

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**UÇUCU KÜL İLE AĞIR METALLERİN GİDERİMİ İÇİN  
OPTİMUM KOŞULLARIN BELİRLENMESİ**

**HAİBİBU XİYİLİ**

**KOCAELİ 2015**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**UÇUCU KÜL İLE AĞIR METALLERİN GİDERİMİ İÇİN**  
**OPTİMUM KOŞULLARIN BELİRLENMESİ**

**HAİBİBU XİYİLİ**

**Doç.Dr. Deniz BİNGÖL**  
**Danışman, Kocaeli Üniv.**

**Yrd.Doç.Dr. Ümit AY**  
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**

**Doç.Dr. Mehmet AKYÜZ**  
**Jüri Üyesi, Bülent Ecevit Üniv.**



.....



.....



.....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 18.02.2015**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışma; sulu çözeltilerden bakır, çinko, kurşun, mangan ve nikel gibi ağır metallerin gideriminde kömür uçucu külün bir adsorban olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla önerildi. Adsorpsiyon çalışmalarında adsorban olarak hem işlem görmemiş orijinal uçucu kül hem de planetary değirmende mekanik olarak aktifleştirilen uçucu kül kullanıldı. Adsorpsiyona etki eden faktörler deneysel tasarım yaklaşımı ile değerlendirildi. Optimize edilen adsorpsiyon şartlarında bütün metallerin yüksek verimle giderimi için hem orijinal uçucu külün hem de aktifleştirilen uçucu külün etkili bir adsorban olarak kullanımı sağlandı.

Tez çalışmamda ve tezimin hazırlanmasında doğrudan katkısı bulunan, beni destekleyip yönlendiren danışmanım değerli hocam Doç.Dr. Deniz BİNGÖL'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi arz ederim.

Yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden her fırsatta yararlanmama olanak sağlayan değerli hocam Prof.Dr. Ufuk YILDIZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı yaparken psikolojik ve teknik desteklerini esirgemeyen bana yardım eden değerli laboratuvar arkadaşım Seda ÇETİNTAŞ'a ve yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşım Arş.Gör. Sevinç İLKAR ERDAĞI'na teşekkür ederim.

Mart - 2015

Haibibu XIYILI

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ .....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT .....	ix
GİRİŞ .....	1
1. GENEL BİLGİLER.....	2
1.1. Uçucu Kül .....	2
1.2. Ağır Metaller .....	3
1.2.1. Bakır (Cu) .....	4
1.2.2. Mangan (Mn) .....	5
1.2.3. Nikel (Ni) .....	5
1.2.4. Kurşun (Pb).....	5
1.2.5. Çinko (Zn).....	6
1.3. Adsorpsiyon .....	7
1.3.1. Adsorpsiyon türleri .....	9
1.3.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler .....	9
1.4. Adsorpsiyon Kinetiği .....	10
1.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	12
1.5.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi .....	13
1.5.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	14
1.5.3. Brunar-Emmet-Teller (BET) izotermi .....	15
1.6. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	16
1.7. Mekanokimya.....	17
1.8. Kemometrik Yöntemler ve Deneysel Tasarım Tekniği .....	18
1.9. Literatür Özetleri .....	21
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	23
2.1. Kullanılan Cihazlar .....	23
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	24
2.3. Adsorbent (Uçucu Kül) .....	25
2.4. Mekanik Aktivasyon Çalışmaları .....	25
2.5. Adsorpsiyon Çalışmaları .....	26
2.5.1. pH deneyleri .....	26
2.5.2. Derişim deneyleri .....	26
2.5.3. Kinetik modeller .....	27
2.5.4. İzoterm modelleri .....	27
2.5.5. Termodinamik parametreler .....	27
2.5.6. Çoklu metal iyonlarını içeren çözeltiden adsorpsiyon .....	27
2.6. Deneysel Tasarım Yaklaşımı ile Adsorpsiyon .....	28

3. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	29
3.1. Uçucu Külün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	29
3.2. Uçucu Külün Karakterizasyonu .....	29
3.3. Adsorpsiyonda Etkili Faktörlerin Değerlendirilmesi .....	30
3.3.1. Sıcaklık-süre etkisi .....	30
3.3.2. pH değişiminin etkisi .....	41
3.3.3. Başlangıç metal derişiminin etkisi .....	46
3.4. Kinetik Çalışmaları .....	51
3.5. İzoterm Çalışmaları .....	53
3.6. Termodinamik Çalışmaların Değerlendirilmesi .....	65
3.7. Çoklu Metal Karışımlarının Adsorpsiyonu .....	65
3.8. Deneysel Koşulların Optimizasyonu .....	66
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	74
KAYNAKLAR .....	76
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER .....	81
ÖZGEÇMİŞ .....	82

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Katı yüzey üzerine gaz moleküllerinin adsorpsiyon ve desorpsiyonun şematik olarak gösterimi .....	8
Şekil 1.2. BET izoterminin şekil olarak gösterimi .....	15
Şekil 1.3. Mekanik öğütme esnasında bilye-partikül-bilye çarpışması.....	18
Şekil 2.1. FAAS (Perkin Elmer - AAnalyst 800).....	23
Şekil 2.2. pH-metre (Hanna pH 211 Microprocessor).....	23
Şekil 2.3. Planetary değirmen (FRITSCH Pulverisette 6).....	24
Şekil 2.4. Magnetik karıştırıcı (IKA RO10) .....	24
Şekil 2.5. Original kül (1) ve aktif kül (2) örnekleri .....	25
Şekil 3.1. FT-IR spektrumu (a) Orjinal kül ve (b) 15 saat aktifleştirilen kül .....	30
Şekil 3.2. Cu(II) adsorpsiyonu için orjinal külün adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi .....	31
Şekil 3.3. Cu(II) adsorpsiyonu için aktif külün adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi .....	31
Şekil 3.4. Orjinal kül ile Cu(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi .....	32
Şekil 3.5. Aktif kül ile Cu(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi .....	32
Şekil 3.6. Mn(II) adsorpsiyonu için orjinal külün adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi .....	33
Şekil 3.7. Mn(II) adsorpsiyonu için aktif külün adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi .....	33
Şekil 3.8. Orjinal kül ile Mn(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi .....	34
Şekil 3.9. Aktif kül ile Mn(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi .....	34
Şekil 3.10. Ni(II) adsorpsiyonu için orjinal külün adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi .....	35
Şekil 3.11. Ni(II) adsorpsiyonu için aktif külün adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi .....	35
Şekil 3.12. Orjinal kül ile Ni(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	36
Şekil 3.13. Aktif kül ile Ni(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	36
Şekil 3.14. Pb(II) adsorpsiyonu için orjinal külün adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi .....	37
Şekil 3.15. Pb(II) adsorpsiyonu için aktif külün adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi .....	37
Şekil 3.16. Orjinal kül ile Pb(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	38
Şekil 3.17. Aktif kül ile Pb(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi .....	38
Şekil 3.18. Zn(II) adsorpsiyonu için orjinal külün adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi .....	39
Şekil 3.19. Zn(II) adsorpsiyonu için orjinal külün adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi .....	39
Şekil 3.20. Orjinal kül ile Zn(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi .....	40
Şekil 3.21. Aktif kül ile Zn(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi .....	40
Şekil 3.22. Cu(II) için pH değişiminin metal giderimine (E) etkisi .....	41
Şekil 3.23. Mn(II) için pH değişiminin metal giderimine (E) etkisi .....	42
Şekil 3.24. Ni(II) için pH değişiminin metal giderimine (E) etkisi.....	42

Şekil 3.25. Pb(II) için pH değişiminin metal giderimine (E) etkisi.....	43
Şekil 3.26. Zn(II) için pH değişiminin metal giderimine (E) etkisi .....	43
Şekil 3.27. Tüm metaller için orjinal kül ile metal giderimine (E) pH değişiminin etkisi	
Şekil 3.28. Tüm metaller için aktif kül ile metal giderimine (E) pH değişiminin etkisi .....	44
Şekil 3.29. Orjinal kül ile tüm metaller için pH değişiminin ( $q_e$ ) adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	45
Şekil 3.30. Aktif kül ile tüm metaller için pH değişiminin ( $q_e$ )adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	45
Şekil 3.31. Cu(II) adsorpsiyonuna başlangıç metal derişiminin etkisi.....	47
Şekil 3.32. Mn(II) adsorpsiyonuna başlangıç metal derişiminin etkisi .....	47
Şekil 3.33. Ni(II) adsorpsiyonuna başlangıç metal derişiminin etkisi.....	48
Şekil 3.34. Pb(II) adsorpsiyonuna başlangıç metal derişiminin etkisi .....	48
Şekil 3.35. Zn(II) adsorpsiyonuna başlangıç metal derişiminin etkisi .....	49
Şekil 3.36. Tüm metaller için orjinal kül ile (E) metal giderimine başlangıç metal derişiminin etkisi .....	49
Şekil 3.37. Tüm metaller için aktif kül ile (E) metal giderimine başlangıç metal derişiminin etkisi .....	50
Şekil 3.38. Tüm metaller için orjinal kül ile adsorpsiyon kapasitesine ( $q_e$ ) başlangıç metal derişiminin etkisi .....	50
Şekil 3.39. Tüm metaller için aktif kül ile adsorpsiyon kapasitesine ( $q_e$ ) başlangıç metal derişiminin etkisi .....	51
Şekil 3.40. Orjinal kül ile Cu(II) adsorpsiyonu için Langmuir izoterme .....	53
Şekil 3.41. Aktif kül ile Cu(II) adsorpsiyonu için Langmuir izoterme .....	54
Şekil 3.42. Orjinal kül ile Mn adsorpsiyonu için Langmuir izoterme .....	54
Şekil 3.43. Aktif kül ile Mn(II) adsorpsiyonu için Langmuir izoterme .....	55
Şekil 3.44. Orjinal kül ile Ni(II) adsorpsiyonu için Langmuir izoterme.....	55
Şekil 3.45. Aktif kül ile Ni(II) adsorpsiyonu için Langmuir izoterme.....	56
Şekil 3.46. Orjinal kül ile Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir izoterme .....	56
Şekil 3.47. Aktif kül ile Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir izoterme .....	57
Şekil 3.48. Orjinal kül ile Zn(II) adsorpsiyonu için Langmuir izoterme .....	57
Şekil 3.49. Aktif kül ile Zn(II) adsorpsiyonu için Langmuir izoterme .....	58
Şekil 3.50. Orjinal kül ile Cu(II) adsorpsiyonu için Freundlich izoterme .....	58
Şekil 3.51. Aktif kül ile Cu(II) adsorpsiyonu için Freundlich izoterme .....	59
Şekil 3.52. Orjinal kül ile Mn(II) adsorpsiyonu için Freundlich izoterme.....	59
Şekil 3.53. Aktif kül ile Mn(II) adsorpsiyonu için Freundlich izoterme .....	60
Şekil 3.54. Orjinal kül ile Ni(II) adsorpsiyonu için Freundlich izoterme .....	60
Şekil 3.55. Aktif kül ile Ni(II) adsorpsiyonu için Freundlich izoterme .....	61
Şekil 3.56. Orjinal kül ile Pb(II) adsorpsiyonu için Freundlich izoterme .....	61
Şekil 3.57. Aktif kül ile Pb(II) adsorpsiyonu için Freundlich izoterme.....	62
Şekil 3.58. Orjinal kül ile Zn(II) adsorpsiyonu için Freundlich izoterme.....	62
Şekil 3.59. Aktif kül ile Zn(II) adsorpsiyonu için Freundlich izoterme.....	63

## TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. Dünya sağlık örgütü (WHO)'ya göre içme suyunda tolere edilebilir bazı ağır metal seviyeleri .....	4
Tablo 1.2. $R_L$ değerine göre adsorpsiyon özelliği .....	14
Tablo 2.1. Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan parametreler ve seçilen değerler.....	26
Tablo 2.2. CCD'ye göre tanımlanan tasarım matrisi ve seviyeleri .....	28
Tablo 3.1. Kömür uçucu külün belirlenen fiziksel özellikleri.....	29
Tablo 3.2. Uçucu külün kimyasal bileşimi .....	29
Tablo 3.3. Orjinal kül için incelenen kinetik modellerin sabitleri.....	52
Tablo 3.4. Aktif kül için incelenen kinetik modellerin sabitleri.....	52
Tablo 3.5. Tüm metallerin adsorpsiyonu için hesaplanan aktivasyon enerjileri .....	52
Tablo 3.6. İncelenen tüm metaller için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	63
Tablo 3.7. İncelenen metaller için farklı derişimlerde hesaplanan $RL$ değerleri.....	64
Tablo 3.8. Langmuir izotermine göre maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ( $q_L$ ).....	64
Tablo 3.9. Orjinal ve aktif kül ile adsorpsiyon için hesaplanan termodinamik parametreler.....	65
Tablo 3.10. $Cu(II)$ , $Mn(II)$ , $Ni(II)$ , $Pb(II)$ ve $Zn(II)$ iyonlarını içeren çözeltilerden adsorplanan metal miktarları ve metal kazanım yüzdeleri .....	66
Tablo 3.11. $E$ ve $q$ için ANOVA ile belirlenen $P$ -değerleri .....	66
Tablo 3.12. $Cu(II)$ - $E$ (%) için elde edilen model eşitlikleri, yüzey ve kontur grafikleri .....	68
Tablo 3.13. $Mn(II)$ - $E$ (%) için elde edilen model eşitlikleri, yüzey ve kontur grafikleri .....	69
Tablo 3.14. $Ni(II)$ - $E$ (%) için elde edilen model eşitlikleri, yüzey ve kontur grafikleri .....	70
Tablo 3.15. $Pb(II)$ - $E$ (%) için elde edilen model eşitlikleri, yüzey ve kontur grafikleri .....	71
Tablo 3.16. $Zn(II)$ - $E$ (%) için elde edilen model eşitlikleri, yüzey ve kontur grafikleri .....	72
Tablo 3.17. Modellerin tahmini sonuçları ile deneysel sonuçların karşılaştırılması .....	73



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

b	: Langmuir izoterminin enerji ile ilgili bir sabit veya net entalpi
$C_0$	: Maddenin çözeltildeki başlangıç derişimi, (mg/L)
$C_e$	: Çözeltildeki denge derişimi, (mg/L)
$k_1$	: Söзде-birinci-derece adsorpsiyon hız sabiti, (1/dk)
$k_2$	: Söзде-ikinci- derece adsorpsiyon hız sabiti, (g/mg.dk)
$K_F$	: Freundlich sabiti
n	: Freundlich izotermi için adsorpsiyon şiddeti
$q_e$	: Adsorbentin birim ağırlığı başına adsorplanan metalin miktarı, (mg/g)
$q_m$	: Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
$q_t$	: Herhangi bir t zamanında adsorplanan metal iyonlarının miktarı, (mg/g)
R	: Gerçek gaz sabiti, (J/mol.K)
$R^2$	: Belirleme katsayısı
S	: Standart sapma
$\Delta G^\circ$	: Standart serbest enerji, (kJ/mol)
$\Delta H^\circ$	: Entalpi değişimi, (kJ/mol)
$\Delta S^\circ$	: Entropi değişimi, (kJ/mol)

## Kısaltmalar

ANOVA	: Analysis of Variance (Varyans Analizleri)
BBD	: Box–Behnken Design (Box–Behnken Tasarımı)
CCD	: Central Composit Design (Merkezi Kompozit Tasarım)
FAAS	: Flame Atomic Absorption Spectrometry (Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectrometry (Fourier Dönüşümlü Kıızılötesi Spektrometresi)
RSM	: Response Surface Method (Yanıt Yüzey Metodu)

## UÇUCU KÜL İLE AĞIR METALLERİN GİDERİMİ İÇİN OPTİMUM KOŞULLARIN BELİRLENMESİ

### ÖZET

Bu çalışma; kömür uçucu kül örneklerinin sulu çözeltilerden Cu(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) gibi ağır metallerin gideriminde bir adsorbent olarak kullanılabilirliğini göstermek amacıyla önerildi. Ayrıca mekanik aktivasyonla yüzey aktivitesi arttırılarak uçucu külün adsorpsiyon kapasitesinin iyileştirilebileceği düşüncesi ile aktifleştirilen uçucu kül örneklerinin de adsorpsiyon özellikleri incelendi. Adsorpsiyon çalışmaları hem işlem görmemiş orijinal kül örnekleri hem de planetary değirmende mekanik olarak aktifleştirilen uçucu kül örnekleri üzerinde yapıldı. Metal iyonlarının uçucu kül ile gideriminde adsorbent, sıcaklık, pH ve başlangıç metal iyon derişimi gibi faktörlerin etkileri araştırıldı. Etkili faktörler deneysel tasarım yaklaşımı ile değerlendirilerek maksimum metal giderimi için adsorpsiyon şartları belirlendi. Adsorpsiyon işleminin kinetiği; sözde birinci derece, sözde ikinci derece ve parçacık içi difüzyon modelleri kullanılarak incelendi. Langmuir ve Freundlich izotermelerinin uygulanabilirliği test edilerek adsorpsiyon denge sistemi tanımlandı. Uygun izoterm denklemleri ile Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) gibi çeşitli termodinamik parametreler hesaplandı. Bu çalışma ile mekanik aktivasyonla uçucu külün adsorpsiyon kapasitesinin iyileştirilebileceği sonucuna varıldı. Aktive edilen uçucu külün sulu çözeltilerdeki ağır metallerin gideriminde uygun bir adsorban olarak kullanılabileceği önerildi.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, Ağır Metal Giderimi, Mekanik Aktivasyon, Uçucu Kül.

## **DETERMINATION OF OPTIMUM CONDITIONS FOR THE REMOVAL OF HEAVY METALS WITH FLY ASH**

### **ABSTRACT**

This study is recommended for the purpose of showing that samples of coal fly ashes can be used as an adsorbent for the removal of some heavy metals such as Cu(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) from aqueous solutions. And with the idea that the adsorption capacity of fly ash can be modified by increasing the surface activity with mechanical activation, adsorption properties of activated fly ash samples is examined. Adsorption experiments are conducted both on ash samples that are original and mechanically activated on the planetary ball mill.

The impact of factors such as adsorbent, temperature, pH and initial metal concentration on removing metal ions with fly ash is investigated. An adsorption requirement for maximum metal removal is confirmed by evaluating affective factors with experimental design approach. The kinetics of the adsorption process were investigated using the pseudo first-order, pseudo-second-order and intra-particle diffusion models. Adsorption equilibrium system is defined by testing the applicability of Langmuir and Freundlich isotherms. Various thermodynamic parameters, including the Gibbs free energy change ( $\Delta G^\circ$ ), enthalpy change ( $\Delta H^\circ$ ), and entropy change ( $\Delta S^\circ$ ) were calculated.

With this study, it is concluded that adsorption capacity of fly ash can be increased with mechanical activation and activated fly ash can be used as an appropriate adsorption for the removal of heavy metals from aqueous solutions.

**Keywords:** Adsorption, Removal of Heavy Metal, Mechanical Activation, Fly Ash.

## GİRİŞ

Son yüzyılda sanayileşme ve dünya nüfusunun hızlı artışı, evsel ve endüstriyel üretim ve tüketim koşullarına bağlı olarak birçok kirleticiyle beraber ağır metallerin de çevredeki miktarını önemli ölçüde arttırmaktadır. Hem çevre ve doğal kaynakların kirlenmeye karşı korunması, hem de insan sağlığı açısından toksik etki gösteren bu zehirli metallerin su ve atık sulardan giderimi büyük önem taşımaktadır (Özay ve Mammadov, 2013).

Sulu çözeltilerden metal iyonlarının giderimi için yükseltgenme, indirgenme, çöktürme, elektrolitik kazanım, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler içerisinde adsorpsiyon yöntemi metal giderimi için yaygın olarak kullanılan etkili bir yöntem olarak tercih edilmektedir. Adsorpsiyon yöntemleri için adsorbent olarak çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Alümina, silikajel, makroporöz reçineler; bazik makroporöz iyon değiştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorbent maddelerdir. Ayrıca, çörek otu (*Nigella sativa seeds*) (Bingöl ve diğ., 2012), pirinç kabukları (Arslan ve diğ., 2007), ceviz ve fındık kabuğu (Kaya ve diğ., 2011), limon kabuğu (Topal ve diğ., 2011), hindistan cevizi kabuğu (*Cocos nucifera L.*) (Okaför ve diğ., 2012), deniz kabuğu (Chowdhury ve Saha, 2010) gibi birçok atık madde de çevresel kirliliklerin giderimi için adsorbent olarak kullanılmıştır. Son yıllarda, ağır metal gideriminde atık maddelerin kullanımı; hem bu maddelerin çevrede yaratacağı kirlilik potansiyelini azaltmakta hem de ucuz ve kolay bulunabilir alternatif bir adsorbent sunmaktadır (Radenovic ve diğ., 2011).

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden Cu(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) gibi ağır metal iyonlarının gideriminde bir atık ürün olan uçucu külün adsorbent olarak kullanılabilirliği incelendi. Mekanik aktivasyonun uçucu külün adsorpsiyon kapasitesine etkisi, Langmuir ve Freundlich izotermi, kinetik ve termodinamik parametreler ile araştırıldı. Adsorpsiyon işlemi, deneysel tasarım yaklaşımı ile optimize edildi.

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Uçucu Kül

Uçucu kül (fly ash) büyük çoğunluğu yanma sonucunda oluşan, baca tarafından çekilen gazlarla beraber yukarı doğru sürüklenen çok ince boyutlu kül tanecikleridir. Bu ince kül parçacıkları çeşitli yöntemlerle tutulmakta (elektro filtre, siklon vs.) ve baca gazları ile atmosfere yayılmaları önlenmektedir (Dinçyürek, 2006).

Uçucu kül, koyu gri renkte, çok ufak taneli bir malzemedir. Rengi elde edildiği yakılan kömürün cinsi, yanma biçimi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Boyutları genellikle 0,5-200 mikron arasında değişen, camsı ve çoğunlukla küresel karakterdeki parçacıklardır. Spesifik yüzeyleri 1800-5000 cm<sup>2</sup>/g arasında değişmekle birlikte, ortalama 2800-3800 cm<sup>2</sup>/g dolayındadır. Uçucu külün yoğunluğu inceliğine ve mineralojik yapısına bağlıdır. İçi dolu küresel tanelerden meydana gelen uçucu küllerin mutlak yoğunluğu 2,2-2,7 g/cm<sup>3</sup> arasındadır (Güler ve diğ., 2005).

Kömür tozunun inorganik bir bileşeni olan uçucu külün atık bir malzeme olarak en fazla kullanıldığı alanlardan biri briket, tuğla ve çimento üretimidir (Nazari Moghaddam ve diğ., 2010). Ayrıca uçucu kül yüksek karbon içeriği, birim hacimdeki geniş yüzey alanı ve içerdiği Al, Fe, Ca, Mg ve Si gibi elementlerden dolayı birçok organik ve inorganik kirleticiyi uzaklaştırma yeteneğine sahiptir. Bunların yanı sıra doğal alkaliteli uçucu kül iyi bir nötralizedir (Dinçyürek, 2006).

Uçucu kül gibi atıkların çevresel sonuçları ile ilgili artan endişeler, onların başka olası kullanımlarını incelemeye yöneltmiştir. Kolay elde edilebilirliği, ucuzluğu ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle, sulu çözeltilerden organik bileşiklerin ve ağır metallerin gideriminde alternatif bir ortam oluşturmaktadır (Cho ve diğ., 2005). İlk olarak 1992 yılında Mott ve daha sonra 1997 yılında Bradio tarafından organik ve metal iyonlarının uzaklaştırılmasında uçucu kül kullanılmıştır.

Bu çalışmalar, uçucu külün atık sudaki ağır metallerin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde etkili olduğunu vurgularken diğer taraftan da bu metal gideriminin kullanılan uçucu külün fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olduğunu göstermiştir. Düşük maliyetli bir atık olan uçucu kül, çok daha ekonomik ve çevre dostu bir adsorban olarak değerlendirilebilir (Xi ve diğ., 2003).

## **1.2. Ağır Metaller**

Ağır metal, metalik özellikler gösteren elementlerden oluşan, açık ve tam bir tanımlaması yapılmamış olan grupta bulunan elementlere verilen addır. Bu grubun içinde geçiş metalleri, bazı yarı metaller, lantanitler ve aktinitler bulunur. Bu gruba kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, civa ve çinko olmak üzere 60'tan fazla metal dahildir. Genel olarak zehirli ve çevre kirliliğine neden olan tüm metaller ağır metal olarak adlandırılmaktadır. Ağır metaller yerkabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Bozulmaz ve yok edilemezler.

Ağır metaller su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağın bileşiminde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Ağır metallerin çevreye yayılımında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir (URL-4).

Havaya, toprağa ve suya karışan metaller bitkiler ve hayvanlar üzerinden besin zinciri ile insanlar üzerine ulaşmaktadır. Bunun dışında sular ya da aerosol olarak toz şeklinde de insanları etkilemektedir. Ağır metallerin vücuttan atılmamaları ve çeşitli dokularda (yağ dokusu, kemik vb.) birikmeleri en göze çarpan özellikleridir (Bakar ve Baba, 2009).

Eser elementler gibi bazı ağır metaller (örneğin bakır, selenyum, çinko) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için gereklidir. Bununla birlikte yüksek derişimlerde toksik olabilirler. Civa, plütonyum ve kurşun gibi toksik metallerin organizmalar üzerinde bilinen yaşamsal ve yararlı etkileri yoktur ve zaman içinde vücutta birikmeleri çok ciddi hastalıklara yol açar. Maruz kalınan doz, genetik, kişinin bağışıklık direnci ve genel sağlık hali, yaş, beslenme düzeyi gibi faktörlere bağlı olarak insanlarda en başta kanser olmak üzere çeşitli hastalıklara sebep olmaktadır.

Vanadyum, tungsten ve hatta kadmiyum gibi normalde toksik olan bazı elementler ise bazı organizmalar için bazı durumlarda yararlıdır (Poyraz, 2014).

Ağır metal kirlilikleri, özellikle sulu sistemler için ciddi çevresel problemlere neden olur. Ağır metaller içme suyunda ppm (mg/L) ve ppb ( $\mu\text{g/L}$ ) derişimlerinde bulunurlar. Ağır metallerin içme suyundaki limit değerlerini belirlemek önemlidir. Bu değerlerin belirlenmesi üzerinde en yoğun çalışmalar Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve ABD çevre koruma örgütü tarafından yapılmaktadır.

Tablo 1.1. Dünya sağlık örgütü (WHO)'ya göre içme suyunda tolere edilebilir bazı ağır metal seviyeleri (Poyraz, 2014)

Bazı ağır metaller	WHO ya göre içme suyunda izin verilen sınır değerler (mg/L)
Kadmiyum	0,005
Cıva	0,001
Kurşun	0,01
Çinko	5
Antimon	0,005
Bakır	0,02
Krom	0,02
Mangan	0,1
Selenyum	0,01
Alüminyum	0,1
Vanadyum	10

### 1.2.1. Bakır (Cu)

Bakır atom numarası 29, atom kütlesi 63,57 g/mol, erime noktası 1084,62 °C, kaynama noktası 2562 °C olan kıvılcıkta yakın kahverengi renkte bir metaldir.

Doğada 200'den fazla bakır minerali bulunmakla beraber sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir. Geniş kullanım alanına sahip olan bakır inşaat, ulaşım, kimya, kuyumculuk, boya ve elektrik-elektronik sanayilerinde, ayrıca endüstriyel araç-gereç yapımında kullanılmaktadır (URL-1).

Bakıra uzun süreli maruz kalma burun, ağız ve göz tahrişine ve baş ağrılarına, karın ağrılarına, baş dönmesine, kusmaya ve ishale neden olmaktadır. Bakırın kasten yüksek miktarda alımı karaciğer ve bakır hasarlarına ve hatta ölüme bile neden olabilmektedir. Bakırın kanserojen olup olmadığı da henüz saptanmamıştır (URL-2).

### **1.2.2. Mangan (Mn)**

Mangan atom numarası 25 ve atom kütlesi 54,93 g/mol, erime noktası 1244 °C ve kaynama noktası 1962 °C olan gri-beyaz renkte bir metaldir.

Doğada pirolüzit “MnO<sub>2</sub>” ve manganit “MnO(OH)” mineralleri biçiminde bulunur.

Çelik ve pil üretiminde, demiryolu makaslarının ve kasaların yapımında, ayrıca seramik sanayiinde kullanılmaktadır. Güçlü bir oksitleyici olan permanganat (MnO<sub>4</sub>), eczacılık çalışmalarında nicel analizlerde kullanılmaktadır.

Manganın etkileri başlıca solunum sisteminde ve beyinde gözlenir. Mangan zehirlenmesinin belirtileri halüsinasyonlar, unutkanlık ve sinir hasarlarıdır. Mangan ayrıca Parkinson, akciğer embolisi ve bronşite neden olabilir (Gençer, 2008).

### **1.2.3. Nikel (Ni)**

Nikel gümüş-beyaz renkte, sert bir metaldir. Atom numarası 28 ve atom kütlesi 58,69 g/mol, erime noktası 1455 °C, kaynama noktası 2913 °C’dir.

Doğada çoğunlukla demirle birlikte olmak üzere sülfürler, arsenürler ve silikatlar şeklinde bulunur.

Nikelin % 46 paslanmaz çelik yapımında, % 34’ü demir dışı alaşımlar ve süper alaşımlarda, % 14’ü elektronik malzeme ve % 6’sı farklı alanlarda kullanılmaktadır.

Havadaki nikel bileşiklerinin solunması sonucunda, solunum sistemi ile ilgili hastalıkların yanı sıra burun ve gırtlak kanseri; deri absorpsiyonu sonucunda ise alerjik deri hastalıkları ortaya çıkar (Radenovic ve diğ., 2011).

### **1.2.4. Kurşun (Pb)**

Kurşun, mavimsi-beyaz renkte, atom numarası 82 ve atom kütlesi 207,19 g/mol olan bir elementtir. Erime noktası 327,5 °C, kaynama noktası 1740 °C’dir.

Biyosfere insan faaliyetlerine bağlı olarak önemli oranda yayılan kurşun, günümüzden 4000-5000 yıl öncesinde, antik uygarlıklar tarafından gümüş üretimi esnasında yan ürün olarak keşfedilmiş ve tarih boyunca üretimi ve kullanımı giderek artış



göstermiştir. Kurşun insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme zarar veren ileri derecede toksik bir ağır metaldir. Sanayide daha çok pil yapımında, benzin katkı maddesi olarak, basımda, radyasyon koruyucusu olarak, kablo yalıtkanı olarak, boyalarda, lehimde, folyolarda ve sayısız alaşım içinde kullanılmaktadır.

Kurşun biyolojik olarak parçalanamaz. Kurşun vücuda solunum, içme suyu ve gıda zinciri yolu ile girerek kan yolu ile önce karaciğer, böbrek, beyin ve kas gibi yumuşak dokulara taşınır. Kurşun; işitme bozukluğuna, sinir iletim sisteminde ve kansızlığa, mide ağrısına, böbrek ve beyin iltihaplanmasına, kısırlığa, kansere ve ölüme neden olmaktadır (Örün ve Yalçın, 2011). Dünya Sağlık Örgütü, sağlık üzerine olumsuz etkilerin gözlenmediği 0,1 µg/mL kan kurşun derişim limitinin aşılması amacıyla kent havasındaki kurşun derişiminin 0,5-1 µg/m<sup>3</sup> olarak hedeflenmesini önermektedir.

#### **1.2.5. Çinko (Zn)**

Çinko, mavimsi açık gri renkte, kırılğan bir metaldir. Atom numarası 30 ve atom kütlesi 65,38 g/mol, erime noktası 419,53 °C, kaynama noktası 907 °C'dir.

Çinko, yerkabuğunda en çok bulunan elemetler arasında 23. sıradadır. En çok kullanılan cevheri sfalerit "ZnS" olup % 40 - % 50 çinko ve yaklaşık % 10 demir içermektedir.

Çinko, diğer metallerle çok sayıda alaşımın yapısına katılmaktadır. Otomotiv endüstrisinde, elektrikli gereçler, oyuncak, diş dolgusunda, deodorantlarda, pillerde ve kaynak işlerinde kullanılmaktadır. Demir ve benzeri metallerin, korozyona karşı önlem amacıyla galvanizlenmesinde de kullanılmaktadır (URL-1).

Yara iyileşmesi, tat ve koku duyuları için önemli olan çinko ayrıca, insülin ve porfirin metabolizmasındaki enzimlerin aktivitelerinde rol oynamaktadır. Çinko metali ve birçok bileşiği diğer başka metallerle karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterirler. Fazla maruz kalınması durumunda deri ve akciğer hastalıklarına neden olmaktadır (Okcu ve diğ., 2009).

### 1.3. Adsorpsiyon

İnsan ve çevre sağlığı bakımından tehdit oluşturan ağır metallerin, içme suları ve atık sulardan giderimi büyük önem taşımaktadır. Ağır metallerin gerek endüstriyel atık sulardan ve gerekse ağır metal ile kirlenmiş/kirletilmiş vresel su kaynaklarından uzaklaştırılmasında çeşitli kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılmaktadır (Hamutoğlu ve diğ., 2012).

Bu yöntemler:

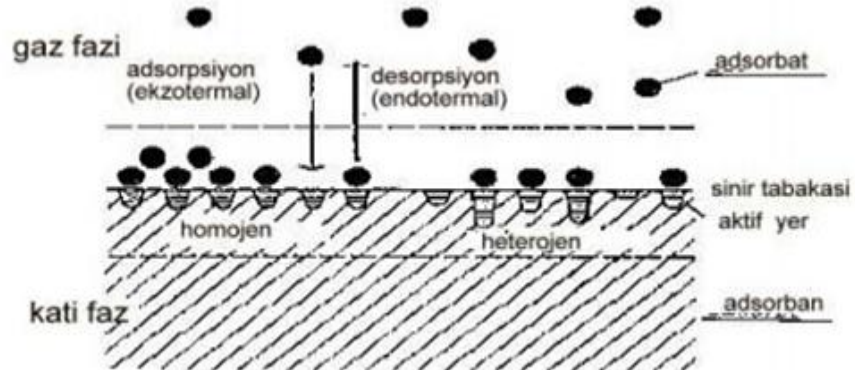
- a. Kimyasal oktrme
- b. Yükseltgenme
- c. İndirgenme
- d. Elektrolitik kazanım
- e. İyon değişimi
- f. Adsorpsiyon

Buğn adsorpsiyonun birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik olaylarda çok önemli bir fenomen olduğu bilinmektedir. Adsorpsiyon, maliyet düşüklüğü ve evre dostu olması nedeniyle yaygın kullanılan bir yöntemdir.

Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında C. W. Scheele tarafından gazlar için, 1785 yılında da Lowitz tarafından sıvılar için gözlenmiştir.

Gaz, sıvı, buhar ve ozeltide bulunan oznmş taneciklerin adsorplayıcı bir katı madde yüzeyinde tutulması olayına “adsorpsiyon”, yüzeyde tutulan maddeye “adsorbat”, maddeyi tutan yzeeye ise “adsorbent” adı verilmiştir. Aslında genel olarak maddenin bir ortamda tutulmasına “sorpsiyon” denilmektedir (Kayacan, 2007).

Bu işlem sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi iki değişik fazın ara kesitinde meydana gelebilir. Katı rgs içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyinde atomların dengelenmemiş kuvvetleri, ozeltideki maddeleri katı yüzeyine ekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Dolayısıyla katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorpsiyon katı yüzeyinde meydana gelmektedir (Kayacan, 2007).



Şekil 1.1. Katı yüzey üzerine gaz moleküllerinin adsorpsiyon ve desorpsiyonun şematik olarak gösterimi (Kayacan, 2007)

Endüstride farklı uygulamaları bulunan adsorpsiyon, hava ya da diğer gazlardan nemin uzaklaştırılması, bazı endüstriyel gazlardan safsızlık ve kokuların giderilmesi, şeker çözeltilerinde ve petrol ürünlerinde rengin giderilmesi, suyun istenmeyen renk ve kokulardan arındırılması, benzinden çözülmüş suyun uzaklaştırılması, atık sulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi gibi işlemlerde sıklıkla kullanılmaktadır. Adsorpsiyon toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı maddelerin gideriminde önemli bir yere sahiptir (Burton ve Stensel, 2003). Adsorpsiyon atıksu arıtımında sıklıkla kullanılan bir işlem olmamasına rağmen, arıtılmış atık suların daha iyi bir kaliteye sahip olması için ileri arıtım yöntemi olarak kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon kapasitesi ve metal giderim yüzdesi matematiksel olarak sırasıyla,  $q_e$  ve  $E$  (%) ile ifade edilir. Adsorpsiyon ifadesinin denklemleri;

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1.1)$$

$$E = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1.2)$$

$C_0$ : çözeltinin başlangıç metal derişimi (mg/L)

$C_e$ : adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde derişimi (mg/L)

$q_e$ : birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$V$ : metal çözelti hacmi (L)

$m$ : kullanılan adsorban miktarı (g)

### **1.3.1. Adsorpsiyon türleri**

Adsorpsiyonun gerçekleşmesinde adsorbatın adsorbent ile etkileşimi çok önemli bir rol oynar. Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılır.

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbat ve adsorbent arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu oluşan bir olaydır. Burada bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir. Ancak elektrostatik kuvvetler aracılık etmektedir. Açığa çıkan ısı 2 - 5 kcal/mol'dür. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir).

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat ve adsorbent arasında kimyasal bağlanma ile oluşur. Bu bağlar, fiziksel adsorpsiyonda oluşan bağlara göre daha kısa ve daha yüksek enerjilidir. Genellikle adsorbat yüzeyi üzerinde molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono-moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez) (Karaman, 2010).

### **1.3.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler**

Adsorpsiyona etki eden faktörler şunlardır;

- a. Sıcaklık: Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir kriter olup, adsorpsiyonun da tipini karakterize eder.
- b. Ortamın pH değeri: Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanma kapasiteleri yüksektir.

Katyonik metal iyonlarının adsorplanması spesifik pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen % 100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler.

- c. Adsorbanın parçacık boyutu: Parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin artışı belirtilmiştir.

d. Adsorbanın yüzey alanı: Adsorbanın yüzey alanını tayin etmek kolay olmadığından adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı göz önüne alınır. Adsorbanın yüzeyi genişledikçe adsorplanan madde miktarı artar.

e. Başlangıç adsorban derişimi: Adsorpsiyon hızı çözünen adsorban derişimi ile orantılıdır.

f. Denge süresi: Adsorbanın adsorplama işlemini en iyi yaptığı zaman aralığı denge süresini ortaya çıkarmaktadır (Dinçyürek, 2006).

#### **1.4. Adsorpsiyon Kinetiği**

Adsorpsiyon kinetiğinin irdelenmesi adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Ho ve Mckay, 1999). Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır.

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (sınır tabakası difüzyonu).

3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (parçacık içi difüzyon).

4. En son olarak adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (adsorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamaktır. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamağın ölçülemeyecek kadar hızlı olduğu ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek; adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir (Başbüyük ve Forster, 2003).

Kinetik modeller, adsorpsiyonun mekanizması ve hız-kontrol adımlarının incelenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca, adsorpsiyon mekanizmasını öğrenmek ve en uygun adsorpsiyon koşulunu belirlemek için gereklidir. Yaygın olarak kullanılan kinetik modellere ait denklemler aşağıda verilmiştir.

Sözde birinci dereceden (Pseudo first-order) kinetik model (Lagergren eşitliği);

$$\log (q_e - q_t) = \frac{\log q_e - k_1 t}{2,303} \quad (1.3)$$

Bu eşitlikte;  $q_t$  (mg/g)  $t$  (dk) zamanında adsorplanan metal iyonlarının miktarı;  $k_1$  (1/dk) sözde-birinci-derece adsorpsiyon hız sabiti ve  $q_e$  dengede birim adsorbent başına adsorplanan miktar, (mg/g) adsorpsiyon kapasitesidir.

Sözde ikinci dereceden (Pseudo second-order) kinetik model eşitliği;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (1.4)$$

Burada  $q_e$  ve  $q_t$  (mg/g), sırasıyla dengede ve  $t$  (dk) zamanında adsorplanan metal iyonlarının miktarı.  $k_2$ , dengede sözde-ikinci- derece hız sabiti ((g/mg.dk). Başlangıç adsorbent hızı  $h$  ((mg/g.dk) aşağıdaki eşitlik kullanılarak  $k_2$  ve  $q_e$  değerlerinden belirlenebilir.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (1.5)$$

Parçacık içi difüzyon (Intra-particle diffusion) model ise aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır;

$$q_i = k_i t^{1/2} \quad (1.6)$$

Burada  $q_t$  (mg/g),  $t$  (dk) zamanında adsorplanan metal iyonlarının miktarı,  $k_i$ , parçacık içi difüzyon hız sabiti ((mg/g.dk<sup>1/2</sup>).

Adsorpsiyon hız sabiti, genellikle Eşitlik 1.7'deki Arrhenius bağıntısına göre çözelti sıcaklığının bir fonksiyonu olarak gösterilmektedir.

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (1.7)$$

Burada  $k_2$  sözde ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk),  $k_0$  bağımsız sıcaklık faktörü (g/mg.dk), R gaz sabiti (8,314 J/mol K) ve T çözeltinin sıcaklığı (K) olarak ifade edilmektedir.

Aktivasyon enerjinin büyüklüğü adsorpsiyonun türünü açıklamaktadır. Adsorpsiyon fiziksel ya da kimyasal olmak üzere iki ana tipte oluşabilir. Fiziksel adsorpsiyonda gereken enerji küçük olduğundan, genellikle dengeye tersinir olarak hızlı ve kolayca ulaşılmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon spesifiktir ve fiziksel adsorpsiyondan daha güçlü kuvvetleri içermektedir (Aksu, 2001). Geleneksel fiziksel adsorpsiyon sistemlerinde, genellikle artan sıcaklık dengeye ulaşım hızını arttırmakta ancak denge adsorpsiyon kapasitesini azaltmaktadır. Aktivasyon enerjisi, 5-40 kJ/mol aralığında bir değer ise adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon mekanizması üzerinden ya da 40-800 kJ/mol aralığında ise kimyasal adsorpsiyon mekanizması üzerinden yürüdüğü önerilmektedir (Özcan ve diğ., 2007).

### **1.5. Adsorpsiyon İzotermi**

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için bir çok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadır. Maliyetin azaltılması ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır (Ho ve Mckay, 1999).

Bir çok etkene bağlı olan adsorpsiyon olayı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan bağıntılarla ifade edilmektedir.

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya “adsorpsiyon izotermi” adı verilir. Adsorpsiyon izotermi, sadece adsorbent adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmek için değil aynı zamanda adsorbent ile adsorbatın nasıl etkileştiğini de tanımlayabildiği için optimizasyonda kritik olmaktadır.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Bir

veya daha fazla izoterm, deneysel verilerle uygunluk gösterebilir. En genel kullanım gören izotermler, Langmuir ve Freundlich izotermleridir.

- Langmuir modeli, adsorpsiyonun adsorbe moleküller arasında herhangi bir etkileşim olmadan gerçekleştiğinde monomoleküler bir tabakanın oluştuğunu varsaymaktadır.
- Freundlich modeli ise, adsorpsiyon enerjisi tüm adsorpsiyon bölgeleri için homojen olmayan heterojen bir yüzeyde dengeyi içermektedir (Shoo ve diğ., 2013).

### **1.5.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi**

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel kimya ödülü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç derişimi ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır ve yüzey tek tabaka ile kaplanmaktadır.

Langmuir adsorpsiyon izotermi bazı karakteristik kabullere dayanmaktadır. Bu kabuller aşağıdaki gibi sıralanabilir (Savcı, 2010);

- a. Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
- b. Adsorpsiyon lokalizedir, adsoplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.
- c. Katı yüzeydeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir.
- d. Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etkileşim yoktur. Bu nedenle, birim yüzeyde adsorplanmış madde miktarının adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yok iken, desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.



Langmuir izotermine ait denklem aşağıda verilmiştir.

$$C_e/q_e = 1/q_m \cdot b + (1/q_m) C_e \quad (1.8)$$

Eşitlikte  $C_e$  adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin derişimi (mg/L),  $q_e$  birim adsorban üzerine toplanan madde miktarı (mg/g),  $b$  adsorbatın adsorptivitesine bağı olan sabit (L/g),  $q_m$  adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesidir (mg/g).

$C_e/q_e$  değerinin,  $C_e$  değerine göre değişiminin grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla;  $q_m$  ve  $b$  sabitlerinin değerlerini verecektir.

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için dağılma sabiti (boyutsuz),  $R_L$  hesaplanır ve bu sabitin 0 ve 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığını göstermektedir (Shahryari ve diğ., 2010).

$$R_L = 1 / (1 + b \cdot C_0) \quad (1.9)$$

Bu eşitlikte  $b$  Langmuiri sabiti ve  $C_0$  başlangıç derişimidir.

Tablo 1.2.  $R_L$  değerine göre adsorpsiyon özelliği

$R_L$ (boyutsuz ayırma faktörü)	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Uygun olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

### 1.5.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich izotermi tek tabaka oluşumuyla sınırlı olmayan, tersinir ve ideal olmayan adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılan bağıntılardan biridir. Freundlich'e göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorplama bölgeleri heterojendir. Bu izoterm, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısının ve ilgisinin eşit dağılmadığı çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılmaktadır. Freundlich, çözültideki adsorpsiyonu açıklamak için aşağıdaki denklemleri türetmiştir (Shahryari ve diğ., 2010).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.10)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.11)$$

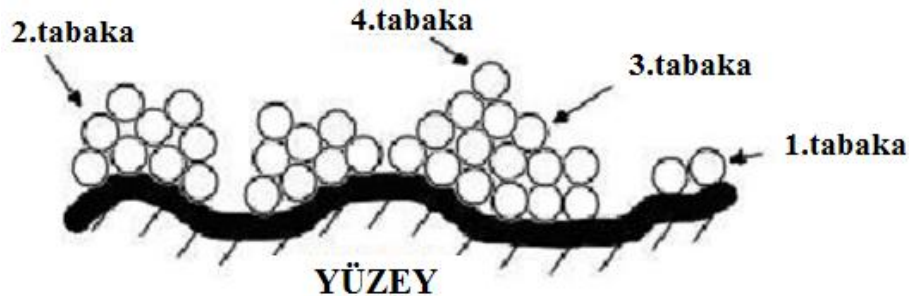
Eşitlikte;  $C_e$  denge anında çözeltilde adsorplanmadan kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),  $q_e$  denge anında birim adsorbent üzerine adsorblanan madde miktarı (mg/g),  $K_F$  deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi ve  $n$  adsorpsiyon şiddetidir.

$\ln q_e$ 'nin  $\ln C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe geçirildiğinde  $K_F$  ve  $n$  sabitleri bulunur. Bu eşitlikte  $K_F$  ve  $n$  sabitleri sıcaklığa, adsorbent ve adsorbat maddeye bağlıdır.  $n$ 'nin değeri 1'den büyük olmalıdır. Bu durum ( $n > 1$ ) adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir.

Genel olarak Freundlich modeli adsorban derişiminin artmasıyla dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorlamayı ifade eden daha gerçekçi bir modeldir.

### 1.5.3. Brunar-Emmet-Teller (BET) izotermi

Brunaur, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorbentin yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir (URL-3).



Şekil 1.2. BET izoterminin şekil olarak gösterimi (Kayacan, 2007)

BET izotermine ait denklem aşağıdaki gibi ifade edilmektedir;

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)} \cdot q_e = \frac{1}{K \cdot b} + \frac{(K-1) \cdot C_e}{K \cdot b \cdot C_s} \quad (1.12)$$

Bu denklemde, K yüzeyler arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit, b birim adsorbent üzerinde tutulan maksimum madde ağırlığı ve  $C_s$  çözültideki doygunluk derişimidir (mg/L).

Buradan hareketle  $C_e/C_s$ 'ye karşı  $C_e/[(C_s-C_e)q_e]$  grafiği çizilirse, grafiğin eğimi  $(K-1)/(K.b)$  ve kesim noktasıda  $1/K.b$  olur. Bunlardan BET izoterm sabitleri K ve b hesaplanmaktadır (Baran, 2012).

## 1.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik, bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder. Adsorpsiyon işleme ait termodinamik parametreler, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğini ifade etmek için gerekmektedir. Bu parametreler, farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel veriler ile Van't Hoff eşitliğinden hesaplanmaktadır.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (1.13)$$

Eşitlikte;

$\Delta G^0$ : Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

$\Delta H^0$ : Entalpi değişimi (kJ/mol)

$\Delta S^0$ : Entropi değişimi (kJ/mol.K)

T: Mutlak sıcaklık (K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan  $K_d$  hesaplanır. İlgili eşitlikler aşağıda verilmiştir.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (1.14)$$

$q_e$ : Adsorbant tarafından tutulan madde derişimi (mg/L)

$C_e$ : Çözültide kalan madde derişimi (mg/L)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (1.15)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R \cdot T} \quad (1.16)$$

Daha sonra  $\ln K_d$  ile  $1/T$ 'ye karşılık çizilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  hesaplanabilir (Ceyhan ve diğ., 2013).

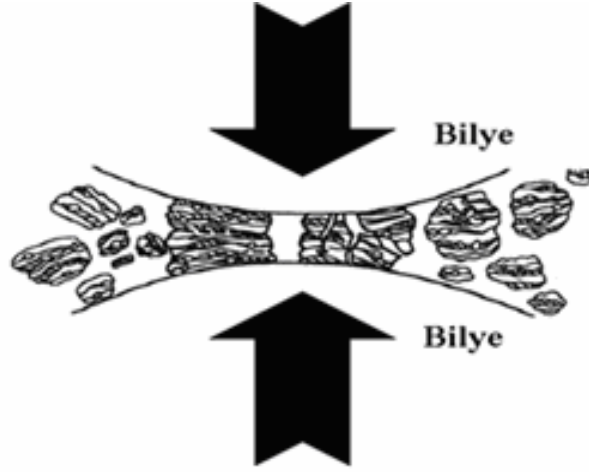
- $\Delta H^0$ 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik olduğunu ifade etmektedir.
- $\Delta G^0$ 'ın negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Fiziksel adsorpsiyon için serbest enerji değişimi, genellikle -20 ve 0 kJ/mol; kimyasal adsorpsiyon için ise -80 ile -400 kJ/mol aralığındadır (Özcan ve diğ., 2007).
- $\Delta S^0$ 'ın pozitif değerleri ise katı çözeltili ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

### 1.7. Mekanokimya

Katı maddelerin mekanik aktivasyonu, mekanokimyanın yöntemlerinden biridir. Ostwald adlı bilim adamının tanımlaması günümüzde büyük ölçüde kabul görmektedir. Bu bilim adamı 'Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerin kimyasal ve fiziko kimyasal dönüşümleri ile ilgili kimyanın bir dalıdır' diye tanımlamaktadır.

Mekanokimya, 1920'li yılların başlarında sanayide kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde mekanokimya, geniş potansiyel uygulama alanına sahip bir bilim olmuştur. Ticari kullanım alanları arasında yapı malzemelerinin özelliklerinin modifikasyonu, suni gübre üretimi, tıbbi ilaç üretimi, kimyasal teknolojilerde reaksiyon kontrolü ve ileri teknoloji malzemelerinin üretimi sayılabilir (Nasser ve Mingelgrin, 2012).

Mekaniksel öğütme işlemi esnasında öğütücü hazne içerisine bilyelerle birlikte konan partiküllerin bir kısmı, iki bilyenin çarpması sırasında bilyeler arasında kalır. Şekil 1.3'de bu durum şematik olarak gösterilmektedir (Suryanarayana, 2001).



Şekil 1.3. Mekanik öğütme esnasında bilye-partikül-bilye çarpışması (Suryanarayana, 2001)

Uçucu kül, yüksek enerjili planetary değirmende mikron boyuttan nano yapıya dönüştürülür. Böylece mekanik aktivasyon yalnızca külün serbestlik derecesini iyileştirmez aynı zamanda bağların kırılması, katıların dağılması, kimyasal grupların oluşumu ve göçü nedeniyle spesifik yüzey alanı ve yüzey pürüzsüzlüğünü de arttırmaktadır (Sharma ve diğ., 2012).

### 1.8. Kemometrik Yöntemler ve Deneysel Tasarım Tekniği

Kemometri, istatistik ve matematik ile birlikte bilgisayar kullanarak kimyasal verileri değerlendiren bir kimya disiplini. Kemometri kavramı, 1972 yılında İsveçli Svante Wold ve Amerikalı Bruce R. Kowalski tarafından ileri sürülmüştür ve 1974 yılında uluslararası kemometri derneği tarafından bu disiplinin ilk resmi açıklaması yapılmıştır. Kemometri, kimyasal analizlerde kimyasal verilerden gerçek bilginin veya saklı bilgilerin açığa çıkarılmasına olanak sağlayan güçlü bir araçtır (Dinç, 2007).

Kemometri içerik olarak, tanımlayıcı ve açıklayıcı istatistik (descriptive and inference statistics), sinyal işleme (signal processing), deneysel tasarım (experimental design), modelleme (modeling), kalibrasyon (calibration), optimizasyon (optimization), yapı tanıma (pattern recognition), sınıflandırma (classification), yapay akıl yöntemleri (Artificial intelligence methods), resim işleme (image processing), bilgi ve sistem kuramı (information and system theory) gibi kavram ve uygulamaları konularından oluşturmaktadır (Dinç, 2007).

Kimya ve de analitik kimyada karmaşık numunelerin analizinde hızlı, doğru, kesin ve güvenilir sonuçlara ulaşmak için esnek ve çok yönlü çözümler sunması, kemometrik yöntemlere ilginin artmasını sağlamıştır. Kemometri; analitik kimya, adli tıp, biyoloji, gıda kimyası, çevre kimyası, arkeoloji gibi alanlarda kullanılmaktadır (Dinç, 2007).

Kemometri de, en az deneysel çalışma ile en çok bilginin toplanabilmesine olanak sağlayan istatistiksel yöntemler ve deneysel tasarım tekniği kullanılmaktadır. İstatistiksel temele dayanan yöntemlerin başında Yanıt Yüzey Yöntemleri (RSM) gelmektedir.

RSM, deneysel verilere polinom eşitliğinin uygulanmasına dayanan matematiksel ve istatistiksel tekniklerin toplamıdır. Bu eşitliklerin grafiksel gösterimi, yanıt yüzeyleri olarak adlandırılmaktadır. Amaç; en iyi yanıt koşullarına ulaşmak için değişkenlerin seviyelerinin optimize edilmesidir.

Yanıt yüzey yöntemlerini uygulamadan önce çalışılacak deneysel bölgedeki deneyleri tanımlayacak, deneysel tasarımın seçilmesi gerekir. Birinci ve ikinci derece modeller için deneysel tasarımlar kullanılabilir. Basitlikleri ve bağıl olarak düşük maliyetleri nedeniyle en çok kullanılan birinci derece tasarım, her faktörün deneysel olarak yalnızca iki seviyede çalışıldığı, iki seviyeli tam (full factorial design) ya da kısmi (fractional factorial design) faktöriyel tasarımlardır. Bu tasarımlar, ön çalışmalar ya da başlangıç optimizasyon adımlarında çok faydalıdır. Ayrıca incelenen bütün faktörler için lineer olan basit yanıt yüzeylerini (response surfaces) belirlemek için de kullanılabilirler. Ancak lineer fonksiyonlar ile tanımlanamayan deneysel verilere yanıt fonksiyonunu uygulamak için ikinci dereceden yanıt yüzeyleri içeren deneysel tasarımlar (Üç seviyeli Faktöriyel tasarım, Doehlert matrisi (DM), Merkezi kompozit tasarım (Central Composite Design, CCD) ya da Box-Behnken tasarım (BBD)) uygulanmaktadır (Bezerra ve diğ., 2008).

Box ve Wilson tarafından sunulan merkezi kompozit tasarımlar, bağımlı değişkenin değerlendirilmesi için kullanılan ikinci derece çok değişkenli bir tasarım tekniğidir. Hem lineer hem de ikinci dereceden modellerin belirlenmesine olanak sağlamaktadır. CCD, daha az sayıda deney gerektirdiği için üç seviyeli tam faktöriyel tasarıma göre daha iyi bir seçenektir (Ferreira ve diğ., 2007a, 2007b).

Merkezi kompozit tasarımında gereken deney sayısı,  $N = 2^k + 2k + C_0$  ( $k$ : faktör sayısı ve  $C_0$ : merkez noktanın tekrarlanan deney sayısı) formülü ile belirlenir. Deneysel tasarım tablosu oluşturulurken kodlanmış değerler kullanılır;  $2^k$ 'daki seviyeler  $(-1)$  ve  $(+1)$ ,  $2k$ 'dakiler  $\pm \alpha$  ve  $1$ 'deki seviye  $(0)$  olarak kodlanmaktadır.

Bu tasarımda bütün faktörler beş seviyede çalışılmaktadır  $(-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha)$ .  $\alpha$ -değerleri aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$\alpha = \pm 2^{k/4} \quad (1.17)$$

RSM için ikinci derece polinom modeli Eşitlik 1.13; genellikle CCD'de oluşturulan deneylerin sonuçlarından elde edilen yanıt üzerinde değişik faktörlerin etkilerini tahmin etmek için oluşturulmaktadır.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1.18)$$

Burada  $x_1, x_2, \dots, x_k$ , yanıt ( $y$ ) üzerinde etkili olan giriş değişkenleri;  $\beta_0, \beta_i$  ( $i = 1, 2, \dots, k$ );  $\beta_{ii}$  ve  $\beta_{ij}$  ( $i = 1, 2, \dots, k$ ;  $j = 1, 2, \dots, k$ ) sırasıyla kesim, lineer, kare ve etkileşim sabitlerinin katsayıları ve  $\varepsilon$  rastgele hatayı göstermektedir (Montgomery, 2008).

Model katsayıları hesaplanıp tahmin modeli kurulduktan sonra belirleme katsayısı olan  $R^2$  hesaplanır. Belirleme katsayısı ( $R^2$ ), deneysel veriler kullanılarak elde edilen regresyon eğrisinin verilere ne kadar iyi uyduğunu ölçmek amacıyla kullanılan bir ölçüttür. Bu sayede katsayıların anlamlılığı, modelin uygunluğu gözlemlenmektedir.  $R^2$  belirleme katsayısı, çoklu modellerde genellikle yeterli değildir. Çünkü çoklu regresyon modelleri için denkleme yeni değişken ilave edilmesi durumunda  $R^2$  değeri genellikle artmaktadır. Bu yüzden anlamlı bir test yapabilmek için çoklu modellerde düzeltilmiş  $R^2$  hesaplanmalıdır ( $R^2(\text{adj})$ ). Modele açıklayıcı değişken eklendikçe  $R^2$  değeri asla azalmaz, genellikle artar. Bu nedenle  $R^2$  değeri, açıklayıcı değişken sayısı aynı olan modellerin açıklama güçlerinin karşılaştırılmasında kullanılmalıdır. Açıklayıcı değişken sayısı farklı olan modelleri karşılaştırmada  $R^2$  değerini kullanmak doğru değildir. Bunun yerine, düzeltilmiş  $R^2$ ,  $R^2(\text{adj})$  kullanılmalıdır. Düzeltilmiş  $R^2$  istatistiğinin özellikleri  $R^2$  ile benzerdir ve yorumu  $R^2$  ile aynıdır.

Deneysel tasarımlar (i) yanıtlar (bağımlı değişkenler) (nitel ya da nicel) ve (ii) faktörler (bağımsız değişkenler) olmak üzere iki değişken içermektedir (Tarley, 2009).

Deneysel çalışmalarda yanıt yüzey yöntemlerinin, bir faktör değiştirilirken diğerleri sabit seviyede tutulan klasik tek değişkenli optimizasyon tekniğine göre avantajları:

- a. Daha az deney sayısı
- b. Daha az reaktifi tüketimi
- c. Zaman ve maliyet tasarrufu
- d. Değişkenler arasındaki etkileşimlerin değerlendirilebilmesi
- e. Geliştirilen matematiksel modeller ile incelenen bağımsız değişkenlerin istatistiksel öneminin belirlenebilmesi

### **1.9. Literatür Özetleri**

Bada ve diğ. (2008), yaptıkları çalışmada organik atıkların giderimde etkili bir adsorban olarak uçucu külün adsorpsiyon kapasitesinin iyileştirilebilmesi için, fiziksel özelliklerini etkileyen değişikliklerin karşılaştırılması ile karakterizasyonunu amaçlamıştır. Uçucu külün HCl ile kimyasal işlemi sonrasında elde edilen külün spesifik yüzey alanı 2,9969 m<sup>2</sup>/g iken 5,4116 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak uçucu külün adsorpsiyon kapasitesinin spesifik yüzey alanındaki artış ile iyileştirilebileceği rapor edilmiştir.

Kuncoro ve Fahmib (2013), sulu çözeltilerden civa ile kurşun giderimi için uçucu külü adsorban olarak kullanmışlardır. 5 saat süren adsorpsiyon işlemi sonucunda % 34 kurşun ve %17 civa giderimi sağlanmıştır. Uçucu külün karakterizasyonu için XRD ve FTIR analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak daha yüksek oranda civa ve kurşun giderimi için adsorpsiyon işleminin 5 saatten daha uzun sürede olması gerektiği görülmüştür.

Radenovic ve diğ. (2011), sulu çözeltilerden Ni(II) iyonu giderimi için uçucu külün kullanılabilirliğini araştırmıştır. Başlangıç iyon derişimi, pH, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi faktörlerin incelenmesiyle adsorpsiyon kapasitesi, termodinamik parametreler, adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kinetiği araştırılmıştır. Başlangıç nikel derişimi, pH değeri, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi faktörlerin adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı ve bir atık ürün olan uçucu külün düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanılabilceği sonucuna varmışlardır.



Xi ve diğ. (2003), çalışmalarında bentonit ile uçucu külün Ni(II), Zn(II), Pb(II) ve Cd(II) ağır metallerinin giderimi için adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak Zn(II) giderimi için her iki adsorban aynı verimle giderim sağlarken, diğer metallerin gideriminde uçucu külün daha etkin bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır. Pb(II) başlangıç derişiminin 2000 mg/L olduğunda % 83 Pb(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) başlangıç derişiminin 800 mg/L olduğu çalışmalarda ise % 61 Ni(II), % 94 Cd(II), % 60 Zn(II) giderimi sağlanmıştır.

Sun ve diğ. (2007), Cu(II) ve Zn(II) ağır metallerinin giderimi için uçucu kül, bitkisel toprak, ince ve kaba kumun adsorban özelliklerini araştırmışlardır. pH 7'de adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması ile uçucu kül > bitkisel toprak > ince kum > kaba kum sonucuna varılmıştır. Farklı pH değerlerinde uçucu kül ile bakır iyonlarının çinko iyonlarına göre daha iyi adsorplandığı görülmüştür.

Cho ve diğ. (2005), çalışmalarında, uçucu kül kullanarak sulu çözeltilerden Zn(II), Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) gibi ağır metallerin giderimini amaçlamışlardır. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uygun olduğu ve uçucu külün fazla asidik olmayan sulu çözeltiler için etkin bir adsorbent olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. pH 5-8 aralığında başlangıç iyon derişiminin 100 mg/L'den düşük olduğu sulu çözeltilerden Zn(II) % 86-98, Pb(II) % 96-99, Cd(II) % 51-95 ve Cu(II) % 60-99 verimle çöktürülerek uzaklaştırılmıştır.

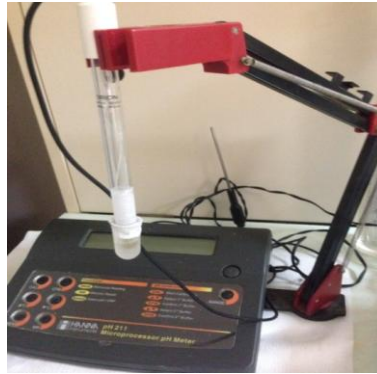
## 2. MALZEME VE YÖNTEM

### 2.1. Kullanılan Cihazlar



Şekil 2.1. FAAS (Perkin Elmer - AAnalyst 800)

Metal analizleri için Perkin Elmer model döteryum ark zemin düzeltmeli AAnalyst 800 alevli atomik absorpsiyon spektrometre (FAAS) kullanıldı. Oyuk katot lambası Cu(II) için 324,8 nm, Mn(II) için 280,1 nm Ni(II) için 231,1 nm, Pb(II) için 283,3 nm ve Zn(II) için 213,6 nm dalga boyunda ayarlandı. Alev bileşenleri olarak hava-asetilen ( $H_2C_2$ ) seçildi.



Şekil 2.2. pH-metre (Hanna pH 211 Microprocessor)

Çözeltilerin pH değerleri, Hanna pH 211 Microprocessor model pH-metre kullanılarak ölçüldü.



Şekil 2.3. Planetary değirmen (FRITSCH Pulverisette 6)

Mekanik aktifleştirme işlemleri, FRITSCH Pulverisette 6 model planetary değirmende gerçekleştirildi.



Şekil 2.4. Magnetik karıştırıcı (IKA RO10)

Adsorpsiyon çalışmaları, IKA RO10 çoklu magnetik karıştırıcıda-350 rpm'de yapıldı.

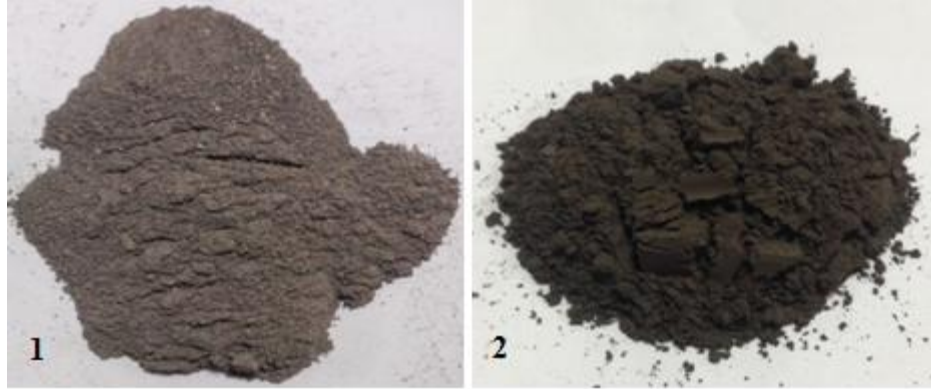
## 2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyel çalışmalarda kullanılmak üzere metal çözeltileri 1000 mg/L lik stok çözeltiler ve standart çözeltiler hazırlanırken, Cu(II) iyonları için  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.1/2\text{H}_2\text{O}$  (1-5 mg/L), Mn(II) iyonları için  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1-5 mg/L), Ni(II) iyonları için

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1-5 mg/L),  $\text{Pb}(\text{II})$  iyonları için  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (5-20 mg/L),  $\text{Zn}(\text{II})$  iyonları için  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,2-1 mg/L) tuzları kullanıldı.

Bütün cam malzemeler kullanım öncesi seyreltik  $\text{HNO}_3$  içeren banyoda bekletildikten sonra musluk suyu ile yıkanarak diyonize suyla çalkalandı.

### 2.3. Adsorbent (Uçucu Kül)



Şekil 2.5. Original kül (1) ve aktif kül (2) örnekleri

Bu çalışmada, Kangal Termik Santral'den alınan kömür uçucu kül örneklerinin  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$  ve  $\text{Zn}(\text{II})$  iyonları için adsorpsiyon özellikleri incelendi. Bu amaçla uçucu külün fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlendi. Deneyler; işlem görmemiş orijinal kül örnekleri ve mekanik olarak aktifleştirilen uçucu kül örnekleri ile yapıldı.

### 2.4. Mekanik Aktivasyon Çalışmaları

Orijinal kül örneğinden alınan 15 g kül planetary değirmende 500 rpm'de 15 saat boyunca mekanik olarak aktifleştirildi. Sonra deneylerde kullanılmak üzere desikatörde saklandı.

Uçucu külün orjinal ve mekanik aktivasyon sonrası aktifleştirilen kül örneklerine ait FT-IR spektrumları, geçirgenliği  $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında olan FT-IR spektrometresi (Bruker Tensor 27 model) kullanılarak elde edildi.

## 2.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon deneyleri, 50 mL sulu metal çözeltilerine 0,0100 g adsorbent ilave edilerek, 2 saat boyunca magnetik karıştırıcı ile 350 rpm karıştırma hızında yapıldı. Adsorbent olarak hem orjinal kül ve hem de 15 saat aktifleştirilen kül örnekleri kullanıldı.

Adsorpsiyon çalışmaları, pH deneyleri hariç her bir metal için çözeltinin doğal pH'sında ve oda sıcaklığında yapıldı. Adsorpsiyon işlemi sonunda çözelti santrifüjlendikten sonra, süzüntü FAAS ile analiz edilerek, çözeltide kalan metal miktarı hesaplandı. Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan parametreler ve seçilen değerleri Tablo 2.1'de verildi.

Tablo 2.1. Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan parametreler ve seçilen değerler

Parametreler	Seçilen değerler
pH	2-3-4-5-6
Başlangıç metal derişimi, C <sub>0</sub> (mg/L)	20-40-60-80-100-120-140-160-180-200
Sıcaklık, T (°C)	20-30-40-50

### 2.5.1. pH deneyleri

Adsorpsiyon işlemi üzerine pH etkisinin belirlenmesi amacıyla 50 mg/L başlangıç metal derişiminde 25 mL metal çözeltilerine 0,0100 g orjinal uçucu kül ve değirmende 15 saat aktifleştirilen uçucu kül örnekleri eklendi. Belirlenen pH değerlerinin ayarlanması için (2-6) metal çözeltilerine 0,1 mol/L HCl ve 0,1 mol/L NaOH ilave edildi. Adsorpsiyon işlemi 2 saat boyunca 350 rpm karıştırma hızında magnetik karıştırıcı ile gerçekleştirildi.

### 2.5.2. Derişim deneyleri

Adsorpsiyon işlemi üzerine başlangıç metal derişiminin etkisinin belirlenmesi amacıyla belirli başlangıç derişimindeki (20-200 mg/L) 50 mL metal çözeltilerine 0,0100 g orjinal uçucu kül ve değirmende 15 saat aktifleştirilen uçucu kül örnekleri eklendi. 2 saat boyunca magnetik karıştırıcı ile 350 rpm'de karıştırılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi.

### **2.5.3. Kinetik modeller**

Uçucu kül ile Cu(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının adsorpsiyon işlemi için kinetik incelemeler, 50 mg/L başlangıç metal derişiminde 250 mL metal çözeltileri ile 0,1000 g orjinal uçucu kül ve değirmende 15 saat aktifleştiren uçucu kül örnekleri kullanılarak yapıldı. Oda sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon işlemleri sırasında belirli aralıklarla çözeltiden 3 mL numune alınarak santrifüjlendikten sonra çözeltide kalan metal miktarları, FAAS ile analiz edildi.

Elde edilen deneysel veriler grafiğe geçirilerek Eşitlik (1.3) ve Eşitlik (1.6) kullanılarak kinetik modellere ait parametreler hesaplandı.

### **2.5.4. İzoterm modelleri**

Deneysel sonuçlar, Eşitlik (1.8) ve Eşitlik (1.11) ile verilen Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleri kullanılarak değerlendirildi. Elde edilen grafiklerden uygun adsorpsiyon izotermine göre izoterm sabitleri hesaplandı.

### **2.5.5. Termodinamik parametreler**

Adsorpsiyon işlemi üzerine sıcaklığın etkisinin belirlenmesi amacıyla 50 mg/L başlangıç metal derişiminde 250 mL metal çözeltilerine 0,1000 g orjinal uçucu kül ve değirmende 15 saat aktifleştiren uçucu kül örnekleri eklendi. Farklı sıcaklıklarda (20-50 °C) yapılan adsorpsiyon işlemleri sırasında belirli aralıklarla (5-180 dk) çözeltiden 3 mL numune alınarak santrifüjlendikten sonra çözeltide kalan metal miktarları, FAAS ile analiz edildi.

Elde edilen deneysel veriler grafiğe geçirilerek Eşitlik (1.13) - Eşitlik (1.16) kullanılarak termodinamik parametreler hesaplandı.

### **2.5.6. Çoklu metal iyonlarını içeren çözeltiden adsorpsiyon**

Cu(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) iyonlarını 50 mg/L içeren 50 mL'lik çözeltiler ile 0,0500 g'lık orjinal ve aktif uçucu kül örnekleri, magnetik karıştırıcıda 2 saat karıştırıldı. Çözeltide kalan metal derişimleri FAAS ile analiz edildi.

## 2.6. Deneysel Tasarım Yaklaşımı ile Adsorpsiyon

Bu tez kapsamında, kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanılarak uçucu kül (orijinal ve aktifleştirilmiş olarak) ile ağır metal Cu(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının giderim deneyleri yapıldı. Bağımsız değişkenlerin (başlangıç metal derişimi, Me(II) ve kül miktarı, m) hem birbirleri ile olan etkileşimleri hem de metal giderimine etkileri analiz edilerek adsorpsiyon işleminin modellenmesi ve optimizasyonunun yapılması amaçlandı. Deney tasarımı, merkezi kompozit tasarımı (CCD) ile yapıldı. CCD için tanımlanan deney matrisi ve her bir değişken için kodlanmış ve gerçek değerleri, Tablo 2.2’de verildi.

Metal giderimini hesaplamak için 4 star nokta ( $\alpha= 1,41$ ), 4 faktöriyel ( $2^2$ ) ve 5 merkez noktalı farklı değişken kombinasyonlarında toplam 13 deney (iki tekrarlı olarak) yapıldı. Deneyler, sistematik hatalardan kaçınmak için aşağıdaki deneysel plana göre rastgele düzende yapıldı. Deneylerin sonucunda elde edilen verilerle metal giderimini tanımlayan modeller üretildi. Bu modeller yanıt yüzeyi yöntemleri kullanılarak analiz edildi ve optimizasyonu yanıt yüzeyi ve kontur grafikleri ile yapıldı.

Tablo 2.2. CCD’ye göre tanımlanan tasarım matrisi ve seviyeleri

Deney		Kodlu değişken seviyeleri		Gerçek değişken seviyeleri	
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Me(II) derişimi (mg/L)	Kül miktarı (g)
1	Faktöriyel noktalar	-1	-1	46	0,0116
2	(2 <sup>2</sup> nokta)	+1	-1	174	0,0116
3		-1	+1	46	0,0434
4		+1	+1	174	0,0434
5	Star noktalar	$-\sqrt{2}$	0	20	0,0275
6	(4 nokta)	$+\sqrt{2}$	0	200	0,0275
7		0	$-\sqrt{2}$	110	0,0050
8		0	$+\sqrt{2}$	110	0,0500
9	Merkez noktalar	0	0	110	0,0275
	(5 nokta)				

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Uçucu Külün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Uçucu külün fiziksel ve kimyasal özellikleri, aynı uçucu külü çalışmalarında daha önce kullanan Bingöl ve Akçay (2005), tarafından belirlendi. Uçucu külün belirlenen fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşimi sırasıyla Tablo 3.1 ve Tablo 3.2’de verildi.

Tablo 3.1. Kömür uçucu külün belirlenen fiziksel özellikleri (Bingöl ve Akçay, 2005)

Parametre	İçerik	
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	2,22	
Katı İçerği (%)	99,62	
Ateşte Kayıp	1000 °C ta	2,47
(% kuru madde)	1450 °C ta	3,52
pH		11,11

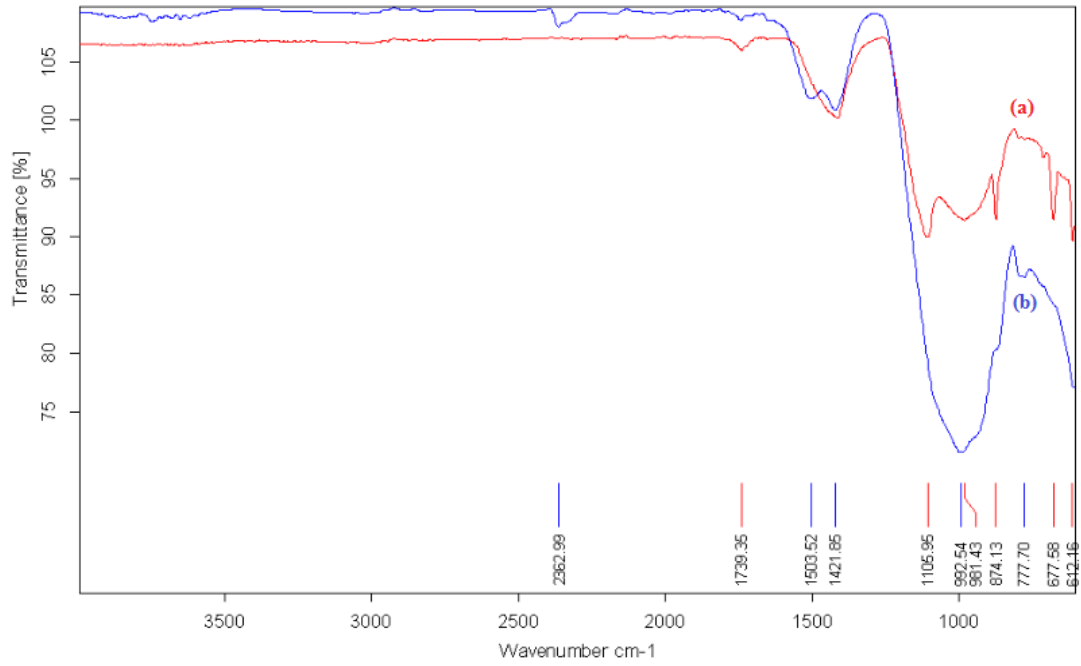
Tablo 3.2. Uçucu külün kimyasal bileşimi (Bingöl ve Akçay, 2005)

Bileşen	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
%	41,73	20,87	15,36	5,35	2,82	1,32	0,26	0,42	0,22	0,03

#### 3.2. Uçucu Külün Karakterizasyonu

Orjinal ve aktifleştirilen kül örneklerinin FT-IR spektrumu Şekil 3.1’de verildi. FT-IR spektrumunda, 15 saat mekanik aktivasyon sonrasında Si-O-Si asimetric gerilme titreşimlerine karşılık gelen piklerde (981 ve 1106 cm<sup>-1</sup>) yapısal değişimler görüldü. Aktif külde artan amorf silika, 950-1200 cm<sup>-1</sup> aralığında T-O-Si (T: Al ve Si) simetric gerilme titreşimlerine karşılık gelen geniş bir band ile karakterize edildi (Sharma ve diğ., 2012; Lee ve Van Devender, 2002). Orjinal külde neredeyse olmayan ancak aktif külde, 778 cm<sup>-1</sup>’de Si-O-Si simetric gerilme titreşimlerinden kaynaklanan düşük şiddetli bir absorpsiyon bandı gözlemlendi (Kumar, 2011). Orjinal külde CO<sub>2</sub><sup>-3</sup> oluşumundan kaynaklanan 1412 cm<sup>-1</sup>’de C-O gerilmesine ait tek band aktif külde 1421 ve 1504 cm<sup>-1</sup>’de iki maksimum banda yarıldı. Yine orjinal külde CO<sub>2</sub><sup>-3</sup> oluşumundan kaynaklanan C-O bağ titreşimine ait 874 cm<sup>-1</sup>’deki pik şiddeti aktif külde azaldı (Stevulova, 2007).





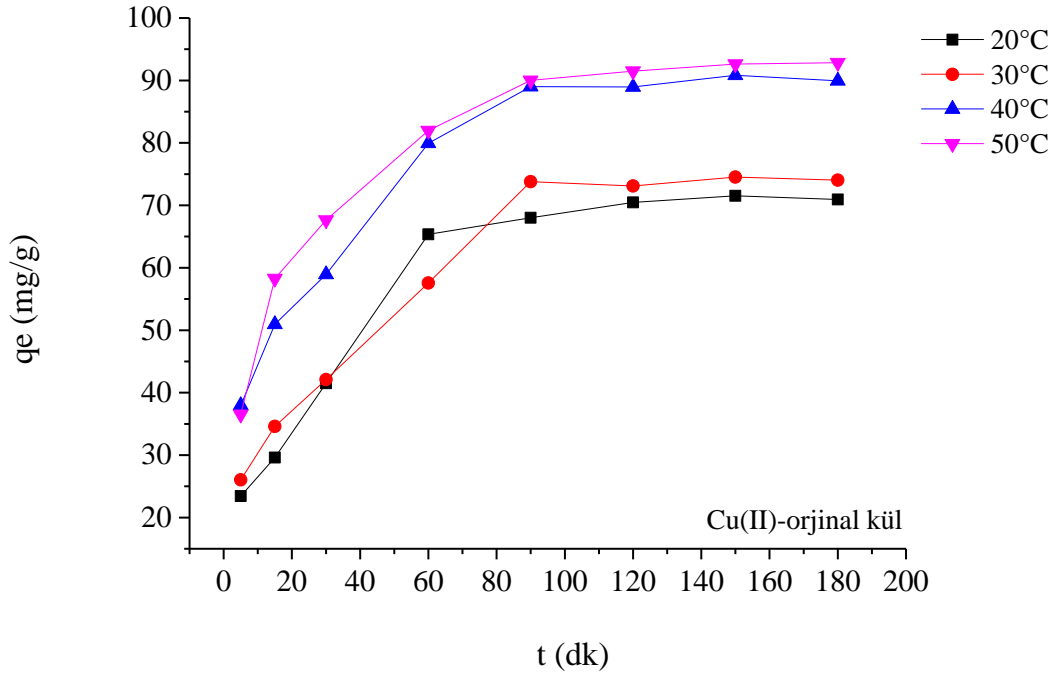
Şekil 3.1. FT-IR spektrumu (a) Orjinal kül ve (b) 15 saat aktifleştirilen kül

### 3.3. Adsorpsiyonda Etkili Faktörlerin Değerlendirilmesi

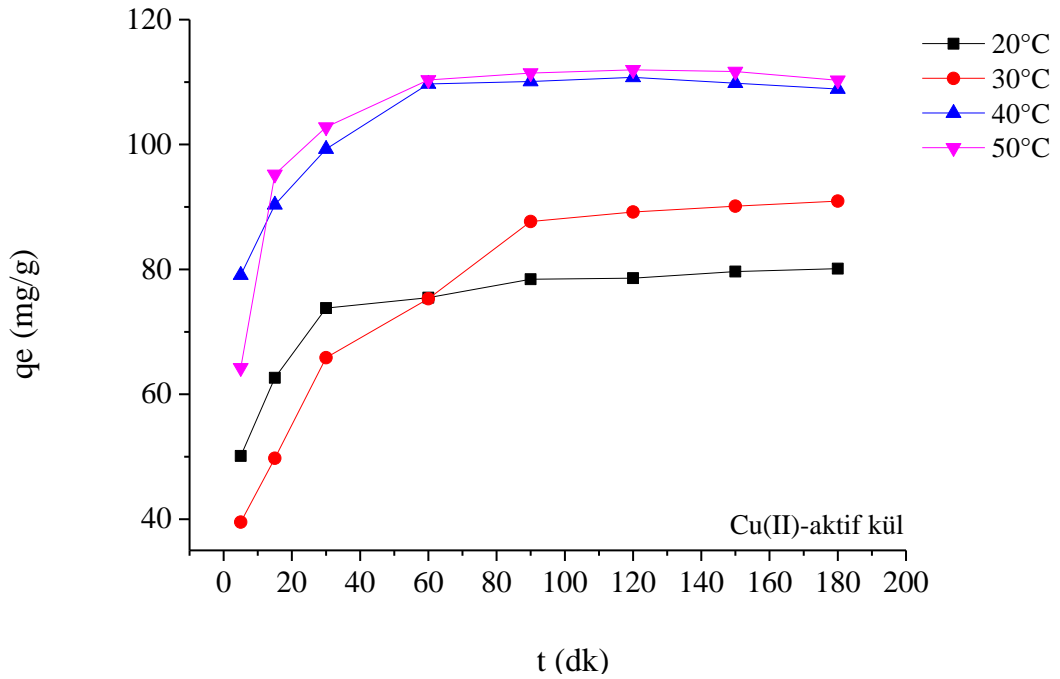
#### 3.3.1. Sıcaklık-süre etkisi

Orijinal ve aktif uçucu kül örnekleri ile tüm metallerin giderimi için farklı sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon çalışmalarına ait sonuçların zamana bağlı değişimi aşağıdaki grafiklerde verildi.

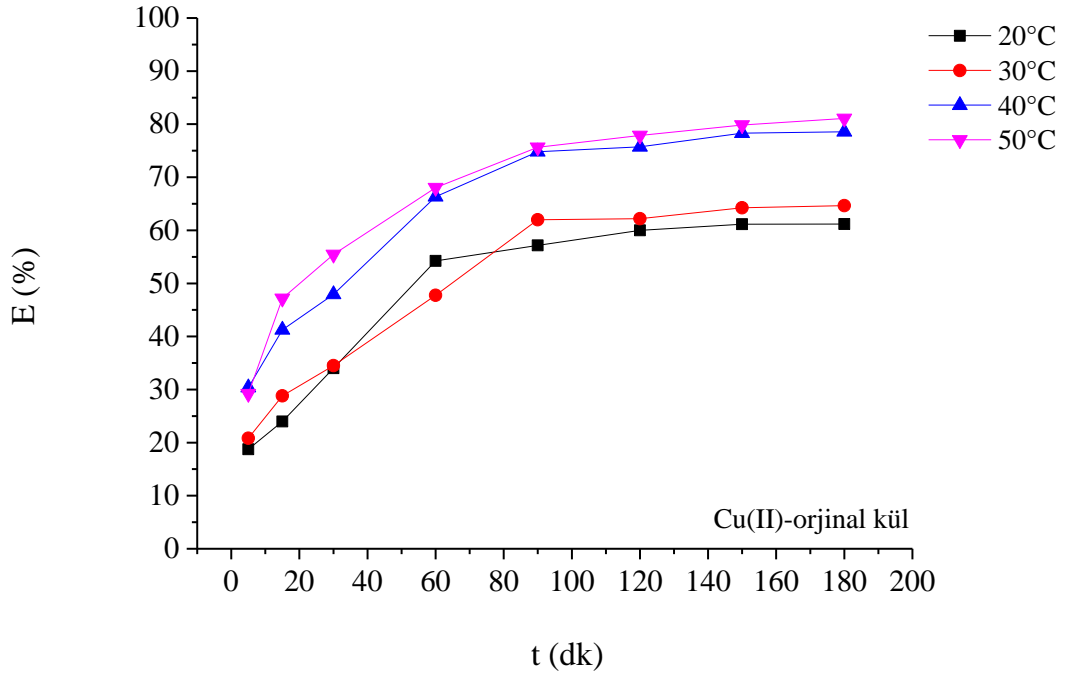
Sıcaklık arttıkça uçucu kül üzerine metal adsorpsiyonu artmaktadır. Sıcaklığın artması ile çözeltinin viskozitesinin azalması nedeniyle dış sınır tabakası boyunca ve adsorbent taneciğinin iç gözenekler içinde adsorplanan moleküllerin difüzyon hızı artmaktadır. Çalışılan tüm metallerin adsorpsiyonu incelendiğinde adsorpsiyon kapasitesi ve metal giderim yüzdelerinin, sıcaklık arttıkça arttığı 90 dakikadan sonra sabit kaldığı görüldü.



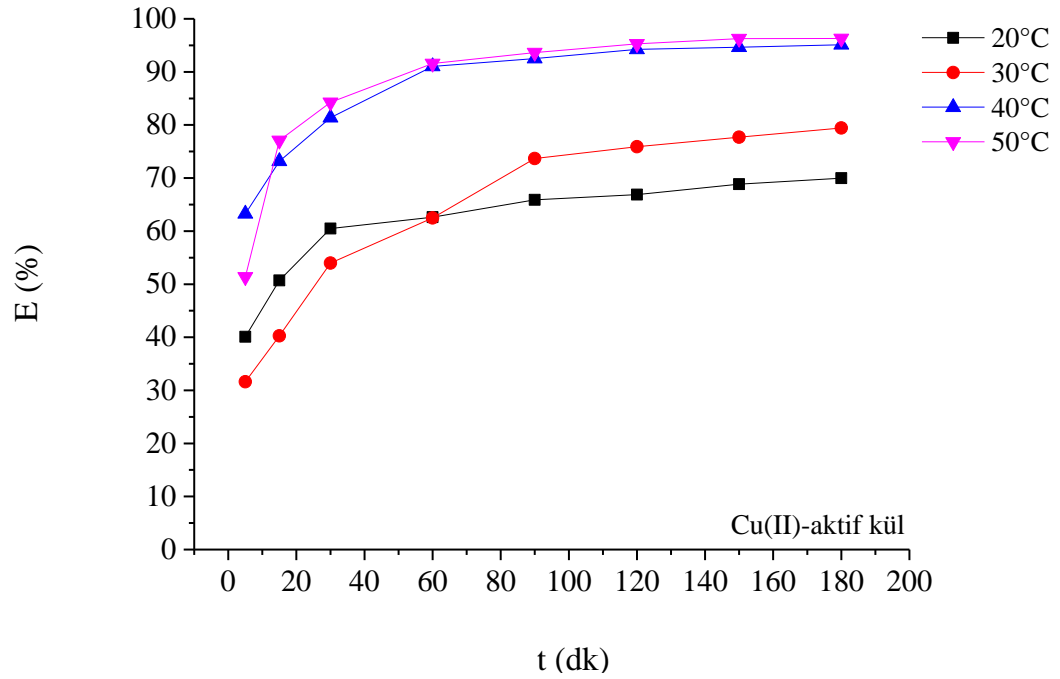
Şekil 3.2. Cu(II) adsorpsiyonu için orjinal külün adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi



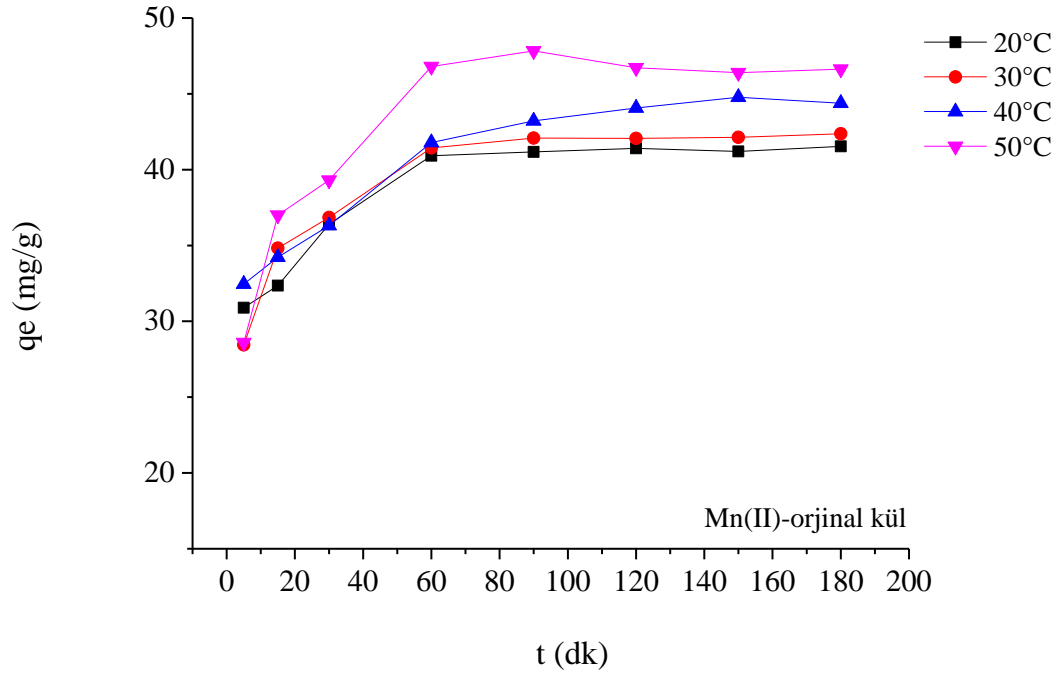
Şekil 3.3. Cu(II) adsorpsiyonu için aktif külün adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi



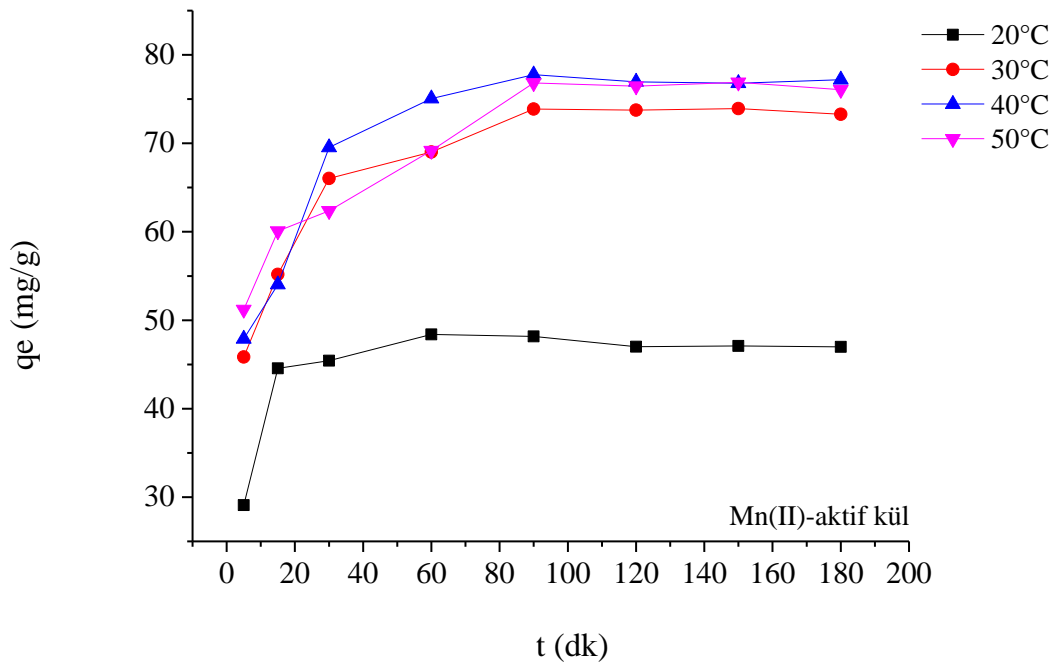
Şekil 3.4. Orjinal kül ile Cu(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi



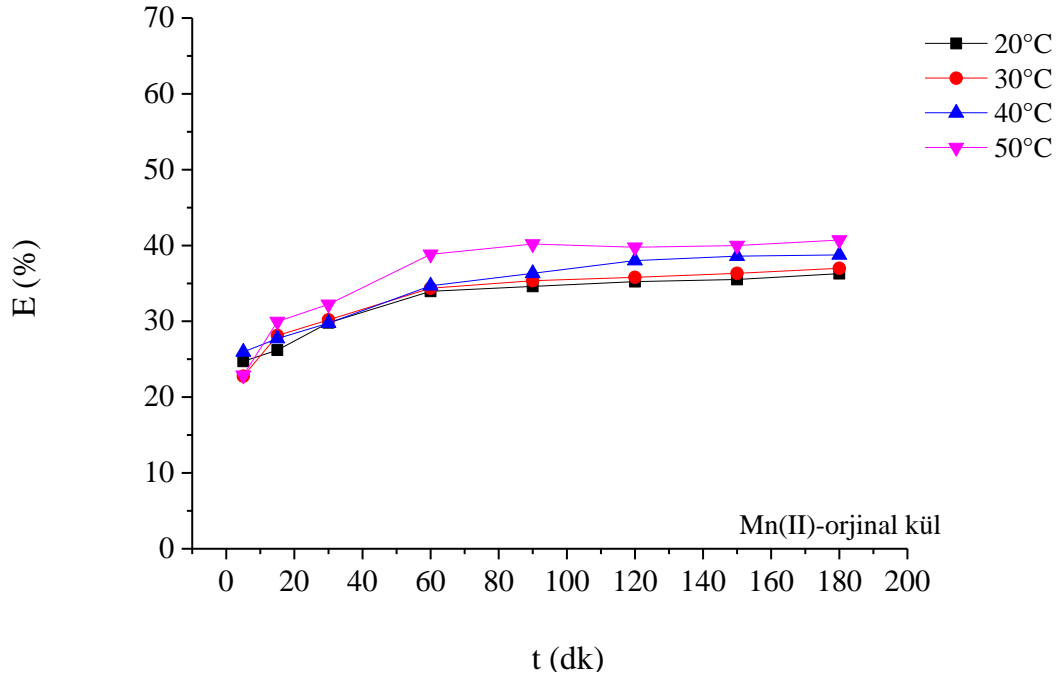
Şekil 3.5. Aktif kül ile Cu(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi



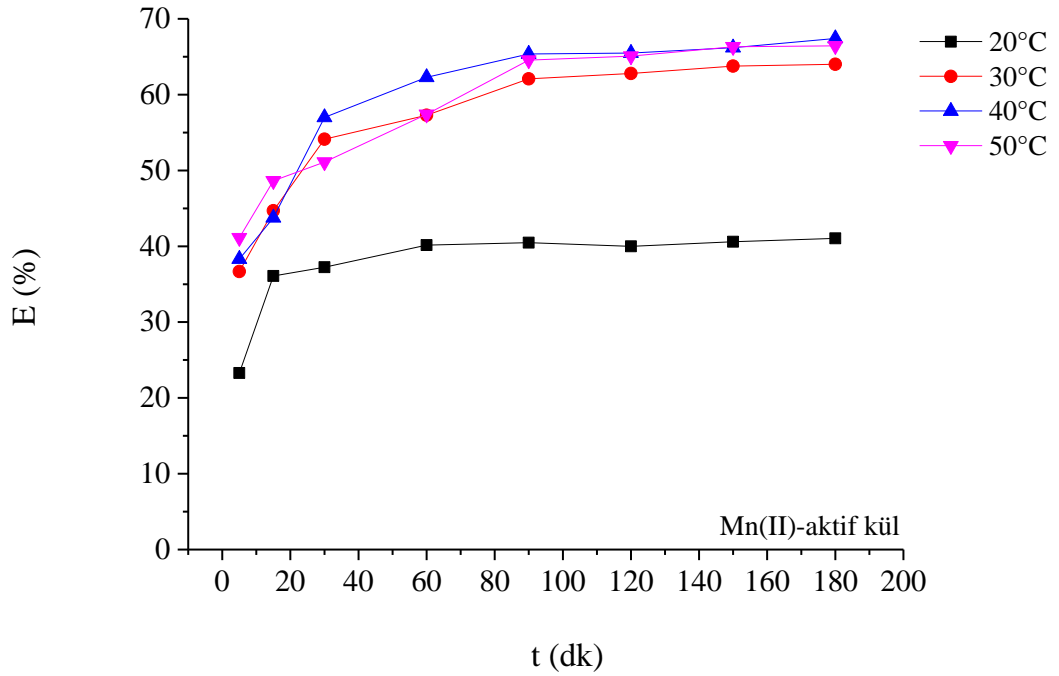
Şekil 3.6. Mn(II) adsorpsiyonu için orjinal külün adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi



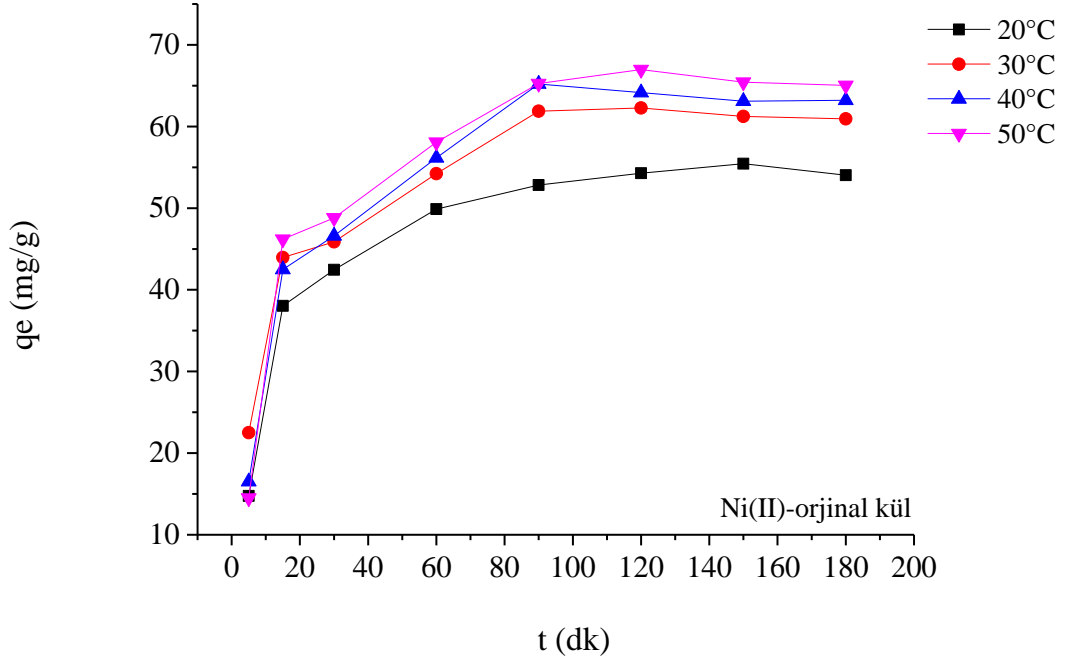
Şekil 3.7. Mn(II) adsorpsiyonu için aktif külün adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi



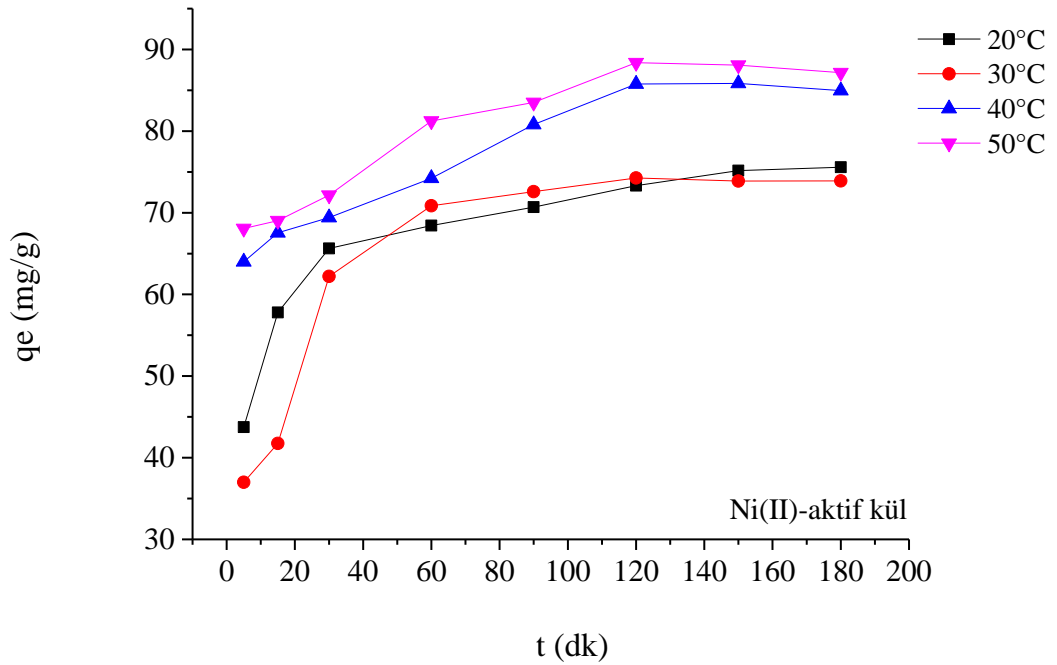
Şekil 3.8. Orjinal kül ile Mn(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi



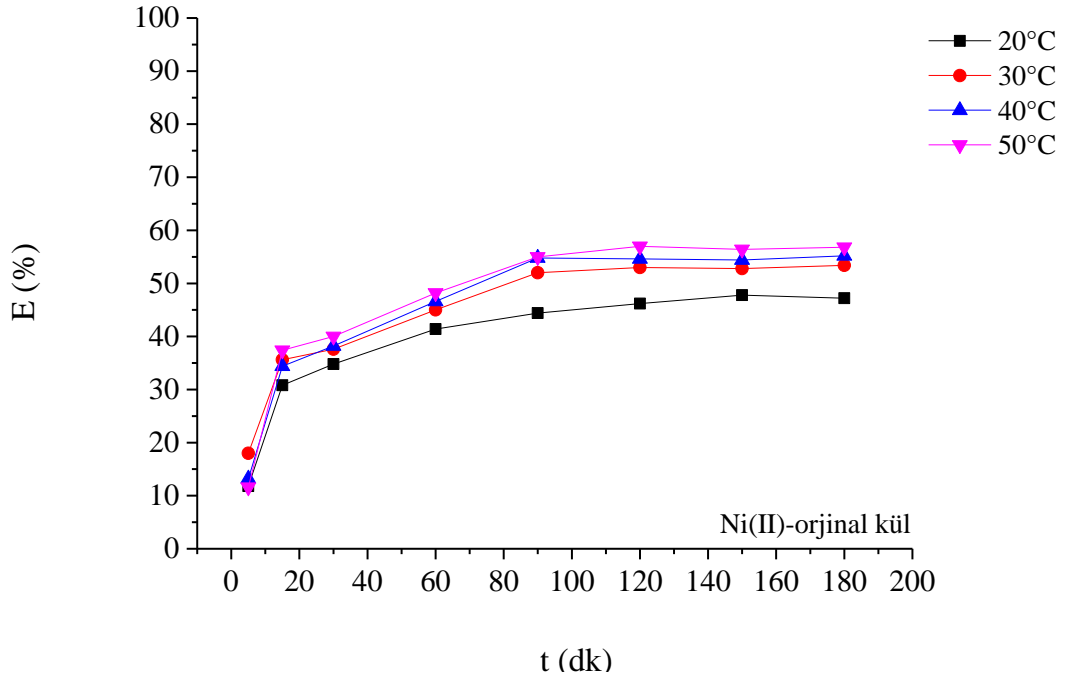
Şekil 3.9. Aktif kül ile Mn(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi



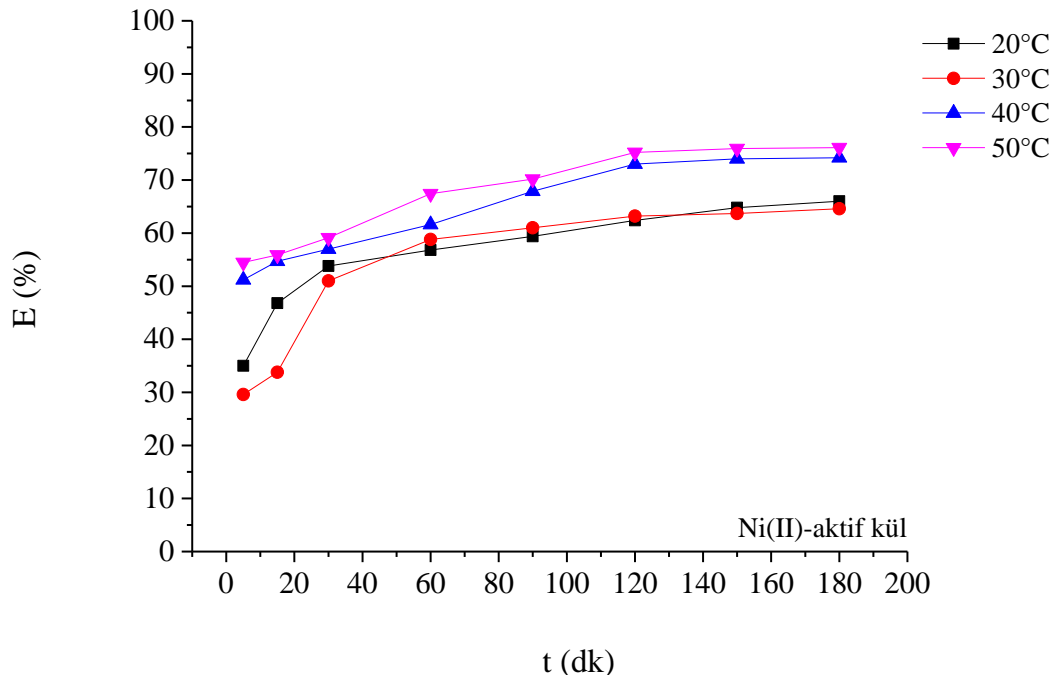
Şekil 3.10. Ni(II) adsorpsiyonu için orjinal külün adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi



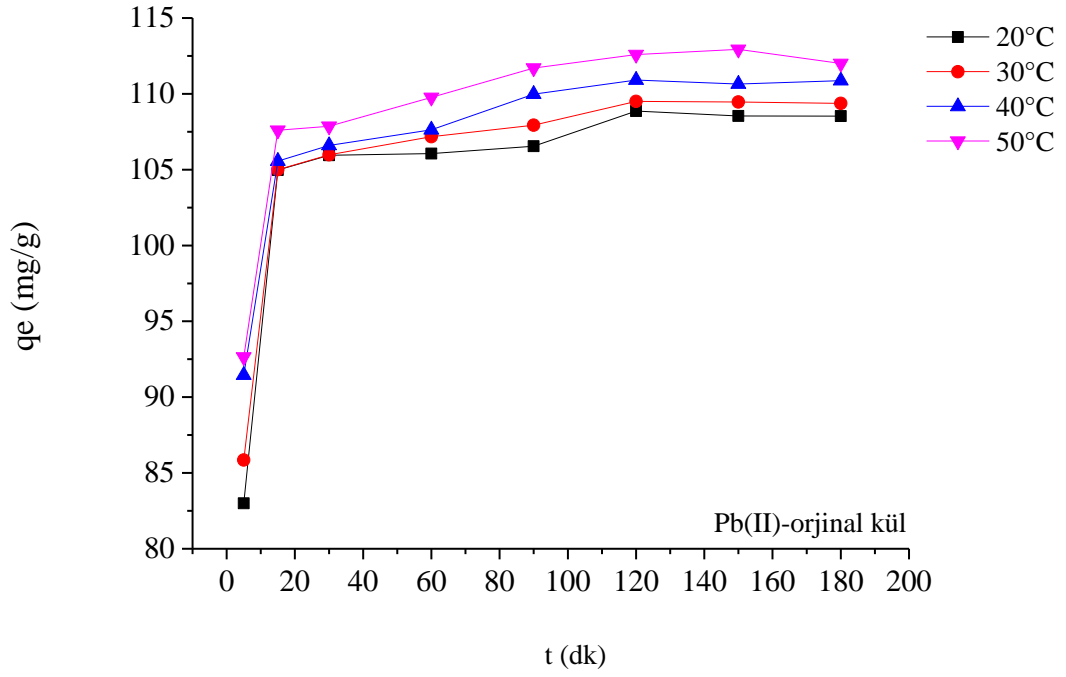
Şekil 3.11. Ni(II) adsorpsiyonu için aktif külün adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi



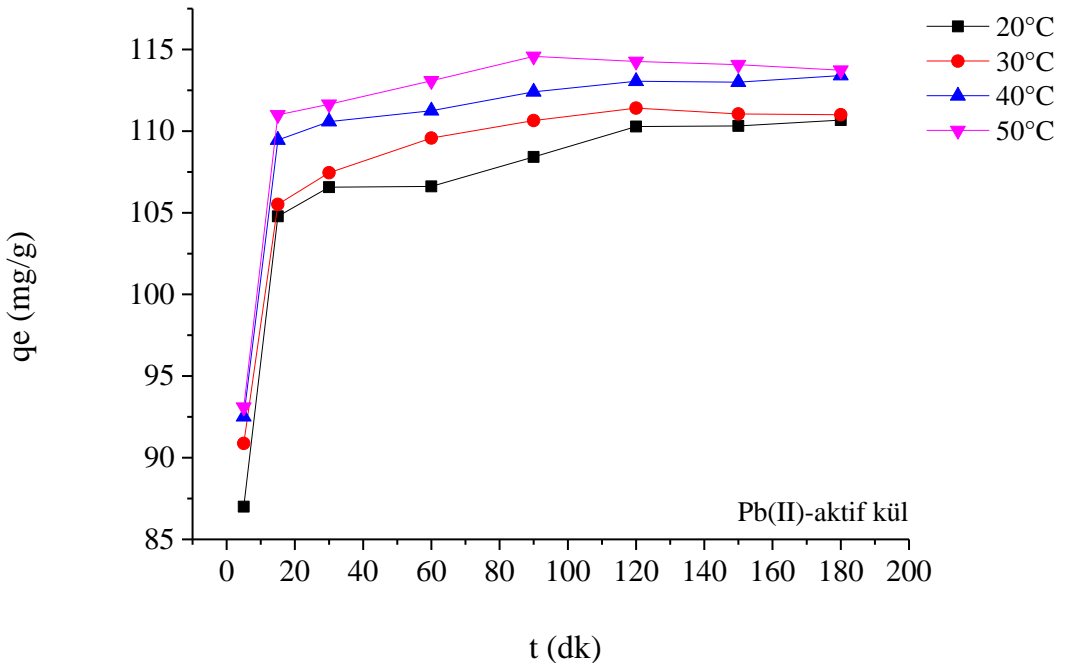
Şekil 3.12. Orjinal kül ile Ni(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi



Şekil 3.13. Aktif kül ile Ni(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

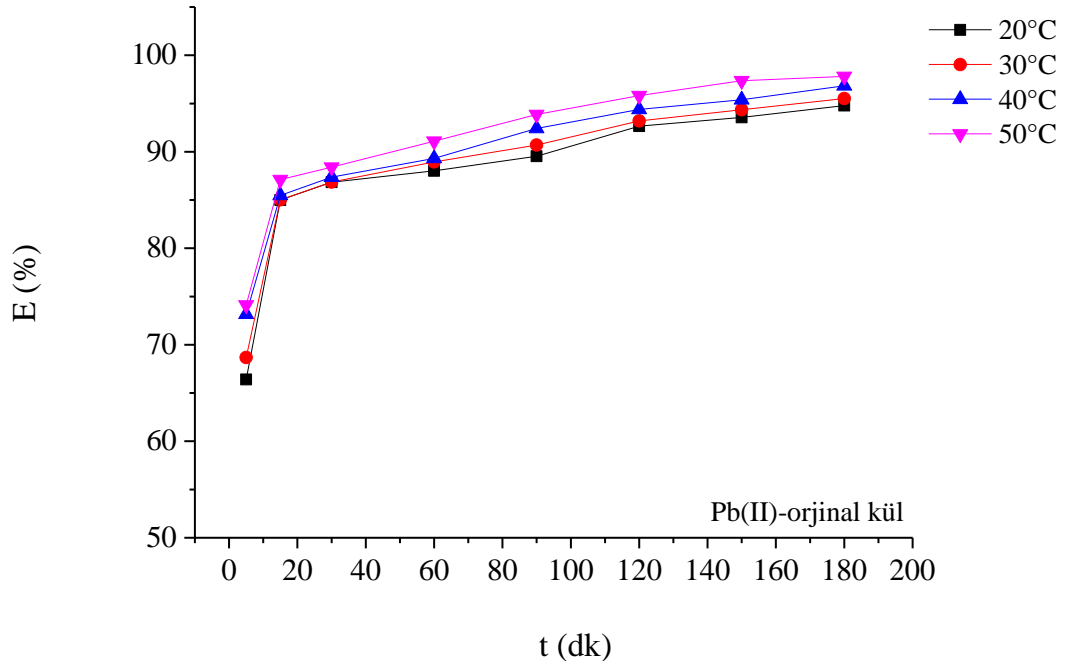


Şekil 3.14. Pb(II) adsorpsiyonu için orjinal külün adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi

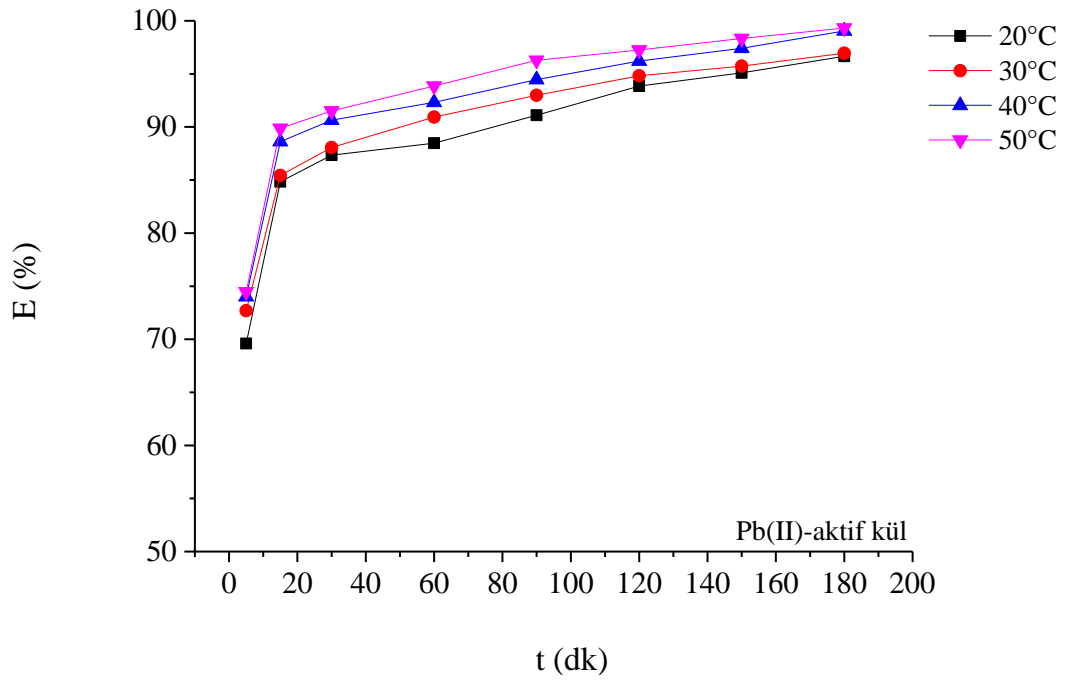


Şekil 3.15. Pb(II) adsorpsiyonu için aktif külün adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi

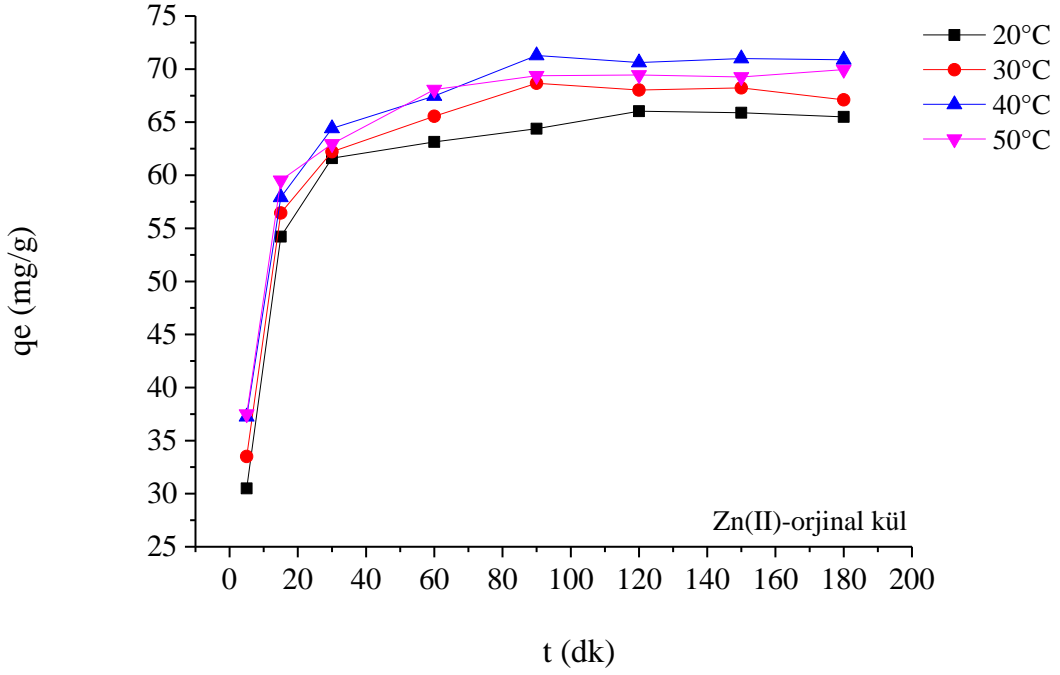




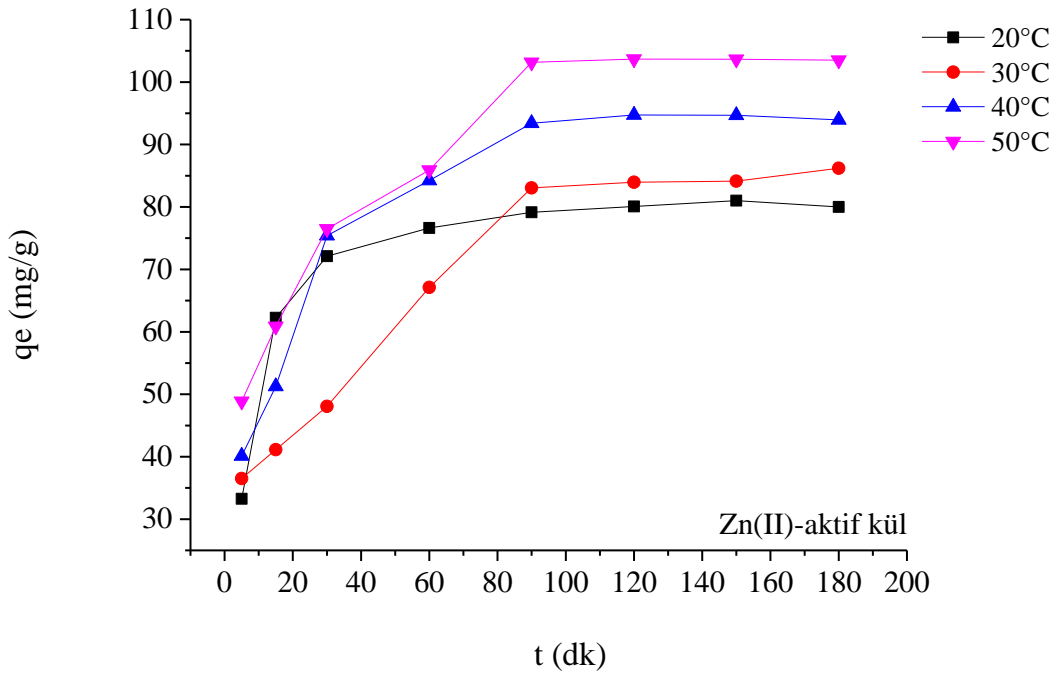
Şekil 3.16. Orjinal kül ile Pb(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi



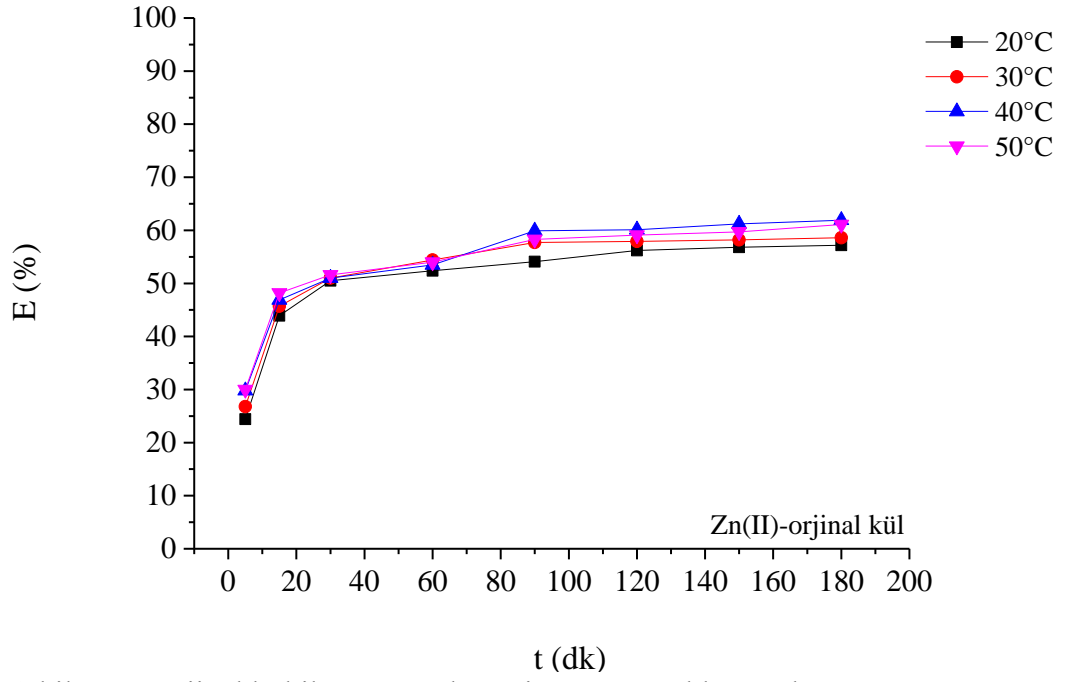
Şekil 3.17. Aktif kül ile Pb(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi



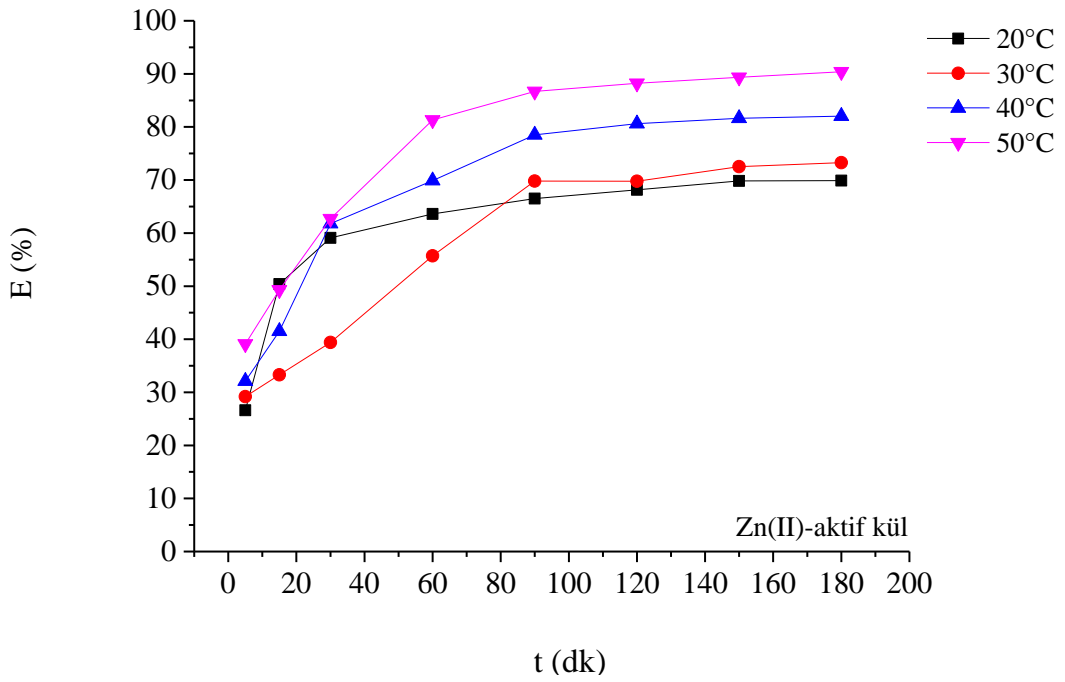
Şekil 3.18. Zn(II) adsorpsiyonu için orjinal külün adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi



Şekil 3.19. Zn(II) adsorpsiyonu için orjinal külün adsorpsiyon kapasitesine sıcaklık değişiminin etkisi



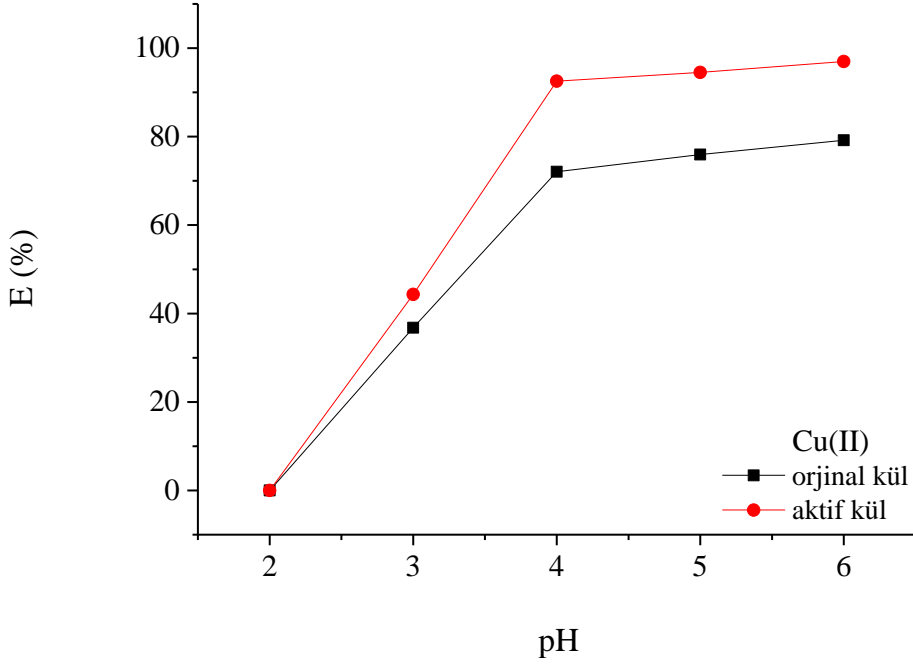
Şekil 3.20. Orjinal kül ile Zn(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi



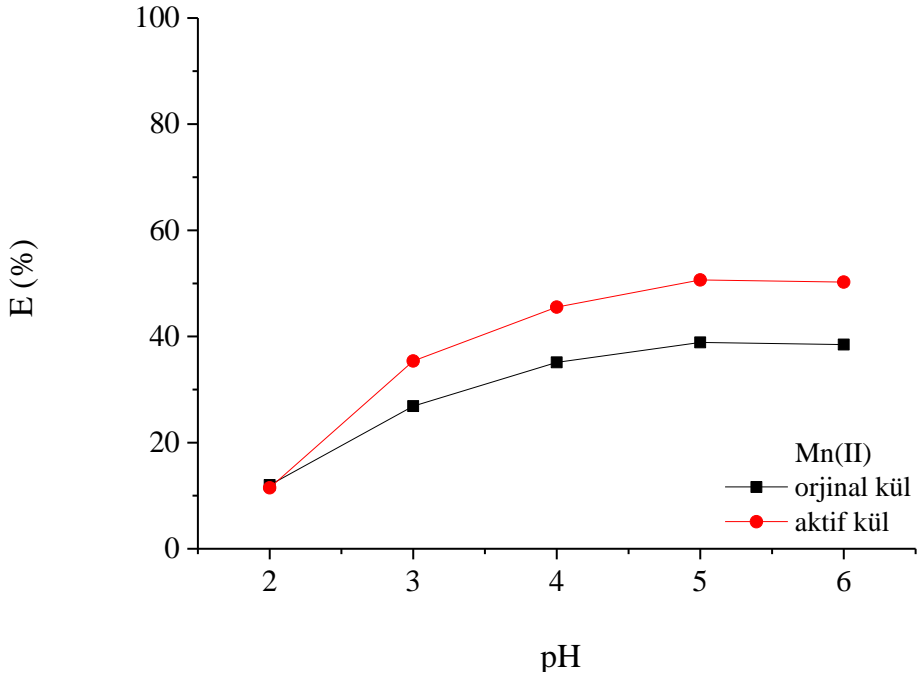
Şekil 3.21. Aktif kül ile Zn(II) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

### 3.3.2. pH değişiminin etkisi

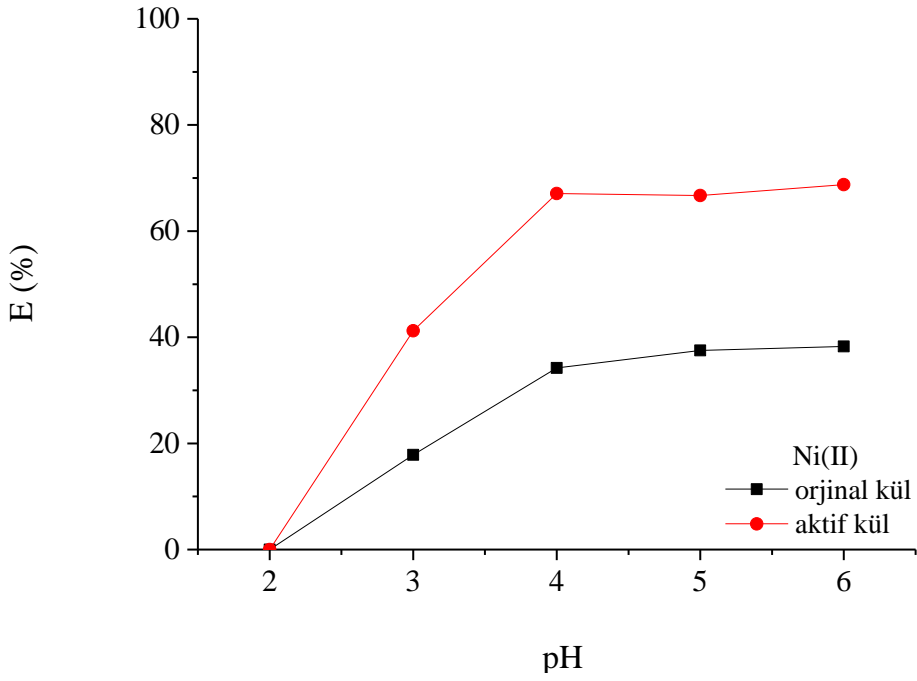
Orijinal ve aktif uçucu kül örnekleri ile metal giderimi için farklı pH değerlerinde yapılan adsorpsiyon çalışma sonuçları ve pH-adsorpsiyon dengesi ilişkisi aşağıdaki grafiklerde verildi.



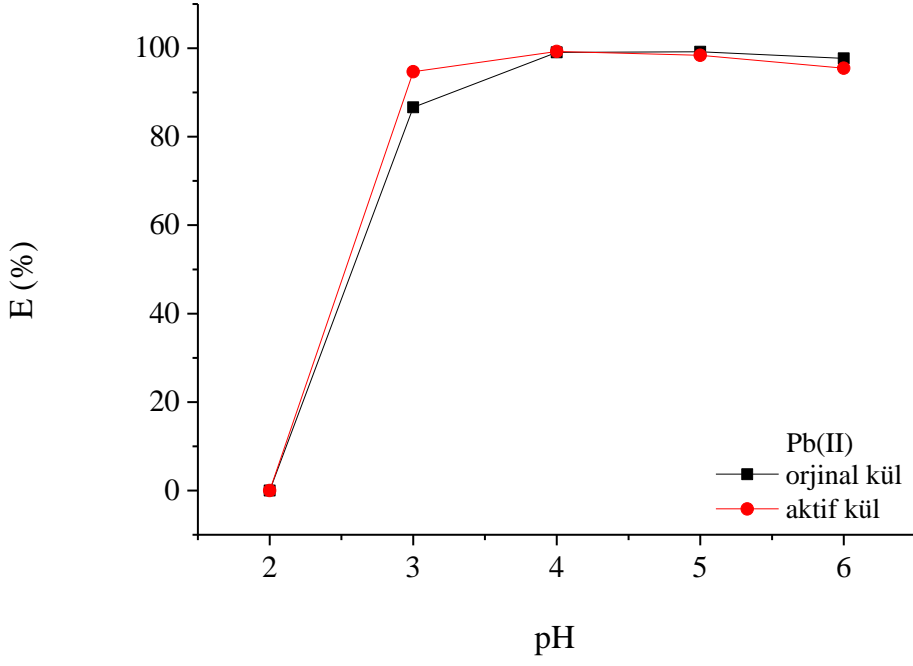
Şekil 3.22. Cu(II) için pH değişiminin metal giderimine (E) etkisi



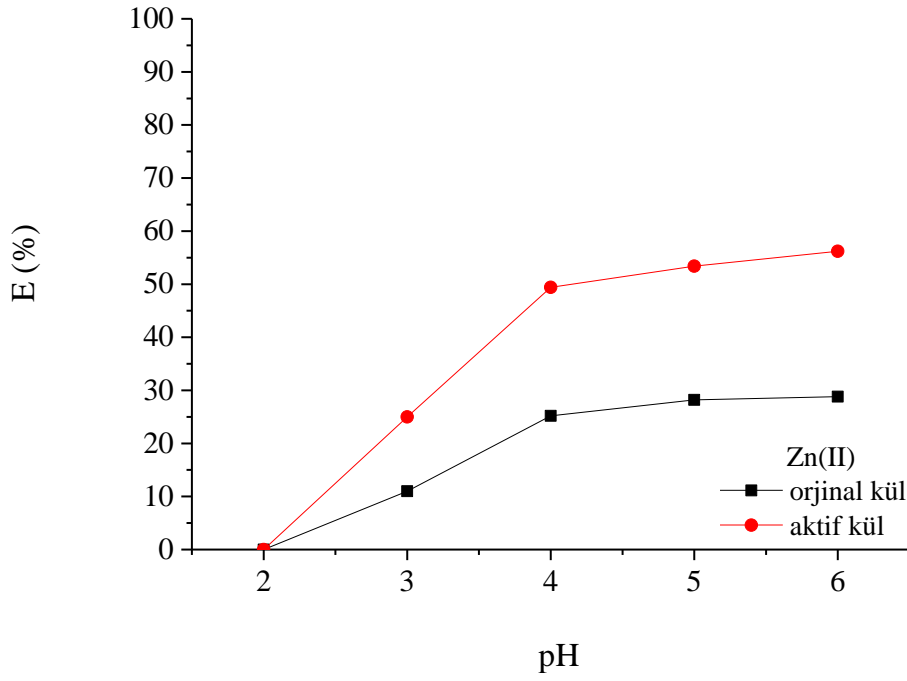
Şekil 3.23. Mn(II) için pH değişiminin metal giderimine (E) etkisi



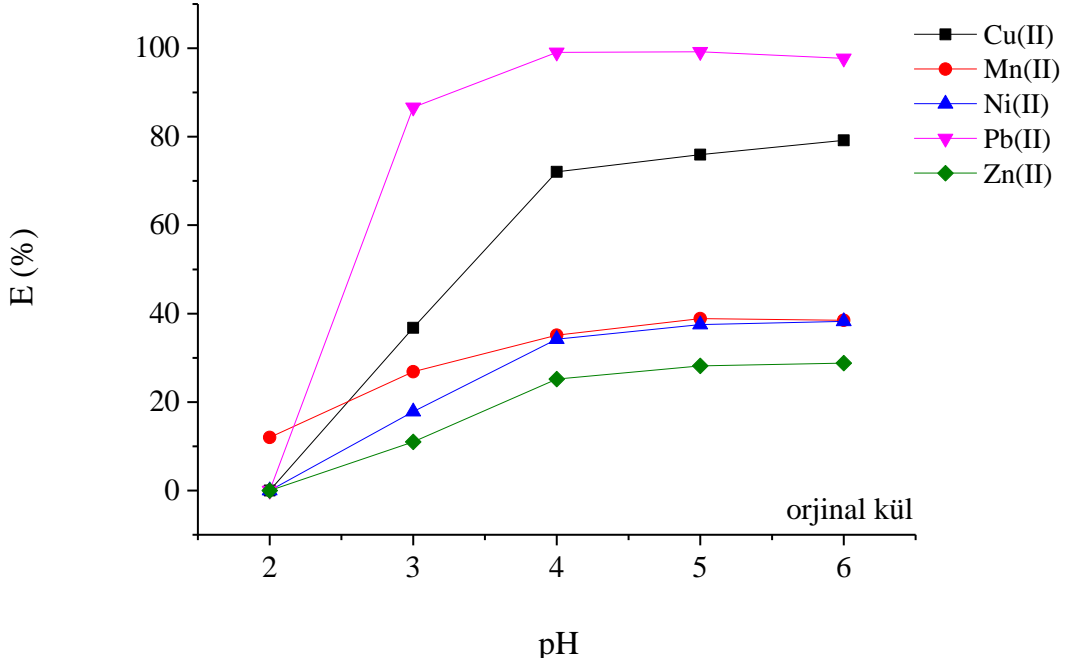
Şekil 3.24. Ni(II) için pH değişiminin metal giderimine (E) etkisi



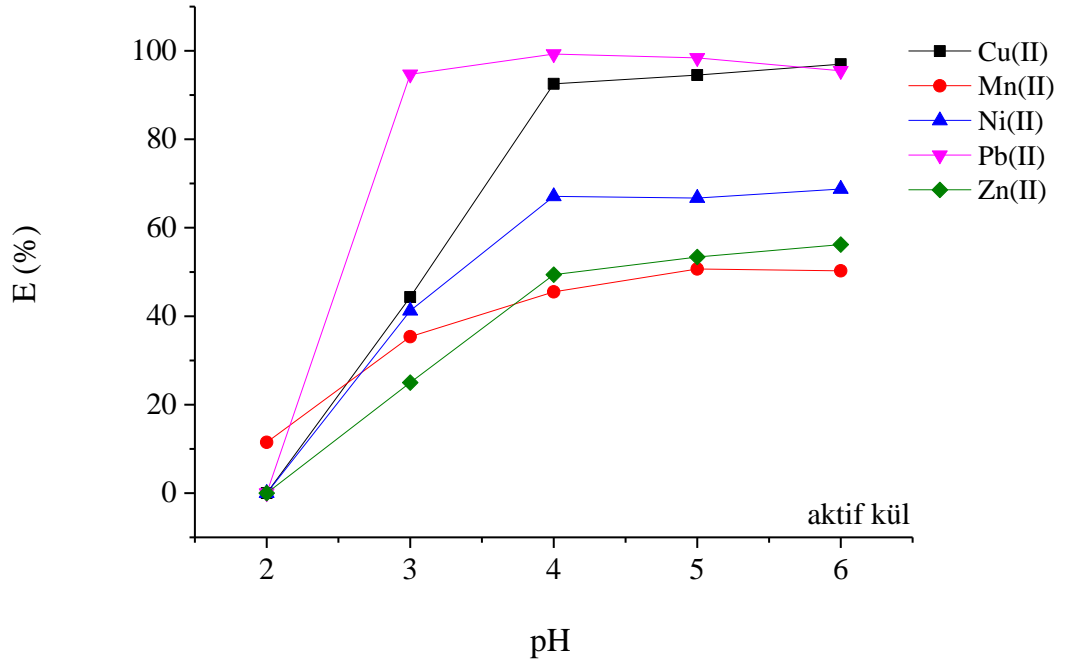
Şekil 3.25. Pb(II) için pH değişiminin metal giderimine (E) etkisi



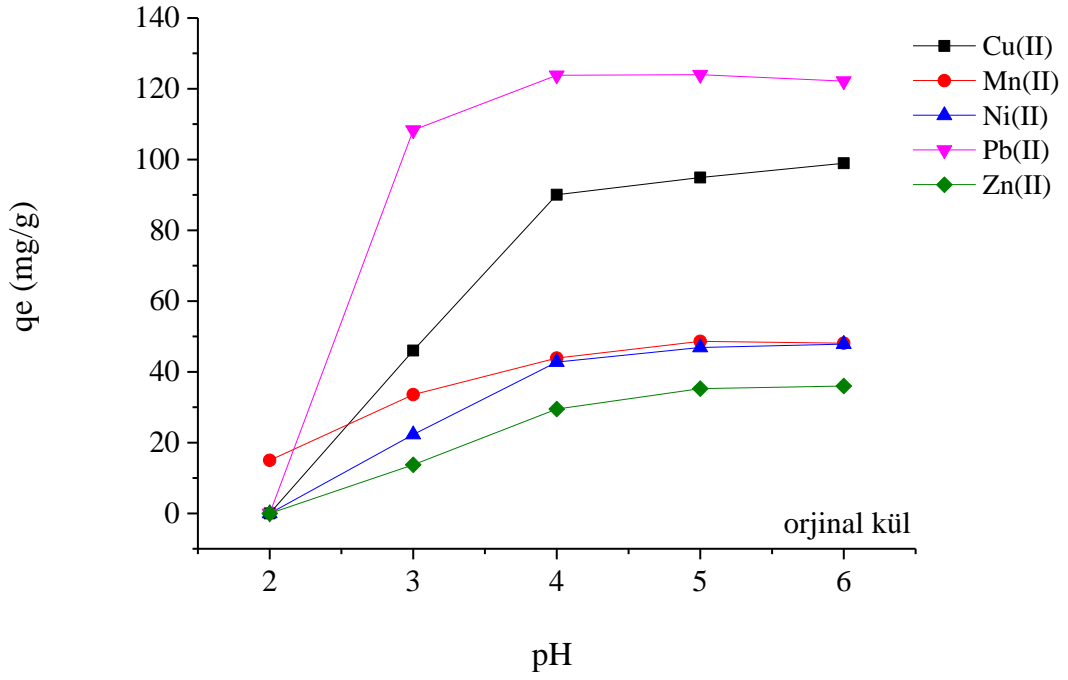
Şekil 3.26. Zn(II) için pH değişiminin metal giderimine (E) etkisi



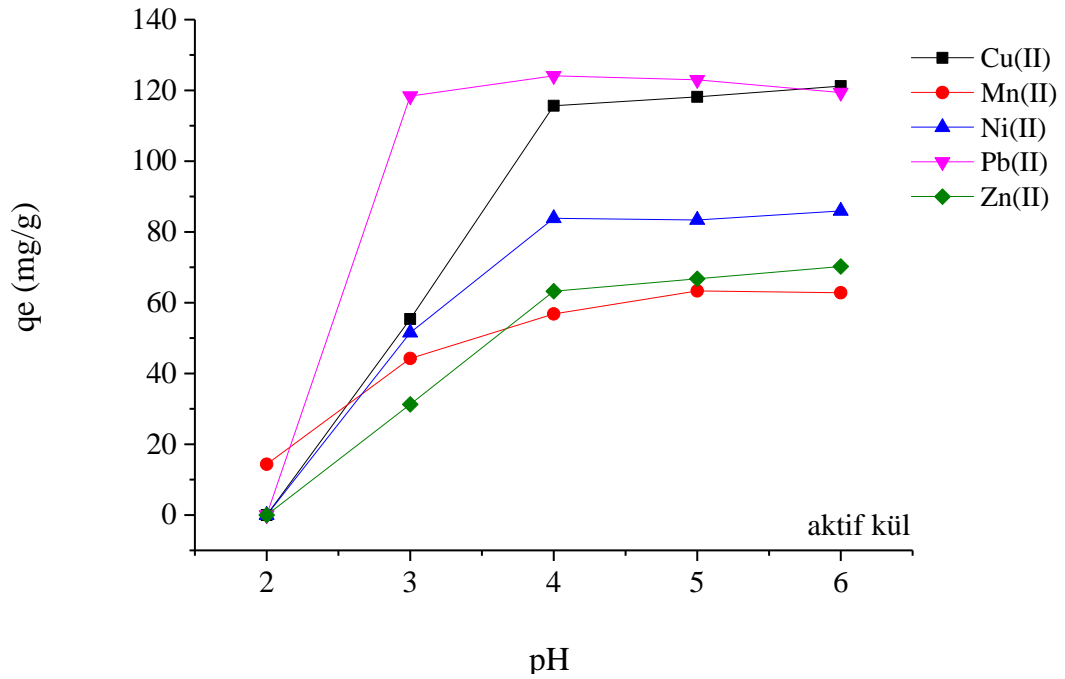
Şekil 3.27. Tüm metaller için orjinal kül ile metal giderimine (E) pH değişiminin etkisi



Şekil 3.28. Tüm metaller için aktif kül ile metal giderimine (E) pH değişiminin etkisi



Şekil 3.29. Orjinal kül ile tüm metaller için pH değişiminin ( $q_e$ ) adsorpsiyon kapasitesine etkisi



Şekil 3.30. Aktif kül ile tüm metaller için pH değişiminin ( $q_e$ ) adsorpsiyon kapasitesine etkisi

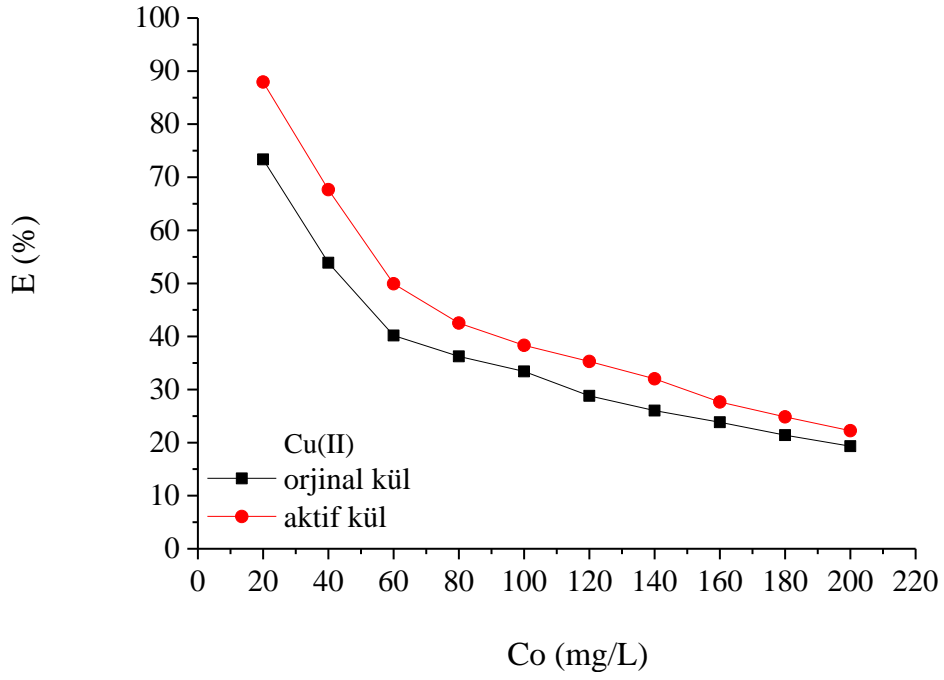


Kurşun metali için pH 2-3 aralığında adsorpsiyon kapasitesinde hızlı bir artış olurken daha sonra artan pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinde değişim gözlenmedi. Bakır, mangan, nikel ve çinko için pH 2-4 arasında hızlı bir artış olurken daha sonra pH sabit kalmıştır.

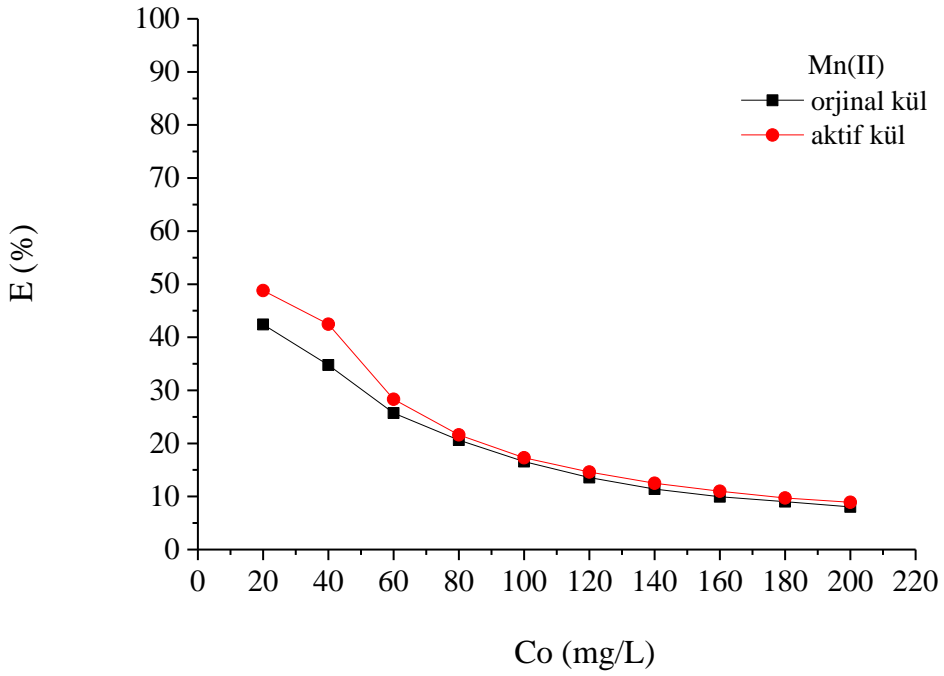
Çalışılan tüm metaller için aktifleştirilmiş külün adsorpsiyon kapasitesi ve metal giderim yüzdelerinin, orjinal küle göre daha iyi olduğu gözlemlendi. Adsorpsiyon kapasitesi ve metal giderim yüzdesi, pH arttıkça artmaktadır. Bu durumda elektrostatik etkileşimler de artmaktadır. Asidik çözeltilerde oluşan düşük adsorpsiyon, kül yüzeyindeki aktif bölgeler için hidrojen ve metal iyonları arasındaki yarış nedeniyle olabilir. Uçucu külün bazik doğası gereği, uçucu kül kullanılarak yapılan metal giderim çalışmalarında pH sınırlayıcı bir faktör değildir ve herhangi bir pH kontrolü de gerekli değildir. Bu durum, adsorpsiyon uygulamalarında uçucu külün pH-bağımlı adsorbentlere karşı önemli bir avantajıdır.

### **3.3.3. Başlangıç metal derişiminin etkisi**

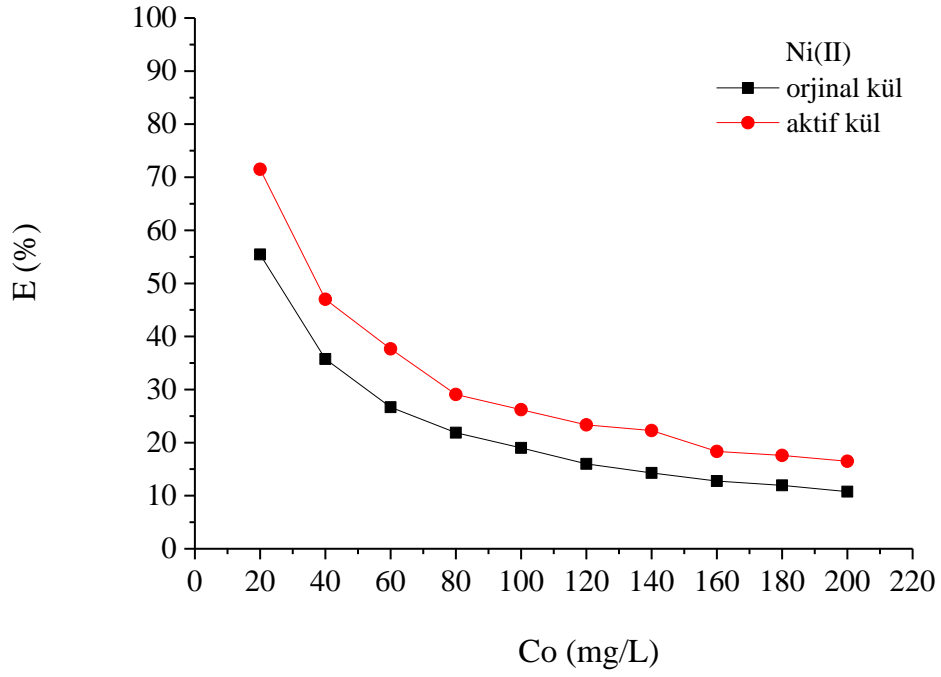
Uçucu külün adsorpsiyon kapasitesi ve metal giderim yüzdesini belirleyebilmek amacıyla metallerin farklı başlangıç derişimlerinde yapılan adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları aşağıdaki grafiklerde verildi.



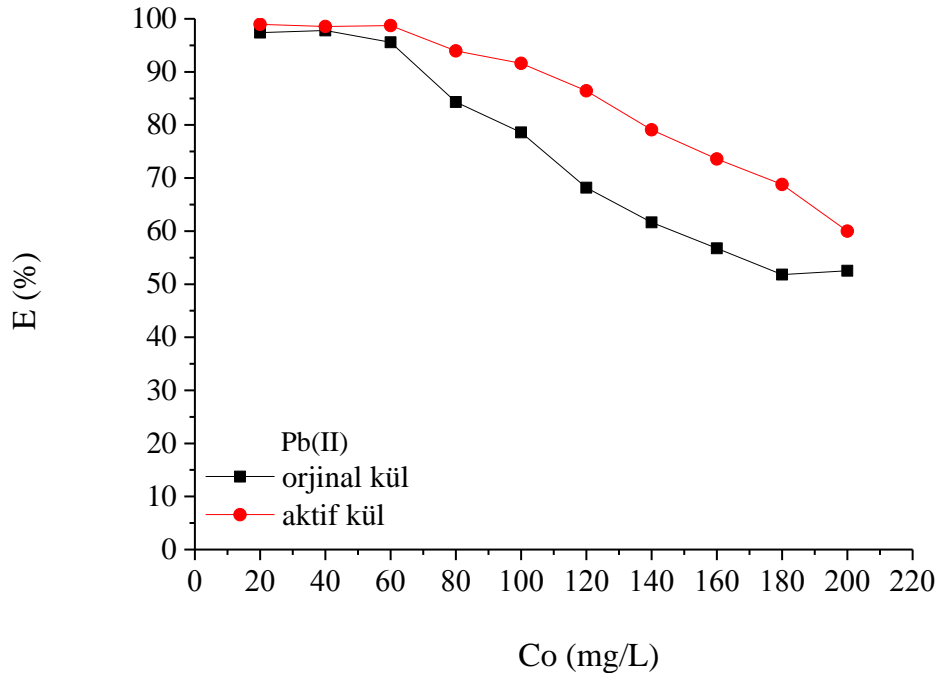
Şekil 3.31. Cu(II) adsorpsiyonuna başlangıç metal derişiminin etkisi



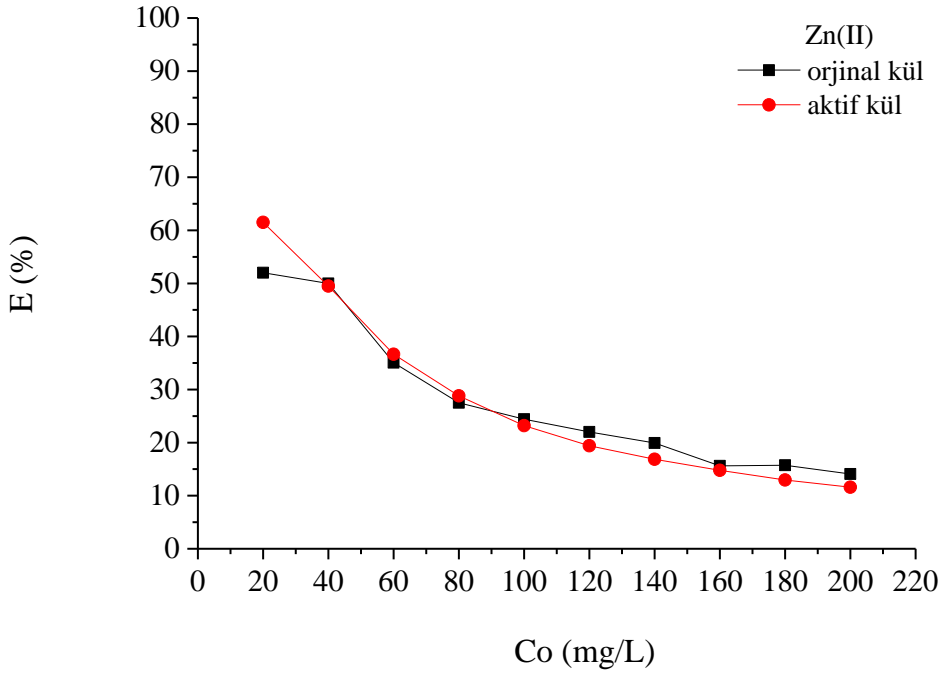
Şekil 3.32. Mn(II) adsorpsiyonuna başlangıç metal derişiminin etkisi



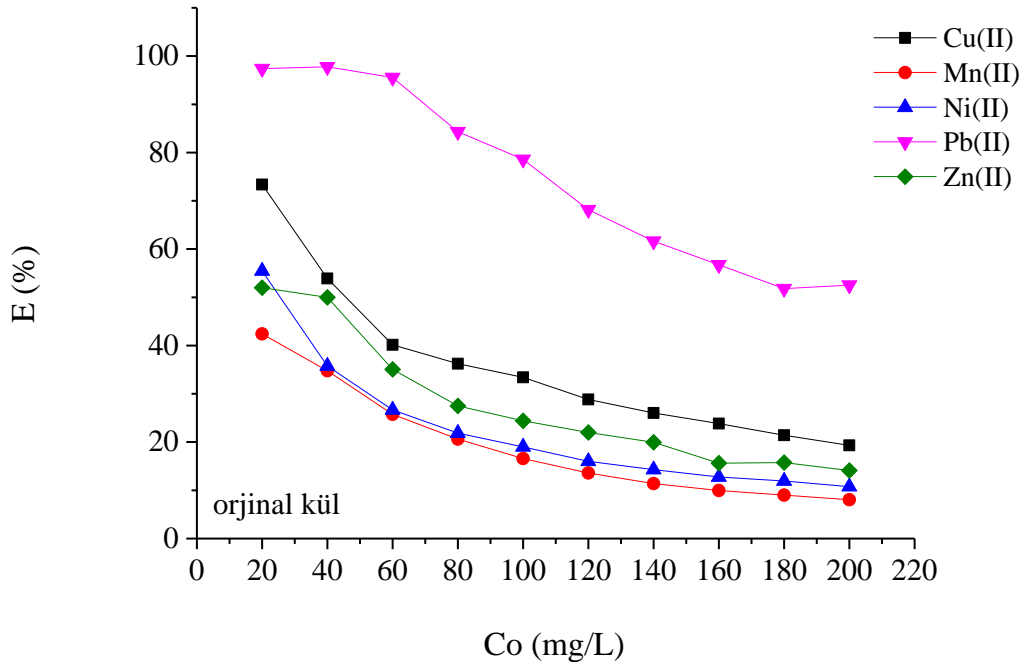
Şekil 3.33. Ni(II) adsorpsiyonuna başlangıç metal derişiminin etkisi



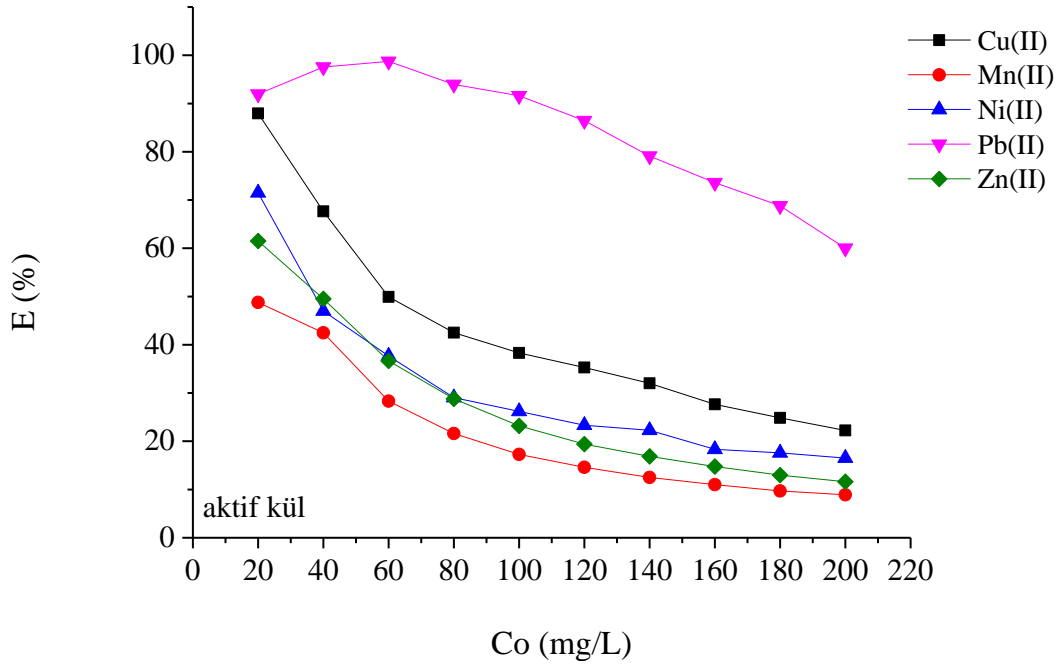
Şekil 3.34. Pb(II) adsorpsiyonuna başlangıç metal derişiminin etkisi



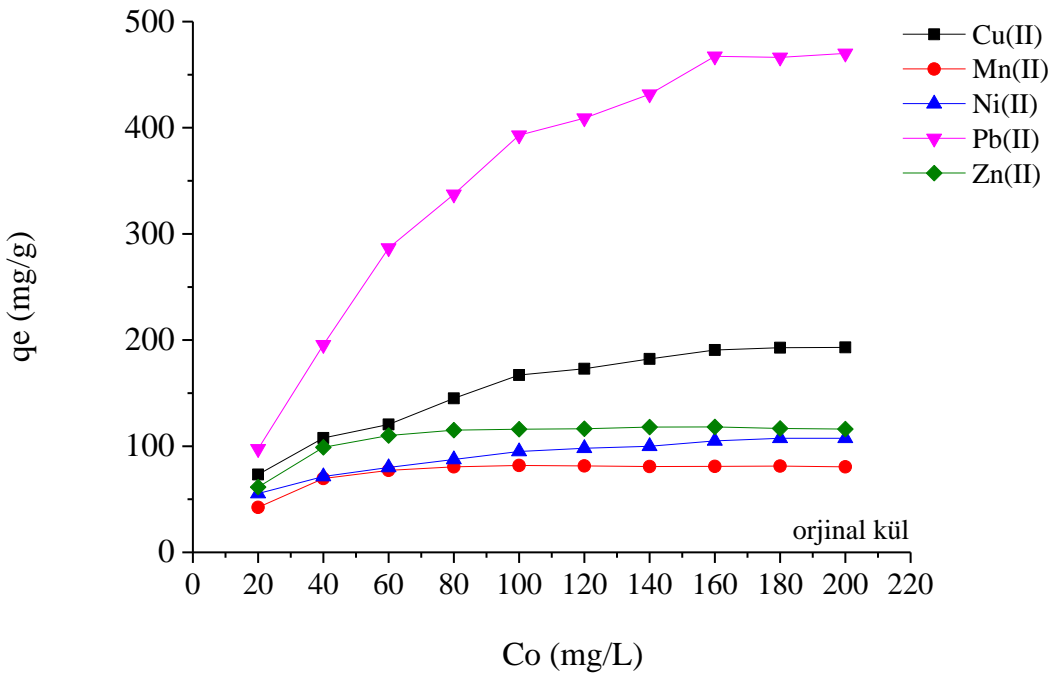
Şekil 3.35. Zn(II) adsorpsiyonuna başlangıç metal derişiminin etkisi



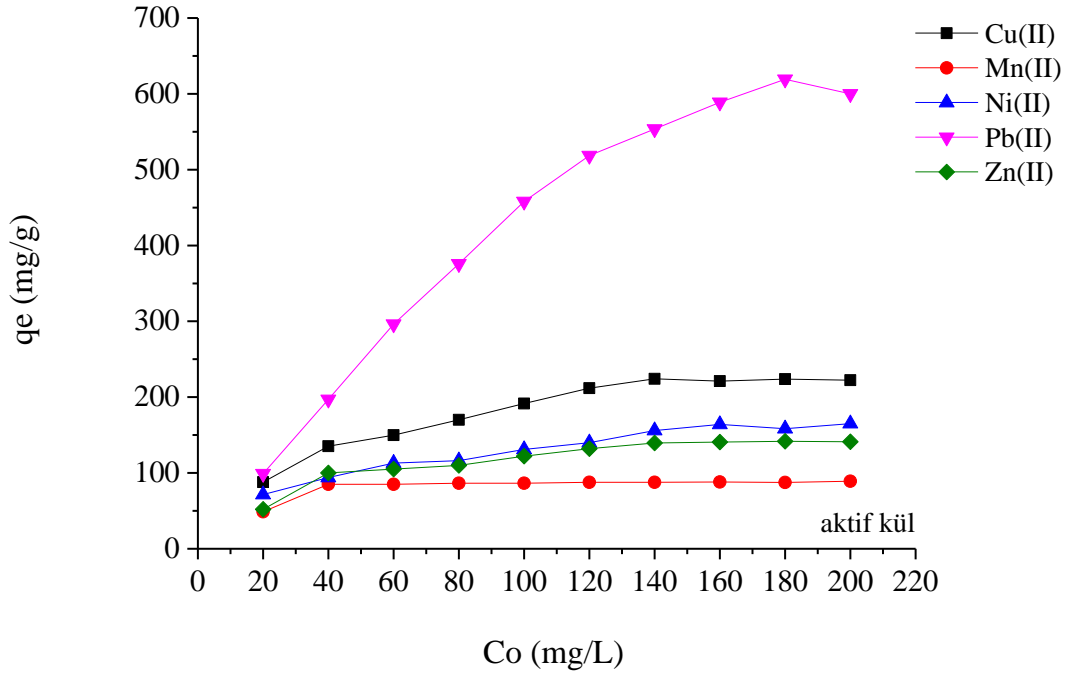
Şekil 3.36. Tüm metaller için orjinal kül ile (E) metal giderimine başlangıç metal derişiminin etkisi



Şekil 3.37. Tüm metaller için aktif kül ile (E) metal giderimine başlangıç metal derişiminin etkisi



Şekil 3.38. Tüm metaller için orjinal kül ile adsorpsiyon kapasitesine ( $q_e$ ) başlangıç metal derişiminin etkisi



Şekil 3.39. Tüm metaller için aktif kül ile adsorpsiyon kapasitesine ( $q_e$ ) başlangıç metal derişiminin etkisi

Farklı metal iyonlarının farklı derişimleri ile yapılan deneylerde derişimin artmasıyla metal giderim yüzdesi ( $E$ ) azaldı, adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) ise derişimin artmasıyla önce arttı ve belli bir değerden sonra sabit kaldı. Belli bir noktadan sonra adsorbent doygunluğu ulaştığında hiçbir artış söz konusu olmadı. Bütün metaller için aktifleştirilmiş külün adsorpsiyon kapasitesi ve metal giderim yüzdesi daha yüksek oldu.

### 3.4. Kinetik Çalışmaları

Kinetik modeller, adsorpsiyon mekanizmasının ve hız kontrol adımlarının araştırılmasında deneysel verileri analiz etmek için kullanıldı. Orijinal kül ve aktif uçucu kül ile adsorpsiyon için uygulanan kinetik modellerin sabitleri sırasıyla, Tablo 3.3 ve Tablo 3.4'te verildi. Hesaplanan sonuçlar ile deneysel sonuçlar arasındaki en iyi uyumu sözde ikinci derece kinetik model gösterdi.

Tablo 3.3. Orjinal kül için incelenen kinetik modellerin sabitleri

		Orjinal Kül				
Kinetik model	Parametreler	Cu(II)	Mn(II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)
Sözde birinci dereceden (Pseudo first-order)	q <sub>e</sub> deneysel (mg/g)	70,5	41,4	54,3	108,9	66,0
	q <sub>e</sub> hesaplanan (mg/g)	16108,1	607,4	3990,0	199,7	1255,2
	k <sub>1</sub> (1/dk)	0,0378	0,0496	0,0361	0,0198	0,0319
	R <sup>2</sup>	0,9588	0,9475	0,9702	0,3079	0,7874
Sözde ikinci dereceden (Pseudo second-order)	q <sub>e</sub> deneysel (mg/g)	70,5	41,4	54,2	108,9	66,0
	q <sub>e</sub> hesaplanan (mg/g)	80,2	42,3	58,5	109,3	67,5
	k <sub>2</sub> (g/mg.dk)	1538,89	137,77	631,27	141,78	278,80
	R <sup>2</sup>	0,9907	0,9996	0,9980	0,9999	0,9996
Partikül-içi difüzyon (Intra-particle difussion)	ki (mg/g.dk <sup>1/2</sup> )	4,7036	0,9998	2,9666	1,5039	2,3507
	C <sub>i</sub>	16,6355	30,0604	20,952	91,5068	39,680
	R <sup>2</sup>	0,8662	0,8075	0,7178	0,4227	0,5535

Tablo 3.4. Aktif kül için incelenen kinetik modellerin sabitleri

		Aktif Kül				
Kinetik model	Parametreler	Cu(II)	Mn(II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)
Sözde birinci dereceden (Pseudo first-order)	q <sub>e</sub> deneysel (mg/g)	78,6	48,4	73,3	110,3	80,1
	q <sub>e</sub> hesaplanan (mg/g)	4248,1	427,9	1567,8	327,5	4913,7
	k <sub>1</sub> (1/dk)	0,0555	-0,0447	-0,0263	-0,0225	-0,0423
	R <sup>2</sup>	0,9125	0,8883	0,9027	0,5885	0,9560
Sözde ikinci dereceden (Pseudo second-order)	q <sub>e</sub> deneysel (mg/g)	78,6	48,4	73,3	110,3	80,1
	q <sub>e</sub> hesaplanan (mg/g)	81,6	47,8	77,4	111,5	83,3
	k <sub>2</sub> (g/mg.dk)	319,67	63,10	447,56	180,83	457,29
	R <sup>2</sup>	0,9998	0,9992	0,9992	0,9997	0,9996
Partikül-içi difüzyon (Intra-particle difussion)	ki (mg/g.dk <sup>1/2</sup> )	2,3035	1,1057	2,4519	1,5476	3,3155
	C <sub>i</sub>	53,514	35,548	46,240	92,867	43,440
	R <sup>2</sup>	0,7327	0,4061	0,8161	0,5752	0,6230

Eşitlik (1.7) ile verilen Arrhenius bağıntısına göre hesaplanan adsorpsiyon hız sabiti k<sub>0</sub> (g(mg dk)<sup>-1</sup>) ve adsorpsiyon aktivasyon enerjisi E<sub>a</sub> (kJ mol<sup>-1</sup>) Tablo 3.5'te verildi.

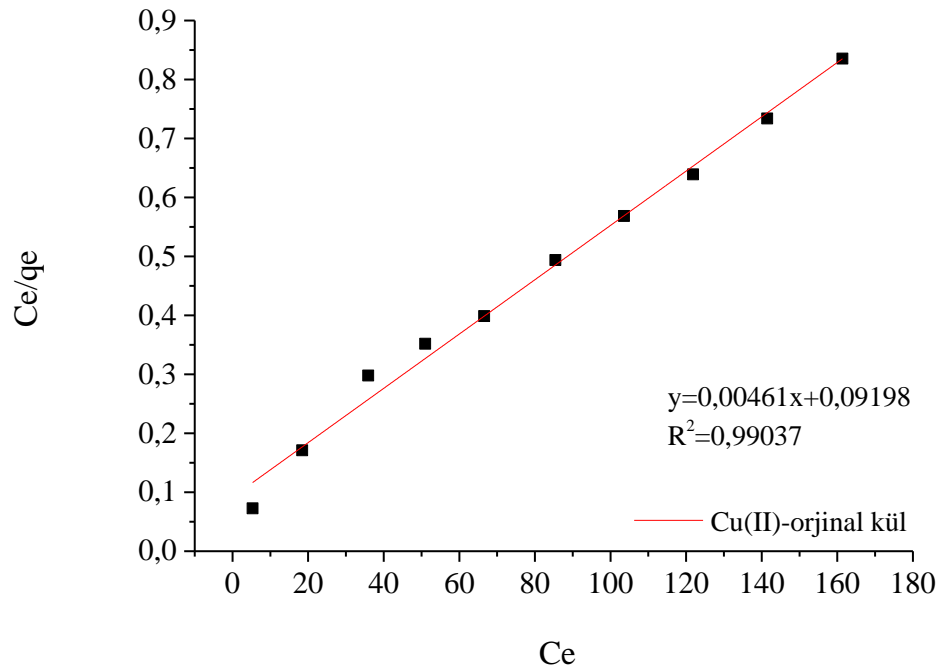
Tablo 3.5. Tüm metallerin adsorpsiyonu için hesaplanan aktivasyon enerjileri

Metal	Orjinal kül		Aktif kül	
	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	k <sub>0</sub> (g/mg dk)	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	k <sub>0</sub> (g/mg dk)
Cu(II)	-11,05	18,006	-13,85	18,281
Mn(II)	8,43	4493,73	44,79	9243,163
Ni(II)	11,18	57625,474	-1,92	233,497
Pb(II)	-1,08	91,948	-20,86	0,033
Zn(II)	1,02	178,035	19,29	1896,100

Bu çalışmada tüm metaller (aktif külden Mn(II) hariç) için hesaplanan  $E_a$  değerlerinin 40 kJ/mol'den düşük olması uçucu kül ile metal adsorpsiyon işleminin fiziksel olarak gerçekleştiğini desteklemektedir. Ayrıca bazı metaller için bulunan negatif aktivasyon enerjileri, adsorpsiyon işleminin ekzotermik olması ile açıklanabilir (Karaoğlu ve diğ., 2010).

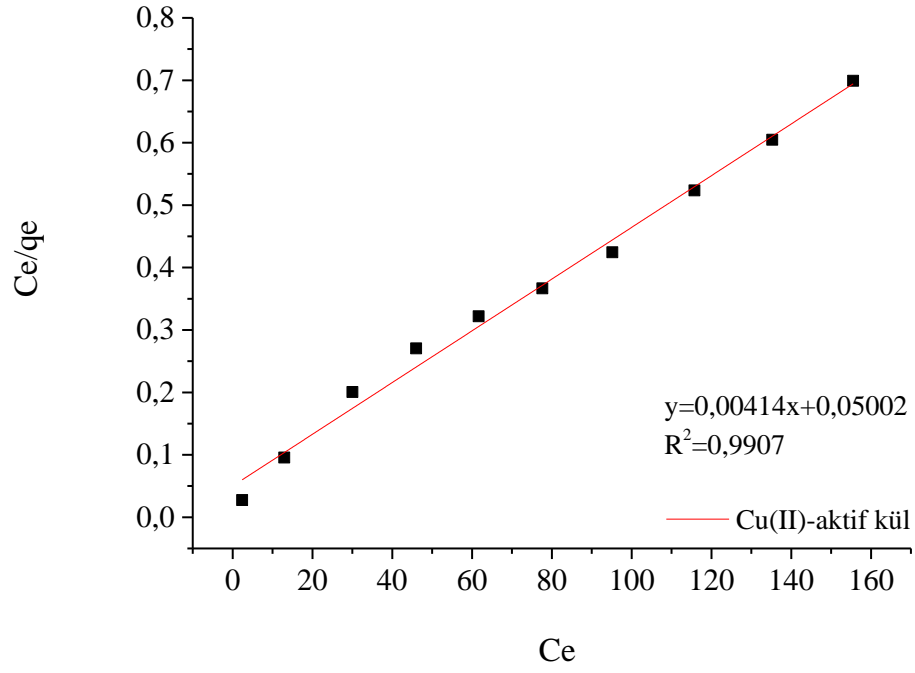
### 3.5. İzoterm Çalışmaları

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile derişim arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Pek çok durumda ve özellikle kimyasal adsorpsiyonda bir doygunluğa varılmaktadır (Ceyhan ve diğ., 2013). Bu durumu açıklamak için değişik izoterm bağıntıları kullanılarak izoterm eğrileri oluşturulmuştur. Bu çalışmada, Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleri ile izoterm eğrileri çizildi. Hesaplanan izoterm sabitleri Tablo 3.6'da verildi.

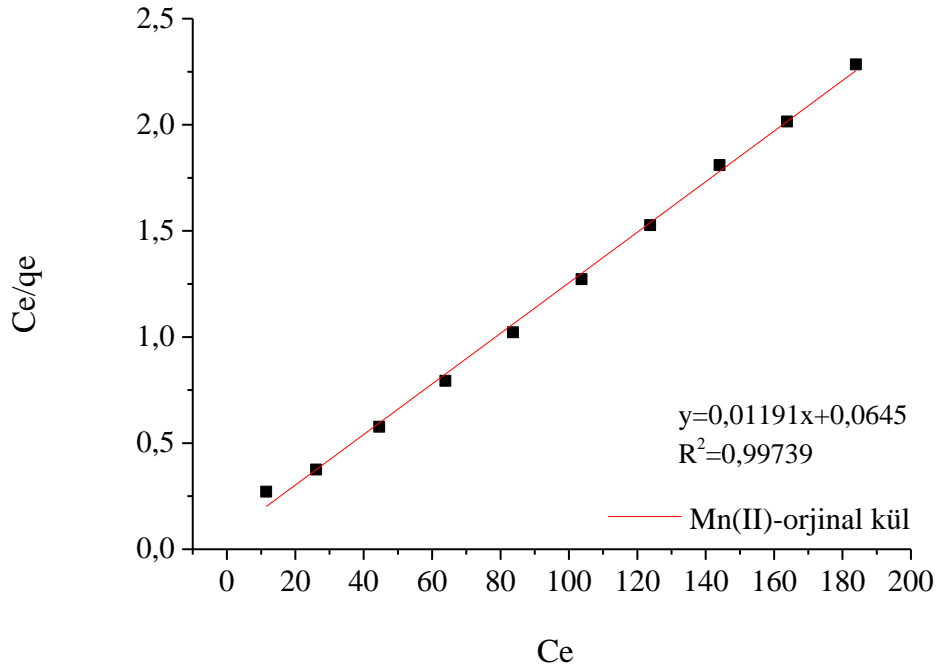


Şekil 3.40. Orjinal kül ile Cu(II) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

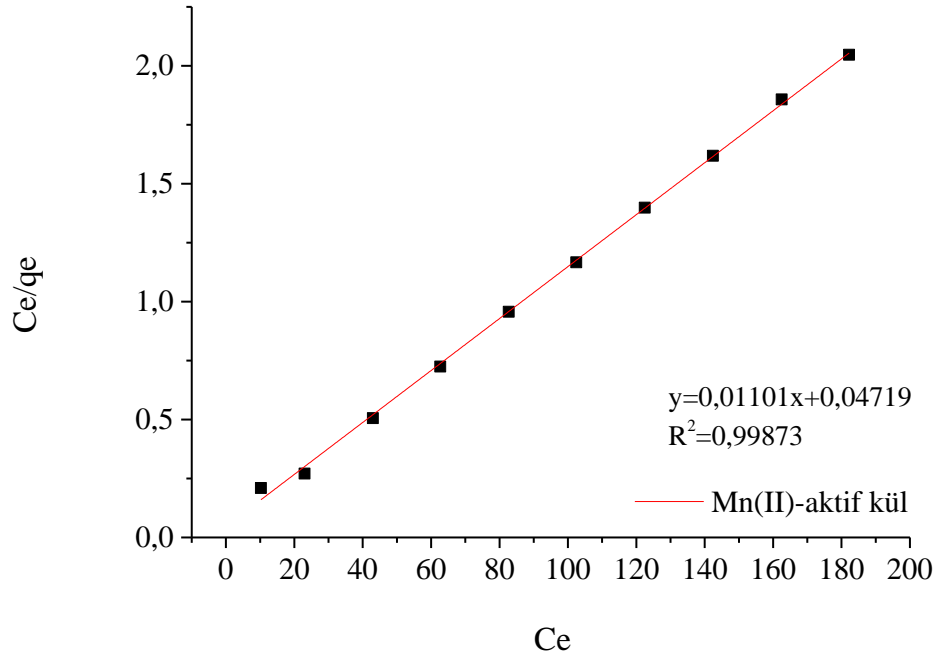




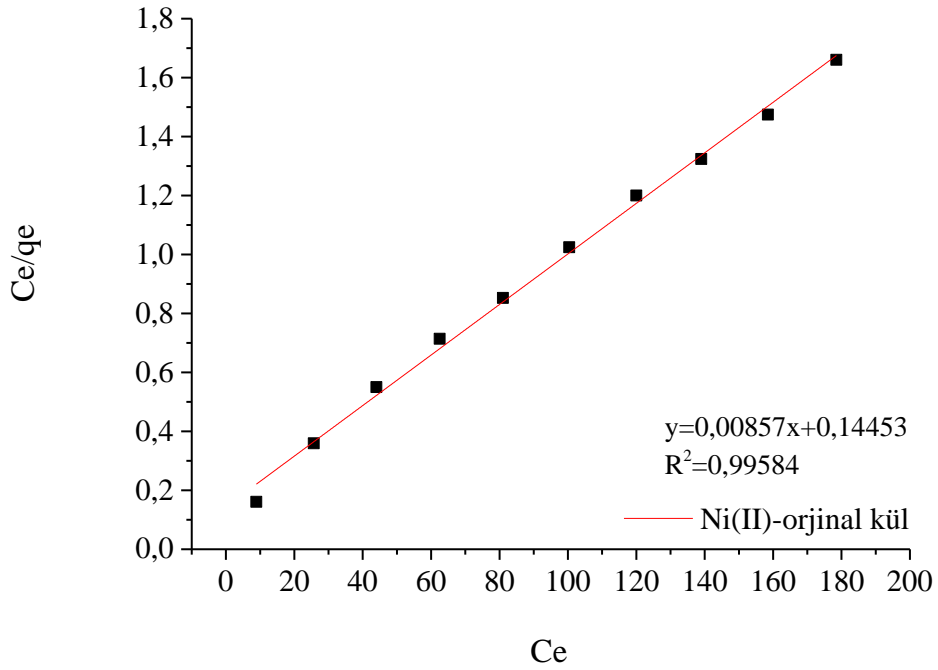
Şekil 3.41. Aktif kül ile Cu(II) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



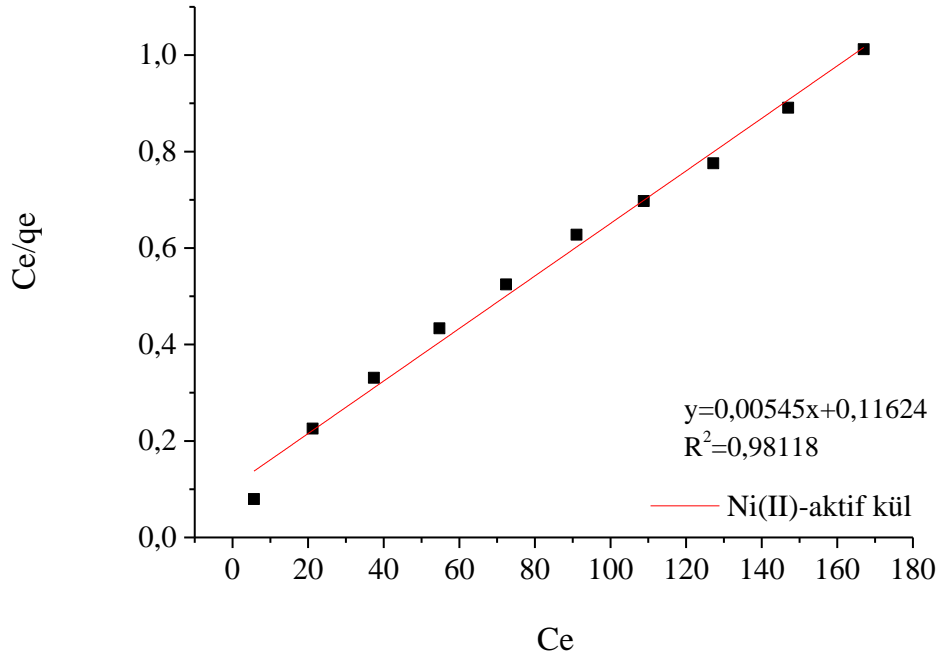
Şekil 3.42. Orjinal kül ile Mn adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



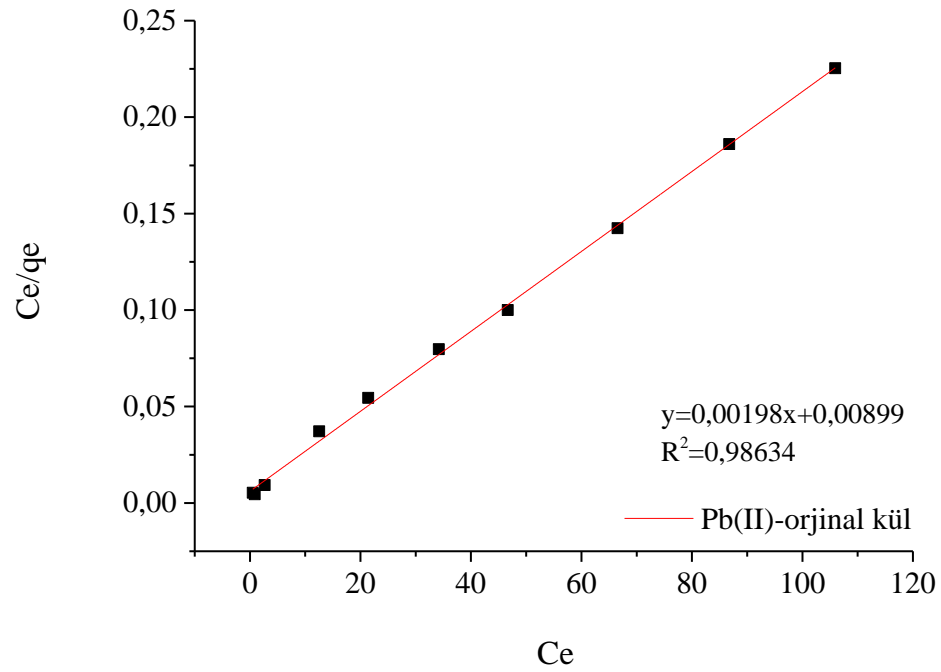
Şekil 3.43. Aktif kül ile Mn(II) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



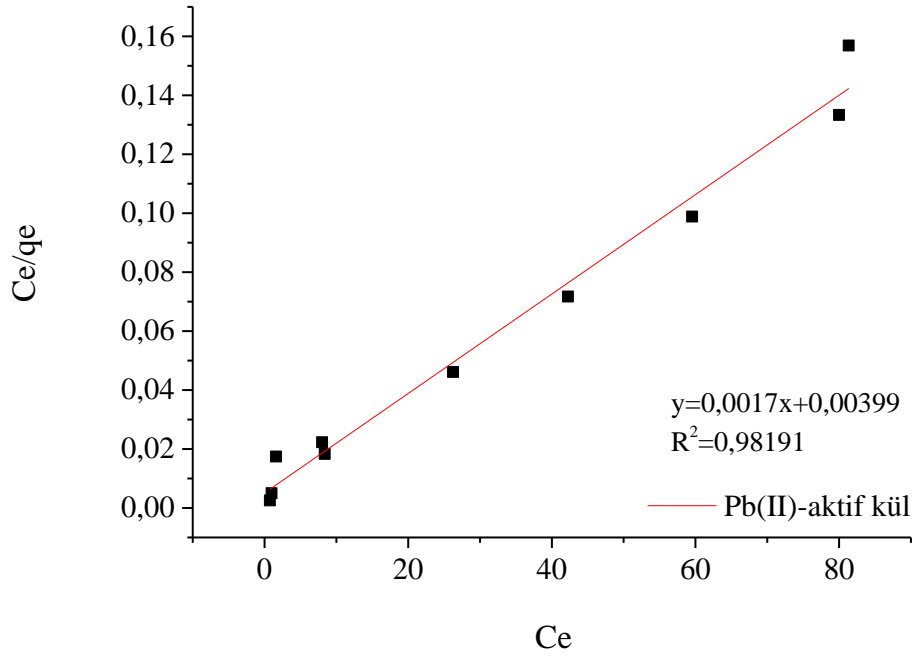
Şekil 3.44. Orjinal kül ile Ni(II) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



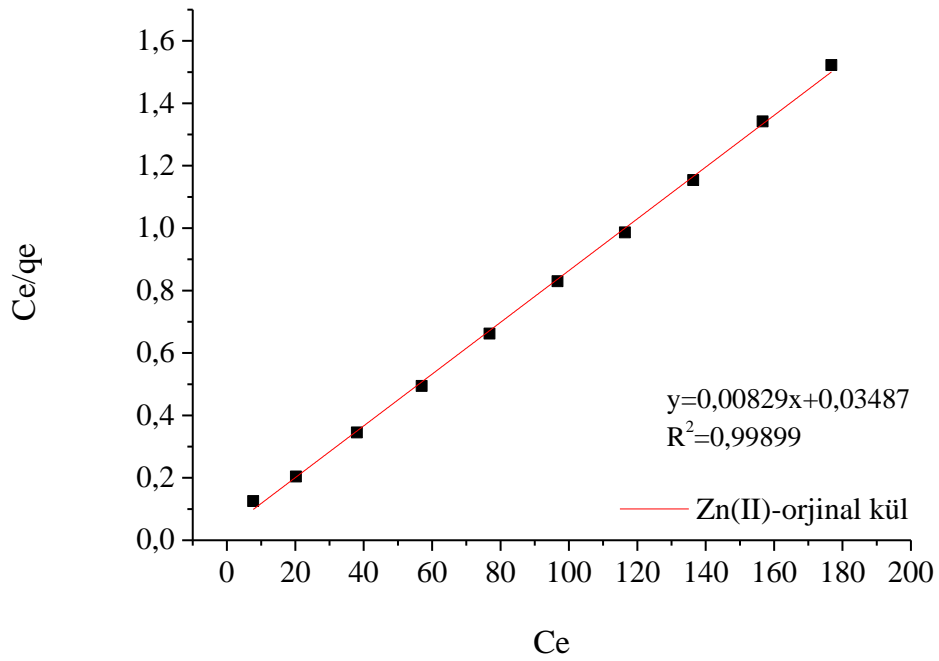
Şekil 3.45. Aktif kül ile Ni(II) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



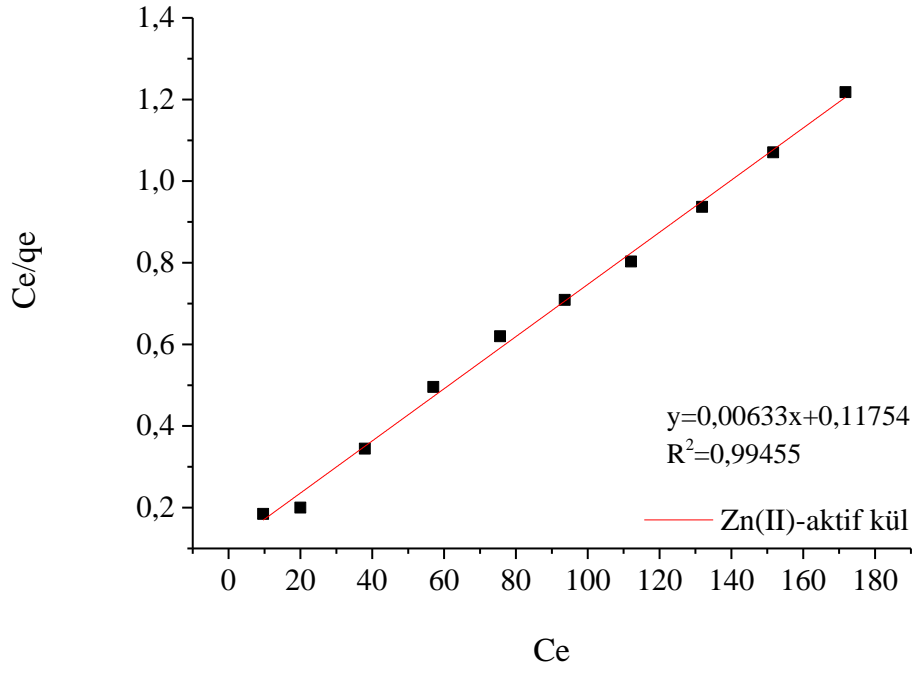
Şekil 3.46. Orjinal kül ile Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



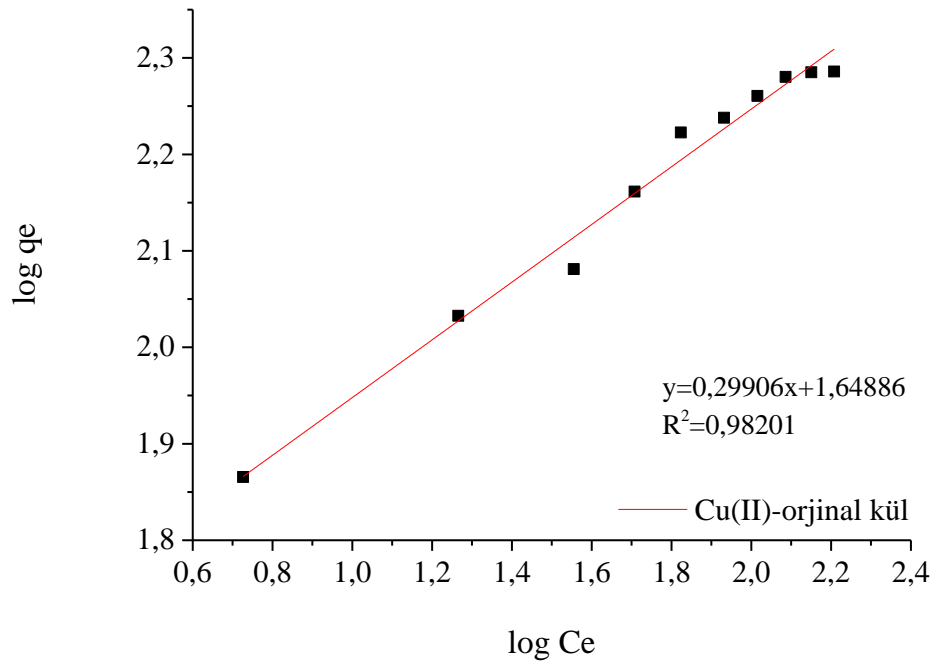
Şekil 3.47. Aktif kül ile Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



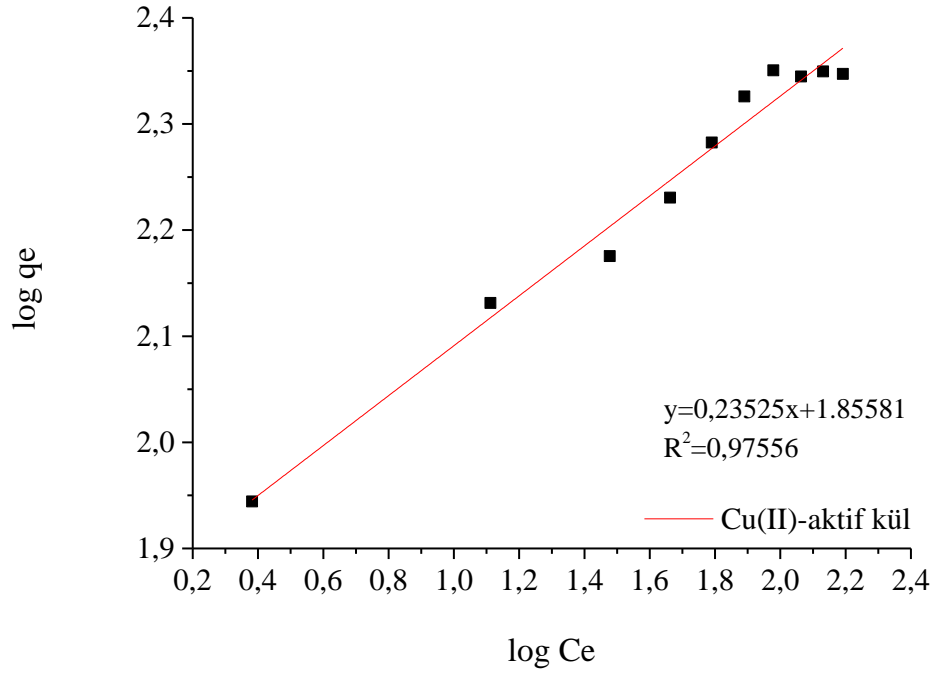
Şekil 3.48. Orjinal kül ile Zn(II) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



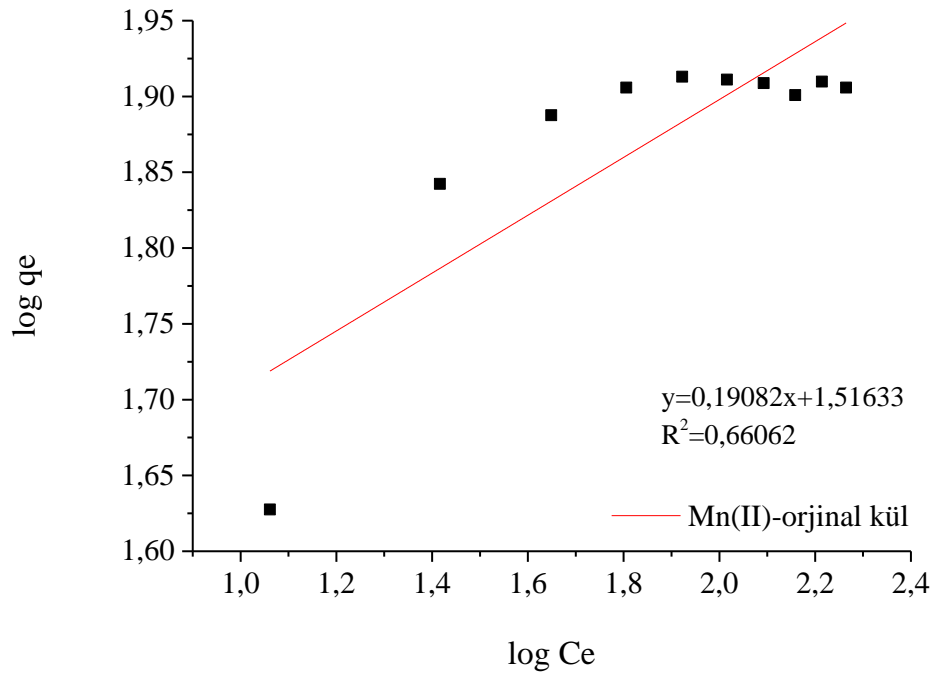
Şekil 3.49. Aktif kül ile Zn(II) adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



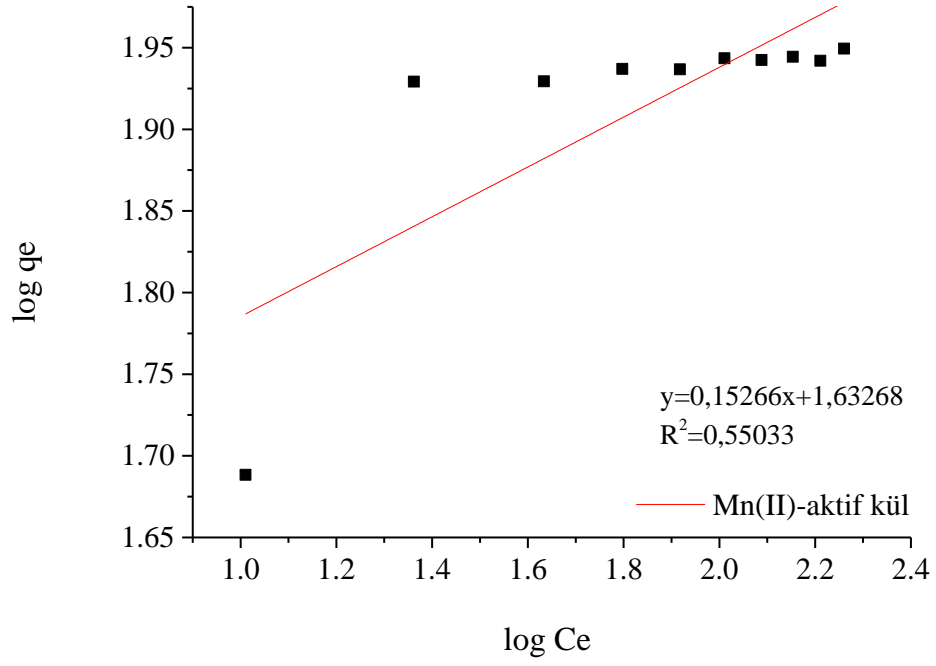
Şekil 3.50. Orjinal kül ile Cu(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



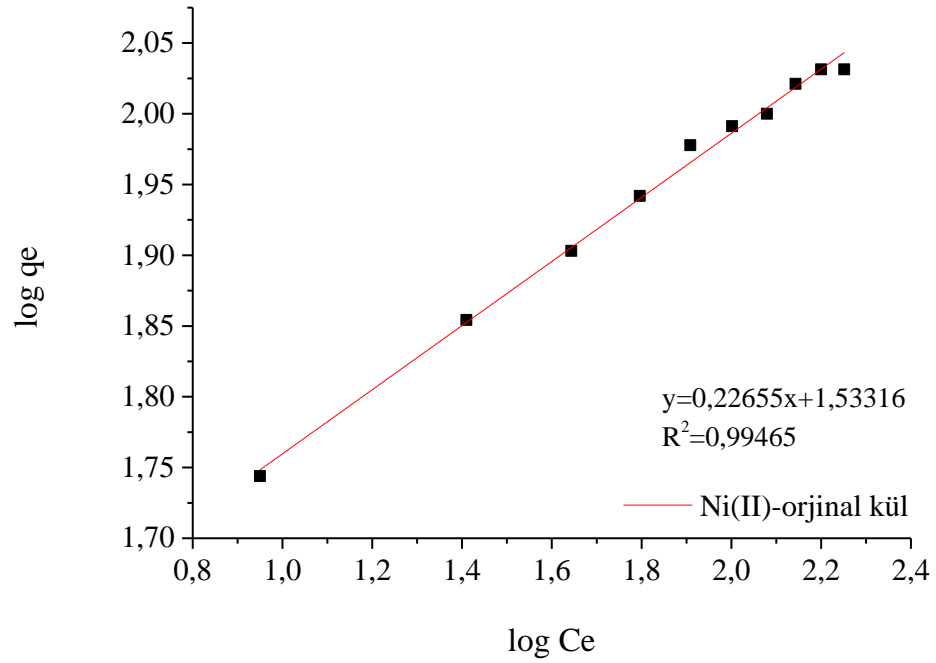
Şekil 3.51. Aktif kül ile Cu(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



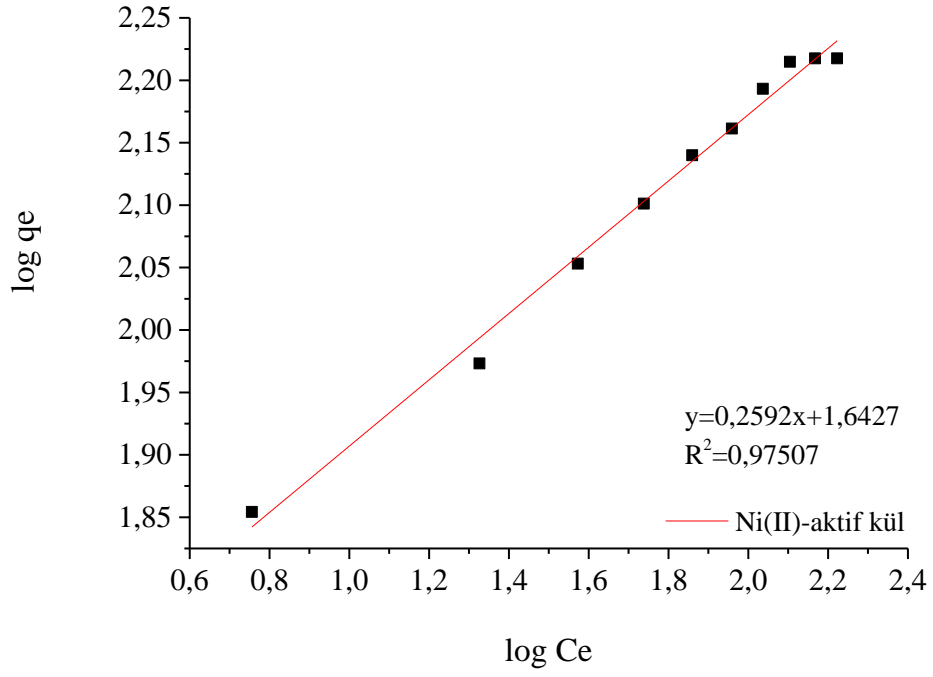
Şekil 3.52. Orjinal kül ile Mn(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



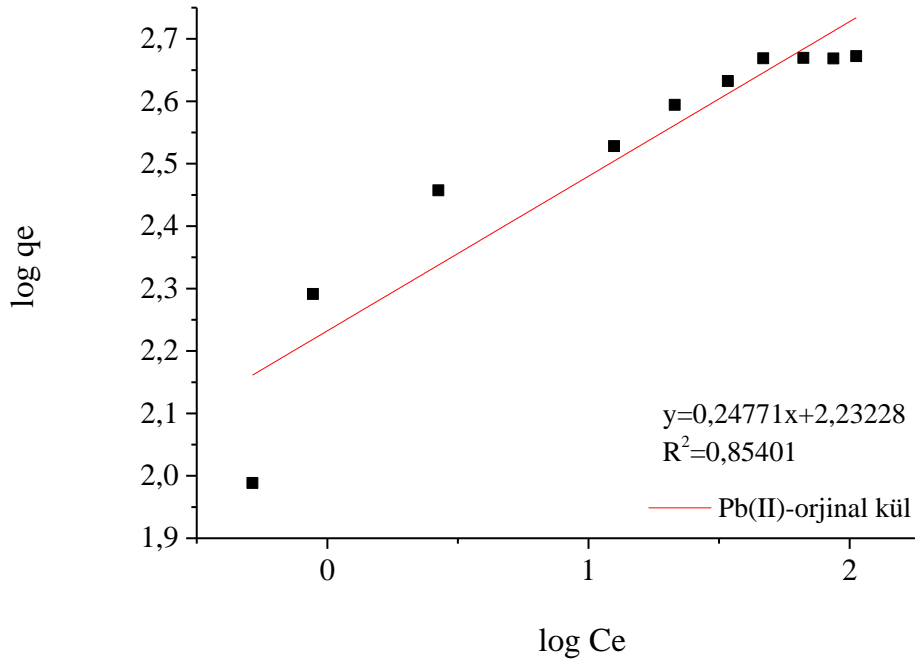
Şekil 3.53. Aktif kül ile Mn(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



Şekil 3.54. Orjinal kül ile Ni(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

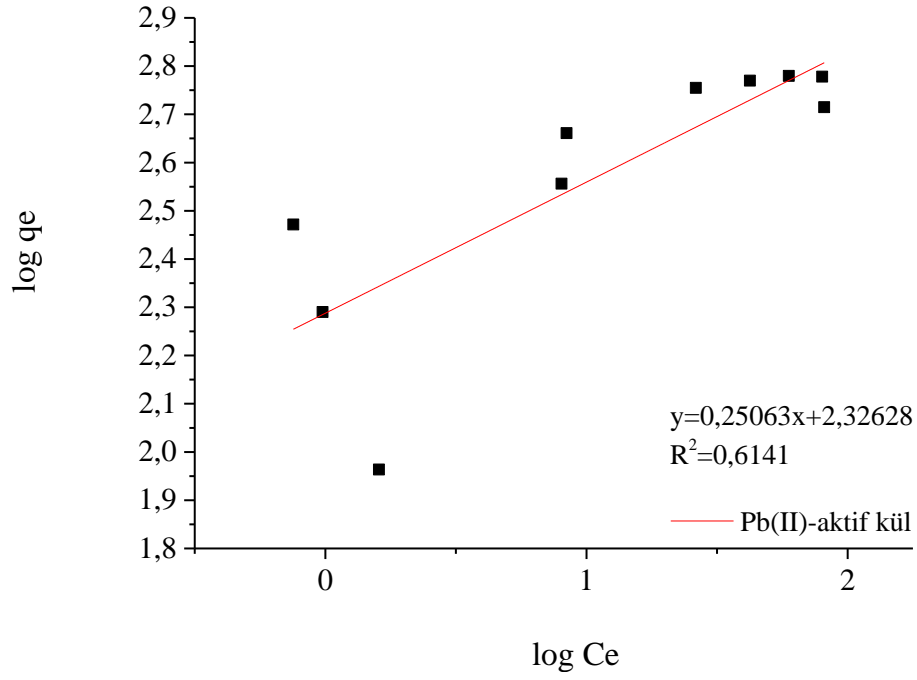


Şekil 3.55. Aktif kül ile Ni(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

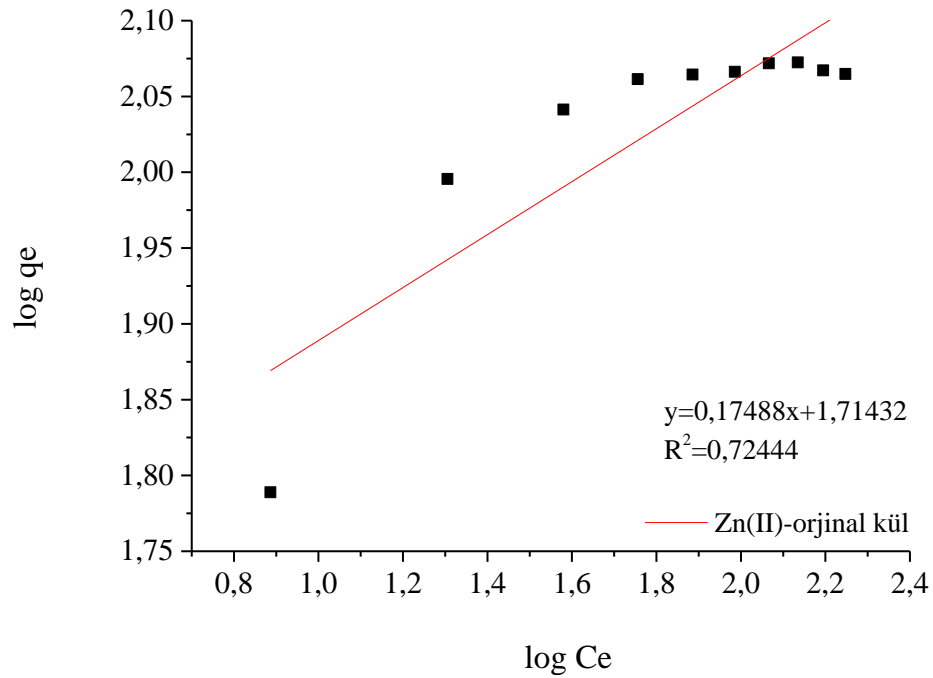


Şekil 3.56. Orjinal kül ile Pb(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

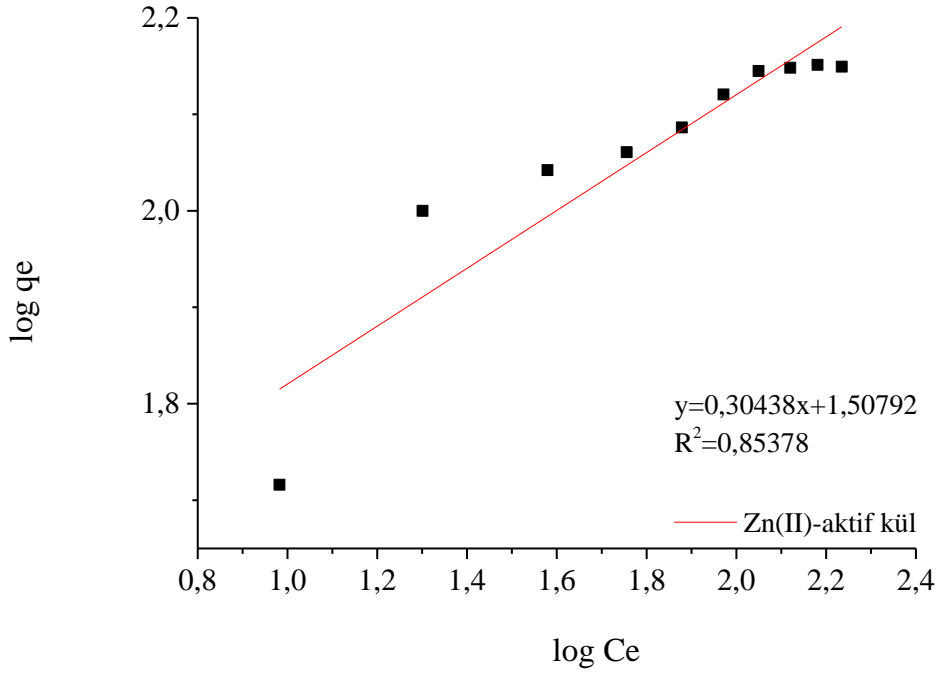




Şekil 3.57. Aktif kül ile Pb(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



Şekil 3.58. Orjinal kül ile Zn(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi



Şekil 3.59. Aktif kül ile Zn(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

Tablo 3.6. İncelenen tüm metaller için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Metal türü	Orjinal kül						
	Langmuir sabitleri			Freundlich sabitleri			
	$q_L$	$b$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$	
Bakır	216,91	0,050	0,9904	3,343	44,55	0,9820	
Mangan	83,96	0,184	0,9974	5,240	32,83	0,6606	
Nikel	116,68	0,059	0,9958	4,414	34,13	0,9946	
Kurşun	505,05	0,220	0,9863	4,005	168,97	0,8652	
Çinko	120,62	0,237	0,9990	5,718	51,79	0,7244	
Metal türü	Aktif kül						
	Bakır	241,54	0,082	0,9907	4,250	71,74	0,9756
	Mangan	90,82	0,011	0,9987	6,550	42,92	0,5503
	Nikel	183,48	0,046	0,9812	3,858	43,92	0,9751
	Kurşun	588,24	0,426	0,9819	3,989	211,97	0,6141
	Çinko	157,98	0,053	0,9946	3,285	32,20	0,8537

Çizilen izoterm eğrilerinin regresyon katsayıları ' $R^2$ ' incelendiğinde uçucu kül ile çalışılan hemen hemen tüm metallerin adsorpsiyonunda; Langmuir modeli için  $R^2 > 0,99$  iken Freundlich modeli için  $R^2 < 0,99$  olduğundan Langmuir izotermine

uygun olduğu bulundu. Böylece, uçucu kül üzerine metal iyonu adsorpsiyonu tek bir tabaka üzerine adsorpsiyon olarak değerlendirilebilir.

Tablo 3.7. İncelenen metaller için farklı derişimlerde hesaplanan  $R_L$  değerleri

Derişim mg/L	$R_{L\text{orijinal}}$					$R_{L\text{aktifleştirilmiş}}$				
	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
20	0,500	0,213	0,458	0,185	0,174	0,378	0,176	0,520	0,105	0,485
40	0,333	0,119	0,297	0,102	0,095	0,233	0,096	0,352	0,050	0,320
60	0,250	0,083	0,220	0,070	0,065	0,168	0,066	0,265	0,037	0,239
80	0,200	0,063	0,174	0,530	0,050	0,132	0,050	0,213	0,028	0,190
100	0,166	0,051	0,144	0,043	0,040	0,108	0,041	0,178	0,022	0,158
120	0,142	0,043	0,123	0,036	0,033	0,092	0,034	0,153	0,019	0,135
140	0,125	0,037	0,108	0,031	0,029	0,080	0,029	0,134	0,016	0,118
160	0,111	0,032	0,095	0,027	0,025	0,070	0,026	0,119	0,014	0,105
180	0,100	0,029	0,086	0,024	0,022	0,063	0,023	0,107	0,012	0,094
200	0,090	0,026	0,078	0,022	0,020	0,057	0,021	0,098	0,011	0,078

Adsorpsiyon işleminin Langmuir izotermine uygun olduğu,  $R_L$  değerlerine bakılarak da söylenebilir. Her iki kül örneği ve incelenen metaller için Tablo 3.7’de verilen  $R_L$  değerlerinin  $0 < R_L < 1$  arasında olması uçucu kül ile metal gideriminde adsorpsiyon işleminin Langmuir izotermine uygunluğunu ve uçucu külün sulu çözeltilerdeki ağır metallerin gideriminde uygun bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Langmuir izotermine göre maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ( $q_L$ ), orijinal kül ve değirmende aktifleştirilen kül için Tablo 3.8’de verildi.

Tablo 3.8. Langmuir izotermine göre maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ( $q_L$ )

Metal türü	$q_L$	
	Orjinal kül	Aktif kül
Bakır	216,91	241,54
Mangan	83,96	90,82
Nikel	116,68	183,48
Kurşun	505,05	588,24
Çinko	120,62	157,98

### 3.6. Termodinamik Çalışmaların Değerlendirilmesi

Adsorpsiyon reaksiyonlarının sıcaklığa bağlılığını araştırmak, adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması için önemli bilgiler vermektedir. Adsorpsiyon olayının serbest enerji değişimleri ( $\Delta G^\circ$ ), standart entalpi değişimleri ( $\Delta H^\circ$ ) ve standart entropi değişimlerini ( $\Delta S^\circ$ ) içeren termodinamik parametreler, Tablo 3.9’da verildi.

Tablo 3.9. Orjinal ve aktif kül ile adsorpsiyon için hesaplanan termodinamik parametreler

Metal	Orjinal kül				$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)
	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)					
	20°C	30°C	40°C	50°C		
Cu(II)	-2,86	-3,83	-4,81	-5,78	25,70	97,56
Mn(II)	-0,47	-0,67	-0,87	-1,07	5,38	20,26
Ni(II)	-1,17	-2,21	-2,65	-3,09	11,11	44,15
Pb(II)	-7,95	-8,77	-9,59	-10,41	16,08	82,48
Zn(II)	-2,51	-2,72	-2,93	-3,14	3,64	21,74
Aktif kül						
Cu(II)	-3,45	-5,92	-8,39	-10,86	68,91	247,16
Mn(II)	-1,59	-2,54	-3,49	-4,44	26,24	95,33
Ni(II)	-2,91	-3,63	-4,35	-5,07	18,18	72,79
Pb(II)	-8,47	-9,54	-10,61	-11,68	22,88	107,37
Zn(II)	-3,22	-4,52	-5,82	-7,12	34,86	130,98

$\Delta H^\circ$ 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik olduğunu,  $\Delta G^\circ$ 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden ve fiziksel adsorpsiyon olduğunu gösterdi.  $\Delta S^\circ$  nin pozitif değerleri ise katı-çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı gösterdi.

### 3.7. Çoklu Metal Karışımlarının Adsorpsiyonu

50 mg/L Cu(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) iyonlarını birlikte içeren çözeltiler ile orjinal ve aktif uçucu kül örnekleri için yapılan adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları, adsorplanan metal miktarları ve metal kazanım yüzdeleri olarak standart sapmaları ile birlikte Tablo 3.10’da verildi. Orjinal ve aktif kül örneklerinin metal adsorplama miktarlarının ( $q$  ve  $E$  için) büyüklük bakımından metallere göre sıralaması; Cu(II)  $\cong$  Pb(II) > Mn(II) > Zn(II) > Ni(II) olarak belirlendi. Orjinal ve aktif kül için metallerin yarışması sonucu metal kazanımları, Cu(II) ve Pb(II) için

daha yüksek ve yaklaşık aynı büyüklükte bulundu. Orijinal kül ile aktif kül karşılaştırıldığında ise aktif kül ile en yüksek Cu(II) ve Pb(II) kazanımları ( $E \sim \%98$ ) elde edildi. En düşük metal kazanımı, Ni(II) için elde edildi.

Tablo 3.10. Cu(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarını içeren çözeltilerden adsorplanan metal miktarları ve metal kazanım yüzdeleri

Metal	$q(\text{mg/g}) \pm s^*$		$E(\%) \pm s^*$	
	Orijinal kül	Aktif kül	Orijinal kül	Aktif kül
Cu(II)	31,36±0,75	49,06±1,07	62,73±1,50	98,12±2,14
Mn(II)	6,26±0,28	9,75±0,79	12,51±0,56	19,50±1,58
Ni(II)	1,15±0,21	3,15±0,21	2,20±0,28	6,30±0,42
Pb(II)	29,87±0,90	48,83±0,75	59,73±1,79	97,66±1,49
Zn(II)	2,33±0,31	8,34±0,38	4,66±0,61	16,68±0,76

\*s: standart sapma (N= 4)

### 3.8. Deneysel Koşulların Optimizasyonu

RSM, en yüksek adsorplanan metal miktarını verecek olan değişkenlerin en uygun kombinasyonunu bulmak için adsorplanan metal miktarı üzerinde değişkenlerin (Me(II) derişimi ve uçucu kül miktarı) etkisini incelemek amacıyla kullanıldı. Varyans analizi (ANOVA), model verilerinin grafik analizleri için ve yanıtlar ile işlem değişkenleri arasındaki etkileşimleri elde etmek için kullanıldı. Polinom modelin terimleri, % 95 güven seviyesinde  $P$ -değeri (olasılık) ile değerlendirildi. Tablo 3.11'de  $P$ -değerleri iki kül örneği ve bütün metaller için  $E$  ve  $q$  değerlerine göre verildi.

Tablo 3.11.  $E$  ve  $q$  için ANOVA ile belirlenen  $P$ -değerleri

Model terimleri	$P$ -değeri ( $E$ için)										
	Orijinal kül					Aktifleştirilmiş kül					
	Cu(II)	Mn(II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)	Cu(II)	Mn(II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)	
Sabit	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Me(II)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	
Me(II)x Me(II)	0,013	0,001	0,000	0,417	0,000	0,150	0,003	0,000	0,520	0,000	
mxm	0,006	0,039	0,311	0,000	0,026	0,006	0,000	0,044	0,000	0,334	
Me(II)xm	0,013	0,012	0,006	0,000	0,003	0,104	0,002	0,000	0,000	0,750	
Model terimleri	$P$ -değeri ( $q$ için)										
	Sabit	0,000	0,000	0,171	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000
	Me(II)	0,000	0,000	0,041	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	m	0,000	0,000	0,012	0,000	0,000	0,000	0,000	0,026	0,000	0,000
	Me(II)x Me(II)	0,002	0,416	0,261	0,282	0,214	0,000	0,261	0,015	0,217	0,589
	mxm	0,006	0,000	0,155	0,000	0,000	0,000	0,000	0,409	0,000	0,000
	Me(II)xm	0,709	0,030	0,010	0,486	0,007	0,001	0,000	0,007	0,924	0,046

$P$ -değeri, Null hipotezinin reddedilmesini sağlayan en küçük önem seviyesidir. Genellikle daha küçük  $P$ -değeri, ilgili katsayı terimini daha önemli yapmaktadır.

0,05 değerinden daha küçük olasılık değerleri, katsayının sıfır olmadığına önemli bir kanıtı olarak ele alınabilir.  $P$ -değeri  $< 0,05$  olduğunda, model ve model terimleri istatistiksel olarak anlamlıdır (Günel, 2003).

$P$ -değerine göre, metal giderimi üzerinde %95 güven seviyesinde istatistiksel olarak önemli olan ( $P$ -değeri  $< 0,05$ ) değişkenler ve etkileşimleri dikkate alınarak azaltılmış modeller, yanıt yüzey ve kontur grafikleri her bir metal ve her bir uçucu kül örneği için Tablo 3.12 - 3.16'da verildi. % 5 anlamlılık seviyesinde tüm metaller ve her iki kül örneği için ikili ve/veya kare etkileşimlerinden en az biri ( $P < 0,05$ ), istatistiksel olarak orijinal kül ve aktif kül ile Me(II) giderim yüzdesi (E) ve adsorpsiyon kapasitesi (q) üzerinde oldukça önemlidir.

2. derece yanıt fonksiyonlarına göre faktörler (Me(II) derişimi ve kül miktarı) her iki kül için, % 95 güven seviyesinde hem q hem de E üzerinde hemen hemen aynı etkiyi gösterdi. Her iki kül örneği için q üzerine Me(II) derişimi pozitif etkiye, kül miktarı ise negatif etkiye sahip iken E üzerinde ise Me(II) derişimi negatif etkiye, kül miktarı ise pozitif etkiye sahiptir. Bu beklenen bir durumdur.

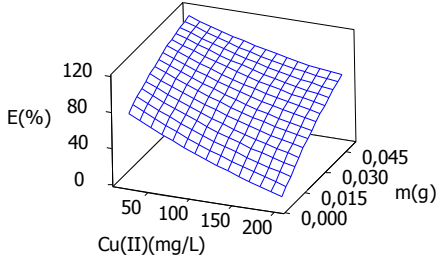
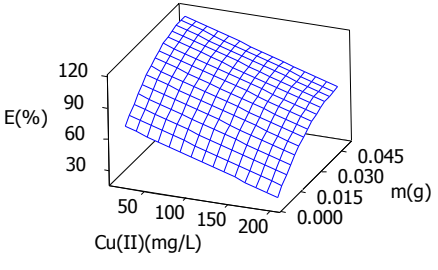
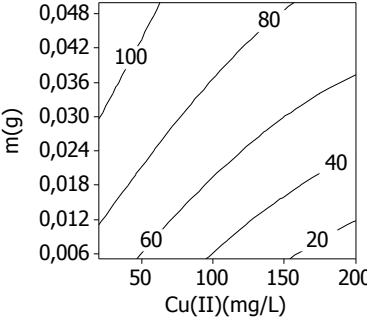
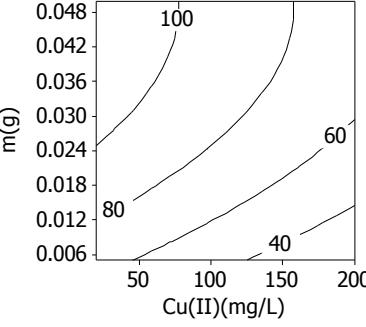
Kül miktarının veya Me(II) derişiminin negatif katsayılı olması q ve E hesaplanmasında da görüldüğü gibi q ile m, E ile ise  $C_0$ 'ın ters orantılı olması nedeniyle kül miktarı arttıkça q azalmakta, başlangıç Me(II) derişimi arttıkça ise E azalmaktadır.

Me(II) derişiminin negatif katsayıya sahip olması nedeniyle Me(II) derişimi arttıkça E azalması, çözültideki Me(II) iyonları ve kül yüzeyindeki Me(II) iyonlarının derişimleri arasındaki derişim farkından kaynaklanmaktadır.

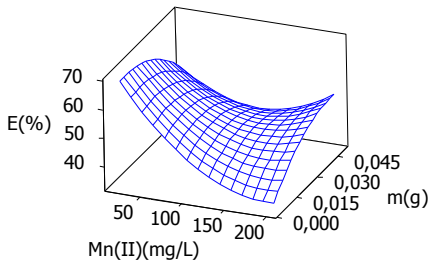
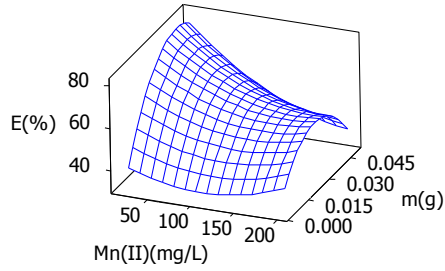
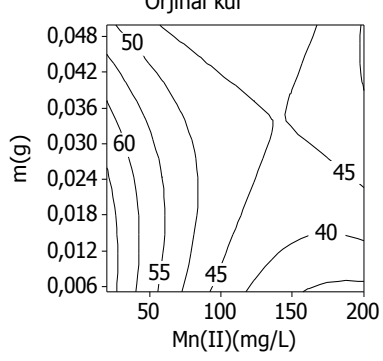
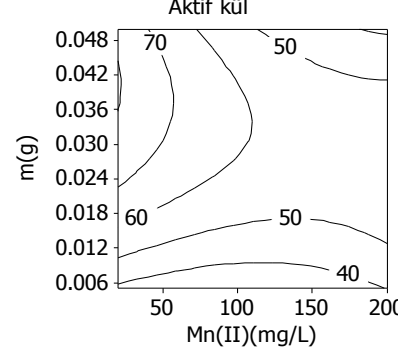
Etkileşimlerin anlamlı olması, her iki kül için de adsorpsiyon mekanizmasının ikinci derece model ile açıklanabileceğini gösterdi. Bir model iyi tahmin edilebiliyorsa geçerlidir. Uygun modelin kalitesi, belirleme katsayısı ( $R^2$ ) ile değerlendirildi. Uygun bir yaklaşım için,  $R^2 > \% 90$  olmalıdır.  $R^2$  (adj)  $> \% 90$  değerleri (Mn hariç), gözlenen deneysel sonuçlar ve tahmin edilen değerler arasında yüksek korelasyon olduğunu ve toplam varyasyonun yalnızca  $\sim \% 1-7$ 'nin (artıklar) bu modeller ile açıklanamayacağını göstermektedir. Artıklar, gerçek ve tahmin edilen değerler arasındaki farkı göstermektedir (Tsimpliaraki ve diğ., 2009).

3-boyutlu yüzey grafikleri ve ilgili kontur grafikleri, tahmin edilen model eşitliklerinin grafiksel bir gösterimidir. Bu grafikler, beş seviyede iki faktörün (Me(II) derişimi ve kül miktarı) adsorpsiyon kapasitesi, q ve geri kazanım yüzdesi, E üzerine etkisini göstermek amacıyla çizildi. Bu analizler, faktörlerin ve onların etkileşimlerinin etkilerinin daha iyi anlaşılmasını sağlamaktadır. Her bir grafik, çalışılan deneysel aralıkta 2 faktörün birlikte etkisini göstermektedir. İki boyutlu kontur grafikleri, deneysel olarak değerlendirilemeyen kombinasyonlar için tahminler yapılabilmesi bilgisini sağlamaktadır. Kontur grafiklerinin şekilleri, etkileşimlerin niteliğini göstermektedir.

Tablo 3.12. Cu(II) - E (%) için elde edilen model eşitlikleri, yüzey ve kontur grafikleri

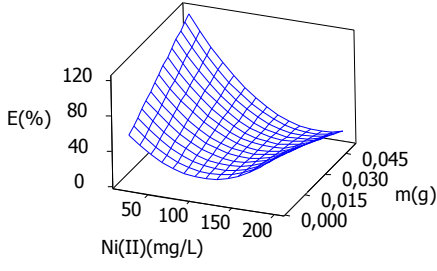
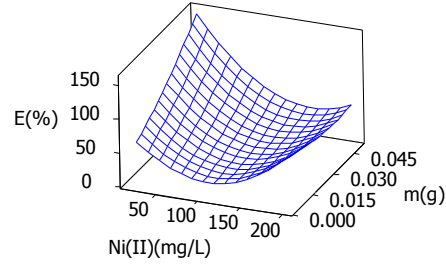
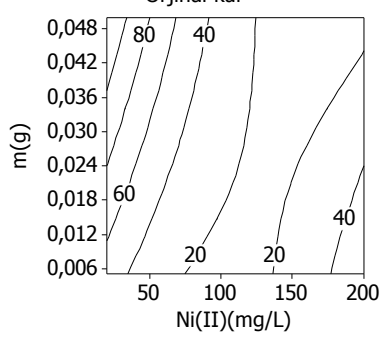
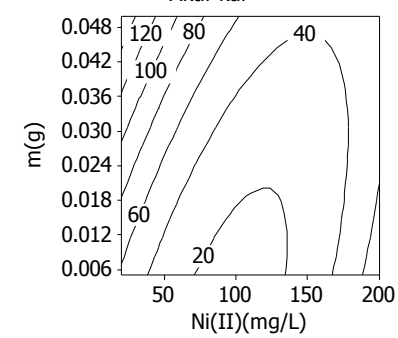
<b>Cu(II)-%</b>	
<b>ORJİNAL KÜL</b>	<b>AKTİF KÜL</b>
$E(\%) = 67,29 - 18,29.Cu(II) + 19,11.m + 2,50.Cu(II) \times Cu(II) - 2,89.m \times m - 3,31.Cu(II) \times m$ <p>(kodlu birimlerde)</p> <p><math>S = 3,450 \quad R^2 = \%97,97 \quad R^2(\text{adj}) = \%97,47</math></p>	$E(\%) = 80,44 - 15,89.Cu(II) + 16,97.m - 6,31.m \times m$ <p>(kodlu birimlerde)</p> <p><math>S = 2,431 \quad R^2 = \%98,61 \quad R^2(\text{adj}) = \%98,42</math></p>
<p>Orjinal kül</p> 	<p>Aktif kül</p> 
<p>Orjinal kül</p> 	<p>Aktif kül</p> 

Tablo 3.13. Mn(II) - E(%) için elde edilen model eşitlikleri, yüzey ve kontur grafikleri

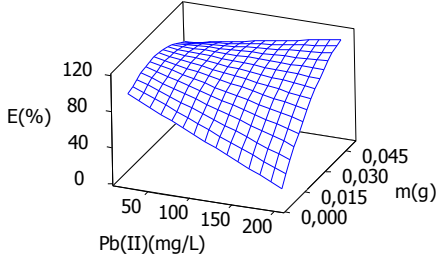
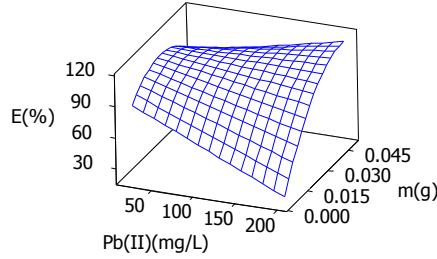
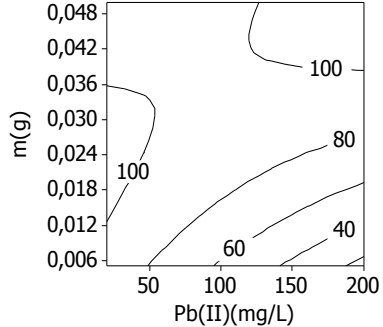
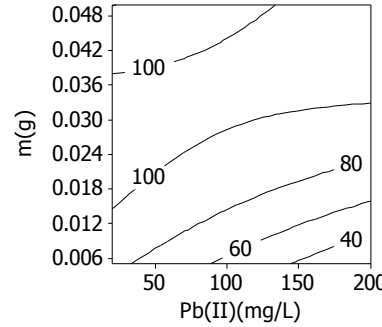
<b>Mn(II)-%</b>	
<b>ORJİNAL KÜL</b>	<b>AKTİF KÜL</b>
$E(\%) = 46,44 - 6,16.Mn(II) + 0,067.m$ $+ 4,66.Mn(II) \times Mn(II) - 2,51.m \times m$ $+ 4,14.Mn(II) \times m$ <p>(kodlu birimlerde)</p> <p><math>S = 4,236 \quad R^2 = \%76,73 \quad R^2(\text{adj}) = \%70,92</math></p>	$E(\%) = 58,692 - 6,460.Mn(II) + 6,624.m$ $+ 3,669.Mn(II) \times Mn(II) - 8,679.m \times m$ $- 5,096.Mn(II) \times m$ <p>(kodlu birimlerde)</p> <p><math>S = 4,097 \quad R^2 = \%89,79 \quad R^2(\text{adj}) = \%87,24</math></p>
<p>Orjinal kül</p> 	<p>Aktif kül</p> 
<p>Orjinal kül</p> 	<p>Aktif kül</p> 



Tablo 3.14. Ni(II) - E(%) için elde edilen model eşitlikleri, yüzey ve kontur grafikleri

<b>Ni(II)-%</b>	
<b>ORJİNAL KÜL</b>	<b>AKTİF KÜL</b>
$E(\%) = 21,40 - 17,28.Ni(II) + 4,20.m + 19,76.Ni(II) \times Ni(II) - 14,10.Ni(II) \times m$ <p>(kodlu birimlerde)</p> <p><math>S = 2,958 \quad R^2 = \%98,51 \quad R^2(\text{adj}) = \%98,23</math></p>	$E(\%) = 26,44 - 14,72.Ni(II) + 14,56.m + 25,65.Ni(II) \times Ni(II) + 4,09.m \times m - 14,54.Ni(II) \times m$ <p>(kodlu birimlerde)</p> <p><math>S = 7,098 \quad R^2 = \%94,62 \quad R^2(\text{adj}) = \%93,27</math></p>
<p>Orjinal kül</p> 	<p>Aktif kül</p> 
<p>Orjinal kül</p> 	<p>Aktif kül</p> 

Tablo 3.15. Pb(II) - E(%) için elde edilen model eşitlikleri, yüzey ve kontur grafikleri

<b>Pb(II)-%</b>	
<b>ORJİNAL KÜL</b>	<b>AKTİF KÜL</b>
$E(\%) = 92,19 - 8,43.Pb(II) + 15,50.m - 8,43.mxm + 13,50.Pb(II)xm$ <p>(kodlu birimlerde)</p> <p><math>S = 1,042 \quad R^2 = \%99,69 \quad R^2(\text{adj}) = \%99,64</math></p>	$E(\%) = 98,41 - 5,75.Pb(II) + 15,36.m - 12,19.mxm + 12,21.Pb(II)xm$ <p>(kodlu birimlerde)</p> <p><math>S = 0,823 \quad R^2 = \%99,81 \quad R^2(\text{adj}) = \%99,78</math></p>
<p>Orjinal kül</p> 	<p>Aktif kül</p> 
<p>Orjinal kül</p> 	<p>Aktif kül</p> 

Tablo 3.16. Zn(II) - E(%) için elde edilen model eşitlikleri, yüzey ve kontur grafikleri

<b>Zn(II)-%</b>	
<b>ORJİNAL KÜL</b>	<b>AKTİF KÜL</b>
$E(\%) = 60,76 - 9,89.Zn(II) + 2,61.m + 4,27.Zn(II) \times Zn(II) + 1,47.m \times m - 2,74.Zn(II) \times m$ <p>(kodlu birimlerde)</p> <p>S = 2,280    <math>R^2 = \%95,06</math>    <math>R^2(\text{adj}) = \%93,82</math></p>	$E(\%) = 62,12 - 10,43.Zn(II) + 4,86.m + 10,13.Zn(II) \times Zn(II)$ <p>(kodlu birimlerde)</p> <p>S = 0,760    <math>R^2 = \%99,65</math>    <math>R^2(\text{adj}) = \%99,60</math></p>
<p>Orjinal kül</p>	<p>Aktif kül</p>
<p>Orjinal kül</p>	<p>Aktif kül</p>

Uçucu külün planetary değirmende aktifleştirilmesi ile metal giderim veriminin arttığı görüldü.

Orijinal ve aktif kül için bütün çalışılan metallere göre optimum koşullarda model eşitliklerden tahmin edilen ve bu koşullarda deneysel olarak elde edilen metal giderim değerleri (E) Tablo 3.17’de verildi. Deneysel sonuçlar ve modelden tahmin edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, Mn(II) hariç yüksek bir uyum olduğu görüldü.

Tablo 3.17. Modellerin tahmini sonuçları ile deneysel sonuçların karşılaştırılması

	Orijinal kül					Aktif kül				
	Cu(II)	Mn(II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)	Cu(II)	Mn(II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)
Optimum koşullarda değişken seviyeleri										
C <sub>0</sub> (mg/L)	20	20	200	57	20	85	20	61	58	20
m (g)	0,0273	0,0091	0,0050	0,0243	0,050	0,0477	0,0401	0,050	0,0201	0,0304
Modellerden tahmin edilen sonuçlar										
E (%)	98,00	67,80	58,76	98,00	95,39	97,99	80,68	98,00	98,00	98,00
Deneysel sonuçlar ( $\bar{x} \pm s$ ; N=3)										
E (%)	98,74 ±0,12	56,96 ±0,08	60,23 ±0,20	98,14 ±0,48	96,20 ±0,08	98,66 ±0,31	96,50 ±0,15	98,30 ±0,13	97,60 ±0,09	99,08 ±0,13

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ağır metal kirlilikleri, özellikle sulu sistemleri kirleten ciddi çevresel problemlere neden olmaktadır. Bu çalışmada, atık madde olan uçucu kül ve mekanik olarak aktive edilen uçucu kül örneklerinin adsorpsiyon özellikleri bakır, mangan, nikel, kurşun ve çinko iyonları için incelendi.

Sulu çözeltilerden bu iyonların giderilmesine uygulanan adsorpsiyon işlemi, RSM kullanılarak başarılı bir şekilde optimize edildi. RSM, en yüksek adsorplanan metal miktarını verecek olan değişkenlerin (Me(II) derişimi ve uçucu kül miktarı) en uygun kombinasyonlarını bulmak amacıyla uygulandı. Tahmin edilen model eşitlikleri, 3-boyutlu yüzey grafikleri ve kontür grafikleri şeklinde grafiksel olarak gösterildi.

İki bağımsız değişkenin (başlangıç metal derişim ve kül miktarı) adsorplanan metal miktarı ( $q_e$ , mg/g) ve metal giderim yüzdesi (E, %) ile arasındaki nicel ilişki, incelenen metaller için 2. derece model eşitlikleri ile tanımlandı. Modelin doğruluğu varyans analizi ile değerlendirildi ve modellerin oldukça uygun olduğu görüldü. Modele göre bağımsız değişkenlerin her birinin % 5 anlamlılık seviyesinde önemli bulunması sulu çözeltide metal adsorpsiyonunun incelenen iki faktörden de etkilendiğini gösterdi.

Uygun modelin kalitesi belirleme katsayısı,  $R^2$  ile değerlendirildi. Deneysel sonuçlar ve model ile tahmin edilen sonuçlar arasında, Mn(II) hariç oldukça yüksek bir korelasyon olduğu görüldü.

Ayrıca planetary değirmende mekanik aktivasyonla silika içeriği ve yüzey aktivitesi arttırılan uçucu külün adsorpsiyon kapasitesinin iyileştirilebileceği sonucuna varıldı. Mekanik aktivasyonun uçucu külün yapısındaki amorflaşmayı arttırdığı görüldü.

Yapılan adsorpsiyon uygulamalarında pH arttıkça metal giderimlerinin artması ve uçucu külün bazik doğası nedeniyle herhangi bir pH kontrolü gerektirmemesi, pH-bağımlı adsorbentlere karşı uçucu külün önemli bir avantajı olarak değerlendirildi.

Kinetik modeller olarak sözde birinci dereceden (pseudo first-order), sözde ikinci dereceden (pseudo second-order) ve parçacık içi difüzyon (intra-particle diffusion) modelleri incelendi. Sözde ikinci derece kinetik modelin, tüm metallerin adsorpsiyonu için deneysel sonuçlar ile daha uyumlu olduğu bulundu.

Denge izoterm verilerine Langmuir ve Freundlich modelleri uygulandı. İzoterm çalışmalarında en iyi sonuç, yüksek  $R^2$  değerleri ile Langmuir izoterm modelinde elde edildi.

Adsorpsiyon için termodinamik parametreler de (serbest enerji değişimi,  $\Delta G^\circ$ ; entalpi değişimi ve entropi değişimi  $\Delta S^\circ$ ) değerlendirildi. Sonuçlar, adsorpsiyon işleminin uygun, kendiliğinden ve endotermik olduğunu gösterdi.

Adsorpsiyon mekanizması, metal iyonları ve uçucu kül arasında başlıca elektrostatik etkileşimler (fiziksel etkileşimler) içerdiğinden adsorpsiyon, fiziksel bir işlemdir.

Düşük maliyetli bir atık olan uçucu kül, çok daha ekonomik ve çevre dostu bir adsorban olarak değerlendirilebilir.

## KAYNAKLAR

Aksu Z., Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature, *Separation and Purification Technology*, 2001, **21**, 285-294.

Arslan A., Taylan S., Yüksel O., Endüstriyel atıksulardan ağır metallerin zirai atıklarla adsorpsiyonu, *7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, İzmir, Türkiye, 24-27 Ekim 2007.

Bada S. O., Potgieter-Vermaak S., Evaluation and treatment of coal fly ash for adsorption application, *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*, 2008, **12**, 37-48.

Baig M. A. A., Sivapullaiah P. V., Low cost adsorbents for heavy metal removal, *Indian Geotechnical Conference*, Mumbai, India, 16-18 December 2010.

Bakar C., Baba A., Metaller ve insan sağlığı: yirminci yüzyıldan bugüne ve geleceğe miras kalan çevre sağlığı sorunu, *1. Tıbbi Jeoloji Çalıştayı*, Nevşehir, Türkiye, 30 Ekim-1 Kasım 2009.

Baran E., Tekli ve ikili sistemde zeolit yüzeyine Malachite Green-Rhodamine B'nin adsorpsiyonunun araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, 2012, 320911.

Başbüyük M., Forster C. F., An examination of adsorption characteristics of a basic dye 'Maxilon Red BL-N' and live activated sludge system, *Process Biochemistry*, 2003, **38**, 1311-1316.

Bezerra M. A., Santelli R. E., Oliveira E. P., Villar L. S., Escalera L. A., Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*, 2008 **76**, 965-977.

Bingöl D., Akçay M., Determination of trace elements in fly ash samples by FAAS after applying different digestion procedure, *Talanta*, 2005, **66**, 600-604.

Bingöl D., Hecan M., Eevli S., Kılıç E., Comparison of the results of response surface methodology and artificial neural network for the biosorption of lead using black cumin, *Bioresource Technology*, 2012, **112**, 111-115.

Burton F. L., Stensel H. D., Treatment and Reuse George Tchobanoglous, *Wastewater Engineering*, 4.ed., McGraw-Hill Pub., New York, 283, 2003.

Ceyhan A. A., Baytar O., Güngör A., Saygınlı E., Söylemez C., Formaldehit ile modifiye edilmiş iğne çekirdeği kullanılarak sulu çözeltilerden malahit yeşilinin uzaklaştırılması, *Sakarya Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2013, **1**, 2.

Cho H., Oh D., Kim K., A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 2005, **127**, 187-195.

Chowdhury S., Saha P., Sea shell powder as a new adsorbent to remove Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **164**, 168-177.

Dinç E., Kemometri çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri, *Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 2007, **27**, 61-92.

Dinçyürek Ö., Termik santral uçucu kül tiplerinin atıksulardaki fenolün adsorpsiyon yöntemi ile giderim etkinliklerinin karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2006, 212540.

Ferreira S. L. C., Bruns R.E., Da Silva E. G. P., Dos Santos W. N. L., Quintella C. M., David J. M., De Andre J. B., Breitreitz M. C., Jardim I. C. S. F., Neto B. B., Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems, *Journal of Chromatography A.*, 2007a, **1158**, 2-14.

Ferreira S. L. C., Korn M. G. A., Ferreira H. S., Da Silva E. G. P., Araújo R. G. O., Souza A. S., Macedo S. M., Lima D. C., De Jesus R. M., Application of multivariate techniques in optimization of spectroanalytical methods, *Applied Spectroscopy Reviews*, 2007b, **42**, 475-491.

Gençer N., Paraoksonaz Q ve R izoenzimlerinin saflaştırılması ve bazı çevre kirleticilere karşı afinitesinin araştırılması, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2008, 237529.

Güler G., Güler E., İpekoğlu Ü., Mordoğan H., Uçucu küllerin özellikleri ve kullanım alanları, 19. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Fuarı, İzmir, Türkiye, 9-12 Haziran 2005.

Günel A., Regresyon denkleminin başarısını ölçmede kullanılan belirleme katsayısı ve kritiği, *Doğuş Üniversitesi Dergisi*, 2003, **2**, 133-140.

Hamutoğlu R., Dinçsoy A. B., Cansaran Duman D., Aras S., Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları, *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 2012, **69**, 235-253.

Ho Y. S., McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 1999, **34**, 451-465.

Karaman İ., Soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktifleştirilmiş ürüne boyar madde adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2010, 295632.

Karaoğlu M. H., Zor Ş., Uğurlu M., Biosorption of Cr(III) from solutions using vineyard pruning waste, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **159**, 98-106.

Kaya N., Yücel A. T., Konkan A., Mocur D., Gültekin M., Ceviz kabuğu ve fındık kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden dispers azo boyaların giderimi, *Journal of Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 2011, **26**, 509-514.



Kayacan S., Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007, 213801.

Kumar S., Kumar R., Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer, *Ceramics International*, 2011, **37**, 533-541.

Kuncoroa E. P., Fahmib M. Z., Removal of Hg and Pb in aqueous solution using coal fly ash asorbent, *Procedia Earth and Planetary Science*, 2013, **6**, 377-382.

Lee W. K. W., Van Deventer J. S. J., Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2002, **211**, 49-66.

Montgomery D. C., *Design and Analysis of Experiments*, 7th ed., John Wiley & Sons Ltd., New York, 2008.

Nasser A., Mingelgrin U., Mechanochemistry: A review of surface reactions and environmental applications, *Applied Clay Science*, 2012, **67-68**, 141-150.

Nazari Moghaddam A. A., Najafpour G. D., Ghoreyshi A. A., Mohammadi M., Adsorption of methylene blue in aqueous phase by fly ash, clay and walnut shell as adsorbents, *World Applied Sciences Journal*, 2010, **2**, 229-234.

Okafor P. C., Okon P. U., Daniel E. F., Ebenso E. E., Adsorption capacity of Coconut (*Cocos nucifera* L.) shell for lead, copper, cadmium and arsenic from aqueous solutions, *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, **7**, 12354- 12369.

Okcu M., Tozlu E., Kumlay A. M., Pehlivan M., Ağır metallerin bitkiler üzerine etkileri, 2009, **17**, 1307-3311.

Örün E., Yalçın S. S., Kurşun, civa, kadmiyum: Çocuk sağlığına etkileri ve temasın belirlenmesinde saç örneklerinin kullanımı, *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, 2011, **3**, 73-81.

Özay C., Mammadov R., Ağır metaller ve süs bitkilerinin fitoremediasyonda kullanılabilirliği, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2013, **1**, 67-76.

Özcan A., Ömeroğlu Ç., Erdoğan Y., Özcan A. S., Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **140**, 173-179.

Poyraz B., Farklı lokasyonlardan alınan içme sularında ağır metal analizi, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2014, **2**,16-27.

Radenovic A., Malina J., Strkalj A., Removal of Ni(II) from aqueous solution by low-cost adsorbents, *The Holistic Approach to Environment*, 2011, **3**, 109-120.

Sahoo P. K., Tripathy S., Panigrahi M. K., Equeenuddin S. M., Eluation of the use of an alkali modified fly ash as a potential adsorbent for the removal of metals from acid mine drainage, 2013, **3**, 567–576.

Samadi N., Hasanzadeh R., Rasad M., Adsorption isotherms, kinetic, and desorption studies on removal of toxic metal ions from aqueous solutions by polymeric adsorbent, *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, DOI: 10.1002/APP.41642.

Savcı S., Veteriner ve beşeri amaçlı kullanılan bazı farmasötiklerin canlı aktif çamur tarafından adsorpsiyonunun incelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2010, 276872.

Shahryari Z., Goharrizi A. S., Azadi M., Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes, *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering*, 2010, **2**, 16-28.

Sharma A., Srivastava K., Devra V., Rani A., Modification in properties of fly ash through mechanical and chemical activation, *American Chemical Science Journal*, 2012, **4**, 177-187.

Stevulova N., Balintova M., Briancin J., Szeghyova Z., Mechanochemical synthesis of belite cements from coal fly ash/portlandite mixture, *Chemistry for Sustainable Development*, 2007, **15**, 225-229.

Sun X., Liu Y., Li Y., Adsorption of  $\text{Cu}^{+2}$  and  $\text{Zn}^{+2}$  by coal fly ash in coal mine of Huainan city, *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, **5**, 1988-1991.

Suryanarayana C., Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 2001, **46**, 1-184.

Tarley C. R. T., Silveria G., Santos Dos W. N. L., Matos G. D., Da Silva E. G. P., Bezerra M. A., Miró M., Ferreira S. L. C., Chemometric tools in electroanalytical chemistry: methods for optimization based on factorial design and response surface methodology, *Microchimica Acta*, 2009, **92**, 58–67.

Topal M., Topal E. I., Aslan S., Limon kabuğu kullanarak sulu çözeltilerden Cu(II) giderimi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2011, **3**, 265-270.

Tsimpliaraki A., Svinterikos S., Zuburtikudis I., Marras S. I., Panayiotou C., Nanofibrous structure of nonwoven mats of electrospun biodegradable polymer nanocomposites a design of experiments (DoE) study, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**, 4365–4374.

URL-1:<http://hastaneciyiz.blogspot.com.tr/2010/11/agir-metaller-ve-sagliga-etkileri.html>, (Ziyaret tarihi: 19 Ocak 2015).

URL-2:<http://edergi.sdu.edu.tr/index.php/sdugeo/article/viewFile/2703/2422>, (Ziyaret tarihi: 2 Şubat 2015).

URL-3:[http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/department/pages/teaching/pages/teaching\\_wintersemester\\_2010\\_2011/klaus\\_christmann\\_adsorption\\_101105.pdf](http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/department/pages/teaching/pages/teaching_wintersemester_2010_2011/klaus_christmann_adsorption_101105.pdf), (Ziyaret tarihi: 29 Aralık 2014).

URL-4:[http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136\\_4753.pdf](http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf), (Ziyaret tarihi: 04.02.2015).

Xi Y., Zhao H., Liu J. H., Removal of Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> by adsorption on fly ash and bentonite, *Journal of Building Materials*, 2003, **6**, 291-295.

## **KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER**

**Xiyili H.**, Bingöl D., Mekanik olarak aktifleştirilen uçucu külün sulu çözeltilerden bakır gideriminde kullanımı, *7. Ulusal Analitik Kimya Kongresi*, Kahramanmaraş, Türkiye, 1-5 Eylül 2014.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1987 yılında XinJang Kumul'da doğdu. İlköğretim ve lise öğrenimini XinJang Kumul'da tamamladı. 2007 yılında Dalian Milliyetler Üniversitesi Yaşam Bilimleri Fakültesi-Uygulamalı Kimya Bölümü'ne girmeye hak kazandı. 2011 yılında mezun oldu. 2012 yılında İstanbul Üniversitesi'nde Türkçe dil eğitimi aldı. 2013 yılında Türkiye Cumhuriyeti tarafından verilen Türkiye Bursları'nı almaya hak kazandı. 2013 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.