

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SULU ÇÖZELTİLERDEKİ KURŞUN İYONLARININ KESTANE KABUĞU
VE KAYISI ÇEKİRDEĞİNDEN ÜRETİLEN AKTİF KARBONLAR İLE
ADSORPSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Esin KAYMAN**

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

HAZİRAN 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SULU ÇÖZELTİLERDEKİ KURŞUN İYONLARININ KESTANE KABUĞU
VE KAYISI ÇEKİRDEĞİNDEN ÜRETİLEN AKTİF KARBONLAR İLE
ADSORPSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Esin KAYMAN
(506071012)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 01 Haziran 2009

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU
(İTÜ)**

**Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Gülhayat SAYGILI (İTÜ)
Prof. Dr. Gülen İSKENDER (İTÜ)**

HAZİRAN 2009

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın hazırlanması sürecinde bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, desteğini ve zamanını bir an olsun esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU'na teşekkür ederim.

AAS ölçümlerim sırasında yardımını ve desteğini gördüğüm İnci KOL'a, çalışmamda kullandığım kestane kabuğu ve kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbonları üreten ve çalışmamda yardımcı olan Didem ÖZÇİMEN'e teşekkür ederim. Çalışmamın her aşamasında yardımcı olan İTÜ Kimya Mühendisliği öğretim üyelerine ve eğitimimde katkısı bulunan değerli hocalarıma teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmamın her aşamasında yardımcı olan Sevil MUTLU'ya, çalışmamda destek olan Çağdaş ÖZTÜRK'e ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her anında yanımda olan maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşime çok teşekkür ederim.

Mayıs 2009

Esin KAYMAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KURŞUN KULLANIMI VE KİRLİLİĞİ	3
2.1 Kurşun	3
2.2 Kurşunun Kullanım Alanları	4
2.3 Kurşun Kirliliğinin Kaynakları ve Etkileri.....	4
2.4 Kurşun Kirliliğinin Standartları	5
2.5 Atık Sulardaki Kurşun Kirliliğini Giderme Yöntemleri	6
2.5.1 İyon değiştirme	7
2.5.2 Kimyasal çöktürme yöntemi	7
2.5.3 Membran yöntemleri.....	7
2.5.4 Biyolojik sistemler	8
2.5.5 Adsorpsiyon	8
3. KURŞUN KİRLİLİĞİNİN ADSORPSİYON YOLUYLA GİDERİLMESİ....	9
3.1 Adsorpsiyon	9
3.2 Adsorpsiyon Türleri	10
3.2.1 Fiziksel adsorpsiyon.....	10
3.2.2 Kimyasal adsorpsiyon	10
3.2.3 Değişim adsorpsiyonu.....	11
3.3 Adsorpsiyon İşlemini Etkileyen Parametreler.....	11
3.3.1 Adsorbat özellikleri.....	11
3.3.2 Adsorban özellikleri.....	12
3.3.3 Adsorpsiyon ortamının özellikleri	13
3.4 Adsorpsiyon Türleri ve Özellikleri	13
3.5 Adsorpsiyon Yoluyla Kurşun Kirliliğinin Giderilmesi Konusunda Yapılan Çalışmalar.....	17
4. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ VE KİNETİĞİ.....	23
4.1 Adsorpsiyon İzotermi.....	23
4.1.1 Langmuir izoterm modeli	25
4.1.2 Freundlich izoterm modeli	27
4.1.3 Temkin izoterm modeli	28
4.2 Adsorpsiyon Kinetiği	28
4.2.1 Adsorpsiyondaki kimyasal etkileşimleri temel alan kinetik modeller	29
4.2.1.1 Hayali birinci mertebe kinetik denklem.....	29
4.2.1.2 Hayali ikinci mertebe kinetik denklem.....	29

4.2.1.3 Elovich denklemi.....	30
4.2.2 Adsorpsiyondaki kütle transferini temel alan kinetik modeller	31
5. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	33
5.1 Materyal ve Metot	33
5.2 Optimum Adsorpsiyon Süresinin Belirlenmesi.....	35
5.3 Çözelti pH Değerinin Adsorpsiyona Etkisi	37
5.4 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi	40
5.5 Adsorpsiyona İzoterm Modellerinin Türetilmesi	42
5.6 Deney Sonuçlarının İstatistiksel Değerlendirilmesi	47
5.7 Adsorpsiyon Kinetik Modelinin Belirlenmesi.....	49
5.8 SEM Görüntülerinin Değerlendirilmesi	51
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	55
6.1 Sonuçlar	55
6.2 Öneriler.....	57
KAYNAKLAR.....	59
EKLER.....	67

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Türkiye su kirliliği kontrol yönetmeliğinde farklı sektörlerin atık suları için izin verilen kurşun derişim (mg/L) değerleri	6
Çizelge 5.1 : Aktif karbon numunelerinin fiziksel özellikleri	33
Çizelge 5.2 : Aktif karbon numunelerinin Boehm analizi sonuçları (meq/g).....	34
Çizelge 5.3 : Kestane kabuğu aktif karbonu ile farklı koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon sonuçlarından hesaplanan Freundlich, Langmuir ve Temkin izotern katsayıları ile R^2 değerleri.....	43
Çizelge 5.4 : Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile farklı koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon sonuçlarından hesaplanan Freundlich, Langmuir ve Temkin izotern katsayıları ile R^2 değerleri.....	43
Çizelge 5.5 : Deneyde kullanılan temel faktörler ve seviyeleri.....	47
Çizelge 5.6 : İstatistiksel tasarım matrisi ve sonuç değişkenleri	47
Çizelge 5.7 : K_f katsayılarına YA, T ve pH faktörlerinin etkisi	48
Çizelge 5.8 : K_f değerlerine uygulanan ANOVA analiz sonuçları.....	49
Çizelge 5.9 : Kestane kabuğu aktif karbonu içinkinetik model katsayıları ile deneysel ve hesaplanan q_e değerleri	51
Çizelge 5.10 : Kayısı çekirdeği aktif karbonu içinkinetik model katsayıları ile deneysel ve hesaplanan q_e değerleri	51

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 4.1 : Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi.....	24
Şekil 5.1 : Kestane kabuğu aktif karbonu ile kurşun gideriminin zamanla değişimi	36
Şekil 5.2 : Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile kurşun gideriminin zamanla değişimi	36
Şekil 5.3 : Kestane kabuğu aktif karbonunun 298K'deki adsorpsiyon kapasitesine çözelti pH değerinin etkisi	38
Şekil 5.4 : Kestane kabuğu aktif karbonunun 328K'deki adsorpsiyon kapasitesine çözelti pH değerinin etkisi	39
Şekil 5.5 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunun 298K'deki adsorpsiyon kapasitesine çözelti pH değerinin etkisi	39
Şekil 5.6 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunun 328K'deki adsorpsiyon kapasitesine çözelti pH değerinin etkisi	39
Şekil 5.7 : Kestane kabuğu aktif karbonunun pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi.....	40
Şekil 5.8 : Kestane kabuğu aktif karbonunun pH=5'teki adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi.....	41
Şekil 5.9 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunun pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi.....	41
Şekil 5.10 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunun pH=5'teki adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi.....	41
Şekil 5.11 : Kestane kabuğu aktif karbonunun 298K ve pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması	43
Şekil 5.12 : Kestane kabuğu aktif karbonunun 328K ve pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması	44
Şekil 5.13 : Kestane kabuğu aktif karbonunun 298K ve pH=5'teki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması	44
Şekil 5.14 : Kestane kabuğu aktif karbonunun 328K ve pH=5'teki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması	44
Şekil 5.15 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunun 298K ve pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması	45
Şekil 5.16 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunun 328K ve pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması	45
Şekil 5.17 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunun 298K ve pH=5'teki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması	45

Şekil 5.18 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunun 328K ve pH=5'teki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması	46
Şekil 5.19 : Parametrelerin standart etki grafiği	49
Şekil 5.20 : Kestane kabuğu aktif karbonunun adsorpsiyon kinetiği	50
Şekil 5.21 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunun adsorpsiyon kinetiği	50
Şekil 5.22 : Kestane kabuğu aktif karbonunun mikroyapı görüntüleri	52
Şekil 5.23 : Kestane kabuğu aktif karbonunun kurşun adsorpsiyonu sonrası mikroyapı görüntüleri	52
Şekil 5.24 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunun mikroyapı görüntüleri	52
Şekil 5.25: Kayısı çekirdeği aktif karbonunun kurşun adsorpsiyonu sonrası mikroyapı görüntüleri	53
Şekil A.1 : Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 298K ve pH=2'de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu	68
Şekil A.2 : Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 298K ve pH=2'de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu	68
Şekil A.3 : Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 298K ve pH=2'de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu	68
Şekil A.4 : Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 328K ve pH=2'de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu	69
Şekil A.5 : Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 328K ve pH=2'de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu	69
Şekil A.6 : Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 328K ve pH=2'de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu	69
Şekil A.7 : Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 298K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu	70
Şekil A.8 : Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 298K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu	70
Şekil A.9 : Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 298K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu	70
Şekil A.10 : Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 328K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu	71
Şekil A.11 : Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 328K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu	71
Şekil A.12 : Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 328K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu	71

Şekil A.13 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 298K ve pH=2’de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu	72
Şekil A.14 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 298K ve pH=2’de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu	72
Şekil A.15 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 298K ve pH=2’de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu	72
Şekil A.16 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 328K ve pH=2’de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu	73
Şekil A.17 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 328K ve pH=2’de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu	73
Şekil A.18 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 328K ve pH=2’de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu	73
Şekil A.19 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 298K ve pH=5’te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu	74
Şekil A.20 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 298K ve pH=5’te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu	74
Şekil A.21 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 298K ve pH=5’te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu	74
Şekil A.22 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 328K ve pH=5’te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu	75
Şekil A.23 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 328K ve pH=5’te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu	75
Şekil A.24 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 328K ve pH=5’te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu	75

SULU ÇÖZELTİLERDEKİ KURŞUN İYONLARININ KESTANE KABUĞU VE KAYISI ÇEKİRDEĞİNDEN ÜRETİLEN AKTİF KARBONLAR İLE ADSORPSİYONU

ÖZET

Endüstriyel atık suların içerdiği ağır metaller önemli bir çevre kirleticisi olarak karşımıza çıkmaktadır. Atık sularda bulunan ağır metaller, organik kirleticilerden farklı olarak biyolojik olarak parçalanıp yok olmadıkları için organizmalarda depolanır ve besin zincirlerine girerler.

Pil üretimi, metal kaplama, madencilik, seramik ve cam üretimi gibi çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atık sular önemli ölçüde kurşun bileşiklerini içerirler. İnsan sağlığına zehirli etkisi olduğu bilinen kurşun bileşiklerinin vücuda alınması halinde, böbrekler, sinir ve üreme sistemleri, ciğerler ve beyin önemli ölçüde zarar görür. Endüstriyel atık sulardaki kurşun iyonu derişimi 200-500 mg/L'ye ulaşmaktadır. Bu değerin su kalitesi standartlarının çok üzerinde olması nedeniyle atık sulardaki kurşun iyonu derişiminin 0.1-0.05 mg/L seviyesine düşürülmesi gerekmektedir.

Atık suların içerdiği ağır metallerin giderilmesi için, kimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon, ters osmoz, iyon değıştirme, adsorpsiyon, solvent ekstraksiyonu ve biyolojik prosesler gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerin çoğunun yüksek yatırım ve işletme maliyetinin olması, oluşan çamurun bertarafı ve küçük ölçekli endüstrilere uygulanamaması gibi çeşitli sakıncaları söz konusudur. Bu nedenle, atık sulardan ağır metal kirleticileri gidermeye yönelik düşük maliyetli tasarımların yapılması gerekmektedir. Bu konuda, kolay bulunabilen ve atık sulardaki ağır metalleri tutabilen adsorbanların kullanımı uygun bir seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır. Atık sulardan kurşun gideriminde en verimli ve etkin yöntem olan adsorpsiyon, kısaca iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen tutunma olayı olarak tanımlanmaktadır.

Bu çalışmada sulu çözeltilerdeki kurşun iyonları, kestane kabuğu ve kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile adsorplanarak giderilmiştir. Farklı özelliklerdeki kestane kabuğu ve kayısı çekirdeği aktif karbonlarının sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarını adsorplama kapasitelerinin çalışma koşullarına bağlı olarak değışimi incelenmiştir. Bu amaçla; adsorpsiyon süresi, çözeltinin pH değeri, kurşun iyonlarının derişimi ve sıcaklık gibi parametrelerin adsorpsiyon kapasitesine etkileri belirlenmiştir. Adsorpsiyon deney sonuçları kullanılarak Freundlich, Langmuir ve Temkin adsorpsiyon izoterm modelleri türetilmiştir ve deney sonuçlarına en uygun modelin Freundlich izotermi olduğu belirlenmiştir. Adsorban yüzey alanı, çözelti pH değeri ve adsorpsiyon sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisi iki seviyeli faktöriyel tasarım tekniğiyle istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve korelasyon katsayısı 0.9954 olan ampirik bir eşitlik türetilmiştir. Adsorpsiyon deney sonuçlarından yararlanılarak adsorpsiyon kinetik parametreleri ve modeli

belirlenmiştir. Son olarak adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM mikroyapı görüntüleri karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

ADSORPTION OF LEAD IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ACTIVATED CARBON PRODUCED FROM CHESTNUT SHELL AND APRICOT STONE

SUMMARY

The heavy metal content of industrial waste waters is an important source of environmental pollution. Unlike most organic pollutants, heavy metals do not undergo biological degradation and tend to accumulate in the organisms, thereby eventually entering the food chains.

The waste waters resulting from different industries such as, battery manufacturing, metal plating, mining, ceramic and glass production contain considerably high amounts of lead compounds. The uptake of poisonous lead compounds by human body causes severe damage to the kidney, nervous system, reproductive system, liver and brain. In industrial wastewaters, lead ion concentrations approach 200-500 mg/L; this value is high in relation to water quality standards and lead ion concentration of waste waters should be reduced to a value of 0.1-0.05 mg/L.

Several methods, such as chemical precipitation, ultrafiltration, reverse osmosis, ion exchange, adsorption, solvent extraction and biological treatment, are often used to remove the heavy metals from waste waters. Most of these methods have some drawbacks, such as high capital and operational cost or disposal of the residual metal sludge, and are not suitable for small scale industries. Therefore, cost-effective treatment designs are required to remove heavy metal pollutants from waste water. One promising option is the use of available materials that may serve as adsorbents for heavy metals in waste waters. In this regard, adsorption is the most efficient and effective method in removal of lead from wastewater, briefly it is a holding event realized between the surfaces from each other that set apart from two phases.

In this study, lead ions from aqueous solution were adsorbed by using activated carbon produced from the chestnut shell and apricot stone samples. The changes in the lead ion adsorption capacities of chestnut shell and apricot stone activated carbons, having different properties, from the aqueous solutions depending on operation conditions were examined. For this purpose, effects of the parameters, such as adsorption time, solution pH value, concentration of lead ions and temperature, on the adsorption capacity were determined. Freundlich, Langmuir and Temkin adsorption isotherm models were derived by using adsorption experiment results and it was observed that Freundlich isotherm provided the best fit to the experimental data. Effects of the adsorbent surface area, solution pH value and adsorption temperature on the adsorption capacity were statistically investigated by using a two-level factorial design technique and an empirical equation that has regression coefficient of 0.9954 was developed. Adsorption kinetic parameters and models were also obtained by using adsorption experimental data. Finally the SEM images of adsorbents before and after adsorption were compared.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Çeşitli endüstriyel faaliyetler sonrasında açığa çıkan atıksular bazen eser miktarlarda, bazen de yüksek derişimlerde ağır metal içermektedirler. Bu metallerin bir kısmı biyolojik yaşamda gerekli olmalarına rağmen yüksek derişimlerde bulunması zehirli etki oluşturmaktadır. Özellikle kadmiyum, bakır, civa, kurşun ve krom gibi ağır metaller; solunum, beslenme ve deri Emilimi yoluyla insan vücuduna girerek dokularda birikme eğilimine sahiptirler ve vücutta belirli derişimin aşılması halinde çeşitli hastalıklara neden olmaktadır.

Pil üretimi, metal kaplama, madencilik, seramik ve cam üretimi gibi çeşitli endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atık sular önemli ölçüde kurşun bileşiklerini içermektedir. Kurşun içeren atık sular, insan ve çevre sağlığı için büyük tehlike oluşturmaktadır. Kurşun, hava, su ve toprak yoluyla, solunum ve besinlerle karışarak biyolojik sistemleri etkilemektedir. Kurşun bileşiklerinin yaşayan türler için zehirleyici ve zararlı etkileri nedeniyle, su ve atık sulardan etkin bir şekilde uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Atıksulardan ağır metallerin giderimi için; iyon değiştirme, kimyasal çöktürme, ters osmoz, membran filtrasyonu ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Uygulanan yöntemler arasında en etkin ve ekonomik yöntem adsorpsiyondur.

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş halde bulunan bileşenlerin katı bir adsorban yüzeyine tutunması; ya da sınır yüzeydeki derişim değişmesi sonucu faz ara yüzeyinde meydana gelen tutunma olayıdır. Adsorpsiyon süreci, birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde karşımıza çıkmakta ve atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerinde tutularak giderilmesi için sıklıkla kullanılmaktadır. Adsorpsiyon olayı ya katı-sıvı ya da katı-gaz fazları arasında gerçekleşmektedir. Katı-sıvı adsorpsiyonu, içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynamaktadır. Su arıtımında kolay bulunabilen ve atık sulardaki ağır metalleri tutabilen adsorbanların kullanılmaktadır. Adsorpsiyon yönteminde en çok kullanılan maddeler: alümina, silikajel gözenekliliği yüksek reçineler, aktif silika ve aktif karbondur.

Adsorpsiyon yöntemiyle atıksulardan ağır metal gideriminde maliyeti düşürmek amacıyla, adsorban olarak bitkisel atık ve artıklardan elde edilen aktif karbonların kullanılması tercih edilmektedir. Bitkisel atık ve artıklar, çeşitli gıda süreçlerinde işlem artığı olarak fazla miktarda açığa çıkmaktadır. Bu atık ve artıkların uygun şekilde değerlendirilmesi ülke ekonomisi ve çevre kirliliğini önleme açısından oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, bitkisel artıklardan üretilen ucuz adsorbanlar ile önemli çevre kirleticisi olan kurşunun endüstriyel atık sulardan giderilmesinin mümkün olup olmadığı araştırılmıştır. Bu amaçla, atık potansiyeli yüksek olan Bursa yöresinden temin edilen kestanelerin kabuklarından ve Malatya yöresinden temin edilen kayısı çekirdeklerinden üretilen aktif karbonlar adsorban olarak kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmada öncelikle optimum adsorpsiyon süresi belirlenmiştir, daha sonra en uygun adsorpsiyon koşullarını belirleyebilmek amacıyla; sıcaklık, pH ve sulu çözeltideki kurşun iyonlarının derişimi gibi parametrelerin adsorpsiyon sürecine olan etkileri incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyonu temsil eden izoterm denklemi ile kinetik parametreler belirlenmiştir. Ayrıca, adsorban yüzey alanı, çözelti pH değeri ve adsorpsiyon sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisi iki seviyeli faktöriyel tasarım tekniğiyle istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve korelasyon katsayısı 0.9954 olan ampirik bir eşitlik türetilmiştir. Son olarak adsorpsiyon öncesi ve sonrası elde edilen SEM mikroyapı görüntüleri karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

2.KURŞUN KULLANIMI VE KİRLİLİĞİ

2.1.Kurşun

Kurşun, yüksek yoğunluğa, düşük erime noktasına, düşük elektrik ve ısı iletkenliğine sahip, yumuşak ve kolay şekillendirilebilen bir metaldir. Atom numarası 82 olan kurşunun ^{206}Pb , ^{207}Pb ve ^{208}Pb olmak üzere üç izotopu vardır. Yeni kesildiğinde parlak mavimsi beyaz rengi nemli havada oksitlenme sonucu kurşun(II) oksit oluşumu nedeniyle parlaklığını yitirir [1].

Kurşun ilkçağlardan günümüze kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Kurşunun yumuşak, kolayca şekil değiştirebilen, düşük sıcaklıklarda eriyen ve aşınma direnci yüksek olan bir metal olması yaygın olarak kullanımını sağlamıştır; ancak bu yaygın kullanım beraberinde kurşun kirliliğini getirmiştir. Kurşun, vücuttaki metabolik faaliyetler için gereklidir ancak yüksek derişimlerde bulunması zehirleyicidir.

Yer kabuğunda yaklaşık 15 mg/kg oranında kurşun bulunmaktadır. Element halindeki kurşun doğada nadir olarak bulunur, genellikle kükürt ve oksijen elementleri ile kurşun bileşikleri halinde bulunmaktadır. Doğada en çok bulunan kurşun mineralleri galen (PbS), anglezit (PbSO_4) ve serüsit (PbCO_3)'tir [1,2]. Kurşun üretimi doğal minerallerden veya hurda atıklardan olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır. Birinci kalite kurşun doğal minerallerden, ikinci kalite kurşun ise hurda atıklardan (kurşun asit piller, borular, kablolar ve levhalar) üretilmektedir[1-3].

Dünya kurşun rezervinin 100 milyon ton civarında olduğu ve bu rezerve sahip ülkelerin başında Avustralya, ABD, Kazakistan, Kanada ve Çin'in geldiği bilinmektedir. Dünyadaki toplam kurşun üretimi 6 milyon ton civarında olup bunun yaklaşık 3 milyon tonu doğal minerallerden geri kalanı ise hurda atıklardan yapılmaktadır. Bu şartlarda atmosfere atılan kurşun miktarı yıllık yaklaşık 0.6 milyon ton seviyelerine ulaşmaktadır [1, 2].

Türkiye'nin kurşun rezervlerinin 0,8 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye'de kurşun rezervleri Karadeniz Bölgesi, Keban ve Batı Anadolu Bölgelerinde bulunmaktadır. Bu cevher işleme tesislerinin kapasitesi 100-150

ton/gün'dür. Yıllık ortalama kurşun üretim miktarı da 30 bin ton civarındadır. Ayrıca yılda 18-20 bin ton kurşun metali ithalatı yapılmaktadır [2].

2.2. Kurşunun Kullanım Alanları

Kurşun, sanayide kullanılan önemli metallere biridir. Kurşunun kullanım alanlarının başında, dünya çapında kurşun tüketiminin %71'inin gerçekleştiği pil ve akü üretim tesisleri gelmektedir. Kurşun yapı ve inşaat sektöründe; kaplama, çatı sistemlerinde ve duvar kaplamalarında kullanılır. Elektrik iletkenliği düşük olduğu için kabloların kaplanması, X-ray cihazlarının ve nükleer reaktörlerinin radyasyondan korumak amacıyla kaplanması da kullanılır. Geçmişte şehir sularının taşınması için kullanılan boruların yapısında da çok fazla miktarda kurşun kullanılmıştır. Ancak günümüzde PVC kullanımının yaygınlaşması ile kurşun kullanımı azalmıştır. Kurşunun korozyon direnci yüksek olduğu için aşındırıcı sıvıların saklanacağı kapların yapısında kullanılmaktadır. Toz halindeki kurşun cam, sır, cila, seramik, vernik, boya ve PVC için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca az miktarda da olsa benzinin oktan sayısını arttırmak için tetraetil kurşun ve tetrametil kurşun halen kullanılmaktadır. Mermi, lehim ve diğer alaşımların yapısında da kurşun kullanılmaktadır [1-4].

2.3. Kurşun Kirliliğinin Kaynakları ve Etkileri

Kurşun yer kabuğunda eser miktarda bileşikler halinde bulunmaktadır. Bu bileşiklerin madencilik faaliyetleri ile çıkarılması, arıtımı, üretimi ve geri kazanımı sırasında açığa çıkan kurşun havada, suda ve toprak yüzeyinde birirmektedir [1]. Kurşunun sanayide kullanımı ile açığa çıkan atık suların herhangi bir işlem uygulamadan çevreye bırakılması da doğal su kaynaklarındaki kurşun kirliliğini arttırmaktadır. Özellikle kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri ve boya endüstrisi atık sularında istenmeyen oranlarda kurşun kirliliği söz konusudur. Pil fabrikası atık sularında 5.66 mg/L, asidik kurşun maden drenajlarında 0.02-2.5 mg/L, tetraetil kurşun üreten fabrika atık sularında 120-150 mg/L organik, 66-85 mg/L inorganik kurşun kirliliğine rastlanmıştır [5]. Sanayide de kömür, yağ ve atıkların yanması sonucu havaya salınan kurşun küçük parçacıklar halinde uzun süre atmosferde hareket edebilmekte ve yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevreye yayılmaktadır. Ayrıca motorlu taşıtların artmasıyla da hava

kaynaklı kurşun kirliliği de oldukça artmıştır. Özellikle geçmiş yıllarda kurşunlu benzinlerin kullanılması atmosferdeki kurşun miktarını arttırmıştır. Oktan sayısını arttırmak için benzine katılan kurşunun %70-75'i inorganik kurşun tuzları olarak egzoz gazı ile %1'i de tetraalkil kurşun şeklinde değişmeden atmosfere atılmaktadır. Kurşunlu benzin kullanılan otomobillerin egzoz gazındaki kurşun miktarı 2-10 mg/L arasında değişmektedir.

Kurşun kirliliğinin olduğu alanlarda yaşayan insanlar, deriyle temas yoluyla, solunum yoluyla, besinlerle ve suyla kurşunu vücutlarına almaktadırlar. Kurşun vücutta kana karışarak dokulara, kemiklere ve organlara ulaşmakta ve zehirleyici etki göstermektedir. Zehirli etki kemiklerde hemen görülmemekte, ancak ileri yaşlarda ortaya çıkmaktadır. Kurşun vücutta öncelikle sinir sistemini etkilemektedir. Yüksek oranda kurşuna maruz kalan kişilerde tansiyon yükselmesi, baş ağrısı, kas ağrısı, sinirsel bozukluklar, kilo kaybı, adele bitkinliği, anemi, kanser ve ölüme sebep olan böbrek ve beyin hasarlarına rastlanmaktadır. Hamilelerde düşüklere ve erkeklerde kısırlığa sebep olmaktadır. Yetişkinler vücuda aldıkları kurşunu %90 oranında vücuttan atarken çocuklar ve bebekler ancak %30 oranında atabilmektedir. Vücuttaki kurşun miktarı kan tahlilleri yapılarak tespit edilebilmektedir. Kurşun bitki köklerinden emilerek bitki zehirlenmelerine de yol açmaktadır. Hayvanlar da kurşunu solunum ya da beslenme yoluyla almaktadırlar [1, 3, 4].

2.4. Kurşun Kirliliği Standartları

Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) standartlarına göre içme sularındaki kurşun için 1963'te izin verilen sınır değeri 0.05 mg/L iken 2003'te bu değeri 0.02 mg/L'ye düşürülmüştür [6]. Ülkemizde kabul edilen içme suyu standardı ise TS-266 olup kurşun için izin verilen sınır değeri 0.01 mg/L'dir [7]. EPA standartlarına göre içme suyu kurşun derişiminin sınır değeri 0.015 mg/L iken havadaki kurşun derişiminin sınır değeri 1.5 mg/L'dir [8].

İnsan vücudundaki toplam kurşun miktarı tahmini ortalama olarak 125-200 mg civarındadır ve normal koşullarda insan vücudu normal fonksiyonlarla günde 1-2 mg kadar kurşunu atabilme yeteneğine sahiptir. Besin yoluyla alınan kurşun miktarı günlük 0.15-0.5 mg/L aralığında değişmektedir [1]. Yetişkinlerde kandaki kurşunun sınır değeri 25 mg/L'dir [4].

Endüstriyel atık sulardaki kurşun derişimi 200-500 mg/L arasında değişmektedir. Ancak su kalite standartlarına göre bu sulardaki kurşun iyonu derişimi 0.05-0.1 mg/L seviyesinde olmalıdır [9]. Kurşun derişiminin 0.1 mg/L'den fazla olması sularda yaşayan canlılar için zehirli etki oluşturur. Türkiye'deki su kirliliği kontrol yönetmeliğine göre farklı sektörlerin atık suları için izin verilen en yüksek kurşun derişim değerleri Çizelge 2.1'de özetlenmiştir [5].

Çizelge 2.1 : Türkiye su kirliliği kontrol yönetmeliğinde farklı sektörlerin atık suları için izin verilen kurşun derişim (mg/L) değerleri [5].

Sektör	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
Maden Sanayii (Seramik ve Toprakta Çanak-Çömlek Yapımı ve Benzerleri)	1	-
Maden Sanayii (Kadmiyum Metali, Demir ve Demir Dışı Metal Cevherleri ve Endüstrisi, Çinko Madenciliği, Kurşun ve Çinkonun Rafinize Edildiği Tesisler, Kalsiyum, Florür, Grafit ve Benzeri Cevherleri)	0.5	-
Cam Sanayii	-	1
Sanayii (Hidrokarbon Üretim Tesisleri)	1	0.5
Kimya Sanayi (Boya, Boya Hammadde ve Yardımcı Madde Üretimi vb.)	2	1
Kimya Sanayii (Petrokimya ve Hidrokarbon Üretim Tesisleri)	1	0.5
Metal Sanayii (Demir-Çelik Üretimi)	-	0.5
Metal Sanayii (Genelde Metal Hazırlama ve İşleme)	2	1
Metal Sanayii (Galvanizleme)	1	-
Metal Sanayii (İletken Plaka İmalatı)	1	-
Metal Sanayii (Akü İmalatı , Stabilizatör İmalı, Birincil ve İkincil Akümülatör, Batarya ve Pil İmalatı vb.)	2	-
Metal Sanayii (Sırlama, Emayeleme, Mineleme Tesisleri)	1	-
Metal Sanayii (Metal Taşlama ve Zımparalama Tesisleri)	1	-
Metal Sanayii (Laklama/Boyama)	1	-
Metal Sanayii (Alüminyum Hariç Olmak Üzere Demir Dışı Metal Üretimi)	2	-
Metal Sanayii (Demir ve Demir Dışı Dökümhane ve Metal Şekillendirme)	2	-
Seri Makine İmalatı, Elektrik Makinaları ve Teçhizatı, Yedek Parça Sanayii	2	1
Taşıt Fabrikaları (Otomobil, Kamyon, Traktör, Minibüs, Bisiklet, Motosiklet vb. Taşıt Aracı Üreten Fabrikalar)	0.3	-
Küçük ve Büyük Organik Sanayi Bölgeleri ve Sektörlerin Belirlenmesi Yapılama Yan Diğer Sanayiler	2	1
Katı Atık Değerlendirme ve Bertaraf Tesisleri	2	1

2.5. Sulardaki Kurşun Kirliliğini Giderme Yöntemleri

Atık sulardan kurşun iyonlarının giderilmesi için aşığıdaki yöntemler kullanılmaktadır.

2.5.1. İyon değiştirme yöntemi [10-14]

İyon değiştirme kurşun gibi ağır metallerin arıtımında kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu yöntem ayrıca, endüstriyel proses sularının hazırlanmasında, suların yumuşatılmasında ve deiyonizasyonunda da kullanılmaktadır.

İyon değiştirme, çözünür olmayan katı maddenin yüzeyindeki anyon veya katyonun, çözeltideki benzer yüklü iyon ile iyon değiştirici kolonda yer değiştirmesi prensibini esas alır. Bu amaçla istenmeyen metallerin tutulması için alüminyum silikatlar, zeolitler, sentetik reçineler ve sülfotlanmış karbonlu maddeler kullanılır. İyon değiştirici reçineler hafif ve gözenekli katılardır. Küçük küreler veya tabaka şeklinde olabilirler. İyon değiştiricilerin önemli bir karakteristiği seçici özellikler göstermeleridir.

İyon değiştirme eser miktarda metallerin gideriminde ideal yöntemlerden biri olmasına rağmen kullanım alanları sınırlıdır. İyon değiştirici reçinelerde yağ, gres, kum, kil, silika, organik maddeler ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirlilik meydana gelebilir ancak rejenerasyon işlemiyle bu kirlilik giderilerek seçicilik özelliği tekrar kazanılmaktadır.

2.5.2. Kimyasal çöktürme yöntemi [12, 14, 15]

Kimyasal çöktürme atık sulardan ağır metal ve fosfor giderimi için oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [15]. Birçok ağır metalin suda çözünmeyen metal bileşiklerinin oluşturulması prensibine dayanır. Genelde ağır metallerin, çözünürlüğü az olan bileşikleri, hidroksit (OH^-) ve kükürt (S^{2-}) bileşikleridir. Bu nedenle sulardaki ağır metallerin kimyasal çöktürme ile arıtılmasında hidroksit çöktürmesi ve kükürt çöktürmesi yaygın olarak kullanılmaktadır. Genellikle ağır metaller çözünüklüklerinin en az olduğu pH değerinde kostik veya kireç ilavesi ile hidroksit bileşiği olarak çöktürülür. Hidroksit çöktürmesi uygulama kolaylığı, ekonomik olması ve çamur uzaklaştırılmasının kolaylığı açısından yaygın kullanıma sahiptir.

2.5.3. Membran prosesleri [13-18]

Ultrafiltrasyon, bir çözeltideki katı parçacıkların uygun genişlikte gözenekleri olan yarı geçirgen membran aracılığıyla yüksek basınç altında ayrılmasını esas alır. Ters osmoz işlemine benzer ancak daha düşük basınç uygulanır. Bu yöntem arıtma işlemlerinde kil, mikroorganizmalar, kolloid ve makromolekül özellikteki maddelerin

gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerlerin sıcaklığa, pH'a, çözünmeye karşı dirençli olmaları filtre malzemesi olarak tercih edilmelerini sağlamaktadır.

Ters ozmos, yüksek basınçta yarı geçirgen membran ile suyun içerisindeki eriyik halde bulunan organik ve inorganik maddelerin, tuzların, ağır metallerin, virüsler ve bakterilerin atık sulardan uzaklaştırıldığı bir prosestir. Bir pompa ile ozmotik basınçtan daha yüksek bir basınç uygulandığında yarı geçirgen membran sadece saf suyu geçirir, diğer parçacıklar gözeneklerden geçemez ve konsantre su olarak atılır.

2.5.4. Biyolojik sistemler [14, 17]

Biyolojik arıtma, atık suda bulunan çözülmüş ya da askıdaki organik maddeleri, mikroorganizmalar tarafından parçalanmasını veya çökebilen biyolojik yumaklar haline dönüştürülmesini esas alır. Suda yaşayan çeşitli algler, bakteriler ve mayalar ağır metal iyonlarını ve radyoaktif elementleri adsorplayarak atık suların arıtılmasını sağlarlar. Bakterilerin arıtma işlemini gerçekleştirebilmeleri için pH, sıcaklık, çözülmüş oksijen, toksik maddeler gibi parametrelerin kontrol altında tutulması gerekmektedir. Biyolojik arıtma sistemleri değişik şekillerde sınıflandırılabilirler. Ancak temel olarak ortamda oksijen varlığına ve yokluğuna göre aerobik ve anaerobik olarak sınıflandırılırlar.

2.5.5. Adsorpsiyon

Atık sulardaki kurşun iyonlarının adsorpsiyon yoluyla giderimi diğer yöntemlere kıyasla oldukça ekonomik ve etkindir. Bu nedenle en çok tercih edilen yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada da adsorpsiyon yoluyla sulu çözeltiden kurşun iyonlarının giderilmesi incelenmiş ve Bölüm 3'te adsorpsiyon yöntemi ve etki eden faktörler ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3. KURŞUN KİRLİLİĞİNİN ADSORPSİYON YOLUYLA GİDERİLMESİ

3.1. Adsorpsiyon

Geniş bir uygulama alanına sahip olan adsorpsiyon işlemi iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen bir tutunma olayıdır [19]. Adsorpsiyon prosesi ile ilgili çalışmalar daha çok katı adsorbanlar (adsorplayıcı madde) üzerinde sıvı ya da gaz fazların tutulması konusunda yapılmaktadır [19]. Adsorpsiyon prosesinin temeli fazlar arası yüzeyde moleküllere etki eden dengelenmemiş kuvvetlerin ortamdaki diğer moleküllerle etkileşimler sonucu dengelenmesi esasına dayanır. Böylelikle ortamdaki moleküller adsorban yüzeyinde tutulurlar.

Adsorpsiyon işleminin başlıca dört aşamada gerçekleştiği kabul edilmektedir. Sıvı fazdan katı yüzeyine adsorpsiyonun gerçekleştiği bir proseste, sıvı-katı ara yüzeyine doğru olan difüzyon adsorpsiyon işleminin ilk adımı olup *bulk difüzyon* olarak adlandırılır. Film difüzyonun gerçekleştiği ikinci aşamada sıvı-katı ara yüzeyine gelen adsorbat molekülleri yüzeydeki bu durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler. Bu aşama *film kütle transferi* veya *sınır tabaka difüzyonu* teorileri ile gerçekleşmektedir. *Gözenek difüzyonu* olarak bilinen üçüncü aşamada ise adsorplanacak türlerin farklı boyutlardaki gözeneklerde taşınımı söz konusudur. Son olarak dördüncü aşamada ise birçok kaynakta *sorpsiyon* olarak belirtilen adsorbat moleküllerinin uygun boyuttaki gözeneklerde tutunması işlemi gerçekleşir. Bazı kaynaklarda adsorpsiyon için belirtilen bu aşamalar makro taşınım, mikro taşınım ve sorpsiyon olmak üzere üç adımla verilmiştir [20,21]. Burada adsorbatın ara kesitte olan difüzyonu makro taşınım, ara kesitten aktif adsorpsiyon merkezlerine doğru olan difüzyonu ise mikro taşınım olarak ifade edilmiştir.

Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili çalışmalarda bahsi geçen aşamalardan hangilerinin hız belirleyen adım olduğunun tespiti adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için son derece önemlidir.

3.2. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon işleminde etkili olan kuvvetler dikkate alındığında fiziksel, kimyasal ve değişim adsorpsiyonu olmak üzere üç tür adsorpsiyondan bahsedilir.

3.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat molekülleri ile adsorban yüzeyi arasında fiziksel etkileşimler önemlidir. Genellikle çekim gücü düşük olan Van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle moleküller katı adsorban yüzeyinde tutulurlar. Katı adsorban yüzeyinde gevşek bir tabaka oluşturan adsorbat molekülleri hareketli durumda kaldığından proses tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyon için geçerli olan ve *desorpsiyon* olarak bilinen bu durumda katı yüzey üzerinde yüksek derişimde bulunan moleküller katı yüzeyinden diğer faza hareket edebilirler [20, 22].

Tersinir ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşme özelliği nedeniyle fiziksel adsorpsiyon işlemi endüstriyel uygulamalarda sıkça kullanılan bir prosestir. Böylelikle adsorpsiyon sonrasında desorpsiyon işlemi ile adsorban rejenere edilerek bir sonraki kullanıma hazır hale gelmekte ayrıca ortamdan uzaklaştırılan moleküllerin geri kazanımı da mümkün olabilmektedir. Son yıllarda mevcut adsorbanlara alternatif olarak sıkça araştırma konusu olan mikrobiyolojik adsorbanlarla metal iyonlarının ortamlardan uzaklaştırılması çalışmalarında da biosorpsiyon başlığı altında fiziksel adsorpsiyon karşımıza çıkmaktadır [23, 24].

3.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonun aksine kimyasal adsorpsiyonda moleküller adsorban yüzeyine daha etkili kuvvetler olan iyonik ya da kovalent bağların etkisiyle bağlanırlar. Bu işlem sırasında adsorbatın elektronik yapısı önemli ölçüde değişerek adsorban yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluşur ve adsorban yüzeyinin tamamı bu tabaka ile kaplandığında adsorplama kapasitesi tamamlanır. Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal tepkime ile gerçekleşen bir adsorpsiyon olduğundan tersinmezdir. Ayrıca kimyasal adsorpsiyonun enerjisi fiziksel adsorpsiyonla kıyaslandığında daha yüksektir [22, 25]. Kimyasal adsorpsiyon özellikle kimyasal reaksiyonlardaki katı katalizör uygulamalarında karşımıza çıkmaktadır.

3.2.3. Değişim adsorpsiyonu

Kaynaklarda *iyonik adsorpsiyon* olarak da geçen değişim adsorpsiyonun temeli elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların adsorban yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunması esasına dayanır. Burada esas olan adsorbanla adsorbat moleküllerinin iyon yükleri ve adsorban molekülünün gözenek yapısıdır. Adsorbanla zıt elektrik yüküne sahip olan iyonlardan yükü fazla olan ve iyon çapı küçük olanlar daha iyi adsorplanırlar. Ortamdaki iyonların eş yüklü olması durumunda daha küçük iyon çapındaki moleküller yüzey tarafından tercih edilirler [22].

Bir adsorpsiyon prosesi bu adsorpsiyon türlerinden bir veya birkaçıyla birlikte açıklanabilmektedir.

3.3. Adsorpsiyon İşlemini Etkileyen Parametreler

Karmaşık bir proses olan adsorpsiyonda birçok parametre adsorpsiyon sürecine etki etmektedir. Gerek laboratuvar ölçeğinde yapılan çalışmalar da gerekse endüstriyel uygulamalarda adsorban seçiminde ve sonrasında seçilen adsorbanın optimum çalışma koşullarının tespitinde adsorpsiyon işleminde hangi parametrelerin ne şekilde etkili olduğunun bilinmesi son derece önemli ve gereklidir.

Etkili olan bu parametreler genel olarak adsorban, adsorbat ve adsorpsiyon ortamının özellikleri olarak sınıflandırılabilir.

3.3.1. Adsorbat özellikleri

Adsorpsiyon sisteminde adsorbatın kimyasal yapısıyla doğrudan bağlantılı özelliklerden çözünürlük oldukça önemli bir parametredir. Çözünürlük yalnızca adsorplanacak moleküllere bağlı olmayıp, esasında sıvı fazdan adsorpsiyon ele alındığında çözücüye ait bir özellik gibi de düşünülebilmektedir. Lundelius'un önerdiği sonrasında da Traube'nin desteklediği yaklaşımlara [19] göre temel prensip olarak adsorplanacak moleküllerin çözünürlüğü yüksek olduğunda, moleküllerin çözelti ortamında kalmak isteyip adsorban yüzeyine daha az ilgi duyacağı kabul edilmektedir. Yani aynı ortamda bulunan türlerden hidrofilik bir madde, hidrofobik bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde yapısında farklı grupları barındıran bir molekülün katı adsorban yüzeyinde tutunması moleküldeki hidrofobik uçlar tarafından gerçekleşecektir.

Adsorbata ait özelliklerden bir diğeri de adsorbat moleküllerinin büyüklüğüdür. Endüstriyel uygulamalarda sisteme en uygun adsorbanın seçilmesinde en başta dikkate alınması gereken özelliklerden biri ortamdaki uzaklaştırılmak istenen ya da geri kazanılmak istenen moleküllerin boyutlarıdır. Eğer molekül büyüklüğü seçilen adsorbanın gözeneklerine göre büyük olan adsorbatın, adsorbanın aktif merkezlerine ulaşma ihtimali düşüktür [19].

Yine adsorbata ait özelliklerden olan iyonizasyon etkisi ortamın pH değeri ile yakından ilgilidir. Bu durumda nötr olan basit moleküller, iyonlaşmış hallerine göre daha fazla adsorbe olur. Kompleks moleküllerde ise iyonizasyon etkisi basit moleküllerde olduğu kadar önemli değildir [19].

3.3.2. Adsorban özellikleri

Adsorbatta olduğu gibi adsorbanın hem kimyasal özellikleri hem de fiziksel özellikleri adsorpsiyonu doğrudan etkileyen parametrelerdir.

Adsorbanın fiziksel özelliklerinden yüzey alanı, tanecik boyutu ve gözenek yapısı adsorpsiyon sürecini önemli ölçüde etkiler. Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olay olduğundan daha geniş yüzey alanına sahip bir adsorban, adsorpsiyon için uygun koşullar sağlandığında daha fazla molekülü yüzeyinde tutacak dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi artacaktır [19].

Adsorbana ait bir diğer fiziksel özellik olan gözenek yapısı adsorpsiyon mekanizmasına yön veren diğer bir önemli parametredir. Adsorbanın gözenek yapısı denildiğinde gözeneklerin büyüklüğü, toplam adsorban hacmi içerisindeki oranı ve gözenek boyut dağılımı anlaşılır. IUPAC adsorban olarak kullanılan maddeler için gözenek boyutlarını dört sınıfa ayırmıştır. Buna göre yarıçapı 25 nm'den büyük olan gözenekler makro gözenek, 1 ile 25 nm arasındaki gözenekler mezo gözenek, 0.4 ile 1 nm aralığındaki gözenekler mikro gözenek ve 0.4 nm' den küçük olan gözenekler ise submikro gözenek olarak adlandırılır. Adsorpsiyon sırasında makro gözenekler adsorbat molekülünün adsorban içerisine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgelere ilerlemesini sağlarken mikro gözeneklerde ise genellikle moleküllerin tutulması gerçekleşir [22, 26].

Adsorbanın yüzey alanının ve gözenek dağılımının yanı sıra tanecik boyutu da adsorpsiyonda etkilidir. Belirli miktar adsorban daha küçük parçalar şeklinde adsorpsiyon prosesinde yer aldığı birim adsorbanın yüzeyinde tutacağı molekül

sayısı artacaktır. Ticari olarak toz, granül ve pelet şeklinde adsorbanlar farklı amaçlara yönelik kullanılmaktadırlar [26-28].

Adsorbanın kimyasal karakteri düşünüldüğünde yüzeyindeki fonksiyonel grupların türü ve dağılımı, adsorbanın asidik, bazik ya da nötr durumda olması önemlidir. Özellikle yapıdaki fonksiyonel grupların türü adsorbatı yüzeye çeken kuvvetlerin etkisini belirlemektedir [22].

3.3.3. Adsorpsiyon ortamının özellikleri

Adsorpsiyon ortamının sıcaklığı, pH değeri ve ortamda bulunan moleküllerin çeşitliliği adsorpsiyon veriminde son derece önemlidir. Adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlı olarak sıcaklığın etkisi değişmektedir [19, 29, 30]. Endotermik adsorpsiyon proseslerinde artan sıcaklıkla adsorbanın belirli bir molekülü adsorplama kapasitesi artarken, ekzotermik adsorpsiyonda kapasite azalmaktadır.

Ortam pH değeri özellikle adsorbatın çözeltide hangi formda olacağını belirlemektedir. Bilindiği gibi moleküller belirli pH aralığında bir çözücünde çözünürken bu aralığın dışına çıktığında çökebilirler. pH ayrıca adsorbanın yüzey fonksiyonel gruplarını da etkileyeceğinden adsorbata olan ilgisini artırarak ya da azaltarak da kapasiteyi etkilmektedir [19, 29].

Adsorpsiyon ortamının bileşiminin adsorpsiyona etkisi de yarışan iyonların etkisi olarak tanımlanabilir. Çok bileşenli ortamda bulunan bir madde genellikle saf haline göre daha az adsorplanacaktır. Bu durumda ortamdaki diğer iyonlar da adsorban yüzeyine doğru yöneleceklerinden esas uzaklaştırılmak istenen iyonların daha az sayıdaki merkeze tutunması söz konusu olacaktır [19]. Adsorpsiyonla ilgili gerçek uygulamalarda ortam bileşiminin önceden tespit edilip ona uygun adsorban seçilmesi önemlidir.

3.4. Adsorban Türleri ve Özellikleri

Adsorpsiyon olayı düşünüldüğünde gözenekli hemen her katı adsorban olarak kullanılabilir gibi gözüktüğü de endüstriyel ölçekte bir adsorbanın kullanılabilmesi için;

- Fazla miktarlarda bulunabilmesi,
- Kolay ve ucuz yöntemlerle elde edilebilmesi,

- Fiziksel olarak sağlam olup rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmesi,
- Ortamdan uzaklaştırılmak istenen ya da geri kazanımı istenen moleküllere karşı yüksek seçicilikte olması gerekmektedir [31, 32].

Günümüzde gerek laboratuvar ölçeğindeki çalışmalarda gerekse endüstriyel uygulamalarda kullanılan adsorbanlar en genel ifadeyle doğal ve yapay adsorbanlar olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. Doğal adsorbanlar arasında kok, fuller toprağı, alüminyum oksit, linyit, turba ve doğal zeolitler sıralanabilir. Esas olarak karbon, alüminyum ve silis içeren bu maddeler doğada bol miktarda bulunmakta olup doğrudan adsorban olarak kullanılmakta ve/veya çeşitli aktivasyon işlemlerine uğratarak daha etkin hale getirilebilmektedirler. Alümina silikatlar olarak bilinen yapay zeolitler, silika jel ve karbon içeriğı yüksek olan maddelerin aktifleştirilmeleri sonucu elde edilen aktif karbonlar yapay adsorban sınıfına girmektedirler [25, 27].

Endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılan adsorbanları oksijen içerikli, karbon içerikli ve polimer yapısında olanlar şeklinde sınıflandırmak da mümkündür. Buna göre silika jel ve zeolitler gibi hidrofilik ve polar olan yapılar oksijen içerikli sınıfa dahil edilirken, hidrofobik ve polar olmayan aktif karbon ve grafit karbon bazlı adsorbanlar olarak sınıflandırılırlar. Yapısında polar ve/veya polar olmayan grupları barındırabilen polimer bazlı adsorbanlara ise doğal polimer olarak bilinen kitozan örnek verilebilir [27, 33].

Zeolitler yüksek iyon değişim kapasitesine sahip olan tetrahedral molekül ağından oluşmuş kristal yapılu metal silikatlardır [25]. Yapay zeolitler hidrotermal bir takım reaksiyonlarla sodyum alümina silikat ya da diğer silika kaynaklarından elde edilirler. Doğal zeolitler polar yapıda olup, alüminyumsuz silika kaynaklarından polar olmayan zeolitler sentezlemek de mümkündür. Zeolitler yüksek sıcaklıkla muamele edildiklerinde yapılarındaki kanallarda hareketli halde bulunan tek veya iki değerlikli katyonlar diğer iyonlarla yer değiştirebilirler. Bu nedenle zeolitler genellikle değişim adsorpsiyonunda uygulama alanı bulurlar [33]. Endüstriyel alanda proses havasının kurutulmasında, doğalgazdan karbondioksit uzaklaştırılmasında, reforming gazından karbonmonoksit gideriminde ve atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında zeolitler kullanılmaktadırlar.

Karbonlu katı yakıtların en düşük derecelilerinden olan turba; lignin, selüloz ve hümik asit içeren kompleks yapıda bir mineral olup yapısındaki fonksiyonel gruplar,

200 m²/g'dan büyük yüzey alanı ve gözenekli yapısıyla ağır metal gideriminde kullanılmaktadır [25,33]. Toprağın önemli inorganik bileşiklerinden olan kil mineralleri negatif yüklü yapıları nedeniyle katyon değişim süreçlerinde kullanılırlar. Doğal bir adsorban olan kilin montmorillonit, kaolin ve mika olmak üzere üç ayrı çeşidi mevcuttur [34]. Doğada bol miktarda bulunan bir biyopolimer olan kitinin deasetilasyonu sonrasında elde edilebilen kitozan atık suların arıtımında tercih edilen ucuz adsorbanlar sınıfında yer alır [35].

Gözenekli yapısı sayesinde yüksek oranda su tutma kapasitesine sahip olan aktif alümina (Al₂O₃) yaklaşık 300-500 °C sıcaklıklarda dehidratasyonla elde edilebilen ve özellikle içme sularındaki florid, arsenik ve selenyumu filtreleyebilen bir adsorban olup endüstriyel uygulamalarda sıkça kullanılır. Polietilen üretiminde ve hidrojen peroksit üretiminde gaz ortamlardan arsenik, florid ve sülfürü yüksek seçicilikle adsorbe ederken aynı zamanda reaksiyonda katalizör etkisi gösterir [36]. İçme sularındaki floride karşı yüksek seçiciliği sebebiyle içme suyu filtrelerinde kullanılan aktif alümina sodyum hidroksit, sülfürik asit ya da alüm (KAl(SO₄)₂) ile rejenere edilerek yeniden kullanılabilir.

Adsorpsiyon proseslerinde yaygın olarak kullanılan yapay adsorbanlardan olan aktif karbon, karbon içeriği yüksek olan maddelerden elde edilen geniş yüzey alanı ve özgün gözenek yapısında, belirli bir yapısal formül ile karakterize edilemeyen bir malzemedir. Tarih kayıtlarından Mısırlı ve Sümerlilerin bir aktif karbon olan odun kömürünü tedavi amaçlı olmak üzere tıp alanında ve indirgen olarak bronz üretiminde kullandıkları anlaşılmaktadır [37]. 1856-1863 yılları arasında yayınlanan İngiliz patentinden odun kömürünün renk giderici olarak endüstriyel uygulamalarda kullanıldığı anlaşılmaktadır [38]. Birinci Dünya Savaşı yıllarında hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbonlar gaz maskelerinde kullanılırken ilerleyen yıllarda hindistan cevizi ticaretinde yaşanan aksaklıklardan farklı hammaddelerden aktif karbon üretme arayışları başlamıştır. Böylelikle kömürden elde edilmeye başlanan aktif karbon günümüzde birçok farklı materyalden elde edilebilmekte ve atık suların arıtılması başta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır [39].

Aktif karbonun birçok alanda yaygın kullanılıyor olması çok farklı hammaddelerden çıkılarak, aktifleştirme sürecinde yapılacak düzenlemelerle istenilen yüzey alanı ve gözenek yapısında aktif karbonların üretilmesi ile açıklanabilir. O halde aktif

karbonlarda çeşitliliği sağlayan iki temel unsur üretim için seçilen hammadde ve hammaddenin aktifleştirme sürecinde etkili olan parametreler olarak açıklanabilir.

Endüstriyel alanda oldukça yaygın kullanılan aktif karbonun sıvı faz uygulamalarında granül ve şekilli formdaki aktif karbonlar hareketli bir yatak üzerinde sabitlenir. Genellikle sürekli sistemlerde karşılaşılan bu durumda sıvı faz bu yatak üzerinde akış halindedir ve sıvı içerisinde safsızlık oluşturan ve ortamdan uzaklaştırılmak istenen maddeler yatak üzerindeki aktif karbonlarca tutulurlar. Bu işlemlerde belirli bir zaman sonra yatak doygun hale geleceğinden yedek bir yatakla sistemin sürekliliği sağlanırken kapasitesi dolmuş yataktaki aktif karbonlar rejenere edilmektedirler. Bu şekilde sıvı faz uygulamasına atık suların aktif karbonlarla saflaştırılması örnek verilebilir. Kesikli sistemlerde ise karıştırma tanklarına yerleştirilen aktif karbonlarla ortamda istenmeyen maddeler uzaklaştırılırken kapasitesi dolan aktif karbon kazandan filtrasyon ya da çöktürme ile uzaklaştırılır [39].

Aktif karbonun bir diğer önemli sıvı faz uygulaması ise metal ekstraktif endüstrisinde karşımıza çıkar. Altın-siyanür hidrometalurjisinde çözeltiye geçen kompleks altın bileşikleri aktif karbon tarafından geri kazanılır. Sonrasında aktif karbon yüzeyinden altını almak için desorpsiyon uygulanır [32].

Aktif karbonun gaz fazı uygulamalarında, sıvı faza göre daha küçük gözenekleri yoğun şekilde bulunduran aktif karbonlar tercih edilir.

Boya, yapıştırıcı, polimer ve patlayıcı üretimi gibi endüstrilerde yüksek uçuculuktaki organik bileşiklerin doğrudan ortama verilmesi yangın, patlama ve sağlık problemlerine sebebiyet vereceğinden bu durumlarda buhar toplama ve çözücü geri kazanımı işlemlerinde aktif karbonlar kullanılır. Bu amaçlar için tercih edilen aktif karbonlar mikro gözenekleri yoğun olanlardır. Benzen, siklohekzanon buharları için mezo gözenekli aktif karbonla kullanılır. Çözücü geri kazanımı; viskoz rayon sektöründe karbon disülfürün, sentetik deri ve fiberler alanında alkol, aseton, esterler ve toluenin kazanımında, baskı sektöründe toluen, benzen ve petrol eterinin kazanımında önemlidir [32].

Aktif karbon gaz fazı uygulamalarının önemli olduğu diğer bir alanda koruyucu filtrelerin yapımıdır. Özellikle I.Dünya Savaşı sırasında klor gazı tehdidine karşı granül aktif karbon içeren gaz maskeleri yapılmıştır. Yine askeri alanda sınır

gazlarına karşı koruma sağlayabilecek ince veya fiber şeklinde aktif karbon içeren koruyucu giysiler kullanılmaktadır. Endüstriyel alanda da havadaki kirleticileri adsorplayabilecek aktif karbonlardan yapılmış filtreler hava şartlandırma kullanılır. Nükleer alanda iyot bileşikleriyle doyurulmuş aktif karbon bileşikleri radyoaktif iyot bileşiklerini uzaklaştırmak için kullanılmaktadır [32].

Kimyasal endüstrilerde uygulanan gaz saflaştırma işlemlerinde aktif karbonlar tercih edilir. Sulfosorbon prosesi olarak bilinen bir proseste, hidrojen sülfür potasyum iyodürle doyunlaştırılmış aktif karbonla oksijenli ortamda elementel kükürde dönüştürülür. Başka bir proseste karbon disülfür, karbon oksii sülfür ve tiyoller gibi organik sülfürler aşırı oksijen içeren nemli gazlardan uzaklaştırılır [32].

Motorlu araçların egzoz sistemlerinde kullanılan aktif karbon filtreler, endüstriyel baca gazlarından kükürtlü bileşenlerin tutulması, karbon yüzeyi ile katalize edilen oksidasyon reaksiyonları, sigara filtrelerinde demir ve çinko oksitleri emdirilmiş aktif karbonlar, aktif karbonun gaz fazı uygulamalarına örnekler olarak sıralanabilir [32].

3.5. Adsorpsiyon Yoluyla Kurşun Kirliliğinin Giderilmesi Konusunda Yapılan Çalışmalar

Ağır metal olan kurşun iyonlarının atık sulardan ve çözelti ortamından giderilmesi konusunda literatürde birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmaların genelinde üretilen ya da seçilen adsorbanların kurşun iyonlarına karşı ilgisi, adsorpsiyonda etkili olan parametreler dikkate alınarak incelenmiş bir kısmında ise bunlara ek olarak adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği açıklanmaya çalışılmıştır.

W.Lei ve arkadaşları tütün saplarından elde ettikleri ucuz adsorban ile kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorban miktarını, pH değerinin ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemiştir. Adsorpsiyon etkileri incelendiğinde kurşun gideriminde pH'ın etkili olduğu ve optimum pH değerinin 5 olduğu tespit edilmiştir. Maksimum kurşun giderimi adsorpsiyon süresinin 120 dak., pH değerinin 5, adsorban miktarının 0.8 g, sıcaklığı 25°C olduğu optimum koşullarda farklı başlangıç iyon derişimleri (10, 30 ve 50 mg/L) ile yapılan çalışmada kurşun giderimi sırasıyla %94.37, %92.10 ve %90.43 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyona ait

Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleri türetilmiş; ayrıca adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu tespit edilmiştir [29].

I.Chaari ve arkadaşları farklı koşullarda kalsine ettikleri Tunus killlerinden elde ettikleri adsorban ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorban miktarı ve pH değerinin adsorpsiyon sürecinde etkisini incelemiştir. Optimum adsorpsiyon süresi 20 dak. olarak belirlenmiştir. pH değerinin 1-4.5 olduğu aralıkta adsorpsiyon yüzdesi pH artışı ile artarken 4.5-6 değerleri arasında yavaşça azalmakta olduğu ve pH 6.5 değerinden sonra Pb^{2+} iyonlarının çöktüğü belirlenmiştir. Sıcaklığın 298K'den 313K'e artması ile maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 25 mg/g'dan 25.44 mg/g'a yükseldiği gözlenmiştir [34].

M. Özacar ve arkadaşları tarafından meşe palamudu tanen reçinelerinden elde edilen adsorban ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada 75–100µm tanecik boyutu, 0.1g/100mL adsorban miktarı, 298K sıcaklık ve pH=4 koşulları için Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin–Radushkevich izotermi türetilmiştir [9].

C.K.Singh ve arkadaşları, demirhindi adıyla bilinen bir ağaç türü olan Tamarind tahtalarından elde ettikleri aktif karbon ile kurşun(II) iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorban miktarının ve pH değerinin adsorpsiyon üzerine etkisini incelemiştir. Yapılan çalışmada, 1.2 mg/L derişiminde aktif karbon ve pH değeri 6.5 olan üç farklı derişimdeki (10, 20 ve 30 mg/L) Pb(II) çözeltileri kullanılarak optimum adsorpsiyon süresi 40 dak. olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon ilk 15 dakika çok hızlı artarken zamanla sabitlenmiştir. Düşük başlangıç kurşun iyon derişiminde ve yüksek adsorban miktarında kurşun giderim veriminin arttığı bulunmuştur. Langmuir ve Freundlich izotermilerinden maksimum adsorpsiyon kapasitesi 134.22 mg/g olarak bulunmuş ve literatürdeki diğer adsorbanların kapasiteleri ile karşılaştırılmıştır [40].

M.Madhava Rao ve arkadaşları *Ceiba pentandra* kabuklarından elde ettikleri aktif karbon ile kurşun ve çinko iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorban miktarını ve pH değerinin adsorpsiyon süreci üzerinde etkisini incelemiştir. pH

değeri arttıkça adsorpsiyon yüzdesinin arttığı ancak pH=6 değerinden sonra sabitlendiği gözlenmiştir. Adsorban miktarı artırıldıkça adsorplama verimi artarken adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca başlangıç iyon derişimi arttıkça adsorpsiyon yüzdesinin azaldığı ve adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirlenmiştir. Kurşun ve çinko için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 25.5 ve 24.1 g/mg olarak bulunmuştur [41].

M.Sekar ve arkadaşları hindistan cevizi kabuklarından elde ettikleri aktif karbon ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorban miktarının, pH değerinin, adsorban tanecik boyutunun ve sıcaklığın adsorpsiyon süreci üzerine etkisini incelemişlerdir. Beş farklı başlangıç kurşun iyon derişimi ile yapılan deneyler sonucunda adsorpsiyonun dengeye ulaştığı süre 2 saat olarak belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 4.5 değerinde elde edilmiştir. Tanecik boyutu 75 µm'den 850 µm'ye arttığında adsorpsiyon yüzdesinin azaldığı görülmüştür. Çalışmada kinetik model ve adsorpsiyon izotermi (Langmuir, Freundlich ve Temkin) türetilmiştir. Sıcaklığın etkisi incelenmiş ve adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu tespit edilmiştir [42].

E. Pehlivan ve arkadaşları şeker pancarı küspesinden elde ettikleri aktif karbon ile kurşun ve kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorban miktarının ve pH değerinin adsorpsiyon sürecine etkisini incelemiştir. pH=5 değerine kadar Pb(II) iyon adsorpsiyonunun arttığı, pH=5'den sonra ise yavaşça azaldığı gözlenmiştir. Adsorban miktarı arttıkça kadmiyum iyon adsorpsiyonunun arttığı belirgin bir şekilde gözlenirken kurşun iyon adsorpsiyonunun bir miktar arttığı sonrasında sabit kaldığı gözlenmiştir. Langmuir, Scatchard ve Freundlich izotermi ile açıklanan adsorpsiyon çalışmasında maksimum adsorpsiyon kapasitesi 43.5 mg/g olarak tespit edilmiştir [43].

T.K.Naiya ve arkadaşları pirinç kabuğu küllerinden elde ettikleri aktif karbon ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorban miktarının, pH değerinin ve sıcaklığın adsorpsiyon sürecine olan etkisini incelemiştir. Adsorban miktarı arttıkça %metal iyon giderimi artmış, ancak 5 mg/L değerinden sonra metal giderim hızı azalarak dengeye gelmiştir. Optimum pH değerinin 5 ve optimum adsorpsiyon

süresinin 1 saat olduğu tespit edilmiştir. Optimum şartlarda tekrarlanan çalışmada %99.3 oranında kurşun giderim verimi elde edilmiştir. Langmuir izotermi ile tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 91.74 mg/g olarak belirlenmiştir [44].

P.Patnukao ve arkadaşları okaliptus kabuklarından (*Eucalyptus camaldulensis*) elde ettikleri toz haldeki aktif karbon ile kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, pH değerinin ve sıcaklığın adsorpsiyon sürecine etkisini incelemiştir. Adsorpsiyonun dengeye ulaştığı sürenin başlangıç iyon derişimine bağlı olduğu gözlenmiştir. Yüksek başlangıç derişimine sahip olan kurşun çözeltilerinin düşük derişimlere göre daha uzun zaman sonunda dengeye ulaştığı bulunmuştur. Sıcaklığın 298K'den 333K'e yükselmesi ile adsorpsiyon kapasitesi 0.55'ten 0.89 mmol/g'a yükseldiği ve adsorpsiyonun endotermik olduğu belirtilmiştir [45].

V.K.Gupta ve arkadaşları kırmızı çamurdan elde ettikleri adsorban ile kurşun ve krom iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, pH değerinin, tanecik boyutunun ve sıcaklığın adsorpsiyon sürecine olan etkisini incelemiştir. Yapılan çalışmada belirli bir değere kadar pH arttıkça her iki metal için adsorpsiyon yüzdesi de artmıştır. Maksimum metal adsorpsiyonun kurşun ve krom iyonları için sırasıyla pH=4 ve pH=2 değerlerinde gerçekleştiği belirlenmiştir. Farklı metallerin giderimindeki farklılığa pH'ın etkisi, adsorbanın yüzey yükü değişimi ile açıklanmıştır. Farklı tanecik boyutları ile yapılan denemelerde tanecik boyutunun küçülmesi ile adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey alanının artmasından dolayı adsorpsiyon miktarının da arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyonun azaldığı ve adsorpsiyonun ekzotermik olduğu tespit edilmiştir [46].

M.Imamoglu ve arkadaşları hasat zamanı toplanan fındık kabuklarını $ZnCl_2$ ile aktive ederek elde ettikleri aktif karbonlar ile kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, pH değerinin ve adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisini incelemiştir. pH arttıkça adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir. Başlangıçta pH değeri 6.7 olan çözeltinin adsorpsiyon işlemi sonrasında denge koşullarındaki pH değeri 5.7 olarak ölçülmüştür. Adsorban miktarının etkisinin incelendiği deney sonuçları, adsorpsiyonun belirli bir değere kadar arttığını sonra sabit kaldığını göstermiştir. Optimum adsorban miktarı 0.3g/25mL olarak belirlenmiştir. Bakır ve kurşun için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 6.645 ve 13.05 mg/g olarak bulunmuştur [47].

E.-S.Z. El-Ashtoukhya ve arkadaşları nar kabuğundan farklı koşullarda elde ettikleri dört adsorban ile kurşun ve bakır iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, pH değerinin ve adsorban miktarının adsorpsiyon sürecine etkisini incelemiştir. Kurşun ve bakır giderimi için en etkili pH değerlerinin sırasıyla 5.6 ve 5.8 olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon dengeye ulaşma süresi 2 saat olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon izotermi türetildiğinde, dengedeki kurşun adsorpsiyonun sırasıyla Langmuir, Temkin, Freundlich izotermine uyum sağladığı, bakır adsorpsiyonun ise sırasıyla Freundlich, Temkin, Langmuir izotermine uyum sağladığı saptanmıştır [48].

R. Ayyappa ve arkadaşları bitkisel atıklardan elde ettikleri karbon ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, pH değerinin ve adsorban miktarının adsorpsiyon sürecine etkisini incelemiştir. Sanayiden aldıkları meyve özünden, şeker küspesinden ve kâğıt sanayiden aldıkları talaşlardan elde ettikleri adsorbanların kurşun adsorpsiyonu incelendiğinde en etkin olanın meyve özü olduğu gözlenmiştir. Farklı pH değerleri için yapılan denemelerde maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH değeri 5 olarak tespit edilmiştir. $pH > 5$ olması halinde çökme gerçekleşmiştir [49].

N.Gupta ve arkadaşları pirinç kabuklarından elde ettikleri adsorban ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirdikleri çalışmalarında, adsorpsiyon süresinin, başlangıç kurşun iyon derişiminin, adsorban miktarının ve sıcaklığın adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisini incelemiştir. Farklı başlangıç iyon konsantrasyonları ile yapılan denemelerde optimum adsorpsiyon süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyonun azaldığı; dolayısıyla adsorpsiyonun ekzotermik olduğu tespit edilmiştir [50].

4. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ VE KİNETİĞİ

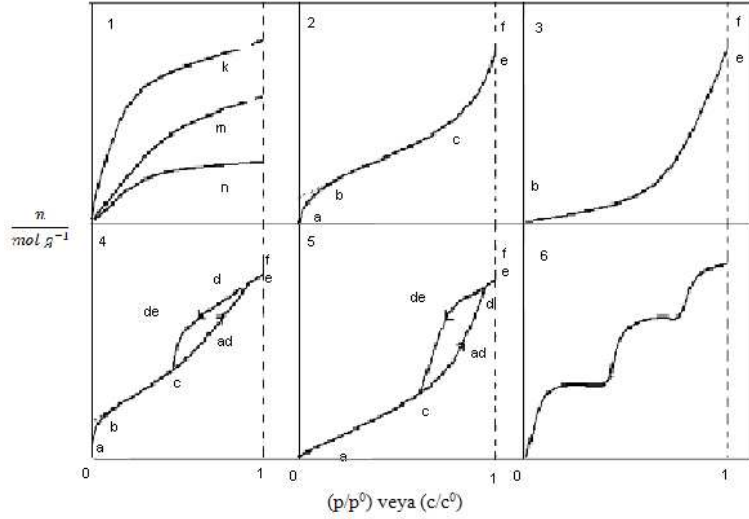
4.1. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak amacıyla oluşturulan matematiksel modellerdir. Adsorpsiyon olayında, zamanla adsorban yüzeyinde biriken madde miktarı ile çözeltide kalan madde miktarı arasında dinamik bir denge oluşur [19]. Sabit sıcaklıkta ve denge durumunda adsorplanan madde miktarının adsorbat derişimiyle değişimi ise adsorpsiyon izoterm eşitlikleri ile ifade edilebilmektedir. Buhar fazından katı yüzeyine adsorpsiyon süreci için derişim, adsorplanan maddenin kısmi basıncı veya mol yüzdesi iken sıvı fazdan katı yüzeyine adsorpsiyon süreci için derişim, bir litre çözeltideki adsorbat miktarıdır (g/L, mg/L). Adsorban yüzeyinde biriken madde miktarı ise; birim miktar adsorbanın adsorpladığı madde miktarının kütle, mol ya da adsorplayıcının gaz veya buhar olması durumunda normal koşullara indirgenmiş hacim olarak ifadesidir [51, 52]

Adsorpsiyon süreci ve adsorpsiyon izotermi konusunda birçok çalışma vardır ve adsorpsiyon izotermi farklı şekillerde sınıflandırılmıştır. Çeşitli kaynaklarda [52,53] adsorpsiyon izotermi; buhar ve gaz fazdan adsorpsiyon, sıvı fazda tek ve çok bileşenli adsorpsiyon, homojen ve heterojen yüzeyde adsorpsiyon gibi farklı başlıklar altında incelenmiştir. Fiziksel adsorpsiyon süreçlerine ait izotermi genel olarak şekil 4.1’de gösterildiği gibi 6 karakteristik sınıfa ayrılabilir [51, 52, 54]. Bu sınıflandırma, deBoer tarafından yapılmış ve Greg, Sing, Brunauer ve arkadaşları tarafından desteklenmiştir [55].

Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için kullanılan bu adsorpsiyon izoterminden; adsorpsiyonun türü ve mekanizmasının yanı sıra adsorbana ait özelliklerden yüzey alanı ve gözenek yapısı hakkında da fikir edinilebilir [55].

şekil 4.1’de p/p^0 bağlı denge buhar basıncını, c/c^0 bağlı denge derişimini göstermektedir. Önceden de belirtildiği gibi bu eğriler, birim miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının denge derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilmiştir.



Şekil 4.1 : Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi [51].

Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi Şekil 4.1’de yer alan 1 numaralı izoterm eğrisine benzemektedir [51,52,54]. Ayrıca mikro gözenekli katıların adsorpsiyon izotermi k eğrisine benzerken, makro gözenekli katılar için adsorpsiyon izotermi n eğrisine yakındır. Mikro gözenek yapısında olan adsorbanlar ile molekül çapı gözenek büyüklüğüne yakın olan adsorbanların söz konusu olduğu adsorpsiyon proseslerinde elde edilen denge eğrileri, Şekil 4.1’de yer alan 1 numaralı izoterm türündendir.

Şekil 4.1’de 2 ile gösterilen izotermelerde, tek tabakalı adsorpsiyonu çok tabakalı adsorpsiyon izler ve kılcak yoğunlaşma ile adsorpsiyon tamamlanır. Bu tip izoterm grafiklerinden, izoterm eğrisindeki lineer bölgenin uzantısından tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak belirlenebilir [51].

Adsorplama etkinliği çok düşük olan katıların adsorpsiyon izotermi Şekil 4.1’de yer alan 3 numaralı adsorpsiyon izotermine benzer eğilim gösterir. Bu modelde birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı kılcak yoğunlaşma ısısından düşüktür. Pek yaygın olmayan bu izoterm tipine en uygun örnek gözenekli olmayan karbon üzerine su buharının adsorpsiyonu işlemidir [54].

4.tür izotermle mezo gözenek yapısında olan endüstriyel adsorbanların kullanıldığı uygulamalarda sıkça rastlanır. Bu tür izotermilerin en belirgin özelliği, adsorpsiyon histerizi adı verilen olayın gerçekleşmesidir. Histerizis de adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izler [54].

Adsorplama kapasitesi düşük olan mezo gözenekli katılarda birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından düşük olup kılcal yoğunlaşma fazlasıyla gerçekleşir. Bu durumdaki adsorpsiyon süreci Şekil 4.1'deki 5 numaralı izoterme benzerlik gösterir.

Şekil 4.1'deki 6 numaralı izoterm, mikro gözeneklerin yanı sıra farklı boyutlarda mezo gözenek dağılımına sahip olan katılarda basamaklı olarak seyreden adsorpsiyon durumlarında ortaya çıkan ve pek sık karşılaşılmayan bir izoterm türü olarak açıklanmaktadır [51].

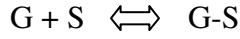
Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için, deneysel olarak elde edilen verilerin farklı izoterm denklemleri ile olan uyumu incelenerek en uygun izoterm modeli belirlenmektedir. Bu amaçla kullanılan izoterm modellerinden en yaygın olanları Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, BET, Redlich-Peterson, Sips ve Toth olarak sıralanabilir. Bu modellere ait lineerleştirilmiş eşitliklerden elde edilen regresyon katsayıları kıyaslanarak, en büyük regresyon katsayısına sahip olan eşitlik belirlenir. Ancak, adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine bağlı olarak denge adsorpsiyon izoterm modellerinden bir ya da birkaçı adsorpsiyon süreci için uygun olabilmektedir. Bu çalışmadaki deneysel sonuçların yorumlanmasında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanıldığı için, bu modellere ait ayrıntılı açıklama yapılmıştır.

4.1.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir denklemi yüzey kimyası alanındaki çalışmalarıyla bilinen Amerikalı bilim adamı Irwing Langmuir tarafından geliştirilmiştir [55].

Kimyasal adsorpsiyon süreçlerinin açıklanmasında yaygın olarak kullanılan Langmuir izoterm modeli, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon süreçlerinin açıklanmasında da kullanılabilir. Langmuir, adsorbanın mikro gözenek boyutundaki aktif merkezlerinin birden çok tabakada adsorpsiyon yapamayacak kadar küçük olduklarını vurgulayarak, izoterm modelini tek tabakalı (monomoleküler) adsorpsiyon süreci için geliştirmiştir [51, 55].

Adsorban yüzeyinde sıkı bir şekilde istiflenmiş durumdaki molekülleriyle dengede olan gaz haldeki adsorplanan maddeler için kimyasal adsorpsiyon ifadesi aşağıdaki şekilde verilmektedir [55].



Kimyasal adsorpsiyonu açıklayan bu denklemde; G gaz molekülünü, S adsorbanı göstermektedir.

Gaz fazından adsorpsiyon için eşitlik türetilirken aşağıdaki kabuller yapılmıştır [54]:

- Adsorplanan gaz molekülleri buhar fazında ideal davranmaktadır.
- Gaz moleküllerinin adsorpsiyonu monomoleküler olarak gerçekleşmektedir.
- Söz konusu adsorplayıcı homojen bir yüzeye sahiptir; yani, yüzey üzerindeki her bir bölümün adsorplanacak moleküle olan ilgisi aynı seviyededir.
- Adsorplanacak gaz molekülleri arasındaki etkileşimler ihmal edilmektedir.
- Adsorplayıcı yüzeyine tutunan gaz molekülleri yerleşik bir hal alıp yüzey üzerinde hareketsizdirler.

Langmuir eşitliği kinetik yaklaşımdan yararlanılarak türetilebilir. Bu durumda tersinir bir adsorpsiyon prosesi için, sabit sıcaklıkta denge anında adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olacaktır. Gaz fazından adsorpsiyon için, $k_a p(1-\theta)$ şeklinde ifade edilen adsorpsiyon hızı $k_d \theta$ ile verilen desorpsiyon hızına eşitlendiğinde Langmuir denklemi (4.2 eşitliği) elde edilir.

$$k_a p(1 - \theta) = k_d \theta \quad (4.1)$$

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{bp}{1 + bp} \quad (4.2)$$

Eşitlik (4.2)'de, q birim miktar adsorbanın adsorpladığı adsorban miktarı (mol), q_m adsorban yüzeyindeki tüm aktif merkezler monomoleküler kaplandığı durumdaki adsorban miktarı (mol/g), p gaz fazdaki adsorbatın kısmi basıncı ve b adsorpsiyon entalpisi hakkında bilgi veren Langmuir sabiti olarak açıklanmaktadır [52].

Sıvı fazından katı yüzeyine adsorpsiyon için Langmuir izoterm modeli aşağıdaki matematiksel ifade ile verilmektedir [19,56].

$$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad (4.3)$$

Bu eşitlikte, C_e denge anında adsorplanan maddenin sıvı fazdaki derişimi (mg/L), q_e adsorbatın denge anında katı yüzeyindeki derişimi (mg/L), Q_o birim ağırlıktaki

adsorban yüzeyinin monomoleküler olarak tamamen kaplanabilmesi için gerekli adsorbat miktarı (tek tabaka kapasitesi) (mg/g), b Langmuir sabiti olarak açıklanmaktadır [19].

Langmuir eşitliği Eşitlik (4.4) ve (4.5) ile gösterilen iki farklı şekilde lineerleştirilmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (4.4)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \left\{ \frac{1}{bQ_0} \right\} \frac{1}{C_e} \quad (4.5)$$

Lineerleştirilmiş (4.5) eşitliği için deneysel veriler kullanılarak çizilen $1/q_e$ - $1/C_e$ grafiğine bakılarak, sistemin Langmuir modeliyle açıklanıp açıklanamayacağı anlaşılmaktadır.

4.1.2. Freundlich izoterm modeli

Alman fizikokimyacı Freundlich tarafından geliştirilen denklem heterojen yapıdaki adsorban yüzeyinde gerçekleşen fiziksel adsorpsiyon olaylarını açıklamaktadır. Bu denklemle uygunluk gösteren adsorpsiyon sistemlerinde adsorbanın yüzey enerji dağılımı heterojen yapıdadır. Başka bir ifade ile adsorban yüzeyinde adsorplama işlevini yerine getiren bölgelerin her biri farklı adsorplama potansiyeline sahip olup, her bir alanın kendi içerisinde homojen yapıda olduğu kabul edilir [19, 54]. Freundlich eşitliği, adsorpsiyon sonrasında adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde herhangi bir ayrışma ya da birleşmeye uğramadığı kabulü esas alınarak türetilmiştir. Freundlich izoterm denklemi sıvı fazdan adsorpsiyon için aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4.6)$$

Eşitlik (4.6)'da q_e ve C_e sırasıyla, denge halinde birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g) ve adsorbatın sıvı fazdaki derişimi (mg/L), K_f ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve yoğunluğu hakkında bilgi veren Freundlich izoterm sabitleridir [29].

Freundlich eşitliği aşağıdaki şekilde lineerleştirilmektedir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.7)$$

Deneyisel çalışmalarda $\log q_e$ - $\log C_e$ grafiği çizilerek K_f ve n Freundlich sabitleri hesaplanır.

4.1.3. Temkin izoterm modeli

Temkin ve Phyzhev, adsorbanla adsorbat arasındaki etkileşimden dolayı adsorpsiyon enerjisinde lineer bir azalma olacağı varsayımından çıkarak (4.8) no'lu Temkin izoterm eşitliğini türetmişlerdir. Bu izoterm modelinde adsorbanın yüzeyindeki aktif merkezler doldukça, adsorpsiyon enerjisinin doğrusal olarak azaldığı kabul edilmektedir [57, 58].

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_t C_e) \quad (4.8)$$

Temkin eşitliğinin lineer formu Eşitlik (4.9)'da verilmiştir.

$$q_e = B \ln K_t + B \ln C_e \quad (4.9)$$

Bu eşitliklerde yer alan B , Temkin sabiti olup adsorpsiyon ısısı ile ilgilidir (J/mol), K_t Temkin izoterm sabiti (L/g), R ideal gaz sabiti (8,314 J/molK), T ortam sıcaklığı (K) ve lineer formda yer alan $B=RT/b$ oranına eşittir.

Deneyisel çalışmalarda q_e - $\ln C_e$ grafiği çizilerek K_t ve b Temkin sabitleri hesaplanır.

4.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işleminin gerçekleştirileceği sistemlerin tasarımının yapılabilmesi için adsorpsiyon mekanizmasının ve kinetiğinin bilinmesi gerekmektedir. Kinetik modeller adsorpsiyon mekanizmasının ve adsorpsiyon süresinin belirlenmesinde kullanılan eşitliklerdir. Adsorpsiyon mekanizması ve süresi adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile sıcaklık, pH ve karıştırma hızı gibi parametrelere de bağlıdır [9]. Kinetik modeller ile adsorpsiyon sürecini kontrol eden adımın belirlenmesi mümkündür. Ayrıca adsorplanacak bileşenin giderimi için gereken sürenin ve/veya adsorban veriminin belirlenmesi için de adsorpsiyon hız sabitlerinin bilinmesi gerekmektedir [29, 59].

Ağır metallerin adsorpsiyon süreçleri genellikle adsorban yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar ile metal iyonlar arasında gerçekleşen kimyasal etkileşimlerden önemli ölçüde etkilenmektedir. Bu etki özellikle metal organik komplekslerin oluşumu veya katyon değiştirme söz konusu ise gözlenmektedir. Kütle transferi ile ilgili olarak sıvı filmde difüzyon, mikro ve makro gözenekler içine difüzyon gibi taşınım olayları da adsorpsiyon mekanizmasını ve kinetiğini belirleyen adımlardır [9]. Bu nedenle adsorpsiyon mekanizmasının ve kinetiğinin belirlenmesi için çeşitli araştırmacılar tarafından geliştirilen kinetik modeller aşağıdaki gibi iki grup altında verilmiştir.

4.2.1. Adsorpsiyondaki kimyasal etkileşimleri temel alan kinetik modeller

4.2.1.1. Hayali birinci mertebe kinetik denklem [9, 29, 40, 45, 48, 58, 60-65]

Lagergren [60] tarafından geliştirilen hayali birinci mertebe kinetik modele göre katı-sıvı sistemleri için adsorban kapasitesinin zamanla değişimi aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilmektedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (4.10)$$

Bu eşitlikteki, q_e ve q_t (mg/g) denge durumunda ve herhangi bir t zamanında birim miktar adsorban tarafından adsorblanan adsorbat miktarı (adsorpsiyon kapasitesi), k_1 (dak⁻¹) ise adsorbsiyon hız sabitidir.

(4.10) denkleminin t=0 için $q_t=0$ ve t=t için $q_t=q_t$ sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4.11)$$

Lineer olan (4.11) denklemine göre zamana (t) karşı $\log(q_e - q_t)$ değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kayımından sırasıyla k_1 ve q_e değerleri hesaplanır.

4.2.1.2. Hayali ikinci mertebe kinetik denklem [9, 29, 44, 45, 48, 58, 59, 61-70]

Ho&McKay [66-69] tarafından geliştirilen hayali ikinci mertebe kinetik modele göre adsorban kapasitesinin zamanla değişimi aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (4.12)$$

Bu eşitlikteki k_2 adsorpsiyon hız sabiti olup birimi (g/mg.dak)dır. (4.12) denkleminin $t=0$ için $q_t=0$ ve $t=t$ için $q_t=q_t$ sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (4.13)$$

denklemini elde edilir. (4.13) denkleminin lineerleştirilip düzenlenmesi ile

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.14)$$

denklemini elde edilir.

(4.14) denklemine göre zamana (t) karşı t/q_t değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kayımdan q_e ve k_2 değerleri hesaplanır.

Hayali birinci ve ikinci derece kinetik denklemlerde adsorpsiyon hızını belirleyen adım olarak adsorbat ile adsorban arasında elektron değişimi veya paylaşımı sonucu bağların yeniden biçimlendirilmesi yani kimyasal adsorpsiyon kabul edilmektedir [29].

Literatürde sunulan çalışmalarda başlangıç metal derişiminin arttırılması ile k_2 hız sabiti değerinin arttığı gözlenmiştir. Başlangıç metal derişiminin artması katı ve sıvı fazlar arasındaki metal iyonları derişim gradiyentini arttırmakta, buna bağlı olarak adsorbatın adsorban içine kütle transferi de artmaktadır [29]. Bu bulgu hayali ikinci mertebe kinetik modelin kabul ettiği kimyasal etkileşimi desteklemektedir. Bu durumda kimyasal etkileşimle adsorpsiyon adsorban yüzeyinde bulunan polar fonksiyonel gruplar ile metaller arasında gerçekleşmektedir [45].

4.2.1.3. Elovich denklemi [9, 48, 61, 64, 65, 71]

Ho&McKay [71] tarafından geliştirilen Elovich denklemi heterojen katı yüzeylerde gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonu açıklamak için geliştirilmiş bir kinetik modeldir [64]. Elovich denkleminin lineerleştirilmiş hali aşağıdaki gibidir:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (4.15)$$

(4.15) denkleminin integrasyonu alınırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4.16)$$

Burada α (mg/g dak) $t=0$ için adsorpsiyon hız sabitidir, β (g/mg) ise adsorbat tarafından kaplanan yüzeye ve kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisine bağlı olan bir parametredir. (4.16) denkleminde $\ln t$ değerlerine karşı q_t değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kayımından sırasıyla α ve β sabitleri hesaplanır.

4.2.2. Adsorpsiyondaki kütle transferini temel alan kinetik modeller

Adsorpsiyon sürecine ve kinetiğine difüzyonun etkisini Weber&Morris [72] aşağıdaki denklemle ifade etmişlerdir.

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (4.17)$$

Bu denklemdeki k_{id} (mg/g dak^{1/2}) tanecikler arası difüzyon hız sabitidir.

Weber&Morris kinetik diyagramına göre $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t grafiği tek bir doğrudan ibaretse adsorpsiyon süreci sadece tanecikler arası difüzyon ile kontrol edilmektedir. Ancak grafik eğimleri farklı doğrular içeriyorsa adsorpsiyon sürecini iki ya da daha fazla adım kontrol etmektedir. k_{id} ve C değerleri elde edilen doğrunun eğiminden ve kayımından hesaplanabilmektedir. Literatür çalışmalarında C değerinin sınır tabakasının kalınlığı hakkında bilgi verdiği belirtilmiştir ve bu değer yüksek olması sınır tabaka etkisinin arttığını göstermektedir [44, 48, 58, 59, 63, 65].

Adsorpsiyon kinetiğine kütle transfer etkisini gösteren ve incelenmesinde kullanılan yöntemlerden biri de McKay [73] tarafından geliştirilen denklem aşağıdaki gibidir.

$$\ln \left(\frac{c_t}{c_0} - \frac{1}{1 + mk} \right) = \ln \left(\frac{mk}{1 + mk} \right) - \ln \left(\frac{1 + mk}{mk} \right) \beta S_s t \quad (4.18)$$

Bu eşitlikteki C_t (g/L) herhangi bir t anındaki adsorbat derişimi, C_0 (g/L) başlangıçtaki adsorbat derişimi, β (cm/s) kütle transfer katsayısı, k (L/g) Langmuir sabitlerinden elde edilen bir katsayı, m (g/L) ve S_s (cm⁻¹) sırasıyla tanecik içermeyen adsorbat çözeltisinin birim hacmindeki adsorban taneciklerinin kütlesi ve yüzey alanıdır. m ve S_s değerleri (4.19) ve (4.20) denklemleriyle hesaplanabilmektedir.

$$m = \frac{W}{V} \quad (4.19)$$

$$S_s = \frac{6m}{(1 - \epsilon_p) d_p \rho_p} \quad (4.20)$$

Bu denklemlerde W (g) adsorban ağırlığını, V (L) tanecik içermeyen adsorbat çözeltisinin hacmini, ε_p adsorban taneciklerinin gözenekliliği, d_p (cm) tanecik çapı ve ρ_p (g/cm³) adsorban yoğunluğudur [46,74].

(4.18) denklemine göre zamana(t) karşı $\ln[C_t/C_0 - 1/(1+mk)]$ değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kayımından kütle transfer katsayısı, β hesaplanır. β değeri adsorbatın sıvı fazdan katı faza transfer hızı hakkında bilgi vermektedir. β değerinin yüksek olması adsorpsiyonun hızlı olduğunu göstermektedir [44, 46, 74-76].

Adsorpsiyon sürecinin sadece gözenek difüzyonu ile kontrol edildiği durumda aşağıda denklemleri verilen Bangham modeli kullanılmaktadır [44, 77-79].

$$\log \log \left(\frac{c_0}{c_0 - q_t m} \right) = \log \left(\frac{k_0 m}{2.303V} \right) + \alpha \log t \quad (4.21)$$

Bu eşitlikteki, V (ml) çözelti hacmini, q_t (mg/g) herhangi bir t anında adsorplanan adsorbat miktarı, α ve k_0 ise sabitlerdir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, Özçimen D. [22]'nin kestane kabuğu ve kayısı çekirdeğinden ürettiği aktif karbonların sulu çözeltideki kurşun iyonlarını farklı koşullarda adsorplama özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla; adsorpsiyon süresi, çözeltinin pH değeri, kurşun iyonlarının derişimi ve sıcaklık gibi parametrelerin aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesine etkileri belirlenmiştir.

Ortalama tanecik çapı 0.977 mm olan kestane kabuğundan ve tanecik çapı 1-1.4 mm aralığında olan kayısı çekirdeğinden üretilmiş aktif karbon numunelerinin fiziksel özellikleri ve iyot sayıları Çizelge 5.1'de özetlenmiştir [22]. Çizelge 5.1'de görüldüğü gibi küçük tanecik boyutuna sahip (toz görünümünde) kestane kabuğu aktif karbonu daha büyük tanecik boyutuna sahip (granül görünümünde) kayısı çekirdeği aktif karbonundan daha yüksek gözeneklilik, yüzey alanına ve iyot sayısı değerine sahiptir.

Çizelge 5.1 : Aktif karbon numunelerinin fiziksel özellikleri [22].

Özellikler	Kestane kabuğu	Kayısı çekirdeği
Toplam gözenek hacmi (ml/g)	0.5670	0.4268
Gözeneklilik (%)	0.4055	0.3420
Ort. gözenek yarıçapı (nm)	36.5	34.7
BET yüzey alanı (m ² /g)	1319	814
İyot sayıları (mg/g)	785	400

Aktif karbonların Boehm analiz yöntemi ile belirlenen yüzey fonksiyonel grupların miktarları Çizelge 5.2'de özetlenmiştir [22]. Çizelge 5.2'de görüldüğü gibi, kayısı çekirdeği aktif karbonu kestane kabuğu aktif karbonundan daha yüksek oranda karboksilik grup içermektedir. Kestane kabuğu aktif karbonu ise kayısı çekirdeği aktif karbonuna kıyasla daha yüksek oranda laktonik ve fenolik grupları içermektedir. Toplam asidik gruplar açısından karşılaştırıldığında kestane kabuğu aktif karbonunun daha düşük oranda toplam asidik grup içerdiği görülmektedir [22].

Çizelge 5.2 : Aktif karbon numunelerinin Boehm analizi sonuçları (meq/g) [22].

Numune	Bazik Gruplar	Karboksilik Gruplar	Laktonik Gruplar	Fenolik Gruplar	Toplam Asit Grupları
Kayısı çekirdeği aktif karbonu	0.36	1.56	0.05	0.20	1.81
Kestane kabuğu aktif karbonu	0.35	0.45	0.39	0.29	1.13

Adsorpsiyon deneylerinde adsorbat olarak kullanılan stok çözelti, MERCK firması tarafından üretilen saf $PbNO_3$ 'ın deiyonize saf su içerisinde çözülmesiyle, kurşun iyon derişimi 1000 ppm olacak şekilde hazırlanmıştır. Adsorbat olarak kullanılan farklı derişimde kurşun iyonu içeren çözeltiler ise stok çözeltinin deiyonize saf su ile seyreltilmesiyle elde edilmiştir. Çözeltilerin pH ayarı için seyreltik NH_3 ve HNO_3 çözeltileri kullanılmıştır. Adsorbat çözeltilerinin pH ayarı CyberScan Ion 510 model pHmetre kullanılarak yapılmıştır.

Kesikli olarak gerçekleştirilen deneylerde polipropilen tüp içerisine 0.05 g adsorban (aktif karbon) ve 4 ml adsorbat çözeltisi konulmuş, tüpün kapağı sıkıca kapatıldıktan sonra çalkalamalı su banyosuna yerleştirilerek adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde Köttermann Labortechnik marka çalkalamalı su banyosu kullanılmıştır. Kullanılan su banyosu paslanmaz çelikten olup adsorpsiyon deneylerinde en yüksek çalkalama hızı olan 250 rpm'de çalışılmıştır.

Adsorbat çözeltilerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası kurşun derişimi Perkin-Elmer marka AAnalyst800 model Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile belirlenmiştir. Adsorbat çözeltileri ve standart çözeltilerin absorbansı ışık kaynağı olarak Perkin-Elmer kurşun katot lambası kullanılarak 283.3 nm dalga boyunda hava-asetilen alevinde okunmuştur. Okumalar asetilen ve hava debileri sırasıyla 2 L/dak ve 17 L/dak olduğu ortamda yapılmıştır. Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresinin (AAS) kurşun okuma aralığı 0.45-20 ppm olduğu için yapılan çalışmada adsorpsiyon işlemlerinde adsorbat çözeltileri seyreltilmiştir. AAS cihazının adsorban tanecikleri tarafından tıkanmasını önlemek için adsorpsiyon sonunda çözeltiler kaba süzgeç kağıdından süzölmüş, ayrıca AAS cihazında meydana gelebilecek kurşun birikmesini engellemek için çözeltiler ölçüm öncesi birer damla derişik HNO_3 ile asitlendirilmiştir.

Adsorpsiyon öncesi ve sonrası kurşun iyonu derişim değerleri kullanılarak % kurşun giderimi ve 1 g adsorbanın adsorpladığı kurşun miktarı (mg) literatürde verilen aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır [44, 45, 48, 49, 59, 80, 81].

$$\%kursungiderimi = \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) \times 100 \quad (5.1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e)V / M \quad (5.2)$$

Bu eşitliklerde, C_0 (mg/L) kurşun çözeltilisinin başlangıç derişimi, C_e (mg/L) ise çözeltilinin adsorpsiyon sonrası derişimini, V (L) adsorpsiyon deneylerinde kullanılan çözelti hacmini, M (g) adsorban ağırlılığını göstermektedir.

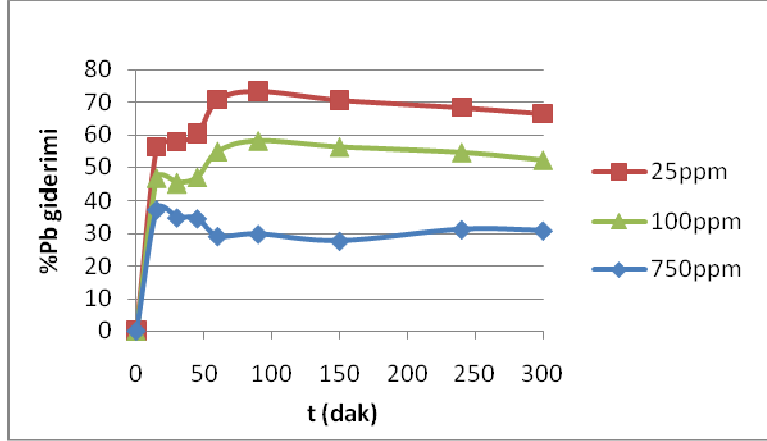
5.2. Optimum Adsorpsiyon Süresinin Belirlenmesi

Optimum adsorpsiyon süresi kurşun iyonu derişimi 25 ppm, 100 ppm ve 750 ppm olan çözeltiler için ayrı ayrı belirlenmiş ve kıyaslanmıştır. Adsorbat çözeltisi pH'ının 5, ortam sıcaklığının ise 298 K olduğu koşullarda yapılan bu deneylerle 15 dak., 30 dak., 45 dak., 60 dak., 90 dak., 150 dak., 240 dak. ve 300 dak. süreyle kurşun adsorpsiyonu geręekleřtirilmiřtir ve adsorpsiyonun dengeye ulaştığı nokta, yani %kurşun gideriminin zamanla değişmediği nokta, optimum adsorpsiyon süresi olarak belirlenmiştir.

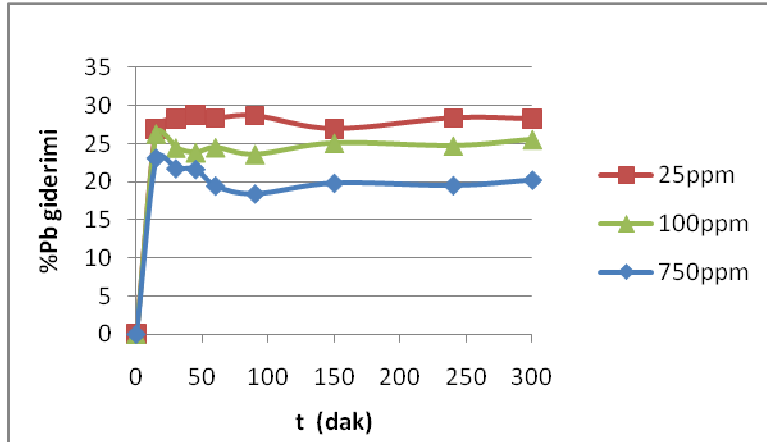
Kestane kabuğundan ve kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbon ile farklı derişime sahip adsorbat çözeltileri kullanılarak geręekleřtirilen adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen % kurşun gideriminin zamanla değişimi sırasıyla şekil 5.1 ve şekil 5.2'de verilmiştir. şekil 5.1'deki sonuçlar incelendiğinde 25 ve 100ppm derişimine sahip olan kestane kabuğu aktif karbonunu ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonunun ilk 15 dakikada hızlı bir artış gösterdiği, en yüksek kurşun giderim değerine yaklaşık 90 dakikada ulaşıldığı ve bu noktadan sonra değişmediği gözlenmiştir. Çözelti derişiminin 750ppm olduğu durumda ise ilk 15 dakikada en yüksek oranda kurşun gideriminin geręekleřtięi; daha sonra düşük miktarda bir desorpsiyonun meydana geldiği ve birinci saatin sonunda herhangi bir değişimin olmadığı görölmektedir.

şekil 5.2'deki eğriler incelendiğinde kayısı çekirdeği aktif karbonu ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonunda da her üç derişim için ilk 15 dakikada hızlı bir adsorpsiyonun olduğu görölmektedir. 100ppm ve 750 ppm derişimine sahip

çözeltiler için düşük oranda bir desorpsiyon meydana geldikten sonra 60. dakikadan sonra önemli bir değişim gözlenmemiştir. Her iki adsorban için elde edilen sonuçlar ilk aşamada adsorbanın dış yüzey alanında adsorpsiyonun çok hızlı gerçekleştiğini ve dış yüzeyin kurşun iyonları ile kaplanmasından sonra gerçekleşen iç yüzey difüzyon prosesinin beklenildiği gibi daha yavaş olduğunu göstermektedir [29, 40, 49]. Sonuç olarak adsorpsiyon deneylerinde kestane kabuğu ve kayısı çekirdeği aktif karbonları için optimum adsorpsiyon süresi sırasıyla 90 ve 60 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.1 : Kestane kabuğu aktif karbonu ile kurşun gideriminin zamanla değişimi.



Şekil 5.2 : Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile kurşun gideriminin zamanla değişimi.

Şekil 5.1 ve 5.2’de verilen sonuçlar kıyaslandığında, kestane kabuğu aktif karbonunun kurşun giderme veriminin çok daha yüksek olduğu ve bu aktif karbon için çözelti derişiminin etkisinin daha belirgin olduğu görülmektedir. Ayrıca her iki adsorban için kurşun giderme verimi beklenildiği gibi artan çözelti derişimi ile azalmıştır. Kestane kabuğundan üretilen aktif karbonun, derişimleri 25, 100 ve 750ppm olan çözeltilerden kurşun iyonlarını giderme yüzdeleri sırasıyla %73.47, %58 ve %29.8 ve bu değerlere karşılık gelen adsorpsiyon kapasiteleri de sırasıyla

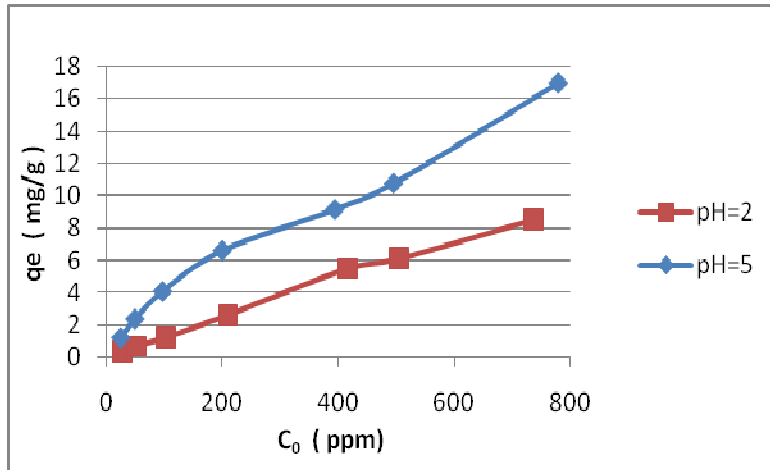
1.45, 4.57 ve 17.65 mg/g olarak hesaplanmıştır. Kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbonun derişimleri 25, 100 ve 750ppm olan çözeltilerde kurşun iyonlarını giderme yüzdeleri de sırasıyla %28.39, %24.56 ve %19.44 ve bu değerlere karşılık gelen kapasiteleri de sırasıyla 0.55, 1.94 ve 10.72 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre başlangıç kurşun derişimi arttırıldığında adsorplanan kurşun miktarı da artmakta ancak kurşun giderim yüzdesi azalmaktadır. Düşük derişimlerde, metal iyonların adsorpsiyon sonucu yerleşebileceği yeterli yüzey alanı olduğundan adsorpsiyon sürecine derişimin etkisi olmamaktadır. Ancak yüksek derişimlerde çözeltideki metal iyonlarının tutunarak yerleşebileceği alanın oranı düşmekte ve bu durumda kurşun giderimi başlangıç iyon derişimine bağlı olarak azalmaktadır [29, 34, 41, 49, 75]. Sonuç olarak kestane kabuğu aktif karbonun da derişimin etkisinin daha belirgin olarak gözlenmesi, kayısı çekirdeği aktif karbonuna göre daha yüksek yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip olması ile açıklanabilir.

5.3. Çözelti pH Değerinin Adsorpsiyona Etkisi

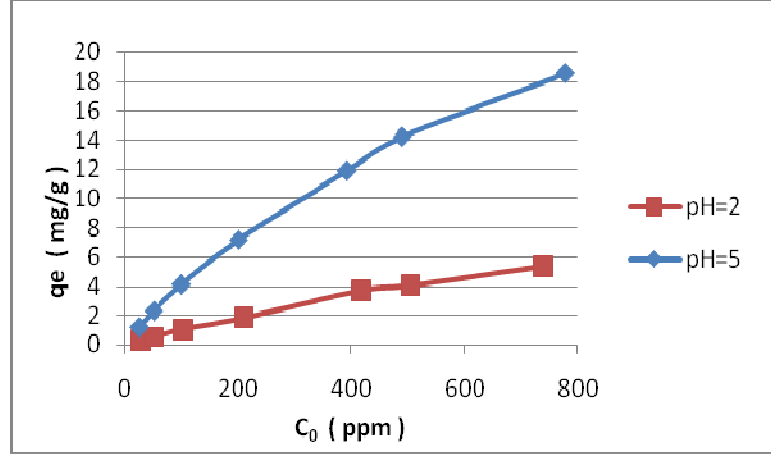
Sıvı fazda gerçekleştirilen adsorpsiyon süreçlerinde, çözeltinin pH değerinin kullanılan adsorbanın özelliklerinin değişmesine neden olarak adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir [43, 63, 82, 83]. Buna ilave olarak pH değerinin değişimiyle çözelti de meydana gelebilecek kompleks oluşturma, hidroliz, çökme ve redoks tepkimeleri sonucu adsorbat özelliklerinde değiştiği gözlenmiştir [29, 42, 43, 84]. Örneğin bu çalışmada kullanılan kurşun nitrat çözeltisinde pH>6 olması halinde çökme meydana geldiği yapılan çalışmalarda belirlenmiştir [41, 44, 45]. Bu nedenle, adsorpsiyon işlemi pH değerleri 2 ve 5 olan çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde aktif karbonlar için önceden belirlenmiş olan optimum süreler sabit tutularak başlangıç kurşun iyon derişimleri (C_0) 25, 50, 100, 200, 400, 500 ve 750 ppm olan çözeltiler ile iki farklı sıcaklıkta (298K ve 328K) çalışılmıştır.

Kestane kabuğu ve kayısı çekirdeği aktif karbonlarının adsorpsiyon kapasitesine pH değerinin iki farklı sıcaklıktaki etkisi sırasıyla, Şekil 5.3 ile 5.4 ve Şekil 5.5 ve 5.6'daki grafiklerde gösterilmiştir. Grafiklerden açıkça görüldüğü gibi, çözeltideki kurşun derişimi ve pH değeri arttıkça adsorplanan kurşun miktarı her iki aktif karbon için artmıştır. Kestane kabuğu aktif karbonu ile derişimi 750 ppm olan çözelti kullanılarak 298 ve 328K'de gerçekleştirilen adsorpsiyonda çözelti pH değerinin

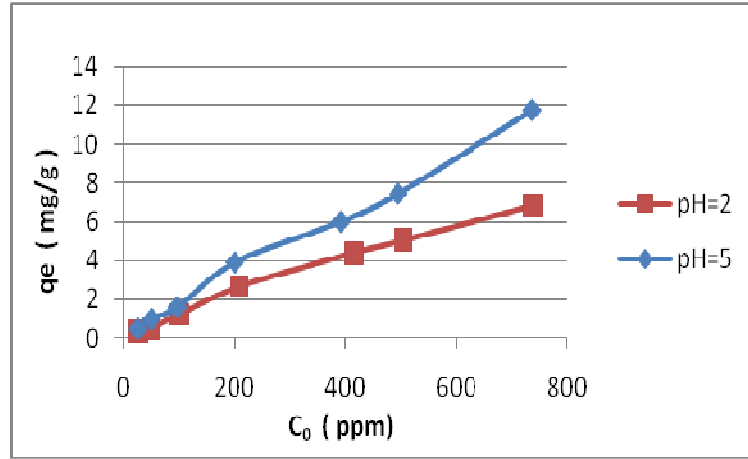
2'den 5'e artması ile adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 8.55 mg/g 'dan 17 mg/g'a ve 5.4 mg/g'dan 18.54 mg/g'a yükselmiştir. Kayısı çekirdeği aktif karbonu kullanılarak gerçekleştirilen deney sonuçları çözelti pH değerinin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisinin kestane kabuğunda olduğu kadar belirgin olmadığını göstermiştir. Şekil 5.5 ve 5.6'dan açıkça görüldüğü gibi, düşük derişim değerleri için çözelti pH değerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi hemen hemen hiç yoktur. Ancak 100 ppm'in üzerindeki derişimlerde bu etki gözlenebilmiştir. Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile derişimi 750 ppm olan çözelti kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyonda çözelti pH değerinin 2'den 5'e artması ile 298K ve 328K için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 6.86 mg/g'dan 11.7 mg/g'a ve 5.46 mg/g'dan 12.67 mg/g'a yükselmiştir. Bu sonuçlara göre, adsorbat çözeltisinin pH değerinin arttırılması ile adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Düşük pH değerinde çözeltideki H^+ iyon derişimi yüksektir ve kurşun iyonları Pb^{2+} halinde bulunmaktadır. Bu durumda, kurşun iyonları adsorban yüzeylerine difüze olabilmek için protonlar ile yarışmaktadır. Çözelti pH değeri arttıkça yarışan iyon olan hidrojen iyonlarının derişimleri azalmakta ve adsorplanan kurşun iyon miktarı artmaktadır [29, 40, 44, 47, 63, 85]. Ayrıca düşük pH değerinde adsorban yüzey yükü pozitif olduğundan aynı yüke sahip olan adsorbat moleküllerini ittiği ve pH değeri arttıkça elektrostatik tepkinin azaldığı bilinmektedir [29, 34, 41, 61, 80,85]



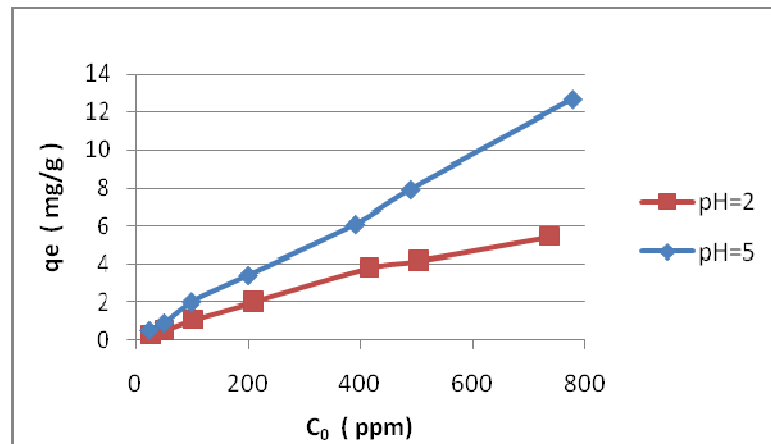
Şekil 5.3 : Kestane kabuğu aktif karbonunun 298K'deki adsorpsiyon kapasitesi çözelti pH değerinin etkisi.



Şekil 5.4 : Kestane kabuğu aktif karbonunun 328K'deki adsorpsiyon kapasitesine çözelti pH değerinin etkisi.



Şekil 5.5 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunun 298K'deki adsorpsiyon kapasitesine çözelti pH değerinin etkisi.

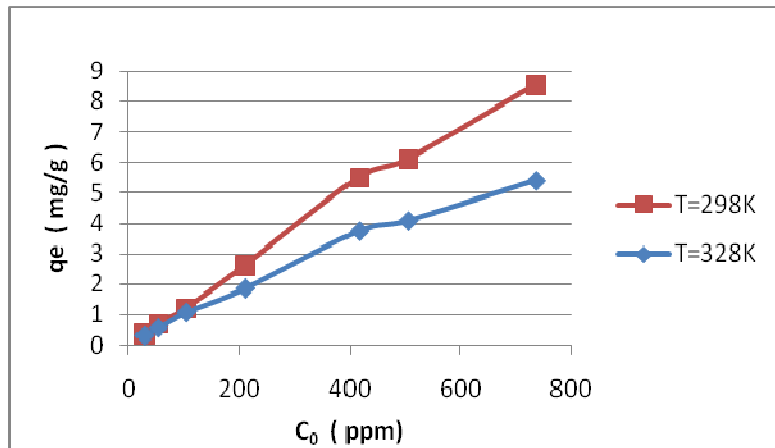


Şekil 5.6 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunun 328K'deki adsorpsiyon kapasitesine çözelti pH değerinin etkisi.

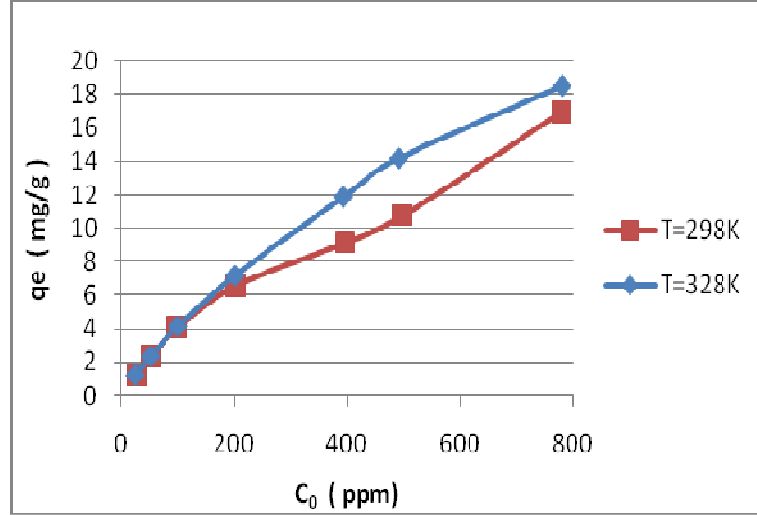
5.4. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon sürecine olan etkisi temel olarak adsorbat moleküllerinin difüzyon hızını artırarak çözelti viskozitesini düşürmesinden ve adsorbanın özelliklerini değiştirmesinden kaynaklanmaktadır [29, 46, 70, 86]. Bu çalışmadaki adsorpsiyon sıcaklık değerleri literatürde verilen endüstriyel atık su sıcaklıkları göz önüne alınarak 298K ve 328K olarak seçilmiştir.

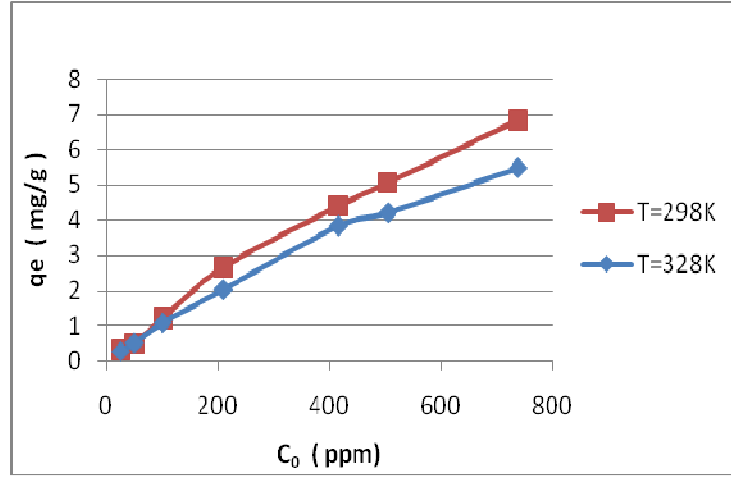
Kestane kabuğu ve kayısı çekirdeği aktif karbonlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın iki farklı pH değerindeki etkisi şekil 5.7 ile 5.8 ve şekil 5.9 ile 5.10'da grafiklerde gösterilmiştir. Grafiklerden açıkça görüldüğü gibi, her iki aktif karbonun kurşun iyonlarını adsorplama kapasitesine sıcaklığın etkisi oldukça düşüktür ve pH değeri 2 olan adsorbat çözeltisi ile gerçekleştirilen adsorpsiyon sonucunda her iki aktif karbon numunesi için sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı (Şekil 5.7 ve 5.9) ancak pH değerinin 5 olduğu durumda adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık değişiminden hemen hemen hiç etkilenmediği (Şekil 5.8 ve 5.10) gözlenmiştir. Kestane kabuğu ve kayısı çekirdeği aktif karbonları ile pH değeri 2, derişimi 750 ppm olan kurşun çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyonda sıcaklığın 298K'den 328K'e yükselmesi ile adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 8.55 mg/g'dan 5.4 mg/g'a ve 6.86 mg/g'dan 5.47 mg/g'a düşmüştür. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitesinin azalması adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu göstermektedir [29, 46, 70, 86].



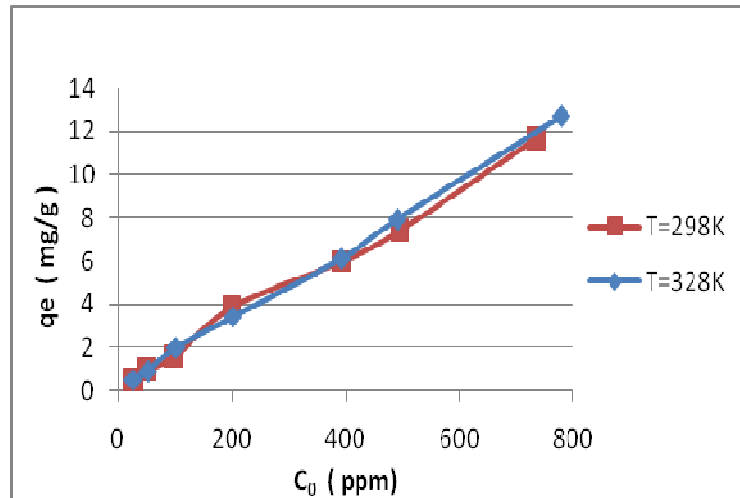
Şekil 5.7: Kestane kabuğu aktif karbonunun pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi.



Şekil 5.8: Kestane kabuğu aktif karbonunun pH=5'deki adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisi.



Şekil 5.9: Kayısı çekirdeği aktif karbonunun ile pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesine adsorpsiyona sıcaklığın etkisi.



Şekil 5.10: Kayısı çekirdeği aktif karbonunun ile pH=5'deki adsorpsiyon kapasitesine adsorpsiyona sıcaklığın etkisi.

5.5.Adsorpsiyon İzoterm Modellerinin Türetilmesi

Bu çalışmada farklı derişimlere sahip adsorbat çözeltileri için denge durumunda elde edilen deney sonuçlarının Bölüm 4.1’de açıklanan ve denklemleri verilen Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerinden hangisine uyduğu araştırılmıştır. Bu amaçla, Ek A.1’de verilen izoterm grafikleri aşağıda açıklandığı şekilde çizilmiş ve karşılaştırılmıştır.

Bölüm 4’te verilen (4.7) no’lu Freundlich izoterm eşitliğindeki sabitlerin (k_f ve n) hesaplanması için farklı koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinin denge durumu için adsorplanan madde miktarlarının (q_e) logaritmaları y eksenine ve adsorbat çözeltisi içindeki kurşun derişimlerinin (C_e) logaritmaları ise x eksenine yerleştirilerek izoterm doğruları çizilmiştir. $\log q_e$ ile $\log C_e$ arasında çizilen doğrunun eğimi $1/n$ değerini, ordinatı kestiği nokta olan kayım değeri ise $\log k_f$ değerini vermekte ve buradan k_f ve n değerleri hesaplanmaktadır.

Bölüm 4’te verilen (4.5) no’lu Langmuir izoterm eşitliği için, adsorpsiyon deneylerinin denge durumundaki q_e değerlerinin tersi alınarak y eksenine ve C_e tersi alınarak x eksenine yerleştirilmiş izoterm doğruları çizilmiştir. $1/q_e$ ile $1/C_e$ arasında çizilen doğrunun ordinatı kestiği nokta $1/Q_0$ değerini vermektedir. Grafiğin eğimi $1/Q_0b$ olduğundan daha önce elde edilen Q_0 değeri kullanılarak b değeri hesaplanmaktadır.

Bölüm 4’te verilen (4.9) no’lu Temkin izoterm eşitliği için, adsorpsiyon deneylerinin denge durumundaki q_e değerleri y eksenine ve $\ln C_e$ değerleri x eksenine yerleştirilerek izoterm doğruları çizilmiştir. q_e ile $\ln C_e$ arasında çizilen bu doğrunun ordinatı kestiği nokta B değerini vermektedir. Grafiğin eğimi $B \ln A$ olduğundan elde edilen B değeri kullanılarak A ve b değerleri hesaplanmaktadır.

Kestane kabuğu ve kayısı çekirdeği aktif karbonları ile farklı sıcaklık ve pH değerlerinde gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonunun ve denge durumundaki deney sonuçları kullanılarak çizilen Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm doğrularından (Ek A) hesaplanan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm katsayıları ile doğruların R^2 değerleri Çizelge 5.4 ve 5.5’te özetlenmiştir.

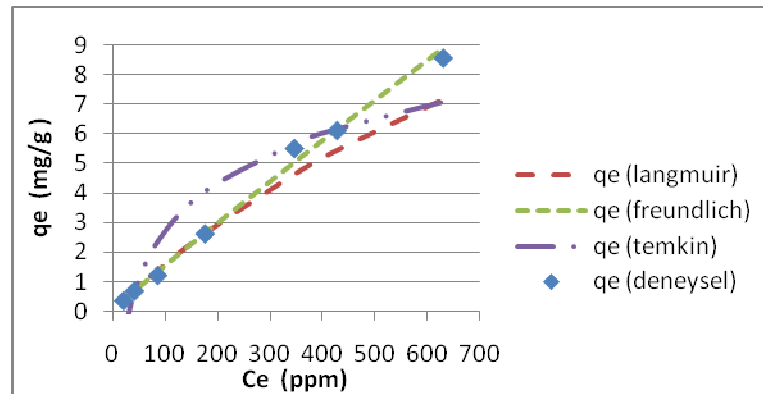
Çizelge 5.3 : Kestane kabuğu aktif karbonu ile farklı koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon sonuçlarından hesaplanan Freundlich, Langmuir ve Temkin izoterm katsayıları ile R^2 değerleri.

Adsorpsiyon Koşulları		Freundlich Katsayıları ve R^2 değerleri			Langmuir Katsayıları ve R^2 değerleri			Temkin Katsayıları ve R^2 değerleri		
T (K)	pH	n	k_f	R^2	Q_0	B	R^2	A	B	R^2
298	2	1.048	0.019	0.9978	21.692	0.0007	0.9979	0.031	2.362	0.881
	5	1.651	0.341	0.9788	15.479	0.0079	0.9941	0.089	3.419	0.881
328	2	1.149	0.020	0.9974	11.806	0.0011	0.9995	0.033	1.496	0.909
	5	1.469	0.275	0.996	17.036	0.0075	0.9964	0.080	4.221	0.929

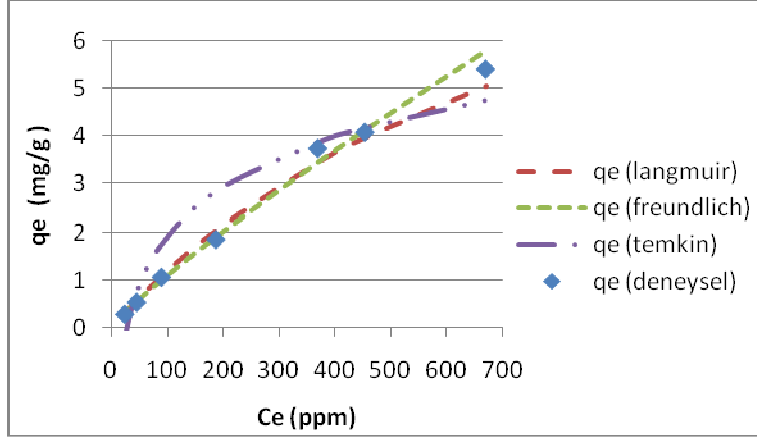
Çizelge 5.4 : Kayısı çekirdeği aktif karbonu ile farklı koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon sonuçlarından hesaplanan Freundlich, Langmuir ve Temkin izoterm katsayıları ile R^2 değerleri.

Adsorpsiyon Koşulları		Freundlich Katsayıları ve R^2 değerleri			Langmuir Katsayıları ve R^2 değerleri			Temkin Katsayıları ve R^2 değerleri		
T (K)	pH	n	k_f	R^2	Q_0	B	R^2	A	B	R^2
298	2	1.042	0.015	0.9896	37.736	0.0004	0.9865	0.032	1.919	0.921
	5	1.084	0.032	0.9921	42.375	0.0006	0.9947	0.035	2.988	0.858
328	2	1.094	0.016	0.9948	42.017	0.0003	0.9992	0.033	1.550	0.925
	5	1.083	0.032	0.9961	24.271	0.0011	0.9933	0.030	3.158	0.835

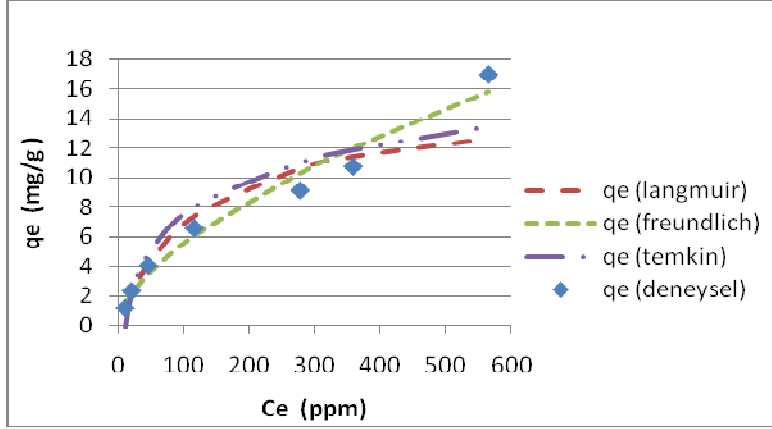
Çizelge 5.3 ve 5.4’te verilen izoterm katsayıları, Bölüm 4.1’deki (4.5), (4.6) ve (4.8) no’lu izoterm denklemlerinde yerine konarak farklı C_e değerleri için hesaplanan q_e değerleri ile deneysel olarak elde edilen q_e değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5.11-5.18’deki grafiklerde verilmiştir.



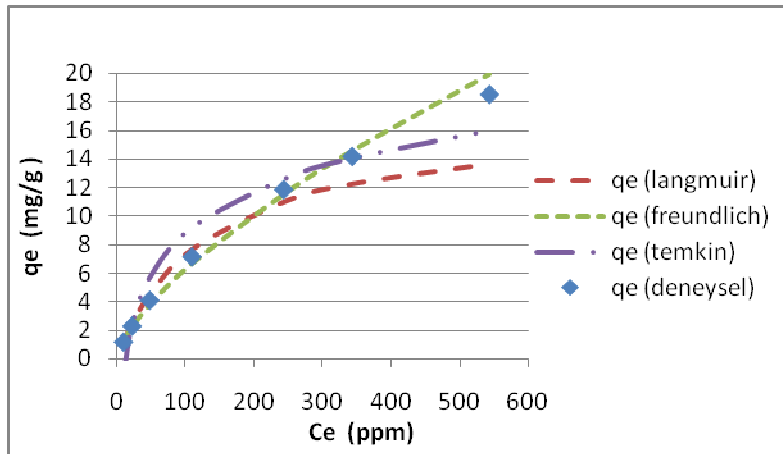
Şekil 5.11 : Kestane kabuğu aktif karbonunun 298K ve pH=2’deki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.



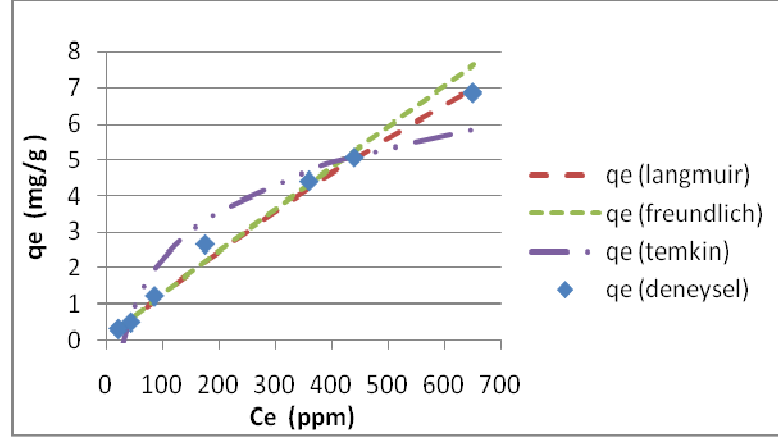
Şekil 5.12 : Kestane kabuğu aktif karbonunun 328K ve pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.



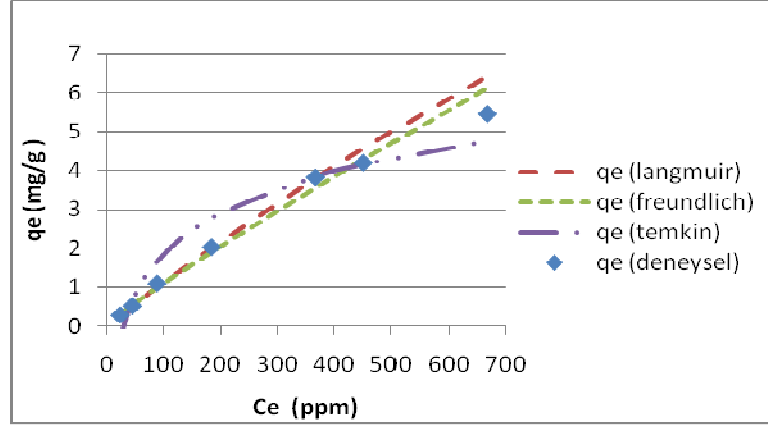
Şekil 5.13 : Kestane kabuğu aktif karbonunun 298K ve pH=5'teki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.



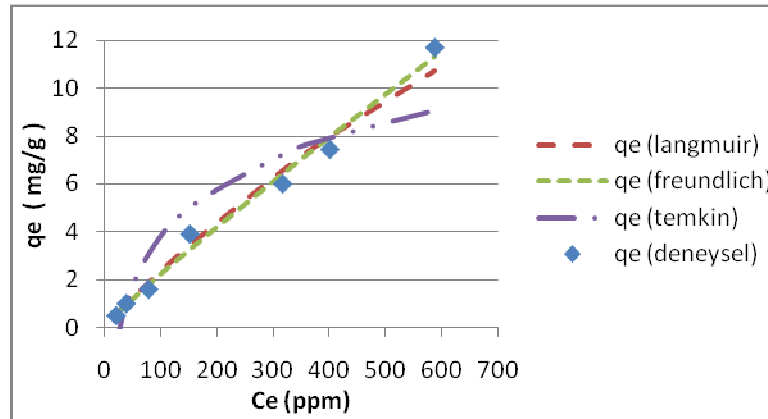
Şekil 5.14 : Kestane kabuğu aktif karbonunun 328K ve pH=5'teki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.



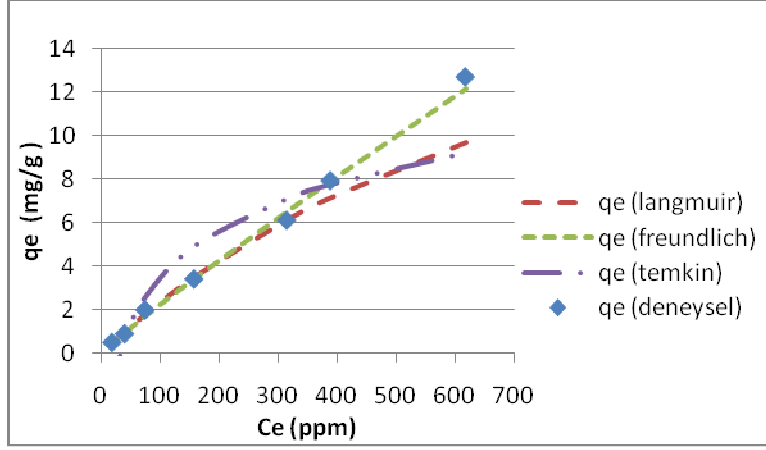
Şekil 5.15 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunun 298K ve pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.



Şekil 5.16 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunun 328K ve pH=2'deki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması.



Şekil 5.17 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunun 298K ve pH=5'teki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması



Şekil 5.18 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunun 328K ve pH=5'teki adsorpsiyon kapasitesinin(q_e) izoterm modellerinden hesaplanan değerler ile karşılaştırılması

Kestane kabuğu ve kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile adsorbat çözeltisindeki kurşun iyonların adsorpsiyonu için çizilen izoterm doğrularının R^2 değerleri (Çizelge 5.4 ve 5.5) incelendiğinde adsorpsiyon sürecinin Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine uyduğu görülmektedir. Ancak Şekil 5.11-5.18'de verilen grafikler incelendiğinde deneysel q_e verilerini en çok Freundlich denkleminde hesaplanan q_e verilerine uyduğu açıkça görülmektedir.

Deney sonuçlarının Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin her ikisine de uyumluluk göstermesi deney koşullarında hem tek tabakalı hem de heterojen yüzey şartlarının var olduğunu gösterir. Bu durumda kurşun adsorpsiyonu birden fazla mekanizma içermektedir. Langmuir izoterm modellerine uyumluluk, adsorpsiyonun adsorbat moleküllerinin homojen katı yüzeyli adsorbanın tek tabakasında dağıldığını ve her molekülün eşit aktivasyon enerjisine sahip olduğunu ve adsorplanan moleküller arası etkileşimin ihmal edilebildiğini göstermektedir [29, 80].

Freundlich izoterm modelinden hesaplanan k_f katsayıları incelendiğinde; kestane kabuğu aktif karbonlarının kayısı çekirdeği aktif karbonlarından daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. En yüksek k_f değeri $[(\text{mg/g})/(\text{mg/l})^{1/n}]$ kestane kabuğu aktif karbonu için 0.34, kayısı çekirdeği aktif karbonu için 0.032 olarak hesaplanmıştır. Freundlich izoterm modelinde n değeri lineerlikten sapmayı göstermektedir. $1/n$ değerinin 0.1-1.0 aralığında olması Freundlich izoterm modelinin uygun olduğunu göstermektedir [9, 45, 75, 63].

5.6. Deney Sonuçlarının İstatistiksel Değerlendirilmesi

Kestane kabuğu ve kayısı çekirdeği aktif karbonları ile gerçekleştirilen kurşun iyonlarının adsorpsiyonu için en uygun izoterm olduğu belirlenen Freundlich izoterminden bulunan adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili katsayı (k_f) aktif karbonun yüzey alanı, pH ve sıcaklık gibi faktörlerin tekli ve ortak etkileri 2^3 faktöriyel tasarıma göre değerlendirilmiştir. İki seviyeli üç parametrelili faktöriyel tasarımda parametrelerin etkileri, model katsayıları, standart sapma değerleri, model denklemleri, parametrelerin etkileşim grafikleri Minitab 15 programını kullanarak elde edilmiştir. İstatistiksel analizde kullanılan temel faktörler ve faktörlerin alt ve üst seviyeleri Çizelge 5.5'te, tasarım matrisi ise Çizelge 5.6'da gösterilmiştir

Çizelge 5.5 : Deneyde kullanılan temel faktörler ve seviyeleri.

<i>Parametre</i>	<i>Alt seviye (-1)</i>	<i>Üst seviye (+1)</i>
Yüzey alanı (m²/g) (YA)	814	1319
pH değeri (PH)	2	5
Sıcaklık (K) (T)	298	328

Çizelge 5.6 : İstatistiksel tasarım matrisi ve sonuç değişkeni.

Deney no	YA	T	pH	YA*T	YA*pH	T*pH	YA*T*pH	I	k _f
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	0.019
2	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	0.341
3	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	0.020
4	1	1	1	1	1	1	1	1	0.275
5	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	0.015
6	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	0.032
7	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	0.016
8	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	0.032

Faktöriyel tasarım ile denklem türetilmeden önce denysel hatanın hesaplanması, elde edilen verilerin istatistiksel olarak yorumlanabilirliğinin araştırılması gerekmektedir. Bunun için farklı koşullarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deney sonuçlarından hesaplanan Freundlich katsayıları (Çizelge 5.3 ve 5.4) için varyans ($S^2_{denysel}$) ve bu değerler kullanılarak Cochran sabitleri ($G_{denysel}$), (5.3) ve (5.4) eşitlikleri ile hesaplanmıştır [22].

$$S^2_{denysel} = \frac{\sum_{i=1}^n S_i^2}{n} \quad (5.3)$$

$$G_{deneysel} = \frac{S_i^2(\max)}{\sum_{i=1}^n S_i^2} \quad (5.4)$$

Cochran sabitleri hesaplandıktan sonra deneysel veri gruplarına Cochran testi uygulanarak sonuçlar tablodan okunan G_{kritik} değerleri ile karşılaştırılmıştır. Deney sonuçlarına Cochran testi uygulandığında $G_{deneysel}$ değeri 0.58 olarak hesaplanmıştır, G_{kritik} değeri ise tablodan 0.67 olarak okunmuştur. $G_{deneysel} < G_{kritik}$ olması deneysel çalışma sonuçlarına istatistiksel değerlendirme yapılabileceğini göstermektedir.

Verilerin analiz sonuçları; Çizelge 5.7’de adsorpsiyona etki eden faktörlerin etki katsayıları, t ve p değerleri ile birlikte verilmiştir. Elde edilen R^2 değerinin %99.54 olması sonuç değerleri ile istatistiksel analiz sonucu elde edilen modelden hesaplanan değerlerin birbirine yakın olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.7 : K_F katsayılarına YA,T ve pH faktörlerinin etkisi.

Terim	Etki	Katsayı	SE katsayı	t	p
Sabit		0,093750	0,008500	11,03	0,058
YA	0,140000	0,070000	0,008500	8,24	0,077
T	-0,016000	-0,008000	0,008500	-0,94	0,519
pH	0,152500	0,076250	0,008500	8,97	0,071
YA*T	-0,016500	-0,008250	0,008500	-0,97	0,510
YA*pH	0,136000	0,068000	0,008500	8,00	0,079
YA*T*pH	-0,016500	-0,008250	0,008500	-0,97	0,510

$S=0,0240416$ $Press=0,036992$

$R-Sq= 99,54\%$ $R-Sq(pred) =70,38\%$ $R-Sq(adj) =96,76\%$

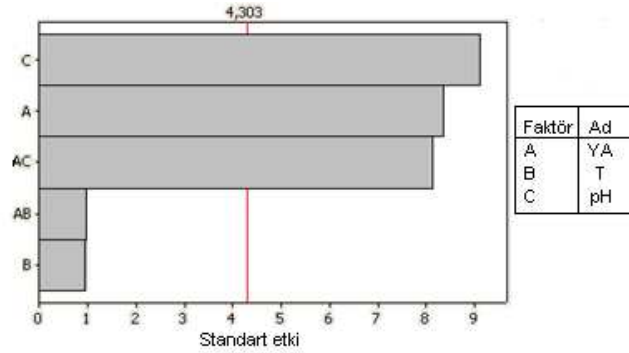
Minitab 15 programı ile elde edilen model denklemi (5.5) no’lu eşitlikle verilmiştir.

$$y = 0.093 + 0.07x_{YA} - 0.008x_T + 0.0763x_{pH} - 0.0083x_{YA}x_T + 0.068x_{YA}x_{pH} - 0.0082x_{YA}x_Tx_{pH} \quad (5.5)$$

(5.5) no’lu eşitlikten görüldüğü gibi verilerin analizi sonucunda üçüncü mertebe polinom ile sonuç değişkeni hesaplanabilmektedir. Temel, ikili ve üçlü etkileşim terimlerini içeren bu model denklemi % 99.54 güven düzeyindedir.

(5.5) denklemindeki katsayılar incelendiğinde; yüzey alanının ve pH değerinin kurşun adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesine etkisinin pozitif, sıcaklığın etkisinin ise negatif olduğu görülmektedir. Katsayının pozitif veya negatif olması adsorpsiyon kapasitesi ile doğru ya da ters orantılı olduğunu göstermektedir. Ayrıca,

en etkili parametrelerin pH ve yüzey alanı olduğu, sıcaklığın etkisinin ise negatif ve oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bununla beraber yüzey alanı ve pH'ın ikili etkileşiminin de oldukça etkili olduğu görülmektedir. Parametrelerin bu etkileri Şekil 5.19'da grafiksel olarak gösterilmiştir. Şekil 5.19'da açıkça görüldüğü gibi en etkili parametre pH'dır, ikinci sırada yüzey alanı, üçüncü sırada da pH ile yüzey alanının ikili etkileşimi gelmektedir, geri kalanların etkisi ise ihmal edilebilecek düzeydedir.



Şekil 5.19 : Parametrelerin standart etki grafiği.

Son olarak faktöriyel analiz sonuçları ile ANOVA tablosu oluşturulduğunda Çizelge 5.8'de görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli parametrelerin temel etkiler (YA, PH, T) olduğu, ardından sırasıyla ikili ve üçlü etkileşimlerin adsorpsiyon kapasitesini etkilediği belirlenmiştir.

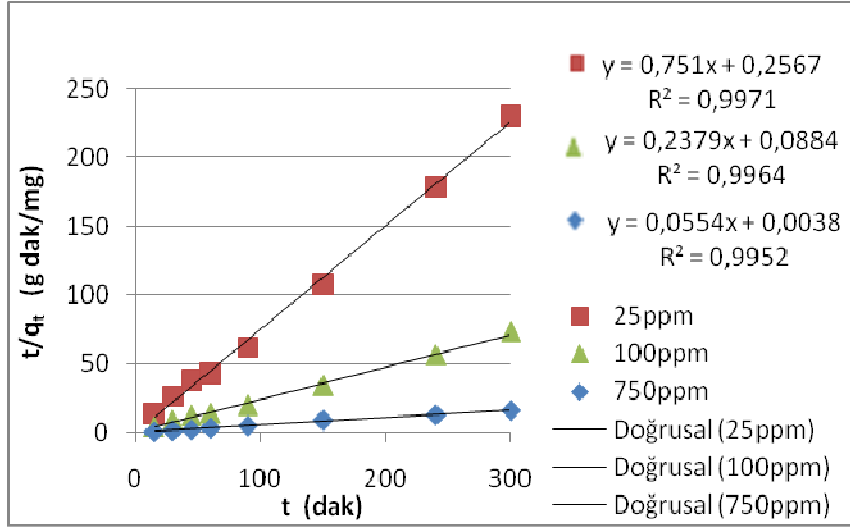
Çizelge 5.8 : K_f değerlerine uygulanan ANOVA analiz sonuçları.

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	p
Temel Etkiler	3	0,086225	0,0862245	0,0287415	49,73	0,104
İkili Etkiler	2	0,037537	0,0375365	0,0187683	32,47	0,123
Üçlü Etkiler	1	0,000544	0,0005445	0,0005445	0,94	0,510
Residual Error	1	0,000528	0,0005780	0,0005780		
Toplam	7	0,124884				

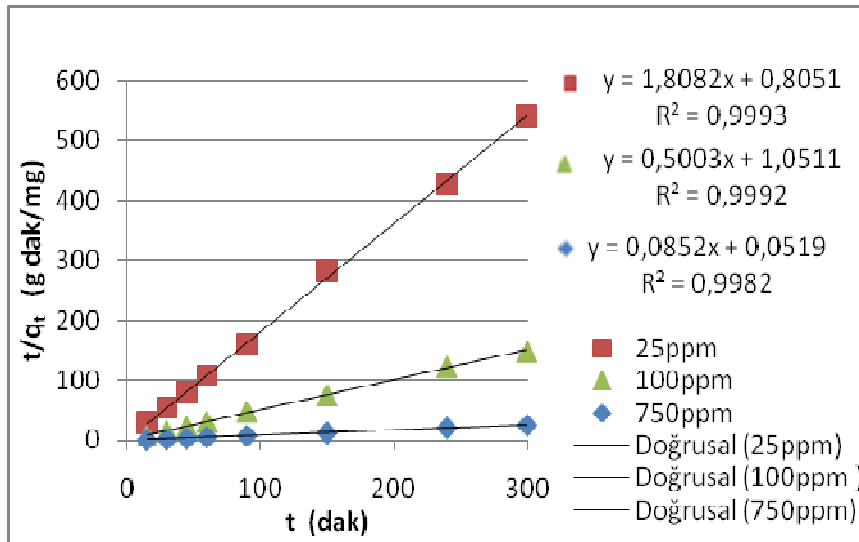
5.7.Adsorpsiyon Kinetik Modelinin Belirlenmesi

Bölüm 4.2'de açıklandığı gibi adsorpsiyon sürecine ait kinetik model ile adsorpsiyon mekanizması ve süresi belirlenebilmektedir. Bu çalışmada, sürenin adsorpsiyon kapasitesine olan etkisi farklı derişimlerdeki adsorbat çözeltileri için incelenmiştir (Şekil 5.1 ve 5.2). Bu deneylerden elde edilen sonuçların literatürde kurşun adsorpsiyonu için önerilen hayali ikinci mertbe kinetik modeline (4.14 eşitliği) uyup uymadığı da araştırılmıştır. Bu amaçla t/q_t değerleri y eksenine ve adsorpsiyon süreleri (t) x eksenine yerleştirilerek grafikler çizilmiştir. t/q_t ile t arasında çizilen

eğrinin eğimi $1/q_e$ değerini, ordinatı kestiği nokta olan kayım değeri de $1/q_e^2 k_2$ değerini vermekte ve buradan k_2 ve q_e değerleri hesaplanmaktadır.



Şekil 5.20 : Kestane kabuğu aktif karbonunun adsorpsiyon kinetiği.



Şekil 5.21 : Kayısı çekirdeği aktif karbonunun adsorpsiyon kinetiği.

Kestane kabuğu ve kayısı çekirdeği aktif karbonları ile 298K ve çözelti pH değerinin 5 olduğu koşullarda ve farklı çözelti derişimlerinde gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçları kullanılarak (4.14) no'lu eşitlikle hesaplanan q_e değerleri deneysel q_e değerleri ile karşılaştırılmalı olarak Çizelge 5.9 ve 5.10'da verilmiştir. Aynı çizelgelerde Şekil 5.20 ve 5.21'deki doğru denklemlerinin R^2 değerleri ve bu doğrulardan hesaplanan k_2 değerleri de verilmiştir.

Çizelge 5.9 ve 5.10'da görüldüğü gibi başlangıç kurşun derişimi artarken her iki aktif karbon için de adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı görülmektedir. (4.14) no'lu denklemden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri deneysel verilere çok yakın

olup elde edilen R^2 değerleri, kinetik modelin uygun olduğunu kanıtlamaktadır. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesinde hayali ikinci derece denklemin kullanılması adsorpsiyon mekanizmasını belirleyen adımın kimyasal etkileşimler yoluyla adsorpsiyon olabileceğini göstermektedir.

Çizelge 5.9 : Kestane kabuğu aktif karbonu için kinetik model katsayıları ile deneysel ve hesaplanan q_e değerleri.

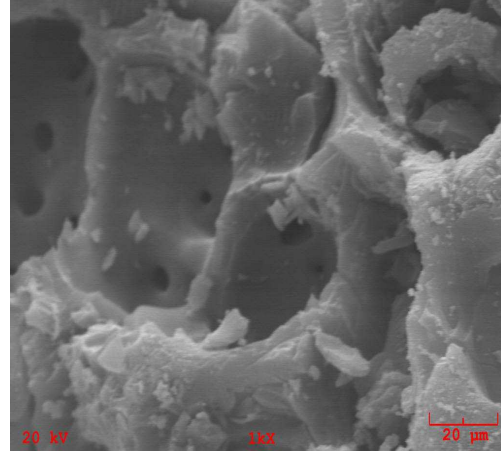
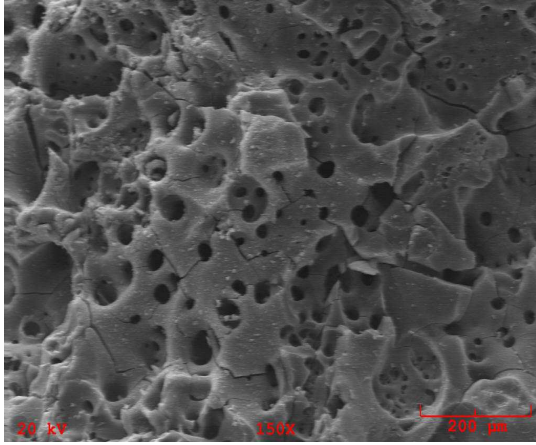
C_0 (ppm)	k_2	q_e (hesaplanan)	R^2	q_e (deneysel)
25	2.1971	1.3316	0.9971	1.45
100	0.6402	4.2034	0.9964	4.57
750	0.8077	18.0505	0.9952	17.65

Çizelge 5.10 : Kayısı çekirdeği aktif karbonu için kinetik model katsayıları ile deneysel ve hesaplanan q_e değerleri.

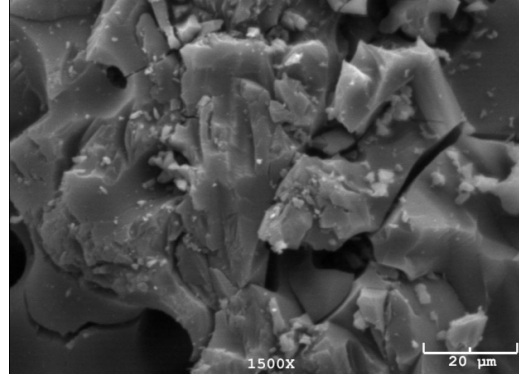
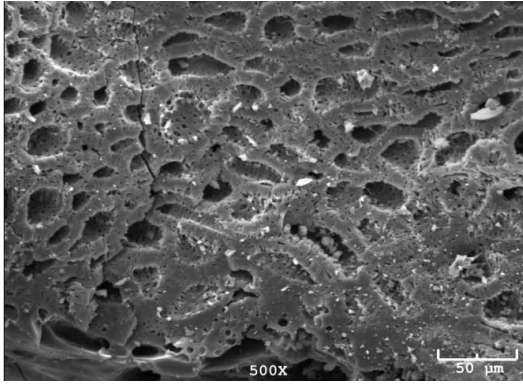
C_0 (ppm)	k_2	q_e (hesaplanan)	R^2	q_e (deneysel)
25	0.5530	4.0611	0.9993	0.55
100	0.2381	1.9988	0.9992	1.94
750	0.1398	11.7172	0.9982	10.72

5.8.SEM Görüntüleri

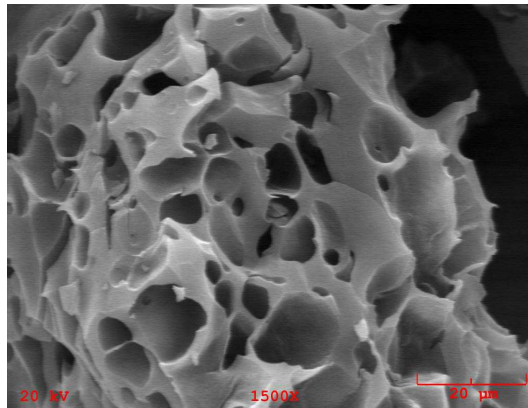
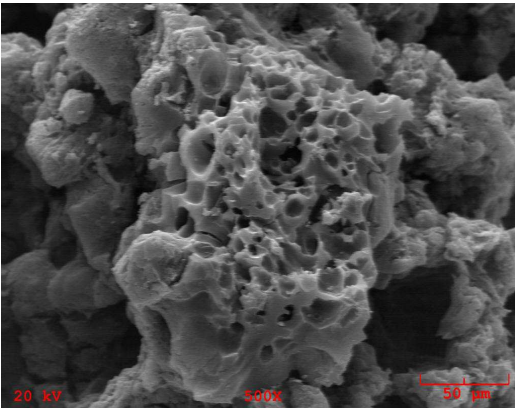
Adsorpsiyon süreçlerinin mikroyapı üzerine olan etkilerini görmek amacıyla; kestane kabuğu ve kayısı çekirdeği hammaddelerinden elde edilen aktif karbonların kurşun adsorpsiyonu öncesindeki ve sonrasındaki SEM mikroyapı görüntüleri, JEOL model JSM-T330 cihazı kullanılarak incelenmiş ve seçilen mikroyapı görüntüleri Şekil 5.22-5.25'te sunulmuştur. Ortalama tanecik çapı 0.977 nm olan kestane kabuğundan ve tanecik çapı 1-1.4 nm aralığında olan kayısı çekirdeğinden üretilmiş aktif karbon numunelerinin mikroyapı görüntüleri Şekil 5.22 ve 5.24'te verilmiştir. Aktif karbonların $T=328K$, $pH=5$, ve $C_0=750$ ppm'de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu sonrası mikroyapı görüntüleri Şekil 5.23 ve 5.25'te incelendiğinde ise, adsorplanan kurşun iyonlarının aktif karbon yüzeyinde tutunduğu ve amaçlanan adsorplama işleminin başarıyla gerçekleşmiş olduğu görülmektedir.



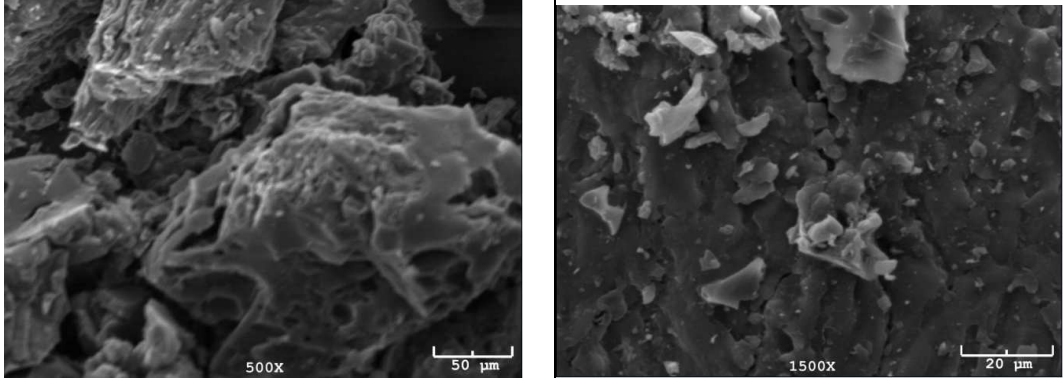
Şekil 5.22: Kayısı çekirdeği aktif karbonunun mikroyapı görüntüleri.



Şekil 5.23: Kayısı çekirdeği aktif karbonunun kurşun adsorpsiyonu sonrasında mikroyapı görüntüleri.



Şekil 5.24: Kestane kabuğu aktif karbonunun mikroyapı görüntüleri



Şekil 5.25: Kestane kabuğu aktif karbonunun kurşun adsorpsiyonu sonrasında mikroyapı görüntüleri

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Kestane kabuğu ve kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbonların sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının gideriminde adsorban olarak kullanılabilirliğinin araştırıldığı bu çalışmanın genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

1. Adsorpsiyon süresinin etkisi incelendiğinde her iki aktif karbon için ilk 15 dakikadaki kurşun gideriminin çok hızlı olduğu, daha sonra yavaşlayarak en yüksek değere ulaştığı ve sabitlendiği belirlenmiştir. Adsorpsiyonun dengeye ulaştığı süre kestane kabuğu ve kayısı çekirdeği aktif karbonları için sırasıyla, 90 ve 60 dakikada olarak belirlenmiştir.
2. Sonuçlar incelendiğinde başlangıç kurşun iyon derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ancak kurşun giderim yüzdesinin azaldığı görülmüştür. Her iki aktif karbon için farklı koşullarda elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde maksimum adsorpsiyon kapasiteleri kurşun iyonu derişimi 750ppm olan çözelti kullanılması halinde elde edilmiştir.
3. Kayısı çekirdeği aktif karbonuna göre daha fazla fonksiyonel gruba ve gözenekliliğe sahip olan kestane kabuğu aktif karbonunun adsorpsiyon özelliklerinin (kurşun giderimi yüzdesi ve adsorpsiyon kapasitesi) daha iyi olduğu saptanmıştır.
4. Çözelti pH değeri arttıkça her iki aktif karbon için adsorplanan kurşun miktarı artmıştır. Bu artışın nedeni çözeltilerdeki kurşun iyonları ile yarışan hidrojen iyonların azalmasıdır.
5. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitesi biraz azalmıştır. Bu sonuç, adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu göstermiştir. Ancak, adsorpsiyon kapasitesine sıcaklığın etkisinin oldukça düşük olduğu ve çözelti pH değerinin etkisinin yanında ihmal edilebilecek düzeyde olduğu belirlenmiştir.

6. Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılmasında adsorpsiyon izotermlerinden yararlanılmıştır. Kestane kabuğu ve kayısı çekirdeği aktif karbonları ile farklı sıcaklık ve pH değerlerinde gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçları kullanılarak Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri türetilmiştir. İzoterm modellerinin regresyon katsayıları (R^2 değerleri) ve deneysel olarak bulunan adsorpsiyon kapasiteleri ile izoterm modellerinden hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında, deney sonuçlarına en uygun modelinin Freundlich izoterm modeli olduğu belirlenmiştir.
7. Adsorpsiyon için en uygun izoterm olarak belirlenen Freundlich izoterminden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili katsayısına (k_f) aktif karbonun yüzey alanı, çözeltinin pH değeri ve sıcaklık gibi parametrelerin tekli ve ortak etkileri 2^3 faktöriyel tasarıma göre istatistiksel olarak da değerlendirilmiş ve regresyon katsayısı 0.9954 olan ampirik bir eşitlik türetilmiştir.
8. İstatistiksel değerlendirme sonucunda, çözelti pH değeri, aktif karbonun yüzey alanı ve bu iki parametrenin ikili etkileşimlerinin adsorpsiyon kapasitesini belirleyen en etkili parametreler olduğu ve pozitif yönde etkiledikleri, sıcaklığın etkisinin ise negatif ve oldukça düşük olduğu belirlenmiştir.
9. Farklı derişimlerdeki adsorbat çözeltileri için optimum adsorpsiyon süresinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesinde de kullanılmış ve deney sonuçlarının hayali ikinci mertebe kinetik modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Deneysel sonuçlardan elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ile kinetik modelden hesaplananlar karşılaştırılmıştır. Deneysel ve hesaplanan sonuçların uyumlu olması adsorpsiyon mekanizmasını belirleyen adımın kimyasal etkileşimler yoluyla adsorpsiyon olduğunu göstermiştir.
10. Kestane kabuğu ve kayısı çekirdeği gibi bitkisel atıklardan üretilen aktif karbonların adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM mikroyapı görüntüleri karşılaştırıldığında sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının adsorpsiyonunun başarıyla gerçekleştirildiği belirlenmiştir.

6.2. Öneriler

1. Aktif karbonların farklı ağır metalleri ve organik maddeleri içeren çözeltilerdeki kurşun iyonlarını adsorplama özellikleri araştırılabilir.
2. Farklı adsorbanların aynı koşullardaki adsorpsiyon kapasiteleri belirlenerek bu çalışmada kullanılan aktif karbonları ile karşılaştırılabilir.
3. Adsorpsiyon mekanizmasını ayrıntılı olarak açıklamak için adsorpsiyon sürecine difüzyonun etkisi incelenebilir.
4. Adsorpsiyona sıcaklığın etkisinin incelendiği deneyler geliştirilerek adsorpsiyon sürecine ait termodinamik parametreler hesaplanabilir.

KAYNAKLAR

- [1]**Casas, S.C., Sordo, J.**, 2006. Lead Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects, Elsevier.
- [2]Madencilik Özel ihtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001. Ankara, ISBN 975-19-2858-3.
- [3]**U.S. Department of Health and Human Services**, 2007. Toxicological Profile for Lead, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- [4]**Sarkar, B.**, 2002. Heavy Metals in the Environment, Marcel Dekker, Inc., New York.-Basel.
- [5]**Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği**, Yayımlandığı Resmi Gazate Tarihi: 31 Aralık 2004 Sayı: 25687.
- [6] http://who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf, Erişim 6.6.2009
- [7]**TS-266**, 2005. Türk Standardı, Sular- İnsani Tüketim Amaçlı Sular, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [8] <http://epa.gov/air.criteria.htm>, Erişim 6.6.2009
- [9]**Özacar, M., Ayhan Şengil, İ.A. ve Harun Türkmenler, H.**, 2008. Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin, *Chemical Engineering Journal*, **143**, 32-42.
- [10]**Kołodynska, D., Skwarek, E., Hubicki, Z. ve Janusz**, 2009. Effect of adsorption of Pb(II) and Cd(II) ions in the presence of EDTA on the characteristics of electrical double layers at the ion exchanger/NaCl electrolyte solution interface, *Journal of Colloid and Interface Science*, **333**, 448-456.
- [11]**Eroğlu, V.**, 2002. Atıksuların tasfiyesi, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.
- [12]**Ford, D.L.**, 1992. Toxicity Reduction: Evaluation and Control, Technomic Publishing Company Inc., Volume 3, Lancaster, PA.
- [13]**Cooke, M., Poole C.F.**, 2000. Encyclopedia of Separation Science, Vol. 7. Academic Press, London.

- [14]Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries, European Commission
- [15]**Raousseau, R.VV.**, 1987. Handbook of Separation Process Technology, *Georgia Institute of Technology*, Wiley, New York.
- [16]**Baker, R.W.**, 2004. Membran Technology and Applications, John Wiley & Sons Ltd., England, Second Edition.
- [17]**Drinan, J.E.**, 2001. Water & Waste Water Treatment, A Guide for the Nonengineering Professional, CRC Press LLC.
- [18]**Svarovsky, L.**, 2000. Solid-liquid Separation, fourth edition, Butterworth Heinemann.
- [19]**Weber, W.J.**, 1972. Physicochemical Processes: For Water Quality Control, Wiley Interscience, NY.
- [20]**Başural, Y.**, 1996. Çeşitli Adsorbanlarla fosfat giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi* İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [21]**Mc Kay, G.**, 1996. Use of adsorbents for the removal of pollutants from waste water, CRC Press, Inc, USA.
- [22]**Özçimen, D.**, 2007. Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [23]**Yuana, H., Zhanga, J., Lua, Z., Mina, H. ve Wuc, C.**, 2009. Studies on biosorption equilibrium and kinetics of Cd^{2+} by *Streptomyces* sp. K33 and HL-12, *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 423–431.
- [24]**Onyancha, D., Ward Mavura, W., Ngila, J.C., Ongoma, P., Chacha, J.**, 2008. Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algae biosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*, *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 605–614.
- [25]**Erdoğan, Y.A.**, 2005. Atık sulardan çeşitli adsorbanlarla arsenik giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [26]**Othmer, K.**, 2008. Separation Technology, John Wiley & Sons Inc, 2nd Ed, Vol.1, USA.
- [27]<http://en.wikipedia.org/wiki/Adsorption>, Erişim 11.4.2009
- [28]<http://books.google.com/books>, Erişim 27.4.2009. **Lee, S., Lee, L.**, Encyclopedia of Chemical Processing

- [29]**Li, W., Zhang, L., Peng J., Li, N., Zhang S. ve Guo, S.**, 2008. Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies, *industrial crops and products*, **28**, 294-302.
- [30]**Han, R., Zou, W., Zhang, Z., Shi, J., Yang, J.**, 2006. Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand ,I. Characterization and kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, **B137**, 384–395.
- [31]**Küçükgül, E.Y.**, 2004. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi, *Fen ve Mühendislik Dergisi*, **6(3)**, 41-56.
- [32]**Aygün, A.**, 2002. Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [33]**Filiz, E.**, 2007. Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [34]**Chaari, I., Fakhfakh, E., Chakroun, S., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Rocha, F. ve Jamoussi, F.**, 2008. Lead removal from aqueous solutions by a Tunisian smectitic clay, *Journal of Hazardous Materials*, **156**, 545–551.
- [35]**Paulino,A.T., Santos, L.B., Nozaki, J.**,2008. Removal of Pb²⁺, Cu²⁺, and Fe³⁺ from battery manufacture wastewater by chitosan produced from silkworm chrysalides as a low-cost adsorbent, *Reactive & Functional Polymers*, **68**, 634–642.
- [36]http://en.wikipedia.org/wiki/Activated_alumina.Erişim 12.4.2009
- [37]**Marsh, H.**, 2002. Porosity in carbons, in *Foundation Course Lectures*, UK.
- [38]**Gerhartz, W.**, 1986. Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry, **A5**, 124-140, VCH, Almany.
- [39]**Kroschwitz, J.I.**, 1992. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, John Wiley&Sons, Fourth Edition, **4**, 1015-1035.
- [40]**Singh, C.K., Sahu, J.N., Mahalik, K.K., Mohanty, C.R., Mohan, B.R. ve Meikap, B.C.**, 2008. Studies on the removal of Pb(II) from wastewater by activated carbon developed from *Tamarind wood* activated with sulphuric acid, *Journal of Hazardous Materials*, **153**, 221–228.

- [41]Madhava Rao, M., Chandra Rao, G.P., Sessaiah, K., Choudary, N.V. ve Wang, M.C., 2008. Activated carbon from *Ceiba pentandra* hulls, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of lead and zinc from aqueous solutions, *Waste Management*, **28**, 849–858.
- [42]Sekar, M., Sakthi, V. ve Rengaraj, S., 2004. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell, *Journal of Colloid and Interface Science*, **279**, 307–313.
- [43]Pehlivan, E., Yanık, B.H., Ahmetli, G. ve Pehlivan, M., 2008. Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp, *Bioresource Technology*, **99**, 3520–3527.
- [44]Naiyaa, T.K., Bhattacharya, A.K., Mandal, S. ve Das S.K., 2008. The sorption of lead(II) ions on rice husk ash, *Journal of Hazardous Materials xxx*, xxx–xxx
- [45]Patnukao, P., Kongsuwan, A. ve Pavasant, P., 2008. Batch studies of adsorption of copper and lead on activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn. Bark, *Journal of Environmental Sciences*, **20**, 1028–1034.
- [46]Gupta, V.K., Gupta, M. Ve Sharma, S., 2001. Process development for the removal for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud- an aluminium industry waste, *Wat. Res.*, Vol. 35, No.5, 1125-1134.
- [47]Imamoglu, M. ve Tekir, O., 2008. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks, *Desalination*, **228**, 108–113.
- [48]El-Ashtoukhy, E.-S.Z., Amin, N.K. ve Abdelwahab, O., 2008. Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent, *Desalination*, **223**, 162–173.
- [49]Ayyappan, R., Carmalin Sophia, A., Swaminathan K. ve Sandhya, S., 2005. Removal of Pb(II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes, *Process Biochemistry*, **40**, 1293–1299.
- [50]Gupta, N., Amritphale, S.S. ve Chandra, N., 2008. Removal of lead from aqueous solution by hybrid precursor prepared by rice hull, *Journal of Hazardous Materials*, xxx, xxx–xxx
- [51]Sarıkaya, Y., 2000. Fizikokimya, Gazi Kitapevi, Ankara .

- [52]**Tien, C.**, 1994. Adsorption Calculations and Modeling, Butterworth-Heinemann, MA.
- [53]**Dabrowski, A. ve Tertykh, V.A.**, 1996. Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents, Elsevier, Netherlands.
- [54]**Noll, E.K., Gounaris, V. ve Hov, W.S.**, 1992. Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers
- [55]**Condon, J.B.**, 2006. Surface Area and Porosity determinations by Physisorption Measurements and Theory, Elsevier, Netherlands.
- [56]**Inglezakis, V.J. ve Pouloupoulos, S.G.**, 2006. Adsorption, ion Exchange and catalysis design of operations and environmental applications, Elsevier, Netherlands.
- [57]**Nunes, A.A., Franca, A.S. ve Oliveira, L.S.**, 2009. Activated Carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues, *Bioresource Technology*, **100**, 1786-1792.
- [58]**Hameed, B.H. ve Daud, F.B.M.**, 2008. Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: *Hevea brasiliensis* seed coat, *Chemical Engineering Journal*, **139**, 48–55.
- [59]**Nadeem, M., Mahmood, A., Shahid, S.A., Shah S.S., Khalid, A.M. ve McKay, G.**, 2006. Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, **B138**, 604–613.
- [60]**Lagergren, S.**, 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, *Band 24* 4, pp. 1–39.
- [61]**Lugo-Lugo, V., Hernandez-Lopez, S., Barrera-Diaz, C., Urena-Nunez, F. Ve Bilyeu, B.**, 2008. A comparative study of natural, formaldehyde-treated and copolymer-grafted orange peel for Pb(II) adsorption under batch and continuous mode, *Journal of Hazardous Materials*,
- [62]**Sangi, M.R., Shahmoradi, A., Zolgharnein, J., Azimi, G.H. ve Ghorbandoost M.**, 2008. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using *Ulmus carpinifolia* and *Fraxinus excelsior* tree leaves, *Journal of Hazardous Materials*, **155**, 513-522.
- [63]**Gerçel, Ö. ve Gerçel, H.F.**, 2007. Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*, *Chemical Engineering Journal*, **132**, 289-297.

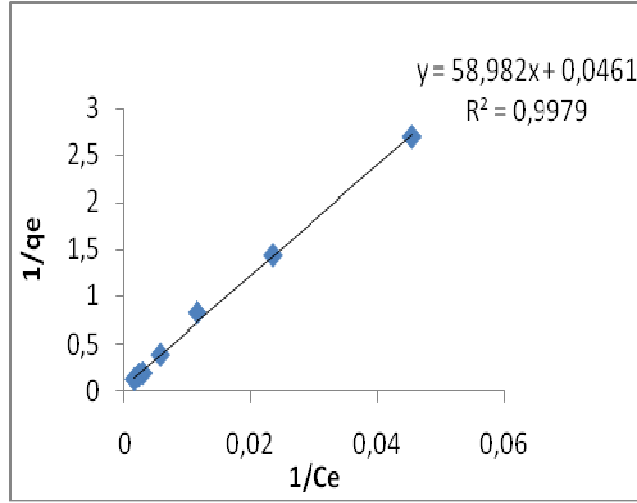
- [64]**Bhattacharyya, K.G. ve Gupta, S.S.**, 2006. Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, *Adsorption*, **12**, 185–204.
- [65]**Aroua, M.K., Leong, S.P.P., Teo, L.Y., Yin, C.Y. ve and W.M.A.W.**, 2008. Real-time determination of kinetics of adsorption of lead(II) onto palm shell-based activated carbon using ion selective electrode, *Biosource Technology*, **99**, 5786-5792.
- [66]**Ho, Y.S. ve McKay, G.**, 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, **34**, 451–465.
- [67]**Ho, Y.S. ve McKay, G.**, 1998a. The sorption of lead(II) ions on peat, *Wat. Res.* Vol. 33, No. 2, 578-584.
- [68]**Ho, Y. S. ve McKay, G.**, 1998b. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Safety and Environmental Protection*, **76B**, 183-191.
- [69]**Ho, Y. S. ve McKay, G.**, 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Wat. Res.*, Vol. 34, No. 3, 735-742.
- [70]**Huang, M., Peng,Q. ve Li X.**, 2006. Rapid and Effective Adsorption of Lead Ions on Fine Poly(phenyleneACHTUNGTTRENNUNGdiamine) Microparticles, *Chem. Eur. J.*, **12**, 4341 – 4350.
- [71]**Ho, Y.S. ve McKay, G.**, 1998c. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Safety and Environmental Protection*, **76B**, 332-340.
- [72]**Weber,W.J. ve Morris, J.C.**, 1963. Kinetics of adsorption of Carbon from Solutions *J. Sanit. Engg. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, **89**, 31–63.
- [73]**McKay, G., Otterburn, M.S. ve Sweeney, A.G.**, 1981. Surface mass transfer processes during colour removal from effluent using silica, *Water Res.*, **15**, 327–331.
- [74]**Mittal, A., Kaur, D. ve Mittal, J.**, 2009. Batch and bulk removal of a triarylmethane dye, Fast Green FCF, from wastewater by adsorption over waste materials, *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 568–577.
- [75]**Naiyaa,T.K., Chowdhury,P., Bhattacharya ve Das S.K.**, 2009. Saw dust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, **148**, 68–79.

- [76]**Doğan, M., Abak, H. Ve Alkan M.**, 2009. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters, *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 172–181.
- [77]**Mall, I.D., Srivastava, V.C. ve Agarwal, N.K.**, 2007. Adsorptive removal of Auramine-O: Kinetic and equilibrium study, *Journal of Hazardous Materials*, **143**, 386–395.
- [78]**Srivastava, V.C., Swamy, M.M., Mall I.D., Prasad,B. ve Mishra I.M.**, 2006. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **272**, 89–104.
- [79]**Mane, V.S., Mall, I.D. ve Srivastava, V.C.**, 2007. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash, *Journal of Environmental Management*, **84**, 390–400.
- [80]**Sreejalekshmi, K.G., Krishnan, K. A. ve Anirudhan,T.S.**, 2008. Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies, *Journal of Hazardous Materials*, **xxx**, xxx–xxx.
- [81]**Kazemipour, M., Ansari, M.,Tajrobehkar, S., Majdzadeh, M. ve Kermani, H.R.**, 2008. Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone, *Journal of Hazardous Materials*, **150**, 322–327.
- [82]**Kobyas, M., Demirbas, E., Senturk, E. ve Ince M.**, 2005. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot Stone, *Bioresource Technology*, **96**, 1518–1521.
- [83]**Farinella, N.V., Matos, G.D., Lehmann, E.L. ve Arruda, M.A.Z.**, 2008. Grape bagasse as an alternative natural adsorbent of cadmium and lead for effluent treatment, *Journal of Hazardous Materials*, **154**, 1007–1012.
- [84]**Guerra, D.L, Lemos, V.P., Angelica, R.S. ve Airoidi, C.**, 2008. The modified clay performance in adsorption process of Pb²⁺ ions from aqueous phase- Thermodynamic study, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **322**, 79–86.

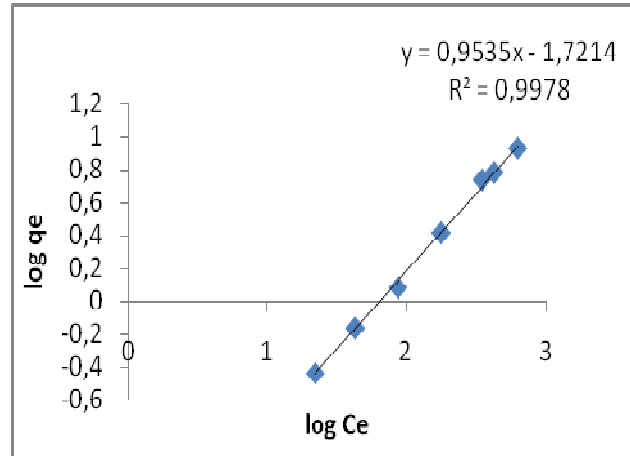
- [85]**Wang, S., Terdkiatburana, T., Tade, M.O.**, 2008. Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems, *Separation and Purification Technology*, **62**, 64–70.
- [86]**Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben N., Feki, M., Jamoussi F. ve Montiel, A.**, 2008. Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock, *Journal of Hazardous Materials*, **156**, 412–420

EKLER

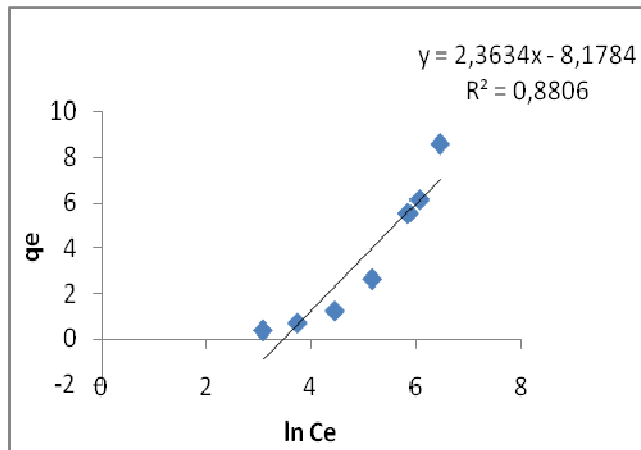
EK A.1 : Kurşun adsorpsiyon deney sonuçlarının Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi



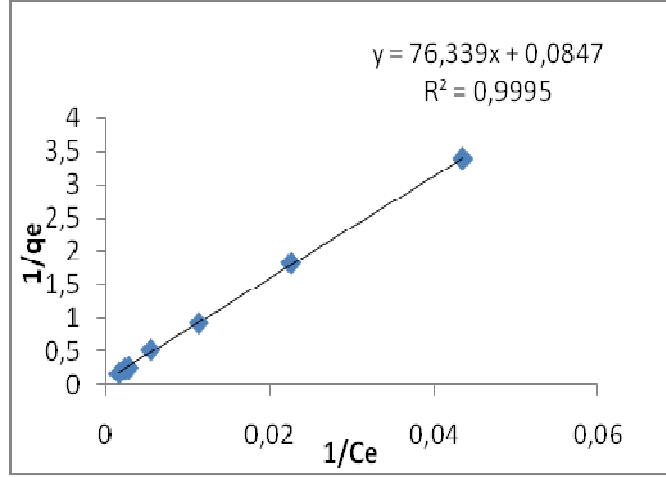
Şekil A.1 : Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 298K ve pH=2’de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu



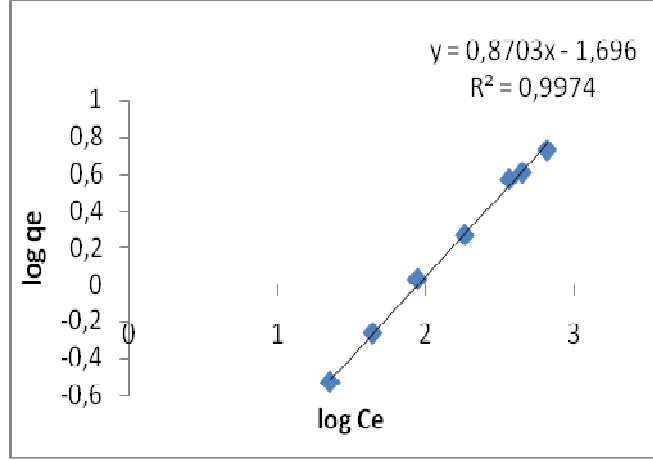
Şekil A.2 : Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 298K ve pH=2’de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu



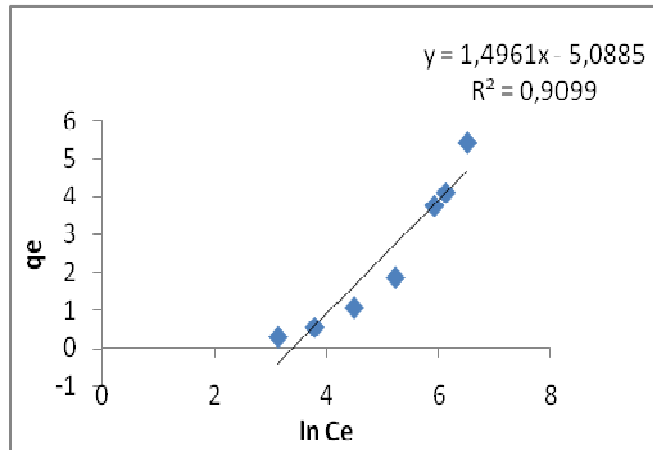
Şekil A.3 : Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 298K ve pH=2’de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu



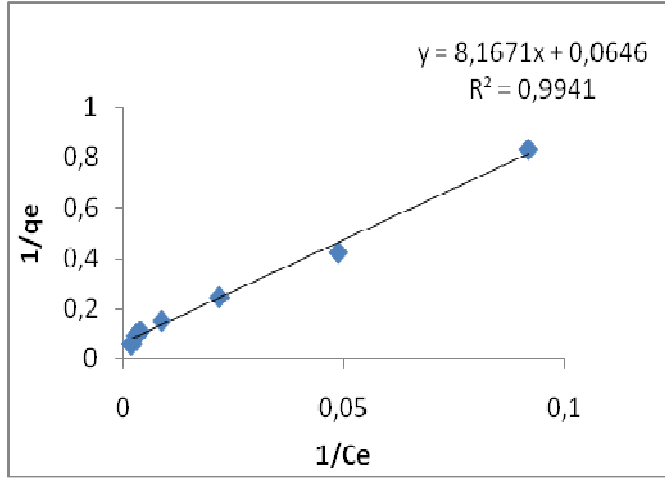
Şekil A.4 : Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 328K ve pH=2’de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu



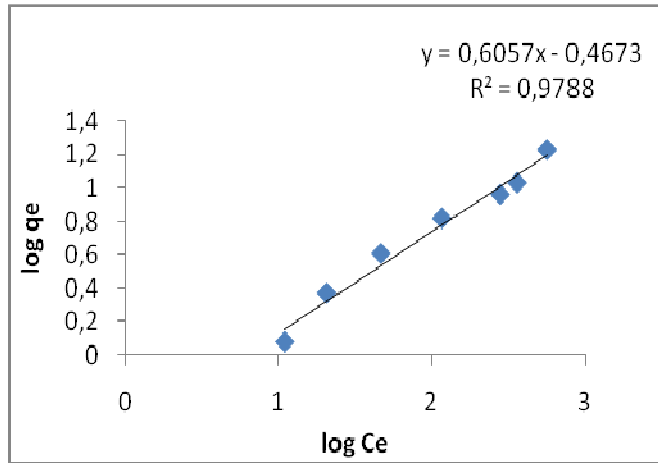
Şekil A.5 : Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 328K ve pH=2’de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu



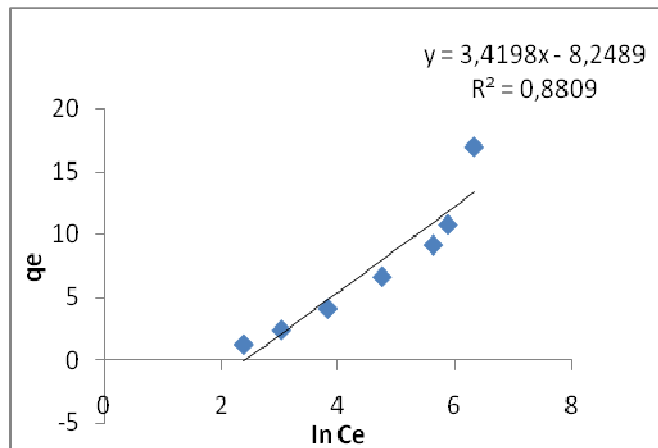
Şekil A.6 : Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 328K ve pH=2’de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu



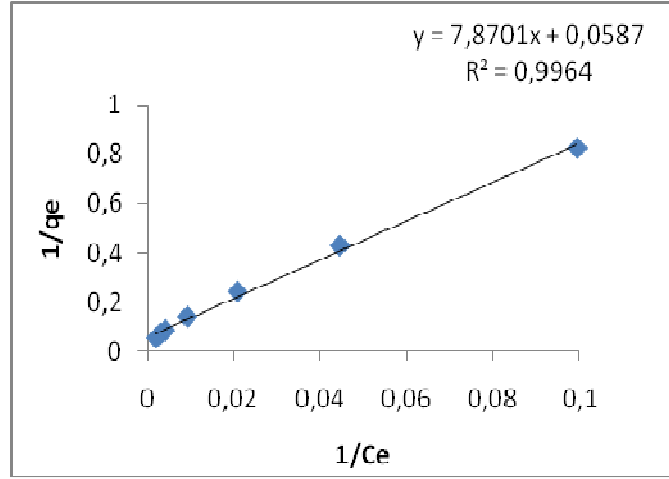
Şekil A.7: Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 298K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu



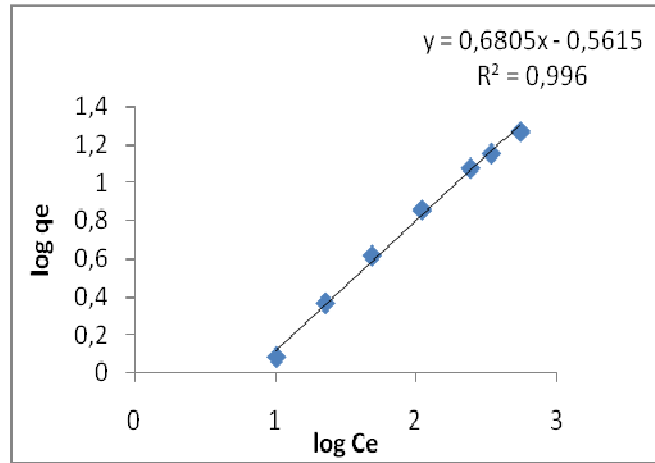
Şekil A.8: Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 298K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu



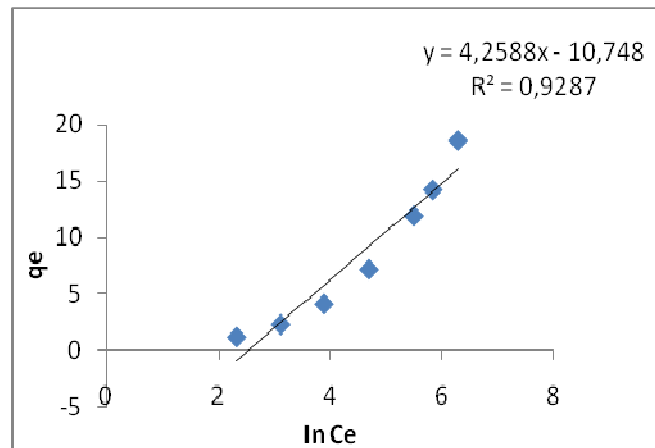
Şekil A.9: Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 298K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu



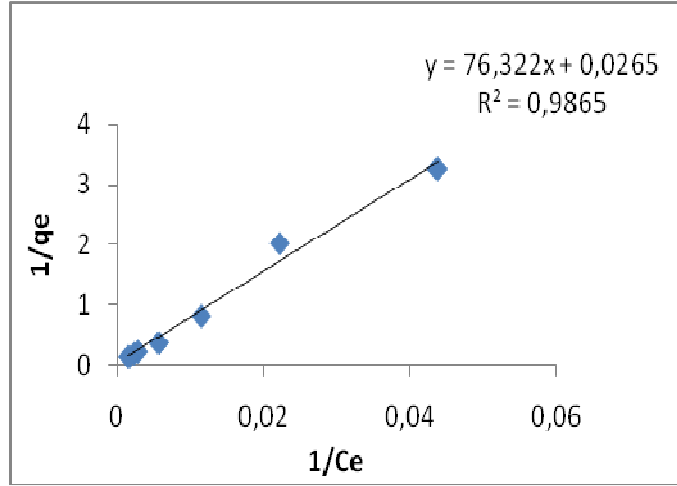
Şekil A.10: Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 328K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu



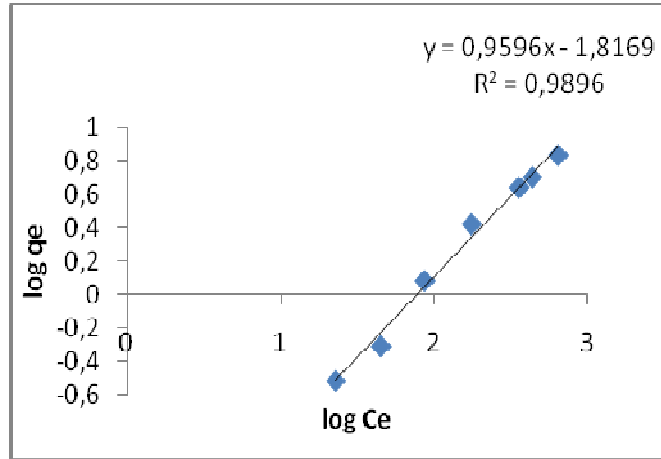
Şekil A.11: Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 328K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu



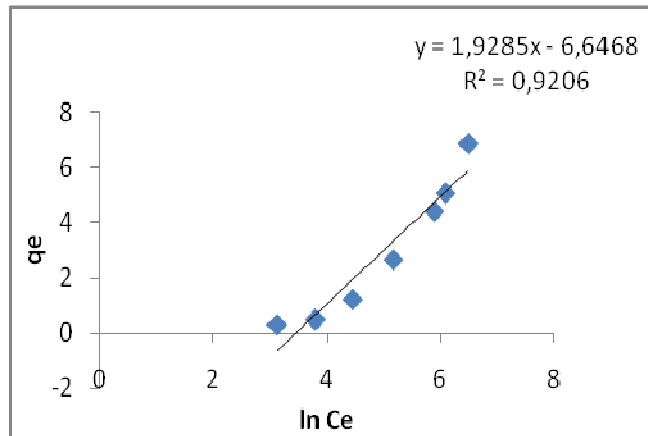
Şekil A.12: Kestane kabuğu aktif karbonunu ile 328K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu



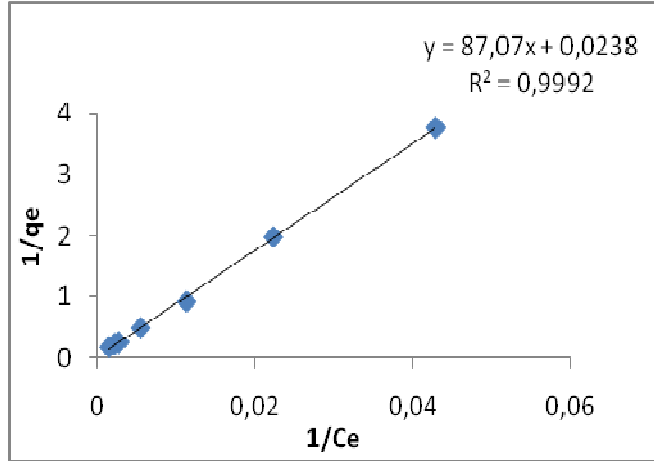
Şekil A.13: Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 298K ve pH=2’de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu



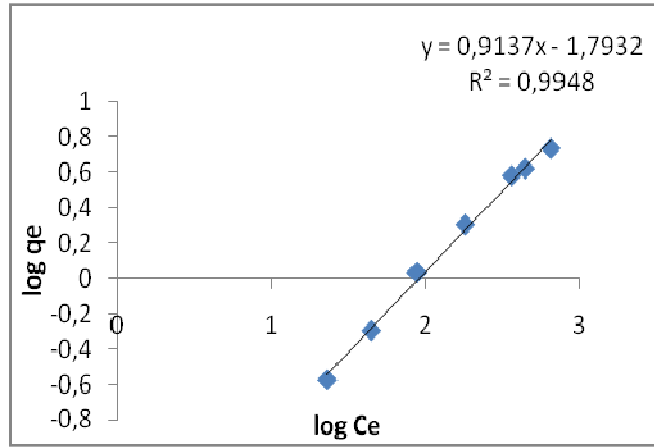
Şekil A.14: Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 298K ve pH=2’de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu



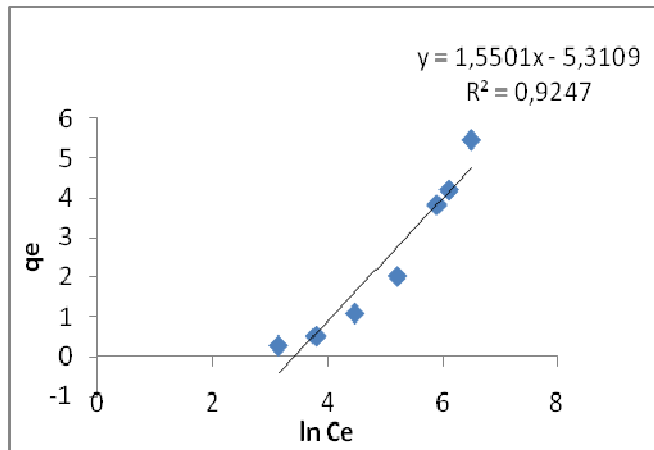
Şekil A.15: Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 298K ve pH=2’de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu



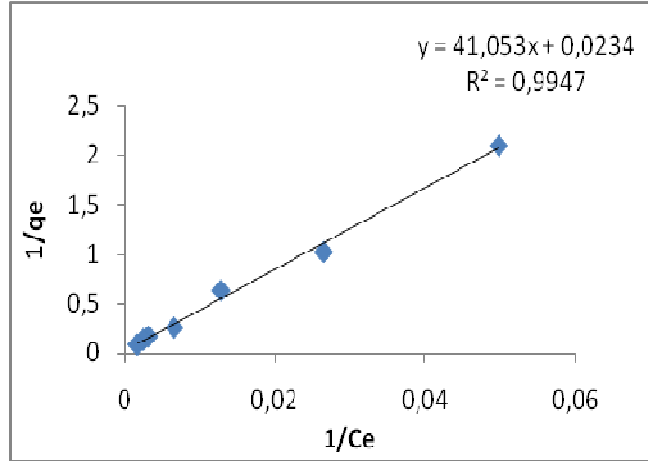
Şekil A.16: Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 328K ve pH=2’de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu



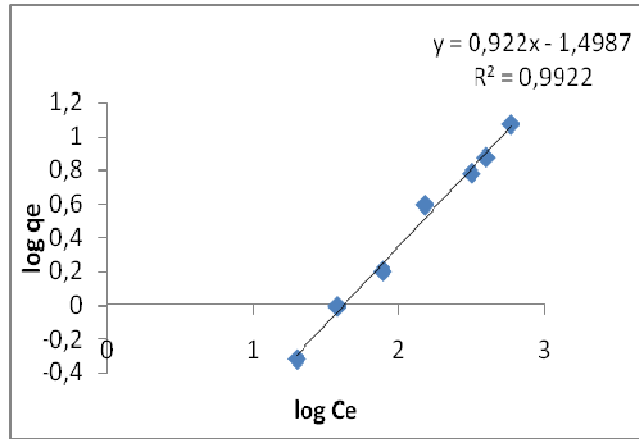
Şekil A.17: Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 328K ve pH=2’de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu



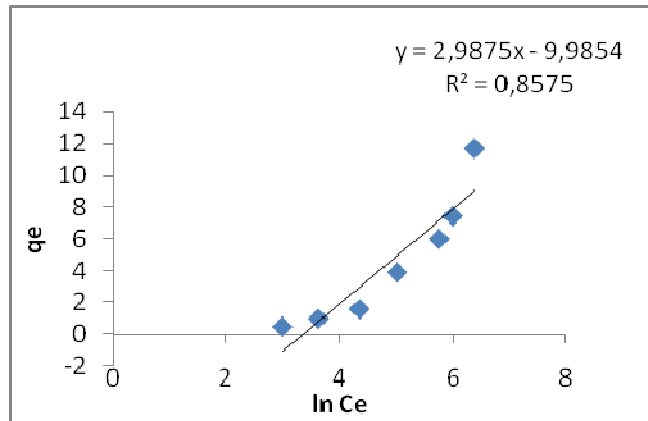
Şekil A.18: Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 328K ve pH=2’de gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu



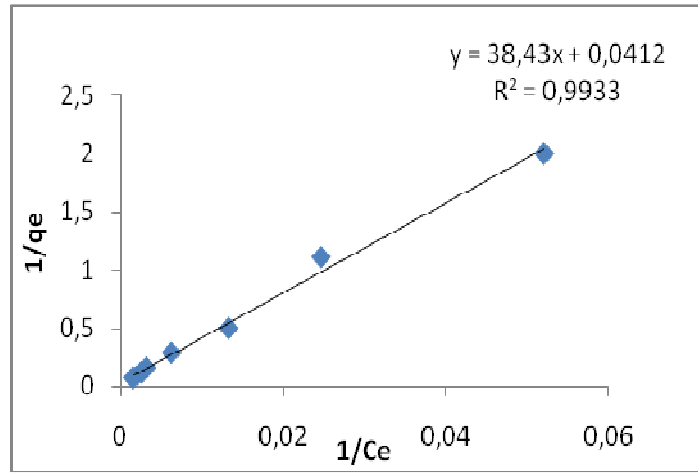
Şekil A.19: Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 298K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu



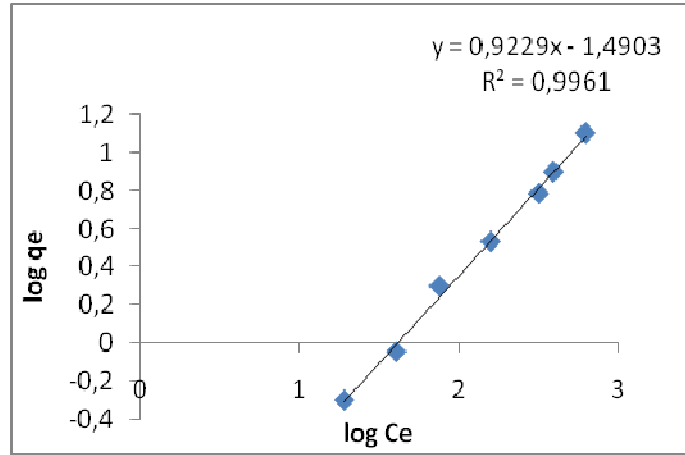
Şekil A.20: Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 298K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu



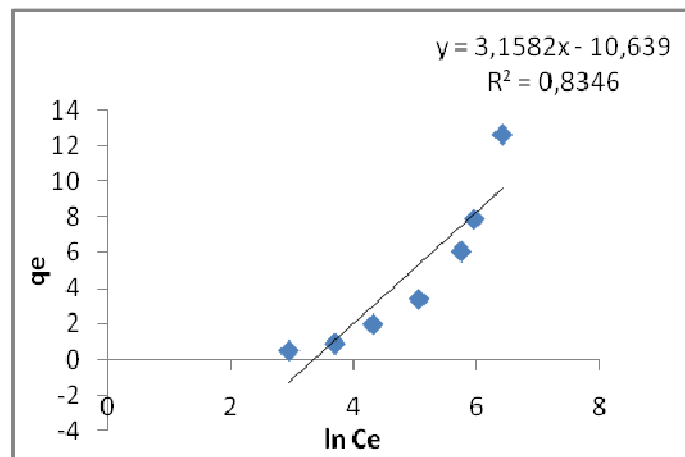
Şekil A.21: Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 298K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu



Şekil A.22: Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 328K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Langmuir izotermi ile uyumu



Şekil A.23: Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 328K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Freundlich izotermi ile uyumu



Şekil A.24: Kayısı çekirdeği aktif karbonunu ile 328K ve pH=5'te gerçekleştirilen kurşun adsorpsiyonu deney sonuçlarının Temkin izotermi ile uyumu

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Esin KAYMAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Bursa, 29.01.1985

Adres: Fulya mah.Ortaklar cad. Akıncıbayırı sk. Ay Apt. No:9/2 Şişli/İstanbul

Lisans Üniversite: İstanbul Üniversitesi