c = \frac{(T \cdot \Delta S^\circ) - \Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad (2.19)$$

ΔH 'in pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG 'nin negatif değerleri ise adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0 in pozitif değerleri adsorpsiyon sırasında sıvı-katı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. İyonların adsorpsiyonu sonucunda, iyonlara koordine olmuş düzenli su moleküllerinin sayısı azalır ve su moleküllerinin serbestlik derecesi artar. Ayrıca, iyon-adsorbent çevresinde serbest su moleküllerinin yeniden yönlenmesi ve yapılanması sırasında, mevcut su yapısı yeni ve daha düzensiz hale geçer. Adsorpsiyon sonucunda oluşan yeni düzensiz su yapısı entropinin artışına yol açmaktadır. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde H_2 gazının cam üzerinde tutulması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir [8].

BÖLÜM 3. ALUMİNYUM VE ADSORPSİYONU

3.1. Alüminyum

Alüminyum (Simgesi Al) gümüş renkte sünek bir metaldir. Atom numarası 13'tür. Doğada genellikle boksit cevheri halinde bulunur ve oksidasyona karşı üstün direnci ile tanınır. Bu direncin temelinde pasivasyon özelliği yatar. Endüstrinin pek çok kolunda milyonlarca farklı ürünün yapımında kullanılmakta olup dünya ekonomisi içinde çok önemli bir yeri vardır. Alüminyumdan üretilmiş yapısal bileşenler uzay ve havacılık sanayii için vazgeçilmezdir. Hafiflik ve yüksek dayanım özellikleri gerektiren taşımacılık ve inşaat sanayiinde geniş kullanım alanı bulur [15].

3.2. Özellikleri

Alüminyum, yumuşak ve hafif bir metal olup mat gümüşümsü renktedir. Bu renk, havaya maruz kaldığında üzerinde oluşan ince oksit tabakasından ileri gelir. Alüminyum, zehirleyici ve manyetik değildir. Kıvılcım çıkarmaz. Saf alüminyumun çekme dayanımı yaklaşık 49 Mega Paskal (MPa) iken alaşımlandırıldığında bu değer 700 MPa'a çıkar. Yoğunluğu, çeliğin veya bakırın yaklaşık üçte biri kadardır. Kolaylıkla dövülebilir, makinede işlenebilir ve dökülebilir. Çok üstün korozyon özelliklerine sahip olması, üzerinde oluşan oksit tabakasının koruyucu olmasındandır. Elektrik iletkenliği %64,94 IACS dir (saf Al, 2 °C'de) [15].

3.3. Doğada Bulunuşu

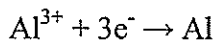
Yerkabuğunda bol miktarda (% 7,5 - 8,1) bulunmasına rağmen serbest halde çok nadir bulunur ve bu nedenle bir zamanlar altından bile daha kıymetli görülmüştür. Alüminyumun ticari olarak üretiminin tarihi 100 yıldan biraz fazladır [15].

Aluminyum ilk keşfedildiği yıllarda cevherinden ayrıştırılması çok zor olan bir metal idi. Aluminyum rafine edilmesi en zor metallere biridir. Bunun nedeni, çok hızlı oksitlenmesi, oluşan bu oksit tabakasının çok kararlı oluşu ve demirdeki pasın aksine yüzeyden sıyrılmayıdır.

Aluminyumun hurdalardan geri kazanımı, günümüz aluminyum endüstrisinin önemli bir bileşeni haline gelmiştir. Geri kazanım işlemi, metalin basitçe tekrar ergitilmesi esasına dayanır ki bu yöntem metalin cevherinden üretimine nazaran çok daha ekonomiktir. Aluminyum rafinasyonu çok yüksek miktarlarda elektrik enerjisi gerektirir, buna karşılık geri kazanım işlemi, üretiminde kullanılan enerjinin %5'ini harcar. Geri kazanım işlemi 1900'lü yılların başlarından beri uygulanmakta olup yeni değildir. 1960'lı yılların sonlarına kadar düşük profilli bir faaliyet olarak devam eden geri kazanım olgusu, bu tarihte içecek kutularının aluminyumdan yapılmaya başlanması ile gündeme daha yoğun şekilde gelmiştir. Diğer geri döndürülen aluminyum kaynakları arasında otomobil parçaları, pencere ve kapılar, cihazlar, ve konteynerler sayılabilir.

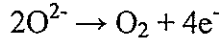
Aluminyum reaktif bir metal olup cevherinden (aluminyum oksit, Al_2O_3) kazanımı çok zordur. Örneğin, karbonla doğrudan redüksiyonu, aluminyum oksitin ergime sıcaklığı yaklaşık 2000 °C olduğundan ekonomik olmaktan uzaktır. Dolayısıyla, aluminyum elektroliz yöntemiyle kazanılır. Bu yöntemde aluminyum oksit, ergimiş kriyolit içinde çözündürülür ve daha sonra saf metale redüklenir. Bu yöntemde redüksiyon hücrelerinin çalışma sıcaklığı 950-980 °C civarındadır. Kriyolit, Grönland adasında bulunan doğal bir mineraldir fakat aluminyum üretimi için sentetik olarak yapılır. Kriyolit, aluminyum ve sodyumun florürlerinin bir karışımı olup formülü Na_3AlF_6 şeklindedir. Aluminyum oksit (beyaz toz), yaklaşık %30-40 demir içerdiği için kırmızı renkli olan boksitin rafinasyonu ile üretilir. Bu işlemin adı Bayer işlemidir ve daha önceleri kullanılmakta olan Deville işleminin yerini almıştır.

Wöhler işleminin yerini alan elektroliz yönteminde her iki elektrot da karbondan yapılmıştır. Cevher bir kez ergimiş hale geldikten sonra iyonlar serbestçe dolaşmaya başlarlar. Negatif elektrotta (katot) gerçekleşen reaksiyon:

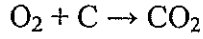


olup alüminyum iyonunun elektron olarak redüklendiğini gösterir. Alüminyum metali daha sonra hücrenin tabanına sıvı halde çöker ve buradan sifonlanarak dışarı alınır.

Öte yandan, pozitif elektrotta (anot) oksijen gazı oluşur:



Anot karbonu bu oksijen ile oksitlenerek tükenir ve dolayısıyla düzenli aralıklarla yenilenmesi gerekir:



Katotlar elektroliz işlemi sırasında, anotların tersine, tükenmezler çünkü katotta oksijen çıkışı olmaz. Katodun karbonu, hücre içinde sıvı alüminyum ile örtülmüş olduğu için korunmalıdır. Öte yandan katotlar, elektrokimyasal işlemler gereği erozyona uğrarlar. Elektrolizde uygulanan akıma bağlı olarak, hücrelerin 5-10 yılda bir tümüyle yenilenmesi gerekir.

Hall-Héroult işlemiyle alüminyum elektrolizi çok fazla elektrik enerjisi tüketirse de, alternatif yöntemler gerek ekonomik gerekse ekolojik olarak uygulanabilirlikten uzaktırlar. Dünya genelinde, ortalama spesifik enerji tüketimi, kg Al başına yaklaşık 15 ± 0.5 kilowatt saat dir (52-56 MJ/kg). Modern tesislerde bu rakam yaklaşık 12,8 kW·h/kg (46.1 MJ/kg) civarındadır. Redüksiyon hattının taşıdığı elektrik akımı, eski teknolojilerde 100-200 kA iken bu değer, modern tesislerde 350 kA'e kadar çıkmış olup 500 kA'lik hücrelerde deneme çalışmaları yapıldığı bilinmektedir.

Alüminyum üretim maliyetinin %20-40'ını, tesisin bulunduğu yere göre değişmek üzere, elektrik enerjisi oluşturmaktadır. Bu nedenle alüminyum üreticisi işletmeler, Güney Afrika, Yeni Zelanda'nın Güney Adası, Avustralya, Çin, Orta Doğu, Rusya, İzlanda, Kanada'da Quebec gibi elektrik enerjisinin bol ve ucuz olduğu bölgelere yakın olmak eğilimindedirler.

Çin 2004 itibarıyla, alüminyum üretiminde dünya lideridir [15].

3.4. Güvenlik Önlemleri

Aluminyumun canlı hücreler üzerinde yararlı bir işleve sahip olduğu gözlemlenmemiştir. Bazı kişilerde, aluminyumun herhangi bir formundan kaynaklanabilen temas dermatiti (deri iltihabı), stiptik (kan durdurucu) veya ter önleyici ürünler kullanımıyla birlikte ortaya çıkan kaşıntılı kızarıklık, aluminyum tencerelerde pişen yemeklerin yenmesiyle ortaya çıkan sindirim bozuklukları ve besinlerin emiliminin durması, ve Roloids, Amphojel, ve Maalox gibi antasit (asit giderici) ilaçların kullanımıyla ortaya çıkan kusma vb. gibi zehirlenme belirtileri şeklinde alerjik reaksiyonlar yaratabilir. Diğer kişilerde aluminyum, ağır metaller kadar zehirli olmasa da ve aluminyumdan yapılmış mutfak gereçleri kullanımının (yüksek korozyon direnci ve iyi ısı iletkenliği nedeniyle tercih edilir), genelde aluminyum zehirlenmesine yol açtığı kanıtlanmamış olsa da, yüksek dozlarda alındığında zehirlenme belirtileri gösterebilir. Aluminyum bileşikleri içeren antasitlerin aşırı dozda tüketimi ve aluminyum içeren ter önleyicilerin aşırı miktarda kullanımı zehirlenme nedeni olabilir. Aluminyumun Alzheimer hastalığına yol açtığı iddia edilmişse de o araştırma, tam tersine, Alzheimer hastalığının neden olduğu tahribatın, vücutta aluminyum birikimine yol açtığı şeklinde çürütülmüştür. Özetle, eğer aluminyum zehirlenmesi varsa bunun oldukça spesifik bir mekanizma ile gerçekleşmesi gerekir. Zira insanın yaşamı boyunca, toprakta doğal kil mineralinin içindeki aluminyum ile olan teması zaten yeterince yüksektir.

Aluminyumun, onun hızla korozyona uğramasına neden olan bazı kimyasallarla temas etmesinden kaçınmak gerekir. Örneğin, bir parça aluminyumun yüzeyine damlatılan çok küçük bir miktar civa, koruyucu aluminyum oksit tabakasını kolayca deler ve birkaç saat içinde devasa yapı kırılganlığı bile önemli derecede zayıflayabilir. Bu nedenle, pek çok havayolu şirketi, uçakların yapısal iskeletinde aluminyum önemli bir yer tuttuğu için civalı termometrelere izin vermemektedir [15].

3.5. Aluminyumun Kimyası

3.5.1. Oksidasyon kademesi 1 (+1 yükseltgenme basamağı)

Aluminyum hidrojen atmosferi altında 1500 °C ye ısıtıldığında AlH üretilir.

Aluminyumun normal oksidi (Al_2O_3) silisyum ile 1800 °C de vakum altında ısıtıldığında Al_2O üretilir.

Al_2S_3 ün aluminyum talaşları ile 1300 °C de vakum altında ısıtılması ile Al_2S üretilir. Ancak hızlıca başlangıç maddelerine ayrışır. İki değerlikli selenyum da benzer şekilde yapılıdır.

Üç değerlikli halojenürleri, aluminyum ile ısıtıldıklarında AlF , $AlCl$ ve $AlBr$ gaz fazında elde edilebilir.

3.5.2. Oksidasyon kademesi 2 (+2 yükseltgenme basamağı)

Aluminyum tozu oksijenle yandığında aluminyum alt-oksidi (AlO) varlığı gösterilebilir.

3.5.3. Oksidasyon kademesi 3 (+3 yükseltgenme basamağı)

Fajans kuralı, basit bir üç değerlikli kationun (Al^{3+}) susuz tuzlarda veya Al_2O_3 gibi ikili bileşiklerde bulunamayacağını gösterir. Hidroksit zayıf bir bazdır ve karbonat gibi zayıf baz olan aluminyum tuzları hazırlanamaz. Nitrat gibi kuvvetli asit tuzları kararlı ve suda çözünürdürler. En az altı molekül hidratlar oluştururlar.

Aluminyum hidrür (AlH_3)_n, trimetil-aluminyum ve aşırı oksijen kullanarak üretilebilir. Havada patlayarak yanar. Aluminyum klorürün eter çözeltisi içinde lityum hidrürle muamelesi sonucu da üretilebilir. Ancak çözücünden ayrıştırılamaz.

Aluminyum karbür (Al_4C_3) elementlerin oluşturduğu karışımın 1000 °C nin üzerine ısıtılması ile üretilebilir. Açık sarı renkli kristallerinin kompleks bir kafes yapısı vardır ve su veya seyreltik asitle metan gazı verirler. Asetilit ($Al_2(C_2)_3$), ısıtılmış aluminyum üzerinden asetilen geçirmek suretiyle üretilir.

Aluminyum nitrür (AlN), elementlerinden 800 °C de üretilebilir. Su ile hidrolize olarak amonyak ve aluminyum hidroksit verir.

Aluminyum fosfit (AlP), benzer şekilde yapılıdır ve fosfin vererek hidrolize olur.

Aluminyum oksit (Al_2O_3), doğada korundum olarak bulunur ve aluminyumun oksijenle yakılması veya hidroksit, nitrat veya sülfatının ısıtılmasıyla elde edilir. Kıymetli taş olarak sertliği elmas, bor nitür ve karborundum'dan sonra gelir. Suda hemen hemen hiç çözünmez.

Aluminyum hidroksit, bir aluminyum tuzunun sulu çözeltisine amonyak ilavesi yoluyla jelatinimsi bir çökelek şeklinde elde edilebilir. Amfoteriktir; hem çok zayıf bir asit olup hem de alkalilerle alüminatlar yapar. Değişik kristal formlarında bulunur.

Aluminyum sülfür (Al_2S_3), aluminyum tozu üzerinden hidrojen sülfür geçirerek üretilebilir. Polimorfiktir.

Aluminyum florür (AlF_3), hidroksitinin HF ile muamelesi sonucu veya elementlerinden üretilir. 1291 °C de ergimeksizin gaz fazına geçen dev bir molekül yapısına sahiptir. Çok inerttir. Diğer üç değerli türleri dimerik ve köprü benzeri yapıdadırlar.

Ampirik formülü AlR_3 olan organo-metalik bileşikleri vardır ve dev yapılı moleküller değilse de en azından dimerik veya trimeriktirler. Organik sentez alanında (örneğin, trimetil aluminyum) kullanılırlar.

Alümino-hidrürler bilinen en elektro-pozitif yapılarıdır. İçlerinde en kullanışlı olan lityum aluminyum hidrür'dür ($Li[AlH_4]$). Isıtıldığında lityum hidrür, aluminyum ve hidrojene parçalanır ve su ile hidrolize olur. Organik kimyada pek çok kullanım alanı vardır. Alümino-halojenürler de benzer yapıya sahiptirler [15].

3.6. Kullanım Alanları

Aluminyum kolay soğuyup ısıyı emen bir metal olması nedeniyle soğutma sanayinde geniş bir yer bulur. Bakırdan daha ucuz olması ve daha çok bulunması, işlenmesinin kolay olması ve yumuşak olması nedeniyle bir çok sektörde kullanılan bir metaldir.

Aluminyum genel manada soğutucu yapımında, spot ışıklarda, mutfak gereçleri yapımında, hafiflik esas olan araçların yapımında (uçak, bisiklet otomobil motorları,

motosikletler vb.) kullanılır. Bunun yanında sanayide önemli bir madde olan alüminyum günlük hayatta her zaman karşımıza çıkan bir metaldir [15].

3.7. Alüminyum Giderme Metodları

Alüminyum gideriminde; kation değiştirici reçineler, ters ozmoz ve elektrodializ kullanılabilir. Alüminyum gideriminde; havalandırma, sıyırma, oksidasyon, dezenfeksiyon, anyon değiştirme gibi klasik yöntemler etkisizdir. Koagülasyon, sedimantasyon ve filtrasyon (kombine) yanı sıra kireçle yumuşatma gibi işlemler Al gideriminde orta derecede etkilidir. [16] Ayrıca sulu ortamdan ekstraksiyon yöntemi ile Alüminyum giderimi için gazyağı, benzen, 1-oktanol, di-(2-etilhekzil-) fosforik asit, 2- etilhekzil-fosforik asit, fenilasetik asit, bis (1,1,3,3-tetrametilbutil) fosfinik asit (MBP) ve sülfür analogları, alkil fosforik asit kullanılabilir. Bu yöntemlerde organik çözücünün pahalı olması yada ekstraktantın arıtılmış atık suyun içinde kirletici madde olarak kalması sınırlayıcı faktörlerdir [17].

3.8. Alüminyum Adsorpsiyonu

Baskılanmış iyon seçici polimerik küreler ile yapılan alüminyum adsorpsiyonunda; pH 5'te ve 20 °C'de, maksimum adsorpsiyon değeri 3,52 mg/g bulunmuştur [18].

8-hidroksikinolin bağlı selüloz reçineler ile yapılan alüminyum adsorpsiyonunda; pH 6,5'te ve 20 °C'de, maksimum adsorpsiyon değeri 10,75 mg/g bulunmuştur [16].

Boya benzeri boncuklar ile manyetik olarak stabilize edilmiş akışkan yatakta yapılan alüminyum adsorpsiyonunda; pH 5'te ve 20 °C'de, maksimum adsorpsiyon değeri 17,50 mg/g bulunmuştur [19].

pH 4,3'te ve 20 °C'de, pirinç kabuğu karbon ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında maksimum adsorpsiyon değeri 9,78 mg/g, ticari granül aktif karbon ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında maksimum adsorpsiyon değeri 1,35 mg/g, aktif pirinç kabuğu karbon ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında maksimum adsorpsiyon değeri 2,84 mg/g bulunmuştur [20].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Ekipmanlar

Tüm deneyler; Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarında yapılmış, aşağıdaki ekipmanlar kullanılmış ve numuneler Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ICP Laboratuvarında analiz edilmiştir.

4.1.1. Hassas terazi ve desikatör

Adsorbentlerin tartımında, AND GR-200 marka hassas terazi kullanılmıştır. Adsorbentlerin saklanması amacıyla desikatör kullanılmıştır.

4.1.2. Etüv

Adsorbentlerin hazırlanması için, Heraeus Pro marka etüv kullanılmıştır.

4.1.3. Çalkalayıcı

Deneyler, GFL 3017 marka çalkalayıcıda yapılmıştır.

4.1.4. Filtre seti

Numunelerin süzülmesi amacıyla, vakumlu filtre seti kullanılmıştır.

4.1.5. pH metre

pH ayarlamaları, Hanna pH 211 marka pH metre kullanılmıştır.

4.1.6. ICP

Numunelerin analizleri; Spectro Arcos marka ICP'de yapılmıştır.

4.1.7. Stok çözelti

Deneyisel çalışmalarda Merck marka 1000 mg/l stok çözelti kullanılmıştır.

4.1.8. Karıştırıcı sıcak su banyosu

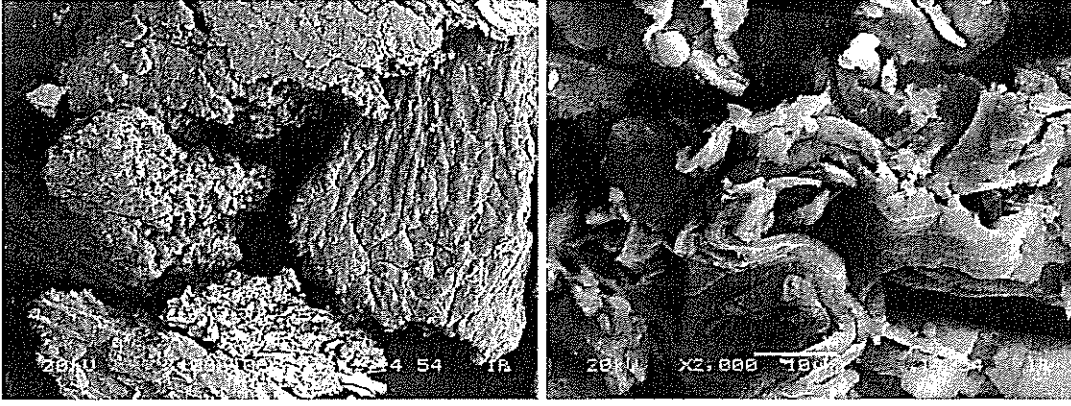
Farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler; karıştırıcı sıcak su banyosunda yapılmıştır.

4.2. Adsorbent Hazırlama

Yapılan literatür çalışması sonucunda; hindistan cevizi kabuğu ve kilin yüzeyindeki safsızlıkların giderilmesi aktiveştirilmesi için; dövülmesi, saf suda yıkandıktan sonra 24 saat boyunca kurutulması ve 10'ar g HCK ve kilin % 10 H₂SO₄, % 37 HCl ve % 65 HNO₃'e batırılarak 6 ayrı adsorbent hazırlanmasına karar verilmiştir [21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30].

4.2.1. Hindistan cevizi kabuğundan elde edilen adsorbent

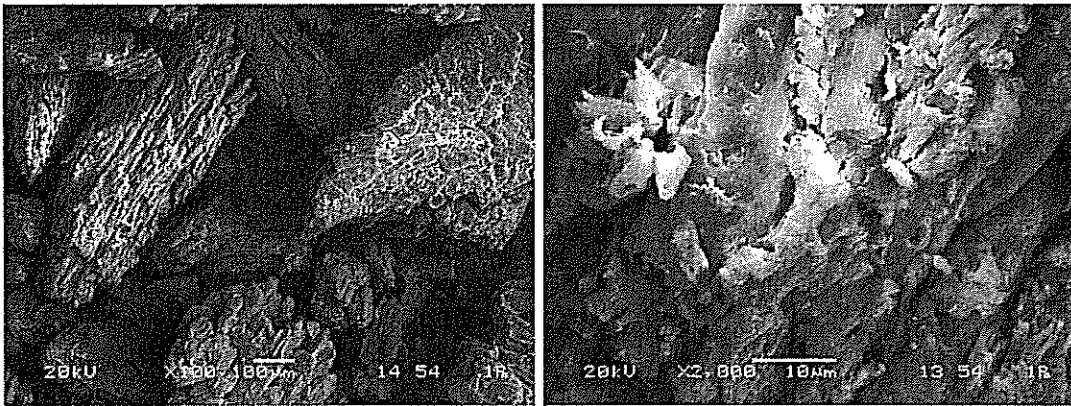
Adsorbent hazırlama amaçlı kullanılan hindistan cevizi kabuğu piyasadan temin edilmiştir. Hindistan cevizi kabuğu (HCK), metal havanda dövülmüş ve 250 µm' den düşük boyutlara getirilmiştir. Dövülmüş olan HCK saf su ile yıkanmış ve 24 saat etüvde 105 °C' de kurutulmuştur.



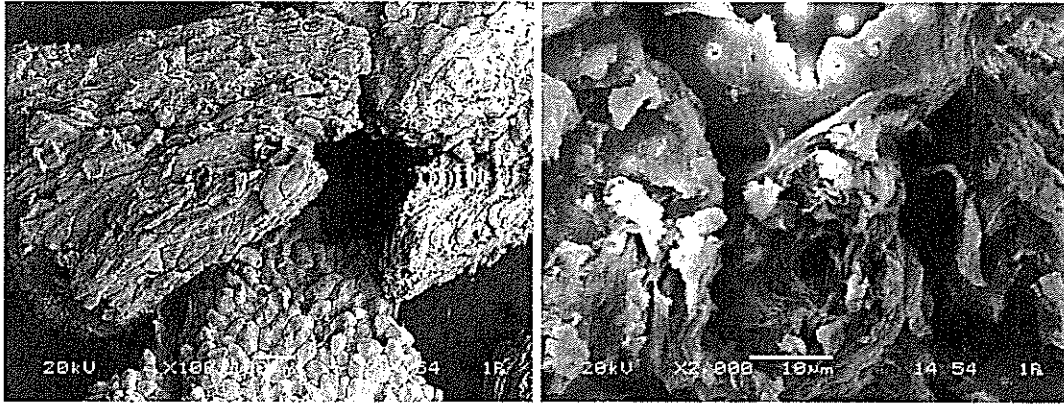
Şekil 4.1. Dövlerek saf su ile yıkanmış ve kurutulmuş HCK'un SEM görüntüleri

Kurutulan HCK, desikatörde 2 saat bekletilmiş ve ardından ayrı ayrı, 10 g HCK; % 10 H_2SO_4 , 10 g HCK; % 37 HCl ve 10 g HCK, % 65 HNO_3 'e batırılarak üç ayrı adsorbent de $105\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 2 saat boyunca etüvde kurutulmuştur.

Etüvden çıkarılan adsorbentler, pH stabil oluncaya kadar filtre setinde saf su ile yıkanmış ve ardından $105\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 2 saat boyunca etüvde kurutulmuş, ardında desikatörde saklanmıştır.



Şekil 4.2. %10 H_2SO_4 ile muamele edilip, saf su ile yıkanıp kurutulmuş HCK'un SEM görüntüleri



Şekil 4.3. H₂SO₄ ile modifiye edilmiş HCK ile yapılan Al³⁺ adsorpsiyonu sonucu SEM görüntüleri

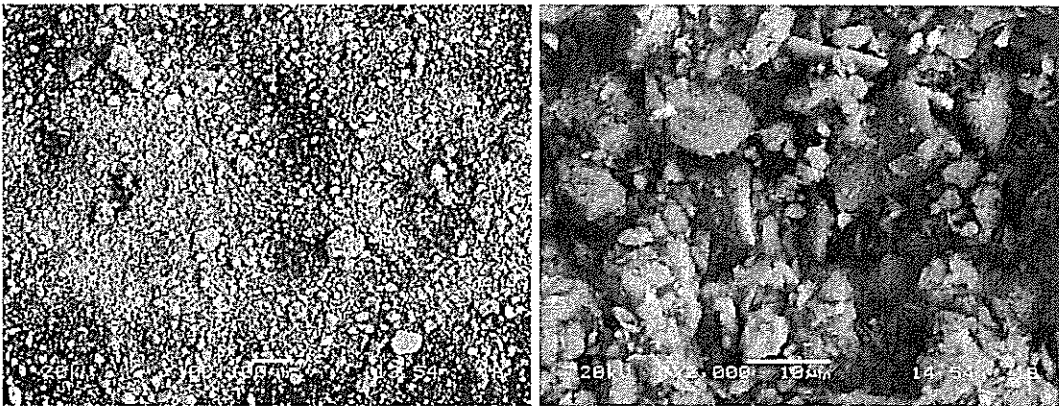
4.2.2. Kilden elde edilen adsorbent

Adsorbent hazırlama amaçlı kullanılan kil Sakarya İli, Adapazarı İlçesi, Yenigün Mahallesinden temin edilmiştir. Kilin XRF analizleri yapılmış ve sonuçlar Tablo 4.1’de verilmiştir. Yapılan değerlendirmede kullanılan kilin rafine edilmemiş saponit olduğu görülmüştür.

Tablo 4.1. Deneylerde kullanılan kilin XRF analizi sonuçları

K.K	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	SO ₃	SrO
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
8,15	43,54	17,22	14,03	7,104	5,01	2,63	0,963	0,196	0,851	0,16	0,085	0,057

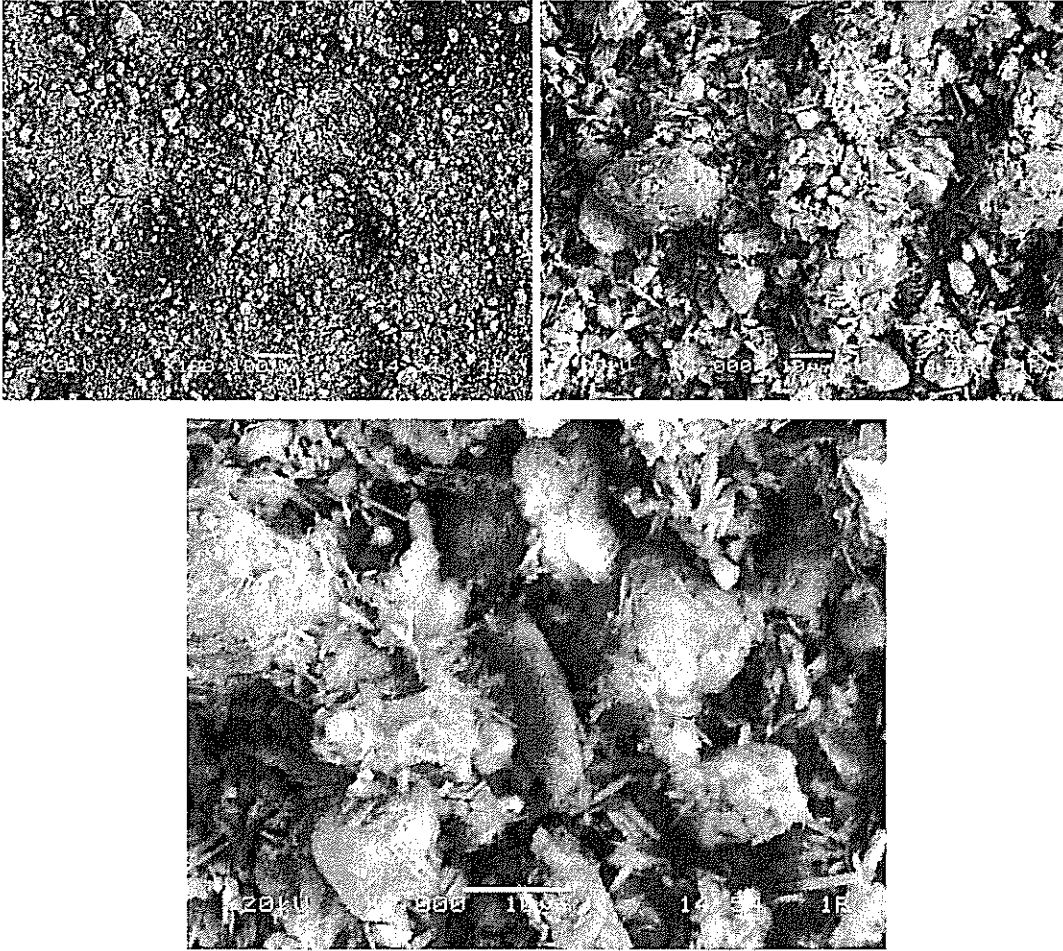
Kil numune, havanda dövülmüş, saf su ile defalarca yıkanmış ve 24 saat, 105 °C’ de etüvde kurutulmuştur.



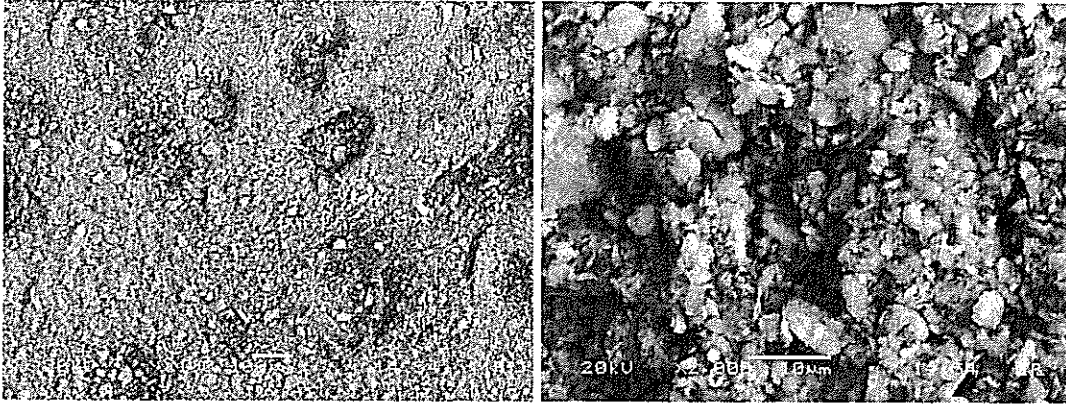
Şekil 4.4. Dövülerek saf su ile yıkanmış ve kurutulmuş kilin SEM görüntüleri

Kurutulan kil, desikatörde 2 saat bekletilmiş ve ardından ayrı ayrı, 10 g kil % 10 H_2SO_4 , 10 g kil % 37 HCl ve 10 g kil % 65 HNO_3 'e batırılarak üç ayrı adsorbent de 105 °C' de, 2 saat boyunca etüvde kurutulmuştur.

Etüvden çıkarılan adsorbentler, pH stabil oluncaya kadar filtre setinde saf su ile yıkanmış ve ardından 2 saat boyunca 105 °C' de etüvde kurutulmuş, ardında desikatörde saklanmıştır.



Şekil 4.5. %10 H_2SO_4 ile muamele edilip, saf su ile yıkanıp kurutulmuş kilin SEM görüntüleri



Şekil 4.6. H₂SO₄ ile modifiye edilmiş kil ile yapılan Al³⁺ adsorpsiyonu sonucu SEM görüntüleri

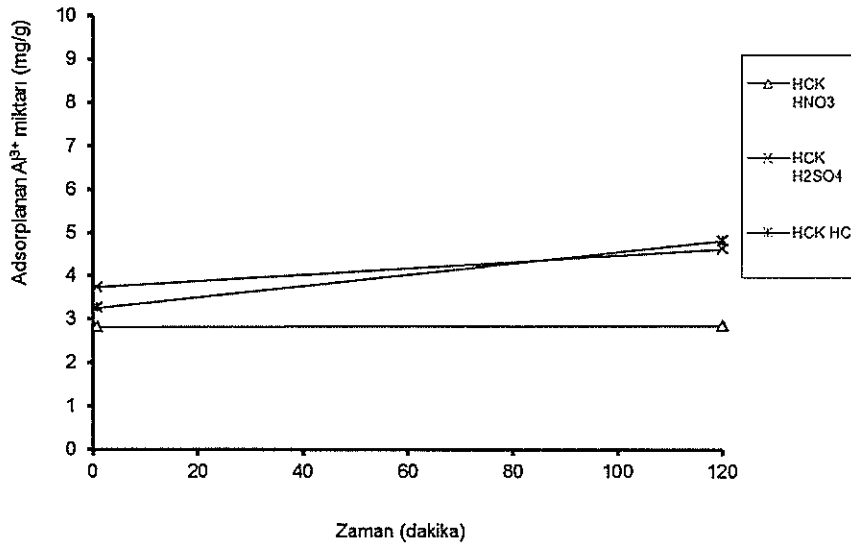
4.3. Çözelti hazırlama

Deneylerde kullanılan çözeltiler, 1000 mg/l'lik Merck marka 1.19770.0500 stok kodlu, stok çözelti saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

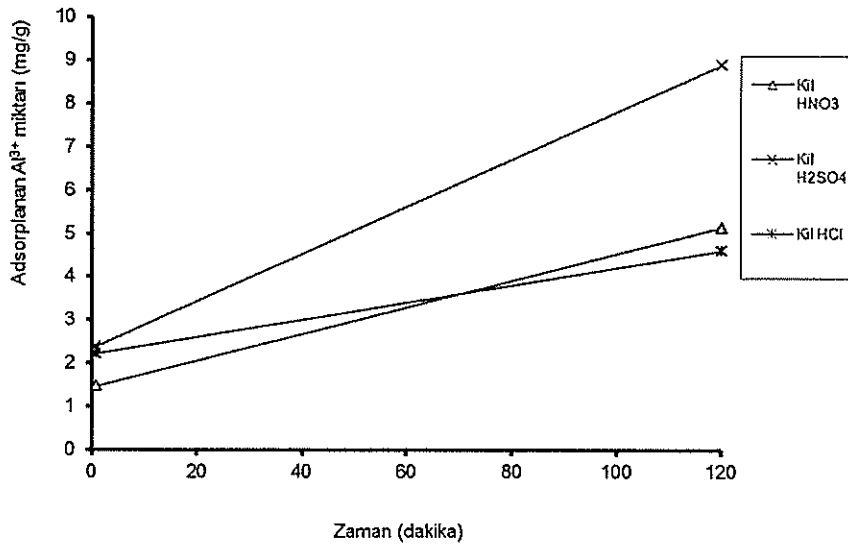
BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. Adsorbent Tayini

Adsorbent tayini için deneyler; 1000 mL erlenler içinde, 500 mL hacimde 10 mg/L stok çözeltilere 0,5 g adsorbentler eklenerek, 2 saat süre ile 200 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiş olup, 5. ve 120. dk. alınan numunelerin ICP'de analizleri yapılmış ve sonuçlar grafik haline getirilerek Şekil 5.1-5.2' de verilmiştir.



Şekil 5.1. HCK elde edilen adsorbentlerle yapılan adsorbent tayini analizi sonuçları (Çalkalama hızı: 200 rpm, pH: 3, Sıcaklık 20 °C)

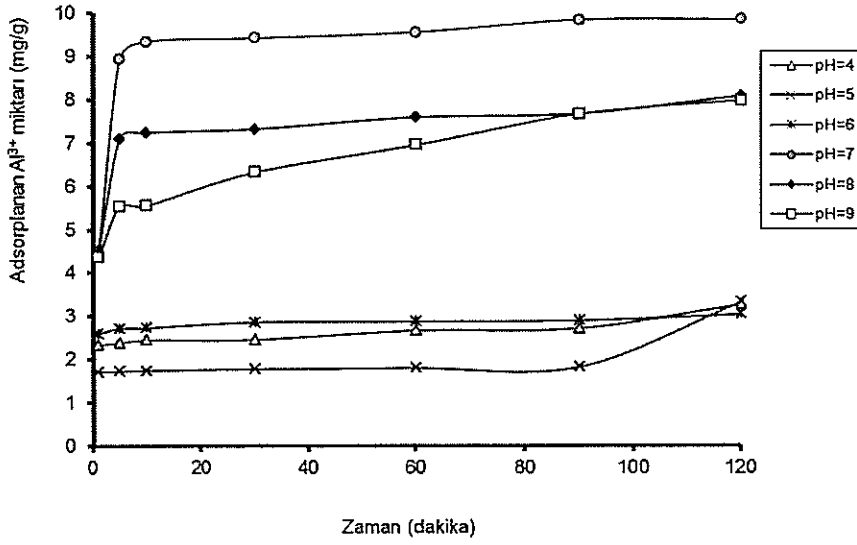


Şekil 5.2. Kilden elde edilen adsorbentlerle yapılan adsorbent tayini analizi sonuçları (Çalkalama hızı: 200 rpm, pH: 3, Sıcaklık 20 °C)

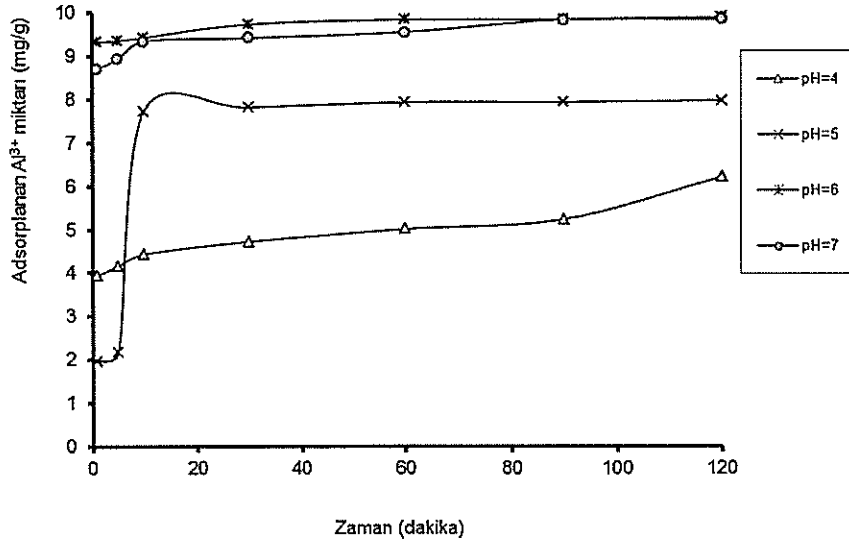
Yapılan çalışmalarda; hindistan cevizi kabuğundan elde edilen adsorbent ile adsorpsiyon verimlerinin birbirine yakın olmakla birlikte, H₂SO₄ ile muamele edilerek modifiye edilen HCK'nun en iyi verimi sağladığı, kilden elde edilen adsorbent ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ise, H₂SO₄ ile muamele edilerek modifiye edilen adsorbentlerin diğerlerinden çok daha yüksek verimi sağladığı görülmüş olup bundan sonraki deneylere H₂SO₄ ile muamele edilerek modifiye edilen HCK ve H₂SO₄ ile muamele edilerek modifiye edilen kil ile devam edilmiştir.

5.2. pH çalışmaları

Adsorpsiyonun en iyi sonuç verdiği pH değerinin bulunması için deneyler; 1000 mL erlenler içinde, 500 mL hacimde 10 mg/L stok çözeltilere 0,5 g adsorbentler eklenerek, 2 saat süre ile 200 rpm çalkalama hızında, 20 °C'de, kil için; pH 4-5-6-7, HCK için pH 4-5-6-7-8-9 gerçekleştirilmiş olup, 1.-5.-10.-30.-60.-90. ve 120. dk. alınan numunelerin ICP'de analizleri yapılmış ve sonuçlar grafik haline getirilerek Şekil 5.3-5.4' te verilmiştir.



Şekil 5.3. HCK elde edilen adsorbentlerle yapılan pH çalışması sonuçları (Çalkalama hızı: 200 rpm, Sıcaklık 20 °C)

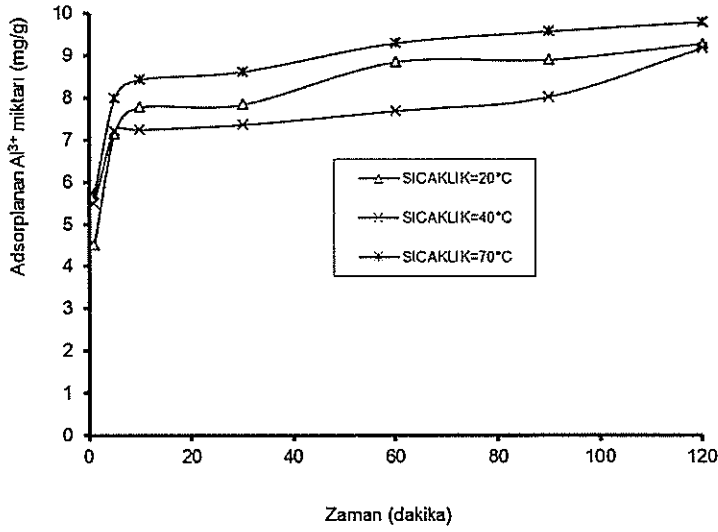


Şekil 5.4. Kilden elde edilen adsorbentlerle yapılan pH çalışması sonuçları (Çalkalama hızı: 200 rpm, Sıcaklık 20 °C)

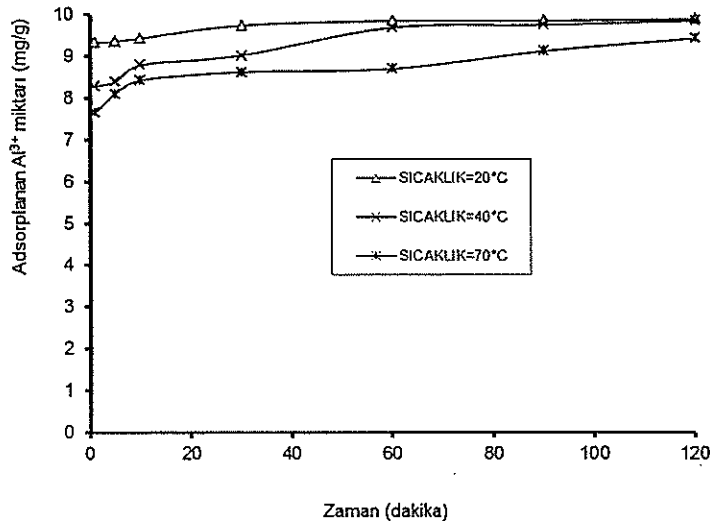
Şekil 5.3-5.4'te de görüleceği gibi HCK elde edilen adsorbent pH 7'de, kilden elde edilen adsorbent pH 6'da en iyi verimi göstermiştir. Alüminyum pH 6-7 aralığında kolloidal yapıya geçerek çökeltme eğiliminde olup, pH 8-9 aralığında çökelmektedir[31]. Yapılan deneylerde alüminyumun çökelmediği gözlemlenmiş olup; kolloidal yapıya geçerek adsorpsiyonun hızlandırdığı düşünülmektedir.

5.3. Sıcaklık çalışmaları

Sıcaklık çalışmaları; 1000 mL erlenler içinde, 500 mL hacimde 10 mg/L stok çözeltilere 0,5 g adsorbentler eklenerek, 2 saat süre ile 200 rpm karıştırma hızında, karıştırıcılı sıcak su bantusunda, 40 °C ve 70 °C’de, kil için; pH 6, HCK için pH 7’de gerçekleştirilmiş olup, 1.-5.-10.-30.-60.-90. ve 120. dk. alınan numunelerin ICP’de analizleri yapılmış ve sonuçlar grafik haline getirilerek Şekil 5.5-5.6’ da verilmiştir.



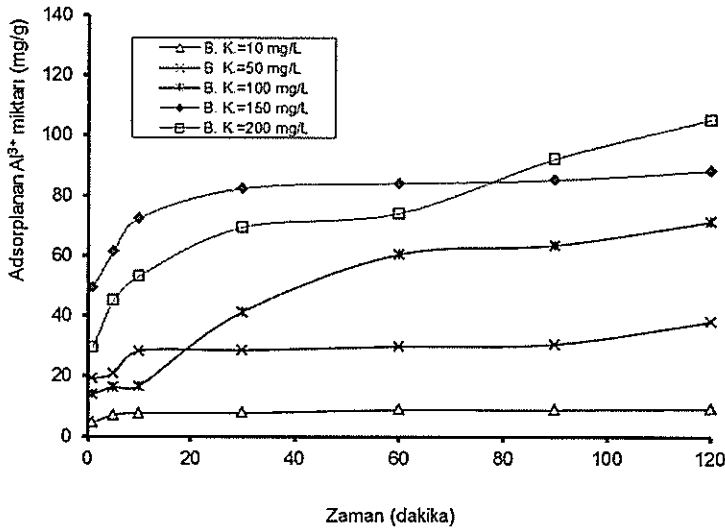
Şekil 5.5. HCK elde edilen adsorbentlerle yapılan sıcaklık çalışması sonuçları (Çalkalama hızı: 200 rpm, pH: 7)



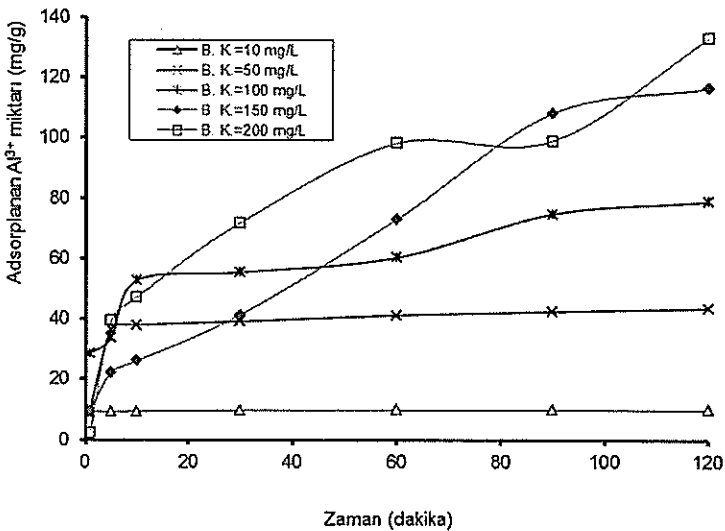
Şekil 5.6. Kilden elde edilen adsorbentlerle yapılan sıcaklık çalışması sonuçları (Çalkalama hızı: 200 rpm, pH: 6)

5.4. Başlangıç konsantrasyonu çalışmaları

Başlangıç konsantrasyonu çalışmaları; 1000 mL erlenler içinde, 500 mL hacimde, sırasıyla 50-100-150-200 mg/L stok çözeltilere 0,5 g adsorbentler eklenerek, 2 saat süre ile 200 rpm çalkalama hızında, 20 °C'de, kil için; pH 6, HCK için pH 7'de gerçekleştirilmiş olup, 1.-5.-10.-30.-60.-90. ve 120. dk. alınan numunelerin ICP'de analizleri yapılmış ve sonuçlar grafik haline getirilerek Şekil 5.7-5.8' de verilmiştir.



Şekil 5.7. HCK elde edilen adsorbentlerle yapılan başlangıç konsantrasyonu çalışması sonuçları (Çalkalama hızı: 200 rpm, pH: 7, Sıcaklık: 20 °C)



Şekil 5.8. Kilden elde edilen adsorbentlerle yapılan başlangıç konsantrasyonu çalışması sonuçları (Çalkalama hızı: 200 rpm, pH: 6, Sıcaklık: 20 °C)

BÖLÜM 6. İZOTERM, KİNETİK VE TERMODİNAMİK DEĞERLENDİRMELER

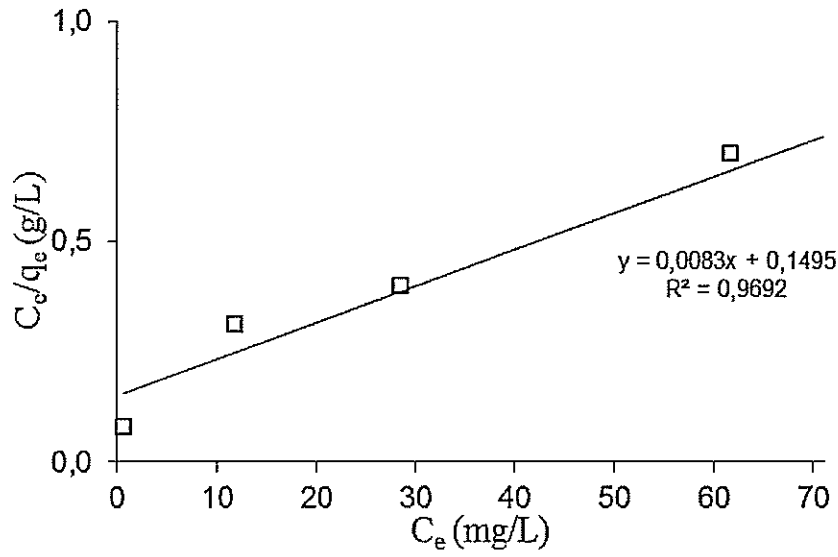
6.1. İzoterm Çalışmaları

İzoterm çalışmaları; hem hindistan cevizi kabuğundan elde edilen adsorbent hem de kilden elde edilen adsorbent için, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermi kullanılarak yapılmış ve adsorpsiyon çalışması neticesi hesaplanan tüm izoterm sabitleri Tablo 6.1’de sunulmuştur.

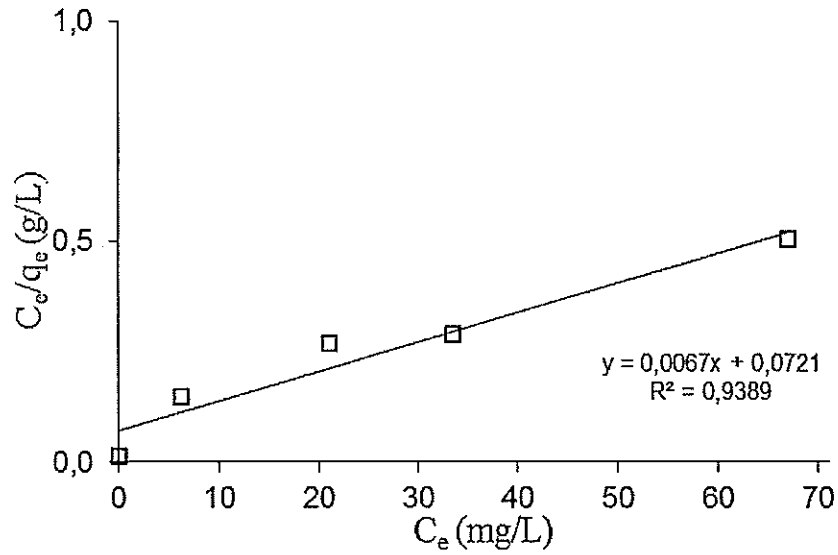
6.1.1. Langmuir izotermi

Bölüm 2’de (2.1) numaralı Langmuir denklemine göre hesaplar yapılmış ve Langmuir izoterm sabitleri olan K_L ve a_L değerleri bulunmuştur.

Şekil 6.1 ve 6.2’de, hindistan cevizi kabuğu ve kilden elde edilen adsorbentler için C_e/q_e ile C_e arasında çizilen grafikler verilmiştir. Bu grafiklerden bulunan sabitler Tablo 6.1’ de verilmiştir.

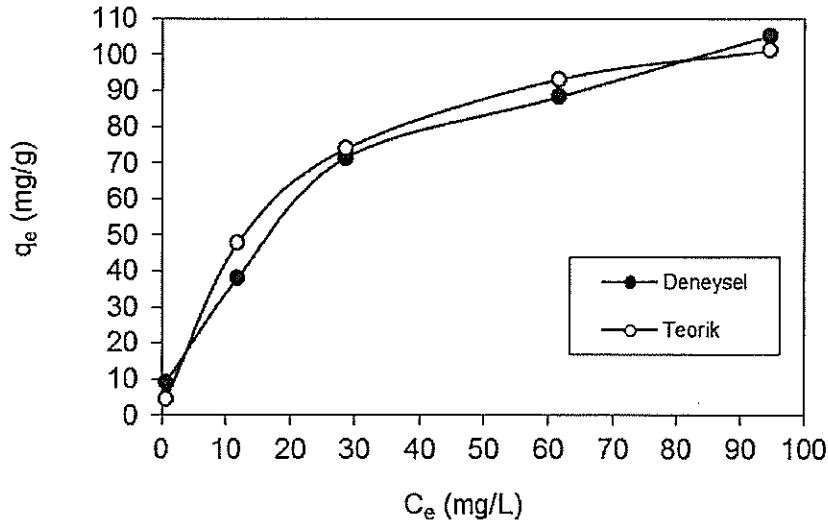


Şekil 6.1. HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (Çalkalama hızı: 200rpm, pH: 7, t: 20 °C)

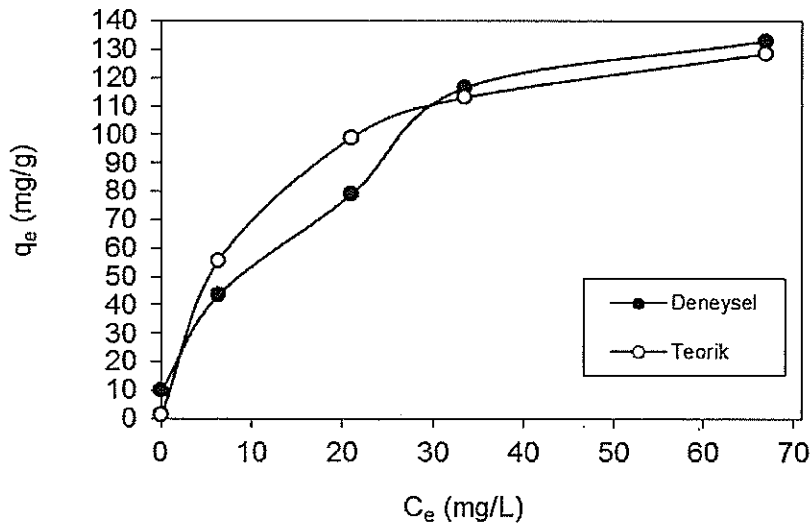


Şekil 6.2. Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için Langmuir izotermi (Çalkalama hızı: 200rpm, pH: 6, t: 20 °C)

Ayrıca, hindistan cevizi kabuğu ve kilden elde edilen adsorbentler için, Langmuir izoterm sabitleri olan K_L ve a_L değerleri ile hesaplanan q_{teorik} değerleri ile $q_{deneysel}$ verileri grafiğe geçirilmiş ve sonuçlar Şekil 6.3-6.4' te verilmiştir.



Şekil 6.3. HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi

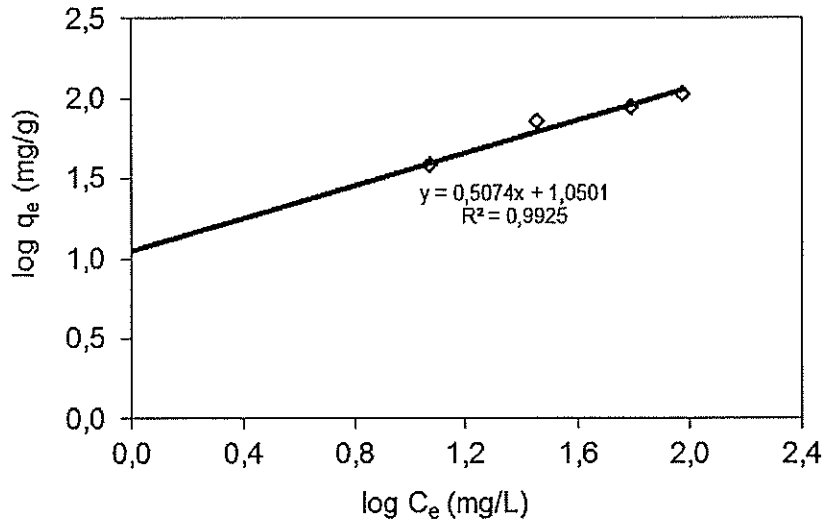


Şekil 6.4. Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle Langmuir modelinin mukayesesi

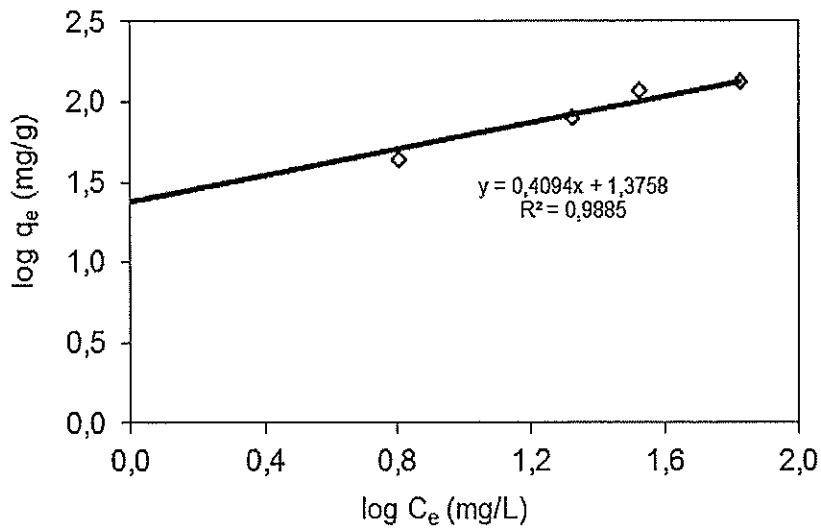
Şekil 6.3-6.4' te görüldüğü gibi, deneysel veriler Langmuir modelleri ile uyum sağlamaktadır.

6.1.2. Freundlich izotermi

Bölüm 2’de (2.3) numaralı Denklem kullanılarak Freundlich sabitleri hesaplanmıştır. Şekil 6.5-6.6’ da $\log q_e$ ile $\log C_e$ arasında çizilen grafikler görülmektedir. Bu grafiklerden bulunan sabitler Tablo 6.1’ de verilmiştir.

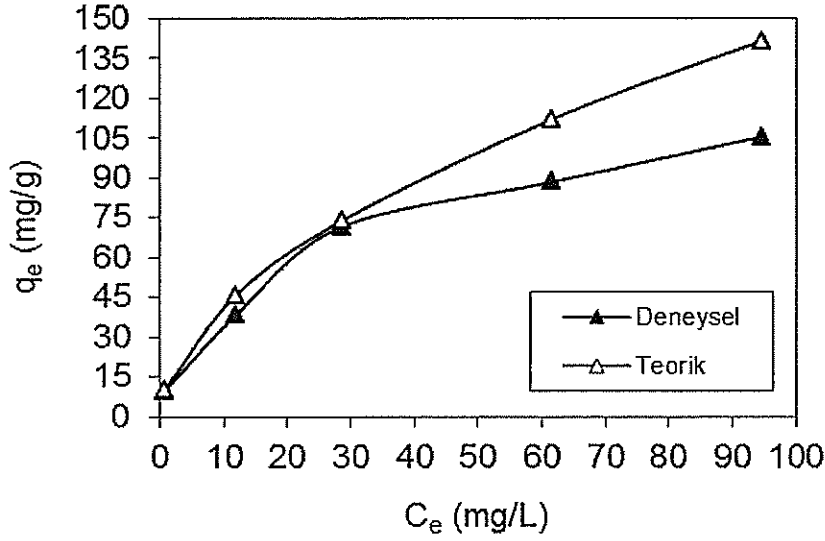


Şekil 6.5. HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (Çalkalama hızı: 200rpm, pH: 7, t: 20 °C)

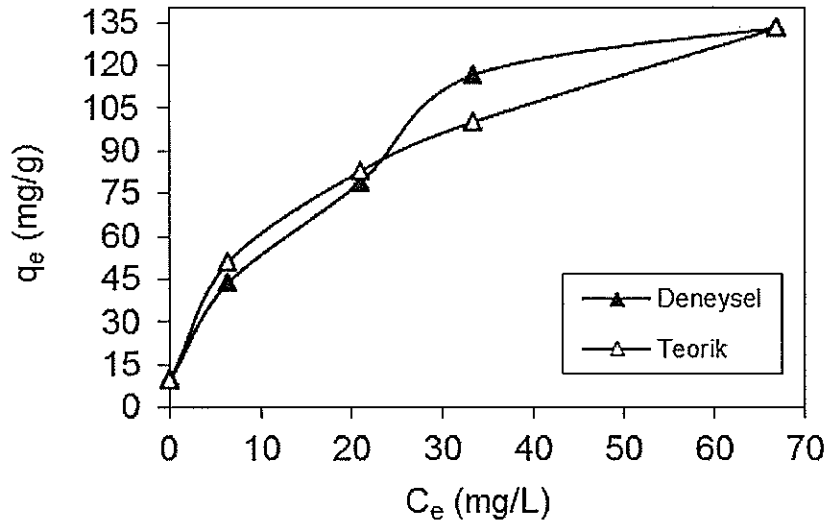


Şekil 6.6. Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için Freundlich izotermi (Çalkalama hızı: 200rpm, pH: 6, t: 20 °C)

İncelenen her metal iyonu için, deneysel veriler kullanılarak elde edilen Freundlich izoterm sabitleri ile hesaplanan q_{teorik} değerleri ile q_{deneysel} verileri grafiğe geçirilmiş ve sonuçlar Şekil 6.7-6.8' de verilmiştir.



Şekil 6.7. HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi

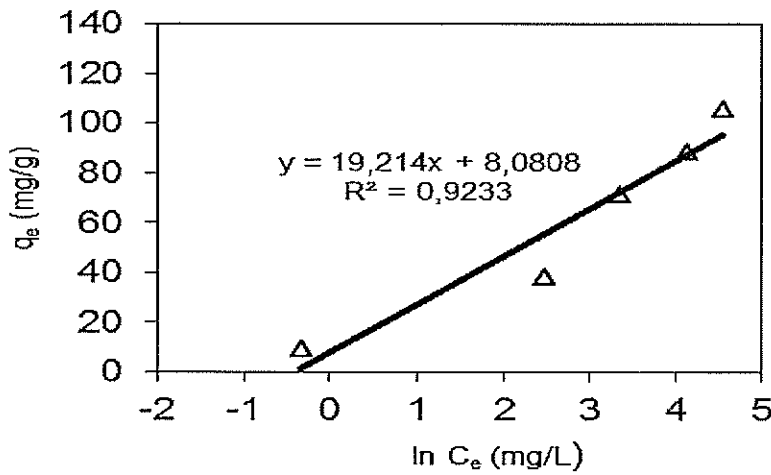


Şekil 6.8. Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle Freundlich modelinin mukayesesi

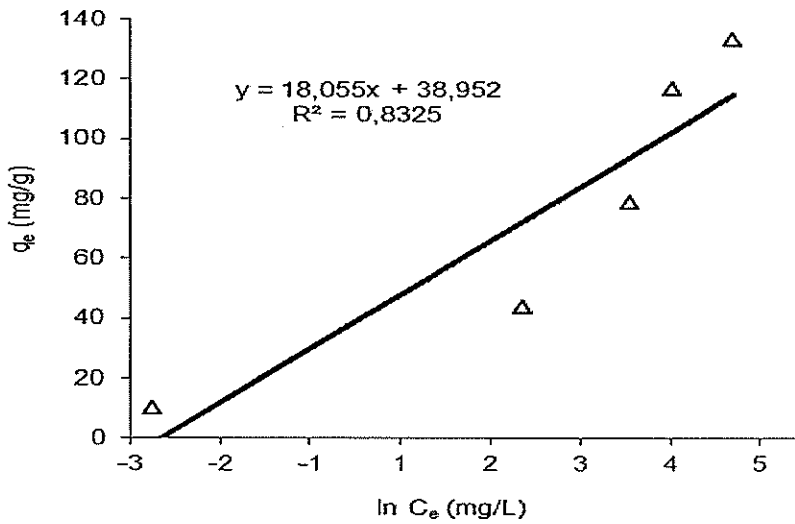
Şekil 6.7-6.8' den görüldüğü gibi deneysel verilerle Freundlich modeli uyum sağlamıştır.

6.1.3. Temkin izotermi

Bölüm 2'de, (2.6) numaralı Denklem kullanılarak Temkin sabitleri; A ve B hesaplanmıştır. Sabitleri bulmak için q_e ile $\ln C_e$ arasında çizilen grafikler Şekil 6.9-6.10'da gösterilmiş ve grafiklerden bulunan sabitler Tablo 6.1' de verilmiştir.

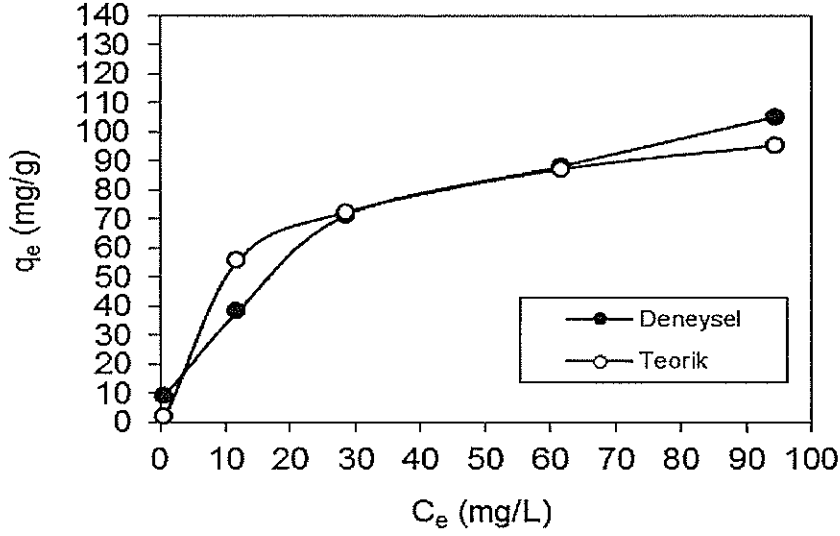


Şekil 6.9. HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için Temkin izotermi (Çalkalama hızı: 200rpm, pH: 7, t: 20 °C)

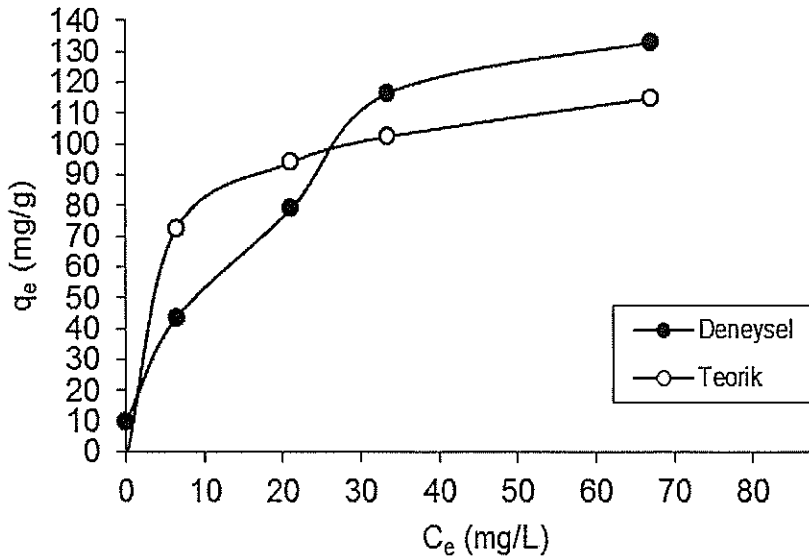


Şekil 6.10. Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için Temkin izotermi (Çalkalama hızı: 200rpm, pH: 6, t: 20 °C)

İncelenen her metal iyonu için, deneysel veriler kullanılarak elde edilen Temkin izoterm sabitleri ile hesaplanan q_{teorik} değerleri ile q_{deneysel} verileri grafiğe geçirilmiş ve sonuçlar Şekil 6.11-6.12' de verilmiştir.



Şekil 6.11. HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi

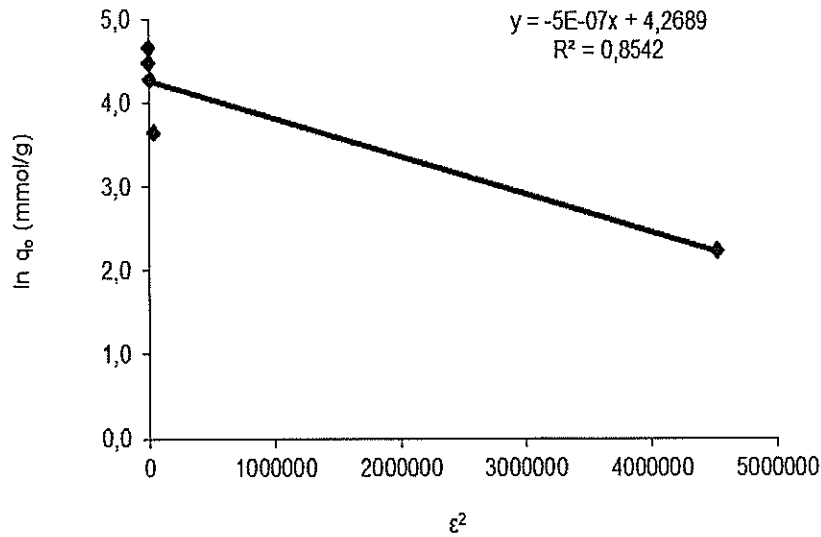


Şekil 6.12. Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle Temkin modelinin mukayesesi

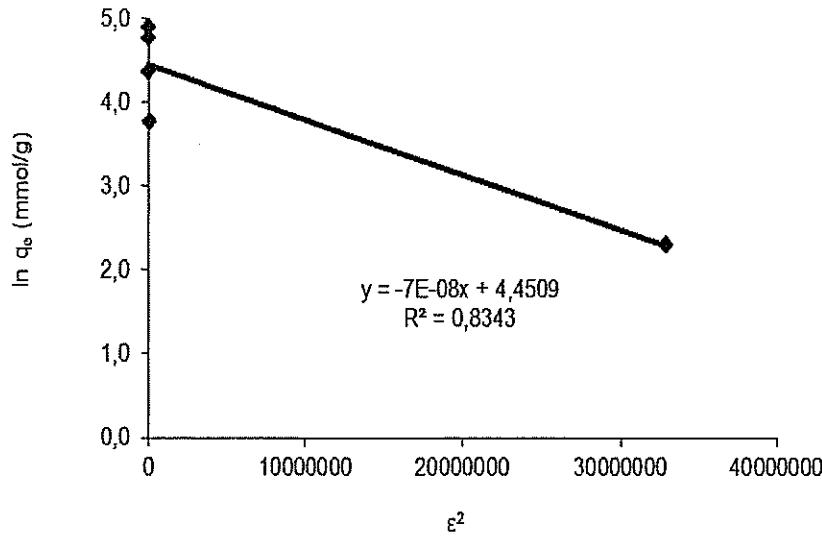
Şekil 6.11-6.12' den görüldüğü gibi deneysel verilerle Temkin modelleri HCK elde edilen adsorbent için uyum sağlamış, kilden elde edilen adsorbent için uyum sağlamamıştır.

6.1.4. Dubinin-Radushkevich izotermi

Bölüm 2'de, (2.8) ve (2.9) Denklemlerine göre hesaplanan ε^2 ile $\ln q_e$ değerleri arasında çizilen grafikler Şekil 6.13-6.14' te gösterilmiş ve grafiklerden bulunan sabitler Tablo 6.1' de verilmiştir.



Şekil 6.13. HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi (Çalkalama hızı: 200rpm, pH: 7, t: 20 °C)



Şekil 6.14. Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izotermi (Çalkalama hızı: 200rpm, pH: 6, t: 20 °C)

Tablo 6.1. HCK ve kilden elde edilen adsorbentlerle Al adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermine ait sonuçlar

	Langmuir izotermi				Freundlich izotermi			Temkin izotermi			Dubinin-Radush. izo.		
	a_L (L/mg)	K_L (L/g)	Q_0 (mg/g)	R^2	K_F (L/g)	n	R^2	B	A (L/g)	R^2	q_m (mmol/g)	β (mmol ² /j ²)	R^2
Hindi. Cevizi Kab. Elde Edilen Adsorb.	0,05552	6,689	120,482	0,9692	11,8686	1,8362	0,9925	19,214	8,649	0,9233	71,443	-5,E-07	0,854
Kilden Elde Edilen Adsorb.	0,09293	13,8696	149,254	0,9389	23,7575	2,4426	0,9885	18,055	8,649	0,8325	85,704	-7,E-08	0,834

HCK ve kilden elde edilen adsorbentlerle gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uymakta olup; her iki adsorbentin de yüzeyinin düzgün olmamasından ve adsorpsiyonun her iki adsorbent için de başlangıçta çok hızlı gelişip zamanla yavaşlamasından dolayı Freundlich izotermi her iki adsorbentle yapılan adsorpsiyonu da en iyi karşılamaktadır. Temkin izotermine hindistancevizi kabuğundan elde edilen adsorbent ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması uymakta, kilden elde edilen adsorbentle gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması uymamaktadır. Dubinin-Radushkevich denklemi ile hiçbir izoterm dengesi tanımlanamamaktadır.

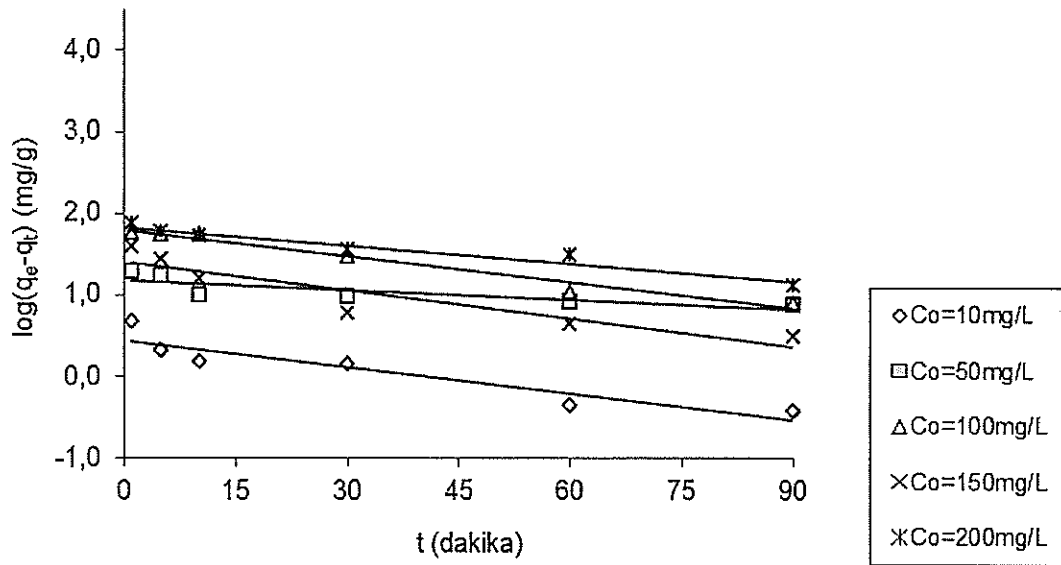
6.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik çalışmaları; hem hindistan cevizi kabuğundan elde edilen adsorbent hem de kilden elde edilen adsorbent için, Pseudo birinci merteye hız, Pseudo ikinci merteye hız, Partikül içi difüzyon, Elovich kinetikleri kullanılarak yapılmıştır.

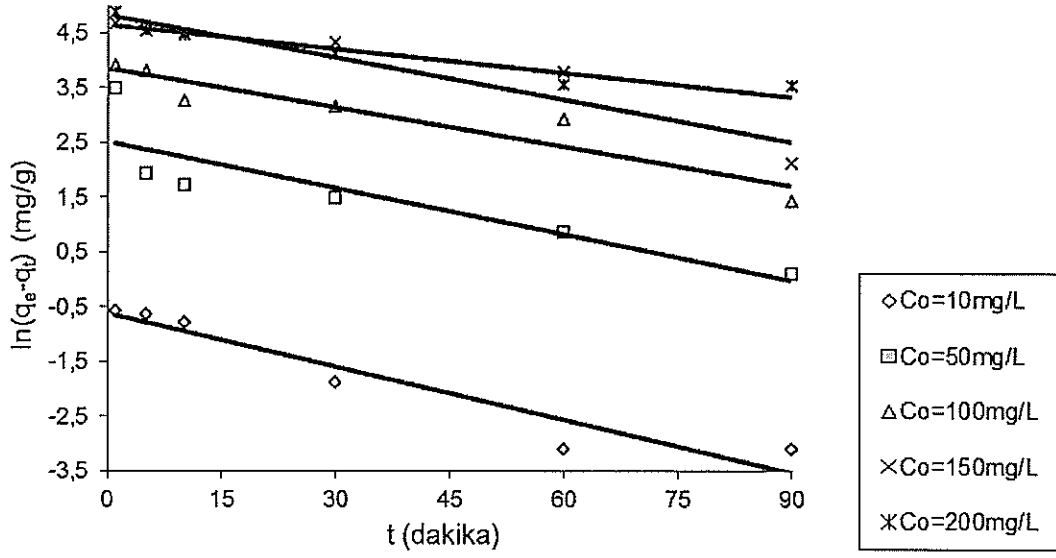
6.2.1. Pseudo birinci merteye hız modeli

(2.12) numaralı Denklem kullanılarak birinci merteye hız verileri hesaplanmıştır.

Şekil 6.15-6.16' da, $\ln(q_e - q_t)$ ile t arasında çizilmiş olan grafikler görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Tablo 6.2-6.3' te verilmiştir.

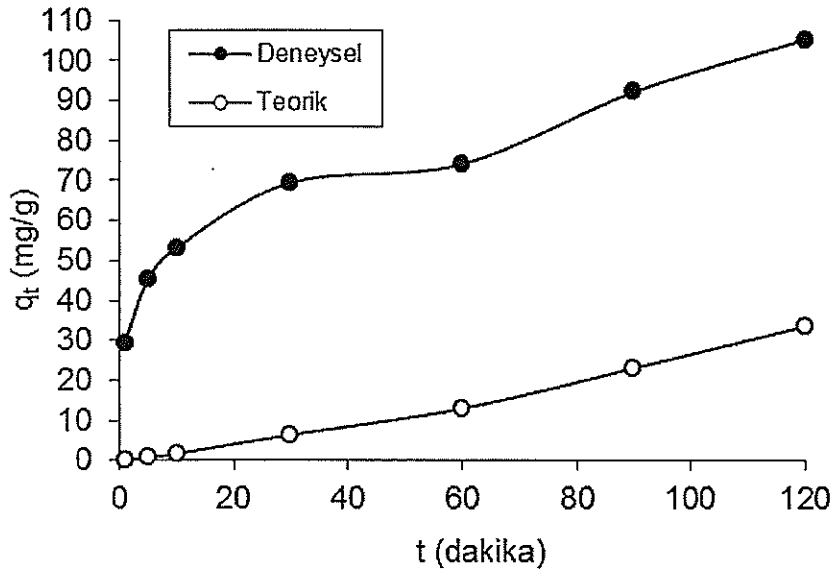


Şekil 6.15. HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için 1. merteye denkleme ait grafik (Çalkalama hızı: 200rpm, pH: 7, t: 20 °C)

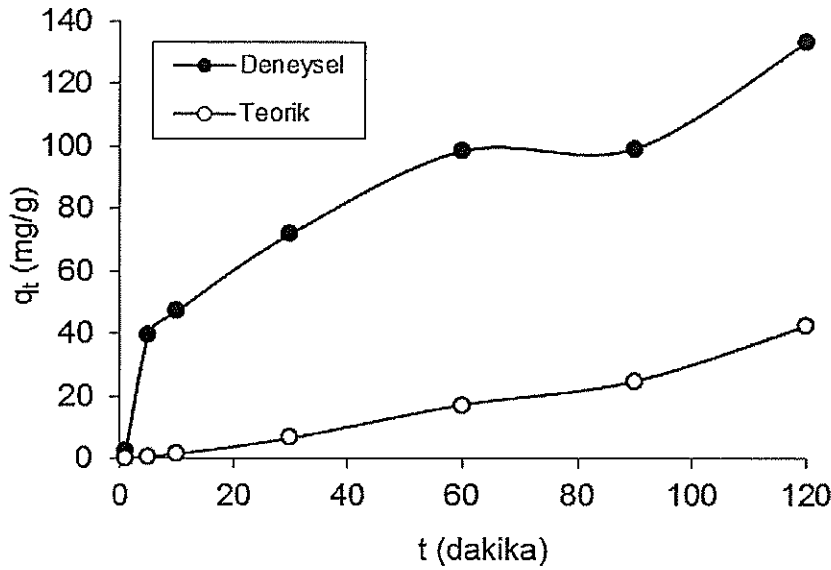


Şekil 6.16. Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için 1. mertebe denkleme ait grafik (Çalkalama hızı: 200rpm, pH: 6, t: 20 °C)

1. Mertebe kinetik modeli ile hesaplanan teorik q ve deneysel q değerleri için zamana bağlı olarak çizilen grafikler Şekil 6.17-6.18' de verilmiştir.



Şekil 6.17. HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



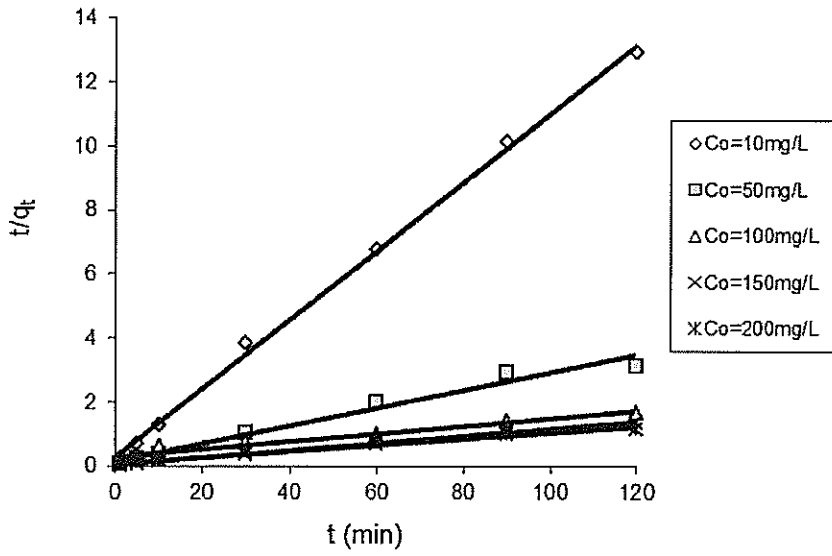
Şekil 6.18. Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle 1. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi

6.2.2. Pseudo ikinci mertebe hız modeli

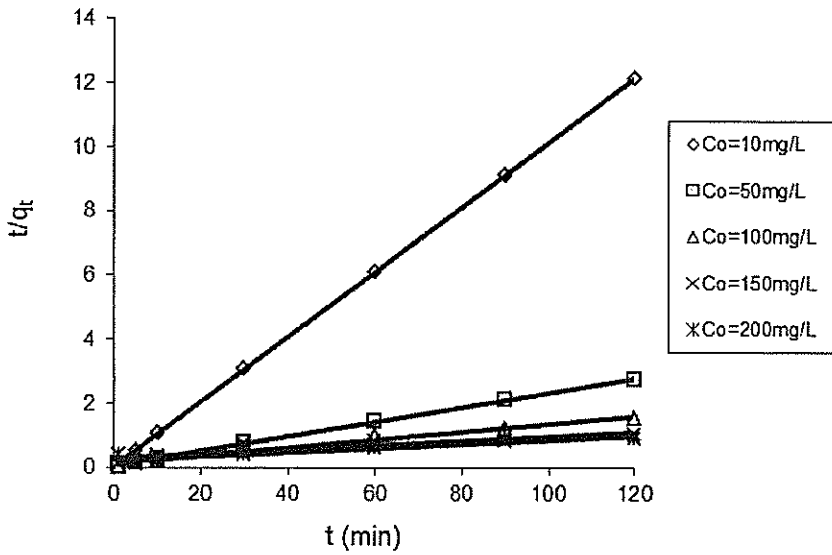
(2.13) numaralı eşitliğe göre yapılan hesaplar sonucunda ikinci mertebe hız kinetiği için veriler elde edilmiştir.

t' ye karşı t/q_t değerleri yerine konularak bir grafik çizilmiş ve grafikten düz bir doğru elde edilmiştir. Bu doğrunun denklemindeki eğimden q_e , kesimden de hız sabiti k_2 ' nin değerleri belirlenmiştir.

Aşağıda, Şekil 6.19-6.20' de adsorpsiyonu incelenen adsorbentler için, t/q_t ile t arasında çizilmiş olan grafikler görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Tablo 6.2-6.3' te verilmiştir.

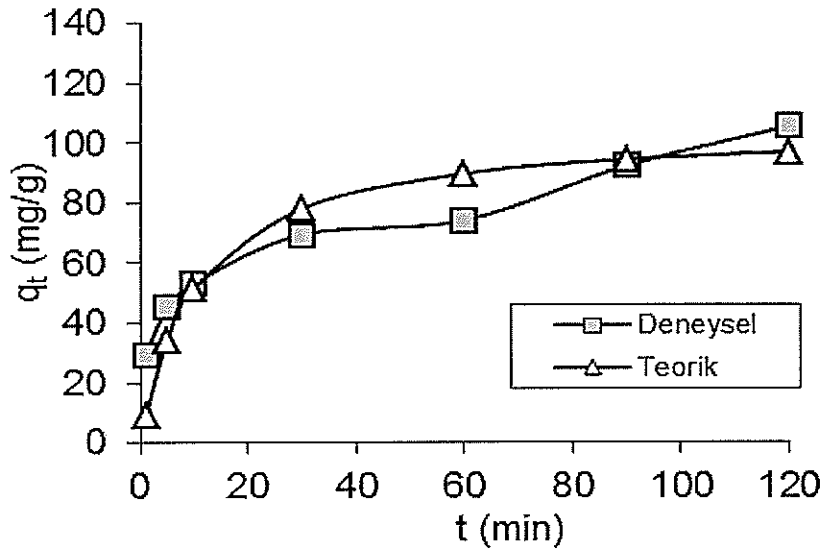


Şekil 6.19. HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için 2. mertebe denkleme ait grafik (Çalkalama hızı: 200rpm, pH: 7, t: 20 °C)

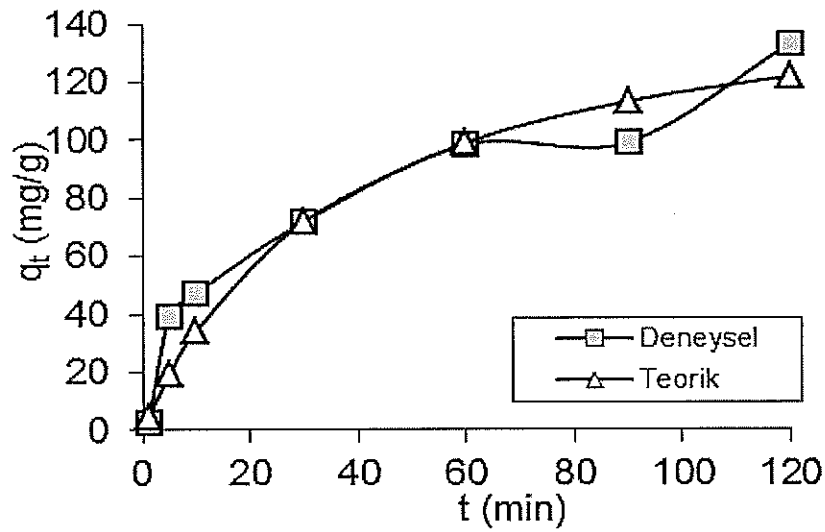


Şekil 6.20. Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için 2. mertebe denkleme ait grafik (Çalkalama hızı: 200rpm, pH: 6, t: 20 °C)

2. Mertebe kinetik modeli ile hesaplanan teorik q ve deneysel q değerleri için zamana bağlı olarak çizilen grafikler Şekil 6.21-6.22' de verilmiştir.



Şekil 6.21. HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi



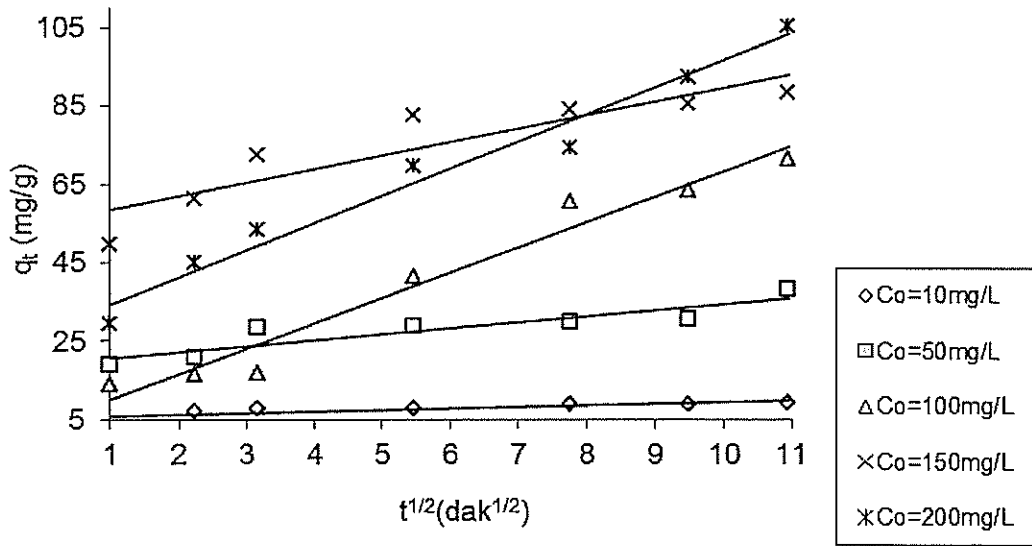
Şekil 6.22. Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle 2. Mertebe kinetik modelinin mukayesesi

Şekil 6.21-6.22' den de görüleceği gibi Al^{3+} metal iyonunun Hindistancevizi kabuğu ve kilden elde edilen adsorbentlerle gerçekleştirilen adsorpsiyonlar, ikinci mertebe hız kinetiğine uymaktadırlar. Her iki adsorbent için de adsorpsiyonun başlangıçta hızlı gelişmesi ve zamanla adsorpsiyon hızının düşmesi de bu sebeptedir.

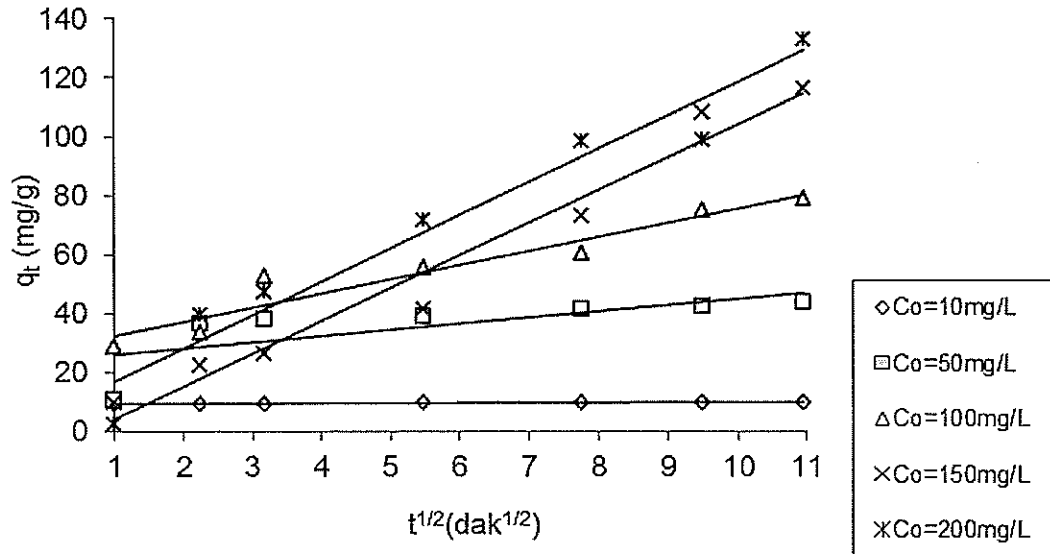
6.2.3. Partikül içi difüzyon modeli

(2.11) numaralı Denkleme göre, $t^{1/2}$ e karşı çizilen q_t grafiğinin doğrusal çizgisinin eğiminden, partikül içi difüzyon hızı sabiti (k_{int}) elde edilmiştir.

Şekil 6.23-6.24' te bütün metal iyonları için partikülü içi difüzyon modelinin doğrusal grafikleri görülmektedir. Grafiklerden bulunan hız sabitleri Tablo 6.2-6.3' te verilmiştir.

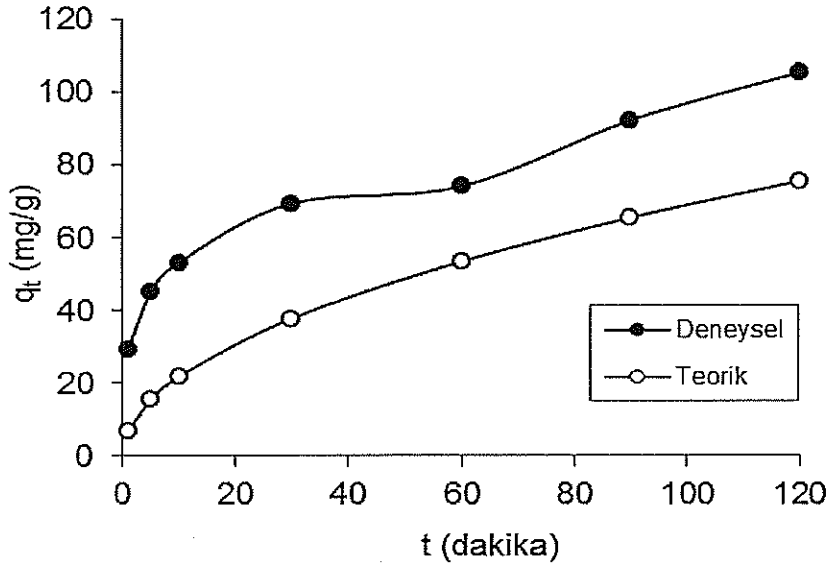


Şekil 6.23. HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeline ait grafik (Çalkalama hızı: 200rpm, pH: 7, t: 20 °C)

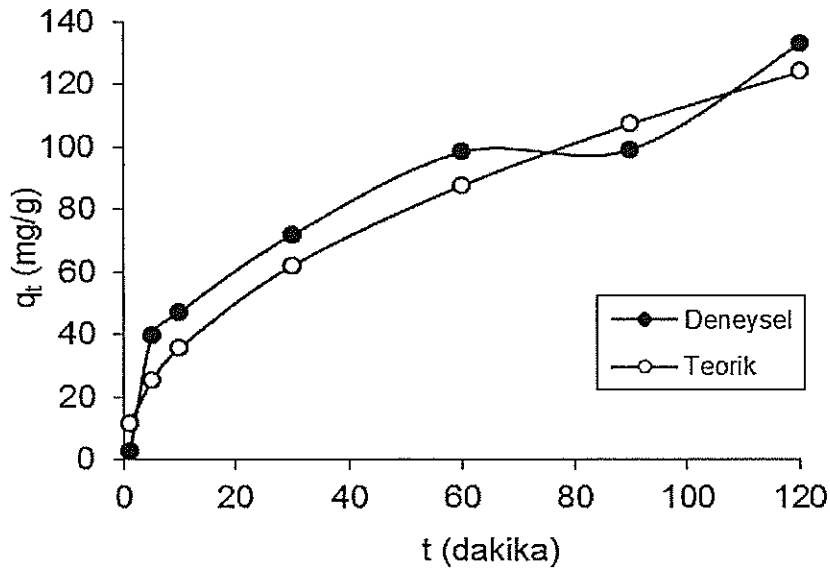


Şekil 6.24. Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeline ait grafik (Çalkalama hızı: 200rpm, pH: 6, t: 20 °C)

Partikülüçi difüzyon modeli ile hesaplanan teorik q ve deneysel q değerleri için zamana bağı olarak çizilen grafikler Şekil 6.25-6.26' da verilmiştir.



Şekil 6.25. HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle partikül içi difüzyon modelinin mukayesesi

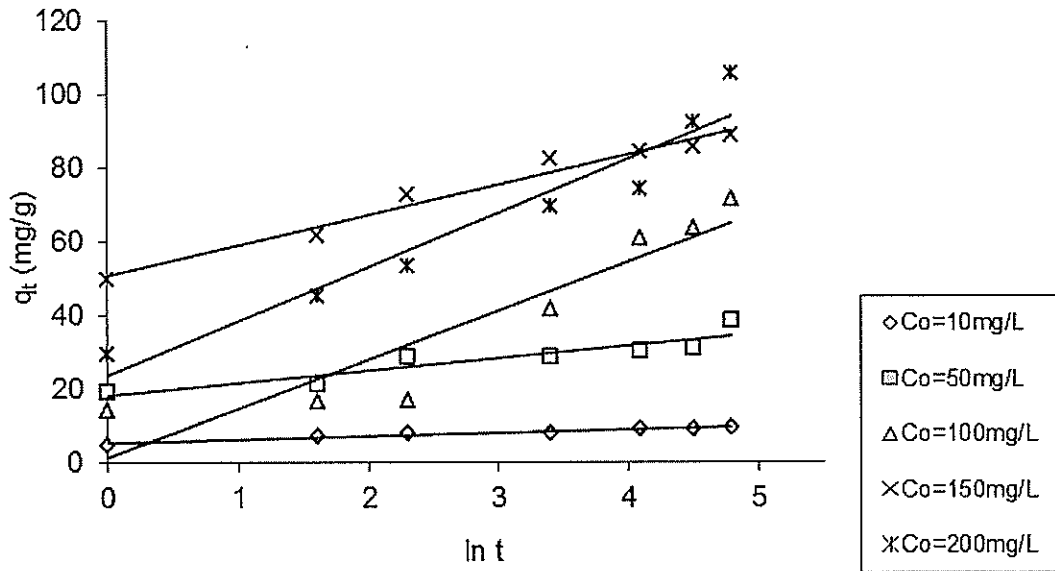


Şekil 6.26. Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle partikül içi difüzyon modelinin mukayesesi

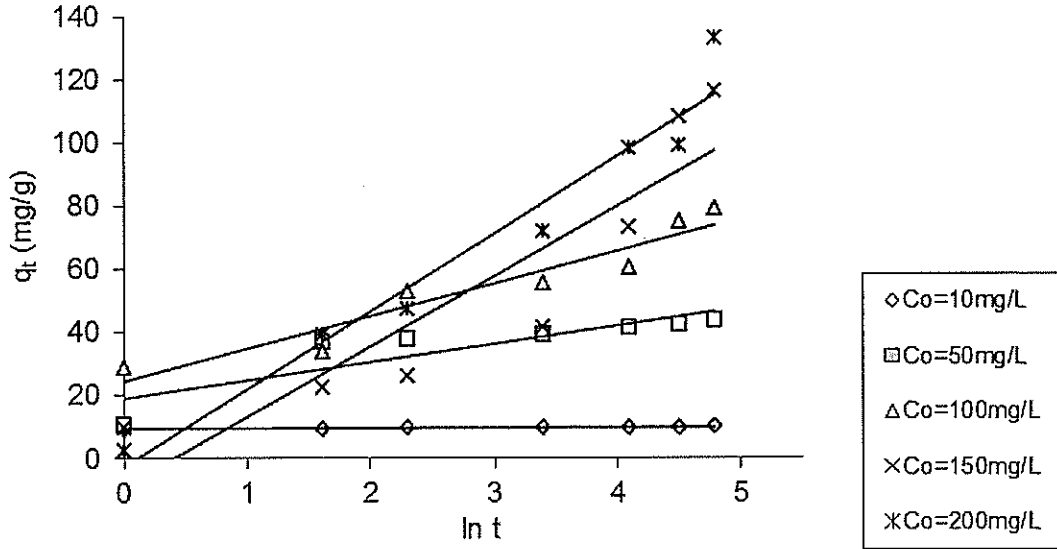
Şekil 6.25-6.26'dan da görüleceği üzere HCK'dan elde edilen adsorbent ile yapılan adsorpsiyon, partikül içi difüzyon kinetik modeline uymamakta, fakat; kilden elde edilen adsorbent ile yapılan adsorpsiyon, partikül içi difüzyon modeline uymaktadır. Killerin zayıf Van der Waals bağları arasına, kapılar etki ile giren suyun, kil molekülleri arasındaki boşlukları 7 kata kadar genişletebildiği için killer partikül içi difüzyon kinetik modeline uygundur.

6.2.4. Elovich denklemi

(2.14) numaralı Denklem kullanılarak Elovich denklemi için veriler elde edilmiştir. Elovich denklem sabitlerini bulabilmek için q_t ile $\ln t$ arasında çizilen grafikler ve bu grafiklerden hesaplanan sabitler Şekil 6.27-6.28' de gösterilmiş ve T Tablo 6.2-6.3'te verilmiştir.

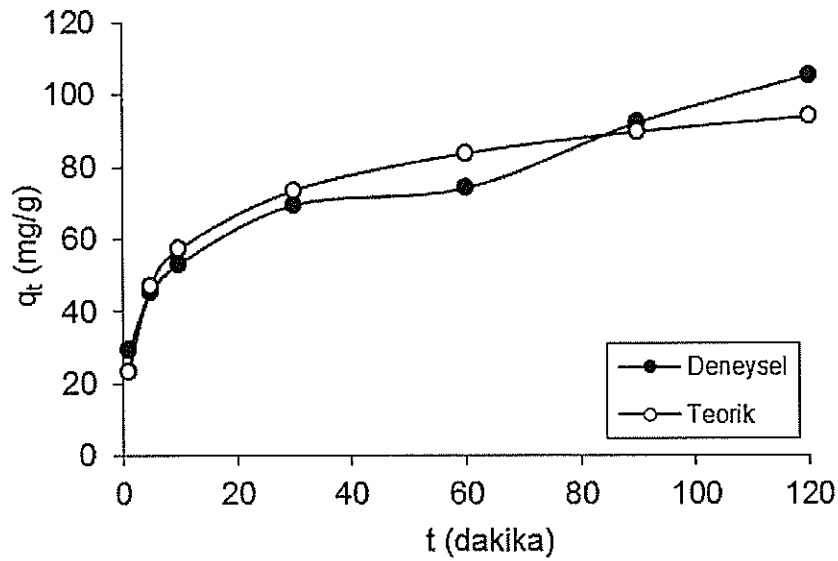


Şekil 6.27. HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için Elovich denklem modeline ait grafik (Çalkalama hızı: 200rpm, pH: 7, t: 20 °C)

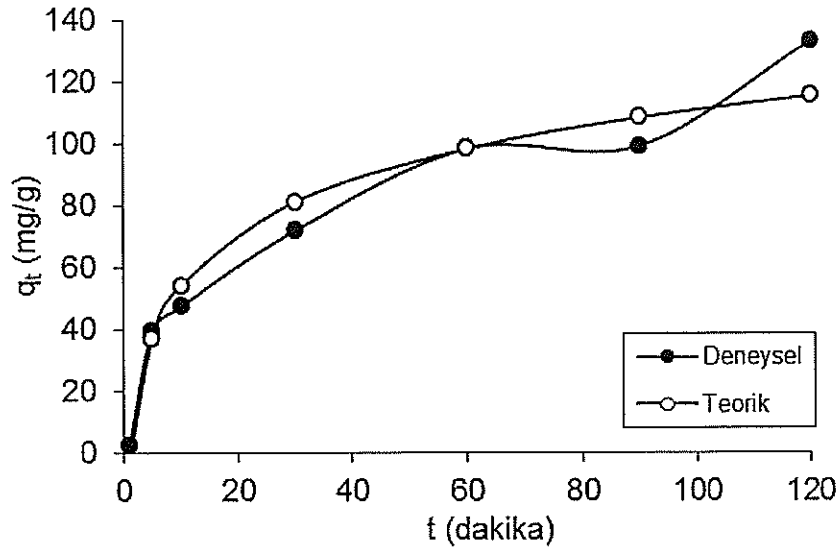


Şekil 6.28. Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için Elovich denklem modeline ait grafik (Çalkalama hızı: 200rpm, pH: 7, t: 20 °C)

Elovich modeli ile hesaplanan teorik q ve deneysel q değerleri için zamana bağlı olarak çizilen grafikler Şekil 6.29-6.30' da verilmiştir.



Şekil 6.29. HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle Elovich denklem modelinin mukayesesi



Şekil 6.30. Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonu için deneysel verilerle Elovich denklem modelinin mukayesesi

Elde edilen bu grafiklere göre her modele ait katsayılar hesaplanmış bu katsayılar Tablo 6.2-6.3' te gösterilmiştir.

Tablo 6.2. Al^{3+} iyonunun hindistan cevizi kabuğundan elde edilen adsorbent ile adsorpsiyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

Al^{3+} C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	Partiküliçi difüzyon modeli		Pseudo birinci merteye denklemi		Pseudo ikinci merteye denklemi		Elovich denklemi		
		k_{int} (mg/g.dak ^{1/2})	R^2	k_1 (1/dak)	R^2	k_2 (g/mg.dak)	R^2	α (mg/g.dak)	β (g/dak)	R^2
10	9,28	0,3676	0,745	0,0251	0,854	0,0421	0,9984	2,786E+02	1,1215	0,856
50	38,15	0,1528	0,833	0,009	0,664	0,0053	0,9746	7,663E+02	0,3001	0,944
100	71,41	6,4425	0,964	0,0246	0,973	0,0005	0,9502	1,468E+01	0,0754	0,945
150	88,35	3,4483	0,819	0,0267	0,845	0,0054	0,9993	3,939E+03	0,1221	0,640
200	105,36	6,9002	0,973	0,0171	0,941	0,0009	0,967	7,267E+01	0,0680	0,808

Tablo 6.3. Al^{3+} iyonunun kilden elde edilen adsorbent ile adsorpsiyonu için kinetik parametreler ve korelasyon katsayıları

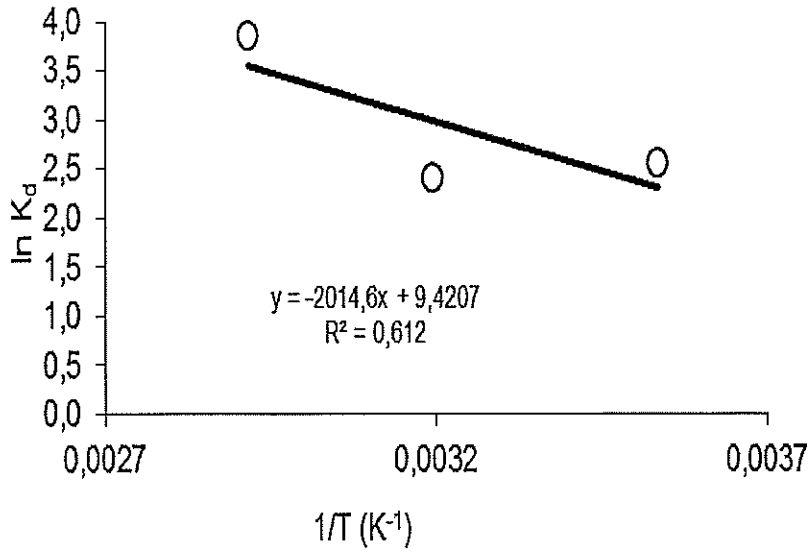
Al^{3+} C_o (mg/L)	q_e (mg/g)	Partiküliçi difüzyon modeli		Pseudo birinci merteye denklemi		Pseudo ikinci merteye denklemi		Elovich denklemi		
		k_{int} (mg/g.dak ^{1/2})	R^2	k_1 (1/dak)	R^2	k_2 (g/mg.dak)	R^2	α (mg/g.dak)	β (g/dak)	R^2
10	9,9	0,063	0,916	0,0322	0,914	0,2968	1	2,825E+28	7,3099	0,907
50	43,59	2,1447	0,512	0,0281	0,769	0,0089	0,9992	1,631E+02	0,1754	0,759
100	78,91	4,7774	0,925	0,0238	0,884	0,0016	0,9806	1,089E+02	0,0967	0,911
150	116,49	11,1030	0,968	0,0257	0,892	0,0002	0,827	1,480E+01	0,0449	0,818
200	133,03	11,2990	0,952	0,0146	0,897	0,0002	0,8751	2,206E+01	0,0406	0,951

Grafiklerden elde edilen sonuçlara göre çizilen Tablo 6.2-6.3' da görüldüğü gibi, Al^{3+} metal iyonunun her iki adsorbent ile adsorpsiyonu, ikinci merteye hız kinetiğine çok iyi uymaktadır. İkinci merteye hız kinetiğine göre elde edilen korelasyon katsayıları, 0,99' dur. Diğer kinetik modellerinden partikül içi difüzyon modeli kilden elde edilen adsorbentle yapılan adsorpsiyonu tanımlamaktadır. Killerin zayıf Van der Waals bağları arasına, kapılar etki ile giren suyun, kil molekülleri arasındaki boşlukları 7 kata kadar genişletebildiği için killer partikül içi difüzyon kinetik modeline uygundur. Elovich denklemi ise her iki adsorpsiyonu kısmen tanımlamaktadır.

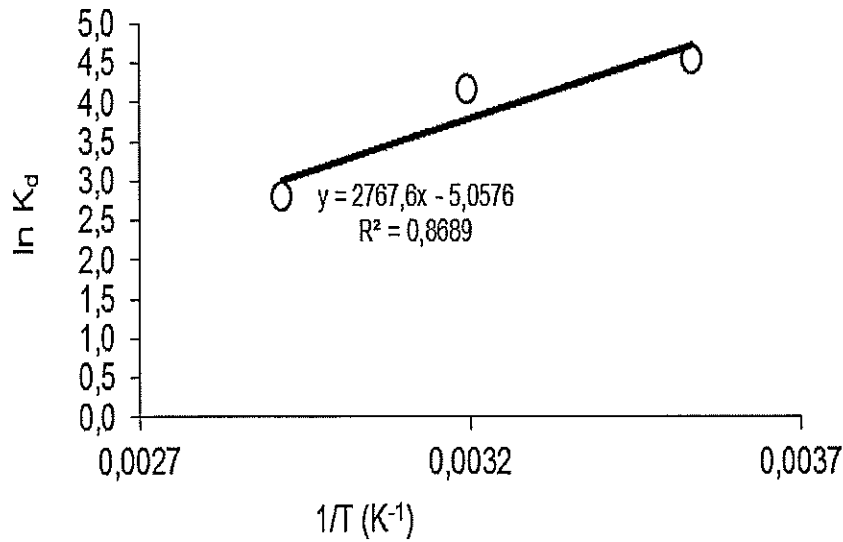
6.3. Termodinamik Değerlendirmeler

Termodinamik çalışmaları; hem hindistan cevizi kabuğundan elde edilen adsorbent hem de kilden elde edilen adsorbent için yapılmıştır.

Bölüm 2'de, (2.16-2.19) numaralı Denklemler kullanılarak termodinamik hesaplar yapılmıştır. Termodinamik parametreleri hesaplamak için, 283-313-343 K değerlerinde adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Al^{3+} iyonunun hindistan cevizi kabuğundan ve kilden elde edilen adsorbentler üzerindeki adsorpsiyonunda; termodinamik denge sabiti, Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) gibi parametreler hesaplanmış ve aşağıdaki Şekil 6.31-6.32' de ve Tablo 6.2-6.3' de gösterilmiştir.



Şekil 6.31. HCK elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonunda $\ln K_c$ - $1/T$ değerleri



Şekil 6.32. Kilden elde edilen adsorbent ile Al adsorpsiyonunda $\ln K_c$ - $1/T$ değerleri

Tablo 6.4. Al^{3+} iyonunun farklı sıcaklıklar için hesaplanmış termodinamik denge sabitleri

Al^{3+} iyonu denge sabiti	Sıcaklık, T (K)	283	313	343	R^2
Hindistancevizi kabuğundan elde edilen adsorbent	K_c	12,95	11,15	47,51	0,612
Kilden elde edilen adsorbent	K_c	94,47	64,59	16,46	0,8689

Tablo 6.5. Al³⁺ iyonunun farklı sıcaklıklar için serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri

Al ³⁺ iyonunun Entalpi, Entropi ve Serbest Enerji Değişimleri	ΔG° (kJ/mol)			ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
	Sıcaklık, T (K)	283	313		
Hindistancevizi kabuğundan elde edilen adsorbent	-6,02510	-6,27631	-11,01006	-17497,6444	78,3236998
Kilden elde edilen adsorbent	-10,70159	-10,84660	-7,98728	23009,8264	-46,358864

Bu sonuçlara göre Al³⁺ iyonunun, hindistan cevizi kabuğundan elde edilen adsorbent üzerindeki adsorpsiyonunun ekzotermik, kilden elde edilen adsorbent üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğu söylenebilir.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, Al^{3+} iyonunun sulu çözeltilerden arıtılması ve/veya geri kazanılması için hindistan cevizi kabuğu ve doğal kilden geliştirilen adsorbentler kullanılmıştır. Özellikle kil ucuz ve bulunması kolay, doğal bir malzemelerdir.

Çalışmaların başlangıcında her bir hammadde 3 ayrı asit ile muamele edilmiş ve akabinde en iyi verimi sağlayan adsorbentler ile deneylere devam edilmiştir.

Yapılan kesikli adsorpsiyon deneylerinde başlangıç pH değeri, sıcaklık metal iyon konsantrasyonu gibi değişkenlerin adsorpsiyon sürecine etkileri incelenmiştir. Her adsorbent için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Raduskevich adsorpsiyon izoterm eşitlikleri kullanılarak izoterm sabitleri ve R^2 değerleri bulunmuştur. Çalışmada ayrıca, partikül içi difüzyon modeli, pseudo birinci merteye modeli, pseudo ikinci merteye modeli, ve Elovich denklemi gibi kinetik modeller kullanılarak, adsorpsiyon kinetiği çalışmaları yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlar, aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Maksimum adsorpsiyon için en uygun pH değerinin; HCK elde edilen adsorbentler için pH:7, kilden elde edilen adsorbent için pH:6 civarında olduğu belirlenmiştir. Bilindiği üzere; alüminyum pH 5,5-7 aralığında koloidal yapıya geçerek çökme eyleminde olup, pH 8-9 aralığında çökmektedir. Yapılan deneylerde alüminyumun çökelediği gözlenmemiş olup; koloidal yapıya geçerek adsorpsiyonun hızlandığı düşünülmektedir.

- Al^{3+} iyonu için Langmuir izotermine göre hesaplanan maksimum adsorpsiyon değerleri: HCK elde edilen adsorbent ile adsorpsiyon için 101,22 mg/g, kilden elde edilen adsorbent ile adsorpsiyon için 128,59 mg/g olarak elde edilmiştir.
- Termodinamik değerlendirmeler sonucunda; HCK elde edilen adsorbent ile yapılan adsorpsiyonun endotermik, kilden elde edilen adsorbent ile yapılan adsorpsiyonun ekzotermik olduğu görülmüştür. Bu nedenle sıcaklık artışı ile; HCK elde edilen adsorbentle yapılan adsorpsiyonda verim artmakta, kilden elde edilen adsorbent ile yapılan adsorpsiyonda ise verim düşmektedir.
- Her iki adsorbent ile yapılan adsorpsiyon; hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uymakta olup; her iki adsorbentin de yüzeyinin düzgün olmamasından ve adsorpsiyonun her iki adsorbent için de başlangıçta çok hızlı gelişip zamanla yavaşlamasından dolayı Freundlich izotermi her iki adsorbentle yapılan adsorpsiyonu da en iyi karşılamaktadır. Temkin izotermine hindistancevizi kabuğundan elde edilen adsorbent ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması uymakta, kilden elde edilen adsorbentle gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışması uymamaktadır. Dubinin-Radushkevich denklemi ile hiçbir izoterm dengesi tanımlanamamaktadır.
- Adsorpsiyon kinetiği, her iki adsorbent için de adsorpsiyonun, başlangıçta hızlı gelişmesi ve zamanla adsorpsiyon hızının düşmesi dolayısıyla en çok ikinci mertebeye hız kinetiğine uymaktadır. Ayrıca; killerin zayıf Van der Waals bağları arasına, kapılar etki ile giren suyun, kil molekülleri arasındaki boşlukları 7 kata kadar genişletebildiği için kilden elde edilen adsorbent ile yapılan adsorpsiyon aynı zamanda partikül içi difüzyon kinetik modeline de uygundur. Diğer kinetik modellerin ise, adsorpsiyon kinetiğini tanımlamadığı görülmüştür.

6.2. Öneriler

Ağır metaller ve diğer metal iyonları birçok endüstriden çıkan atıksularda bulunur. Bu metallerin bazıları canlılar için çok tehlikelidir. Metalleri atıksulardan uzaklaştırmak için genel olarak; kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, adsorpsiyon, membran teknolojileri, ters ozmoz ve solvent ekstraksiyonu gibi çeşitli metodlar kullanılmaktadır. Bu tekniklerin belli pH aralıklarında kullanılması, fazla atık oluşturması, ilk maliyet ve işletme fiyatlarının yüksek olması gibi dezavantajları vardır. Metal arıtımında en etkili yöntemler, adsorpsiyon ve iyon değiştirme

yöntemleridir. Adsorbent olarak, büyük miktarlardaki suları arıtmak için, ucuz materyallere ihtiyaç vardır. Birçok doğal ve atık malzeme, sahip oldukları fizikokimyasal karakterden dolayı sorbent özelliği taşımaktadır. Endüstriyel, zirai ve orman ürünlerinin atıkları, metal iyonları için iyi bir adsorbent özelliği taşıyan ve bol bulunan maddeler arasında yer alırlar.

Bu çalışmada temini kolay, maliyeti düşük olan doğal malzemeler ile, stok çözeltide adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Deneylerin farklı adsorbent miktarları ve farklı karıştırma hızları ile yapılmasının, ayrıca sentetik stok çözelti haricinde gerçek atıksu numunelerinde de çalışmanın sürdürülmesinin adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasında fayda sağlayacağı şüphesidir.

Sonuç olarak yapılan çalışmalarda ham madde olarak kullanılan doğal kilin ve hindistan cevizi kabuğunun Al^{3+} iyonunun giderilmesinde etkili olduğu görülmüştür. Özellikle doğal kil bölgemizde oldukça fazla bulunan bir madendir. Metal adsorpsiyonu için iyi bir adsorbent özelliği taşımasına rağmen yapılan araştırmalar sonucunda bu tür adsorbentlerin ülkemizde çok az kullanıldığı görülmüştür. Bu çalışmadan elde edilen verilerin hayata geçirilmesiyle, ülke kaynakları kullanılarak, günümüzün en önemli problemlerinden biri olan; ağır metal içeren atıksuların arıtılması ve proses atıksularından ve katı atıklardan değerli ve ağır metallerin geri kazanılması, daha ekonomik olarak ve yüksek bir verimle gerçekleştirilebilecektir. Bu konuda daha fazla çalışma yapılarak, yüksek adsorpsiyon kapasiteli adsorbentlerin ticari olarak üretilmesinin yolları bulunmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] CARVALHO, W.A., VIGNADO, C., FONTANA, J., Ni(II) Removal From Aqueous Effluents By Silylated Clays, Journal of Hazardous Materials xxx, 2007.
- [2] AL-HAJ ALI, A., EL-BISHTAWI, R., Removal of Lead and Nickel Ions Using Zeolite Tuff, Journal of Chemical Technological Biotechnology, 69, s.27-34, 1997,
- [3] TÜRKMAN, A., ASLAN, Ő., EGE, I., Doğal Zeolitlerle Atıksulardan KurŐun Giderimi, DE Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, Cilt: 3, Sayı: 2, Mayıs 2001, sayfa 13-19.
- [4] HIDIROğLU, N.B., Atıksulardaki Nikelin Adsorpsiyonla Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2003.
- [5] DONAT, R., AKDOGAN, A., ERDEM, E., CETISLI, H., Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions, Journal of Colloid and Interface Science, 286 , s.43–52, 2005.
- [6] OYMAK, I., SEKMAN, E., TOP, S., YAZICI, R., BILGILI M. S., DEMIR, A., VARANK, G., KurŐunun Zeolitle Adsorpsiyonunun İzoterm ve Kinetik Analizi, http://cevre.club.fatih.edu.tr/webyeni/konfreweb/2008_pdf/sayfa328.pdf, (Erişim Tarihi: Mayıs 2012)
- [7] ÖZMERT, S., Bazı Polimer-Kil Kompozitlerinin Metal Tutma Kapasitesinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta 2006
- [8] YURTSEVER, M., Değerli Ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu için Valeks Ve Kebrako Tanin Reinelerinin GeliŐtirilmesi Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2008
- [9] BALCI, B., Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (Eucalyptus Camaldulensis) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2007

- [10] SÖNMEZ, S., Metal Kaplama Sanayi Atıksularından Perlit Minerali ile Toplam Krom Giderimini İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 2006
- [11] YÖRÜKOĞULLARI, E., Doğal Zeolitlerle Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Eskişehir, 1997
- [12] ŞENGÜL, F., KÜÇÜKGÜL, E., Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir, 1997
- [13] ILERI, R., Çevre Biyoteknolojisi Adapazarı, 2000, s.521-523
- [14] ŞENGİL, A., Kimyasal Prosesler Ders Notları, Sakarya Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sakarya, 2006
- [15] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Al%C3%BCminyum>, Erişim Tarihi, Mayıs 2012
- [16] OTHMAN, M.N., MD. P. ABDULLAH MD. P., ABD. AZIZ, Y.F., Removal of Aluminium from Drinking Water, Sains Malaysiana 39(1)(2010): 51–55
- [17] RODIL, E., DUMORTIER, R., VERA, J. H., Removal Of Aluminum From Aqueous Solutions Using Sodium Di-(*n*-octyl) Phosphinate, Chemical Engineering Journal 97 (2004) 225–232
- [18] ÖZYAPI, E.E., Al(III) Adsorpsiyonu için Baskılanmış İyon Seçici Polimerik Mikroküreler, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005
- [19] YAVUZ, H., SAY, R., ANDAÇ, M., BAYRAKTAR, N., DENİZLİ A., Performance of dye-affinity beads for aluminium removal in magnetically stabilized fluidized bed, BioMagnetic Research and Technology 2004, 2:5 doi:10.1186/1477-044X-2-5
- [20] SINGH, T.S., PARİKH, B., PANT, K.K., Investigation on the sorption of aluminium in drinking water by low-cost adsorbents, Available on website <http://www.wrc.org.za> ISSN 0378-4738 = Water SA Vol. 32 No. 1 January 2006 ISSN 1816-7950 = Water SA (on-line)
- [21] BHATNAGAR, A., VILAR,V.J.P., BOTELHO, C. M.S., BOAVENTURA, R.A.R., Coconut-Based Biosorbents For Water Treatment — A Review Of The Recent Literature, Advances in Colloid and Interface Science, 160, (2010), 1–15

- [22] SHEN, Y.S., WANG, S. L., TZOU, Y.M., YAN, Y.Y., KUAN, W.H., Removal Of Hexavalent Cr By Coconut Coir And Derived Chars – The Effect Of Surface Functionality, *Bioresource Technology*, 104, (2012), 165–172
- [23] AMUDA, O.S., GIWA, A.A., BELLO, I.A., Removal Of Heavy Metal From Industrial Wastewater Using Modified Activated Coconut Shell Carbon, *Biochemical Engineering Journal*, 36, (2007), 174–181
- [24] NAMASIVAYAM, C., SURESHKUMAR, M.V. , Removal Of Chromium(VI) From Water And Wastewater Using Surfactant Modified Coconut Coir Pith As A Biosorbent, *Bioresource Technology*, 99, (2008), 2218–2225
- [25] WEI, S., LI, Z., YAPING, Z., Preparation Of Microporous Activated Carbon From Raw Coconut Shell By Two-Step Procedure, *Chinese J. Chem Eng.*, 14(2), 266-269, (2006)
- [26] HOA, Y.S., OFOMAJA, A.E., Biosorption Thermodynamics Of Cadmium On Coconut Copra Meal As Biosorbent, *Biochemical Engineering Journal*, 30, (2006), 117–123
- [27] VINOD, K., GUPTA, A.B., RAJEEV, J.C., SHRIVASTAVA, M., Adsorptive Removal Of Cyanosine From Waste Water Using Coconut Husks, *Journal of Colloid and Interface Science*, 347, (2010), 309–314
- [28] BABEL, S., KURNIAWAN T.A., Cr(VI) Removal From Synthetic Wastewater Using Coconut Shell Charcoal And Commercial Activated Carbon Modified With Oxidizing Agents And/Or Chitosan, *Chemosphere*, 54, (2004), 951–967
- [29] ANIRUDHAN, T.S., DIVYA, L., RAMACHANDRAN, M., Mercury(II) Removal From Aqueous Solutions And Wastewaters Using A Novel Cation Exchanger Derived From Coconut Coir Pith And Its Recovery, *Journal of Hazardous Materials*, 157, (2008), 620–627
- [30] PINO, G.H., MESQUITA, L.M.S.D., TOREM, M. L., PINTO, G.A.S., Biosorption Of Cadmium By Green Coconut Shell Powder, *Minerals Engineering*, 19, (2006), 380–387
- [31] <http://www.belgeler.com/blg/9th/aluminyum-korozyonu>, (Erişim Tarihi: Mayıs 2012)

ÖZGEÇMİŞ

Murat NALÇAK, 19.11.1980 de İstanbul' da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Adapazarı'nda tamamladı. 1997 yılında Adapazarı İmam Hatip Lisesinden mezun oldu. 1998 yılında Harran Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümüne girdi ve 2002 yılında mezun oldu. 2005-2007 yılları arasında Delta Su Arıtma Sistemleri Müh. İnş. Ltd. Şti. mühendis olarak çalıştı. 2008 yılında Sakarya Su ve Kanalizasyon İdaresinde (SASKİ Genel Müdürlüğü) Çevre Mühendisi olarak işe başladı. Şu anda SASKİ Genel Müdürlüğünde İş Güvenliği Uzmanı olarak görev yapmaktadır.