



**T.C.  
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KALSİYUM OKSİT PARTİKÜLLERİ ÜZERİNE SULU  
ÇÖZELTİLERDE ASİT VE BAZLARIN  
ADSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI**

**GÖKMEN TOPRAK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KAHRAMANMARAŞ  
MAYIS – 2010**



**T.C.  
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KALSİYUM OKSİT PARTİKÜLLERİ ÜZERİNE SULU ÇÖZELTİLERDE  
ASİT VE BAZLARIN ADSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI**

**GÖKMEN TOPRAK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KAHRAMANMARAŞ  
Mayıs - 2010**

T.C.  
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**KALSİYUM OKSİT PARTİKÜLLERİ ÜZERİNE SULU  
ÇÖZELTİLERDE ASİT VE BAZLARIN ADSORPSİYONUNUN  
ARAŞTIRILMASI**

**GÖKMEN TOPRAK**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kod No:**

**Bu Tez 06/05/2010 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından  
Oy Birliği ile Kabul Edilmiştir.**

**Yrd. Doç. Dr.Hüseyin ZENGİN**  
**DANIŞMAN**

**Prof. Dr. Mehmet TÜMER**  
**ÜYE**

**Doç. Dr. Ümit ALVER**  
**ÜYE**

**Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.**

**Prof. Dr. Süleyman TOLUN**  
**Enstitü Müdürü**

**Proje No:**

**Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.**

**İÇİNDEKİLER**

	SAYFA
<b>İÇİNDEKİLER.....</b>	<b>I</b>
<b>ÖZET.....</b>	<b>III</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>IV</b>
<b>ÖNSÖZ.....</b>	<b>V</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>	<b>VI</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>VII</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR.....</b>	<b>XIII</b>
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Çalışmanın Amacı ve İçeriği.....	1
1.2. Kalsiyum Oksit .....	2
1.2.1. Kireç.....	3
1.2.2. Kalsiyum Oksitin Kullanım Alanları.....	4
1.3. Adsorpsiyon.....	6
1.3.1. Freundlich Denklemi.....	8
1.3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	8
1.3.3. Adsorbentin Özel Yüzey Alanının Tayini.....	10
1.3.4. Adsorbentin Özellikleri.....	10
1.3.5. Adsorpsiyon Mekanizmaları.....	10
1.3.6. Fiziksel Adsorpsiyon (van der Waals Adsorpsiyonu) .....	11
1.3.7. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon) .....	12
1.3.8. İyonik Adsorpsiyon.....	15
1.3.9. Elektrostatik Adsorpsiyon.....	15
1.3.10. Adsorpsiyon İzotermi.....	15
1.3.11. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	17
1.3.12. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler .....	21
<b>2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>22</b>
2.1. Kalsiyum Oksit ve Kalsiyum İçeren Bileşikler Üzerine Yapılan Çalışmalar .....	22
2.2. Adsorbentlerin Kullanım Alanları.....	24



2.2.1 Zeolit .....	24
2.2.2. Endüstriyel Atıklar .....	29
3. MATERYAL VE METOT.....	31
3.1. Materyal.....	31
3.2. Araştırmada Kullanılan Bazı Cihazların Özellik ve Önemleri. ....	31
3.3. Kalsiyum Oksit Partiküllerinin Kimyasal Analizi .....	31
3.4. Kalsiyum Oksit Partiküllerinin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	31
3.5. Adsorpsiyon Deneyinin Yapılışı.....	32
3.6. Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR).....	34
3.7. Fotoluminesans Spektrometre (FL).....	34
3.8. Mikroskop.....	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	35
4.1. Kalsiyum Oksit Partiküllerinin Kimyasal Analizi .....	35
4.2. Kalsiyum Oksit Partiküllerinin Fiziksel Özelliklerinin Deneysel Gözlem Sonuçları.....	35
4.3. Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR) Ölçümleri.....	36
4.4. Fotoluminesans Spektrometre (FL) Ölçümleri.....	37
4.5. Kalsiyum Oksit Partikülleri Üzerine Asit ve Bazların Adsorpsiyon Çalışması.....	38
4.6. Sonike Olmamış, Sonike Olmuş, Nitrik Asit ve Termal İşleme Tabi Olmuş Kalsiyum Oksit Partikülleri Üzerine Temas Süresinin Etkisi.....	40
4.7. Sonike Olmamış, Sonike Olmuş Nitrik Asit ve Termal İşleme Tabi Olmuş Kalsiyum Oksit Partiküllerinin Freundlich Adsorpsiyon İzotermleri Üzerine Sonike, Nitrik Asit ve Termal işlemlerinin Etkisi.....	45
4.8. Langmuir Adsorpsiyon İzotermleri Üzerine Sonike, Nitrik Asit ve Termal İşlemlerinin Etkisi .....	50
4.9. Yüzey Alanı Üzerine Sonike, Nitrik Asit ve Termal İşlemlerinin Etkisi .....	56
4.10. Sonike Olmuş, Nitrik Asit ve Termal İşleme Tabi Olmuş CaO Partikülleri Üzerine Değişik Asit ve Bazların Freundlich Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Etkisi.....	63
4.11. Sonike Olmuş, Nitrik Asit ve Termal İşleme Tabi Olmuş CaO Partikülleri Üzerine Değişik Asit ve Bazların Langmuir Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Etkisi.....	72
4.12. Adsorpsiyon Deneyinde Kullanılan Kalsiyum Oksit Partiküllerinin Morfolojik İncelenmesi.....	85
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	107
KAYNAKLAR.....	108
ÖZGEÇMİŞ.....	113

T.C.  
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA BÖLÜMÜ

ÖZET

**KALSİYUM OKSİT PARTİKÜLLERİ ÜZERİNE SULU  
ÇÖZELTİLERDE ASİT VE BAZLARIN  
ADSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI**

GÖKMEN TOPRAK

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ZENGİN

Yıl: 2010, Sayfa:

Jüri : Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ZENGİN

Prof. Dr. Mehmet TÜMER

Doç. Dr. Ümit ALVER

Bu çalışmada kalsiyum oksit (CaO) partikülleri yüzeyi üzerinde asit ve bazların adsorpsiyonu aktivasyon koşulları, temas süresi, özel yüzey alanı, partikül büyüklüğü, konsantrasyon ve sıcaklık gibi parametreleri de içermek üzere birkaç değişkenin fonksiyonu olarak sistematik bir şekilde çalışılmış ve bazı termodinamik parametreler değerlendirilmiştir. CaO partiküllerinin fiziksel özellikleri araştırılmış, partiküllerin karakterizasyonları FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiş ve morfolojisi bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Numunelerin SEM resimleri partiküllerin iyi dispersiyona sahip olduklarını ve yaklaşık olarak ortalama çapları 0.5-2.0 µm olan aynı şekile benzer düzenli CaO partikülleri olduklarını göstermiştir. Adsorpsiyon sonuçlarına göre CaO partiküllerinin yüzeylerinin asit ve bazlar ile etkin etkileşmelere sahip olduklarını ve en fazla adsorpsiyon kapasitesinin CH<sub>3</sub>COOH ile oluştuğunu ve burada en uygun izoterm modelinin de Freundlich adsorpsiyon modeli olduğunu göstermiştir. Ham CaO partiküllerinin adsorpsiyon özellikleri ultrasonike, nitrik asit ve termal işlemlere tabi tutmak suretiyle ayrıca geliştirilmiştir. CH<sub>3</sub>COOH adsorbantının 25 °C deki Langmuir tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi sonike olmuş (386.6 mg/g), nitrik asitle işleme tabi tutulmuş (354.9 mg/g) ve termal işleme tabi tutulmuş (320.8 mg/g) CaO partikülleri üzerine, sonike olmamış (296.3 mg/g) CaO partiküllerininkinden daha büyük olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon işleminin kendiliğinden olması  $\Delta G_{ads}^0$  serbest enerjisinin çalışılan 283-338 K sıcaklıkları arasında -16.1'den -17.1 kJmol<sup>-1</sup> değerine azalmasıyla tayin edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Kalsiyum oksit, Morfoloji, Ultrasonike, Adsorpsiyon İzotermi, Adsorpsiyon kapasitesi, Yüzey alanı, Adsorpsiyon geliştirme yöntemleri

T.C.  
UNIVERSITY OF KAHRAMANMARAS SUTCU IMAM  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

MSc THESIS

ABSTRACT

**INVESTIGATION OF ADSORPTION OF ACIDS AND BASES FROM AQUEOUS  
SOLUTIONS ONTO CALCIUM OXIDE PARTICLES**

**GÖKMEN TOPRAK**

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN

Year : 2010, Page :

Committee : Assist. Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN

Prof. Dr. Mehmet TÜMER

Assoc. Prof. Dr. Ümit ALVER

In this study, the adsorption of acids and bases onto the surface of calcium oxide (CaO) particles was systematically studied as a function of several variables, including activation conditions, contact time, specific surface area, particle size, concentration and temperature and some thermodynamic parameters were evaluated. The physical properties of CaO particles were investigated, where characterizations were carried out by FT-IR spectroscopy, and morphology was examined by scanning electron microscopy (SEM). The SEM of samples showed good dispersion and uniform CaO particles with an average diameter of about 0.5-2.0  $\mu\text{m}$ . The adsorption results revealed that CaO surfaces possessed effective interactions with acids and bases, and the greatest adsorption capacity was achieved with  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , where the best fit isotherm model was the Freundlich adsorption model. The adsorption properties of raw CaO particles were further improved by ultrasonication, activation with  $\text{HNO}_3$  and thermal treatment processes. Langmuir monolayer adsorption capacity of  $\text{CH}_3\text{COOH}$  adsorbate at 25 °C on sonicated CaO (386.6 mg/g) nitric acid activated (354.9 mg/g) and thermal treated (320.8 mg/g) was found to be greater than that of the unsonicated CaO (296.3 mg/g). The spontaneity of the adsorption process was established by decreases in  $\Delta G_{ads}^0$ , which varied from -16.1 to -17.1 kJ  $\text{mol}^{-1}$ , in the temperature range 283–338 K.

**Keywords:** Calcium oxide, Morphology, Ultrasonication, Adsorption isotherm, Adsorption capacity, Surface area, Adsorption improvement methods

**ÖNSÖZ**

Tez konusunun belirlenmesi, çalışmanın yürütülmesi ve yazım aşamasında beni yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ZENGİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Master eğitimim ve tez çalışmalarına yapmış olduğu katkı ve yardımlar için değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Gülay ZENGİN'e ayrıca teşekkür ederim. Tezimin değerlendirilmesi için yapmış olduğu katkı ve yardımlardan dolayı jüri üyelerim olan Prof. Dr. Mehmet TÜMER ve Doç. Dr. Ümit ALVER'e teşekkür ederim.

Master eğitimim boyunca laboratuvar ortamını paylaştığım ve her zaman yardımlarını benden esirgemeyen sevgili çalışma arkadaşlarım Belgin ERKAN, Güllü KALAYCI, Zehra NALBANTBAŞI ve Filiz PELTEK'e ve yine bazı deneylerin sürdürülmesi ve gerçekleştirilmesinde yardımcı olan grubumuz lisans öğrencilerine ayrı ayrı teşekkür ederim.

Çalışmamda TÜBİTAK (Proje No: 104M367) ve K.S.Ü. (Proje No: 2004/5-1 ve 2009/2-13M) tarafından sağlanan madde, malzeme ve cihazların kullanılması ve laboratuvar çalışma ortamı imkanı sağlaması nedeniyle maddi destek sağlamış olan bu her iki değerli kurumumuza da teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, çalışmamda maddi ve manevi desteğini esirgemeyen saygıdeğer annem Elif TOPRAK, babam Ramazan TOPRAK, sevgili arkadaşım Arş. Gör. Erhan ESER'e sonsuz teşekkür ederim.

**Mayıs 2010, KAHRAMANMARAŞ****Gökmen TOPRAK**

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	SAYFA
Çizelge 1.1. Kalsiyum oksit partiküllerinin fiziksel özellikleri.....	5
Çizelge 1.2. Adsorbent türleri ve genel özellikleri .....	10
Çizelge 1.3. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması .....	14
Çizelge 1.4. Adsorbent yapılarına göre adsorpsiyon izotermi.....	16
Çizelge 2.1. Bazı metaller için doğal adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri.....	29
Çizelge 2.2 Tarımsal atıkların adsorpsiyon kapasiteleri.....	30
Çizelge 3.1. Deney verilerinin düzenlenmesine örnek olarak sonike olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH adsorpsiyonunda sonike işleminin etkisinin belirlenmesi için yapılan deney sonuçları.....	34
Çizelge 4.1. Kalsiyum oksit partiküllerinin kimyasal analizi.....	35
Çizelge 4.2. Kalsiyum oksit partiküllerinin fiziksel özelliklerinin deneysel gözlem sonuçları.....	35
Çizelge 4.3. CaO partiküllerinin fotoluminesans verileri.....	38
Çizelge 4.4. Sonike olmuş, nitrik asit ile işleme tabi olmuş, termal işleme tabi olmuş ve sonike olmamış CaO partikülleri üzerinde değişik CH <sub>3</sub> COOH, HCl, NH <sub>4</sub> OH ve NaOH adsorbantlarının 25 °C'deki Freundlich adsorpsiyon izotermi verilerinin toplam sonuçları.....	52
Çizelge 4.5. Sonike olmuş, nitrik asit ile işleme tabi olmuş, termal işleme tabi olmuş ve sonike olmamış CaO partikülleri üzerinde değişik CH <sub>3</sub> COOH, HCl, NH <sub>4</sub> OH ve NaOH adsorbantlarının 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi verilerinin toplam sonuçları.....	56
Çizelge 4.6. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerinde CH <sub>3</sub> COOH, HCl, NH <sub>4</sub> OH ve NaOH adsorbantlarının değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi parametrelerinin toplam sonuçları.....	67
Çizelge 4.7. HNO <sub>3</sub> ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerinde CH <sub>3</sub> COOH, HCl, NH <sub>4</sub> OH ve NaOH adsorbantlarının değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi parametrelerinin toplam sonuçları .....	69
Çizelge 4.8. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerinde, CH <sub>3</sub> COOH, HCl, NH <sub>4</sub> OH ve NaOH adsorbantlarının değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi parametrelerinin toplam sonuçları .....	72
Çizelge 4.9. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerinde CH <sub>3</sub> COOH, HCl, NH <sub>4</sub> OH ve NaOH adsorbantlarının değişik sıcaklıklardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi parametrelerinin ve özel yüzey alanlarının toplam sonuçları.....	77
Çizelge 4.10. HNO <sub>3</sub> ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerinde NaOH, NH <sub>4</sub> OH, CH <sub>3</sub> COOH ve HCl adsorbantlarının değişik sıcaklıklardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi parametrelerinin ve özel yüzey alanlarının toplam sonuçları.....	81
Çizelge 4.11. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerinde, CH <sub>3</sub> COOH, HCl, NH <sub>4</sub> OH ve NaOH adsorbantlarının değişik sıcaklıklardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi parametrelerinin ve özel yüzey alanlarının toplam sonuçları.....	84

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	SAYFA
Şekil 1.1. Kalsiyum ve oksijenden kalsiyum oksit oluşumu.....	4
Şekil.1.2. Adsorpsiyon olayının şematik gösterimi.....	9
Şekil 1.3. Fiziksel adsorpsiyonun şematik gösterimi.....	12
Şekil 1.4. Kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi.....	13
Şekil.1.5. IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermleri.....	16
Şekil.1.6. Adsorpsiyona pH'ın etkisinin şematik gösterimi.....	17
Şekil.1.7 Adsorpsiyon olayının pH ile değişimi.....	18
Şekil.1.8. Sıcaklığın adsorpsiyon olayına etkisi.....	18
Şekil.1.9. Adsorpsiyon olayının iyon etkisi ile değişiminin şematik gösterimi.....	19
Şekil.1.10. Modifikasyon işleminin adsorpsiyon olayına etkisinin şematik gösterimi.....	20
Şekil.2.1. Bir zeolit örneğinin fotoğrafı ve kimyasal iki boyutlu yapısı .....	25
Şekil 4.1. CaO partiküllerinin FT-IR spektrumları.....	37
Şekil 4.2. CaO partiküllerinin fotoluminesans spektrumları.....	38
Şekil 4.3. Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren CH <sub>3</sub> COOH adsorpsiyon izotermi.....	42
Şekil 4.4. Sonike olmuş CaO üzerine temas süresinin etkisini gösteren CH <sub>3</sub> COOH adsorpsiyon izotermi.....	42
Şekil 4.5. Sonike olmamış ve sonike olmuş CaO partikülleri üzerine temas süresinin etkilerini gösteren farklı asit ve bazların adsorpsiyon izotermleri.....	43
Şekil 4.6. Sonike olmamış, sonike olmuş, termal ve nitrik asit işlemine tabi olmuş CaO partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren NaOH adsorpsiyon izotermi.....	43
Şekil 4.7. Sonike olmamış, sonike olmuş, termal ve nitrik asit işlemine tabi olmuş CaO partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren NH <sub>4</sub> OH adsorpsiyon izotermi.....	44
Şekil 4.8. Sonike olmamış, sonike olmuş, termal ve nitrik asit işlemine tabi olmuş ve CaO partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren CH <sub>3</sub> COOH adsorpsiyon izotermi.....	44
Şekil 4.9. Sonike olmamış, sonike olmuş, termal ve nitrik asit işlemine tabi olmuş CaO partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren HCl adsorpsiyon izotermi.....	45
Şekil 4.10. Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine NaOH Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	46
Şekil 4.11. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine sonike işleminin etkisini gösteren NaOH adsorpsiyon Freundlich izotermi.....	47

Şekil 4.12. Sonike olmamış ve sonike olmuş CaO partikülleri üzerine sonike işleminin etkilerini gösteren farklı asit ve bazların Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	47
Şekil 4.13. Sonike olmamış ve nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine HNO <sub>3</sub> etkilerini gösteren farklı asit ve bazların Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	48
Şekil 4.14. Sonike olmamış ve termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine termal etkileri gösteren farklı asit ve bazların Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	48
Şekil 4.15. Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine NaOH Freundlich adsorpsiyon eğim grafiği.....	49
Şekil 4.16. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH Freundlich adsorpsiyon eğim grafiği.....	49
Şekil 4.17. Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine NaOH Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	51
Şekil 4.18. Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine NH <sub>4</sub> OH Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	51
Şekil 4.19. Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine HCl Langmuir adsorpsiyon izotermi...	52
Şekil 4.20. Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	52
Şekil 4.21. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine sonike işleminin etkisini gösteren NaOH Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	53
Şekil 4.22. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine sonike işleminin etkisini gösteren NH <sub>4</sub> OH Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	53
Şekil 4.23. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine sonike işleminin etkisini gösteren HCl Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	54
Şekil 4.24. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine sonike işleminin etkisini gösteren CH <sub>3</sub> COOH Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	54
Şekil 4.25. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine HNO <sub>3</sub> işleminin etkisini gösteren CH <sub>3</sub> COOH Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	55
Şekil 4.26. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine termal işlemin etkisini gösteren CH <sub>3</sub> COOH Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	55
Şekil 4.27. Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine NaOH 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	57
Şekil 4.28. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	58
Şekil 4.29. Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine NH <sub>4</sub> OH 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	58
Şekil 4.30. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine NH <sub>4</sub> OH 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	59
Şekil 4.31. Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine HCl 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	59

Şekil 4.32. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine HCl 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	60
Şekil 4.33. Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	60
Şekil 4.34. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	61
Şekil 4.35. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	61
Şekil 4.36. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	62
Şekil 4.37. Sonike olmamış, nitrik asit ve termal işleme tabi olmuş ve sonike olmuş CaO partikülleri üzerinde değişik NaOH, NH <sub>4</sub> OH, HCl ve CH <sub>3</sub> COOH adsorbantlarının 25 °C'deki adsorpsiyonuna göre özel yüzey alanlarının değişimi.....	62
Şekil 4.38. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	64
Şekil 4.39. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine NH <sub>4</sub> OH değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	64
Şekil 4.40. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine HCl değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	65
Şekil 4.41. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	65
Şekil 4.42. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH 10 °C sıcaklıktaki Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	66
Şekil 4.43. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH 10 °C sıcaklıktaki Freundlich adsorpsiyon izotermi doğrusu grafiği.....	66
Şekil 4.44. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	67
Şekil 4.45. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine NH <sub>4</sub> OH değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	68
Şekil 4.46. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine HCl değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	68
Şekil 4.47. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	69
Şekil 4.48. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	70
Şekil 4.49. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine NH <sub>4</sub> OH değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	70
Şekil 4.50. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine HCl değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	71



Şekil 4.51. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	71
Şekil 4.52. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH 10 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izoterme.....	74
Şekil 4.53. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izoterme.....	74
Şekil 4.54. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH 45 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izoterme.....	75
Şekil 4.55. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH 65 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izoterme.....	75
Şekil 4.56. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH 25 ve 65 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izoterme.....	76
Şekil 4.57. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH 25 ve 65 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izoterme.....	76
Şekil 4.58. Sonike olmuş CaO partiküllerinin özel yüzey alanlarının değişik adsorbantlar kullanılmasıyla farklı sıcaklıklara göre değişim değerlerini gösteren eğriler.....	77
Şekil 4.59. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH 10 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izoterme.....	78
Şekil 4.60. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izoterme.....	78
Şekil 4.61. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH 45 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izoterme.....	79
Şekil 4.62. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH 65 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izoterme.....	79
Şekil 4.63. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH 25 ve 65 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izoterme.....	80
Şekil 4.64. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin özel yüzey alanlarının değişik adsorbantlar kullanılmasıyla farklı sıcaklıklara göre değişim değerlerini gösteren eğriler.....	80
Şekil 4.65. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH 10 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izoterme.....	81
Şekil 4.66. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izoterme.....	82
Şekil 4.67. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH 45 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izoterme.....	82
Şekil 4.68. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH 65 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izoterme.....	83
Şekil 4.69. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH <sub>3</sub> COOH 25 ve 65 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izoterme.....	83

Şekil 4.70. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin özel yüzey alanlarının değişik adsorbantlar kullanılmasıyla farklı sıcaklıklara göre değişim değerlerini gösteren eğriler...	84
Şekil 4.71. Sonike olmamış CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	87
Şekil 4.72. Sonike olmamış CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	87
Şekil 4.73. Sonike olmamış CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	88
Şekil 4.74. Sonike olmamış CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	88
Şekil 4.75. Sonike olmamış CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	89
Şekil 4.76. Sonike olmamış CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	89
Şekil 4.77. Sonike olmamış CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	90
Şekil 4.78. Sonike olmamış CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	90
Şekil 4.79. Sonike olmamış CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	91
Şekil 4.80. Sonike olmamış CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	91
Şekil 4.81. Sonike olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	92
Şekil 4.82. Sonike olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	92
Şekil 4.83. Sonike olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	93
Şekil 4.84. Sonike olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	93
Şekil 4.85. Sonike olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	94
Şekil 4.86. Sonike olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	94
Şekil 4.87. Sonike olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	95
Şekil 4.88. Sonike olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	95
Şekil 4.89. Sonike olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	96
Şekil 4.90. Sonike olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	96
Şekil 4.91. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	97
Şekil 4.92. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	97
Şekil 4.93. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	98
Şekil 4.94. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	98
Şekil 4.95. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	99
Şekil 4.96. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	99
Şekil 4.97. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	100
Şekil 4.98. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	100

Şekil 4.99. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	101
Şekil 4.100. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	101
Şekil 4.101. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	102
Şekil 4.102. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	102
Şekil 4.103. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	103
Şekil 4.104. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	103
Şekil 4.105. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	104
Şekil 4.106. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	104
Şekil 4.107. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	105
Şekil 4.108. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	105
Şekil 4.109. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	106
Şekil 4.110. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı.....	106

**SİMGELER VE KISALTMALAR**

<b>CaO</b>	<b>: Kalsiyum oksit</b>
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	<b>: Kalsiyum karbonat</b>
<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>	<b>: Kalsiyum hidroksit</b>
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>: Sodyum karbonat</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>: Silisyum dioksit</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>: Karbon dioksit</b>
<b>SO<sub>2</sub></b>	<b>: Kükürt dioksit</b>
<b>NaOH</b>	<b>: Sodyum hidroksit</b>
<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	<b>: Amonyum hidroksit</b>
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	<b>: Asetik asit</b>
<b>HCl</b>	<b>: Hidroklorik asit</b>
<b>FL</b>	<b>: Fotoluminens Spektrometre</b>
<b>FT-IR</b>	<b>: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi</b>
<b>SEM</b>	<b>: Taramalı Elektron Mikroskobu</b>
<b>R</b>	<b>: Gaz sabiti</b>
<b>T</b>	<b>: Mutlak sıcaklık</b>
<b>ΔH</b>	<b>: Entalpi değişimi</b>
<b>ΔG<sub>ads</sub><sup>0</sup></b>	<b>: Adsorpsiyon serbest enerji değişimi</b>
<b>ΔS</b>	<b>: Entropi değişimi</b>
<b>x</b>	<b>: m kütleinin adsorpladığı gaz veya sıvı miktarı</b>
<b>m</b>	<b>: Adsorbentın kütlesi</b>
<b>k</b>	<b>: Adsorplanan veya adsorplayanın özelliklerine ve sıcaklığa bağlı sabit</b>
<b>n</b>	<b>: Adsorplanan veya adsorplayanın özelliklerine ve sıcaklığa bağlı sabit</b>
<b>c</b>	<b>: Adsorplanan sıvının derişimi</b>
<b>Y</b>	<b>: Adsorbentın kütlesi başına adsorplanan madde miktarı</b>
<b>Y<sub>max</sub></b>	<b>: Adsorbentın yüzeyi sadece adsorbantın bir monomoleküler tabakası ile kaplandığı zamanki miktarı</b>
<b>q<sub>e</sub></b>	<b>: m kütleinin çözelti içinde denge durumunda adsorpladığı madde miktarı</b>
<b>c<sub>e</sub></b>	<b>: Adsorplanan maddenin sıvı içindeki denge derişimi</b>

**1. GİRİŞ****1.1. Çalışmanın Amacı ve İçeriği**

Bu çalışmanın içeriği iki ana bölümden oluşmaktadır: Birincisi, kalsiyum oksit partiküllerinin fiziksel özelliklerini araştırılması, ikincisi ise uygun adsorpsiyon geliştirme yöntemleri kullanılarak kalsiyum oksit partiküllerinin adsorpsiyon kapasitelerini arttırmayı ve partiküllerin morfolojik özelliklerini incelemeyi hedeflemesidir.

Bu araştırmanın ilk safhasında saf CaO ve değişik ön işlemlerden geçirilmiş partiküllerin karakterizasyonu FT-IR ve fotoluminesans (FL) gibi metotları da içeren spektroskopik yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Saf CaO ve değişik ön işlemlerden geçirilmiş partiküllerin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışmanın ikinci bölümünde ise kalsiyum oksit partiküllerini adsorpsiyon kapasitelerini arttırmak için değişik metotlar kullanılmıştır. Ayrıca, asit ve bazların kalsiyum oksit partikülleri yüzeyindeki fiziksel etkileşimlerini incelemek için adsorpsiyonları değişik sıcaklıklarda çalışılarak termodinamik parametreler değerlendirilmiştir. Bu adsorpsiyon geliştirme yöntemleri kullanılarak daha verimli adsorpsiyonun gerçekleştirilmesi sağlanmaya çalışılmıştır.

Endüstriyel işlemlerin havayı ve suyu kirleten çok büyük miktarlarda değişik moleküllerin meydana getirmesi nedeniyle bütün dünya genelinde çevreyi kirleten maddeler sürekli olarak artmakta ve bunun sonucunda ekosistem ve insanlığa negatif etkiler oluşturmaktadır (Busca ve ark., 2008). Bu kirletici maddeler ağır metal iyonları, mineraller, renklendirici maddeler, asitler ve bazları da kapsamak üzere birçok kimyasal maddeleri içermektedir. Hemen hemen bütün bu atık maddeler direk olarak asit ve baz kirletici maddeleri ve/veya asidik veya bazik özelliklere sahip diğer kirletici maddeleri içerirler. Asitler ve bazlar çevrede aynı anda her yerde olan kimyasal maddelerdir ve sonuçta değişik kaynaklardan suya karışarak yüksek düzeylerde zararlıdır (Agrawal ve ark., 2005).

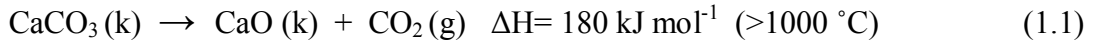
Kimyasal çöktürme, elektroliz, iyon değiştirme ve ters osmos gibi geleneksel teknolojiler kirletici maddelerin uzaklaştırılması için çoğunlukla ne etkili ne de ekonomiktirler (Das ve Jana 2006, Doğan ve ark., 2007). Fiziko-kimyasal iyileştirme işlemi olarak, adsorpsiyon oldukça etkili, ucuz ve kolayca adapte olabilen bir işlemdir (Bhattacharya ve ark., 2006). Son zamanlarda, önemli ölçüde birçok yeni adsorpsiyon işlemleri organik ve inorganik kirletici maddelerin sudan uzaklaştırılmasının verimini arttırmak için geliştirilmiştir. Bu metotlar; adsorpsiyon/katalitik yükseltgenme işlemleri, adsorpsiyon/katalitik indirgenme işlemleri, redoks ile birleşmiş adsorpsiyon (Jiuhui 2008), adsorbentlerin yükseltgenme/indirgenmeleri, adsorbentlerin demineralizasyonu, partiküllerin asit/baz ile aktivasyon işlemi ve adsorbent için fonksiyonlandırılması gibi metotları kapsamaktadır (Kara ve ark., 2003). Burada yapılan çalışmada ise ultrasonik, nitrik asit ve termal işlemlere tabi tutmak gibi adsorpsiyon geliştirme yöntemlerinin asit-baz adsorpsiyonu verimi, partikül büyüklüğü ve morfolojisi üzerine etkilerini göstermektedir.

Bu çalışmanın temel amacı; CaO partikülleri üzerine asit ve bazların sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon çalışmasını yapmaktır. Bu nedenle önce CaO partikülleri

değişik ön işlemlerden geçirilerek partiküllerin yüzey özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Hazırlanan partiküllerin morfolojik özellikleri SEM kullanılarak tayin edilmiştir. FT-IR ve FL spektroskopileri kullanılarak kalsiyum oksit partiküllerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Böylece saf ve değişik işlemlerden geçirilmiş partiküllerin yüzey özellikleri ve kimyasal yapısı hakkında daha geniş bir bilgiye sahip olunması sağlanmıştır. Daha sonra adsorpsiyon geliştirme yöntemleri kullanılarak partiküllerin adsorpsiyon kapasitelerine ne kadar katkıda bulunduğu araştırılmıştır. Bu yöntemlerden birkaç tanesi karşılaştırmalı olarak kullanmak suretiyle adsorpsiyon kapasitesi artırılması ve termodinamik parametrelerin hesaplanması hedeflenmiştir.

## 1.2. Kalsiyum Oksit

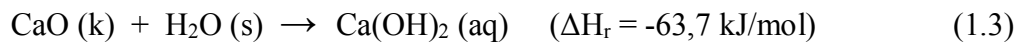
Kalsiyum oksit (CaO) beyaz renkli, aşındırıcı ve alkali bir katıdır. Sanayide kireç taşlarını yüksek sıcaklıklarda eriterek karbon dioksitin uzaklaştırılmasıyla elde edilir. Suyla reaksiyona girerse oksitlenir ve kalsiyum hidroksiti oluşturur. Kalsiyum oksit ya da sönmüş kireç geniş bir kullanım alanı bulunan bir çeşit kimyasal bileşiktir. Kalsiyum oksit erime noktası 2572 °C olan beyaz kristal bir katıdır. Başlıca mercan, deniz kabukları, veya tebeşirde bulunur. Ayrıca kireç taşının (CaCO<sub>3</sub>) ısıtılmasıyla da üretilir.



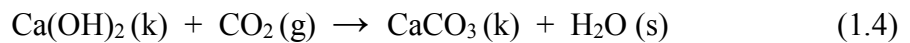
Bu tepkime tersinirdir; kalsiyum oksit ile karbon dioksit tepkimeye girerek kalsiyum karbonat şeklinde birleşecektir.



Kireç taşından kalsiyum oksit üretimi insanlar tarafından kullanılan en eski kimyasal dönüşümlerden biridir. Kalsiyum oksit Latince’de kalsiyum elementi tarafından tutulmuş anlamında *calx* olarak adlandırılır. Modern ticari adı kireç olan kalsiyum oksitin adı eski İngilizcede lime’den gelmektedir. Yerkabuğunun içinde bol miktardaki kireç taşından kalsiyum oksit dönüşümü kimyadaki üretimi tek başına açıklamaz. Kirecin birçok önemli özellikleri vardır. Bugün endüstriyel olarak üretilen kalsiyum oksit oldukça kullanışlıdır. ABD’de 2000 yılında 20 milyon ton üzerinde üretilmiştir. Kirecin eski kullanım alanlarından biri karbon dioksit ile tepkimesinden kalsiyum karbonat oluşur. Kireç, su ve kum ile karıştırılarak, hazırlanan harç inşaatta tuğla, taş ve blokların sağlamlaştırılmasında kullanılır. Harç tuğlalar arasına sıvanır ve kademeli olarak sertleşerek tuğlaları sağlamlaştırır. Oda sıcaklığında, karbon dioksit ile kireç tepkimesi çok yavaş gerçekleşir. Su ile kireç karıştırılarak tepkime hızlandırılır. Sönmüş kireç denilen kireç, su ile karıştırılarak, kalsiyum hidroksiti oluşturur.



Kalsiyum hidroksit ile karbondioksit tepkimesi oldukça hızlıdır, bu tepkime daha hızlı harç üretiminde kullanılır.



İnşaat sektöründe kullanılan alçı ve çimento kireç içerir. Kirecin ticari açıdan en önemli özelliği, silikatlar ile kullanışlı çözeltiler oluşturmasıdır. Kireç silis kumu (SiO<sub>2</sub>) ve sodyum karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ile ısıtılıp, soğutulduğu zaman oluşan kristalize yapı yok olur. Bunun yerine amorf, saydam neredeyse renksiz bir katı, yani cam oluşur. Cam, saf olmadığı için belirli bir erime noktası yoktur; bu nedenle ısıtıldığında ve kademeli olarak yumuşar. Kalıplanmış bir biçimde birçok yararlı şekiller içine üflenir.

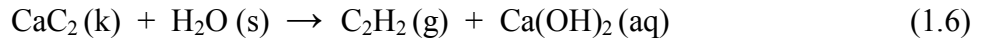
### 1.2.1. Kireç

Kireç; tabiatta bulunan kalsiyum karbonat ihtivâ eden taşların kalsinasyon sıcaklığında (850-950 °C) pişirilmesi ile elde edilen maddedir. Kireç taşı denilen kalsiyum karbonat (CaCO<sub>3</sub>), denklem 1.1’de gösterildiği gibi söz konusu sıcaklıkta CaO ve CO<sub>2</sub> vererek ayrışır. Kireç üretimi, basit bir kavurma işlemine dayanır. Ancak reaksiyon tersinir olduğundan meydana gelen CO<sub>2</sub>’in devamlı uzaklaştırılması gerekmektedir.

Kirecin en önemli modern kullanımı silikatlar ile çok amaçlı çözeltiler oluşturabilmesidir. Kireç çelik endüstrisinde yaklaşık olarak % 45 oranında kullanılır. Cevherlerden demir ve çelik üretilir, ayrıca demir oksit içeren kayalar da bulunmaktadır. Bu cevherlerin çoğu büyük miktarda silikat içerir. Kireç ve cevherlerin eritilmesiyle elde edilen karışım silikatlarla birlikte erimiş cüruf denilen bir sıvı çözelti oluşturur. Cüruf dökme demir ile karıştırılmaz, çünkü demir silikatlar tarafından uzaklaştırılır. Yaklaşık 80 kg kireç 1 ton demir üretiminde kullanılır. Kireç diğer metallerin üretiminde de kullanılır. Örneğin, alüminadan alüminyum metalinin silikat ile uzaklaştırılması. Kireç ayrıca kimyasalların üretiminde önemli bir materyaldir. Karpit (CaC<sub>2</sub>) üretimi önemli bir kullanım şeklidir. Karpit kireç ile kok kömürünün ısıtılmasıyla üretilmektedir.



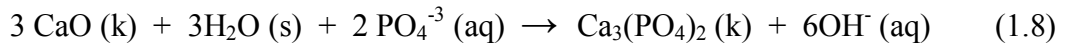
Karpitin su ile reaksiyonundan asetilen gazı (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) açığa çıkar. Asetilen önemli bir yakıttır ve aynı zamanda vinil klorür, neopren, akrilonitril gibi organik bileşikler için bir başlangıç maddesidir ve polimerler için hammadde olarak kullanılır.



Kireç kirlilik kontrolünde hızla gelişen bir kullanım alanına sahiptir. Fabrikalarda gaz yıkayıcılarından açığa çıkan kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>) emisyonunda kullanılır. Kükürt dioksitin kireç ile reaksiyonundan katı kalsiyum sülfite oluşur.



Kireç kanalizasyondan fosfatın uzaklaştırılması için kullanılır.



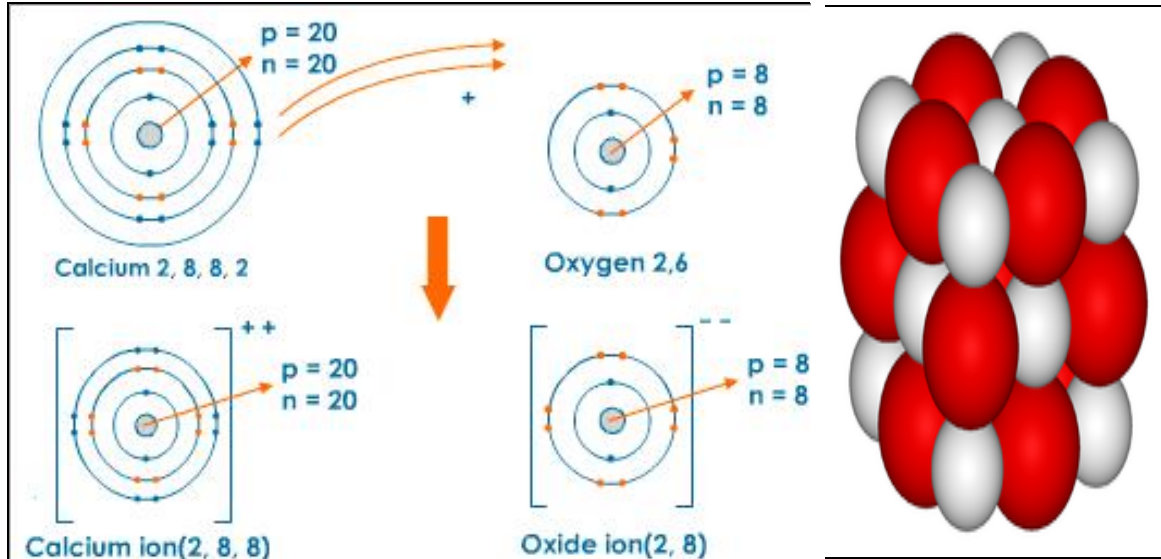
Ayrıca, kireçten sanayinin diğer alanlarında geniş ve kapsamlı bir biçimde faydalanılmaktadır. Plastik sanayinde opaklaştırıcı olarak kullanılır. Kağıt sanayinde ahşap

üyesi olarak kullanılır. Kireç yüksek alkali olduğundan, lignin çözülür ve birlikte elyafları bağlar. Şeker rafinerisinde şekerin daha kolay ayrılmasını sağlar.

Kireç, bazların içinde, elde edilmesi en kolay ve en ucuz olanıdır. Bilhassa sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) gibi önemli bileşiklerin üretiminde kullanılması, kirece büyük sınaî önem vermektedir. Baz olarak sodyum hidroksitten başka birçok hidroksitlerin üretiminde de kullanılmaktadır. Bununla beraber kireçten yalnız baz olarak değil ihtivâ ettiği yabancı madde, özellikle kil miktarına göre “zayıf kireç” veya “su kireci” adı altında yapı malzemesi olarak da istifade edilmektedir. Kireç fırından elde edilen kalsiyum oksit sönmemiş kireç olarak tabir edilir. Bunun üzerine bol miktarda su ilâve edildiğinde, (1.3) tepkimesine göre ısı çıkışı ile sönmüş kirece,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , dönüşür. Bu ürün yumuşak kıvamda yağlı kireç veya suyu uçurulup öğütülerek toz halinde piyasaya sürülür. Sönmüş kireç su ve kum ile karıştırılarak harç yapılır. Burada su işlenebilmeyi sağlar. Kum da dolgu ve taşıyıcı iskelet malzemesi olarak görev yapar. Kireç, (1.4) tepkimesine göre havadaki karbondioksit ile birleşir ve kalsiyum karbonata dönüşerek sertleşir. Kireç, silis kumu ile karıştırılıp, ısı işlemle kireç-silis taşı yapımında, çimento harcının işlenebilme ve sıvanabilme özelliğini iyileştirmede ve elastisite modülünü düşürerek çatlamaya karşı dayanıklılığını arttırmada kullanılır. Kirecin yapı işlerinde kullanılmasında ihtivâ ettiği yabancı maddeler önemli rol oynar.

### 1.2.2. Kalsiyum Oksitin Kullanım Alanları

Kalsiyum oksit ( $\text{CaO}$ ) ya da sönmemiş kireç geniş bir kullanım alanı bulunan bir kimyasal bileşiktir. Ticari bir ürün olarak kireç magnezyum oksit, silikon oksit ve küçük miktarda alüminyum oksit ve demir oksit içerir. Kalsiyum ve oksijen atomlarından kalsiyum oksit molekülünün oluşumu Şekil 1.1’de verilmiştir. Kalsiyum oksit partiküllerinin fiziksel özellikleri ise Çizelge 1.1’de görülmektedir.



Şekil 1.1. Kalsiyum ve oksijenden kalsiyum oksit molekülünün oluşumu



Çizelge.1. 1. Kalsiyum oksit partiküllerinin fiziksel özellikleri

Kimyasal Adı		Termokimya	
Kalsiyum oksit, sönmemiş kireç, calcia, calxyl		$\Delta_f H_{sıvı}^{\circ}$	-557,33 kJ/mol
<b>Fiziksel Özellikleri</b>		$\Delta_f H_{katı}^{\circ}$	-635,09 kJ/mol
Moleküler formülü	CaO	$S_{gaz, 1 bar}^{\circ}$	219,71 J/mol K
Molar kütle	56,077 g/mol	$S_{1 bar sıvı}^{\circ}$	62,31 J/mol K
Görünüm	Beyaz soluk sarı toz	$S_{katı}^{\circ}$	38,19 J/mol K
Yoğunluk	3,35 g/cm <sup>3</sup>	<b>Güvenlik</b>	
Erime noktası	2572 °C (2845 K)	Yutma	Tehlikeli-GI tahrişe neden olur, daha büyük dozlarda ölümcül olabilir.
Kaynama noktası	2850 °C (3123 K)	Ten	Tahriş ve olası yakar.
<b>Çözünürlük</b>		Göz	Kalıcı hasara neden olabilir.
su	Tepki verir	Asit (pK <sub>bir</sub> )	12,5
asitler, gliserol, şeker çözeltisi	Çözünür	Çözünürlük (metanol, dietil eter, n-oktanol)	Çözünmez

Diğer kalsiyum bileşikleri gibi, kalsiyum oksit inşaat sektöründe çok amaçlı olarak tuğla, harç ve sıva üretiminde kullanılır. Yüksek erime noktası oluşturması nedeniyle fırın astarları için refrakter malzemesi olarak kullanılır. Kalsiyum oksit çeşitli cam türlerinin imalatında kullanılır. Örneğin alüminosilikat camı yaklaşık % 12 CaO içerir. Cerrahi implantlarda kullanılan biçiminde ise yaklaşık % 24 oranında CaO içerir.

Sulu sönmüş kireç, Ca(OH)<sub>2</sub>, olarak harç ve sıva üretiminde kullanılır. Ayrıca su ve kanalizasyonda asitliği azaltmak için ve fosfat ve diğer yabancı maddeleri kaldırmak için kullanılır. Ağartma işlemlerinde de kullanılır. Tarımda asidik toprakların verimini arttırmak için; kirlilik kontrolünde, gaz yıkayıcılarında desulfürize atık gazlar ve birçok sıvı atıkların tedavisi için, açık mezarlarda çürüme kokusunu gidermek için, bunun yanı sıra adli tıpta parmak izlerini ortaya çıkartmak için kullanılmıştır. Refrakter sanayinde sitrik asit, glikozu saflaştırmak için kullanılır ve bir CO<sub>2</sub> emici olarak kullanılır Çömlek, boyalar ve gıda sanayinde kullanılır. Ayrıca, sönmemiş kireç salgın hastalıklar, veba hastalığının yayılmasına karşı hasarlı organları parçalamak için yardım amacıyla kullanılmıştır.

Kalsiyum oksitin dünyada yıllık üretimi yaklaşık 283 milyon metrik tondur. Çin yılda yaklaşık 170 milyon ton CaO üretimine sahiptir ve en büyük CaO üreticisi durumundadır. ABD ise yılda yaklaşık 20 milyon metrik ton üretime sahiptir (Miller 2007).

Kalsiyum oksit diğer birçok uygulama arasında kağıt üretiminde de kullanılır. Kalsiyum karbür ağartmasında, soda tozu ve cam üretiminde, deri tabaklamada, asidik toprak için gübre olarak kullanılır. Ayrıca sert suların yumuşamasında ve yapı ve inşaat sektöründe önemli bir ham madde olarak kullanılır.

### 1. 3. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin nispeten sabit bir yüzeyde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, sabit yüzeye (genellikle katı yüzey) adsorplayıcı (adsorbent), tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorbant) adı verilir. Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir durum olduğu için adsorpsiyon, bir katı veya bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayı olarak da tanımlanır (Choy ve ark., 1999). Adsorpsiyonun başlıca iki tipi vardır. Birincisi fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon), ikincisi kimyasal adsorpsiyondur (kemisorpsiyon). Fiziksel adsorpsiyonda atom, molekül veya iyon şeklinde olan adsorplanan tanecikler ile katı yüzey arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon şeklinde ise tanecikler ile katı yüzeyi arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşturmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda bir mol molekülün adsorpsiyonu için gerekli enerji genellikle kimyasal bağ için gerekli olan enerjiye yakındır (100-500 kJ). Kemisorpsiyon belli bir aktivasyon enerjisini gerektirdiğinden yavaş bir prosestir. Bu nedenle bu tür adsorpsiyona aktiflenmiş adsorpsiyon adı verilmektedir. Aktivasyon enerjisi gerektirmeyen fiziksel adsorpsiyon ise kimyasal adsorpsiyona göre daha hızlı bir şekilde gerçekleşir.

Adsorbent ile hareket eden adsorbant molekülleri arasındaki etkileşim zayıf veya kuvvetli şekilde oluşabilir. Buna göre adsorpsiyon olayı, kimyasal veya fiziksel olmak üzere ikiye ayrılır. Eğer adsorplayıcı madde ile adsorplanan atom, iyon ya da moleküller arasında van der Waals etkileşimleri şeklinde zayıf etkileşimler söz konusu ise bu tür adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanır ve fiziksel adsorpsiyon aynı zamanda tersinirdir. Eğer adsorbent ve adsorbant molekülleri arasındaki etkileşim van der Waals etkileşimlerinden daha kuvvetli ise yani yüzeye tutunmalar kovalent bağ oluşumu gibi kuvvetli etkileşimlerle gerçekleşiyorsa bu tür adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon olarak tanımlanır ve kimyasal adsorpsiyon ise genellikle tersinmezdir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle sıcaklık artışı ile azalırken kimyasal adsorpsiyon sıcaklık artışı ile artar. Fiziksel adsorpsiyon bir veya birden fazla tabakalı olabildiği halde, kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olur. Adsorpsiyon olayı hem katı hem de sıvı yüzeyinde meydana gelmekle birlikte, daha çok katı yüzeyinde olan adsorpsiyon olayları incelenmektedir. Eğer katı yüzeyine adsorpsiyon; gaz fazında oluyorsa buna gaz adsorpsiyonu, çözelti fazında oluyorsa, çözüldüğü adsorpsiyon olarak adlandırılır (Erdik ve Sarıkaya, 1984).

Gaz veya sıvı fazdaki atom, iyon veya moleküller bir katı yüzeyine adsorplandıklarında hareketlerinde bir azalma olur ve entropileri düşer. Çözelti ortamında adsorpsiyon durumlarında entropi değişimi bazen pozitif olabilmektedir. Sabit sıcaklık ve basınçta adsorpsiyon genellikle kendiliğinden gerçekleştiği için adsorpsiyon esnasındaki serbest entalpi değişimi veya Gibbs serbest enerjisi negatif işaretli olur. Gibbs serbest enerjisi, entropi ve entalpi arasındaki ilişki  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  bağıntısıyla gösterilebilir (Yadava ve ark., 1991). Gibbs serbest enerji ile entropinin negatif olması, adsorpsiyon entalpisi  $\Delta H$ 'ın da genellikle negatif olmasını gerektirir. Adsorpsiyon entalpisi  $\Delta H$ 'ın negatif olması ise adsorpsiyonun ekzotermik olduğuna işaret eder (Erdik ve Sarıkaya, 1984).

Bir adsorpsiyon olayında, adsorbentin kimyasal yapısı, tanecik boyutu ve gözenek yapısı oldukça önemlidir (Erdem ve ark., 2005). Tanecik boyutu küçük olan (yani özel yüzey alanı büyük olan tanecikler) daha fazla adsorplama özelliği gösterirler. Diğer

tarafından adsorplanan maddenin türü, ortamın sıcaklığı, pH, iyonik güç, adsorbant konsantrasyonu, temas süresi gibi parametreler de adsorpsiyonu etkiler. Adsorpsiyon bu tür parametrelerin bir fonksiyonu olarak adsorbent ve adsorbant molekülleri arasındaki etkileşimin tür ve derecesine göre değişir.

Bir katı tarafından adsorplanan gazın miktarı, adsorbe eden ve edilenin yapısına, adsorbe edenin yüzeyine, sıcaklığa ve gazın basıncına bağlıdır. Adsorbe eden katı madde ne kadar küçük parçalara bölünürse, yüzey alanı o derece büyür ve adsorpsiyon artar. Adsorpsiyonda adsorbe eden katı maddeye “adsorban” veya “adsorbent” adsorbe edilene de “adsorplanan” veya “adsorbant” denilir. Genel olarak adsorpsiyon ikiye ayrılır. Bu iki tür adsorpsiyon arasındaki farklardan biri de; kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir veya daha çok tabakalı olabilir. Diğer yandan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olabildiği halde, kimyasal adsorpsiyon tersinir değildir. Çözeltiden gelen adsorpsiyon çoğu hallerde tek moleküldür. Yani yüzey tek molekül kalınlığında bir tabaka ile örtüldüğü zaman adsorpsiyon durur. Adsorpsiyon miktarı çözeltinin konsantrasyonu ile değişir. Katıların ve sıvıların içindeki iyon veya moleküller her yönden çekildikleri için, çekim kuvvetleri dengededir. Oysa, yüzeydeki moleküllerin çekim kuvvetleri dengesizdir. Bunun sonucu olarak katı ve sıvı yüzeylerine değmekte olan gazlar ve çözünmüş maddeler yüzeyler tarafından çekilirler. Bu olaya “adsorpsiyon” denilir. Başka bir ifadeyle adsorpsiyon; bir katının ya da sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olayıdır. Bu deneyde, kalsiyum oksit partikülleri üzerinde sulu çözelti içerisindeki değişik asit ve bazların adsorpsiyonunu araştırılmıştır. Bir katı kütlesiyle karşılaştırıldığında çok geniş bir yüzeye sahip değilse bu katı tarafından yapılan adsorpsiyon çok önemli bir işlem değildir.

Sabit sıcaklıktaki adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki (gaz adsorpsiyonu durumunda denge basıncı) bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi genellikle; adsorbent kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi bir takım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar. Bu nedenle bilim adamları tarafından çok sayıda izoterm modelleri ileri sürülmüştür. İleri sürülen modellerden en sık kullanılanı Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izoterm modelleridir (Antos ve ark., 2002). Bunlara Freundlich Langmuir denklemleri de denir. Bu denklemler, bir maddenin sabit sıcaklıkta yüzeye bağlanmış miktarının, o maddenin gaz fazı veya çözeltideki konsantrasyonu ile ilişkisini gösterir.

Y sembolü ile verilen adsorpsiyon miktarı, adsorbent gramı başına adsorbantın mollerinin sayısının birimlerine sahiptir. Eğer adsorbant bir gaz ise, Y adsorbent gramı başına adsorbantın hacim birimlerine sahip olabilir. Y adsorpsiyon miktarı adsorbantın konsantrasyonu c ile artar. Başlangıçta adsorbent yüzeyi göreceli olarak serbest olduğu zaman artış çok hızlıdır. Yüzey adsorbant tarafından dolduruldukça, adsorpsiyon hızı dY/dc azalır. Sonuçta, adsorbent yüzeyi dolu hale gelir ve konsantrasyonun daha fazla artırılması adsorplananın miktarında daha fazla bir artışa neden olmaz. Adsorplanan miktar yüzeyi sadece hemen adsorbantın bir monomoleküler tabakası ile kaplandığı zaman  $Y_{max}$  olarak adlandırılır. Verilen bir konsantrasyonda adsorplananın miktarı sıcaklığın artmasıyla azalır.

### 1.3.1. Freundlich Denklemi

Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak tanımlamak için yapılan en erken teşebbüs girişimlerinden birisi Freundlich denklemidir (Freundlich, 1909):

$$Y = kc^{1/n} \quad (1.9)$$

Tamamıyla deneysel olan bu denklemde, Y'nin birimleri adsorbent'in gramı başına adsorbantın mollerinin sayısıdır, c konsantrasyondur (mol/L), k ve n ise deneysel olarak tayin edilen sabitlerdir. Bağntı (1.9) sabit bir sıcaklıkta sadece verilen bir adsorplanan faz ve adsorbent için geçerli olduğundan, bu denklem bazen Freundlich izotermi olarak adlandırılır. Freundlich izoterminin geçerliliğini test etmek için Bağntı (1.9)'un her iki tarafının logaritması alınır:

$$\log Y = \log k + \frac{1}{n} \log c \quad (1.10)$$

Eğer  $\log c$ 'ye karşı  $\log Y$  grafiğe geçirilirse, eğimi  $1/n$  ye eşit olan ve kesim noktası (kayma)  $\log k$ 'ya eşit olan bir doğru elde edilir.

### 1.3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi teoriksel gözönünde bulundurmalarla dayanır. Bu teorinin varsayılan önermeleri aşağıdaki gibidir: 1) Adsorplanan faz (adsorbant) adsorbent yüzeyinde moleküllerin tek bir tabaka oluşturması sonucu meydana geldiği kabul edilir. 2) Adsorpsiyon hızının desorpsiyon hızına eşit olduğunu varsayan bir denge sistemidir. 3) Adsorpsiyon hızı konsantrasyon ve yüzeyin kaplanmamış boş bulunan fraksiyonu ile orantılıdır. 4) Desorpsiyon hızı yüzeyin kaplanmış olan fraksiyonu ile orantılıdır.

Eğer  $\theta$  yüzeyin kaplanmış olan fraksiyonu (kısmı) ise,  $1-\theta$  yüzeyin kaplanmamış boş bulunan fraksiyonu (kısmını) gösterir. Sonuç olarak,

$$k_1(1-\theta)c = k_2 \quad (1.11)$$

$$\theta = \frac{k_1c}{k_2 + k_1c} \quad (1.12)$$

Eğer  $k_1/k_2$ , k olacak şekilde tanımlanırsa, Bağntı (1-12) şöyle olur.

$$\theta = \frac{kc}{1 + kc} \quad (1.13)$$

Ayrıca yüzeyin kaplanmış olan fraksiyonu (kısmı)  $Y/Y_{\max}$ 'a eşit olduğundan, şöyle yazabiliriz.

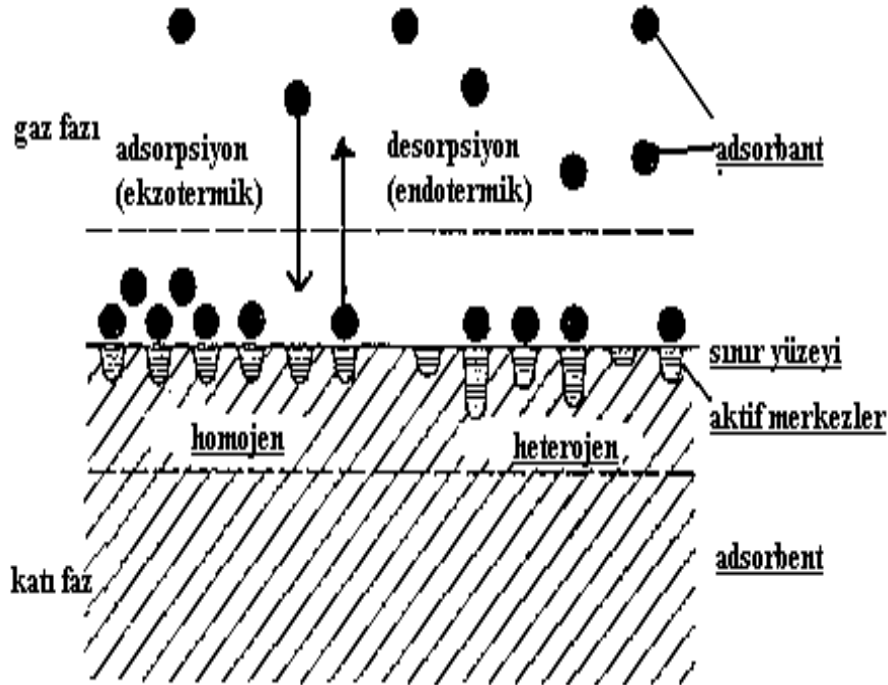
$$\frac{Y}{Y_{\max}} = \frac{kc}{1 + kc} \quad (1.14)$$

Bağntı (1.14) tekrar düzenlenirse aşağıdaki bağntı elde edilir.

$$\frac{c}{Y} = \frac{1}{kY_{\max}} + \frac{c}{Y_{\max}} \quad (1.15)$$

Bu denklem Langmuir adsorpsiyon izotermi denklemdir. Eğer bir sistem Langmuir denklemini takip ediyorsa, c'ye karşı c/Y grafiği çizildiğinde, eğimi 1/Y<sub>max</sub>'a eşit olan ve kesim noktası (kayma) 1/kY<sub>max</sub>'a eşit olan bir doğru elde edilir.

Langmuir izoterminde; bir yüzeyin bütün kısımlarının tam olarak aynı şekilde davrandığı kabul edilir. Langmuir'e göre; adsorbantın üst tabakasındaki moleküller adsorpsiyona etki ederler ve çıplak yüzeye çarpan moleküller hemen yansıtılmayıp bir müddet yüzeyde kalırlar. Evvelce örtülmüş bir yüzeye çarpan moleküller ise derhal yansıtılırlar. Yani yüzeyde adsorbe edilmiş tek tabaka yüzeyinde ikinci bir adsorpsiyon söz konusu değildir. Langmuir denklemi, yüzeydeki tüm merkezlerin aynı olduğu ve adsorplanmış moleküllerin kendi aralarında etkileşmediğini kabul eder. Bu denklemlere uyan sistemler ideal adsorpsiyon gösteren sistemler olarak tanımlanır. Çoğu sistemde yüzeyin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşmelerin olması nedeniyle bu denklemden sapmalar gözlenir. İdeal olmayan, yani homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyon için ise Freundlich denklemi kullanılabilir. Adsorpsiyon olayının şematik gösterimi Şekil.1.2'de verilmiştir.



Şekil.1.2. Adsorpsiyon olayının şematik gösterimi

### 1.3.3. Adsorbentin Özel Yüzey Alanının Tayini

Eğer adsorbantın adsorpsiyonu adsorpsiyon tamamlandığı zaman tek bir moleküler tabakanın bir maksimumunu oluşturacak şekilde gerçekleşiyorsa, adsorbentin yüzey alanının hesaplanması mümkündür. Bir monomoleküler tabaka adsorplandığı zaman, adsorbentin alanının adsorplanan moleküllerin toplam alanlarına eşit olduğu farzedilebilir. Adsorplanan molekülün alanının tayin edilmesi helyum, hidrojen ve azot gibi küçük gaz moleküllerinin adsorplanması durumunda basittir. Fakat, adsorplanan molekül bir karboksilik asit olduğu zaman, yapı açıkça daha kompleks bir hal alır. Yine de, düz-zincirli alifatik monokarboksilik asitlerin adsorpsiyon çalışmaları adsorbentin gramı başına adsorplanan asitin mol sayılarının zincir uzunluğundan bağımsız olduğunu gösterir (Hansen ve Craig, 1954). Bu durum asit moleküllerinin alifatik zincirinin yukarıya doğru ve karboksil grubunun aşağıya doğru olacak şekilde dikey olarak adsorplandığını ve adsorbente yapıştıklarını (bağlandıklarını) önermektedir. Bir düz-zincirli asitin yan-kesit alanı (cross-sectional area),  $A_a$ , yaklaşık olarak  $21 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  olarak alınabilir. Böylece adsorbentin özel yüzey alanı  $S$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) olarak aşağıdaki şekilde verilir.

$$S = A_a N_A Y_{\max} \quad (1.16)$$

Burada  $N_A$  Avogadro sayısıdır.

### 1.3.4. Adsorbentin Özellikleri

Genel olarak bir adsorbentte bulunması gereken özellikleri şöyle özetleyebiliriz: 1) Zehirli olmamalıdır, 2) Adsorbantlarla etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar bulundurulmalıdır, 3) Birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmalıdır, 4) Suda çözünmemelidir, 5) Kolayca geri kazanılabilmelidir, 6) Ucuz ve kolay elde edilebilir olmalıdır. Bazı adsorbent türleri ve genel özellikleri Çizelge 1.2'de verilmiştir.

**Çizelge.1. 2.** Adsorbent türleri ve genel özellikleri

Doğal Adsorbent	Yapay Adsorbent
Ön işlem gerektirmezler.	Fabrikalarda üretilen maddelerdir.
Üretimi kolaydır.	Üretimi zordur.
Maliyeti düşüktür.	Maliyeti yüksektir.
Çok fazla atık çıkarmazlar.	Zehirli olabilirler.
Çevreye zararları azdır.	Avantajı istenilen özellikte oluşturulabilirler.
Dezavantajı her materyale uygulanamayışıdır.	Endüstriyel ve Tarımsal olarak ikiye ayrılır.
Perlit, Kitosan, Kil, Selüloz, ve Zeolit gibi.	Aktif Karbon, Silikajeller, Aktif Alümina, ve Reçine gibi.

### 1.3.5. Adsorpsiyon Mekanizmaları

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleştiği için, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan,

gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi de daima negatif işaretlidir. Çözültiden bir katıya adsorpsiyon, belirli bir çözücüde çözünen katı sistemi için iki belirgin özelliğin birinin ya da ikisinin sonucu olarak oluşur. Bunlar; 1. Adsorpsiyon için ana sürücü güç, çözücüye göre çözünenin hidrofobik özelliği, 2. Katı için çözünenin yüksek bir ilgiye sahip olmasıdır. Adsorpsiyona etki eden bu iki ana nedenin her biri değişen derecelerde etkili olabilir. Adsorpsiyonda ana sürücü güç katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanır. Bu yüzey olayı, çözünenin adsorbente elektriksel çekilmesinden, van der Waals çekiminden ya da kimyasal yapıdan kaynaklanır.

Adsorpsiyon bir çözültide çözülmüş halde bulunan maddelerin, uygun bir ara yüzey üzerinde toplanması işlemidir. Ara yüzey sıvı ile bir gaz, bir katı ya da bir diğer sıvı arasında olabilir. Atık su arıtımı ile ilgili olarak adsorpsiyon ise atık sularda çözülmüş olan bazı organik kirleticilerin, uygun bir katı yüzey üzerinde tutulması olarak tanımlanabilir (Metcalf ve Eddy, 1972 ). Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az ya da çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı katılar; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde, yapay katılar ise aktif kömürler, yapay zeolitler, silika jeller ve metal oksitleri şeklinde sıralanabilir. Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara gözenek adı verilir. Gözenekler; çapı 2 nm'den küçük ise mikrogözenek, çapı 2 nm ile 50 nm arasında ise mezogözenek, çapı 50 nm'den büyük ise makrogözenek olarak adlandırılırlar. Adsorplanacak maddenin, çözücünden katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle, katı yüzeye olan yüksek afinitesinden ileri gelir. Afinité fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözülmüş parçacıklar ile adsorplanan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik adsorpsiyon tanımlanmaktadır (Weber, 1972).

Aktif merkez olarak adlandırılan adsorbentin yüzey üzerinde yer alan atomlar arasında bağ kuvveti tam olarak doyurulmamıştır. Bu aktif merkezlerde yabancı moleküllerin adsorpsiyonu yer alır. Adsorbent üzerinde adsorplanmış bir madde kendisine oranla daha şiddetlenen bir madde tarafından yer değiştirir. Yer değiştiren madde karbon tarafından desorplanır veya serbest bırakılır.

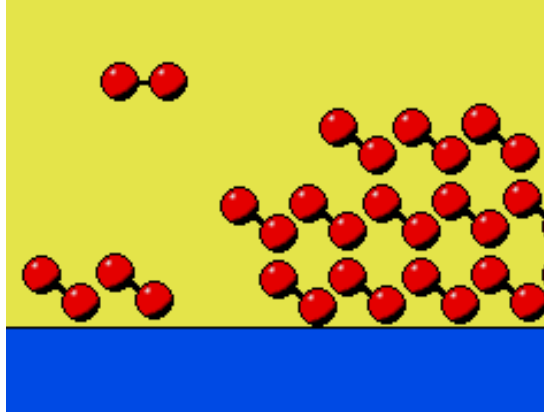
### **1.3.6 Fiziksel Adsorpsiyon (van der Waals Adsorpsiyonu)**

Fiziksel adsorpsiyonda, van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılan ikincil kuvvetler yüzeye tutunmayı sağlar. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler. Etkin kuvvetler van der Waals kuvvetleri olduğu için, bu tür adsorpsiyonlarda bağlar zayıf, adsorpsiyon tersinir ve rejenerasyon kolaydır ( Metcalf ve Eddy, 1972).

Fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunmayı sağlayan, zayıf van der Waals kuvvetleridir. Adsorplananın molü başına, 10000 kalori gibi düşük bir adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir. Bu adsorpsiyon türü, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin etkisiyle gerçekleşir. Adsorbent katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez fakat yüzeyi tamamen kaplar. Düşük sıcaklık aralığında oluşabildiği gibi çok tabakalı ve rejenerasyonu kolay bir adsorpsiyon türüdür. Adsorpsiyon sonucu,

ekzotermik olarak yoğuşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Aktivasyon enerjisi düşük, bağlar tersinir ve zayıftır. Fiziksel adsorpsiyon çalışmaları, asıl olarak bir örneğin yüzey alanının, gözenek boyutu dağılımının ve gözenek şeklinin elde edilmesi amacıyla yapılmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon deneylerinde ise bir örnekteki kimyasal olarak aktif bölgelerin belirlenmesi hedeflenmektedir. Böylelikle, kimyasal ve katalizör tepkimeleri sağlayacak olan yüzey aktif alanlarının sayısı bulunabilmektedir.

Eğer adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş van der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu tür adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır, van der Waals kuvvetleri olarak bilinen ikincil kuvvetler yüzeye tutunmayı sağlar. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde hemen tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, hemen tüm sıvı ve gazlarda adsorplanan olabilirler. Moleküller arası düşük çekim gücü van der Waals kuvvetleri sonucu oluşur. Adsorbe olan molekül yüzey üzerinde hareketlidir. Genellikle tersinirdir. Adsorpsiyon ısı 10 kcal/mol'den daha düşüktür. Fiziksel adsorpsiyonun şematik gösterimi Şekil.1.3'de verilmiştir.



Şekil 1.3. Fiziksel adsorpsiyonun şematik gösterimi

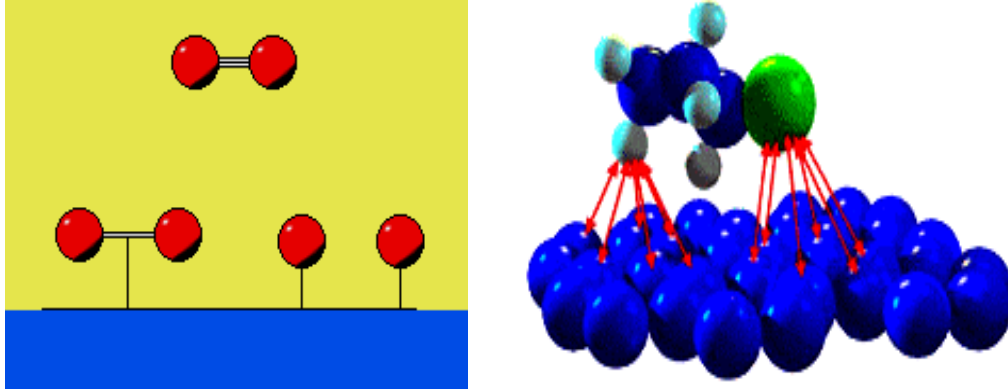
### 1.3.7. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Yüzeye tutunan parçacıklar, adsorplanan yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girer. Kimyasal adsorpsiyonda bazı katılar adsorplayıcı, bazı gaz ya da sıvılarda adsorplanan olabilmektedir. Adsorpsiyon tersinmez ve de rejenerasyon güçtür (Harward ve ark., 1964).

Adsorplanan madde ve katı yüzey arasında kimyasal bağ oluşumu sonucu görülen adsorpsiyon tipidir. Kimyasal adsorpsiyon, tersinmez ve tek tabakalı olup genellikle yüksek sıcaklık aralığında gerçekleşir, ayrıca rejenerasyonu da oldukça zordur. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür ve aktivasyon enerjisi de yüksektir. Yüzey moleküllerinin değerlik kuvvetleri nedeniyle yüzey üzerinde adsorplanan maddenin monomoleküler tabakası ile bir kimyasal bağın oluşmasından kaynaklanır. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir.



Kimyasal bileşiklerin oluşumu gibi daha kuvvetli güç sonucu oluşur. Yani adsorbant adsorbente kovalent bağla bağlanmaktadır. Adsorbant yüzey üzerinde molekül kalınlığında tabaka halindedir. Bu nedenle moleküller yüzey üzerinde hareketsiz, tersinmez ve adsorpsiyon ısısı 40 kcal/mol'den daha büyüktür. Adsorbantın yüzeyden uzaklaştırılması için rejenerasyon (yüksek sıcaklık gibi) işlemi uygulanabilir. Kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi Şekil.1.4'de verilmiştir.



Şekil 1.4. Kimyasal adsorpsiyonun şematik gösterimi

Adsorplananın tanecikleri, adsorbantın yüzeyine rastlayan atomlar tarafından kovalent bağ meydana getirmek üzere tepkime verirlerse bu tür adsorpsiyon oluşur. Tepkimenin aktifleşme enerjisi adsorplananın molü başına 20-100 kkalori arasındadır. Bu da kimyasal tepkimelerdeki tepkime ısısı ile yaklaşık aynı değerdedir. Yani bir yüzey bileşiği söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklık yükselmesiyle artar. Adsorplanan atom, iyon ve moleküller, adsorplayıcı katı yüzeyinde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmını doyurarak, yüzey gerilimini düşürürler. Yüzey geriliminin düşmesi, yüzey serbest enerjisinin azalması demektir. Serbest enerji azalmasının olduğu olaylar da termodinamik olarak kendiliğinden yürüme eğiliminde bulunduğu zaman, adsorpsiyon da kendiliğinden meydana gelir. Öyleyse adsorpsiyon sırasında serbest enerji değişimi negatiftir. Üç boyutlu hareket eden gaz veya buhar molekülleri bir katı yüzeyinde adsorplandıkları zaman, iki boyutlu hareket etmek zorunda kalırlar. Bu da gaz veya buhar moleküllerinin sıvıya benzer şekilde daha düzenli hale gelmesi, entropilerinin düşmesi (negatif),

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1.17)$$

dolayısıyla da (1.17) bağıntısına göre adsorpsiyon entalpisinin ( $\Delta H$ ) negatif olması demektir. Sabit sıcaklıkta; adsorplayan tarafından adsorplanan miktar ile denge basıncı veya derişim arasındaki bağıntıya “adsorpsiyon izotermi” denilir. Birim alan veya birim kütle başına adsorplanan miktar basınç ile değişimi ampirik bir bağıntı olan Freundlich bağıntısı ile verilir. Bu bağıntı monomoleküler adsorpsiyonu gösterir.

$$Y = kc^{1/n}$$

veya

$$\frac{x}{m} = k c^{1/n} \quad (1.18)$$

Burada; Y, adsorbentin kütlesi başına adsorplanan madde miktarı, x, m kütlesinin adsorpladığı gaz veya sıvı miktarı, c, adsorplanan sıvının derişimi (c yerine P alınabilir), k ve n adsorplanan veya adsorplayanın özelliklerine ve sıcaklığa bağlı sabitlerdir. (1.18) bağıntısının logaritması alınır;

$$\log Y = \log k + \frac{1}{n} \log c$$

veya

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k + \frac{1}{n} \log c \quad (1.19)$$

bağıntısı elde edilir. Burada  $\log\left(\frac{x}{m}\right)$ 'e karşı  $\log c$  grafiğe alınır bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi  $1/n$ 'yi, kayma değeri de  $\log k$ 'yi verir.

Bu çalışmada, değişik asit ve bazların kalsiyum oksit partikülleri üzerindeki adsorpsiyonu Freundlich ve Langmuir izotermine göre incelenmiştir. Bilinen, değişik derişimlerdeki asit örneklerinin, kalsiyum oksit partiküllerinin adsorpsiyonundan sonraki derişimleri asit–baz titrasyonu ile bulunarak, k ve n değerleri hesaplanmıştır.

Üzerinde çalışılmakta olan özel bir sistem için ve verilen bir sıcaklıktaki  $Y_{\max}$  ve  $k$  değerleri sabittir. Adsorpsiyon sabiti  $k$  adsorpsiyon serbest enerjisi ile aşağıda gösterildiği şekilde ilişkilendirilebilir. Bu çalışmada adsorpsiyon serbest enerji değerleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır (Gürses ve ark., 1992):

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT (\ln k + 4.02) \quad (1.20)$$

Burada,  $\Delta G_{ads}^0$  adsorpsiyon serbest enerjisini, R gaz sabitini, T mutlak sıcaklığı ve  $k$  ise adsorpsiyon sabitini göstermektedir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması Çizelge 1.3'de verilmiştir.

**Çizelge.1.3.** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Özellik	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Etkin kuvvetler	Van der Waals	Kimyasal kovalent bağ
Yüzeyin örtülmesi	Tek ya da çok tabakalı	Tek tabakalı
Adsorplayan- adsorplanan ilişkisi	Olay ikilinin türüne bağlı değildir.	Adsorplayan-adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerekir.
Sıcaklık	Düşük sıcaklıklarda	Genellikle yüksek sıcaklıklarda
Adsorpsiyon ısı	Düşük	Yüksek
Tersinirlik	Tersinir	Tersinmez
Desorpsiyon	Kolay	Güç

**1.3.8. İyonik adsorpsiyon**

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olmasıyla açıklanır. Yüzeye tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi durumunda ise iyon değişimi gerçekleşir (Oğuz, 1986).

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbantların tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorplanan ile adsorplananın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, üçü aynı anda veya ardarda görülebilir (Akpınar, 1998).

Adsorpsiyonu pH, sıcaklık, yüzey alanı, çözünen maddenin cinsi ve özellikleri gibi parametreler etkilemektedir. Adsorpsiyon işlemi amacıyla en yaygın olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon granül veya toz olarak kullanılabilir. Genel olarak aktif karbon kolonlara doldurulur ve atık su bu kolonlardan geçirilir. Doğal olarak bir müddet sonra aktif karbonun yüzeyi dolacağı için verimi düşer. Bu durumda aktif karbonun rejenere edilmesi gerekir. Aktif karbonun temel olarak rejenere edilmesi sırasında rejenerasyon sıcaklığı bu bileşiklerin nihai arıtımını sağlar.

Literatürde değişik kaynaklı aktif karbonla fenol ve organik madde adsorpsiyonu üzerinde birçok çalışma mevcuttur. Fındık kabuklarından üretilen aktif karbonun atık su arıtımında kullanılabileceği bir araştırma raporunda gösterilmiştir. Uçucu kül, bentonit, kömür, silika, kil, şeker kamışı posası, mısır bitkisi, pirinç, kitin gibi bir takım ucuz adsorbantlar adsorpsiyonda başarıyla kullanılmaktadır (Banat ve ark., 2000). Literatürde kuvvetli bazik anyon değiştiricilerle karboksil grubu içeren organik asitlerin uzaklaştırılması ile ilgili çalışmada, bu asitlerin ana mekanizmasının iyon değişimi olduğu, ancak bir miktar organik asitin reçine yüzeyinde adsorplandığı belirlenmiştir. Polimerik reçineler ile toksik organik maddelerin adsorpsiyon yöntemiyle arıtımında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Altunok, 1994).

**1.3.9. Elektrostatik Adsorpsiyon**

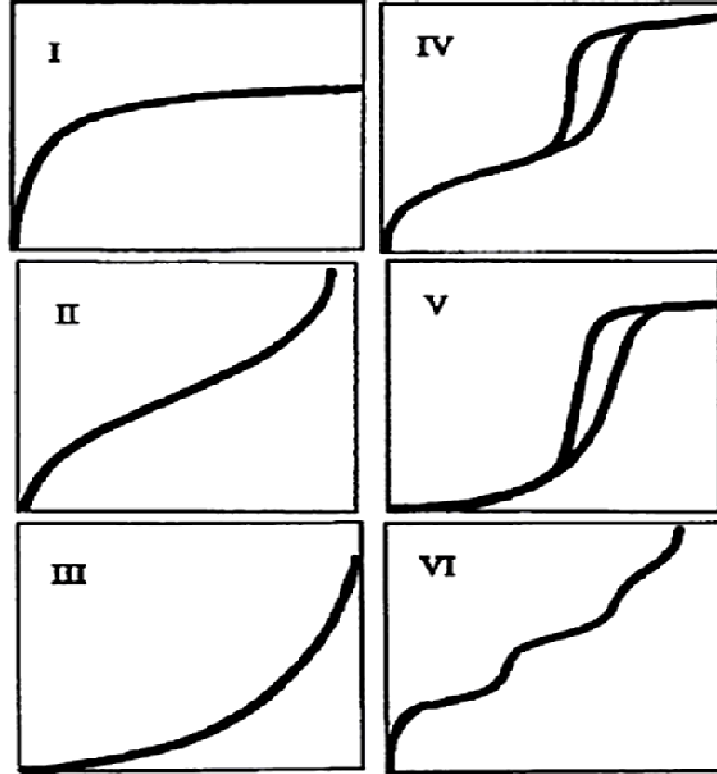
Aktif karbon üzerine çözeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır. Ayrıca negatif yüklü karbon partikülleri ile pozitif yüklü adsorplanan moleküller veya iyonlar arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır.

**1.3.10. Adsorpsiyon izotermi**

Adsorplanan madde miktarının basınç ya da derişim ile değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermi sıvı fazı için Şekil 1.5’de verilmiştir (Aranovich ve Donohue, 1998). Adsorbent yapılarına göre adsorpsiyon izotermi ise Çizelge 1.4’de özetlenmiştir.

Çizelge.1.4. Adsorbent yapılarına göre adsorpsiyon izotermi

Etkileşim	Mikro-gözenek (< 2nm)	Meso-gözenek ( 2-50nm )	Makro-gözenek (> 50nm )
Güçlü etkileşim	Tip I (aktif karbon, zeolit )	Tip IV (jel, zeolit)	Tip II (kil, pigment)
Zayıf etkileşim		Tip V (kömür üzerine suyun ads.)	Tip III (Silika jel üzerine bromun ads.)



Şekil.1.5. IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermi (y, adsorplanan madde miktarı; x ise basınç veya derişimi göstermektedir.)

**I.Tip:** Tek tabakalı adsorpsiyon izotermi, Tip I ve Tip II eğrilerine benzemektedir. Mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi Tip I eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise Tip II eğrisine benzemektedir. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümü ile dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır.

**II.Tip:** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından büyük olduğu adsorpsiyon izotermi ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi grafiktekine benzerdir.

**III.Tip:** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

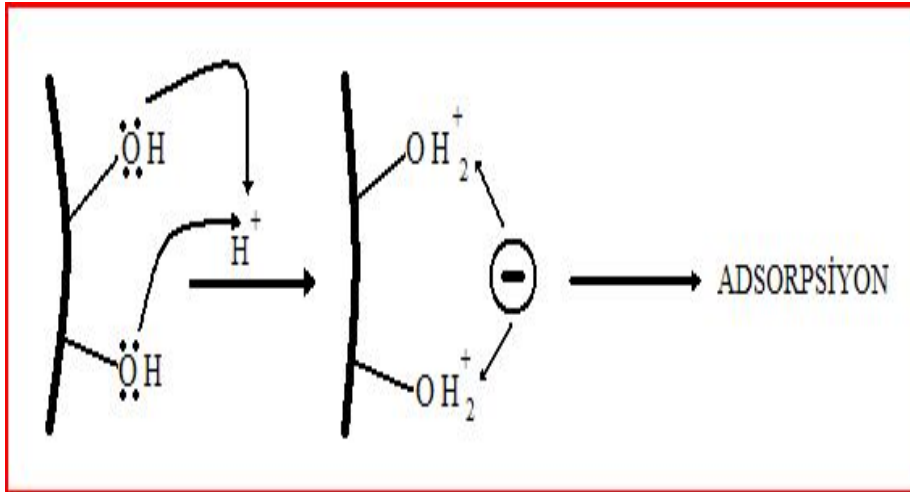
**IV.Tip:** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekil 1.5.IV' de görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Bu durum, dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalması ile açıklanabilir. Genellikle mikro- ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

**V.Tip:** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu tip eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tip eğrilere benzemektedir.

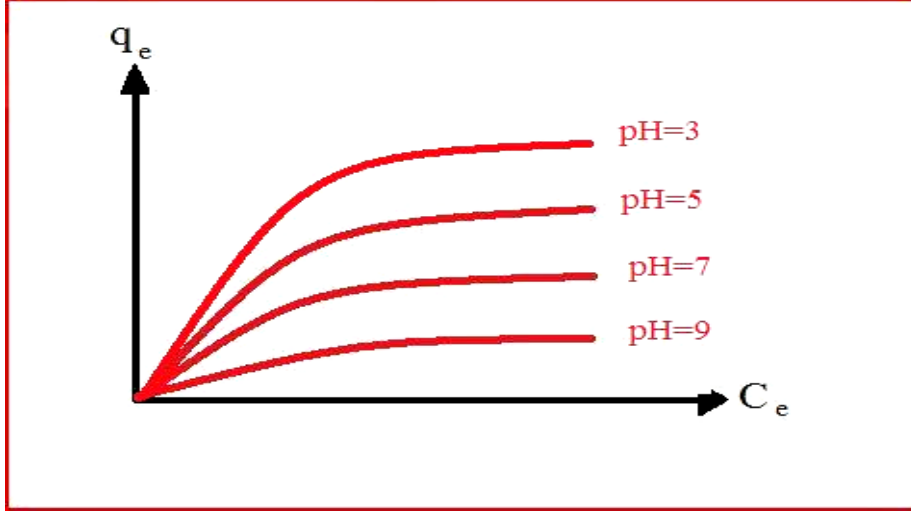
**VI.Tip:** Basamaklı olan bu tip izotermi az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi de bu tip eğrilere benzemektedir.

### 1.3.11. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

**1. pH:** Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'ı etkilidir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Adsorpsiyona pH'ın etkisi şematik olarak Şekil.1.6'da verilmiştir. Adsorpsiyon olayının pH ile değişimi ise Şekil.1.7'de gösterilmiştir. Adsorban negatif yüklü olduğu için adsorbent pozitif yüklü olmalıdır. Bu sebeple böyle bir adsorpsiyon olayı pH düştükçe daha fazla gerçekleşir.



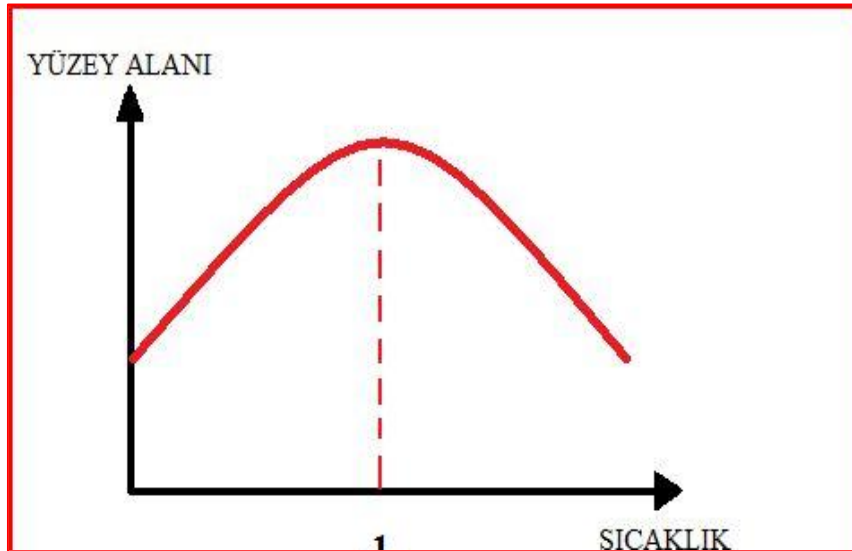
Şekil.1.6. Adsorpsiyona pH'ın etkisinin şematik gösterimi



Şekil.1.7 Adsorpsiyon olayının pH ile değişimi

**2. Sıcaklık:** Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğuşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

Genellikle adsorbentın sıcaklığı ile yüzey alanı arttığı için adsorpsiyon artar. Ancak 300°C ve üzeri sıcaklıklarda genellikle adsorbantın yapısında meydana gelen bozunmalar sonucu adsorpsiyon sıcaklıkla artmaz ve hatta azalabilir. Sıcaklığın adsorpsiyon olayına etkisi Şekil.1.8'de gösterilmiştir.



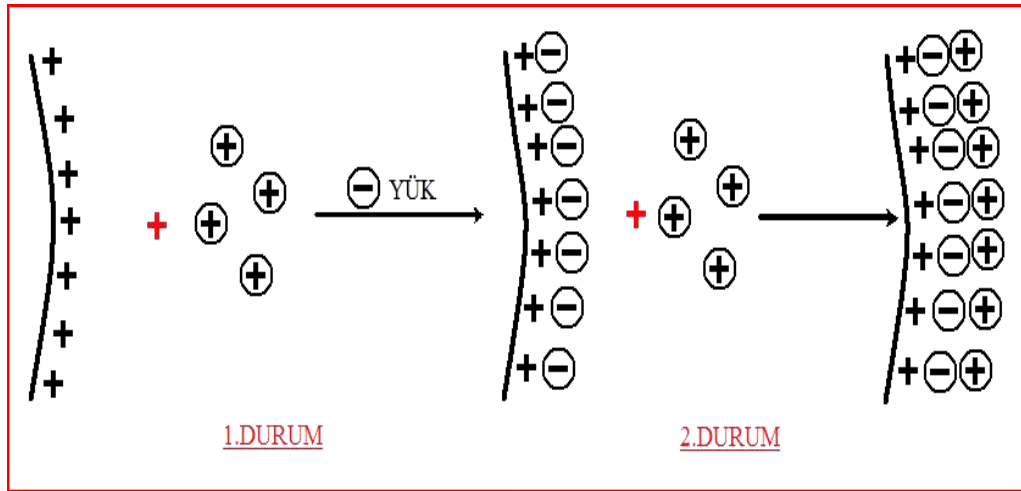
Şekil.1.8. Sıcaklığın adsorpsiyon olayına etkisi

**3. Yüzey alanı:** Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü özel yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu arttırır.

**4. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri:** Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile, sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu Lundelius kuralıdır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır. Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça suda çözünürlüğü azalır. Çünkü, karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha fazla benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofobik özelliği artar. Hidrofobik maddeler tercihli olarak adsorplanır. İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Yüklü türler için adsorpsiyon minimum, nötral olanlar için maksimumdur (Akpınar, 1998).

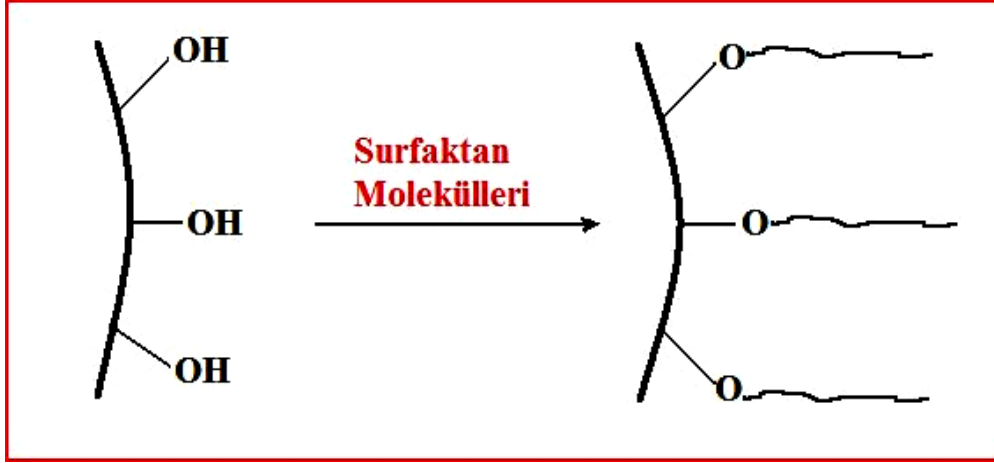
Adsorpsiyon işlemleri, adsorbentler ile çözeltilerin birbirini nasıl etkilediklerini ve adsorbentlerin çözümsel optimizasyonda kullanımının önemini tarif eder. Teorik ve deneysel eşitlikler ile izoterm bilgisinin karşılıklı ilişkileri pratik çalışmalarda istenir (Wu ve ark., 1999).

**5. İyon Etkisi:** İyonlardan kasıt adsorbanttan farklı iyonlardır. Adsorpsiyon olayında iyonların etkisinin ne derece önemli olduğu aşağıdaki Şekil.1.9'da gösterilmiştir. Birinci durumda adsorbant ve adsorbentın ikisi de pozitif yüklü olduğundan adsorpsiyon olayı ya çok az olur ya da hiç olmaz. İkinci durumda ise ortama eklenen negatif yüklü iyonlar ile adsorbentın yüzeyi negatif hale getirilir ve adsorpsiyon gerçekleşir.



Şekil.1.9. Adsorpsiyon olayının iyon etkisi ile değişiminin şematik gösterimi

**6. Modifikasyon:** Adsorbent yüzeyine farklı türler bağlayarak adsorbent yüzeyinin yapısını değiştirme işlemidir. Bu işlem sonucu adsorpsiyon artırılabilir veya azaltılabilir. Bir adsorpsiyon olayında modifikasyon işleminin nasıl gerçekleşebileceği Şekil.1.10'da şematik olarak verilmiştir.



**Şekil.1.10.** Modifikasyon işleminin adsorpsiyon olayına etkisinin şematik gösterimi

Surfaktan maddeler bir sıvının yüzey gerilimini azaltan maddelerdir. Hidrofilik bir baş ve hidrofobik bir kuyruktan oluşan surfaktan molekülleri, hava ile suyun birleştiği yerde yoğunlaşırlar. Suyun içinde iken bu moleküllerin hidrofobik kısımları hava kabarcığı tarafından çekilir ve hava kabarcığının etrafını sararlar. Suyun dışında ise bunun tersi olur. Saf suyun yüzey gerilimi yüksek olduğu için su içersindeki bir hava kabarcığı yüzeye gelince hemen patlar. Surfaktan maddeler ise suyun yüzey gerilimin düşürdüğü için hava kabarcıkları yüzeye çıktığında uzun süre patlamadan kalır. Surfaktan maddelerin bu özelliğinden elbiselerimizin deterjan ile temizlenmesinden faydalanırız. Surfaktan molekülünün hidrofobik kısmı kumaş üzerindeki yağ tarafından çekilir ve yağın etrafı hidrofilik kısım ile kaplanır. Böylece yağ molekülü yuvarlanarak atılır. Deterjanlar ve sabunlar suni olarak imal edilen surfaktan maddelerdir. Tabiatta ise çürümüş bitki artıklarının parçalanma ürünleri olarak bir çok doğal surfaktan suya salınır. Bu surfaktanlara en iyi örnek humik asittir. Bir şelalede gördüğümüz köpüklenme bu tabii surfaktanlar sayesinde.

### 1.3.12. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler

Değişik endüstriyel tesislerin tehlikeli atıklarının arıtımı için, klasik arıtım teknolojilerinin uygulanması yanında, alternatif arıtım teknolojilerinin geliştirilmesi amacıyla çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Endüstriyel tesislerden alıcı ortamlara deşarj edilen kirleticilerin önemli bir bölümünü toksik organik bileşikler oluşturmaktadır. Bu toksik maddelerin alıcı ortamlara verdiği zararların yanında arıtma tesislerinin performansını da olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir (Kumar ve ark., 1987). Adsorpsiyon toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı maddelerin gideriminde önemli bir yere sahiptir (Metcalf ve Eddy, 2003). Adsorpsiyon işlemi özellikle biyokimyasal süreçler yardımı ile arıtımı ya hiç gerçekleşmeyen ya da çok zor gerçekleşen kirletici parametrelerin arıtımında alternatif bir işlem (yöntem) olarak değer kazanmaya başlamıştır. Adsorpsiyon yalnızca kirleticilerin faz değişimini gerektirmekte, parçalanma ve hatta şekil değiştirmesini gerektirmemektedir.

Adsorpsiyon atıksu arıtımında sıklıkla kullanılan bir işlem olmamasına rağmen, arıtılmış atıksuların daha iyi bir kaliteye sahip olması için ileri arıtım yöntemi olarak kullanılmaktadır. Gelecek vadeden bir yöntem olarak, özellikle sıvı faz adsorpsiyonu, yani



bir çözültide bulunan bir maddenin adsorban tarafından seçici olarak adsorpsiyonu, askıda katı madde, koku, organik maddeler, ağır metal ve boyarmadde gibi kirletici maddelerin gideriminde etkin bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Wong ve ark., 2004). Yüksek hacimlerdeki atıksularda bulunan düşük konsantrasyonlu kirleticilerin gideriminde etkin ve düşük maliyetli bir yöntem olması da tercih sebebi olmaktadır (Aksu ve Akpınar, 2001). Adsorpsiyonun önemli avantajlarından biri de, geleneksel atıksu arıtma tesislerinden çıkan fazla çamur oluşumunun bu işlemde görülmemesidir (Ho ve Mckay, 1999).

Geleneksel biyolojik atık su arıtım tesisleri de birer adsorpsiyon sistemi olarak kabul edilebilir. Ama bu sistemlerin verimini sınırlayan bazı sorunlar vardır (Liu ve ark. 2003): 1) Askıda bulan adsorbanın işlemde sonra sudan ayrılması. 2) Adsorban sürekliliğinin sağlanması. 3) Kullanılan adsorbanın geri kullanımı.

Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atıksu arıtımında önemli rol oynar. Yüksek oranda saflaştırma sağlamasından dolayı adsorpsiyon prosesi arıtımın en son basamağında sıklıkla kullanılmaktadır (Noll ve ark., 1992).

Adsorpsiyon prosesi su ve atıksu arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır: 1) İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması, 2) İnsektisit, bakterisit ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi. 3) Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması. 4) Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması. 5) Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi. 6) Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması. 7) Klor ihtiyacının azaltılması. 8) Deklorinasyon (klor giderme) amacı ile kullanılır.

**2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR****2.1. Kalsiyum Oksit ve Kalsiyum İçeren Bileşikler Üzerine Yapılan Çalışmalar**

Kalsiyum içeren bileşikler ve kalsiyum oksit üzerine günümüze kadar birçok çalışma yapılmıştır. Bu yapılan araştırma ve çalışmalar ışığında gerek kalsiyum içeren bileşikler ve gerekse özel olarak kalsiyum oksit partikülleri ile ilgili bilgileri aşağıdaki ana başlıklar altında verebiliriz.

Soda kireç alüminosilikat camlarda Ca ve Na çevrelerinin araştırılmasında X-ray adsorpsiyon spektrometresi (XAS) ve Ca ve Na kenarları ve dinamik moleküler simülasyonları (MD) kullanılmıştır. Bu çalışmada Ca ve Na içeren alüminosilikat camlar üzerinde geniş bir çalışma yapılmıştır. Alümino silikat yapısında Ca/Na ya da Si/Al değişiminin yüksek etkisi XAS ile Ca ve Na araştırılmıştır. Gözlük için sabit Si/Al oranına karşılık Ca ve Na yer değişimi dinamik moleküler simülasyonları elde edilerek lokal katyonik bölgeler deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Alüminosilikat ağına katyon etkisi araştırılmış ve Ca atomları polimerizasyonu Na atomlarından daha fazla kafa karışıklığına yol açmıştır (Cormier ve Neuville 2004).

Jeopolimerlerin sentezinde başlangıç maddesi olarak uçucu kül kullanılmıştır. Zeolit ya da bentonit Ca ve Na birlikte aktivatör olarak kullanılmıştır (Mingyu ve ark., 2009). Jeopolimerlerin özellikleri üzerinde karışım oranını belirlemek için testler yapılmıştır. NaOH çözeltisi ve Ca içeriği materyalin mukavemetinde önemli bir rol oynadığı belirlenmiştir. Destekli uçucu kül tabanlı jeopolimer en yüksek mukavemeti ve en iyi sülfat direncini zeolit ilavesinde göstermektedir. Kızılötesi spektrometresi X-ışınları ve SEM-EDX teknikleri zeolit yapısının jeopolimer özelliklerinin geliştirilebilir olduğunu göstermektedir. Bentonit jeopolimerlerle bağ kurar, fakat jeopolimer bileşimi ve mikroyapısı hakkında bir gelişim göstermez. Son çalışmalar göstermiştir ki, belirli miktarda mineral ilavesi jeopolimer yapısı ve özelliklerinde önemli gelişmeler sağlamıştır. CaO ve Ca(OH)<sub>2</sub> kül tabanlı jeopolimerin mekanik özelliklerini arttırdığı bulunmuştur (Temuujin ve ark., 2009).

CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> kimyasal ısı pompa sistemi ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Fujimoto ve ark., 2002). Bu sistem valf ile kontrol edilen yoğunlaştırıcı/buharlaştırıcı reaktörle bağlı hidrasyon/dehidrasyonu ile oluşur. Dehidrasyon işlemi; Ca(OH)<sub>2</sub> 673 K'de dehidrasyon olur ve buhar 293 K'de yoğunlaşır. Hidrasyon işlemi ise; 290 K'de su buharlaşır ve hidrasyon sıcaklığı 353 K'dir. Kütle ve enerji korunum eşitlikleri ve kinetik denklemleri zamana bağlı olarak geliştirilmesinde kullanılmıştır. Isı transfer reaktörleri göz önünde tutularak termodinamik fonksiyonları, termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmıştır. Kullanılan dinamik model, bir deneysel prototip sistemin simülasyonu ile yapılmıştır. Çeşitli zaman parametreleri sıcaklık, dehidrasyon enerjisi, yoğunlaşma enerjisi, buharlaştırma enerjisi, hidrasyon enerjisi vb. bağlı olarak CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> için deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Sonuçları bilgisayar verileri ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Ayrıca, CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> ısı pompa sistemlerinin dinamik simülasyonları için çeşitli uygulamalarda kullanılabileceğini göstermiştir.

KMnO<sub>4</sub> katkılı CaO esaslı sorbentlerin dairesel CO<sub>2</sub> yakalama davranışını kalsinasyon/karbonasyonu birden fazla şekilde incelenmiştir (Li ve ark., 2010). KMnO<sub>4</sub>

katkılı  $\text{CaCO}_3$  ve işlenmemiş  $\text{CaCO}_3$  davranışının karbonasyon döngüsüne etkisi araştırılmıştır. Sorbente  $\text{KMnO}_4$  ilavesi karbonlaşma döngüsünü diğer karbonasyon döngüsüne oranını 257 devir arttırır. Kalsinasyon/karbonasyon döngüsünde  $\text{KMnO}_4$  ilavesi özellikle  $\text{CaCO}_3$  kullanıldığında verimliliği artar  $\text{CO}_2$  yakalamayı geliştirmiş ve taze sorbent miktarı azalmıştır. Fosil yakıt ve  $\text{H}_2$  üretimi için  $\text{CO}_2$  yakalama ve depolama büyük bir ilgi uyandırmaktadır. Çünkü sera gazı etkisinin azaltmada  $\text{CO}_2$  yakalama ve depolamanın düşük maliyetli ve orta seçenekli oluşudur.  $\text{CaO}$  esaslı sorbent  $\text{CO}_2$  yakalama kapasitesini arttırmak için önemlidir. Uçucu kül CFB'nin yanması ile  $\text{CO}_2$  iyi bir sorbent olduğunu bulunmuştur (Wang Y. ve ark., 2008, Rao ve ark., 2007). Sezyum katkılı  $\text{CaO}$  kullanarak  $\text{CO}_2$  adsorpsiyonunda daha yüksek verime ulaştığını keşfetti (Reddy ve ark., 2004). Termal olarak hazırlanan  $\text{CaO}$  esaslı sorbentin performansını arttırmıştır (Manovic ve Antony ve ark., 2008). Kireç taşının asetik asit çözeltisi ile modifikasyonunun daha iyi  $\text{CO}_2$  yakalama davranışına sahip olduğu bulunmuştur.

Enerji temizleme proseslerinde  $\text{CaO}$  destekli sorbentlerin  $\text{CO}_2$  yakalama etkisi üzerine çalışma yapılmıştır. Enerji ve  $\text{H}_2$  üretiminde  $\text{CO}_2$  yakalama için  $\text{CaO}$  destekli sorbent oluşumu sırasında dikkatli olunmalıdır. Teknolojide yenilenme döngüsü için sorbent aktivitesinin azalması büyük bir sorun teşkil etmektedir. Sorbent etkinliğinin artması için önemli deneysel çalışmalar yapılmıştır (Wang ve ark., 2010).

Metanın katı  $\text{CaO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  çözeltilerde Ni katalizör destekli ototermal iyileştirilmesi çalışılmıştır. Ni kataliz  $\text{ZrO}_2$  katı çözeltiler ile çeşitli alkali oksit ya da nadir toprak oksitleri sentezlenmiştir. Kısmi metan oksidasyonu ve metanın ototermal iyileştirilmesinde katalitik aktiviteleri araştırılmıştır. Kısmi metan oksidasyonu ve metanın ototermal iyileştirilmesinde katalizör etkisi araştırılmıştır (Takeguchi ve ark., 2003).

$\text{CaO}$  granülleri atmosferdeki  $\text{CO}_2$  ile  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de farklı gözenekli karbonatlı hale getirilmiştir (Chen ve ark., 2007). Karbonasyon oranı gözenekler içindeki farka bakılmaksızın difüzyon  $\text{CO}_2$  tarafından kontrol edilmektedir. Yalnızca yüzeyde oluşan düşük gözenekli granüller için karbonasyon reaksiyonu ile yoğun bir  $\text{CaCO}_3$  böylece oluşturulmuştur. Yüksek gözenekli tanecikler için yüzey materyali iyi kombine edilerek her iki yüzey ve iç gözenekler için karbonasyon aynı anda oluşmuş ve her  $\text{CaO}$  tanesi  $\text{CaCO}_3$  mikroçekirdekleri tarafından kuşatılmıştır. Hidrasyon test sonuçları,  $\text{CaO}$  materyallerin gözenekleri ne olursa olsun karbonasyon hidrasyon direncinin arttırılabilirliğini göstermiştir. Fakat karbonatlı yüksek gözeneklilik  $\text{CaO}$  taneleri arasında yeterli kırılmada gaz düşük eğilimlidir. Bu nedenle karbonasyon tarafından hidrasyon direncini geliştirmek için yüksek gözenekli  $\text{CaO}$  materyalinin her ikisi de fark edilebilecek kadar daha az ya da karbonasyon oranı sınırlıdır.

Doğal olarak meydana gelen kalsitik kireç taşına ikili akışkan yakıt sistemi kullanılarak bir takım deneysel işlemler sonucu buhar etkisi ve simüle gazların sorbent verimliliği araştırılmıştır (Symonds ve ark., 2009). Ayrıca kalsinasyon prosesi  $\text{CO}_2$  üzerinde yüksek basınç etkisi ile oksijen zenginleştirilmiş hava ya da oksijen-kalsiner yakıt kullanılarak incelenmiştir. Partikül sinterleme ve gözenek oluşturmak için kalsinasyon altındaki oksijen-yakıt koşullarındaki karbonasyonda meydana gelen azalma nedeniyle karbonasyon dönüşümü öncelikle sonuçlanmıştır. Bununla birlikte, kireç taşı kalsinasyon süresince buhar gaz ile beslendiğinde  $\text{CO}_2$  verimliliği yüksek bir şekilde geliştirmiştir. Bu sonuçlar,  $\text{CaO}$  değişimi ile karbonasyon dönüşümü yaklaşık % 16,1 ile % 29,7 arttırdığını

göstermektedir. CO<sub>2</sub> konsantrasyon seviyesinin sorbent yüzeyini geliştirdiğine inanılmaktadır.

Transesterifikasyon reaksiyonları için mezo gözenekli silikatlar üzerine temel katalist olarak CaO kullanılmıştır (Albuquerque ve ark., 2008). Bu çalışmada biyodizel üretiminde CaO'ın katalist olarak kullanılması yardımıyla mezo gözenekli katılar üzerine temel katalist destekli yeni bir grup hazırlanmıştır. Gözenekli silika üzerine CaO destekli bu katalizörler karakterize edilmiş ve transesterifikasyon işlemlerinde değerlendirilmiştir. Örneğin, etilen, karbonat ve aminden 1,3 dialkilüre sentezi (Fujita ve ark., 2005), ve üre ile 1,2 propendiolden propan karbonatın sentezi (Li ve ark., 2007), ve metan ve etanın oksidatif dönüşümünde etilenin gaz fazındaki yükseltgenmesinde yavaşlatıcı rol oynamıştır (Yu ve ark., 1998).

Biyodizel üretimi için CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör etkisinin tepki yüzey yöntemi ile kullanılması araştırılmıştır (Zabeti ve ark., 2009). Bu çalışmada biyodizel üretimi için tepki yüzey yöntemi ile merkezi kompozit tasarımı birlikte kullanılarak katı CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör aktivitesinin optimizesinde kullanılmıştır. Biyodizel dönüşümünde katalizör aktivitesini ölçmek için hurma yağı kullanılmıştır. Biyodizel üretimi laboratuarda reaktör ölçekli olarak yürütülmüştür. Biyodizel verimliliğinde kalsinasyon sıcaklığı ve yüklenen CaO miktarının her ikisinde olumlu etkileri gözlenmiştir. Elde edilen maksimum bazlık ve biyodizel verimi sırasıyla yaklaşık 194 µmol ve % 94 olarak bulunmuştur. Genel olarak katalizör yüksek performans göstermiştir.

Çimentonun genişmesine farklı tip fiberlerin etkisi, büyük miktarda yüksek CaO bileşimi içeren uçucu kül ilave edilerek araştırılmış ve çimentonun genişmesini önlemek için CaO uçucu kül önerilmiştir (Chen ve Liu, 2003). Çimentonun genişmesine farklı fiberler özellikleri ile ilgili etkiler göstermiştir.

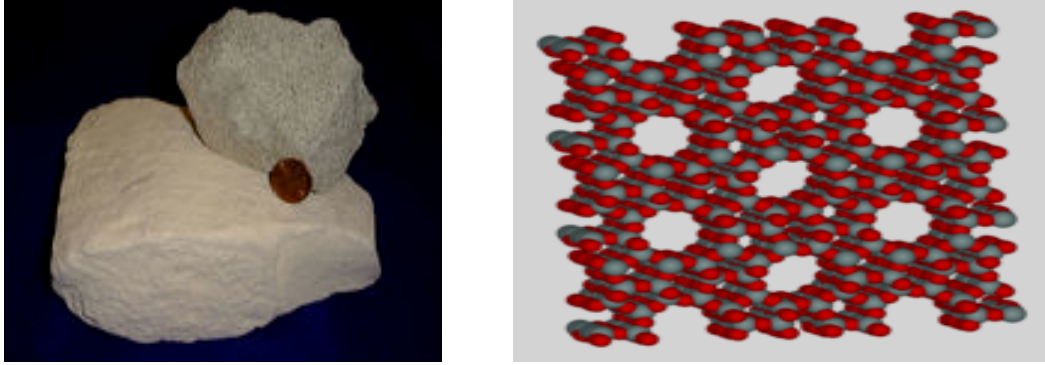
## **2.2. Adsorbentlerin Kullanım Alanları**

Bazı önemli adsorbentler ve bu adsorbentlerin kullanım alanlarını aşağıdaki şekilde açıklayabiliriz.

### **2.2.1. Zeolit**

“Zeolit” kelime olarak “Kaynayan Taş” anlamındadır. Isıtıldığında patlayarak dağılması nedeni ile alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatları olup çerçeve silikatlar grubundadır. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen; (M<sup>+</sup>, M<sup>+2</sup>) O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.9SiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada M<sup>+</sup> bir alkali katyon olup genellikle Na<sup>+</sup> veya K<sup>+</sup>, nadiren de Li<sup>+</sup> olur. M<sup>+2</sup> ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup> nadiren de Ba<sup>+2</sup>, Sr<sup>+2</sup> olur. Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO<sub>4</sub> veya AlO<sub>4</sub> tetrahedralleridir. Si ve Al tetrahedrallerinin oluşturduğu birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri ve yüksek simetrik parametreler meydana gelir. Bu polieder ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. Poliederler ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikro gözenekler mikro pencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve/veya

kanalları oluşturur. Boşluk miktarı toplam hacmin %20'si ile %50'si arasındadır. Zeolit minerallerinin en önemli özelliği; bu boşluklar ve bu boşluklara kolayca girebilen ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlardan ileri gelen “moleküler elek” olmasıdır. Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur. Bir zeolit örneğinin fotoğrafı ve kimyasal yapısı Şekil.2.1’de gösterilmiştir.



Şekil.2.1. Bir zeolit örneğinin fotoğrafı ve kimyasal yapısı

**Zeolitin Kullanım Alanları:** İyi bir adsorbent olan zeolitin kullanım alanlarını aşağıdaki şekilde sınıflandırarak açıklayabiliriz.

**A. Tarım ve Hayvancılık:** Zeolitli tüfler gübrelerin kötü kokusunu giderilmesi, içeriğini kontrol edilmesi ve asit volkanik toprakların pH'nın yükseltilmesi amacıyla uzun yıllar kullanılmaktadır.

**1. Gübreleme ve Toprak Hazırlanması:** Doğal zeolitler yüksek iyon değiştirme ve su tutma özellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek amonyum seçiciliği nedeniyle gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanılmasıyla amonyumun bitkiler tarafından daha etkin kullanılması ve gübre tasarrufu sağlanmaktadır. Klinoptilolit nem fazlasını adsorpladığı için gübrelerde depolama sırasında oluşan pışme ve sertleşmeyi de önlemektedir. Ayrıca fazla sulama nedeniyle oluşan mantarı hastalıkların da önüne geçtiği belirlenmiştir.

**2. Tarımsal Mücadele:** Doğal zeolitlerden iyon değiştirme ve adsorplama kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcı olarak yararlanılmaktadır.

**3. Toprak Kirliliğinin Kontrolü:** Doğal zeolitlerin katyon seçme ve değiştirme özelliklerinden sadece besleyici iyonların bitkiye aktarılmasında faydalanılmayıp, aynı zamanda besin zincirlerinde Pb, Cd, Zn, Cu gibi istenmeyen bazı ağır metal katyonlarının tutulmasında da yararlanılabilir. Bu alanda kullanılan klinoptilolitin radyoaktif kirlenmenin söz konusu olduğu topraklara ilave edilmesi ile bitki tarafından alınan <sup>90</sup>Sr miktarının büyük ölçüde azaldığı da saptanmıştır.

**4. Besicilik:** Yemlerine zeolit ilave edilen tavuk, domuz ve geviş getiren hayvanların normal yemlerle beslenenlere oranla sağlıkları bozulmaksızın ağırlıklarının arttığı belirlenmiştir. Bu alanda kullanılan zeolitlerin başlıcaları klinoptilolit ve mordenittir.

**5. Organik Atıkların Muamelesi:** Bu alanda kullanılan doğal zeolitler, dışkıların kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolünü ve dışkıların oksijensiz ortamda çürümesiyle oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağlamaktadır. Koku giderimi ve nem içeriğinin kontrolü ile hayvan barınaklarında daha sağlıklı koşullar yaratılmaktadır. Özellikle klinoptilolit ile muamele edilen gübreler (özellikle tavuk gübresi) çok kısa zamanda kullanılabilir ve daha zengin içerikli olmaktadır.

**6. Su Kültürü:** Göl ve göletlerde biyolojik artıkların neden olduğu kirliliğin temizlenmesinde doğal zeolitler, özellikle de klinoptilolit etkin olarak kullanılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden, canlı balık taşımacılığı ve su kültür ortamlarında ihtiyaç duyulan oksijence zengin hava akımının temininde de yararlanılmaktadır.

**B. Kirlilik Kontrolü:** Zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır.

**1. Radyoaktif Atıkların Temizlenmesi:** Nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  ve  $^{45}\text{Ca}$  gibi izotoplar zeolitlerle tutulabilmektedir. Böylece atık sudan alınan radyoaktif atıklar zeolitle birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir. Bu alanda asitlere dayanıklılıkları nedeniyle klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır.

**2. Atık Suların Temizlenmesi:** Şehirlerin ve endüstri tesislerinin atık sularında bulunan azot bileşikleri (özellikle amonyum), metal iyonları (Pb, Cd, Fe, Cu, vb.) atıldıkları ortamlarda yeraltı ve yerüstü sularını kirletmekte ve bu ortamların gerek temiz su gerekse kullanma suyu olma özelliklerini yok etmektedir. Ayrıca bu sularda yaşayan balık ve diğer su faunasına toksik etki yapmakta ve bu faunanın beslenmesi için gerekli alglerin üremesini de engellemektedir. Atık sularda bulunan azot ve istenmeyen bazı ağır metal kationları (örneğin  $\text{Pb}^{2+}$ ), zeolitler tarafından kolaylıkla tutulmaktadır. ABD ve Japonya'da çoğu şehir ve endüstriyel atık suları klinoptilolit kullanılarak temizlenmektedir.

**3. Baca Gazlarının Temizlenmesi:** Petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  ve diğer kirletici gazlar, zeolitlerin adsorplayıcı özelliği ile ayrılabilir. Mordenit ve klinoptilolit bu alanda çok iyi sonuçlar verdiği, yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur.

**4. Petrol Sızıntılarının Temizlenmesi:** Kirlilik kontrolü uygulamalarında yeni gelişen bu alanda aktifleştirilmiş zeolit, genleştirilmiş perlit, sodyum karbonat, tartarik asit ve %20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcıyla peletlenmiş halde kullanılmaktadır. Özgül ağırlığı 0.5 gr/cm<sup>3</sup> ve yağ adsorplama kapasitesi 0.97 gr olan bu malzeme, 200 saat suda yüzebilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorplamaktadır.

**5. Oksijen Üretimi:** Yaşam için gerekli olan oksijenin azalmasına, yüzyılımızın sorunlarından olan su ve hava kirliliği neden olmaktadır. Akarsu ve göllerdeki oksijen eksikliği, bu ortamlarda yaşayan balık ve bitkilerin yok olmasına neden olurken, kapalı bir

mekandaki oksijen azlığı insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu durumlarda zeolitlerin azotu seçimli adsorplama özelliklerinden yararlanarak bu ortamlara oksijence zengin hava sağlanabilmektedir. Oksijen üretiminde daha çok sentetik zeolitlerden yararlanılmakla birlikte, doğal zeolitlerden özellikle mordenit ve bazı klinoptilolitlerle şabazit de kullanılabilir görünmektedir.

**6. Çöp Deponi Alanları:** Düzenli çöp deponi alanlarının en önemli kesimleri zemin ve zemin stabilizasyonudur. Zeminde kullanılacak astar malzemenin zemini sağlamlaştırıcı, geçirgen olmayan bir yapı göstermesi istenir. Bunun için çoğunlukla, geçirgenliği az olan killeri kullanılır. Killerin zamanla şişerek jelleşmesi ve asit ortamlardan etkilenmesi nedeniyle sorunlar yaşanabilmektedir. Yapılan araştırmalar betonit türü killeri klinoptilolit türü zeolitlerin birlikte kullanılmalarının hem zemin kararlılığına olumlu etki yaptığını hem de daha ince astar malzemesi ile zemin oluşturulabileceğini göstermiştir. Aynı zamanda zeolit, sızabilecek sulardaki zararlı iyonları tutarak filtre görevi görmektedir.

**C. Enerji:** Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı, petrol ve kömür yanında, nükleer enerji ve güneş enerjisi gibi kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi sırasında doğal zeolitlerden yararlanılmaktadır.

**1. Kömürden Enerji Eldesi:** Kömür ihtiyacının gün geçtikçe artması, kaliteli ve kolay işletilebilir rezervlerin azalması, çok derinde bulunan veya kükürtçe zengin kömür yataklarının işletilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu tür yataklarda, kömür yer altında yakılarak gazlaştırılır ve elektrik enerjisine çevrilir. Bu alanda zeolitler, kömürün yeraltında yakılabilmesi için gerekli oksijenin üretilmesinde ve yanma sırasında oluşan SO<sub>2</sub> yanında patlayıcı özellikteki azot oksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde kullanılabilir görünmektedir. Ancak yaygın değildir.

**2. Doğal Gazların Saflaştırılması:** Zeolitler, 1969 yılından beri kirli veya saf olmayan doğal gazlardan CO<sub>2</sub> uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.

**3. Güneş Enerjisinden Faydalanma:** Zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su alıp verme özelliklerinden yararlanarak, klinoptilolit ve şabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması ve klimatize edilmesi, diğer bir deyişle, zeolitlerden güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması mümkün görülmektedir.

**4. Petrol Ürünleri Üretimi:** Burada genellikle, adsorpsiyon kapasiteleri ve etkin gözenek çapları doğal zeolitlere göre daha yüksek olan sentetik zeolitler kullanılmakla birlikte, petrol ve gaz içeren alanların aranması ve paleoortam koşullarının belirlenmesinde önemli bilgiler veren doğal zeolitler, petrol ve gaz üretimi ile bunların rafinasyonunda bazı özel uygulamalarda kullanılabilir görünmektedir. Doğal gazlardan, su ve CO<sub>2</sub>, mordenit, şabazit ve klinoptilolit kullanılarak ayrılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden petrol rafinasyonunda yararlanılabilecek nitelikte katalizörler üretilmiştir.

#### **D. Madencilik, Metalurji ve Kağıt Endüstrisi:**

**1. Maden Yataklarının Aranması:** Volkanik malzemenin hidrolizi sonucu oluşan zeolitler cevher yataklarının oluşumlarının açıklanması yanında, aramalarında da

kullanılabilir. Japonya’da tüflü kum taşlarındaki uranyum cevherleşmesinin klinoptilolit hölanditli seviyelerle bağıntılı olduğu belirlenmiştir. Ülkemizde ise zeolitli tüflerin borat oluşumları dikkati çekmektedir.

**2. Metalurji:** Çevre sağlığı açısından tehlike oluşturan bazı ağır metal katyonları içeren madencilik ve metalurjik faaliyetlerden ortaya çıkan atık sular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak artırılabilir. Ayrıca pirometalurji sanayinde CaCO<sub>3</sub> ve doğal zeolit karışımı Cu-Pb alaşımlarının eritilmesinde ortaya çıkan zararlı dumanları % 90 oranında yok edebilmektedir.

**3. Kağıt Endüstrisi:** Yüksek parlaklığı olan zeolit cevherleri, kağıt endüstrisinde dolgu malzemesi olarak gittikçe daha fazla kullanılmaktadır. Klinoptilolit katkılı kağıt, normal kil katkılı kağıtlara göre daha tok olup, kolay kesilebilmekte ve mürekkebi daha az dağıtmaktadır. Klinoptilolit 10 mikrona kadar öğütüldüğünde aşındırma endeksi % 3’ten az, parlaklığı 80 civarında bir malzeme özelliği kazanır. % 28 zeolit tozu katılmış bir karışımdan klasik kağıda göre çok daha hafif kağıt üretimi mümkündür.

#### **E. İnşaat Sektörü:**

**1. Puzzolan Çimento ve Beton:** Zeolitik tüf yatakları birçok ülkede puzzolanik ham madde olarak kullanılmaktadır. Zeolit puzzolanlar, son beton ürününün daima yeraltı su korozyonuna maruz kalacağı hidrolik çimentolarda önemli uygulamalar bulmaktadır. Zeolitlerin sulu altyapılarda kullanılacak puzzolan çimento üretiminde kullanılması, yüksek silis içermeleri nedeniyle betonun katılma sürecinde açığa çıkan kirecin nötürleşmesini sağlayabilmektedir.

**2. Hafif Agrega:** Perlit ve diğer volkanik camlar gibi, doğal zeolitler de genişlemeye uygundur. Genleştirilmiş zeolitlerin sıkışma ve aşınmaya karşı dayanımı daha yüksek olup, genleştirilmiş hafif agregaya üretilmektedir.

**3. Boyutlandırılmış Taş:** Zeolitik tüfler, düşük ağırlıklı, yüksek gözenekli, homojen, sıkı-sağlam yapıdadırlar. Kolayca kesilip işlenebilmeleri ve hafiflikleri ile yapı taşı olarak kullanılırlar. Birçok ülkede uzun yıllardır bu amaçla kullanılan devitrifiye volkanik küller ve değişime uğramış tüflerin zeolit içerikli olduğu son yıllarda anlaşılmıştır.

**F. Sağlık Sektörü:** Doğal zeolitler sağlık alanında çeşitli şekillerde kullanılmakla birlikte, bunlar arasında en önemlisi klinoptilolit florürlü diş macunlarında parlaticı katkı maddesi olarak kullanılmasıdır. Klinoptilolitler Küba’da ülser ve ishal tedavisinde ilaç olarak kullanılmaktadır. Bu konuda alınmış patentleri bulunmaktadır. Ayrıca kesik türü yaralanmış hayvanların tedavisinde yaranın enfeksiyon kapmaması için toz olarak kullanılmaktadır.

**G. Deterjan Sektörü:** Çevre kirlenmesi nedeniyle deterjanlarda fosfat kullanımı bazı ülkelerde kısıtlanmaktadır. Bu nedenle katkı maddesi olarak sentetik zeolitler fosfatların yerine kullanılmaktadır. Son yıllarda doğal zeolitlerin de bu alanda kullanılmasına yönelik bazı çalışmalar devam etmektedir.



Perlit, selüloz, kitosan, kil, silika jel ve reçine önemli adsorbentler arasında yer alır. Bu doğal adsorbentlerden bazılarının bazı metaller için adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge.2.1’de verilmiştir (Chantawong ve ark., 2001, Gupta 1990, Gupta 1985, McKay ve ark., 1989, Lui ve ark., 2001, Srivastava ve ark., 1988, Yadava ve ark., 1991., Zamzow ve Eichbaum 1990).

**Çizelge.2.1.** Bazı metaller için doğal adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g)

Malzeme	Cd <sup>+2</sup>	Pb <sup>+2</sup>	Cr <sup>+6</sup>	Hg <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Cr <sup>+3</sup>	Sr <sup>+2</sup>
Kitosan	5,93								
	250		273	815	75	222	164		
Klinoptilolit		1,60							
Montmorillonite	0,72	0,68							
Kaolin	0,32	0,12							
					1,25				
Çin kili		0,41							
Wallostonit		1,68							
Toy kaolini		1,41							
İllit		4,29							
Bentonit									32,94
					52,91				
		20							
Ötrofik turba						19,56			
Sfagnum turbası			132						
Giridiş kömürü	0,91		0,76						
Kül-kömür			11,70						
Demir oksit	72	230							
Selüloz								73,46	
Alüminyum oksit	31	33							

## 2.2. Endüstriyel Atıklar

Çeşitli endüstri dallarının faaliyetleri sonucunda oluşan atıklar adsorbent olarak kullanılabilir özellikleri ile dikkat çekmektedirler. Diğer adsorbentlerle karşılaştırıldığında maliyetlerinin çok daha düşük olması en belirgin avantajlarıdır. Adsorbent olarak kullanılan bazı endüstriyel atıklar ve özellikleri aşağıda verilmiştir.

**1. Kül:** Kül, Hindistan’da termal güç tesislerinin endüstriyel katı atığıdır ve bakır iyonu gibi ağır metaller için üstün giderim kapasiteli en ucuz adsorbentlerden biridir. Kül pH=8.0’de 1.39 mg/g Cu<sup>+2</sup> adsorpsiyon kapasitesi sağlamıştır.

**2. Atık Çamur:** Atık çamur da gübre sanayinden kaynaklanan ve iyi adsorplama kapasitesine sahip bir yan üründür.

**3. Ocak Curufu:** Ağır metalleri adsorplamada kullanılan diğer bir ucuz adsorbent, çelik üretiminin yan ürünü olan ocak curufudur. 1996’da ocak curufu kullanılarak Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> ve

Zn<sup>+2</sup> adsorpsiyonu çalışılmıştır. Metal iyon adsorpsiyonu hidro-okso kompleksleri şeklinde oluşur ve yüksek adsorplama kapasitesi, adsorbentın iç yüzeyinde çözünebilir bileşiklerin meydana gelmesi ile ilgilidir.

**4. Lignin:** Kağıt endüstrisi atıksuyundan ekstraksiyon işlemi ile elde edilen lignin üzerine Pb<sup>+2</sup> ve Zn<sup>+2</sup> adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Ligninin Pb<sup>+2</sup> ve Zn<sup>+2</sup> için adsorpsiyon kapasitesi sırayla 1865 ve 95 mg/g olarak bulunmuştur. Araştırmalar, ligninin yüksek adsorpsiyon kapasitesinin yüzeyinde bulunan polihidrik fenol gruplarına bağlı olduğunu göstermiştir. Yüksek sıcaklıkta, yüksek giderim elde edildiğinden adsorpsiyon endotermik bir işlemdir.

**5. Talaş:** Marangoz atölyelerinden elde edilen talaşın bakır giderimindeki rolü araştırılmıştır. Talaş için 13.80 mg Cu<sup>+2</sup>/g adsorplama kapasitesi kaydedilmiştir. Talaşın bakır gideriminde iyi bir adsorbent olduğu belirlenmiştir.

**6. Aktif Karbon:** Ksantat, pirinç kabuğu ve hindistan cevizi kabuğundan elde edilen aktif karbon gibi adsorbentlerle daha az çalışılmıştır. Ksantat, ucuz adsorbentlerin en etkili olanlarından biridir. Ağır metalleri tutmada etkili olan sülfür bileşiklerini içerir. Cr<sup>+6</sup> giderimi için pirinç kabuğundan sülfürik asitle karbonizasyon işlemi kullanılarak elde edilen aktif karbonun kullanımı incelenmiştir. pH=2.5’da pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbon için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 45.60 mg Cr<sup>+6</sup>/g olarak bulunmuştur. Adsorbent olarak kullanılan değişik tarımsal atıkların iyon türlerine göre adsorpsiyon kapasitesi Çizelge 2.2’de verilmiştir (Gupta ve ark., 1999, Lee ve Davis, 2001, Panday ve ark., 1984, Panday ve ark., 1985, Srivastava ve ark., 1989).

**Çizelge 2.2.** Tarımsal atıkların adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g)

Malzeme	İyon Türleri					
	Cr <sup>+6</sup>	Pb <sup>+2</sup>	Cd <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>
Pirinç kabuğu	45.60					
Buğday kabuğu		49.97	39.99	33.81	25.73	19.56
Kakao kabuğu		6.20				
Narenciye kabuğu						158

**3. MATERYAL VE METOT****3.1. Materyal**

Hidroklorik asit (%37), amonyum hidroksit çözeltisi (%29, reagent grades), 9,10-difenilantrasin, potasyum bromür, aseton, metanol, etanol, dietileter gibi muhtelif çözücüler, seramik süzme hunisi, beyaz, mavi, siyah band süzgeç kağıtları, FT-IR karakterizasyonlarında kullanılmak üzere KBr pellet maker ve çeşitli şekil ve büyüklüklerde cam malzemeler Aldrich ve Fisher firmalarından satın alınmıştır ve ulaştıktan sonra kullanılmıştır. CaO partikülleri ve fenolftalein indikatörü Merck firmasından satın alınmıştır.

**3.2. Araştırmada Kullanılan Bazı Cihazların Özellikleri**

**-Bandelin Sonopuls Marka Ultrasonik Parçalayıcı:** Bu cihazla adsorbent olarak kullanılan maddelerin çok küçük taneciklere kadar parçalanmasını ve ayrıca bu maddelerin parçalandıktan sonra süspansiyon içinde homojen dağılımını sağlar. Homojen adsorbent süspansiyonunun hazırlanmasını bu cihazla sağlanmıştır.

**-PerkinElmer LS 55 Model Floresans Spektrometresi:** Elde edilen saf kalsiyum oksit adsorbent maddelerinin floresans özelliklerinin ölçülmesinde kullanılmıştır.

**-Carbolite CWF Fırını:** Elde edilen adsorbentlerin değişik sıcaklıklarda işleme tabi tutulması ve termal işleme tabi tutma çalışmalarında fırın kullanılmaktadır. Ayrıca, elde edilen saf maddelerin termal bozunma ve dayanıklılıkları bu fırın kullanılarak çalışılmıştır.

**-Koehler Marka Viskozimetre Seti:** Bu setin sıcaklık ayarlayıcı (termostat) ve sıcaklığı dengede tutan su veya yağ banyosu olabilen bölmesi kullanılarak asit ve bazların kalsiyum oksit partikülleri üzerine değişik sıcaklıklardaki adsorpsiyonları çalışılmıştır.

**3.3. Kalsiyum Oksit Partiküllerinin Kimyasal Analizi**

Kalsiyum oksit partiküllerinin kimyasal analizleri X-Ray powder difraksiyonuna bakılmak suretiyle İskenderun Demir Çelik Fabrikası'nda gerçekleştirildi. Kalsiyum oksit partiküllerinin kimyasal analizleri gravimetrik ve volumetrik metot kullanılarak yapıldı. Kızdırma kaybı 1000 °C'de 30 dakika bekletilmek suretiyle yapıldı. Na ve K analizleri Jenway PFP 7 Alev Fotometresi kullanılarak tayin edildi. Diğer SiO<sub>2</sub> ve SO<sub>3</sub> analizleri gravimetrik, geri kalanlar volumetrik EDTA titrasyonu ile yapıldı. Bütün analizler TS-EN 196-2 Standardına göre yapılmıştır.

**3.4. Kalsiyum Oksit Partiküllerinin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi**

Ağız kapaklı küçük silindirik 10 adet cam numune tüpünün (10 mL) herbirine CaO (50 mg) tartılıp ve CaO maddeleri üzerine 1 M HCl, 1 M HNO<sub>3</sub>, 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 M NH<sub>4</sub>OH, 1 M NaOH, 1 M CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>O, hekzan, metanol, dietileter çözücü veya çözeltilerinden etiketli numune tüplerine 5'er mL eklendi ve hızlıca karıştırılıp sabit yere konularak gözlem yapıldı. Yapılan gözlemler derecelendirilerek her numune tüpü içindeki fiziksel özellikler gözlemsel olarak takip edilip bir tabloya kaydedildi. İncelenen fiziksel özellikler; çözünürlük, dispersiyon, sedimentasyon, renk değişimi gibi özelliklerdir. Gözlem zamanları: 1) Taze halde iken gözlem sonuçları, 2) 24 saat sonra gözlem sonuçları olmak üzere derecelendirme yapıldı ve tablo hazırlandı.

**3.5. Adsorpsiyon Deneyinin Yapılışı**

**Alet, Malzeme ve Kimyasal Maddeler :** Erlenmeyer (10 adet kapaklı, 4 adet kapaksız, 250 mL), beher (10 adet, 400 mL), büret (2 adet, 50 mL), balonjoje (10 adet, 250 mL), mezür (2 adet, 50 ve 100 mL), huni (10 adet), pipet (10 adet, 10 mL), kaba süzgeç kağıdı, kalsiyum oksit partikülü (50 g), NaOH (0,1 M), HCl (0,1 M) ve fenolftalein indikatörü.

**Deneyin Yapılışı :** Kapaklı erlene (10 adet) kalsiyum oksit partikülü (1 g) tartılıp kondu. Üzerlerine sıra ile değişik konsantrasyonlarda 0,014; 0,028; 0,056; 0,084; 0,112; 0,140; 0,168; 0,196; 0,224; 0,252 M asetik asit çözeltilerinden (100 mL) eklendi. Erlenler kapatılıp, düzenli olarak 15 dakika çalkalandı. Sonra dengeye gelmesi için 1 saat beklendi ve daha sonra karışım süzme hunisi ile süzüldü. En seyreltik olan süzüntüden 25 mL, diğerlerinden 10 mL numuneler alınarak, fenolftalein indikatörü eşliğinde sırası ile standardize edilmiş 0,1 N NaOH ile titre edildi. Aynı işlemler hidroklorik asit için tekrarlandı. Benzer şekilde aynı miktarlar ve aynı konsantrasyonlar sodyum hidroksit ve amonyum hidroksit için kullanılarak aynı işlemler uygulandı. Bu defa numuneler fenolftalein indikatörü varlığında sırası ile standardize edilmiş 0,1 N HCl ile titre edildi.

**Sonike İşlemi:** Bu çalışmada sonike olmamış ve sonike olmuş CaO partiküllerinin adsorpsiyonu üzerinde çalışıldı. CaO partiküllerinin sonike işlemi aşağıdaki şekilde gerçekleştirildi: CaO partikülleri (80 g) bir erlene (1000 mL) konuldu ve üzerine H<sub>2</sub>O (500 mL) eklendi. Süspansiyon karışımı magnetik karıştırıcı ile karıştırılırken aynı zamanda problu ultrasonik parçalayıcı kullanılarak 1000 rpm'de 36 saat süreyle parçalamak için sonike edildi. Sonike edilmiş CaO partikülleri süzgeç kağıdı ve huni kullanılarak süzüldü. Süzme işleminden sonra toplanan sonike edilmiş CaO partikülleri vakumlu fırında 56 °C'de 48 saat süreyle kurutuldu. Sonike edilmiş CaO partiküllerinin adsorpsiyon çalışmaları için bu numuneden alınarak kullanıldı.

**Nitrik Asit İle İşleme Tabi Olması:** Bu çalışmada HNO<sub>3</sub> ile işleme tabi tutulmuş CaO üzerinde çalışıldı. CaO partiküllerinin HNO<sub>3</sub> işlemi aşağıdaki gibi gerçekleştirildi: CaO (100 g) bir erlene (1000 mL) konuldu ve üzerine 1M HNO<sub>3</sub> (500 mL) ilave edildi. Süspansiyon karışımı magnetik karıştırıcı kullanılarak 24 saat süre ile reaksiyona tabi tutularak gerçekleştirildi. HNO<sub>3</sub> ile etkileştirilmiş CaO partikülleri süzgeç kağıdı ve huni kullanılarak süzüldü. Süzme işleminden sonra toplanan CaO partikülleri vakumlu fırında 60 °C'de 48 saat süreyle kurutuldu. HNO<sub>3</sub> ile etkileştirilmiş CaO partiküllerinin adsorpsiyon çalışmaları için bu numuneden alınarak kullanıldı.

**Termal İşlem:** Bu çalışmada ayrıca termal işleme tabi tutulmuş CaO partikülleri üzerinde çalışıldı. CaO partiküllerinin termal işlemi aşağıdaki gibi gerçekleştirildi: 120 g CaO partiküllerinden alınarak Carbolite CWF 1100 fırını içine uygun bir şekilde yerleştirildi ve ısıtılmaya başlandı. 100 °C'de 5 dakika, 200, 300, 400 ve 500 °C'lerde 10'ar dakika, 600 °C'de ise 1 saat bekletildi. Fırından çıkarılan CaO partikülleri saf su ile yıkanarak süzgeç kağıdı ile süzüldü. Toplanan madde vakumlu fırında 60 °C'de 48 saat süreyle kurutuldu. Termal işleme tabi tutulmuş CaO partiküllerinin adsorpsiyon çalışmaları için bu numuneden alınarak kullanıldı.

**Adsorpsiyon Temas Süresi:** Adsorpsiyon temas süresini belirleyebilmek için sonike edilmiş CaO partikülü ile zamana karşı adsorpsiyon deneyi yapıldı. Kapaklı erlene (10

adet) kalsiyum oksit partikülü (1 g) tartıldı. Üzerlerine sıra ile asetik asit çözeltisi (100 mL) eklendi. Erlenler kapatılıp, düzenli olarak 15 dakika çalkalandı. Sonra dengeye gelmesi için bekleme süreleri 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 180, 210 ve 240 dak. olarak belirlendi ve deney aynı şartlarda yapıldı. Zamana karşı adsorpsiyon deneyi için en derişik konsantrasyon (0,252 M) seçildi. Yani bir tane konsantrasyon ile çalışıldı. Süzütüden 10 mL numune alındı ve fenolftalein indikatörü eşliğinde sırası ile standardize edilmiş 0,1 N NaOH ile titre edildi. Aynı işlemler hidroklorik asit için tekrarlandı. Benzer şekilde aynı miktarlar ve aynı konsantrasyonlar sodyum hidroksit ve amonyum hidroksit için kullanılarak aynı işlemler uygulandı. Bu defa numuneler fenolftalein indikatörü varlığında sırası ile standardize edilmiş 0,1 N HCl ile titre edildi. Bu işlemler sonike olmamış, nitrik asit ile işleme tabi tutulmuş ve termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri için tekrarlandı.

**Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi:** Adsorpsiyonun değişik sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi ise aşığıdaki şekilde yapıldı: Kapaklı erlene (10 adet) kalsiyum oksit partikülü (1 g) tartılıp kondu. Üzerlerine sıra ile değişik konsantrasyonlarda 0,014; 0,028; 0,056; 0,084; 0,112; 0,140; 0,168; 0,196; 0,224; 0,252 M asetik asit çözeltilerinden (100 mL) eklendi. Erlenler kapatılıp, düzenli olarak 15 dakika çalkalandı. Sıcaklık ayarı için viskozimetre seti kullanıldı. İlk olarak sıcaklık 10 °C'ye ayarlandı. Sonra dengeye gelmesi için 1 saat beklendi ve daha sonra karışım süzme hunisi ile süzüldü. En seyreltik olan süzütüden 25 mL, diğerlerinden 10 mL numuneler alınarak, fenolftalein indikatörü eşliğinde sırası ile standardize edilmiş 0,1 N NaOH ile titre edildi. Aynı işlemler hidroklorik asit için tekrarlandı. Benzer şekilde aynı miktarlar ve aynı konsantrasyonlar sodyum hidroksit ve amonyum hidroksit için kullanılarak aynı işlemler uygulandı. Bu defa numuneler fenolftalein indikatörü varlığında sırası ile standardize edilmiş 0,1 N HCl ile titre edildi. Yukarıdaki işlemler 25, 45 ve 65 °C için tekrar edilerek gerçekleştirildi. Bu işlemler nitrik asit ile işleme tabi olmuş ve termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri için tekrarlandı.

### Sonuçların Değerlendirilmesi

Adsorlandıktan sonra kalan asetik asidin derişimi ( $C_2$ )

$$N_{CH_3COOH} (C_2) \cdot V_{CH_3COOH} = N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \quad (3.1)$$

bağıntısından faydalınarak hesaplandı.

$\frac{x}{m}$ ,  $C_2$  değerleri grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi çizildi.  $\log \frac{x}{m}$ 'e karşı  $\log C_2$  çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden n, kayma değerinden de  $\log k$  bulundu ve izoterm eşitliği belirlendi. Diğer adsorbantlar için de benzer hesaplamalar yapıılıp, tablolar hazırlandı ve grafikler çizildi. Deney verilerinin düzenlenmesinde örnek olarak sonike olmuş CaO partikülleri üzerine  $CH_3COOH$  adsorpsiyonunda sonike işleminin etkisinin belirlenmesi için yapılan deney sonuçları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Diğer numunelerin deney sonuçları da benzer şekilde çizelgeler oluşturularak hazırlanmıştır.

**Çizelge 3.1.** Deney verilerinin düzenlenmesine örnek olarak sonike olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH adsorpsiyonunda sonike işleminin etkisinin belirlenmesi için yapılan deney sonuçları

CH <sub>3</sub> COOH'un ilk derişimi C <sub>1</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	CH <sub>3</sub> COOH'un son derişimi C <sub>2</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	Adsorplanan CH <sub>3</sub> COOH x=C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	x (mg L <sup>-1</sup> )	$\frac{x}{m}$ (mg/g)	Log $\frac{x}{m}$ (mg/g)	Log C <sub>2</sub> (mg/g)	Sarfiyat (mL)
0,014	0,004	0,0103	622,3	62,23	1,79	2,34	1,0
0,028	0,011	0,0169	1012,5	101,25	2,01	2,82	1,1
0,056	0,026	0,0297	1779,6	177,96	2,25	3,19	2,6
0,084	0,043	0,0414	2481,3	248,13	2,39	3,41	4,3
0,112	0,059	0,0525	3151,9	315,19	2,49	3,55	5,9
0,140	0,079	0,0612	3669,6	366,96	2,56	3,67	7,9
0,168	0,099	0,0686	4117,8	411,78	2,61	3,78	9,9
0,196	0,122	0,0744	4466,9	446,69	2,65	3,86	12,2
0,224	0,146	0,0781	4689,5	468,95	2,67	3,94	14,6
0,252	0,173	0,0794	4766,4	476,64	2,68	4,02	17,3

### 3.6. Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR)

Kalsiyum oksit partiküllerinin FTIR spektrumları oda sıcaklığında ölçülmüş ve örnekler KBr içinde disperse edilerek diskler hazırlanmıştır. Bütün infrared spektrumlar bir Shimadzu 8300 FT-IR spectrometer kullanılarak, 1 cm<sup>-1</sup> resolution ve 64 defa tarama yapılarak kaydedilmiştir.

### 3.7. Fotoluminesans Spektrometre (FL)

CaO partiküllerinin fotoluminesans özellikleri bir Perkin Elmer LS55 Model Luminesans Spektrometre kullanılarak çalışılmıştır. Toz haline getirilmiş CaO numuneleri hazırlanmış ve 1 cm optiksel genişliğe sahip quartz hücre içinde analiz edilmiştir. CaO numuneleri 261 nm de uyarılmıştır. Numunelerin fotoluminesans kuantum verimleri 9,10-diphenylantracene standart olarak kullanılması suretiyle hesaplanmıştır (Guilbault, 1990; Gilbert ve Bagott,1991; Osaheni ve Jenekhe, 1995; Jenekhe ve Osaheni, 1994).

### 3.8. Mikroskop

Bu çalışmada sonike olmamış ve sonike olmuş, HNO<sub>3</sub> ile işleme tabi tutulmuş ve termal işleme maruz kalmış CaO partiküllerinin yüzey morfolojileri ve tanecik büyüklükleri bir taramalı elektron mikroskop (SEM) kullanılarak incelenmiştir. SEM analizinde, numuneler karbon teyp üzerine yüzey morfoloji analizleri için tutturulmuştur. Daha sonra örnekler alüminyum stub üzerine yerleştirilmiş ve kaplama yapılmadan ölçümler için kullanılmıştır. Migrograflar 29 kV lık bir hızlandırıcı voltaj kullanarak bir Zeiss Marka EVO 50 Model Taramalı Elektron Mikroskop ile çekilmiştir. SEM resimleri Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde çektilmiştir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

## 4.1. Kalsiyum Oksit Partiküllerinin Kimyasal Analizi

Kalsiyum oksit partiküllerinin kimyasal analizi İskenderun Demir Çelik Fabrikası'nda gerçekleştirildi. Partiküllerin yapısında % 54.44 oranında CaO bulunmasına rağmen diğer bileşikler de az miktarda bulunmaktadır. Bu partiküllerin kimyasal analiz sonuçları aşağıdaki Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge.4.1. Kalsiyum oksit partiküllerinin kimyasal analiz sonuçları

Bileşik	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Kızdırma Kaybı
% Miktarı	54,44	1,60	0,88	0,24	0,40	0,17	0,05	0,02	43,93

## 4.2. CaO Partiküllerinin Fiziksel Özelliklerinin Deneysel Gözlem Sonuçları

Ağız kapaklı, küçük silindirik 10 adet cam numune tüpünün (10 mL) herbirine CaO (50 mg) tartılıp ve CaO maddeleri üzerine 1 M HCl, 1 M HNO<sub>3</sub>, 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 M NH<sub>4</sub>OH, 1 M NaOH, 1 M CH<sub>3</sub>COOH, 1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, hekzan, metanol, dietileter çözücü veya çözeltilerinden etiketli numune tüplerine 5'er mL eklendi ve hızlıca karıştırılıp sabit yere konularak gözlem yapıldı. Her numune tüpü içindeki fiziksel özellikler gözlemsel olarak takip edilip kaydedildi. Gözlem sonuçları derecelendirildi ve tablo halinde hazırlandı. İncelenen fiziksel özellikler; çözünürlük, dispersiyon, sedimentasyon, renk değişimi şeklindedir. Kalsiyum oksit partiküllerinin fiziksel özelliklerinin deneysel gözlem sonuçları toplu halde Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. CaO partiküllerinin fiziksel özelliklerinin deneysel gözlem sonuçları

Çözeltiler veya Çözücü	Çözünürlük		Dispersiyon		Sedimentasyon		Renk Değişimi	
	a	b	a	b	a	b	a	B
HCl	3	2	4	5	2	1	4	4
HNO <sub>3</sub>	3	2	4	5	2	1	4	4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4	3	4	5	1	1	5	5
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4	3	4	5	2	1	4	4
CH <sub>3</sub> COOH	3	2	4	5	2	1	4	4
NaOH	4	3	2	4	3	1	5	5
NH <sub>4</sub> OH	4	3	1	4	3	1	5	5
Metanol	5	5	4	5	2	1	5	5
Hekzan	5	5	4	5	3	2	5	5
H <sub>2</sub> O	5	5	2	5	3	1	5	5
Dietileter	5	5	3	5	3	2	5	5

Deneysel gözlem sonuçları: a) 1saat sonraki gözlem sonuçları; b) 24 saat sonraki gözlem sonuçlarını göstermektedir. 1: çok iyi, 2: iyi, 3: normal, 4: az, 5: yok şeklinde derecelendirme yapılmıştır. Kalsiyum oksit partiküllerinin araştırılmasıyla ilgili aşağıdaki deneysel gözlem sonuçları elde edilmiştir. 1) CaO partikülleri asidik çözeltilerde daha fazla yüzey aşınmasına uğramıştır. 2) CaO partikülleri bazik çözeltilerde asidik çözeltilere göre yüzey aşınması kısmen daha az gözlenmiştir. 3) Polar çözücülerde sedimentasyonun

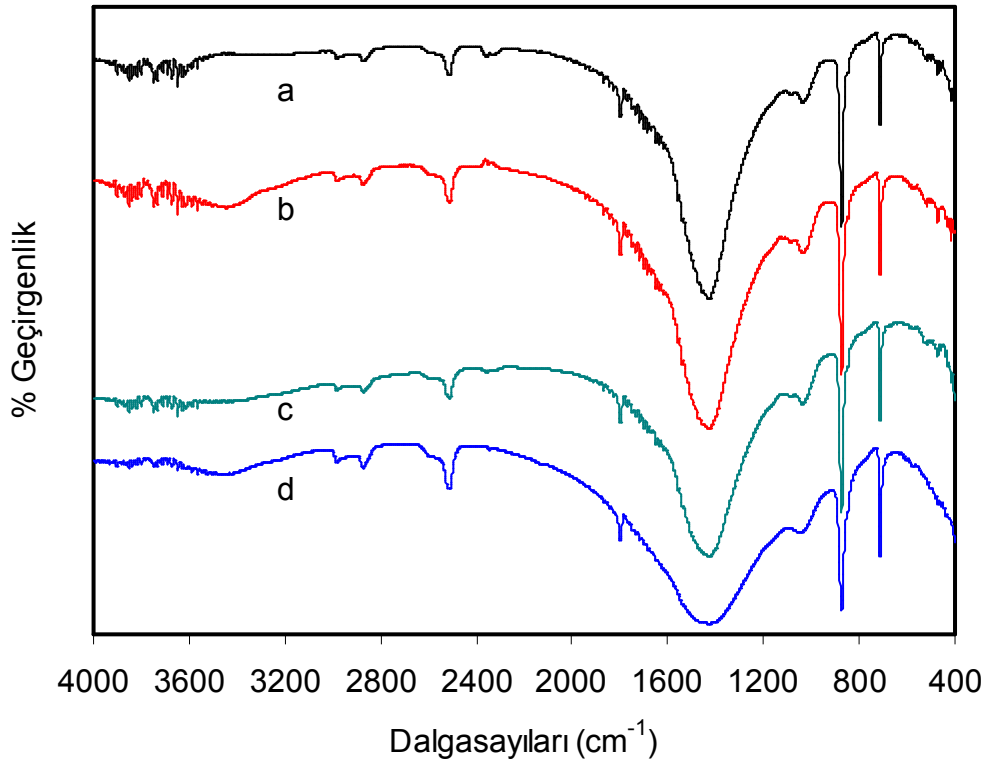
apolar çözücülere göre çok iyi olduğu gözlenmiştir. 4) Çözünürlükleri iyi derecede olduğu bulunmuştur. 5) Dispersiyonlarının az olduğu gözlenmiştir.

### 4.3. Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR) Ölçümleri

Sonike olmamış, sonike olmuş, termal ve HNO<sub>3</sub> işlemlerine tabi olmuş CaO partiküllerinin FT-IR spektrumları karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Şekil 4.1 a) da saf sonike olmamış CaO partiküllerinin FT-IR spektrumu gösterilmiştir. Yaklaşık 3475 cm<sup>-1</sup>'deki geniş pik CaO partikülleri yüzeyinde adsorplanan sudan kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 2996 cm<sup>-1</sup> ve 2887 cm<sup>-1</sup>'deki pikler sırasıyla K-O ve Na-O bağlarındaki bağ eğilmeleri ve/veya gerilmeleri sonuçlarının değişik kombinasyonlarının toplamından kaynaklanıyor olabilir. Yaklaşık 2528 cm<sup>-1</sup>'deki pik kalsiyum oksit partikülleri içerisinde safsızlık olarak bulunan MgO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiklerindeki Mg-O ve Fe-O band titreşimleri ve/veya gerilmeleri sonuçlarının toplam kombinasyonlarının birleşmesi sonucu meydana gelmiş olabilir. Yaklaşık 1803 cm<sup>-1</sup>'deki pik kalsiyum oksit partikülleri içerisinde safsızlık olarak bulunan SO<sub>3</sub> bileşiğindeki S-O ve/veya S=O band titreşimleri ve/veya gerilmeleri sonuçlarının toplam kombinasyonlarının örtüşmesi sonucu meydana gelmiştir. Yaklaşık 1459 cm<sup>-1</sup>'deki geniş ve güçlü orjinal pik ve 1054 cm<sup>-1</sup>'deki pik CaO taneciklerindeki Ca-O band titreşimleri ve/veya gerilmeleri ve kalsiyum oksit partikülleri içerisinde safsızlık olarak bulunan SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiklerindeki Si-O ve Al-O band titreşimleri ve/veya gerilmeleri sonuçlarının toplam kombinasyonlarının üst üste çakışması sonucu meydana gelmiştir. Yaklaşık 875 cm<sup>-1</sup> deki pik Si-O band titreşimlerine aittir. Yaklaşık 713 cm<sup>-1</sup> ve 474 cm<sup>-1</sup>'deki pikler O-Si-O bağlarındaki bağ eğilmelerinin değişik kombinasyonlarından kaynaklanıyor olabilir.

Şekil 4.1 b) sonike olmuş, c) termal işleme tabi olmuş ve d) ise HNO<sub>3</sub> ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Bütün bu partikül aşındırma metotları sonucu CaO partiküllerinin spektrumlarında CaO partiküllerine ait karakteristik pikler açıkça görülmektedir. Ayrıca, bu işlemlere tabi olmuş CaO partiküllerin piklerinin şiddeti değişerek daha keskin veya daha geniş birer pik oluşturdukları veya da bu piklerin düşük veya yüksek dalga boyuna kaydıkları ilgili spektrumlarında görülmektedir. Partikül aşındırma metotlarından HNO<sub>3</sub> ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin spektrumunda en belirgin ve göze çarpan özellik 1459 cm<sup>-1</sup>'deki pikde meydana gelmiştir. Bu spektrumdaki bütün pikler daha keskin ve belirgin hale gelirken, 1459 cm<sup>-1</sup>'deki pik çok daha geniş bir pik oluşturmuş ve daha yüksek dalga boyuna kaymıştır. Nitrik asit ile aşındırma işlemi CaO partikülleri üzerinde biraz daha fazla etki göstermiş ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve MgO gibi bileşiklerin bir kısmı aşınarak uzaklaştırılmış ve bunun sonucunda Ca-O, Si-O ve Al-O bandlarından kaynaklanan 1459 cm<sup>-1</sup>'deki orjinal pik çok daha geniş bir hal almıştır. Aşınmaya uğramış partiküllerin ağırlıkları %20-30 daha az çıkmıştır ve bu da gösteriyor ki partiküllerin bazı bileşenleri HNO<sub>3</sub> ile aşındırma sonucu kaybolmuştur.



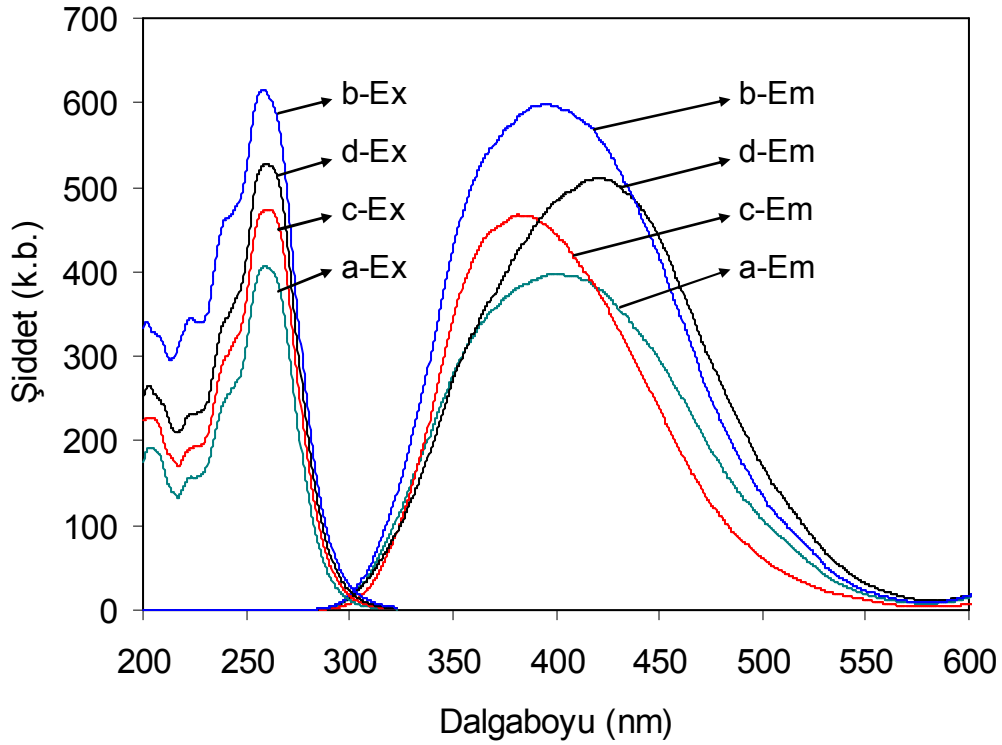


Şekil 4.1. CaO partiküllerinin FT-IR spektrumları; (a) sonike olmamış, (b) sonike olmuş, (c) termal işleme tabi olmuş ve (d) HNO<sub>3</sub> ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri

#### 4.4. Fotoluminesans Spektrometre (FL) Ölçümleri

Sonike olmamış CaO partikülü numunelerinin eksetasyon ve fotoluminesans spektrumları çalışılmıştır. Numuneler 261 nm’de uyarılmıştır. Bu CaO partiküllerinin en önemli özelliklerinden biri olarak, UV ışığıyla iradyasyona tabi tutulması sonucu partiküllerin yoğun bir şekilde mavi rengi yayması olmuştur. Toz halindeki sonike olmamış CaO partiküllerinin fotoluminesans spektrumları Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Maksimum luminesans şiddeti, 402 nm’de gözlenmiştir. Yarı maksimumda spektrum genişliği 123 nm’dir. Sonike olmamış CaO partiküllerinin fotoluminesans kuantum verimi %26 ve uzun uyarılmış-hal hayat süresi 2.43 ns olarak göstermiştir.

Bu çalışmada ayrıca değişik aktivasyon işlemlerinden sonike olmuş, termal ve nitrik asit işlemlerine tabi olmuş CaO partiküllerinin eksetasyon ve emisyon fotoluminesans özellikleri çalışılmış ve karşılaştırmalı olarak spektrumları Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Partiküllerin değişik aktivasyon işlemlerine tabi olmasından sonra luminesans özellikleri gelişmiştir ve piklerinin şiddetleri artmıştır. Aktivasyon işlemlerine tabi olmuş partiküllerin emisyon piklerinin şiddetlerinin artması partiküllerin fotoluminesans kuantum verimlerinin çok daha iyi olduğunu gösterir. Sonike olmuş CaO partikülleri piklerinin şiddetleri en fazla artış gösterirken, termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri piklerinin şiddetleri en az artış göstermiştir. Ayrıca, nitrik asit ile aktive olmuş CaO partikülleri maksimum emisyon piki daha büyük dalgaboyuna ( $\lambda_{\max}=421$  nm) kayarken, termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin emisyon piki daha küçük dalgaboyuna ( $\lambda_{\max}=384$  nm) kaymıştır. Değişik aktivasyon işlemlerine tabi olmuş CaO partiküllerinin fotoluminesans verimleri toplu olarak Çizelge 4.3’de özetlenmiştir.



**Şekil 4.2.** CaO partiküllerinin fotoluminesans spektrumları; (a) sonike olmamış, (b) sonike olmuş, (c) termal işleme tabi olmuş ve (d) HNO<sub>3</sub> ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri. Numuneler 261 nm de uyarılmıştır. Ex: maksimum eksetasyon dalgaboyu, Em: maksimum emisyon dalgaboyu

**Çizelge 4.3.** CaO partiküllerinin fotoluminesans verileri; (a) sonike olmamış, (b) sonike olmuş, (c) termal işleme tabi olmuş ve (d) HNO<sub>3</sub> ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri

Numune	$\lambda_{\max}$ Ex (nm)	In Ex	$\lambda_{\max}$ Em (nm)	In Em	$\phi_f$ (%)	$\tau_f$ (ns)
(a)	262	402	403	397	26	2.43
(b)	261	608	398	597	36	3.34
(c)	262	471	384	466	30	2.77
(d)	263	519	421	511	32	2.98

$\lambda_{\max}$  Ex: maksimum eksetasyon dalgaboyu; In Ex: maksimum eksetasyon şiddeti;

$\lambda_{\max}$  Em: maksimum emisyon dalgaboyu; In Em: maksimum emisyon şiddeti;

$\phi_f$ : kuantum verimi;  $\tau_f$ : uyarılmış-hal hayat süresi

#### 4.5. Kalsiyum Oksit Partikülleri Üzerine Asit ve Bazların Adsorpsiyon Çalışması

Kalsiyum oksit partikülleri genel olarak maddelerin ayrıştırılması, saflaştırılması ve uzaklaştırılması yanında eser düzeyde metal iyonlarının analizi, sıvı kromatografilerinde metal iyonlarının ayrılması ve tayinleri, elektrokimyasal sensörler olarak kullanılan elektroaktif türlerin aktif karbon yüzeyine tutturulması, kirlilik tespitleri ve giderilmesi gibi birçok konularda adsorbent olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada asit ve bazların kalsiyum oksit partikülleri yüzeyindeki adsorpsiyonları çalışılmıştır. Bu çalışma için hidroklorik asit, asetik asit, amonyum hidroksit ve sodyum hidroksit maddeleri seçilmiş ve

bu maddelerin sulu çözeltide kalsiyum oksit partikülleri yüzeyindeki fiziksel etkileşimleri incelenmiştir. Adsorpsiyon verileri kullanılarak Freundlich adsorpsiyon izotermi ve Langmuir adsorpsiyon izotermi çizilerek fiziksel adsorpsiyon sabitleri hesaplanmıştır. Termodinamik parametreler değişik sıcaklıklardaki adsorpsiyonları incelenerek değerlendirilmiştir.

Bu çalışmada, aşağıdaki Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon formülleri kullanılarak izoterm çizilmiş ve termodinamik parametreler ile Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon sabitleri hesaplanmıştır.

$$Y = kc^{1/n}$$

veya

$$\frac{x}{m} = k c^{1/n}$$

Burada; Y, adsorbentın kütlesi başına adsorplanan madde miktarı, x, m kütlesinin adsorpladığı gaz veya sıvı miktarı, c, adsorplanan sıvının derişimi (c yerine P alınabilir), k ve n adsorplanan veya adsorplayanın özelliklerine ve sıcaklığa bağlı sabitlerdir. Yukarıdaki bağıntıların logaritmaları alınır;

$$\log Y = \log k + \frac{1}{n} \log c$$

veya

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k + \frac{1}{n} \log c$$

bağıntısı elde edilir ve  $\log\left(\frac{x}{m}\right)$ 'e karşı  $\log c$  grafiğe alınırsa bir doğru elde edilir.

Doğrunun eğimi  $1/n$ 'yi, kayma değeri de  $\log k$ 'yi verir.

$$\frac{c}{Y} = \frac{1}{kY_{\max}} + \frac{c}{Y_{\max}}$$

Bu denklem Langmuir adsorpsiyon izotermi denklemdir. Eğer bir sistem Langmuir denklemini takip ediyorsa, c'ye karşı c/Y grafiği çizildiğinde, eğimi  $1/Y_{\max}$ 'a eşit olan ve kesim noktası (kayma)  $1/kY_{\max}$ 'a eşit olan bir doğru elde edilir.

Üzerinde çalışılmakta olan özel bir sistem için ve verilen bir sıcaklıktaki  $Y_{\max}$  ve k değerleri sabittir. Adsorpsiyon sabiti k adsorpsiyon serbest enerjisi ile aşağıda gösterildiği şekilde ilişkilendirilebilir. Bu çalışmada adsorpsiyon serbest enerji değerleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır (Gürses ve ark., 1992):

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT (\ln k + 4.02)$$

Burada,  $\Delta G_{ads}^0$  adsorpsiyon serbest enerjisini,  $R$  gaz sabitini,  $T$  mutlak sıcaklığı ve  $k$  ise adsorpsiyon sabitini göstermektedir.

Bir düz-zincirli asitin yan-kesit alanı (cross-sectional area),  $A_a$ , yaklaşık olarak  $21 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  olarak alınabilir. Böylece adsorbentın özel yüzeyalanı  $S$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) olarak aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$S = A_a N_A Y_{\max}$$

Burada  $N_A$  Avogadro sayısıdır.

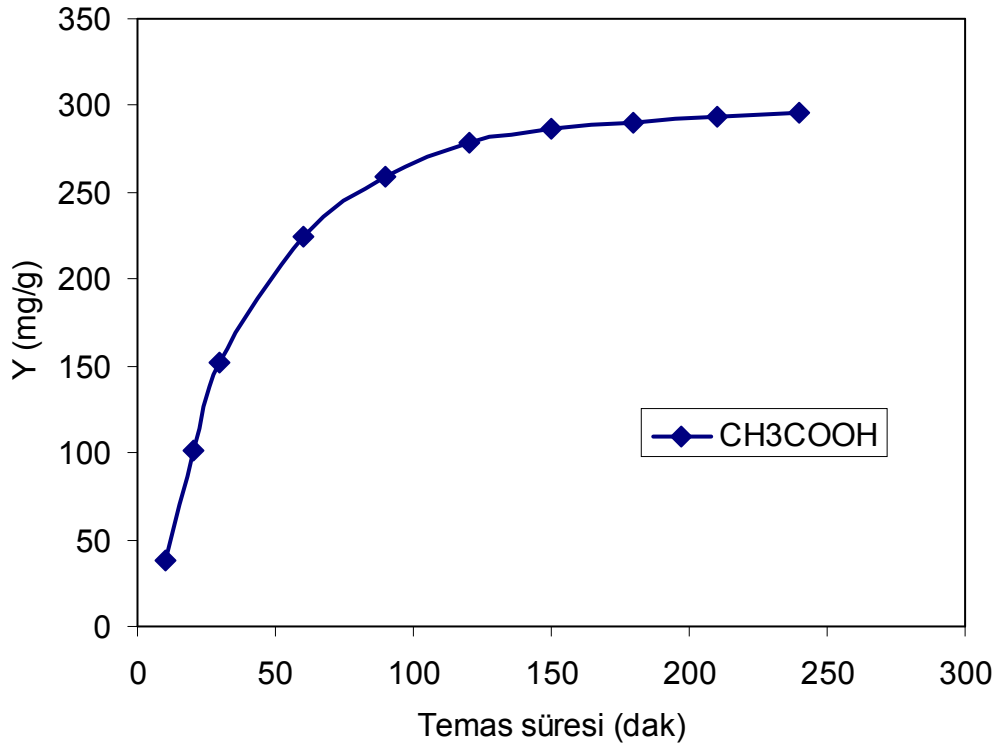
Bu çalışmada, değişik asit ve bazların kalsiyum oksit partikülleri üzerindeki adsorpsiyonu Freundlich ve Langmuir izotermine göre incelenmiştir. Bilinen, değişik derişimlerdeki asit örneklerinin, kalsiyum oksit partiküllerinin adsorpsiyonundan sonraki derişimleri asit–baz titrasyonu ile bulunarak,  $k$  ve  $n$  değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon serbest enerji değerleri ve adsorbentın özel yüzey alanı hesaplanmıştır.

#### 4.6. Sonike Olmamış, Sonike Olmuş, Nitrik Asit ve Termal İşleme Tabi Olmuş Kalsiyum Oksit Partikülleri Üzerine Temas Süresinin Etkisi

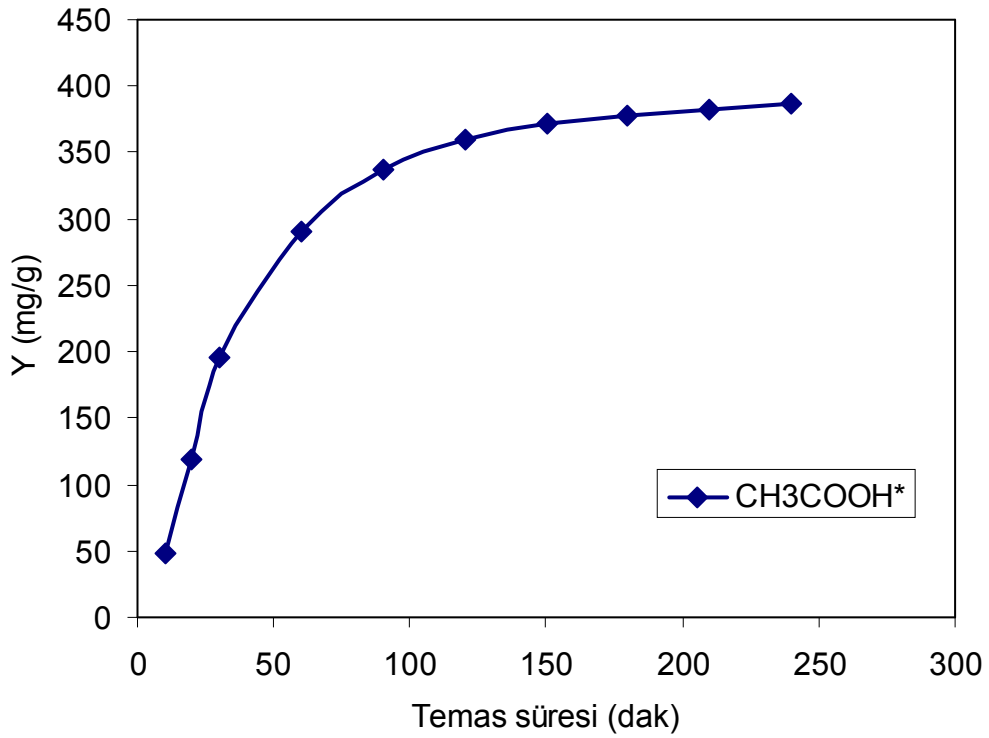
Bu çalışmada sonike olmamış ve sonike olmuş kalsiyum oksit partikülleri üzerine adsorpsiyon temas süresinin etkilerini gösteren farklı asit ve bazların adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Sonike olmamış kalsiyum oksit üzerine NaOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , HCl ve  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , baz ve asitlerinin adsorpsiyon temas sürelerinin etkilerini gösteren adsorpsiyon izotermine grafikleri sırasıyla hazırlanmıştır. Örnek olarak sonike olmamış CaO üzerine sadece  $\text{CH}_3\text{COOH}$  adsorbantının adsorpsiyon temas süresinin etkisini gösteren adsorpsiyon izotermi grafiği Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Bu baz ve asitlerin adsorpsiyon doyum dengelerine ulaşmaları yaklaşık olarak sırasıyla 129, 136, 145 ve 155 dakika civarında gerçekleşmiştir. Genel olarak bütün adsorbantlar için yaklaşık 120 dakikaya kadar adsorplanma olayı hızlı ve büyük miktarda gerçekleşirken 120 dakikadan sonra adsorplanma seviyesi belirli bir düzeyde kalarak adsorplanan madde miktarı çok az değişmiş ve sonuçta sabit paralel bir düzeyde kalmıştır. Sonike olmuş kalsiyum oksit partikülleri üzerine NaOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , HCl ve  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , baz ve asitlerinin adsorpsiyon temas sürelerinin etkilerini gösteren adsorpsiyon izotermine grafikleri sırasıyla hazırlanmıştır. Örnek olarak sonike olmuş CaO üzerine sadece  $\text{CH}_3\text{COOH}$  adsorbantının adsorpsiyon temas süresinin etkisini gösteren adsorpsiyon izotermi grafiği Şekil 4.4’de gösterilmiştir. Çalışılan bu baz ve asitlerin adsorpsiyon doyum dengelerine ulaşmaları yaklaşık olarak sırasıyla 140, 150, 165 ve 180 dakika civarında gerçekleşmiştir. Genel olarak bütün adsorbantlar için yaklaşık 130 dakikaya kadar adsorplanma olayı hızlı ve büyük miktarda gerçekleşirken 130 dakikadan sonra adsorplanma seviyesi yavaş yavaş belirli bir düzeyde kalarak adsorplanan madde miktarı çok az değişmiş ve sonuçta sabit paralel bir düzeyde kalmıştır. Sonike olmamış ve sonike olmuş kalsiyum oksit partikülleri üzerine temas süresinin etkilerini gösteren farklı asit ve bazların karşılaştırmalı adsorpsiyon izotermi toplam olarak ayrıca Şekil 4.5’de gösterilmiştir. Sonike olmamış ve sonike olmuş kalsiyum oksit partiküllerinin karşılaştırılmalı adsorpsiyon izoterminden açıkça görüleceği gibi sonike olmuş kalsiyum oksit partiküllerinin sonike olmamış kalsiyum oksit partiküllerine göre adsorpsiyon dengelerine ulaşmaları yaklaşık olarak 16-22 dakika daha uzun sürmüştür. Ayrıca, sonike olmuş kalsiyum oksit partiküllerinin adsorplanmış olduğu adsorbant miktarlarının sonike olmamış kalsiyum oksit

partiküllerinin adsorplamış olduğu adsorbant miktarlarına göre daha fazla olduğu açıkça grafiklerde görülebilmektedir.

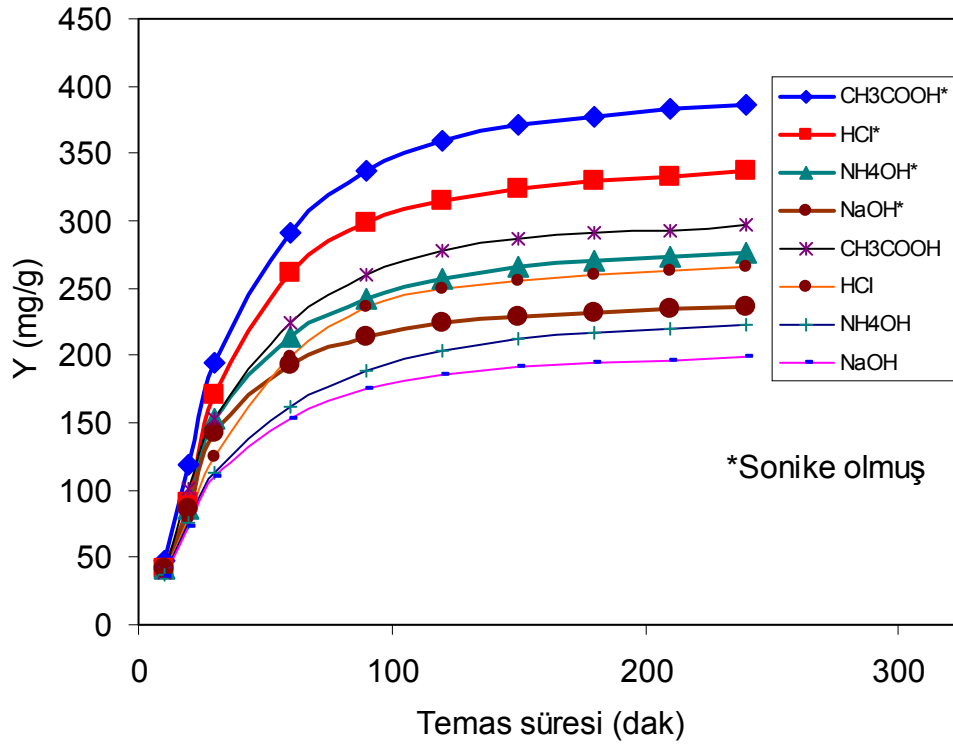
Bu çalışmada sonike olmamış ve sonike olmuş CaO partikülleri yanında, termal ve nitrik asit işlemlerine tabi olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH, NH<sub>4</sub>OH, HCl ve CH<sub>3</sub>COOH, baz ve asitlerinin adsorpsiyon temas sürelerinin etkilerini gösteren adsorpsiyon izotermeleri de incelenmiş ve bütün bu adsorbantların adsorpsiyon izotermelerinin karşılaştırılmalı grafikleri sırasıyla Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Bütün adsorbantlar için, sonike olmamış, sonike olmuş, termal ve nitrik asit işlemlerine tabi olmuş CaO partiküllerinin karşılaştırılmalı adsorpsiyon izotermelerinden açıkça görüleceği gibi sonike olmuş CaO partiküllerinin adsorpsiyon dengelerine ulaşmaları en uzun sürerken, sonike olmamış CaO partiküllerinin adsorpsiyon dengelerine ulaşmaları en kısa sürmüştür. Buna ilaveten, termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin adsorpsiyon dengelerine ulaşmaları sonike olmamış CaO partiküllerinin adsorpsiyon dengelerine ulaşmasından daha uzun sürerken, nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin adsorpsiyon dengelerine ulaşmaları sonike olmamış ve termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin adsorpsiyon dengelerine ulaşmalarından daha uzun sürmüştür. Başka bir deyişle, en uzun süreyi sonike olmuş CaO partikülleri adsorpsiyon dengesine ulaşmak için alırken, sonra nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO, ondan sonra termal işleme tabi olmuş CaO ve en sonra da sonike olmamış CaO partikülleri almıştır. Dolayısıyla sonike olmuş CaO partiküllerinin adsorplamış olduğu adsorbant miktarları en fazla olurken, sonra nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin adsorplamış olduğu adsorbant miktarları, daha sonra ise termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin adsorplamış olduğu adsorbant miktarları olmuştur. Sonike olmamış CaO partiküllerinin adsorplamış olduğu adsorbant miktarları ise en az olmuştur. Çalışılan bütün adsorbantlar için benzer sonuçlar elde edilmiştir.



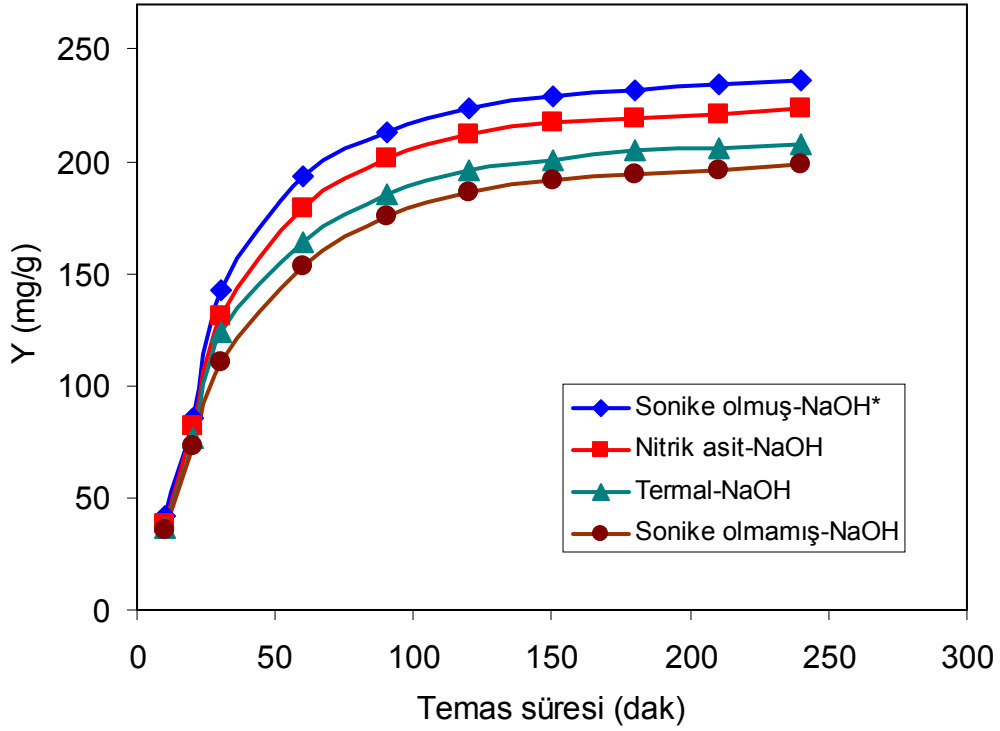
Şekil 4.3. Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren  $\text{CH}_3\text{COOH}$  adsorpsiyon izotermi



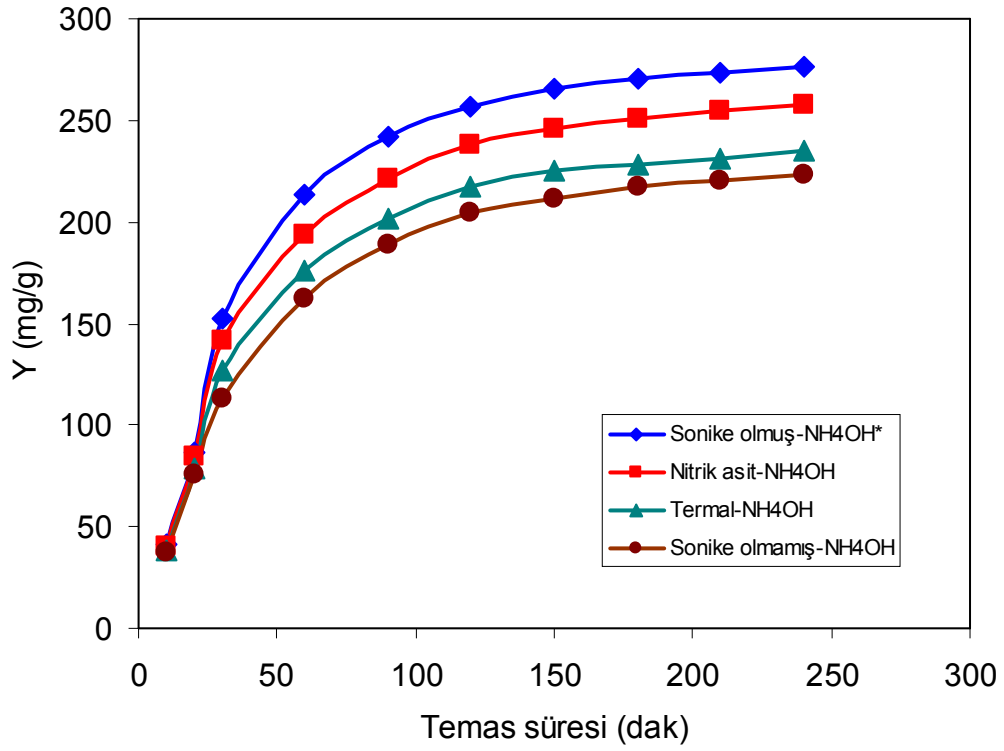
Şekil 4.4. Sonike olmuş CaO üzerine temas süresinin etkisini gösteren  $\text{CH}_3\text{COOH}$  adsorpsiyon izotermi



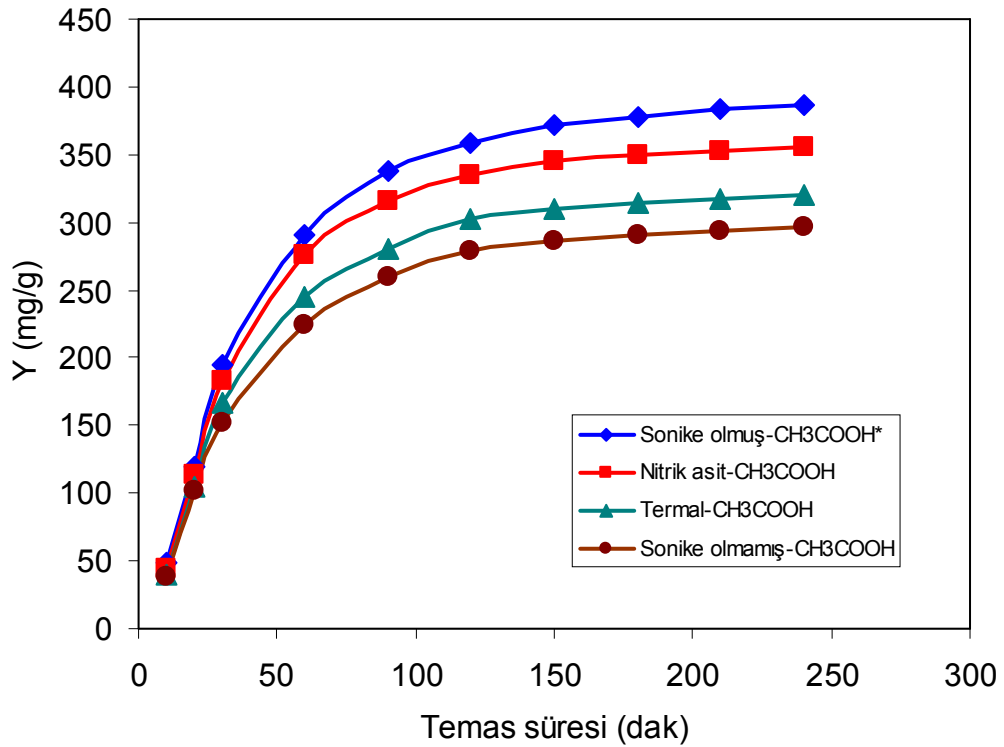
Şekil 4.5. Sonike olmamış ve sonike olmuş kalsiyum oksit partikülleri üzerine temas süresinin etkilerini gösteren farklı asit ve bazların adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.6. Sonike olmamış, sonike olmuş, termal ve nitrik asit işlemine tabi olmuş CaO partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren NaOH adsorpsiyon izotermi

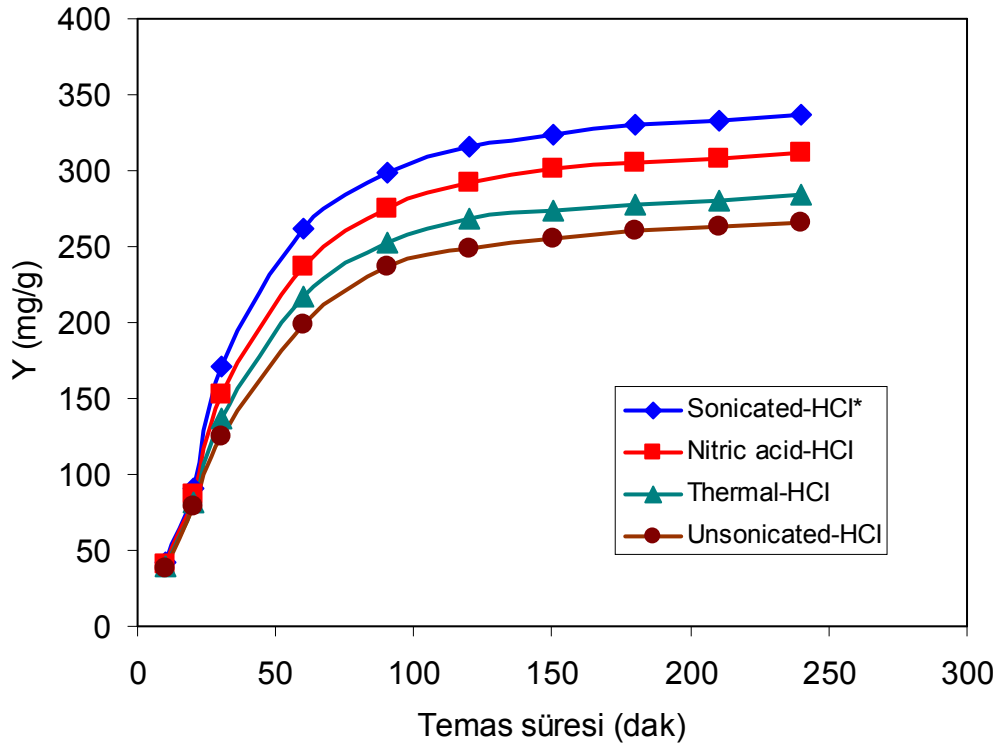


Şekil 4.7. Sonike olmamış, sonike olmuş, termal ve nitrik asit işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren NH<sub>4</sub>OH adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.8. Sonike olmamış, sonike olmuş, termal ve nitrik asit işleme tabi olmuş ve CaO partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren CH<sub>3</sub>COOH adsorpsiyon izotermi



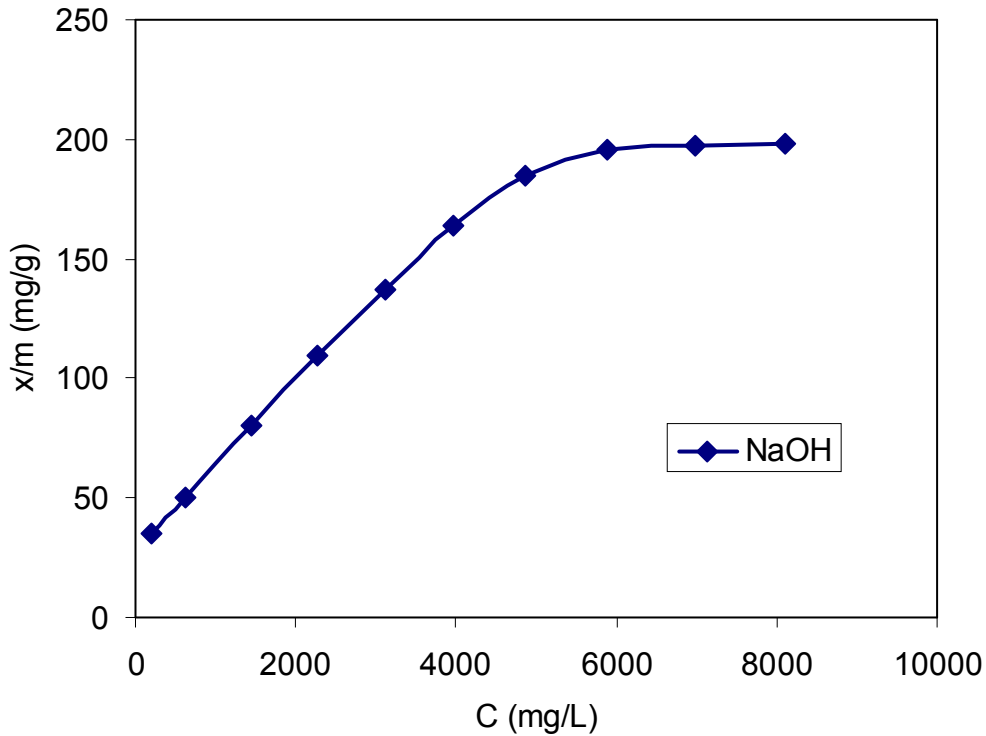


Şekil 4.9. Sonike olmamış, sonike olmuş, termal ve nitrik asit işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren HCl adsorpsiyon izotermleri

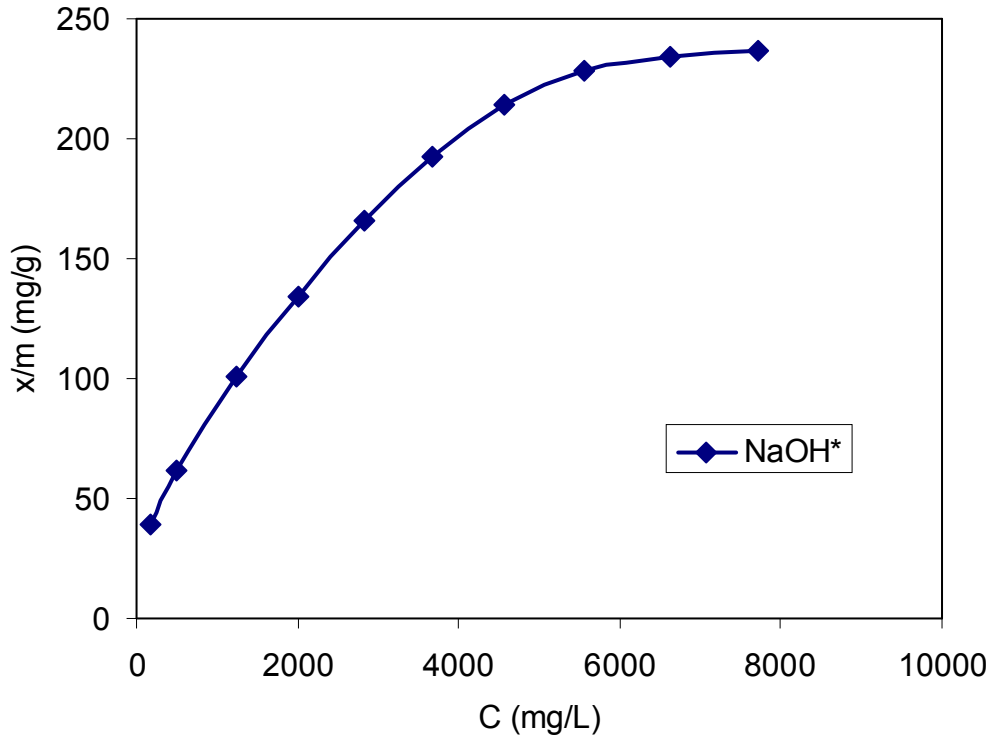
#### 4.7. Sonike Olmamış, Sonike Olmuş, Nitrik Asit ve Termal İşleme Tabi Olmuş Kalsiyum Oksit Partiküllerinin Freundlich Adsorpsiyon İzotermleri Üzerine Sonike, Nitrik Asit ve Termal İşlemlerinin Etkisi

Bu çalışmanın amaçlarından biri olan sonike işleminin adsorpsiyona katkılarını araştırmak için sonike olmamış ve sonike olmuş CaO partikülleri üzerine sonike işleminin etkilerini gösteren farklı asit ve bazların Freundlich adsorpsiyon izotermleri çalışılmıştır. Örnek olarak sadece NaOH adsorbantı için, sonike olmamış CaO partikülleri üzerine NaOH Freundlich adsorpsiyon izotermleri Şekil 4.10'da, sonike olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH Freundlich adsorpsiyon izotermleri ise Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Maksimum adsorplanan NaOH adsorbant miktarı sonike olmamış CaO partikülleri için yaklaşık 198 mg/g iken sonike olmuş CaO partikülleri için yaklaşık 236 mg/g olarak ölçülmüştür. Bu değerler açıkça gösteriyor ki sonike işlemi adsorpsiyon kapasitesini büyük bir oranda artırmıştır. Diğer bütün adsorbantlar için, sonike olmamış ve sonike olmuş CaO partikülleri üzerine sonike işleminin etkilerini gösteren farklı asit ve bazların Freundlich adsorpsiyon izotermleri karşılaştırılmalı olarak toplu halde Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Grafiklerden de görüleceği gibi sonike olmuş CaO partiküllerinin adsorpladıkları adsorbant miktarları sonike olmamış CaO partiküllerinin adsorpladıkları adsorbant miktarlarından çok daha fazla çıkmıştır. Bu da sonike işlemi partiküllerin adsorpsiyon kapasitelerini önemli bir oranda artırdığını açıkça göstermiştir. Maksimum adsorplanan adsorbant miktarları nümerik olarak kendilerine ait olan grafiklerde okunabilmektedir. Bu çalışmanın amaçlarından bir diğeri ise adsorpsiyon geliştirme tekniklerinden nitrik asit ve termal işleme tabi tutma yöntemlerinin adsorpsiyona katkılarını araştırmak için nitrik asit ve termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine nitrik asit ve termal işlemlerin etkilerini

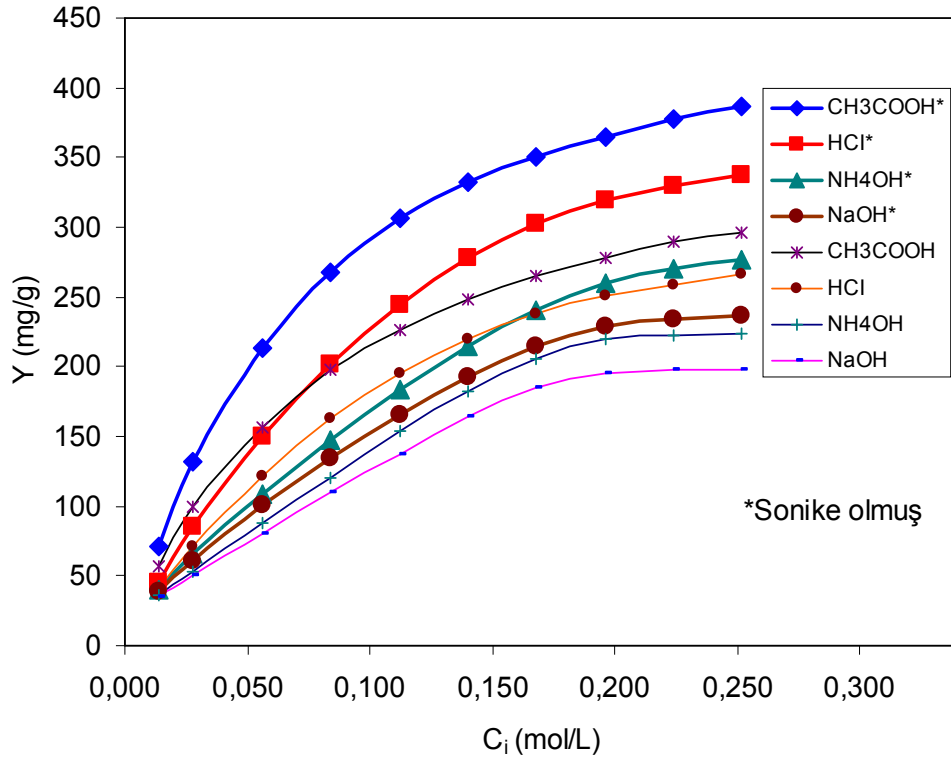
gösteren farklı asit ve bazların Freundlich adsorpsiyon izotermi çalışılmıştır. Bütün adsorbantlar için sonike olmamış ve nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine nitrik asit işleminin etkilerini gösteren farklı asit ve bazların Freundlich adsorpsiyon izotermi karşılaştırılmalı olarak toplu halde Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Bütün adsorbantlar için sonike olmamış ve termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine termal işleminin etkilerini gösteren farklı asit ve bazların Freundlich adsorpsiyon izotermi karşılaştırılmalı olarak toplu halde Şekil 4.14'de gösterilmiştir. Her iki metot sonucunda elde edilen grafiklerden de görüleceği gibi nitrik asit ile işleme tabi olmuş ve termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin adsorpladıkları adsorbant miktarları sonike olmamış CaO partiküllerinin adsorpladıkları adsorbant miktarlarından çok daha fazla çıkmıştır. Bu da nitrik asit ile işleme tabi tutma ve termal işleme tabi tutma yöntemlerinin CaO partiküllerinin adsorpsiyon kapasitelerini önemli bir oranda arttırdığını açıkça göstermiştir. Bu etkinin nitrik asit ile işleme tabi olmuş partiküllerde termal işleme tabi olmuş partiküllere göre çok daha fazla olduğu bulunmuştur. Başka bir deyişle en fazla etkiyi sonike işleminin, daha sonra nitrik asit işleminin ve ondan sonra termal işlemin göstermiştir. Maksimum adsorplanan madde miktarları nümerik olarak kendilerine ait olan grafiklerde rahatlıkla okunabilmektedir. Örnek olarak sadece NaOH adsorbantı için, sonike olmamış CaO partikülleri üzerine NaOH Freundlich adsorpsiyon eğim grafiği Şekil 4.15'de, sonike olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH Freundlich adsorpsiyon eğim grafiği ise Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Bu eğim grafikleri kullanılarak k ve n gibi Freundlich adsorpsiyon sabitleri hesaplanmıştır. Çalışılan bütün adsorbantlar için ve uygulanan adsorpsiyon geliştirme tekniklerine göre toplu sonuçlar Çizelge 4.4'te özetlenmiştir.



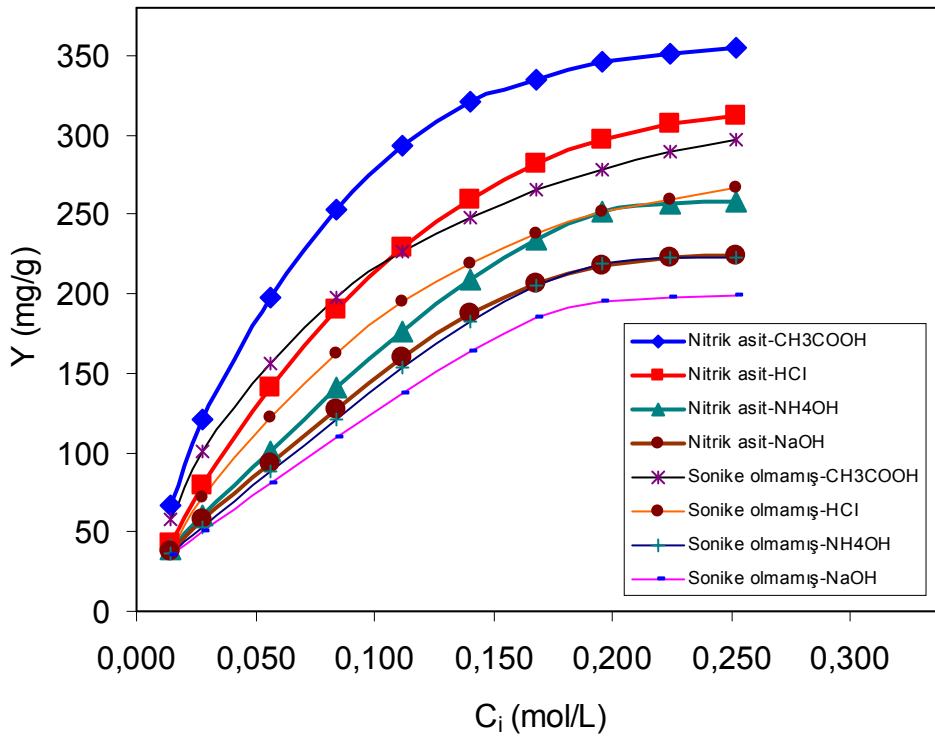
**Şekil 4.10.** Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine NaOH Freundlich adsorpsiyon izotermi



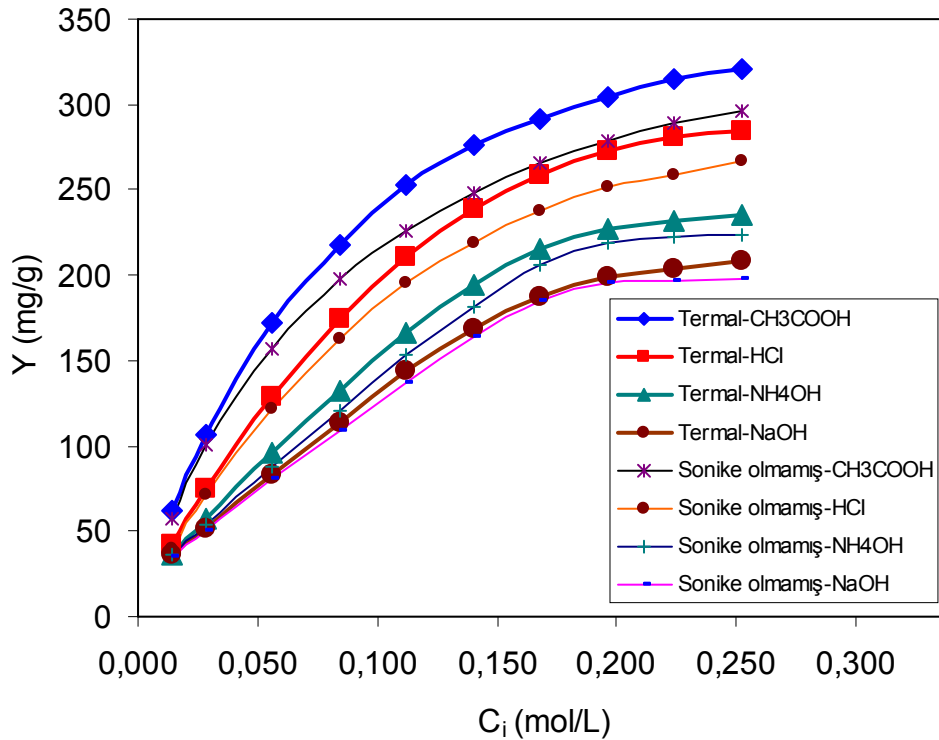
Şekil 4.11. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine sonike işleminin etkisini gösteren NaOH adsorpsiyon Freundlich izotermini



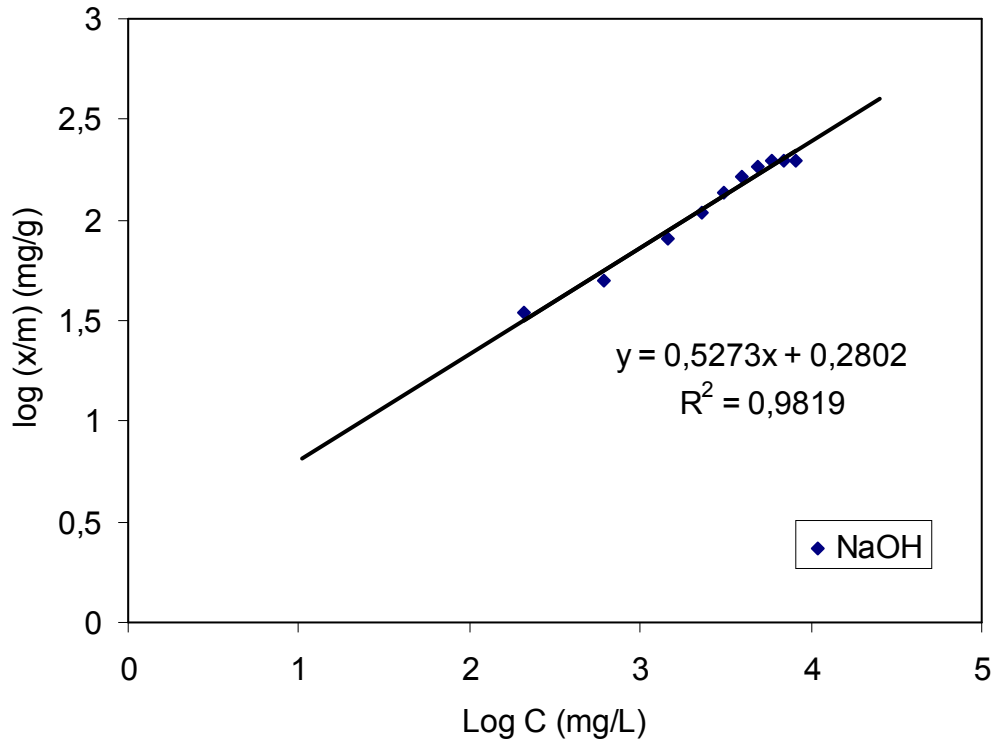
Şekil 4.12. Sonike olmamış ve sonike olmuş CaO partikülleri üzerine sonike işleminin etkilerini gösteren farklı asit ve bazların Freundlich adsorpsiyon izotermi



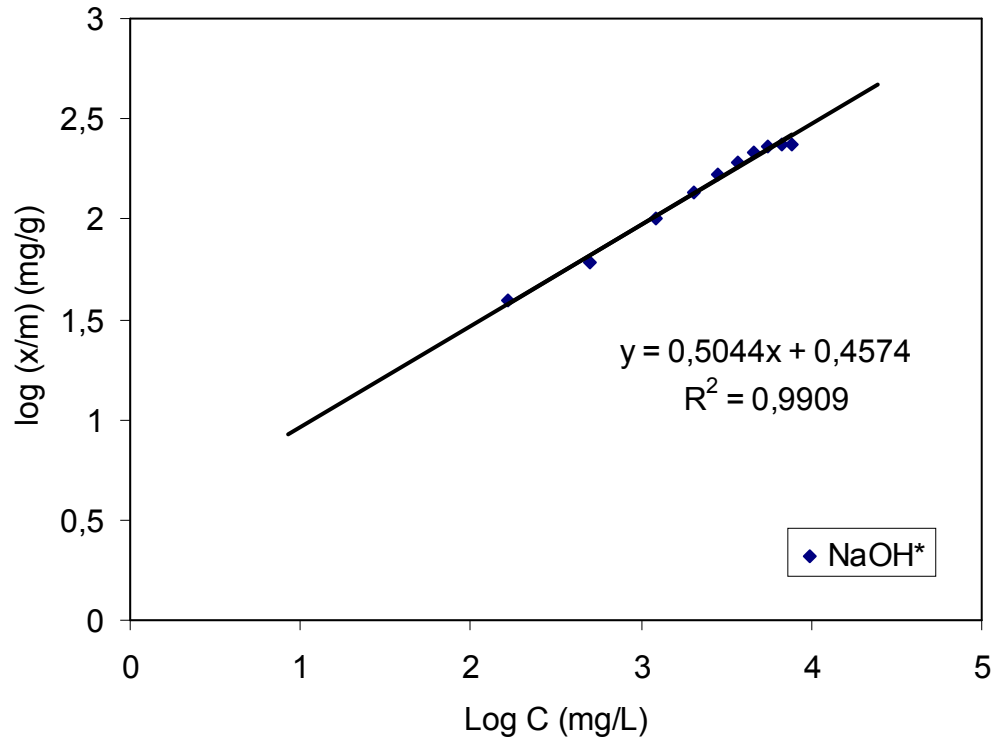
Şekil 4.13. Sonike olmamış ve nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine HNO<sub>3</sub> etkilerini gösteren farklı asit ve bazların Freundlich adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.14. Sonike olmamış ve termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine termal etkileri gösteren farklı asit ve bazların Freundlich adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.15. Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine NaOH Freundlich adsorpsiyon eğim grafiği



Şekil 4.16. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH Freundlich adsorpsiyon eğim grafiği

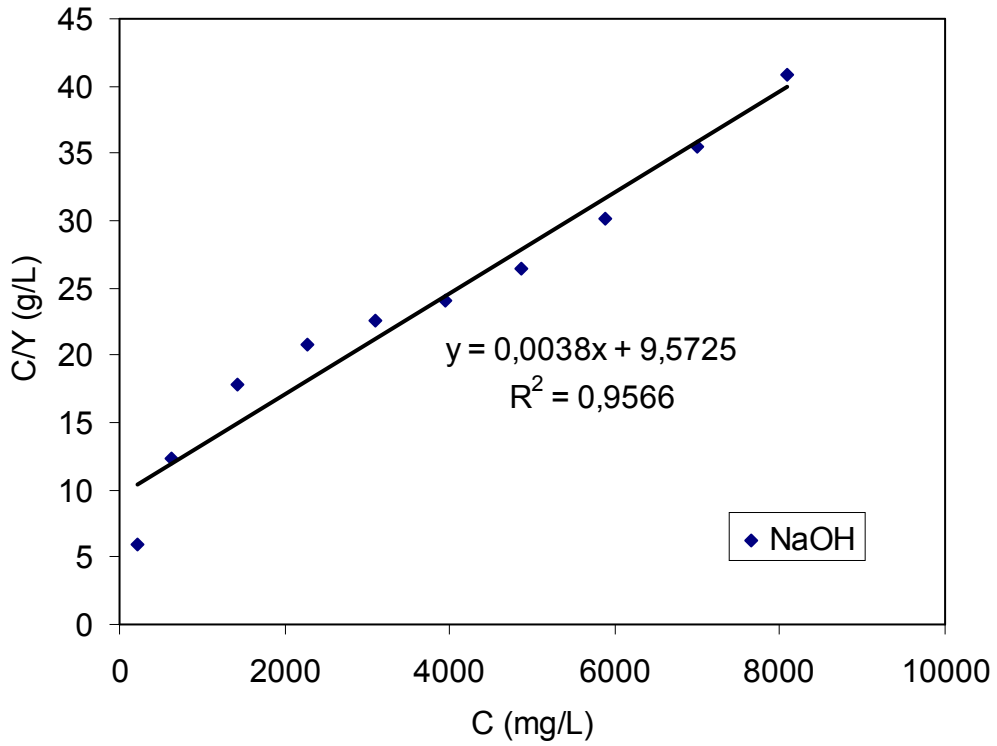
**Çizelge 4.4.** Sonike olmuş, nitrik asit ve termal işlemlere tabi olmuş ve sonike olmamış CaO partikülleri üzerinde değişik CH<sub>3</sub>COOH, HCl, NH<sub>4</sub>OH ve NaOH adsorbantlarının 25 °C deki Freundlich adsorpsiyon izotermleri verilerininin toplam sonuçları

Adsorbant	T (°C)	Eğim (L/g)	Kayma (mg/g)	R <sup>2</sup>	n (g/L)	k (mg/g)	ΔG <sup>o</sup> <sub>ads</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> COOH	<sup>a</sup> 25	0,368	1,142	0,969	2,715	13,858	-16,481
	<sup>b</sup> 25	0,393	1,017	0,967	2,545	10,387	-15,767
	<sup>c</sup> 25	0,416	0,858	0,979	2,402	7,218	-14,864
	<sup>d</sup> 25	0,423	0,784	0,982	2,362	6,074	-14,437
HCl	<sup>a</sup> 25	0,442	0,928	0,979	2,265	8,468	-15,261
	<sup>b</sup> 25	0,464	0,807	0,977	2,157	6,409	-14,569
	<sup>c</sup> 25	0,471	0,728	0,982	2,125	5,349	-14,122
	<sup>d</sup> 25	0,477	0,661	0,982	2,095	4,577	-13,735
NH <sub>4</sub> OH	<sup>a</sup> 25	0,487	0,631	0,993	2,053	4,273	-13,565
	<sup>b</sup> 25	0,503	0,546	0,982	1,987	3,517	-13,082
	<sup>c</sup> 25	0,516	0,457	0,987	1,938	2,864	-12,573
	<sup>d</sup> 25	0,518	0,416	0,981	1,931	2,608	-12,341
NaOH	<sup>a</sup> 25	0,504	0,457	0,991	1,983	2,867	-12,576
	<sup>b</sup> 25	0,523	0,366	0,987	1,914	2,323	-12,054
	<sup>c</sup> 25	0,524	0,311	0,983	1,910	2,045	-11,738
	<sup>d</sup> 25	0,527	0,280	0,982	1,897	1,906	-11,564

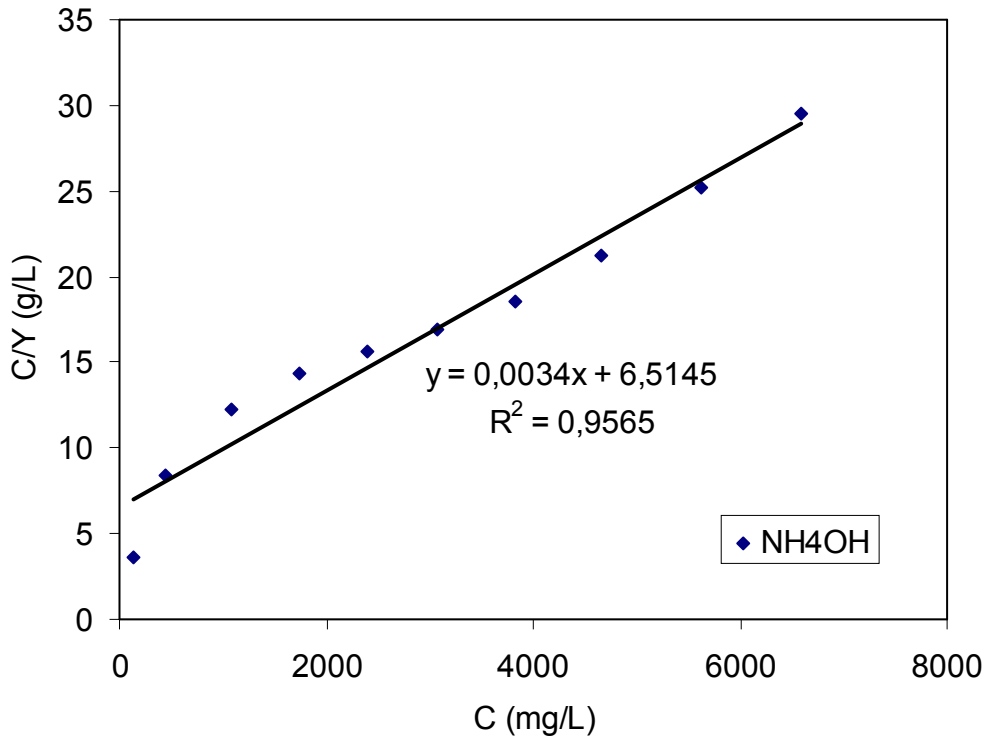
Not: Tabloda a) sonike olmuş, b) nitrik asit ile işleme tabi olmuş, c) termal işleme tabi olmuş ve d) sonike olmamış CaO partikülleri üzerine yapılan sonuçları göstermektedir.

#### 4.8. Langmuir Adsorpsiyon İzotermleri Üzerine Sonike, Nitrik Asit ve Termal İşlemlerinin Etkisi

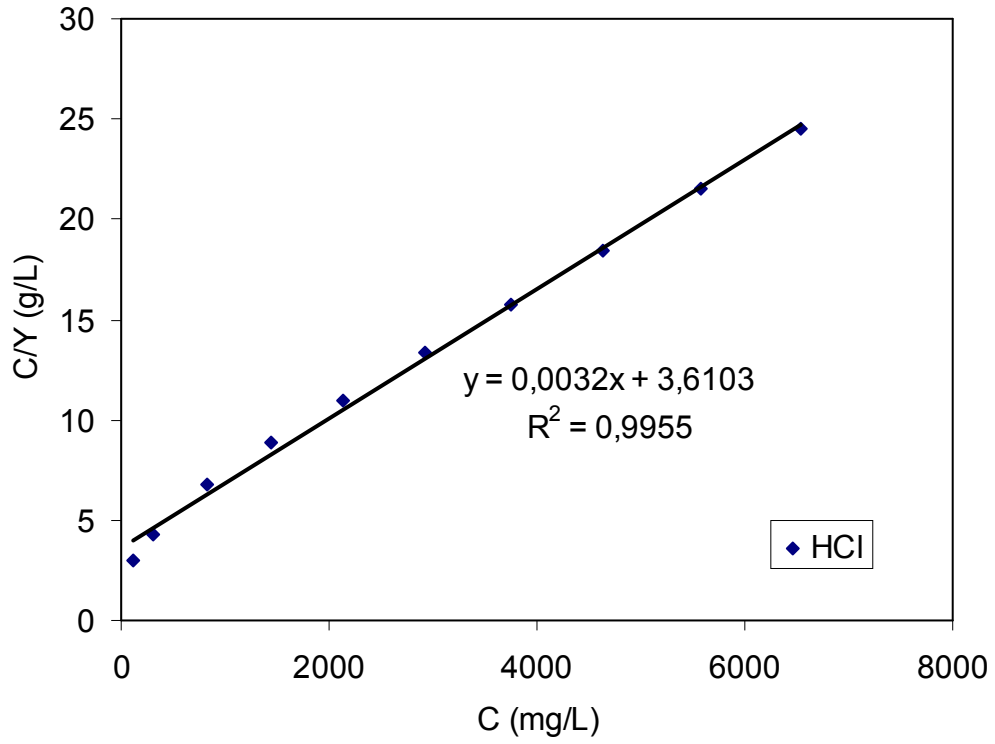
Langmuir adsorpsiyon izotermleri üzerine sonike işleminin etkisi ayrıca çalışılmıştır. Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine NaOH, NH<sub>4</sub>OH, HCl ve CH<sub>3</sub>COOH adsorbantlarının Langmuir adsorpsiyon izotermleri sırasıyla Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de gösterilmiştir. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH, NH<sub>4</sub>OH, HCl ve CH<sub>3</sub>COOH adsorbantlarının Langmuir adsorpsiyon izotermleri ise sırasıyla Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de verilmiştir. Bu çalışmada Langmuir adsorpsiyon izotermleri üzerine sonike işlemi yanında nitrik asit ve termal işlemlerinin etkileri de araştırılmıştır. Örnek olarak sadece CH<sub>3</sub>COOH adsorbantının Langmuir adsorpsiyon izotermleri nitrik asit ile işleme tabi olmuş ve termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri için sırasıyla Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’da verilmiştir. Bütün adsorpsiyon geliştirme metotları uygulanmış CaO partikülleri üzerine çizilen bu Langmuir adsorpsiyon grafikleri kullanılarak  $Y_{max}$ , k ve  $\Delta G^o$  gibi Langmuir adsorpsiyon parametreleri hesaplanmıştır. Çalışılan bütün adsorbantlar için ve uygulanan adsorpsiyon geliştirme tekniklerine göre toplu sonuçlar Çizelge 4.5’de özetlenmiştir.



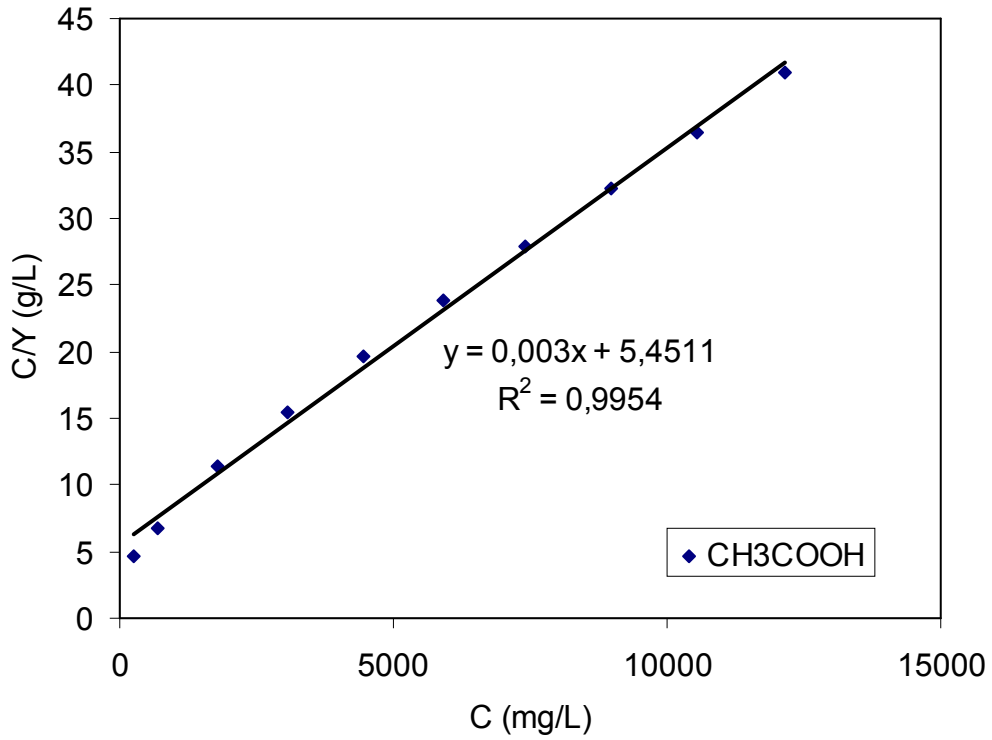
Şekil 4.17. Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine NaOH Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.18. Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine NH<sub>4</sub>OH Langmuir adsorpsiyon izotermi

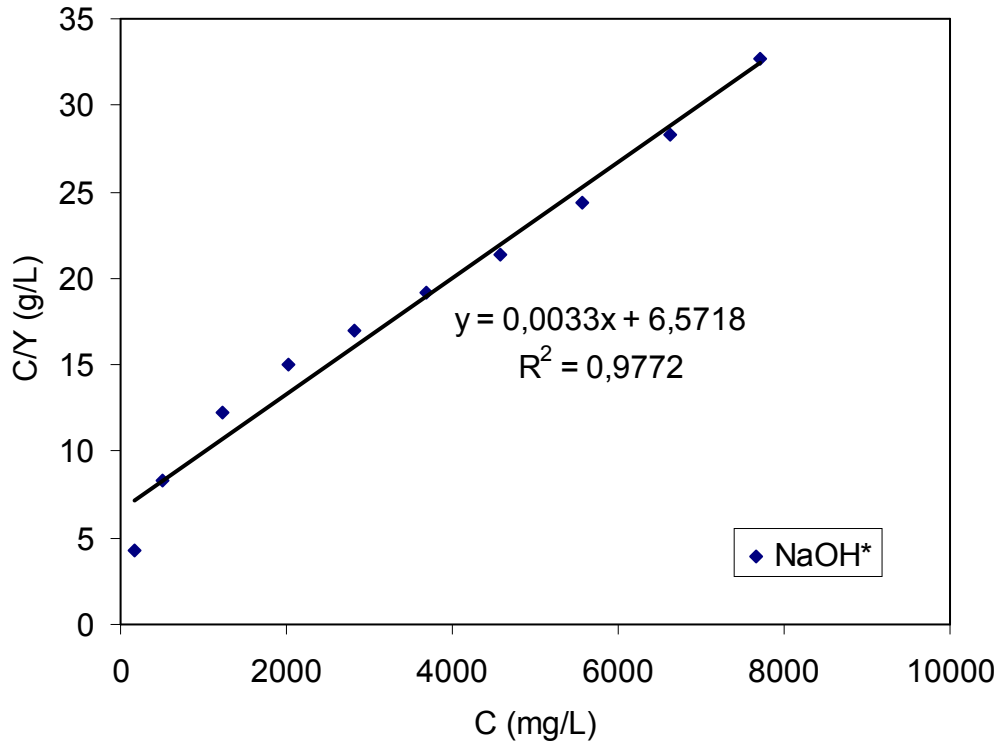


Şekil 4.19. Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine HCl Langmuir adsorpsiyon izotermi

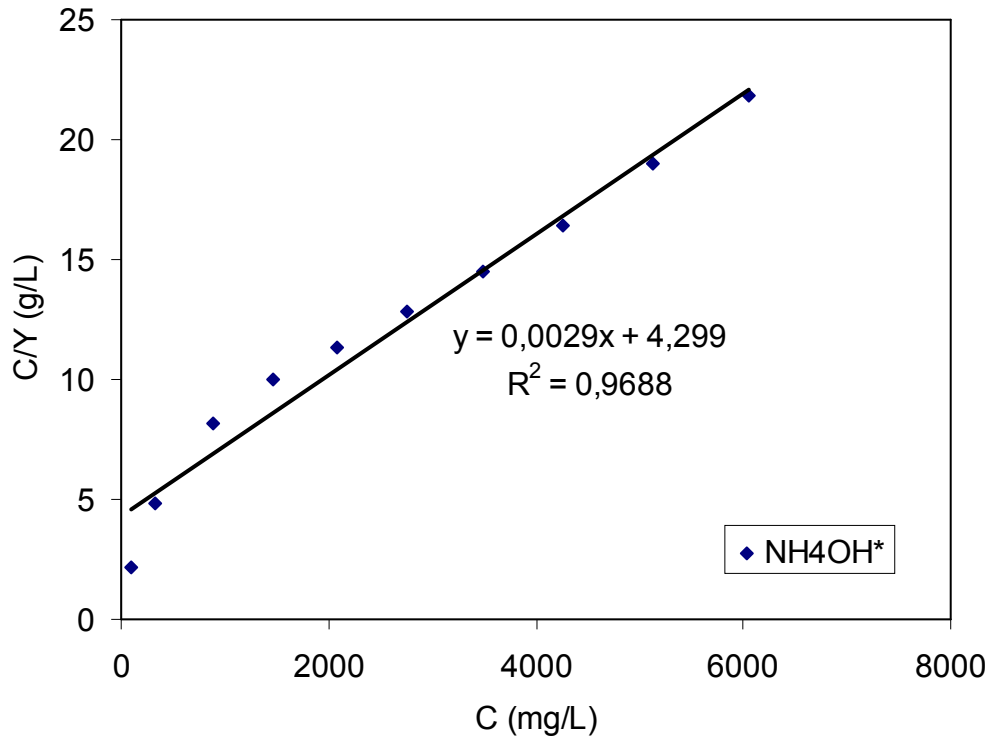


Şekil 4.20. Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH Langmuir adsorpsiyon izotermi

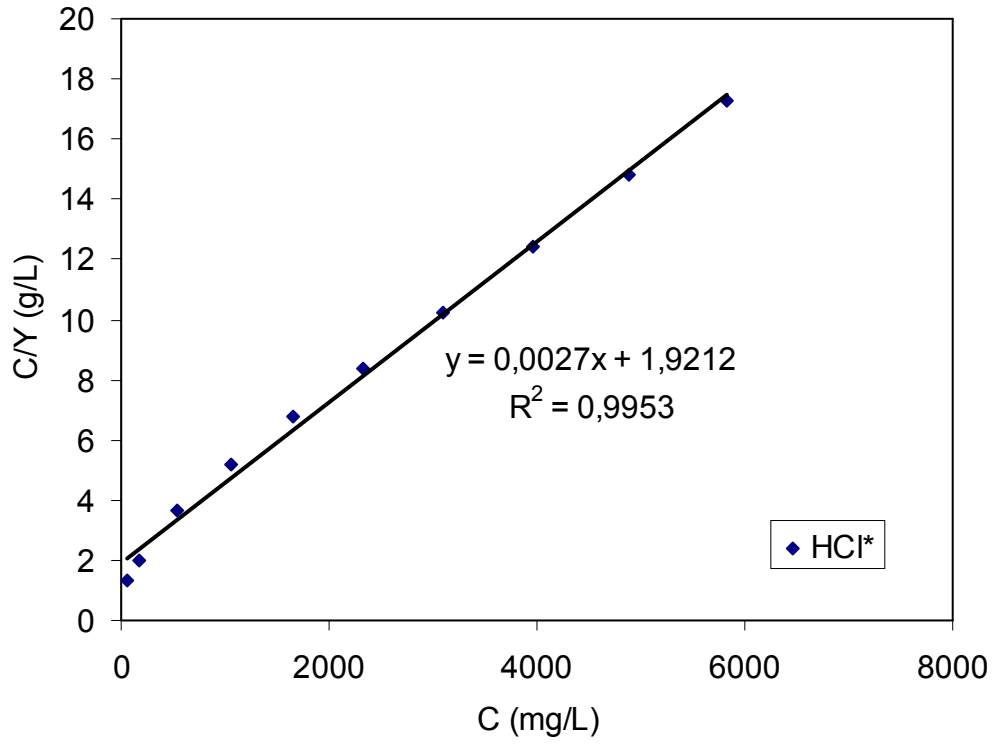




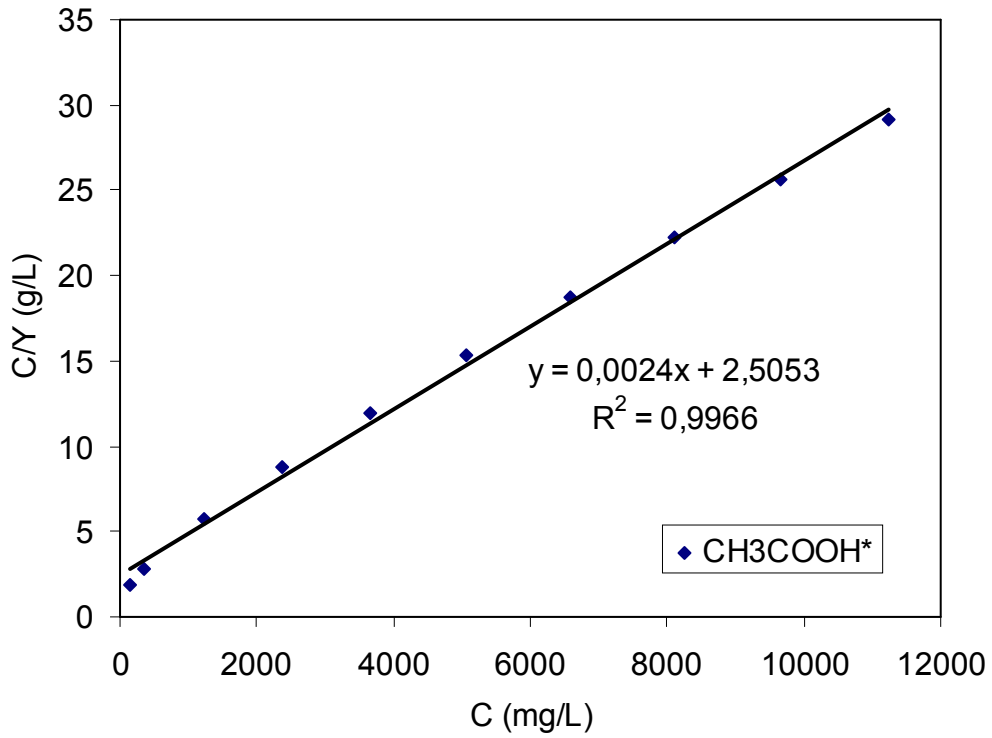
Şekil 4.21. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine sonike işleminin etkisini gösteren NaOH Langmuir adsorpsiyon izotermi



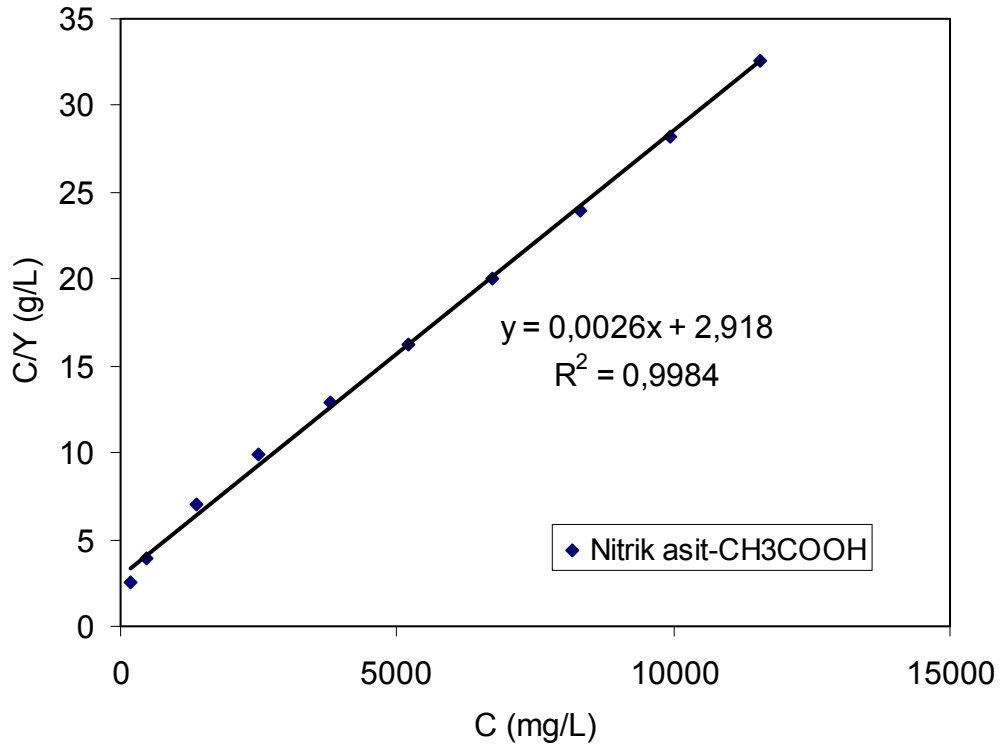
Şekil 4.22. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine sonike işleminin etkisini gösteren NH<sub>4</sub>OH Langmuir adsorpsiyon izotermi



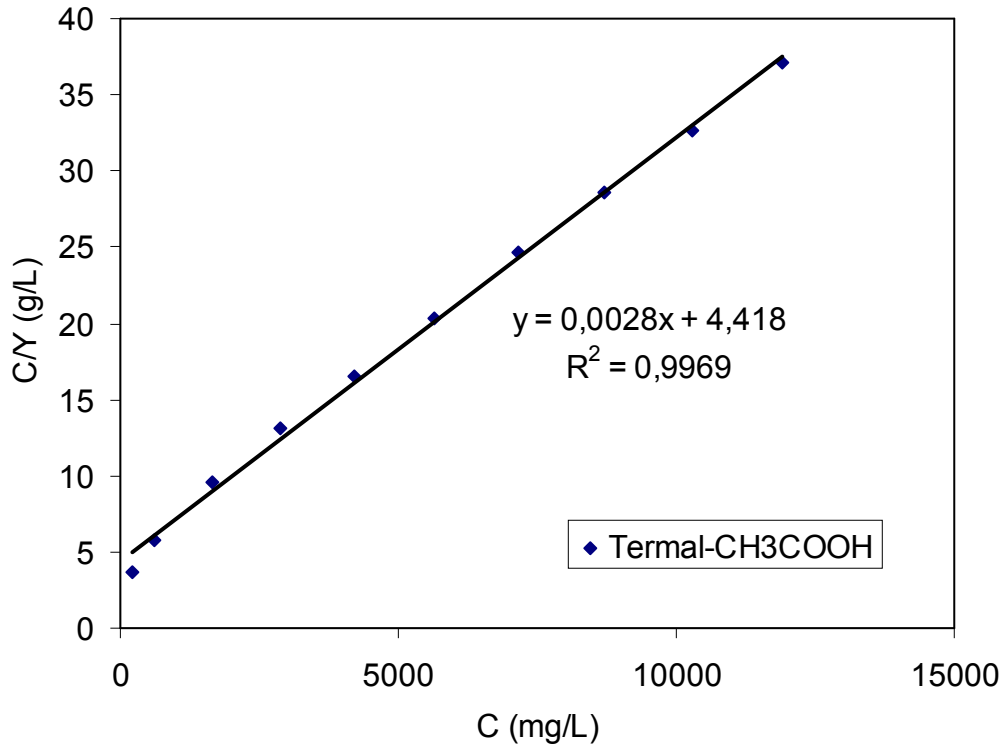
Şekil 4.23. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine sonike işleminin etkisini gösteren HCl Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.24. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine sonike işleminin etkisini gösteren CH<sub>3</sub>COOH Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.25. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine HNO<sub>3</sub> işleminin etkisini gösteren CH<sub>3</sub>COOH Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.26. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine termal işlemin etkisini gösteren CH<sub>3</sub>COOH Langmuir adsorpsiyon izotermi

**Çizelge 4.5.** Sonike olmuş, nitrik asit ve termal işlemlere tabi olmuş ve sonike olmamış CaO partikülleri üzerinde değişik CH<sub>3</sub>COOH, HCl, NH<sub>4</sub>OH ve NaOH adsorbantlarının 25 °C deki Langmuir adsorpsiyon izotermi verilerinin toplam sonuçları

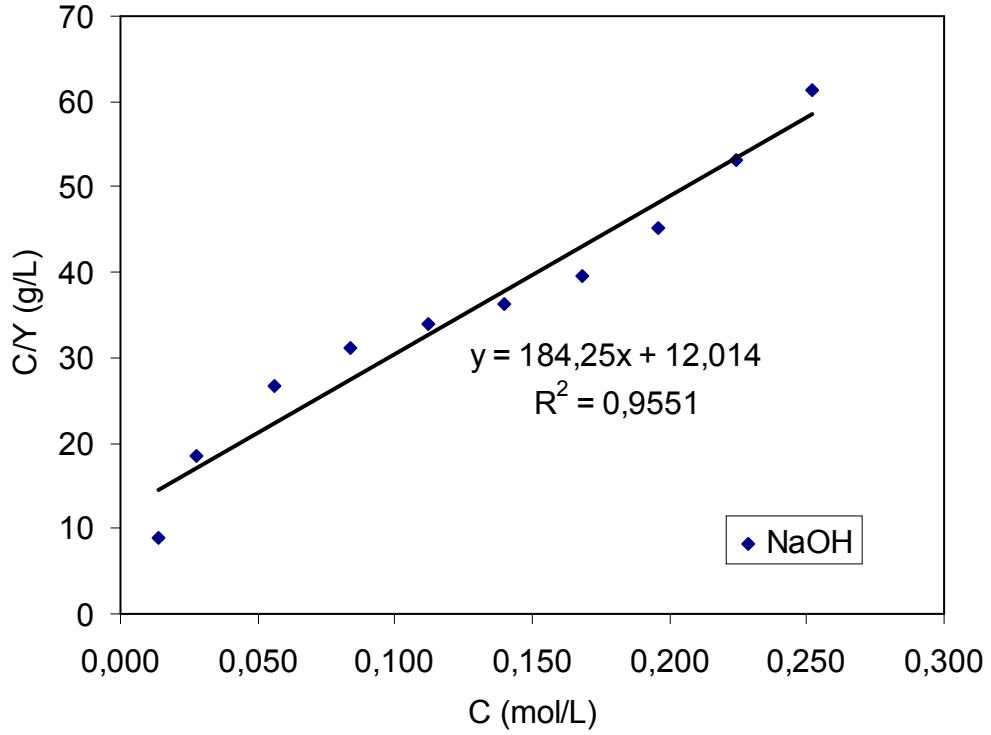
Adsorbant	T (°C)	Eğim (g/mol)	Kayma (g/L)	R <sup>2</sup>	Ymax (mol/g)	k (L/mol)	ΔG <sup>o</sup> <sub>ads</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	S (m <sup>2</sup> /g)	%S artışı (m <sup>2</sup> /g)
CH <sub>3</sub> COOH	<sup>a</sup> 25	113,2	1,452	0,995	0,0088	77,96	-20,763	1117,4	30,3
	<sup>b</sup> 25	120,7	1,877	0,995	0,0083	64,29	-20,285	1047,9	21,5
	<sup>c</sup> 25	134,6	2,729	0,996	0,0074	49,32	-19,628	939,4	7,7
	<sup>d</sup> 25	143,9	3,395	0,994	0,0069	42,41	-19,254	878,5	
HCl	<sup>a</sup> 25	121,1	2,337	0,998	0,0083	51,82	-19,751	1044,1	26,1
	<sup>b</sup> 25	129,3	2,821	0,991	0,0077	45,85	-19,447	977,9	17,7
	<sup>c</sup> 25	142,9	3,816	0,981	0,0069	37,44	-18,945	885,2	5,9
	<sup>d</sup> 25	150,8	4,527	0,974	0,0066	33,32	-18,656	838,4	
NH <sub>4</sub> OH	<sup>a</sup> 25	136,9	5,075	0,980	0,0073	26,97	-18,132	923,8	21,2
	<sup>b</sup> 25	144,7	5,958	0,967	0,0069	24,29	-17,873	873,7	14,9
	<sup>c</sup> 25	159,4	7,671	0,966	0,0063	20,77	-17,485	793,6	4,7
	<sup>d</sup> 25	167,2	9,279	0,954	0,0059	18,02	-17,133	756,2	
NaOH	<sup>a</sup> 25	154,1	7,002	0,981	0,0065	21,99	-17,627	821,1	17,1
	<sup>b</sup> 25	162,1	8,254	0,971	0,0062	19,63	-17,345	780,6	11,9
	<sup>c</sup> 25	176,6	10,393	0,959	0,0057	16,99	-16,986	716,3	3,8
	<sup>d</sup> 25	184,4	12,014	0,955	0,0054	15,34	-16,733	686,4	

Not: Tabloda a) sonike olmuş, b) nitrik asit ile işleme tabi olmuş, c) termal işleme tabi olmuş ve d) sonike olmamış CaO partikülleri üzerine yapılan sonuçları göstermektedir

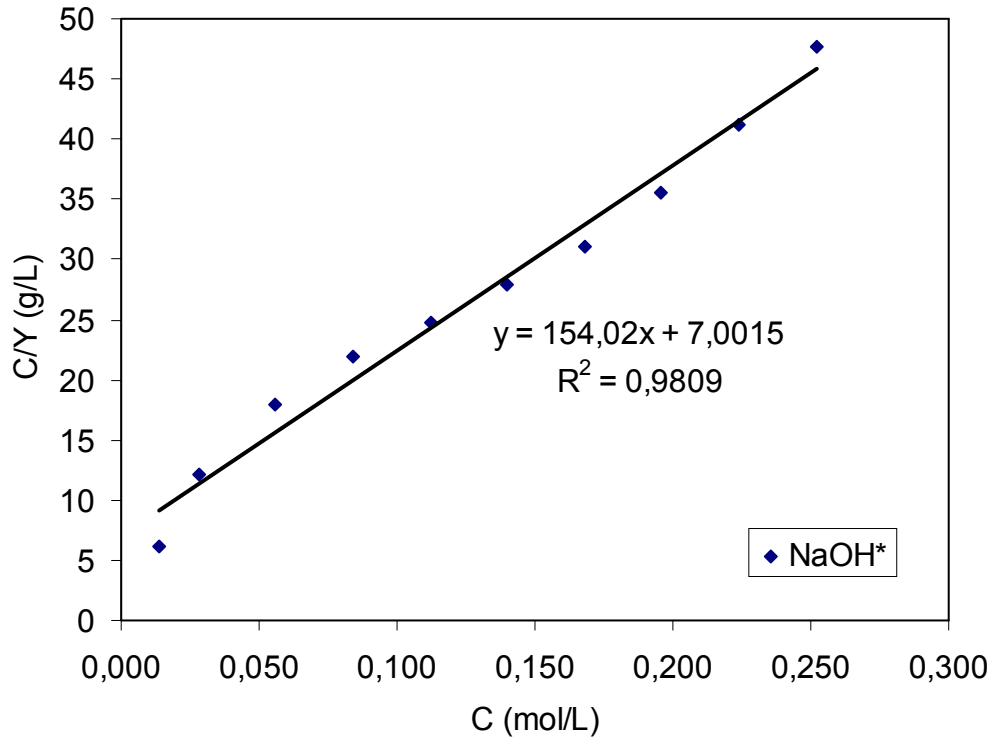
#### 4.9. Yüzey Alanı Üzerine Sonike, Nitrik Asit ve Termal İşlemlerinin Etkisi

Yüzey alanı üzerine sonike işleminin etkisini araştırmak için NaOH, NH<sub>4</sub>OH, HCl ve CH<sub>3</sub>COOH adsorbantlarının 25 °C' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi çalışılmıştır. Sonike olmamış ve sonike olmuş CaO partiküllerinin üzerine NaOH, NH<sub>4</sub>OH, HCl ve CH<sub>3</sub>COOH adsorbantlarının 25 °C' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 4.27, Şekil 4.28, Şekil 4.29, Şekil 4.30, Şekil 4.31, Şekil 4.32, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34' de gösterilmiştir. Örnek olarak sadece CH<sub>3</sub>COOH adsorbantı için 25 °C' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi nitrik asit ve termal işlemlere tabi olmuş CaO partikülleri için sırasıyla Şekil 4.35 ve Şekil 4.36' da gösterilmiştir. Çalışılan adsorbantlar için çizilen bütün bu Langmuir adsorpsiyon grafikleri ve özel yüzey alan bağıntıları kullanılarak sonike olmamış ve sonike olmuş, nitrik asit ve termal işlemlere tabi olmuş CaO partiküllerinin özel yüzey alanları hesaplanmıştır. Sonike olmamış ve sonike olmuş, nitrik asit ve termal işlemlere tabi olmuş CaO partikülleri üzerinde değişik NaOH, NH<sub>4</sub>OH, HCl ve CH<sub>3</sub>COOH adsorbantlarının 25 °C' deki adsorpsiyonuna göre özel yüzey alanlarının değişimi karşılaştırmalı olarak Şekil 4.37' de gösterilmiştir. Grafiklerden de anlaşılacağı gibi gerek sonike olmamış gerekse de sonike olmuş, veya da nitrik asit ve termal işlemlere tabi olmuş CaO partikülleri için CH<sub>3</sub>COOH adsorbantı en büyük yüzey alanı gösterirken NaOH adsorbantı en düşük özel yüzey alanı değerini göstermiştir. Sonike olmamış ve sonike olmuş, nitrik asit ve termal işlemlere tabi olmuş CaO partiküllerinin üzerinde değişik NaOH, NH<sub>4</sub>OH, HCl ve CH<sub>3</sub>COOH adsorbantlarının 25 °C' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi verilerinin toplam sonuçları Çizelge 4.5' de özetlenmiştir. Sonike işlemi sonucunda CaO partikülleri yüzey alanlarının NaOH, NH<sub>4</sub>OH, HCl ve CH<sub>3</sub>COOH

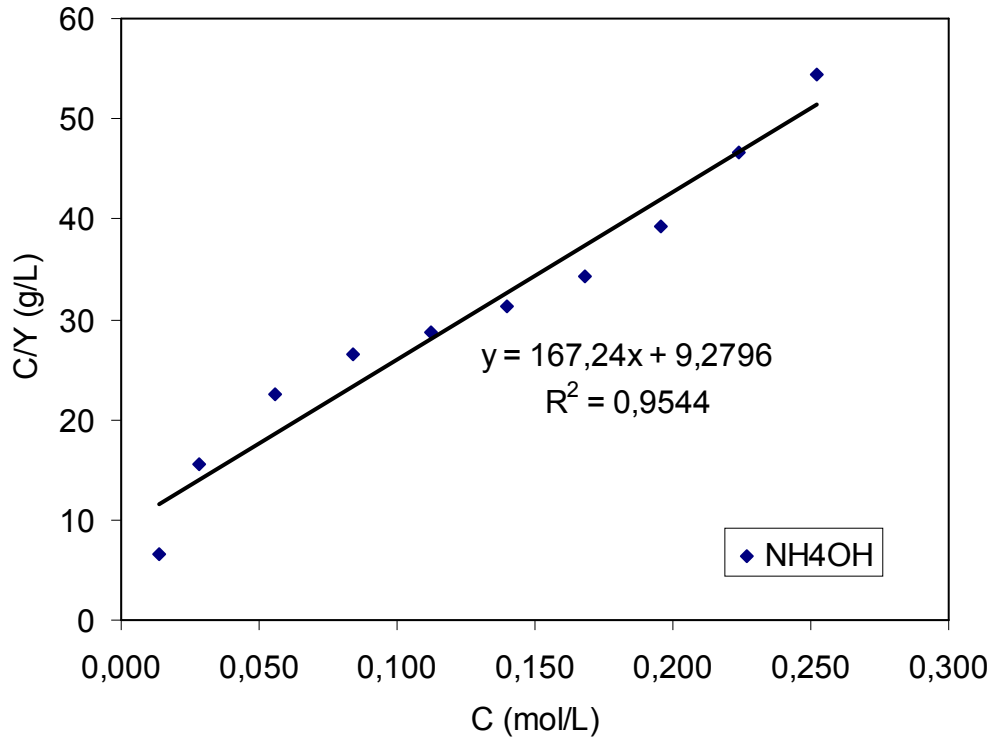
adsorbantları için sırasıyla yaklaşık olarak %17.1, 21.2, 26.1 ve 30.3 değerinde artış gösterdiği saptanmıştır. Nitrik asit ve termal işlemler sonucunda CaO partiküllerinin yüzey alanlarının bütün adsorbantlar için yaklaşık olarak ne kadar artış gösterdiği Çizelge 4.5’de gösterilmiştir.



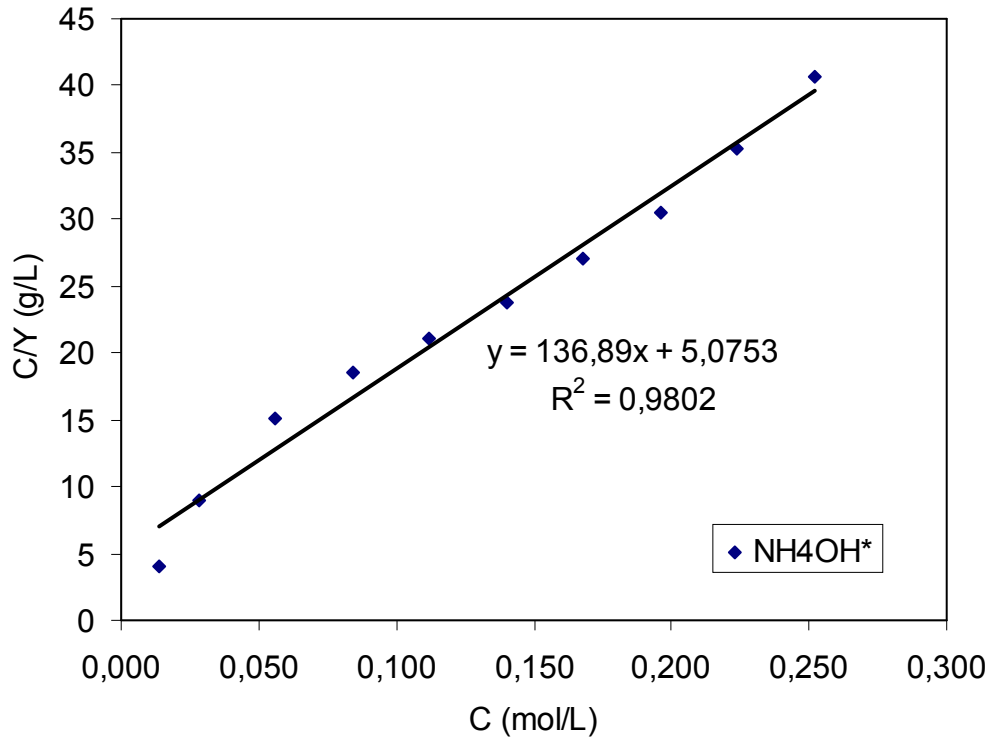
Şekil 4.27. Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine NaOH 25 °C’deki Langmuir adsorpsiyon izotermi



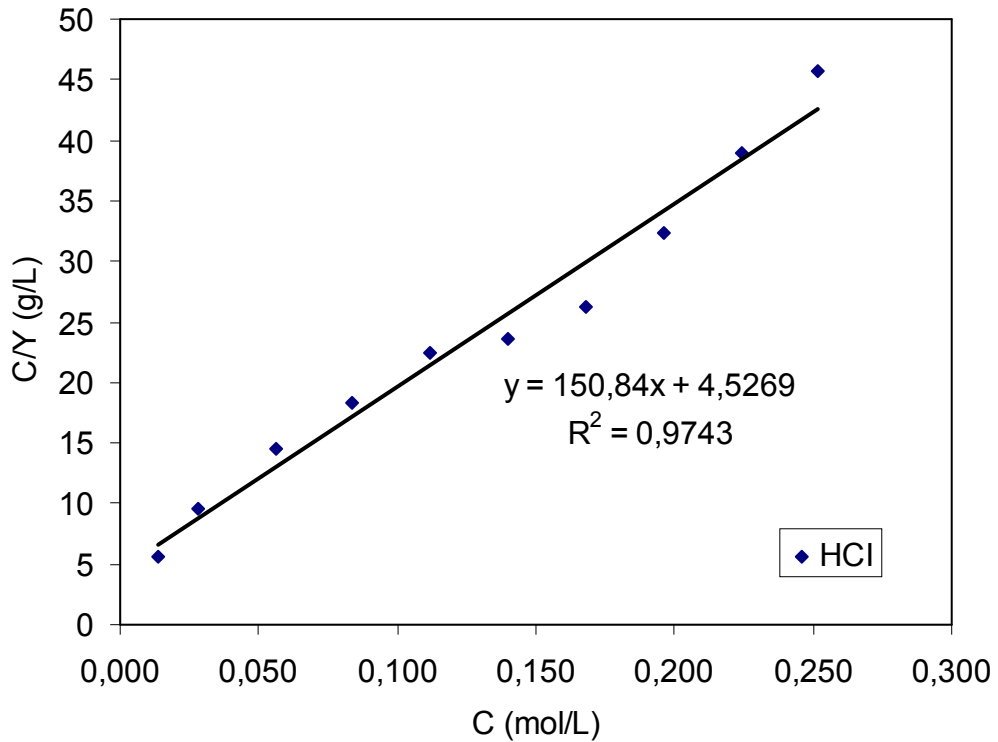
Şekil 4.28. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermini



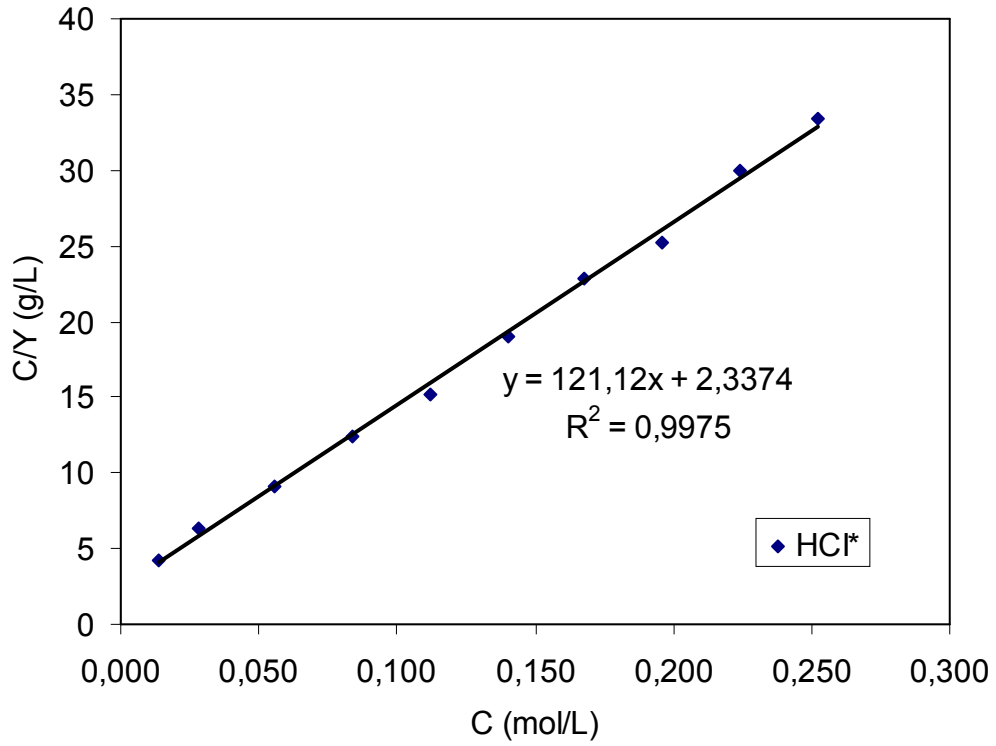
Şekil 4.29. Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine NH<sub>4</sub>OH 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermini



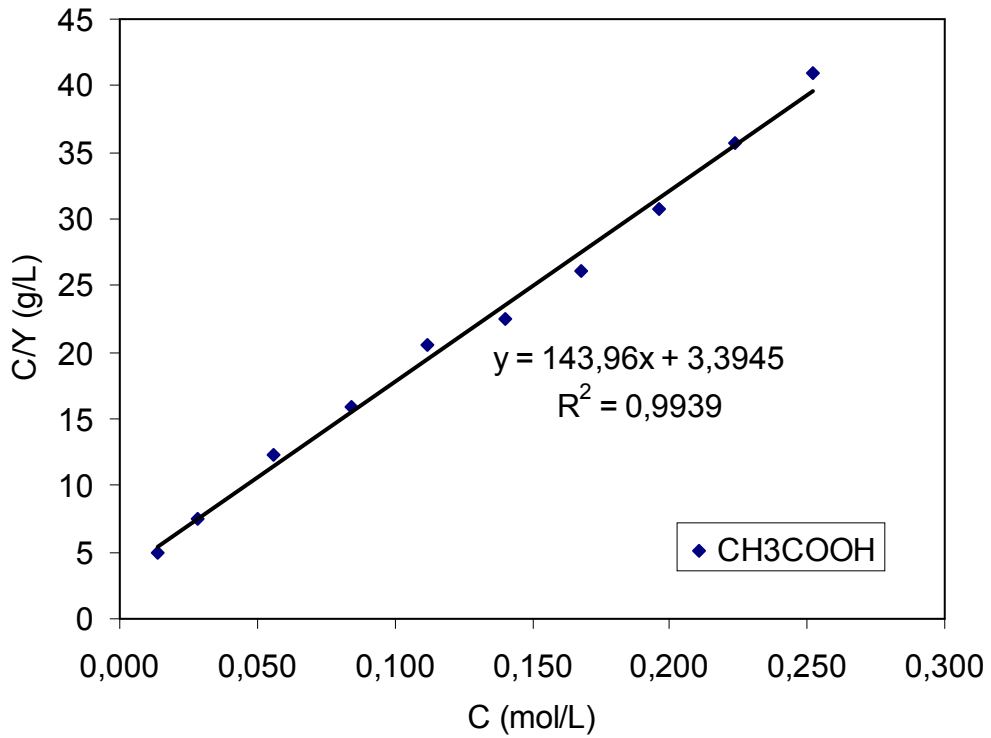
Şekil 4.30. Sonike olmuş  $\text{CaO}$  partikülleri üzerine  $\text{NH}_4\text{OH}$  25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.31. Sonike olmamış  $\text{CaO}$  partikülleri üzerine  $\text{HCl}$  25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi

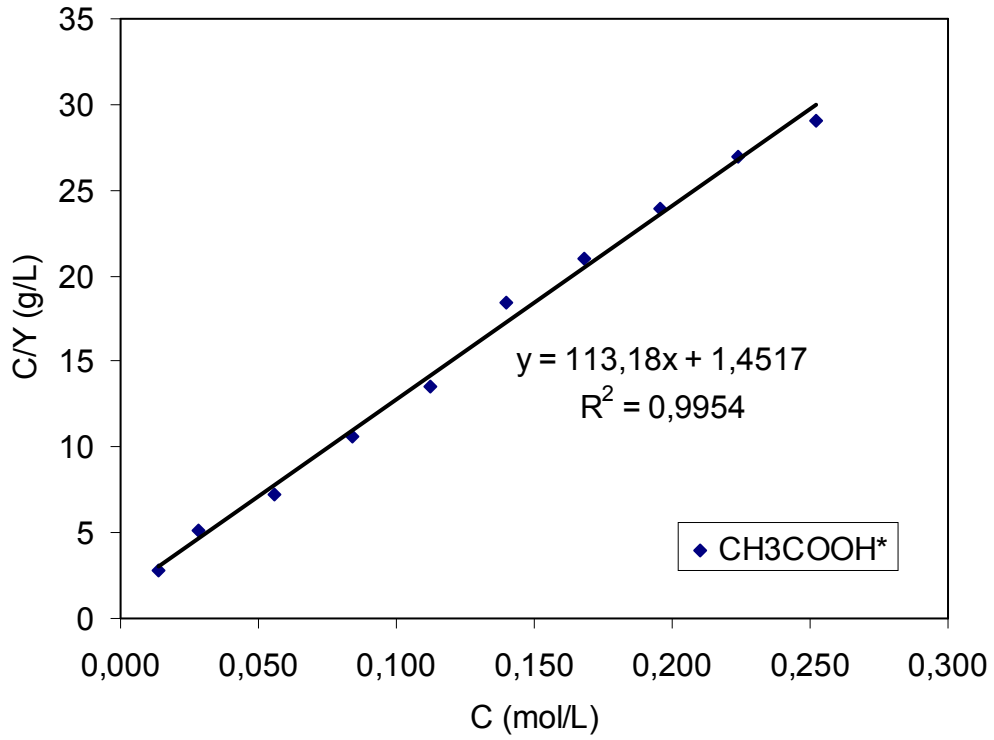


Şekil 4.32. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine HCl 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi

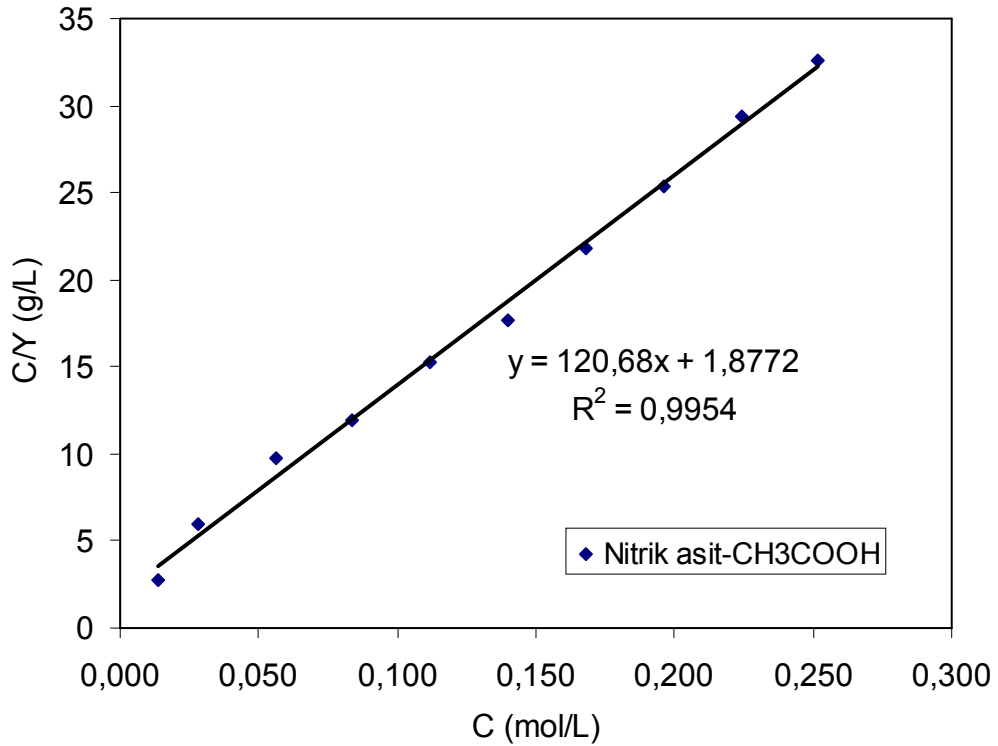


Şekil 4.33. Sonike olmamış CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi

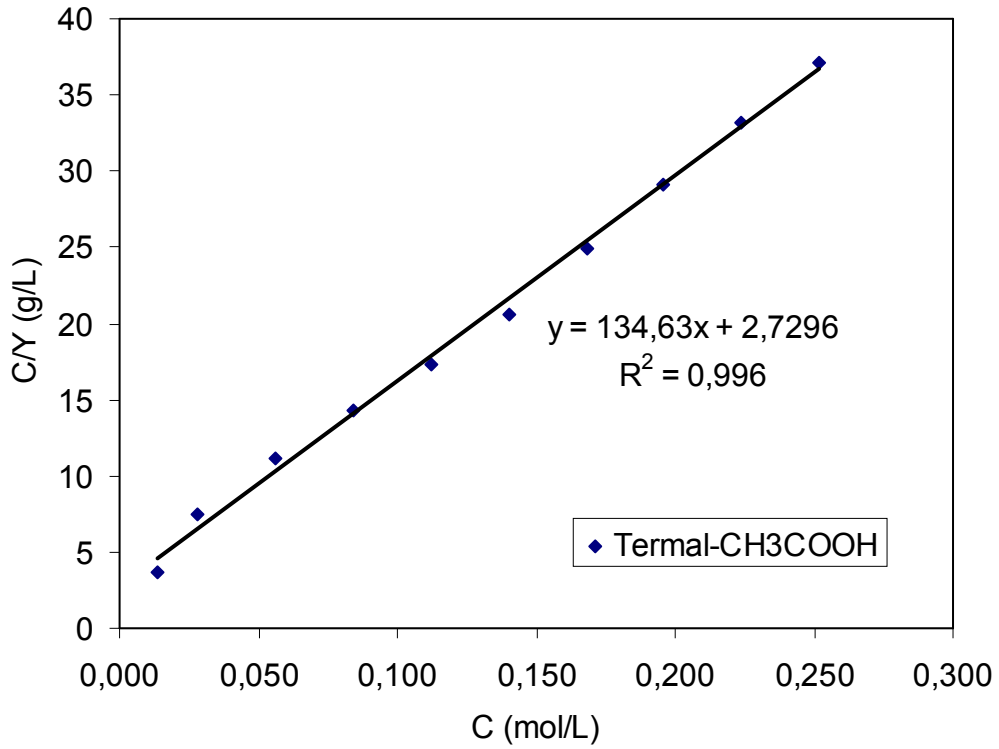




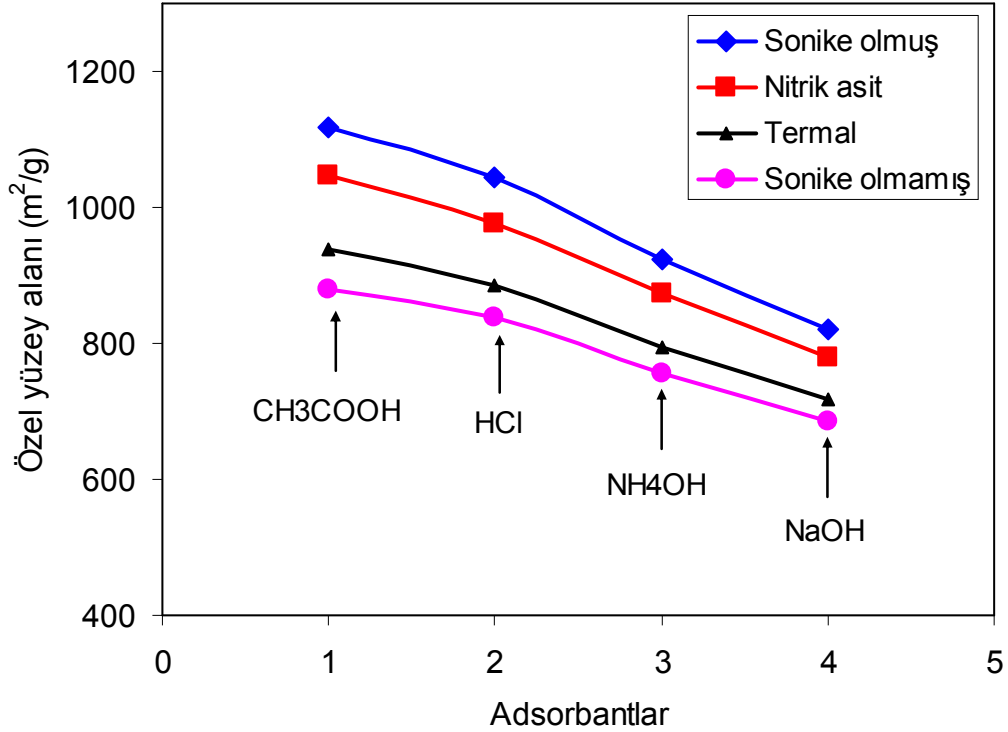
Şekil 4.34. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine  $\text{CH}_3\text{COOH}$  25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermini



Şekil 4.35. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine  $\text{CH}_3\text{COOH}$  25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermini



Şekil 4.36. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi



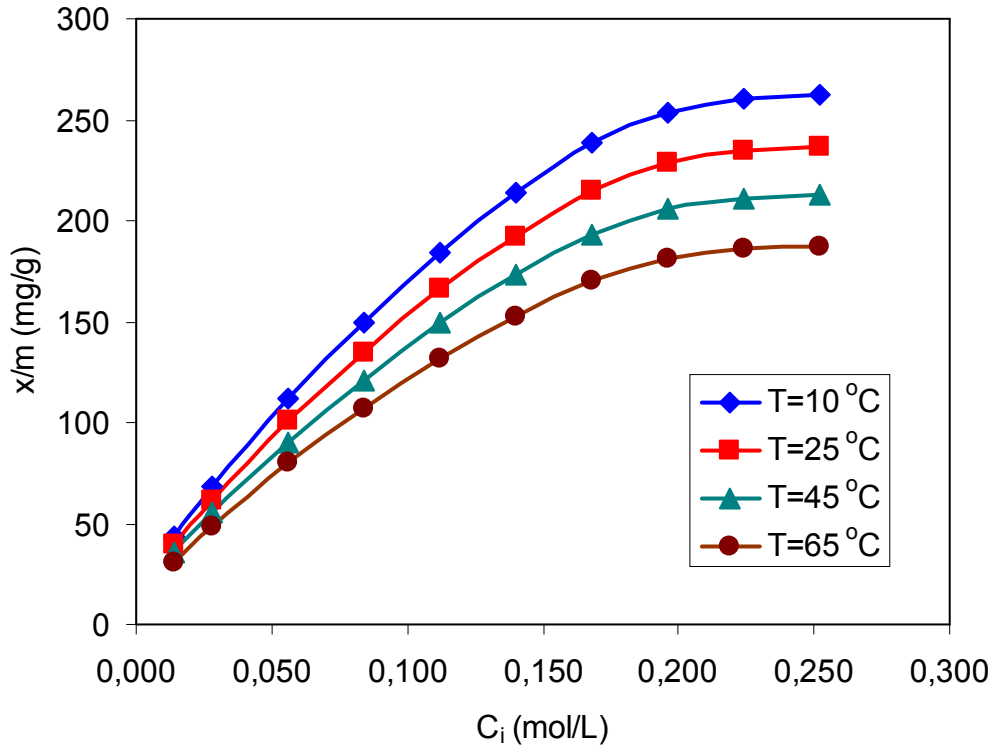
Şekil 4.37. Sonike olmamış, nitrik asit ve termal işleme tabi olmuş ve sonike olmuş CaO partikülleri üzerinde değişik NaOH, NH<sub>4</sub>OH, HCl ve CH<sub>3</sub>COOH adsorbantlarının 25 °C'deki adsorpsiyonuna göre özel yüzey alanlarının değişimi

#### 4.10. Sonike Olmuş, Nitrik Asit ve Termal İşlemlere Tabi Olmuş CaO Partikülleri Üzerine Değişik Asit ve Bazların Freundlich Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Etkisi

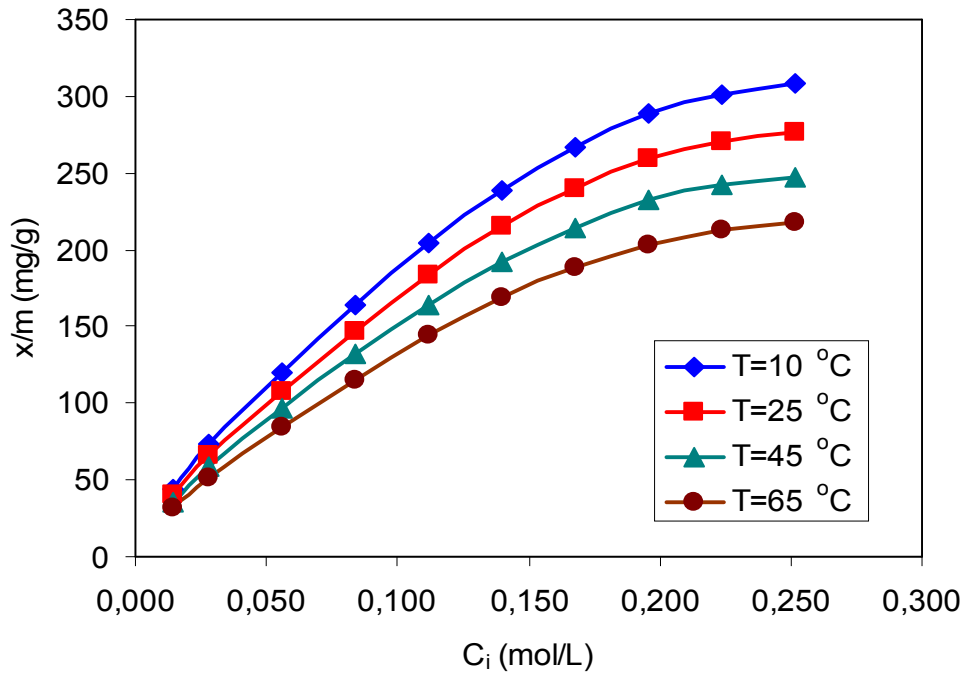
Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine değişik asit ve bazların Freundlich adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisini araştırmak üzere 10, 25, 45 ve 65 °C'lerdeki adsorpsiyonlar çalışılmıştır. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH, NH<sub>4</sub>OH, HCl ve CH<sub>3</sub>COOH adsorbantlarının 10, 25, 45 ve 65 °C'lerdeki Freundlich adsorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 4.38, Şekil 4.39, Şekil 4.40 ve Şekil 4.41'de gösterilmiştir. Bu grafiklerde de görüleceği gibi bütün adsorbantlar için sıcaklık arttıkça adsorplanan madde miktarı azalmıştır. Bu da açıkça göstermektedir ki sıcaklık adsorpsiyonda negatif bir etki göstermiştir. Ayrıca, örnek olarak sonike olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH 10 °C sıcaklıktaki Freundlich adsorpsiyon izotermi ve Freundlich adsorpsiyon doğrusu grafikleri sırasıyla Şekil 4.42 ve Şekil 4.43'de sırasıyla verilmiştir. Değişik sıcaklıklardaki CH<sub>3</sub>COOH, HCl, NH<sub>4</sub>OH ve NaOH adsorbantlarının sonike olmuş CaO partikülleri üzerine Freundlich adsorpsiyon izotermi parametrelerinin toplam sonuçları Çizelge 4.6'da özetlenmiştir. Grafiklerden ve tablodan da görüleceği gibi adsorplanan madde miktarındaki azalma farkı en fazla CH<sub>3</sub>COOH adsorbantı için gözlenirken en az azalma farkı NaOH adsorbantı için gözlenmiştir.

Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine değişik asit ve bazların Freundlich adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisini araştırmak üzere 10, 25, 45 ve 65 °C'lerdeki adsorpsiyonlar çalışılmıştır. HNO<sub>3</sub> ile aktive olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH, NH<sub>4</sub>OH, HCl ve CH<sub>3</sub>COOH adsorbantlarının 10, 25, 45 ve 65 °C'lerdeki Freundlich adsorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 4.44, Şekil 4.45, Şekil 4.46 ve Şekil 4.47'de gösterilmiştir. Bu grafiklerde de görüleceği gibi bütün adsorbantlar için sıcaklık arttıkça adsorplanan madde miktarı azalmıştır. Bu da açıkça göstermektedir ki sıcaklık adsorpsiyonda negatif bir etki göstermiştir. Değişik sıcaklıklardaki CH<sub>3</sub>COOH, HCl, NH<sub>4</sub>OH ve NaOH adsorbantlarının HNO<sub>3</sub> ile aktive olmuş CaO partikülleri üzerine Freundlich adsorpsiyon izotermi parametrelerinin toplam sonuçları Çizelge 4.7'de özetlenmiştir. Grafiklerden ve tablodan da görüleceği gibi adsorplanan madde miktarındaki azalma farkı en fazla CH<sub>3</sub>COOH adsorbantı için gözlenirken en az azalma farkı NaOH adsorbantı için gözlenmiştir.

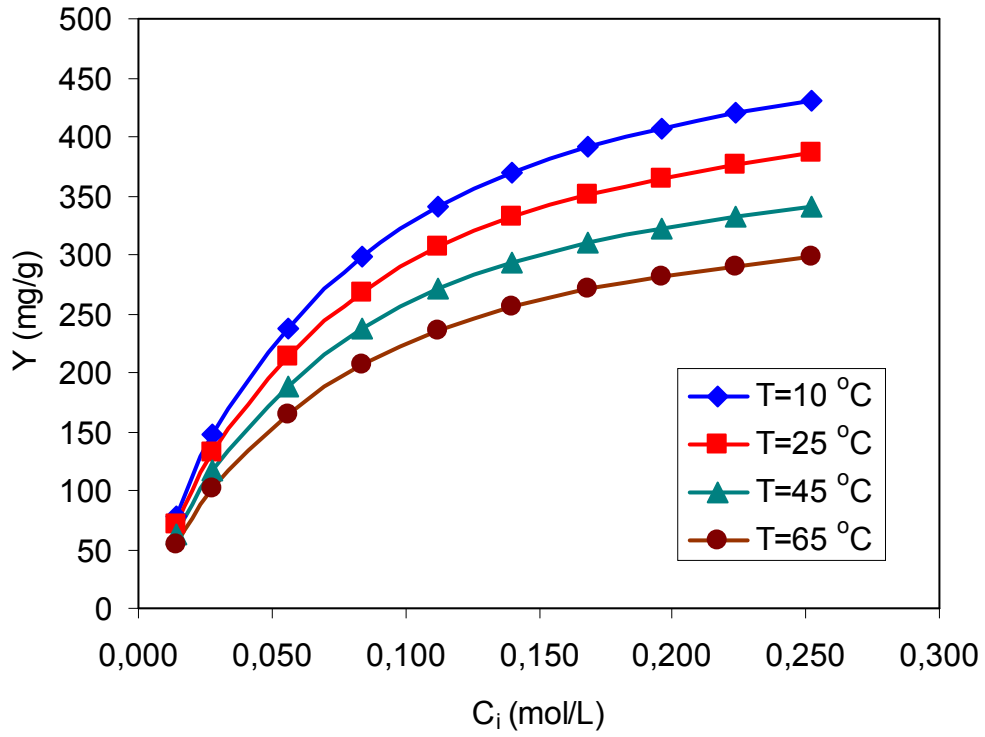
Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine değişik asit ve bazların Freundlich adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisini araştırmak üzere 10, 25, 45 ve 65 °C'lerdeki adsorpsiyonlar çalışılmıştır. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH, NH<sub>4</sub>OH, HCl ve CH<sub>3</sub>COOH adsorbantlarının 10, 25, 45 ve 65 °C'lerdeki Freundlich adsorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 4.48, Şekil 4.49, Şekil 4.50 ve Şekil 4.51'de gösterilmiştir. Bu grafiklerde de görüleceği gibi bütün adsorbantlar için sıcaklık arttıkça adsorplanan madde miktarı azalmıştır. Bu da açıkça göstermektedir ki sıcaklık adsorpsiyonda negatif bir etki göstermiştir. Değişik sıcaklıklardaki CH<sub>3</sub>COOH, HCl, NH<sub>4</sub>OH ve NaOH adsorbantlarının termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine Freundlich adsorpsiyon izotermi parametrelerinin toplam sonuçları Çizelge 4.8'de özetlenmiştir. Grafiklerden ve tablodan da görüleceği gibi adsorplanan madde miktarındaki azalma farkı en fazla CH<sub>3</sub>COOH adsorbantı için gözlenirken en az azalma farkı NaOH adsorbantı için gözlenmiştir.



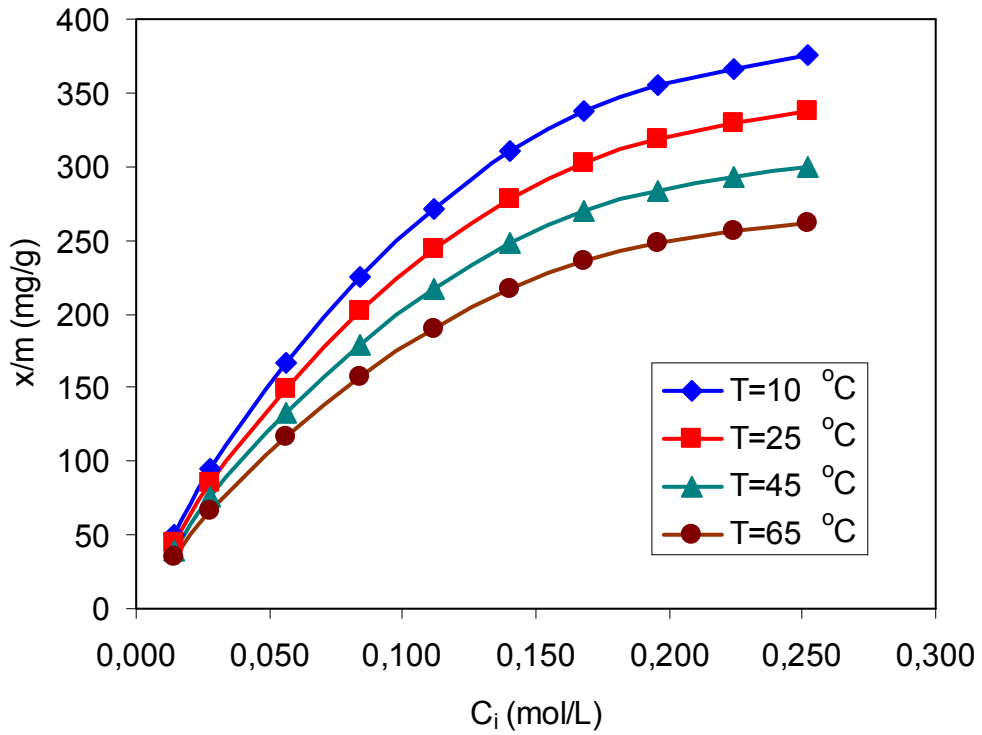
Şekil 4.38. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi



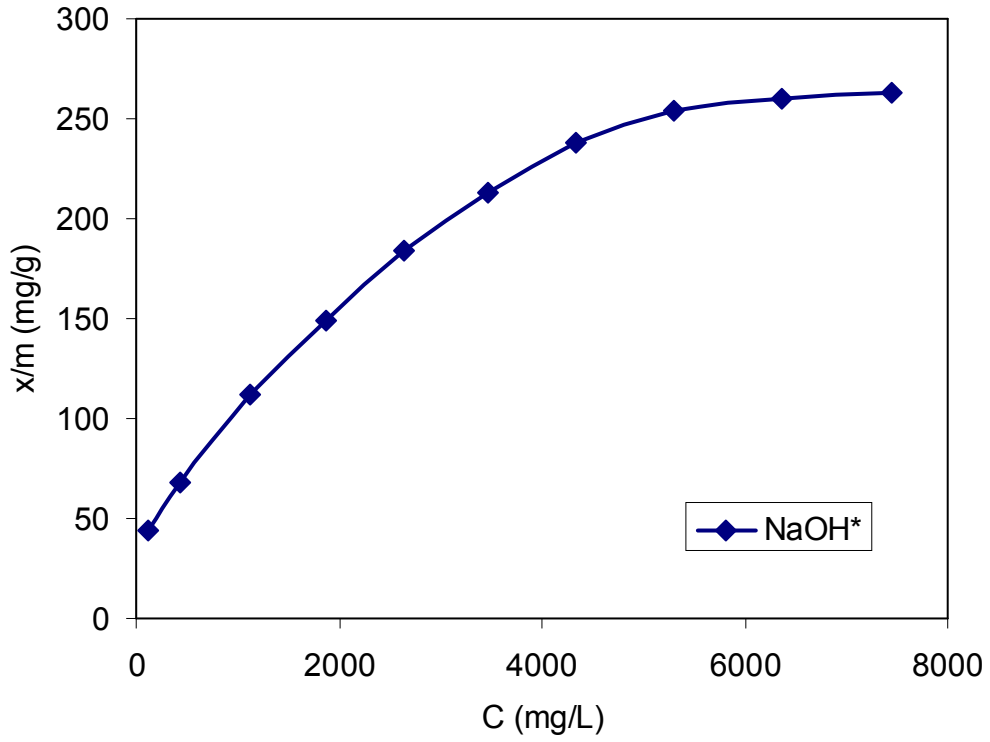
Şekil 4.39. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine NH<sub>4</sub>OH değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi



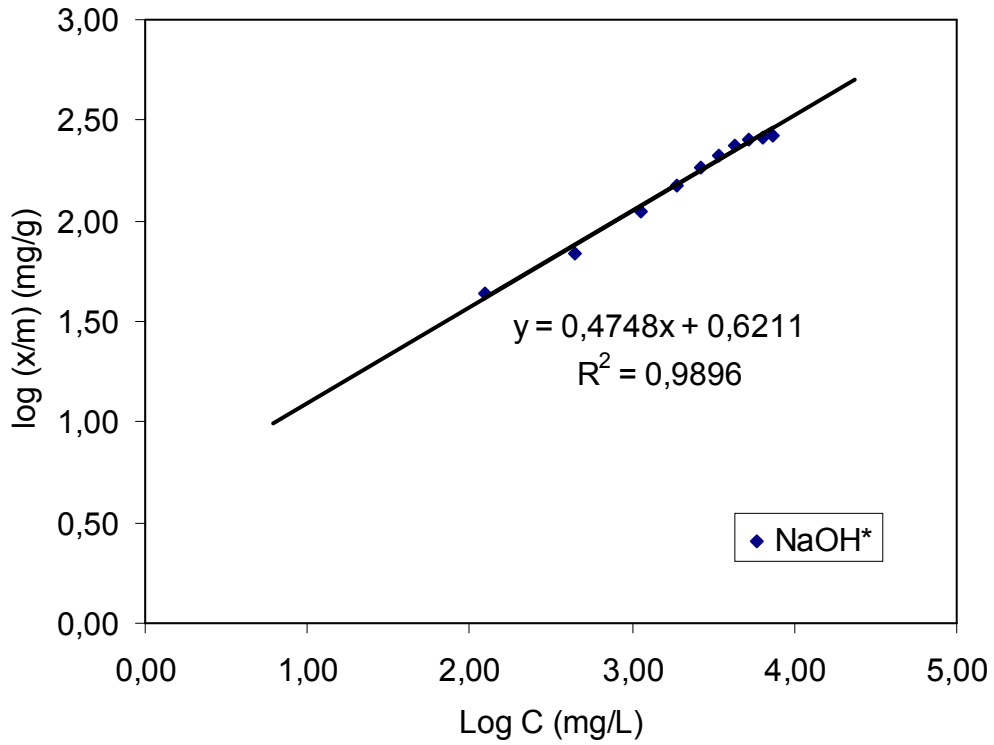
Şekil 4.40. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine HCl değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.41. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine  $\text{CH}_3\text{COOH}$  değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi



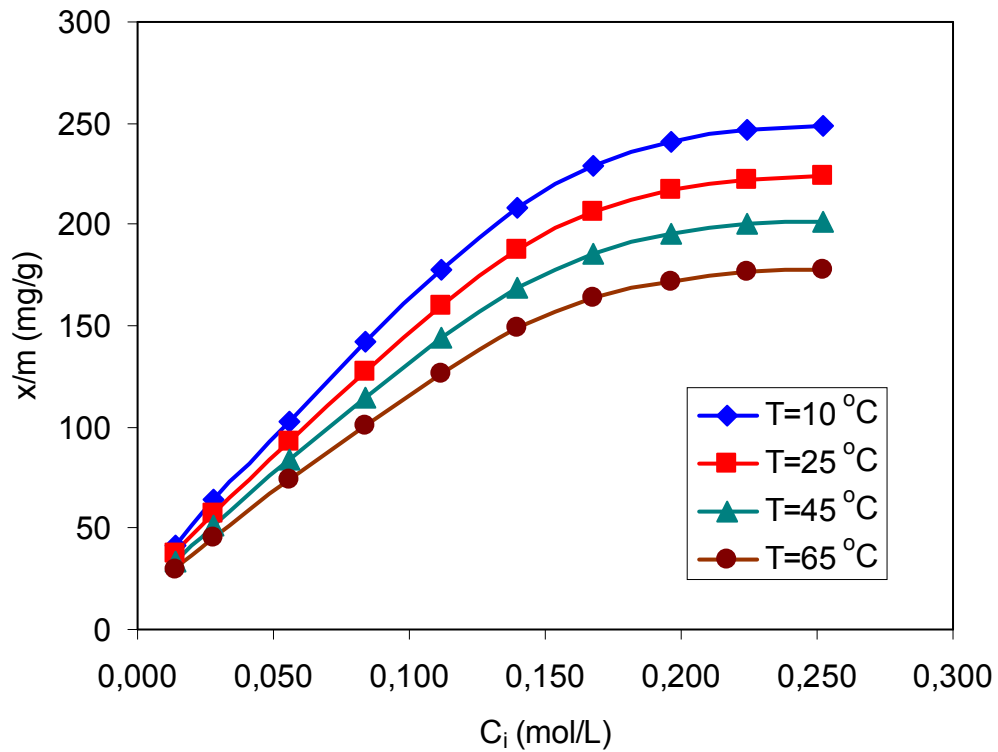
Şekil 4.42. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH 10 °C sıcaklıktaki Freundlich adsorpsiyon izotermi



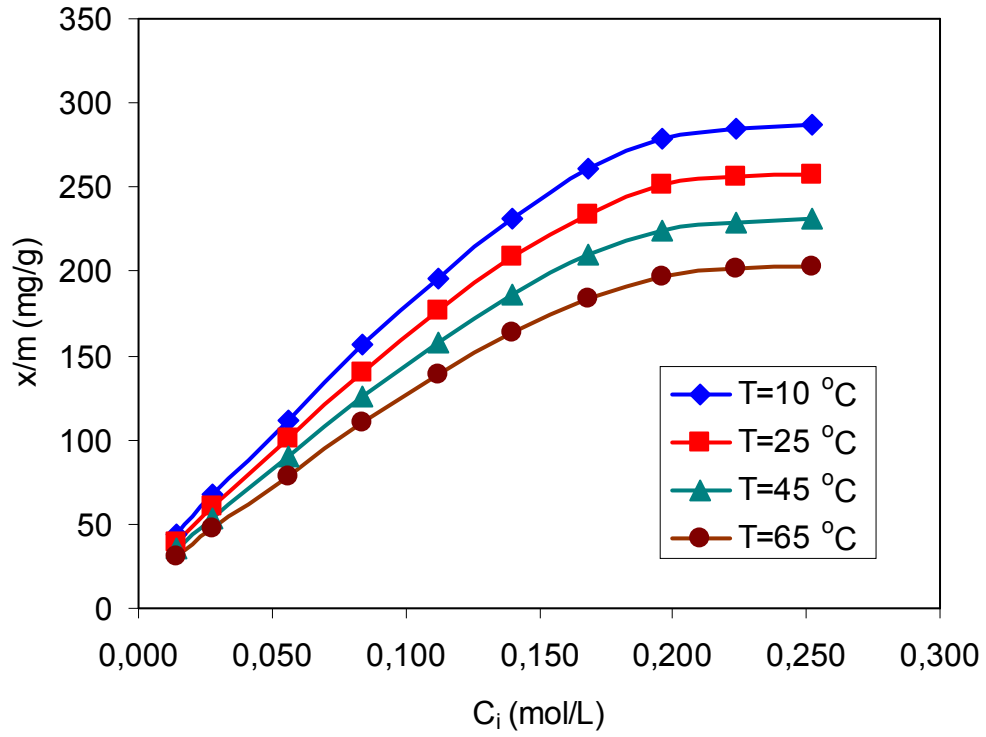
Şekil 4.43. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH 10 °C sıcaklıktaki Freundlich adsorpsiyon izotermi doğrusu grafiği

**Çizelge 4.6.** Sonike olmuş CaO partikülleri üzerinde CH<sub>3</sub>COOH, HCl, NH<sub>4</sub>OH ve NaOH adsorbantlarının değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi parametrelerinin toplam sonuçları

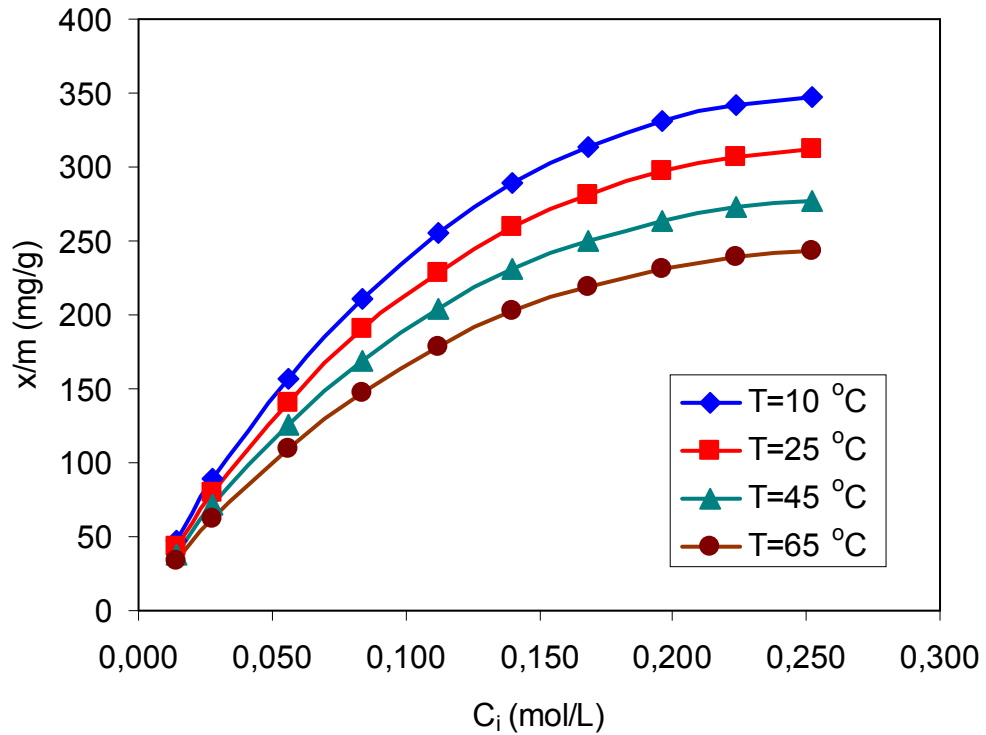
Adsorbant	T (°C)	Eğim (L/g)	Kayma (mg/g)	R <sup>2</sup>	n (g/L)	k (mg/g)	ΔG <sup>o</sup> <sub>ads</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> COOH	10	0,313	1,407	0,984	3,195	25,545	-17,092
	25	0,368	1,142	0,969	2,715	13,858	-16,481
	45	0,407	0,927	0,962	2,455	8,457	-16,281
	65	0,438	0,741	0,959	2,285	5,511	-16,099
HCl	10	0,334	1,363	0,995	2,994	23,083	-16,853
	25	0,442	0,928	0,979	2,265	8,468	-15,261
	45	0,498	0,658	0,974	2,009	4,547	-14,639
	65	0,539	0,429	0,972	1,853	2,684	-14,077
NH <sub>4</sub> OH	10	0,427	0,901	0,985	2,341	7,952	-14,345
	25	0,487	0,631	0,993	2,053	4,273	-13,565
	45	0,526	0,431	0,994	1,901	2,695	-13,256
	65	0,558	0,243	0,995	1,791	1,751	-12,877
NaOH	10	0,475	0,621	0,989	2,106	4,179	-12,830
	25	0,504	0,457	0,991	1,983	2,867	-12,576
	45	0,527	0,321	0,991	1,899	2,096	-12,591
	65	0,548	0,178	0,992	1,826	1,506	-12,453



**Şekil 4.44.** Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi

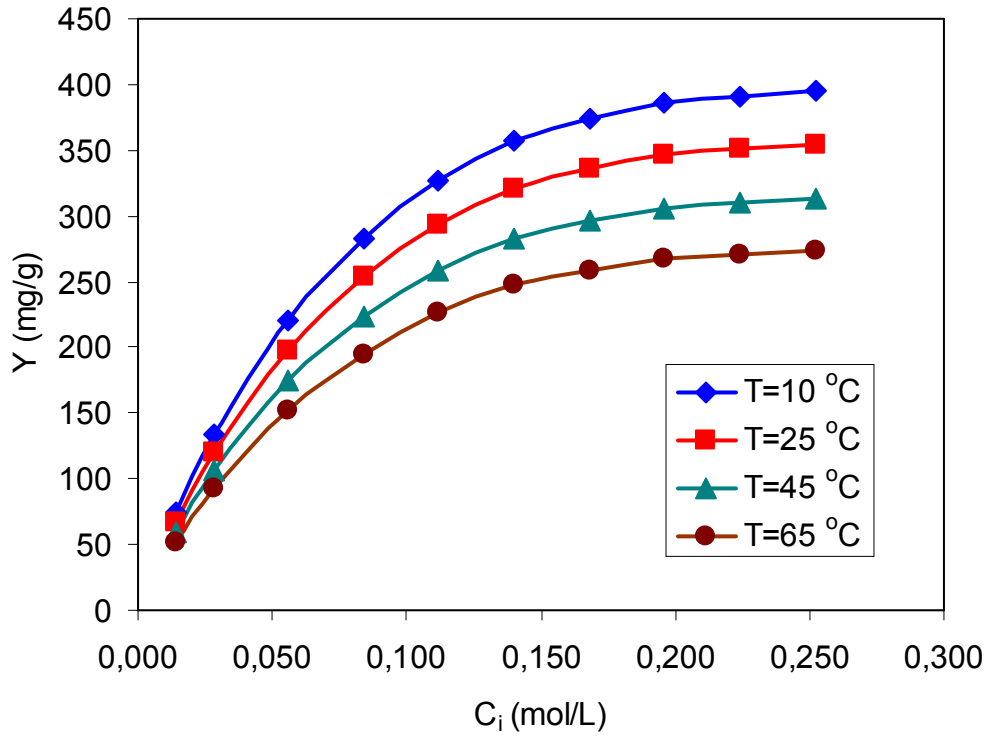


Şekil 4.45. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine NH<sub>4</sub>OH değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.46. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine HCl değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi

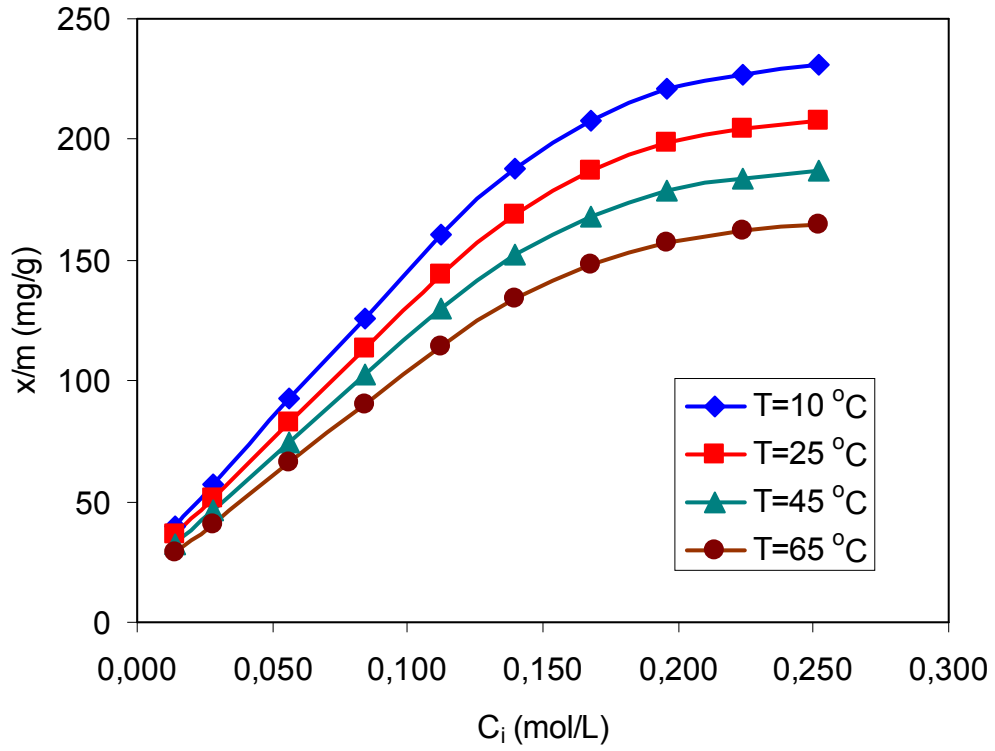




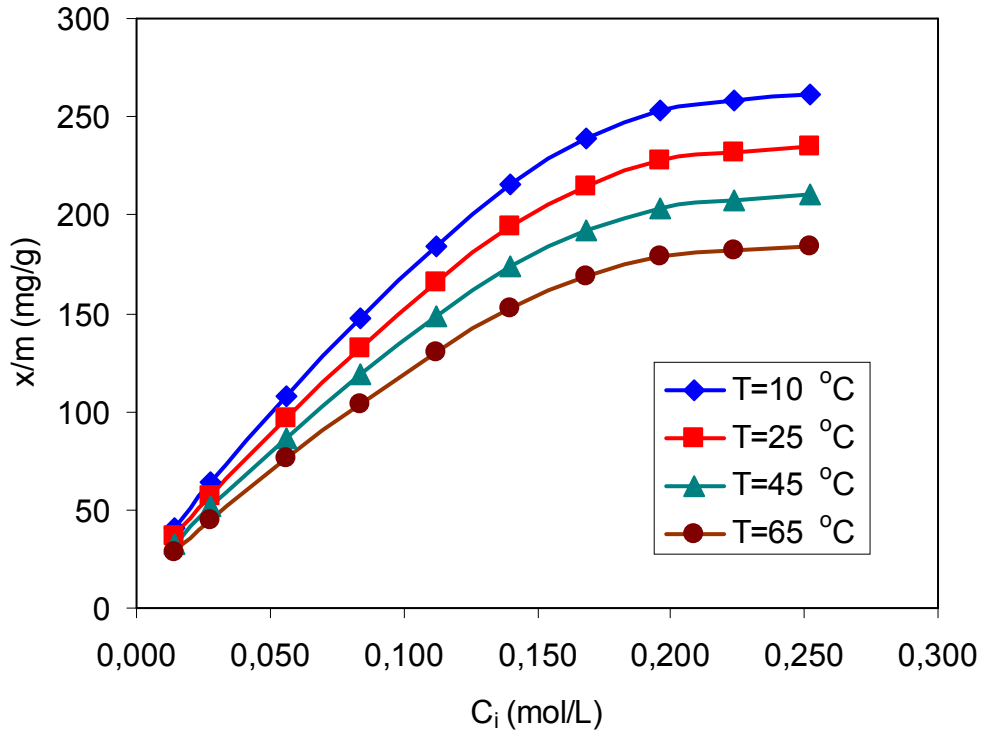
Şekil 4.47. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine  $\text{CH}_3\text{COOH}$  değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.7.  $\text{HNO}_3$  ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerinde  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  ve  $\text{NaOH}$  adsorbantlarının değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi parametrelerinin toplam sonuçları

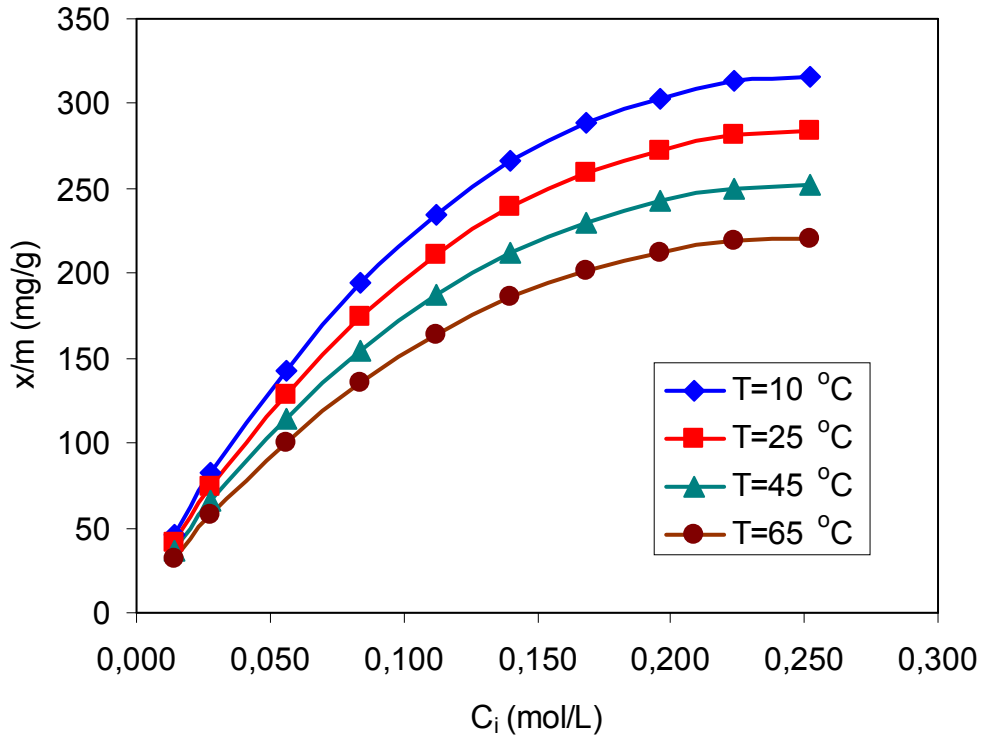
Adsorbant	T (°C)	Eğim (L/g)	Kayma (mg/g)	$R^2$	n (g/L)	k (mg/g)	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
$\text{CH}_3\text{COOH}$	10	0,351	1,232	0,977	2,849	17,077	-16,144
	25	0,393	1,017	0,967	2,545	10,387	-15,767
	45	0,426	0,826	0,961	2,349	6,701	-15,665
	65	0,452	0,655	0,958	2,212	4,523	-15,544
$\text{HCl}$	10	0,396	1,110	0,987	2,528	12,888	-15,481
	25	0,464	0,807	0,977	2,157	6,409	-14,569
	45	0,509	0,574	0,973	1,963	3,753	-14,132
	65	0,546	0,368	0,972	1,833	2,332	-13,683
$\text{NH}_4\text{OH}$	10	0,449	0,792	0,972	2,223	6,201	-13,759
	25	0,503	0,546	0,982	1,987	3,517	-13,082
	45	0,539	0,357	0,985	1,855	2,277	-12,810
	65	0,569	0,179	0,987	1,758	1,509	-12,458
$\text{NaOH}$	10	0,497	0,516	0,985	2,013	3,281	-12,261
	25	0,523	0,366	0,987	1,914	2,323	-12,055
	45	0,542	0,239	0,987	1,844	1,734	-12,089
	65	0,561	0,103	0,988	1,781	1,268	-11,969



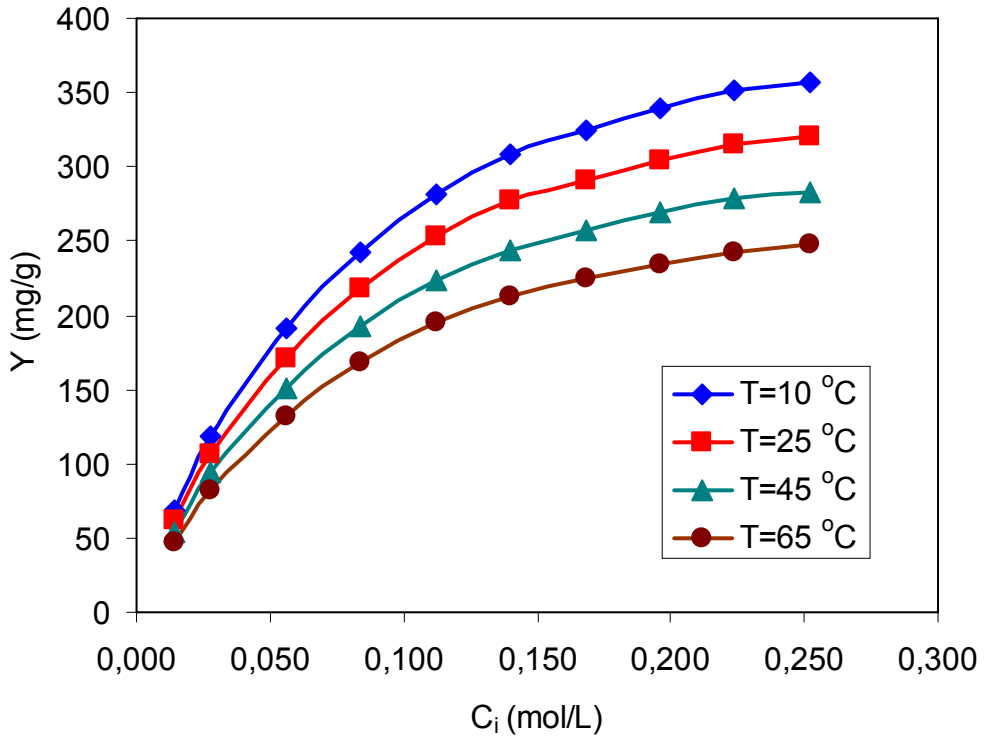
Şekil 4.48. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine NaOH değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.49. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine NH<sub>4</sub>OH değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.50. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine HCl değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermleri



Şekil 4.51. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine  $CH_3COOH$  değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermleri

**Çizelge 4.8.** Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerinde CH<sub>3</sub>COOH, HCl, NH<sub>4</sub>OH ve NaOH adsorbantlarının değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi parametrelerinin toplam sonuçları

Adsorbant	T (°C)	Eğim (L/g)	Kayma (mg/g)	R <sup>2</sup>	n (g/L)	k (mg/g)	ΔG <sup>o</sup> <sub>ads</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> COOH	10	0,386	1,029	0,984	2,589	10,696	-15,042
	25	0,416	0,858	0,979	2,402	7,218	-14,864
	45	0,442	0,696	0,976	2,262	4,968	-14,574
	65	0,463	0,545	0,974	2,158	3,511	-14,132
HCl	10	0,416	0,985	0,988	2,406	9,658	-14,802
	25	0,471	0,728	0,982	2,125	5,349	-14,122
	45	0,511	0,521	0,979	1,961	3,317	-13,805
	65	0,542	0,332	0,977	1,846	2,147	-13,449
NH <sub>4</sub> OH	10	0,479	0,648	0,985	2,088	4,443	-12,974
	25	0,516	0,457	0,987	1,938	2,864	-12,573
	45	0,544	0,297	0,987	1,838	1,979	-12,439
	65	0,569	0,138	0,988	1,758	1,373	-12,192
NaOH	10	0,499	0,451	0,979	2,001	2,828	-11,911
	25	0,524	0,311	0,983	1,911	2,045	-11,738
	45	0,542	0,191	0,985	1,846	1,549	-11,591
	65	0,559	0,061	0,986	1,787	1,149	-11,392

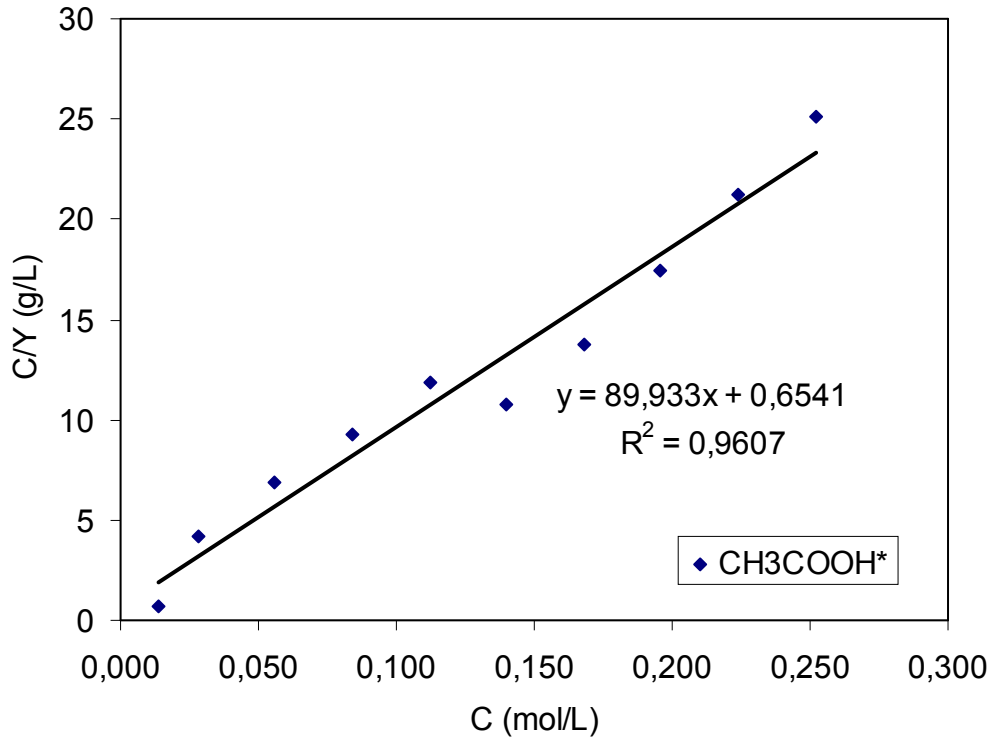
#### 4.11. Sonike Olmuş, Nitrik Asit ve Termal İşleme Tabi Olmuş CaO Partikülleri Üzerine Değişik Asit ve Bazların Langmuir Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Etkisi

Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH, HCl, NH<sub>4</sub>OH ve NaOH adsorbantlarının Langmuir adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisini araştırmak üzere çalışmalar yapılmıştır. Örnek olarak, sonike olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH adsorbantının 10, 25, 45 ve 65 °C'lerdeki Langmuir adsorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 4.52, Şekil 4.53, Şekil 4.54 ve Şekil 4.55'de gösterilmiştir. Ayrıca, örnek olarak sonike olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH ve NaOH adsorbantlarının 25 ve 65 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 4.56 ve Şekil 4.57'de gösterilmiştir. Grafiklerden de açıkça görüleceği gibi sıcaklık arttıkça eğrilerin eğimleri de artmıştır. Değişik adsorbantlar için 10, 25, 45 ve 65 °C'lerdeki çizilen Langmuir adsorpsiyon izotermi eğrileri ve özel yüzey alan bağıntıları kullanılarak sonike olmuş CaO partiküllerinin yüzey alanları hesaplanmıştır. Sonike olmuş CaO partiküllerinin özel yüzey alanlarının değişik adsorbantlar kullanılmasıyla farklı sıcaklıklara göre değişim değerlerini gösteren eğriler Şekil 4.58'de gösterilmiştir. Şekil 4.58'deki grafiklerden de görüleceği gibi bütün adsorbantlar için sıcaklık arttıkça CaO partiküllerinin özel yüzey alan değerleri azalmıştır. En büyük özel yüzey alan değeri CH<sub>3</sub>COOH adsorbantı için ölçülürken en düşük özel yüzey alan değeri NaOH adsorbantı için ölçülmüştür. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH, HCl, NH<sub>4</sub>OH ve NaOH adsorbantlarının değişik sıcaklıklardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi parametrelerinin ve özel yüzey alanlarının toplam sonuçları Çizelge 4.9'de özetlenmiştir.

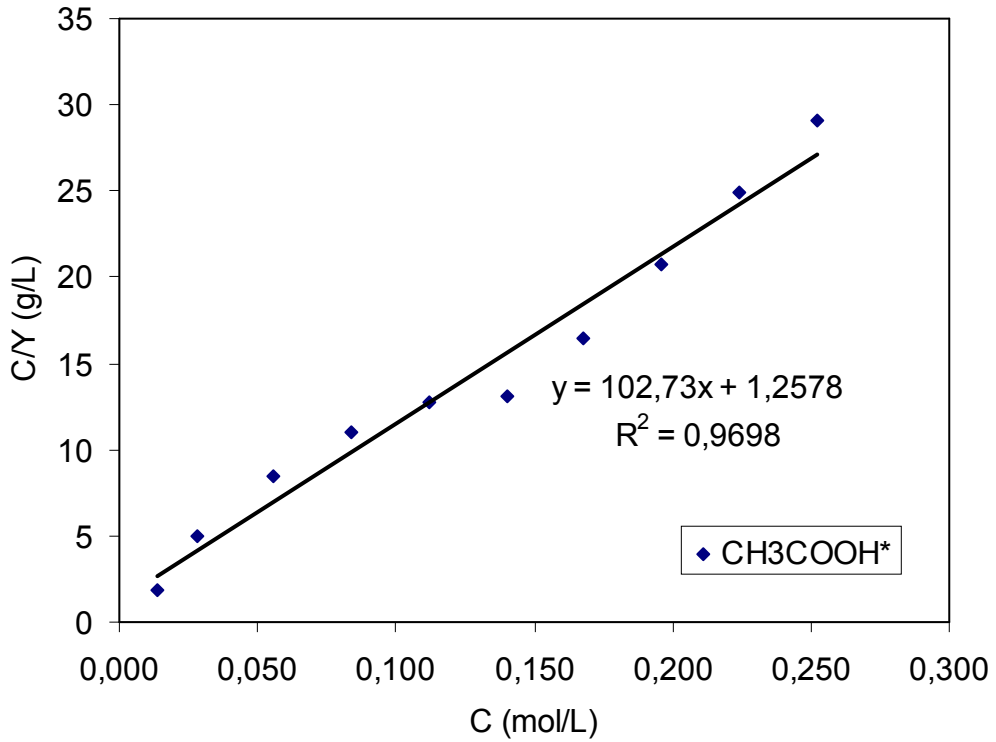
Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri CH<sub>3</sub>COOH, HCl, NH<sub>4</sub>OH ve NaOH adsorbantlarının Langmuir adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisini araştırmak üzere çalışmalar yapılmıştır. Örnek olarak, nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH adsorbantının 10, 25, 45 ve 65 °C'lerdeki Langmuir adsorpsiyon

izotermi sırasıyla Şekil 4.59, Şekil 4.60, Şekil 4.61 ve Şekil 4.62’de gösterilmiştir. Ayrıca, örnek olarak nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH adsorbantının 25 ve 65 °C’deki Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 4.63’de gösterilmiştir. Grafiklerden de açıkça görüleceği gibi sıcaklık arttıkça eğrilerin eğimleri de artmıştır. Değişik adsorbantlar için 10, 25, 45 ve 65 °C’lerdeki çizilen Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrileri ve özel yüzey alan bağıntıları kullanılarak nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin yüzey alanları hesaplanmıştır. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin özel yüzey alanlarının değişik adsorbantlar kullanılmasıyla farklı sıcaklıklara göre değişim değerlerini gösteren eğriler Şekil 4.64’de gösterilmiştir. Şekil 4.64’deki grafiklerden de görüleceği gibi bütün adsorbantlar için sıcaklık arttıkça CaO partiküllerinin özel yüzey alan değerleri azalmıştır. En büyük özel yüzey alan değeri CH<sub>3</sub>COOH adsorbantı için ölçülürken en düşük özel yüzey alan değeri NaOH adsorbantı için ölçülmüştür. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH, HCl, NH<sub>4</sub>OH ve NaOH adsorbantlarının değişik sıcaklıklardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi parametrelerinin ve özel yüzey alanlarının toplam sonuçları Çizelge 4.10’da özetlenmiştir.

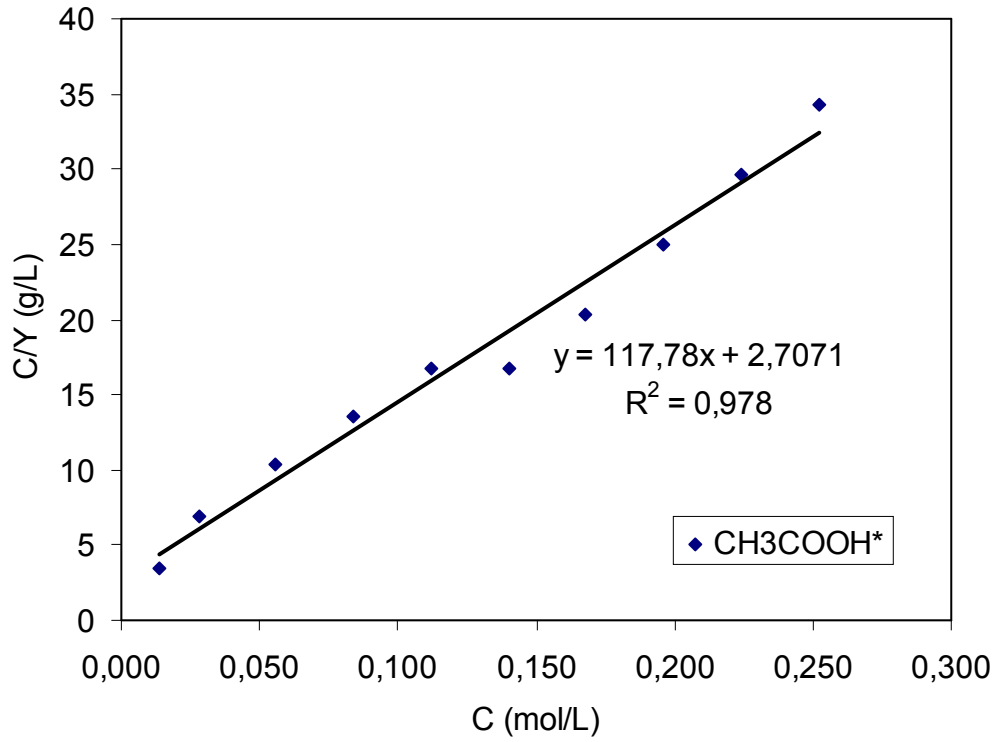
Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH, HCl, NH<sub>4</sub>OH ve NaOH adsorbantlarının Langmuir adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisini araştırmak üzere çalışmalar yapılmıştır. Örnek olarak, termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH adsorbantının 10, 25, 45 ve 65 °C’lerdeki Langmuir adsorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 4.65, Şekil 4.66, Şekil 4.67 ve Şekil 4.68’de gösterilmiştir. Ayrıca, örnek olarak termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH adsorbantının 25 ve 65 °C’deki Langmuir adsorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 4.69’da gösterilmiştir. Grafiklerden de açıkça görüleceği gibi sıcaklık arttıkça eğrilerin eğimleri de artmıştır. Değişik adsorbantlar için 10, 25, 45 ve 65 °C’lerdeki çizilen Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrileri ve özel yüzey alan bağıntıları kullanılarak termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin yüzey alanları hesaplanmıştır. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin özel yüzey alanlarının değişik adsorbantlar kullanılmasıyla farklı sıcaklıklara göre değişim değerlerini gösteren eğriler Şekil 4.70’de gösterilmiştir. Şekil 4.70’deki grafiklerden de görüleceği gibi bütün adsorbantlar için sıcaklık arttıkça CaO partiküllerinin özel yüzey alan değerleri azalmıştır. En büyük özel yüzey alan değeri CH<sub>3</sub>COOH adsorbantı için ölçülürken en düşük özel yüzey alan değeri NaOH adsorbantı için ölçülmüştür. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH, HCl, NH<sub>4</sub>OH ve NaOH adsorbantlarının değişik sıcaklıklardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi parametrelerinin ve özel yüzey alanlarının toplam sonuçları Çizelge 4.11’de özetlenmiştir.



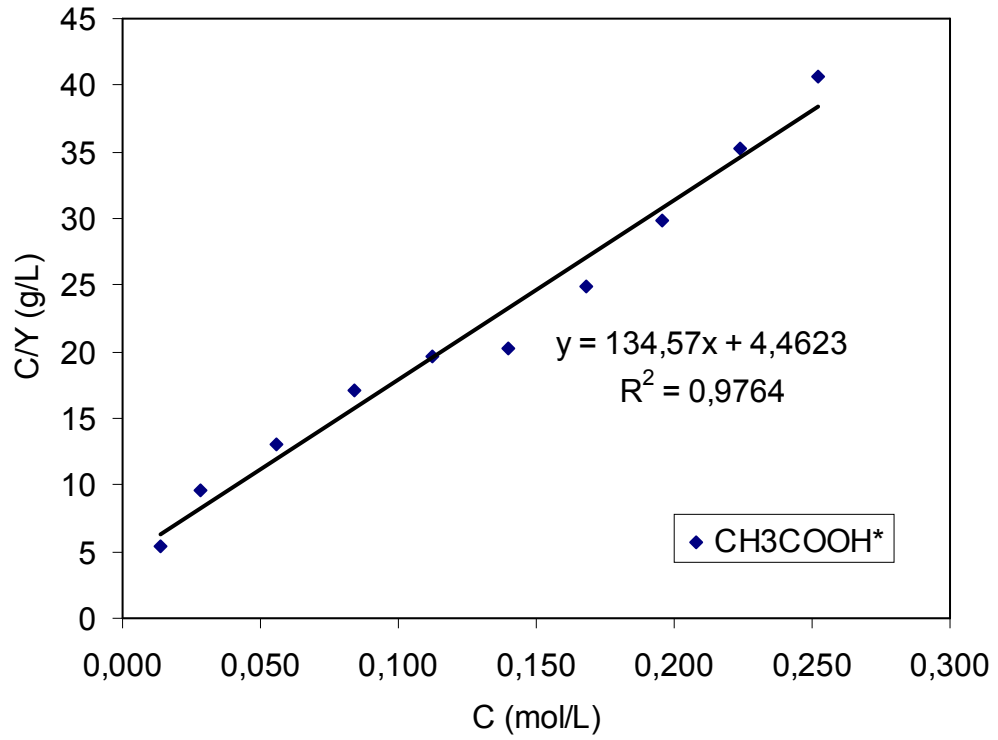
Şekil 4.52. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH 10 °C' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi



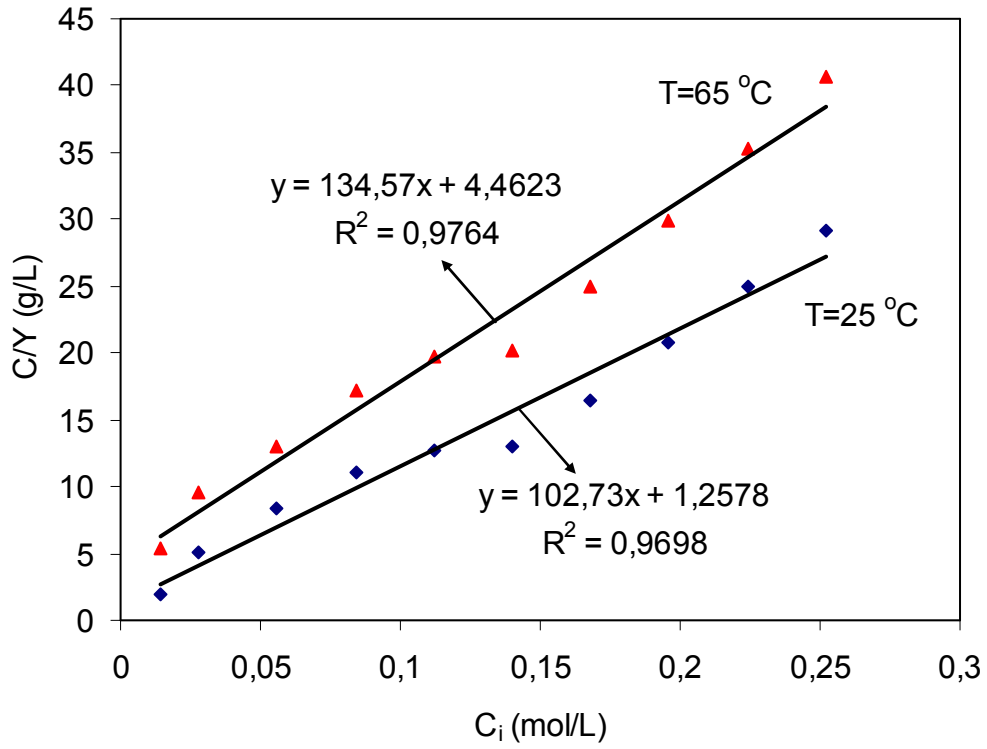
Şekil 4.53. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH 25 °C' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi



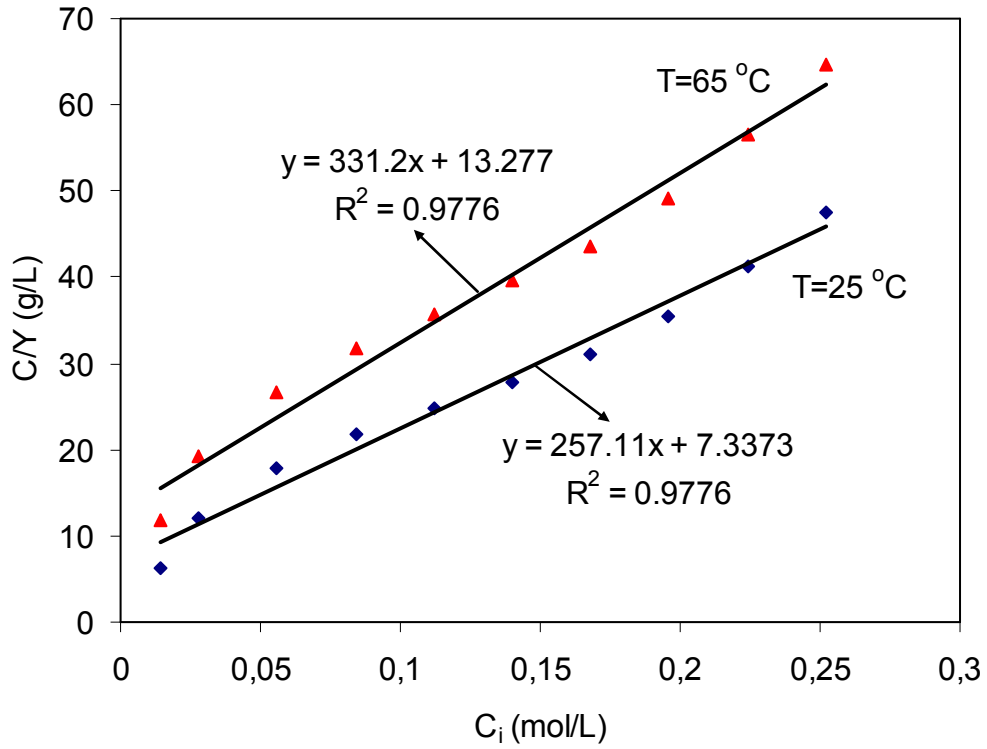
Şekil 4.54. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $45\text{ }^\circ\text{C}$ ' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.55. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $65\text{ }^\circ\text{C}$ ' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi

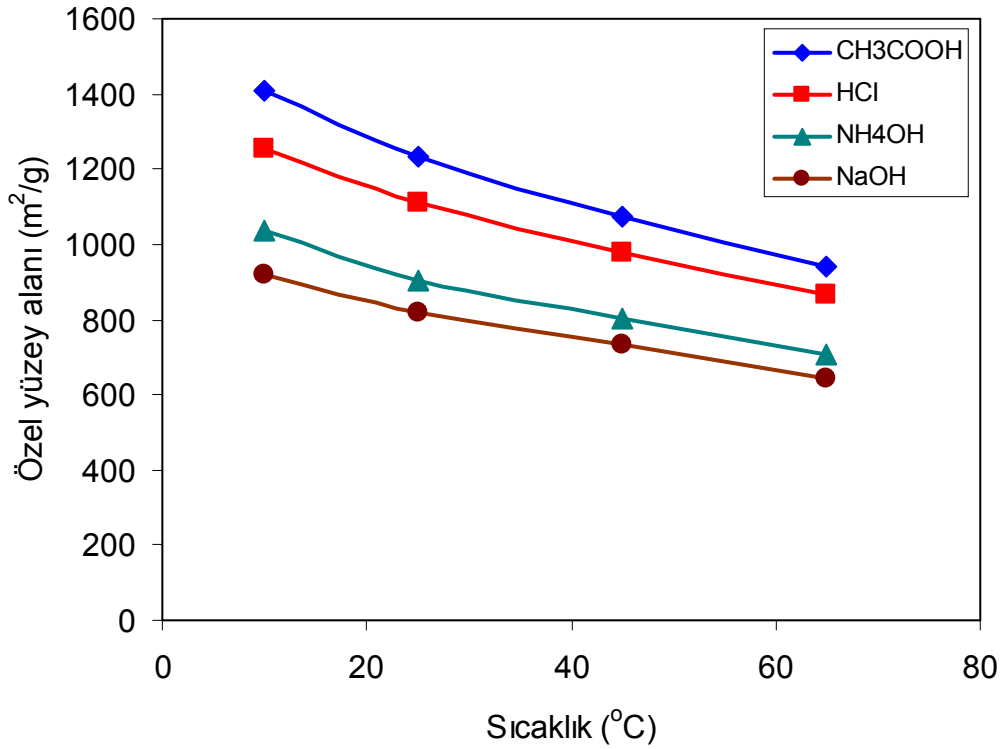


Şekil 4.56. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine  $\text{CH}_3\text{COOH}$  25 ve 65 °C' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.57. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerine  $\text{NaOH}$  25 ve 65 °C' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi

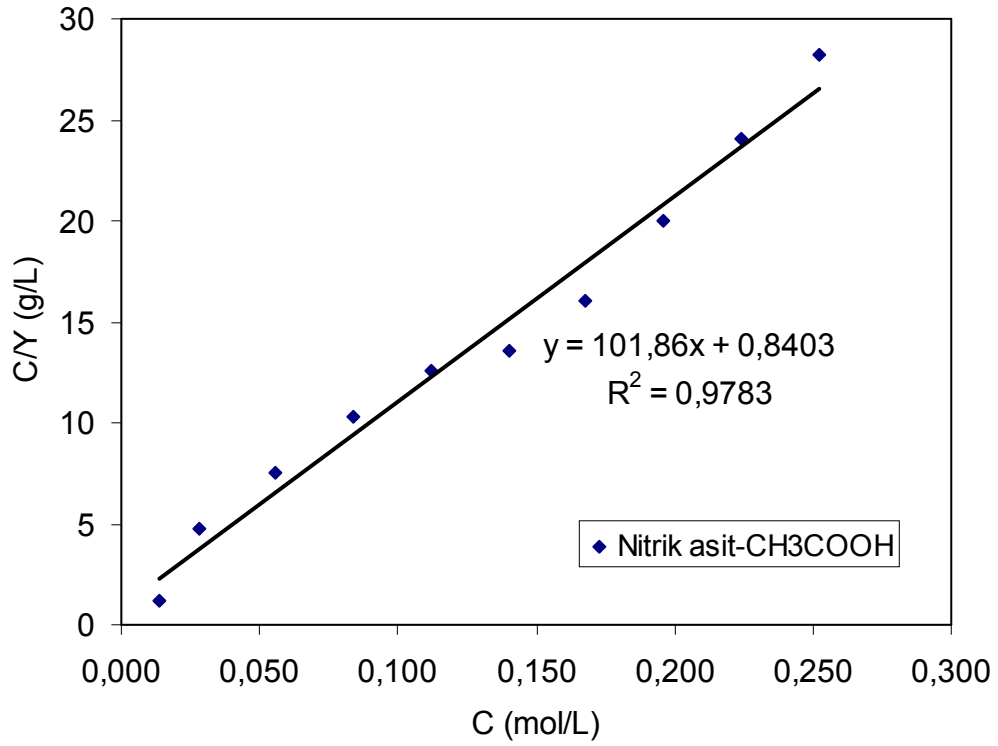




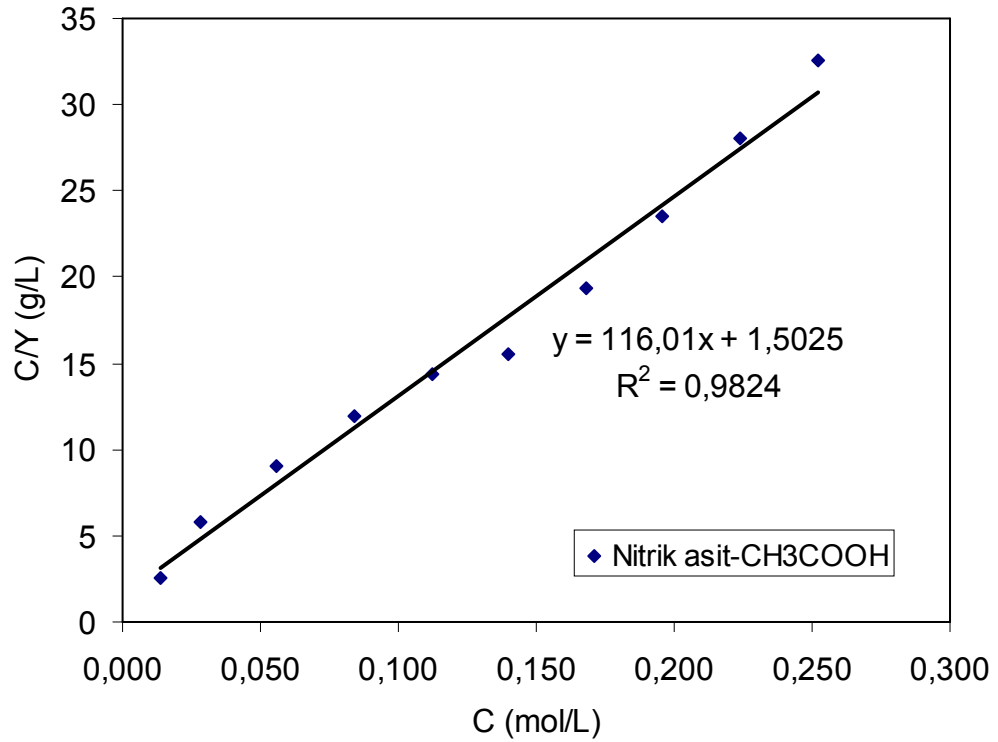
Şekil 4.58. Sonike olmuş CaO partiküllerinin özel yüzey alanlarının değişik adsorbantlar kullanılmasıyla farklı sıcaklıklara göre değişim değerlerini gösteren eğriler

Çizelge 4.9. Sonike olmuş CaO partikülleri üzerinde CH<sub>3</sub>COOH, HCl, NH<sub>4</sub>OH ve NaOH adsorbantlarının değişik sıcaklıklardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi parametrelerinin ve özel yüzey alanlarının toplam sonuçları

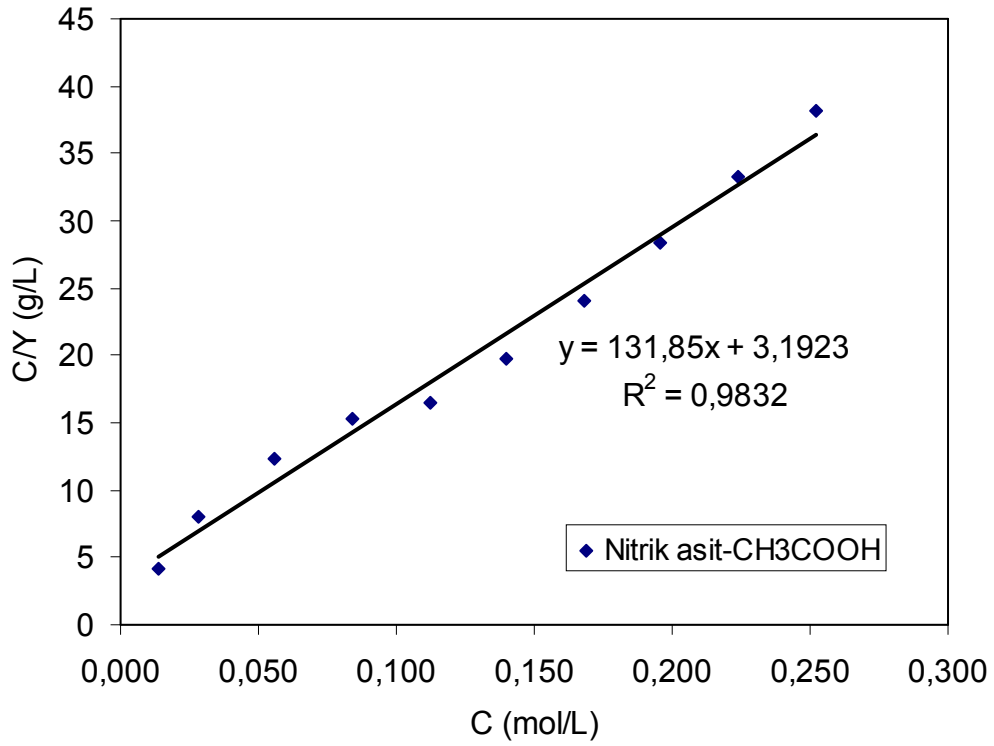
Adsorbant	T (°C)	Eğim (g/mol)	Kayma (g/L)	R <sup>2</sup>	Ymax (mol/g)	k (L/mol)	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	S (m <sup>2</sup> /g)
CH <sub>3</sub> COOH	10	89,9	0,654	0,961	0,0111	137,49	-21,054	1406,2
	25	102,7	1,258	0,969	0,0097	81,67	-20,763	1231,1
	45	117,8	2,707	0,978	0,0085	43,51	-20,413	1073,7
	65	134,6	4,462	0,976	0,0074	30,16	-20,079	939,8
HCl	10	100,7	1,121	0,964	0,0099	89,91	-20,054	1255,5
	25	113,6	2,099	0,969	0,0088	54,11	-19,751	1113,4
	45	128,9	4,078	0,982	0,0078	31,63	-19,469	980,5
	65	146,1	6,697	0,983	0,0069	21,81	-19,167	866,1
NH <sub>4</sub> OH	10	122,3	2,639	0,972	0,0082	46,34	-18,494	1034,4
	25	139,9	4,316	0,989	0,0072	32,41	-18,132	904,2
	45	157,6	6,555	0,991	0,0064	24,04	-17,044	802,5
	65	178,3	9,971	0,993	0,0056	17,88	-16,859	709,3
NaOH	10	137,9	4,819	0,981	0,0073	28,61	-17,959	917,1
	25	154,1	7,002	0,981	0,0065	21,99	-17,627	821,1
	45	172,6	9,463	0,981	0,0058	18,24	-17,013	732,8
	65	197,1	12,818	0,981	0,0051	15,37	-16,684	641,9



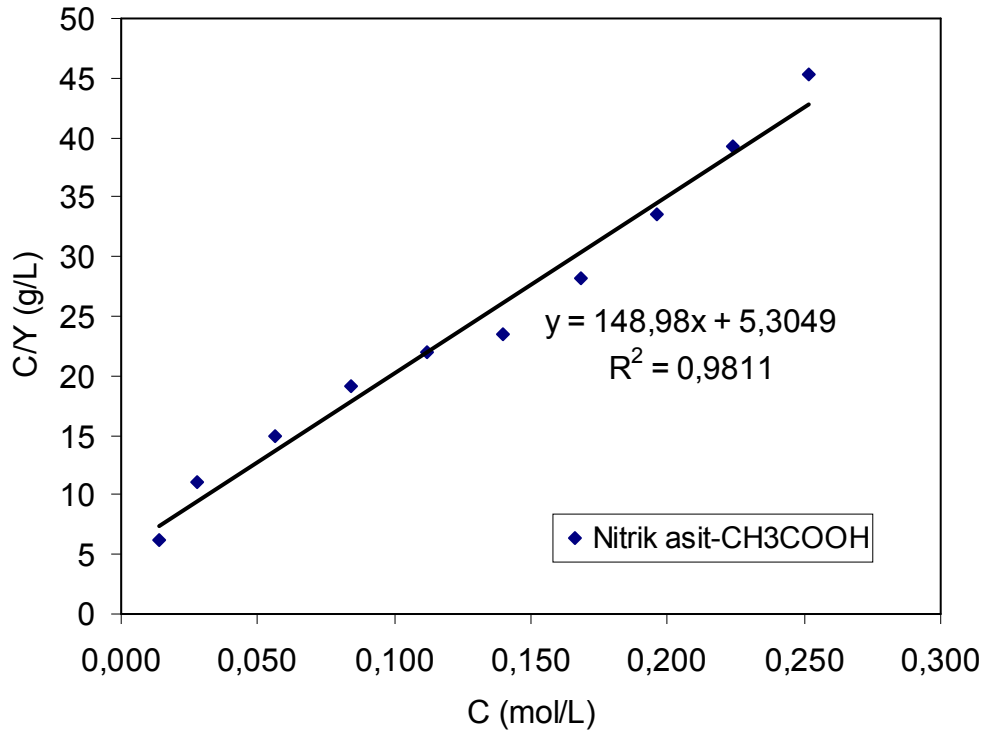
Şekil 4.59. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH 10 °C’deki Langmuir adsorpsiyon izotermini



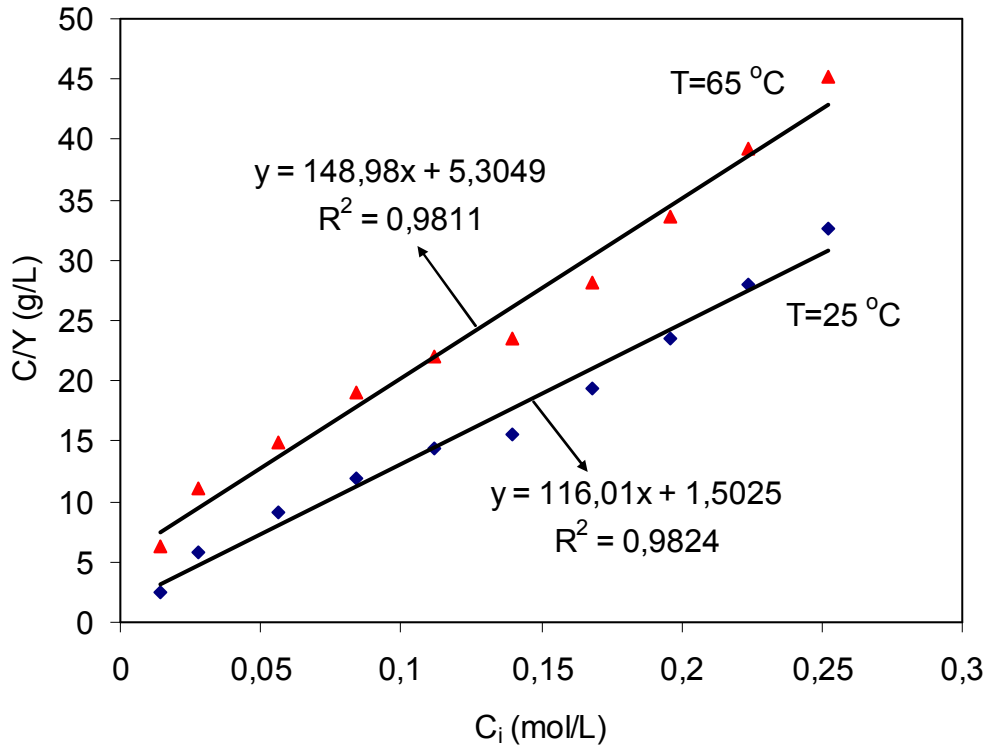
Şekil 4.60. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH 25 °C’deki Langmuir adsorpsiyon izotermini



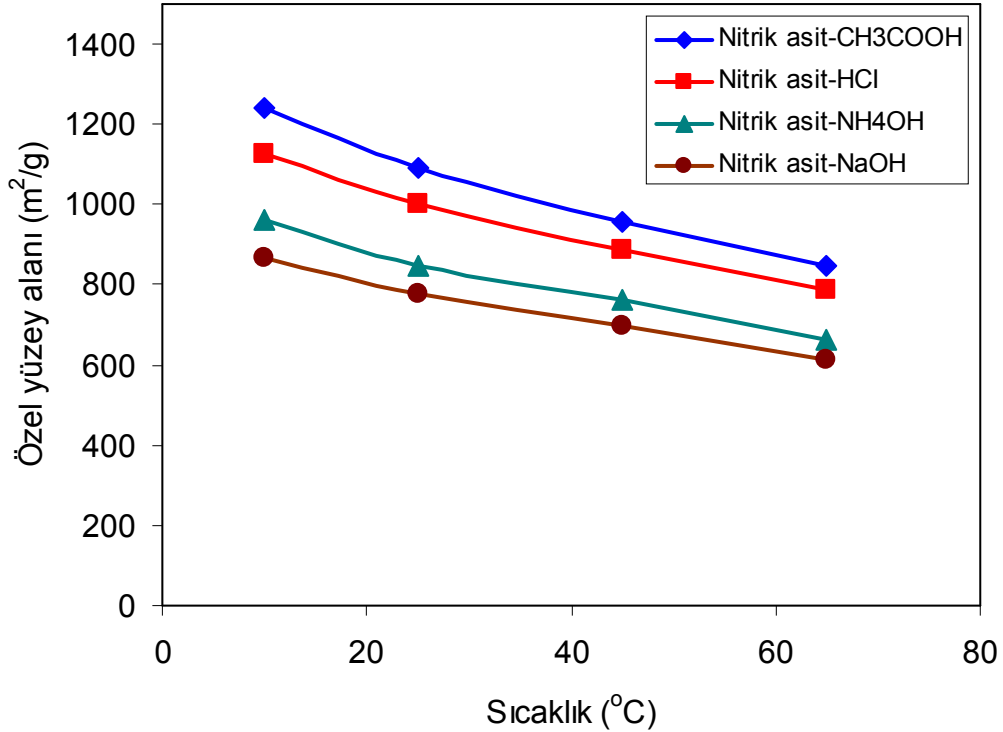
Şekil 4.61. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH 45 °C’deki Langmuir adsorpsiyon izotermini



Şekil 4.62. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH 65 °C’deki Langmuir adsorpsiyon izotermini



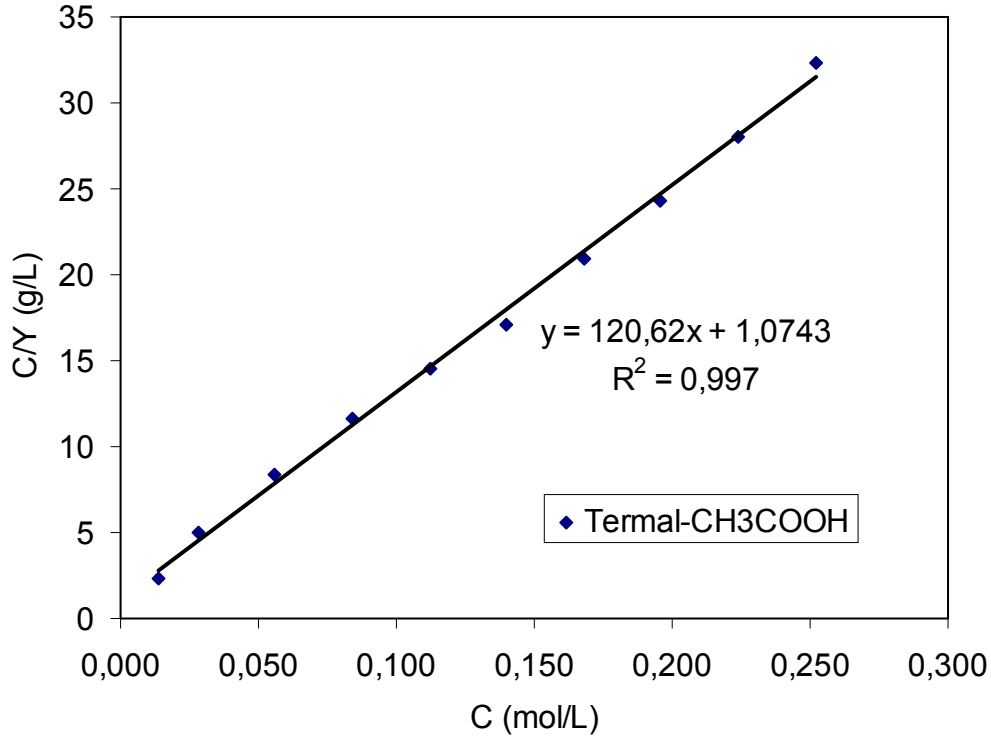
Şekil 4.63. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH 25 ve 65 °C’ deki Langmuir adsorpsiyon izotermini



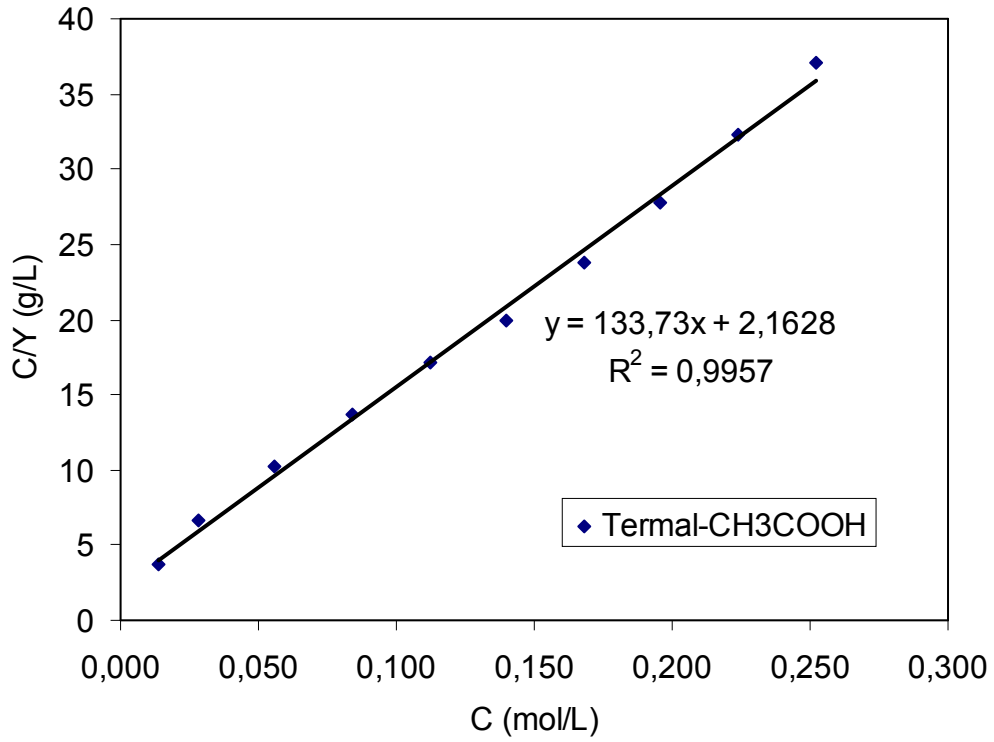
Şekil 4.64. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin özel yüzey alanlarının değişik adsorbantlar kullanılmasıyla farklı sıcaklıklara göre değişim değerlerini gösteren eğriler

**Çizelge 4.10.** HNO<sub>3</sub> ile işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerinde CH<sub>3</sub>COOH, HCl, NH<sub>4</sub>OH ve NaOH adsorbantlarının değişik sıcaklıklardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi parametrelerinin ve özel yüzey alanlarının toplam sonuçları

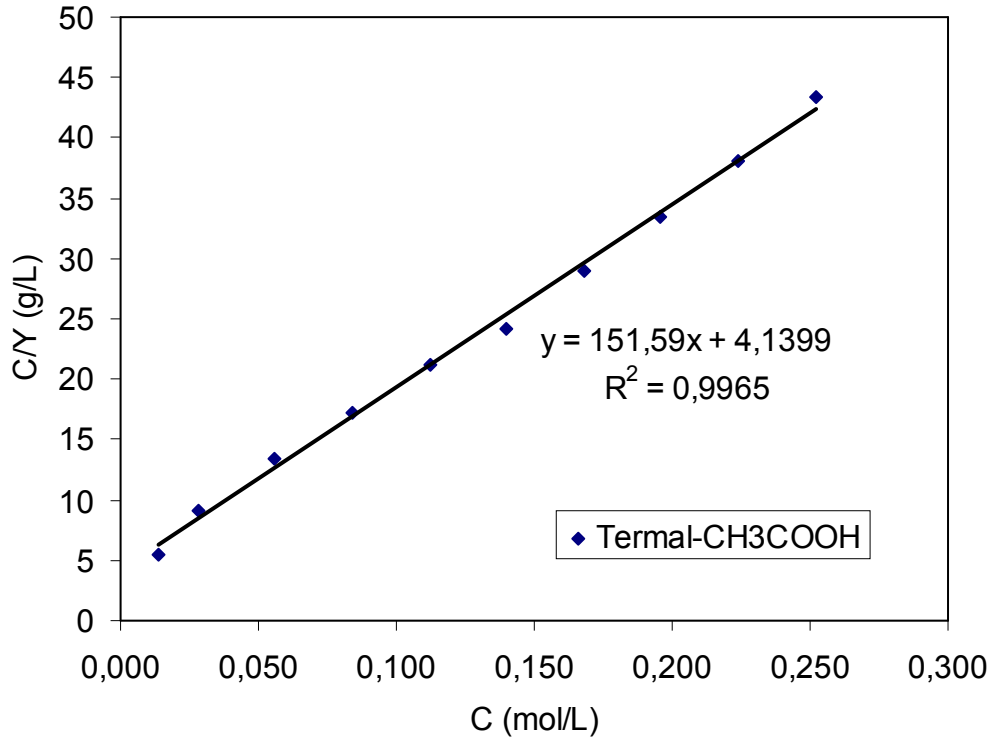
Adsorbant	T (°C)	Eğim (g/mol)	Kayma (g/L)	R <sup>2</sup>	Ymax (mol/g)	k (L/mol)	ΔG <sup>o</sup> <sub>ads</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	S (m <sup>2</sup> /g)
CH <sub>3</sub> COOH	10	101,9	0,841	0,978	0,0098	121,22	-20,758	1241,6
	25	116,1	1,503	0,982	0,0086	77,21	-20,285	1090,1
	45	131,9	3,192	0,983	0,0076	41,31	-19,876	959,2
	65	148,9	5,305	0,981	0,0067	28,08	-19,478	848,9
HCl	10	112,3	1,357	0,969	0,0089	82,74	-19,859	1126,2
	25	126,2	2,526	0,975	0,0079	49,95	-19,447	1002,3
	45	142,5	4,713	0,984	0,0071	30,23	-19,149	887,7
	65	160,6	7,755	0,986	0,0062	20,71	-18,822	787,4
NH <sub>4</sub> OH	10	131,8	3,074	0,966	0,0076	42,88	-18,311	959,5
	25	149,1	4,718	0,978	0,0067	31,59	-17,873	848,7
	45	166,3	7,078	0,976	0,0061	23,49	-17,584	760,4
	65	190,3	11,289	0,986	0,0053	16,86	-17,243	664,6
NaOH	10	146,3	5,531	0,974	0,0068	26,44	-17,673	864,7
	25	162,5	8,333	0,974	0,0062	19,49	-17,345	778,5
	45	181,1	11,056	0,973	0,0055	16,38	-17,029	698,2
	65	206,4	14,631	0,973	0,0048	14,11	-16,743	612,6



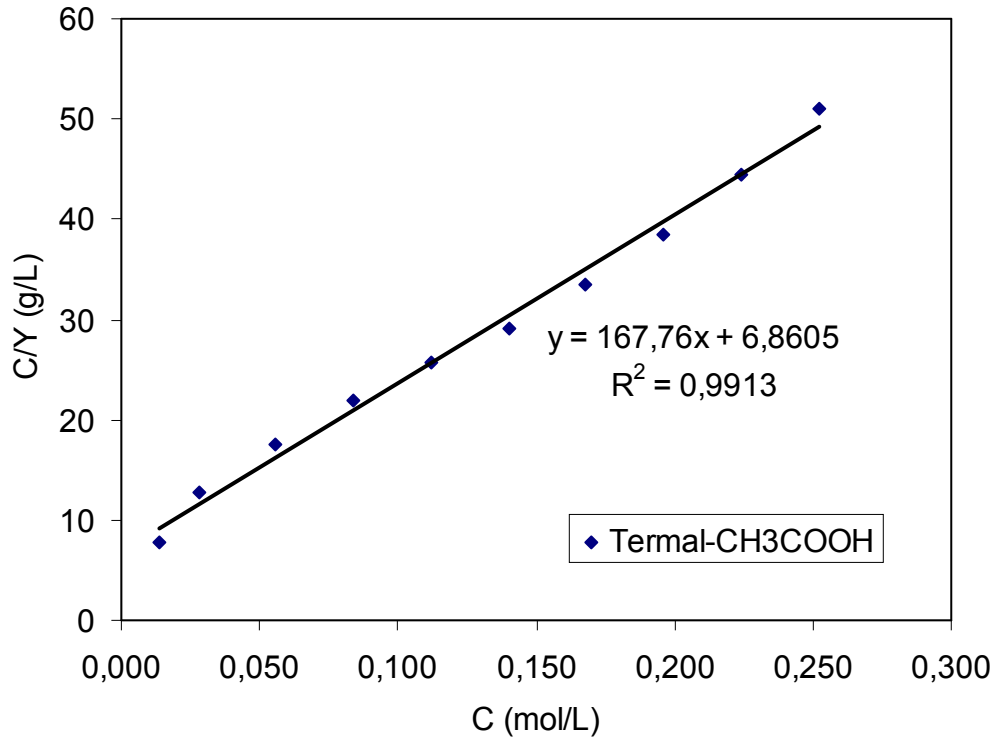
**Şekil 4.65.** Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH 10 °C' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi



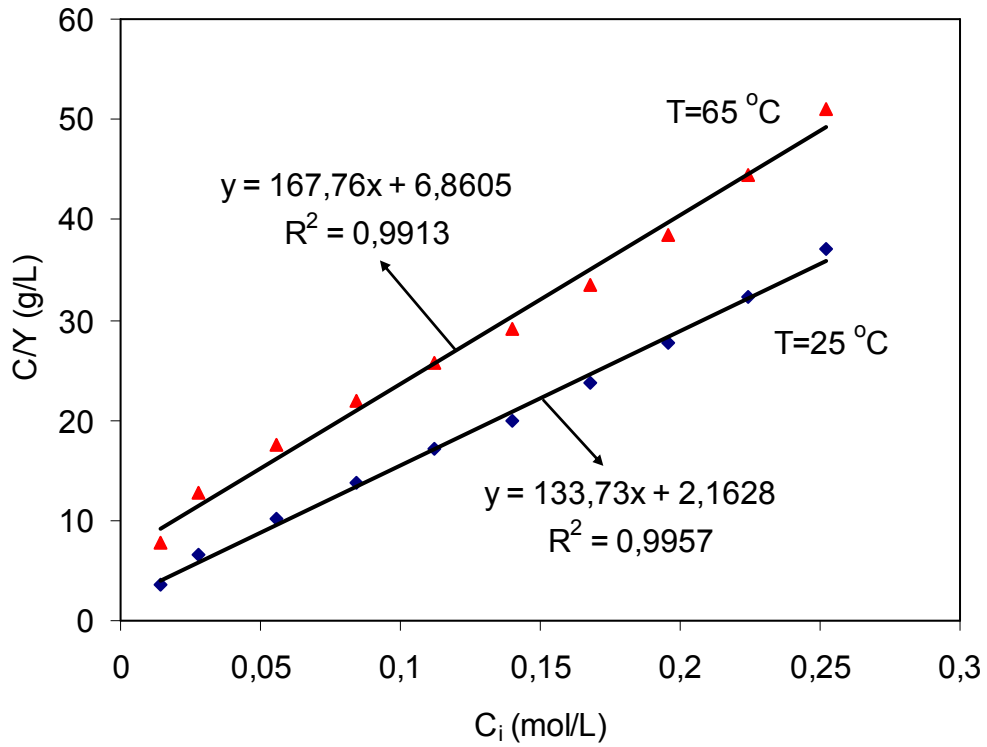
Şekil 4.66. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH 25 °C' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi



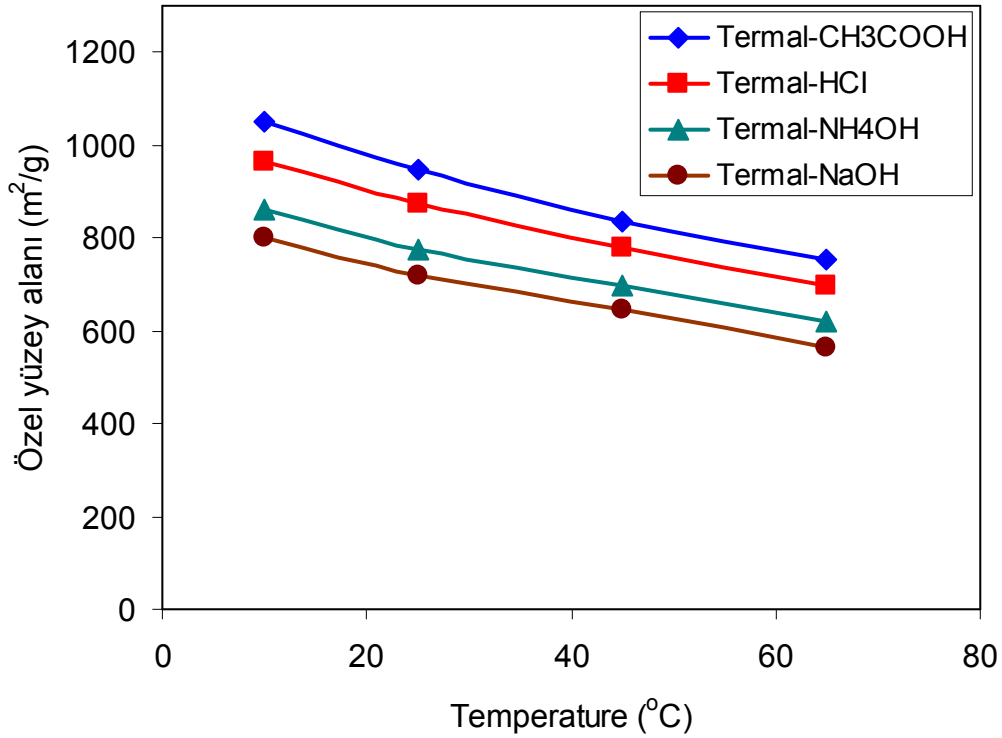
Şekil 4.67. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH 45 °C' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.68. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH 65 °C' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.69. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerine CH<sub>3</sub>COOH 25 ve 65 °C' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.70. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin özel yüzey alanlarının değişik adsorbantlar kullanılmasıyla farklı sıcaklıklara göre değişim değerlerini gösteren eğriler

Çizelge 4.11. Termal işleme tabi olmuş CaO partikülleri üzerinde CH<sub>3</sub>COOH, HCl, NH<sub>4</sub>OH ve NaOH adsorbantlarının değişik sıcaklıklardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi parametrelerinin ve özel yüzey alanlarının toplam sonuçları

Adsorbant	T (°C)	Eğim (g/mol)	Kayma (g/L)	R <sup>2</sup>	Ymax (mol/g)	k (L/mol)	ΔG <sup>o</sup> <sub>ads</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )	S (m <sup>2</sup> /g)
CH <sub>3</sub> COOH	10	120,6	1,074	0,997	0,0083	112,28	-20,177	1048,5
	25	133,7	2,163	0,996	0,0075	61,83	-19,628	945,7
	45	151,6	4,139	0,997	0,0066	36,62	-19,157	834,3
	65	167,8	6,861	0,991	0,0059	24,45	-18,869	753,8
HCl	10	131,2	1,711	0,987	0,0076	76,66	-19,279	964,2
	25	144,6	3,132	0,986	0,0069	46,18	-18,945	874,3
	45	162,5	5,637	0,991	0,0062	28,83	-18,524	778,3
	65	181,5	9,231	0,988	0,0055	19,66	-18,167	696,9
NH <sub>4</sub> OH	10	146,9	3,875	0,964	0,0068	37,91	-17,821	861,1
	25	163,1	6,981	0,976	0,0061	23,36	-17,485	775,4
	45	181,1	9,896	0,976	0,0055	18,29	-17,122	698,5
	65	204,6	13,722	0,976	0,0049	14,91	-16,898	618,1
NaOH	10	158,1	8,594	0,964	0,0063	18,39	-17,288	800,1
	25	175,9	11,219	0,964	0,0057	15,68	-16,986	718,8
	45	196,4	14,167	0,964	0,0051	13,86	-16,688	643,9
	65	223,6	18,168	0,964	0,0045	12,31	-16,358	565,7



**4.12. Adsorpsiyon Deneyinde Kullanılan Kalsiyum Oksit Partiküllerinin Morfolojik İncelenmesi**

Adsorpsiyon deneyinde kullanılan sonike olmamış, sonike olmuş, nitrik asit ve termal işlemlere tabi olmuş CaO partiküllerinin morfolojileri ve partikül büyüklükleri bir SEM kullanılarak incelenmiştir. SEM migrogafları sonike olmamış, sonike olmuş, nitrik asit ve termal işlemlere tabi olmuş CaO partiküllerinin tam küresel olmayıp, fakat küresele yakın granüler şekle benzer olup düzensiz bir yapıya ve şekle sahip olduklarını göstermiştir. Sonike olmamış CaO partiküllerinin SEM mikrogafları Şekil 4.71-4.80'de verilmiştir. Şekil 4.71-4.76'da verilen mikrogaflar düşük magnefikasyonda çekilirken Şekil 4.77-4.80'de verilen mikrogaflar yüksek magnefikasyonda çekilmiştir. Sonike olmamış CaO partiküllerinin bütün SEM mikrogafları partiküllerinin yaklaşık 4-5 µm olup, yüzeylerinin poroziteleri oldukça düşük ve düzensiz yapıya sahip olduklarını göstermiştir. Bütün mikrogafların alt köşelerinde kullanılan ölçü çizgileri (bar) partiküllerin büyüklüklerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Sonike olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrogafları Şekil 4.81-4.90'da verilmiştir. Şekil 4.81-4.85, Şekil 4. 87 ve Şekil 4.89'da verilen mikrogaflar düşük magnefikasyonda çekilmiştir. Sonike olmuş CaO partiküllerinin büyüklüklerinin sonike işlemi sonucun sonike olmamış partiküllere göre önemli derecede küçüldükleri SEM mikrogaflarında açıkça görülmektedir. Sonike olmuş CaO partiküllerinin bütün SEM mikrogafları partiküllerin yaklaşık 0.5-2.0 µm olup, yüzeyleri poroz ve daha düzenli yapıya sahip olduklarını göstermiştir. Ayrıca, sonike olmuş CaO partiküllerinin porozitesi sonike olmamış CaO partiküllerine göre önemli ölçüde artmıştır. Bu nedenle adsorplama kapasitelerinin arttıklarını yapılan adsorpsiyon deneyleri de açıkça göstermiştir. Bu porozite değişimini veya gelişimini yakından incelemek için sonike olmuş CaO partiküllerinin yüzeylerinin mikrogafları düşük ve yüksek magnefikasyonda çekilerek incelenmiştir. Partiküllerin düşük magnefikasyonda çekilmiş mikrogafları Şekil 4.81-4.85, Şekil 4. 87 ve Şekil 4.89'da verilirken, partiküllerin yüksek magnefikasyonda çekilmiş mikrogafları Şekil 4.86, Şekil 4.88 ve Şekil 4.90'da verilmiştir. Yüksek magnefikasyonda çekilmiş mikrogaflarda partiküllerin yüzey porozitelerinin arttığı açıkça görülmekte ve özellikle Şekil 4.88'deki mikrogafta bu porozite artışı veya oluşumu çok net bir şekilde görülmektedir.

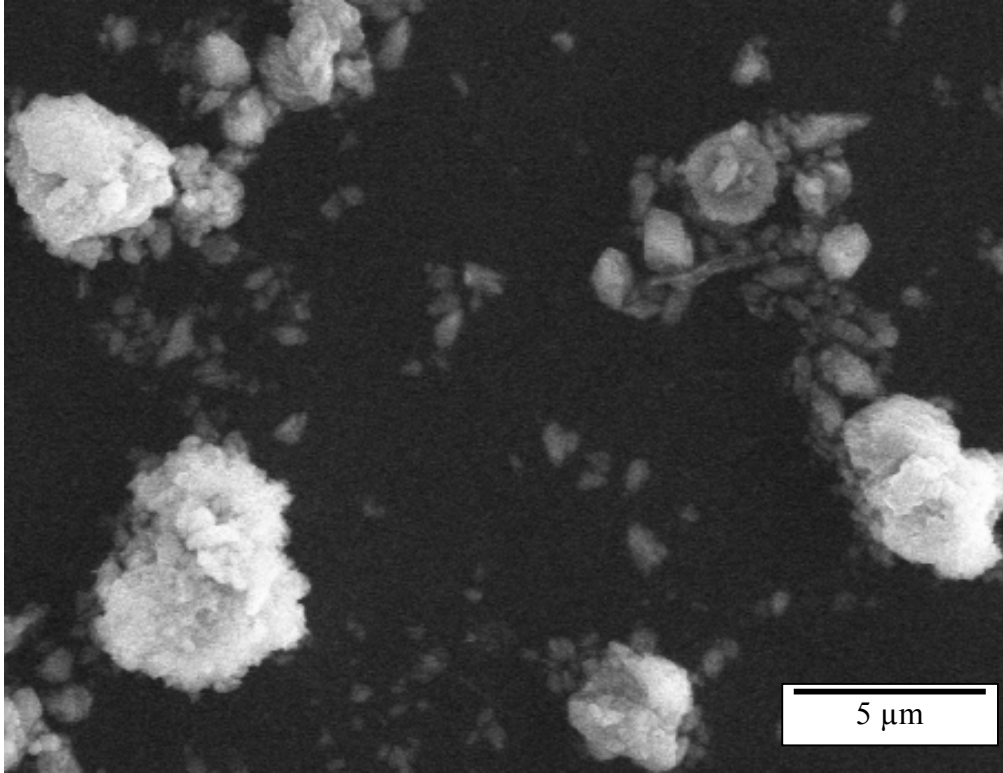
Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrogafları Şekil 4.91-4.100'de verilmiştir. Şekil 4.91-4.97 ve Şekil 4.99'da verilen mikrogaflar düşük magnefikasyonda çekilmiştir. CaO partiküllerinin büyüklüklerinin nitrik asit işlemi sonucu sonike olmamış partiküllere göre önemli derecede küçüldükleri SEM mikrogaflarında açıkça görülmektedir. Nitrik asit ile aktive olmuş CaO partiküllerinin bütün SEM mikrogafları partiküllerin yaklaşık 0.7-2.2 µm olup, yüzeyleri poroz ve daha düzenli yapıya sahip olduklarını göstermiştir. Ayrıca, nitrik asit ile aktive olmuş CaO partiküllerinin porozitesi sonike olmamış CaO partiküllerine göre önemli ölçüde artmıştır. Bu nedenle adsorplama kapasitelerinin arttıklarını yapılan adsorpsiyon deneyleri de açıkça göstermiştir. Bu porozite değişimini veya gelişimini yakından incelemek için nitrik asit ile aktive olmuş CaO partiküllerinin yüzeylerinin mikrogafları düşük ve yüksek magnefikasyonda çekilerek incelenmiştir. Partiküllerin düşük magnefikasyonda çekilmiş mikrogafları Şekil 4.91-4.97 ve Şekil 4.99'da verilirken, partiküllerin yüksek magnefikasyonda çekilmiş mikrogafları Şekil 4.98 ve Şekil 4.100'de verilmiştir. Yüksek

magnefikasyonda çekilmiş mikrograflarda partiküllerin yüzey porozitelerinin arttığı açıkça görülmekte ve özellikle Şekil 4.100'deki mikrografta bu porozite artışı veya oluşumu çok net bir şekilde görülmektedir.

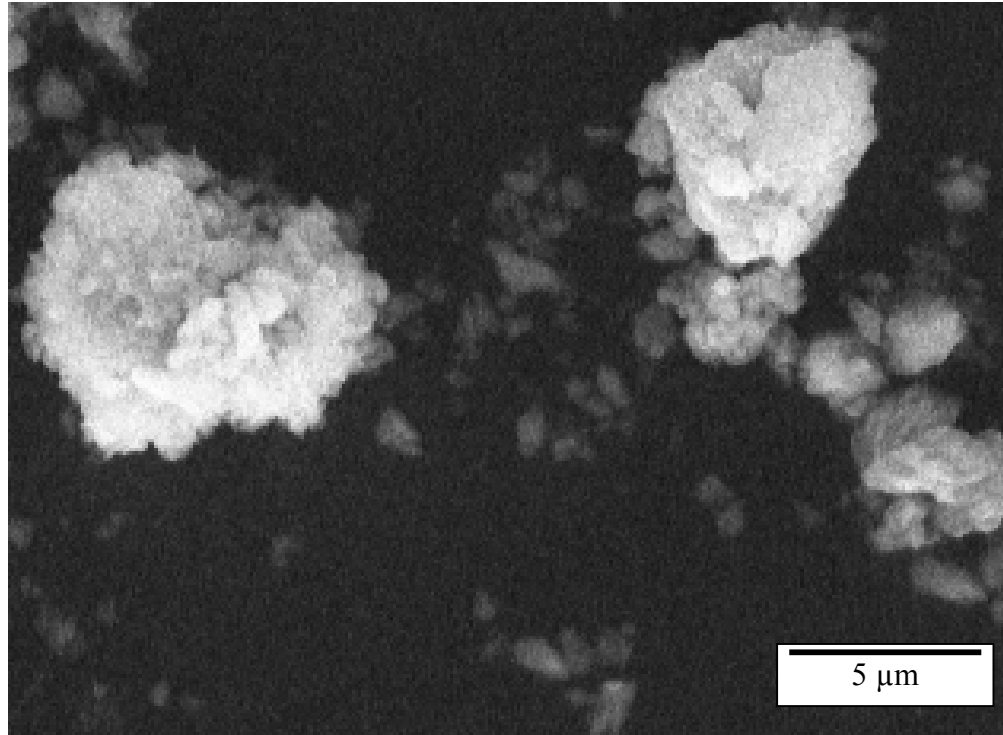
Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin büyüklükleri sonike olmamış CaO pariküllerine göre oldukça küçülmüş ve porozitelerinin de artmış olduğu mikrograflarında açıkça görülmekte olmasına rağmen adsorpsiyon sonuçları sonike olmuş CaO partiküllerine göre daha düşük çıkmıştır.

Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografları Şekil 4.101-4.110'da verilmiştir. Şekil 4.101-4.105'de verilen mikrograflar düşük magnefikasyonda çekilmiştir. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin büyüklüklerinin termal işlem sonucu sonike olmamış partiküllere göre önemli derecede küçüldükleri SEM mikrograflarında açıkça görülmektedir. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin bütün SEM mikrografları partiküllerin yaklaşık 0.9-2.4 µm olup, yüzeyleri poroz ve daha düzenli yapıya sahip olduklarını göstermiştir. Ayrıca, termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin porozitesi sonike olmamış CaO partiküllerine göre önemli ölçüde artmıştır. Bu nedenle adsorplama kapasitelerinin arttıklarını yapılan adsorpsiyon deneyleri de açıkça göstermiştir. Bu porozite değişimini veya gelişimini yakından incelemek için sonike olmuş CaO partiküllerinin yüzeylerinin mikrografları düşük ve yüksek magnefikasyonda çekilerek incelenmiştir. Partiküllerin düşük magnefikasyonda çekilmiş mikrografları Şekil 4.101-105, Şekil 4.107 ve Şekil 4.109' da verilirken, partiküllerin yüksek magnefikasyonda çekilmiş mikrografları Şekil 4.106, Şekil 4.108 ve Şekil 4.110'da verilmiştir. Yüksek magnefikasyonda çekilmiş mikrograflarda partiküllerin yüzey porozitelerinin arttığı açıkça görülmekte ve özellikle Şekil 4.108 ve Şekil 4.110'daki mikrograflarda bu porozite artışı veya oluşumu çok net bir şekilde görülmektedir.

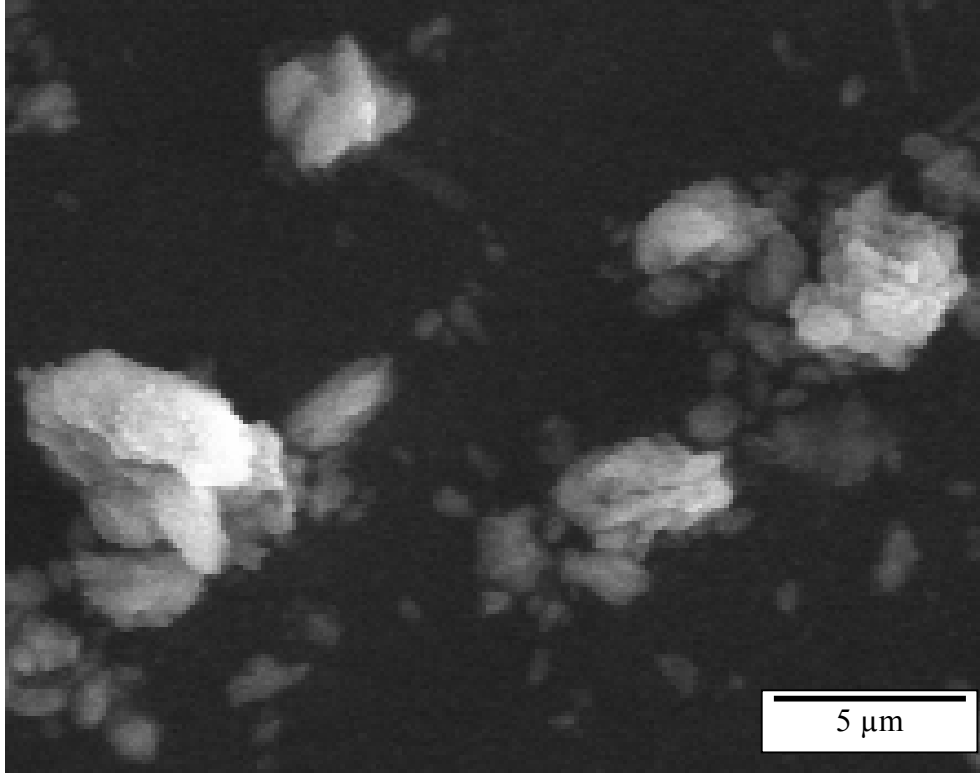
Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinde kısmen kristalleşmenin olduğu veya yüzde kristalitenin arttığı Şekil 4.108 ve Şekil 4.110'daki mikrograflarda görülebilmektedir. Ayrıca, partikülleri içerisinde bulunan bazı safsızlıkların yüksek sıcaklık nedeniyle eriyerek ayrıştığı Şekil 4.109'daki mikrografta açıkça görülmektedir. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin büyüklükleri sonike olmamış CaO pariküllerine göre oldukça küçülmüş ve porozitelerinin de artmış olduğu mikrograflarında görülmekte olmasına rağmen, adsorpsiyon sonuçları sonike olmuş ve nitrik asit ile işleme tabi olmuş partiküllerininkine göre daha düşük çıkmıştır.



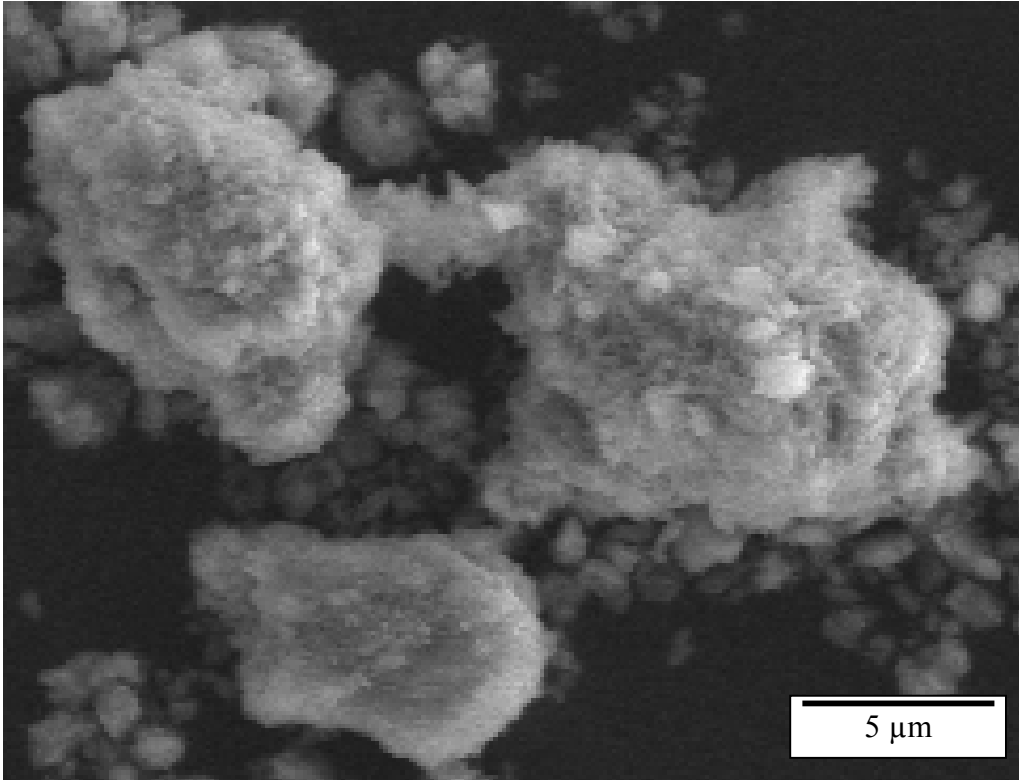
Şekil 4.71. Sonike olmamış CaO partiküllerinin SEM mikrografi



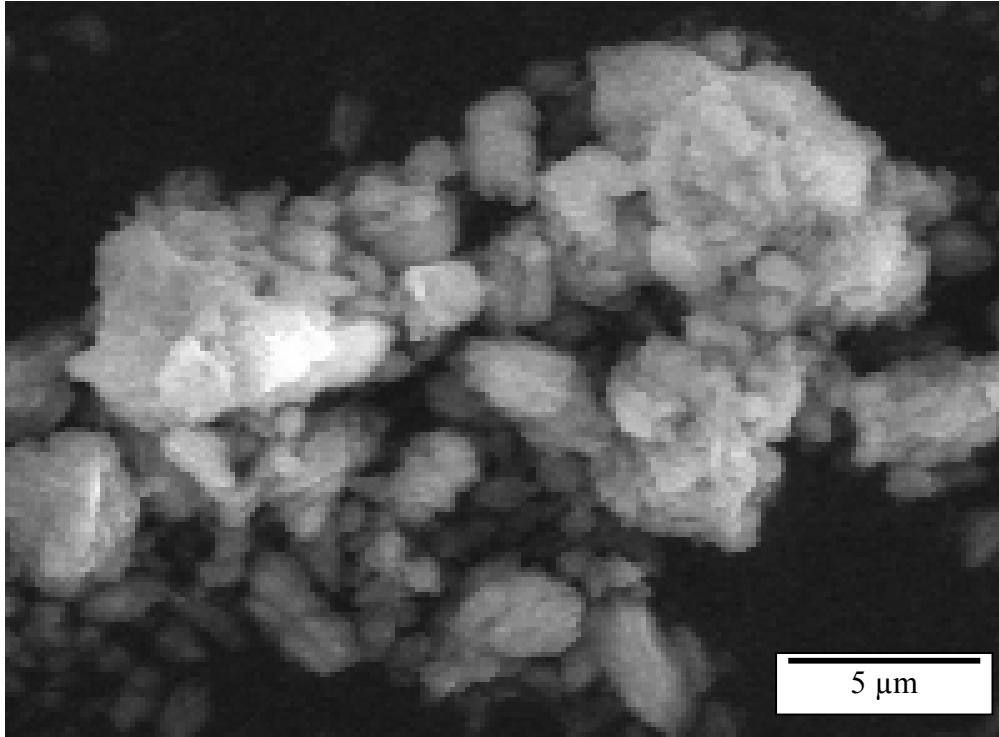
Şekil 4.72. Sonike olmamış CaO partiküllerinin SEM mikrografi



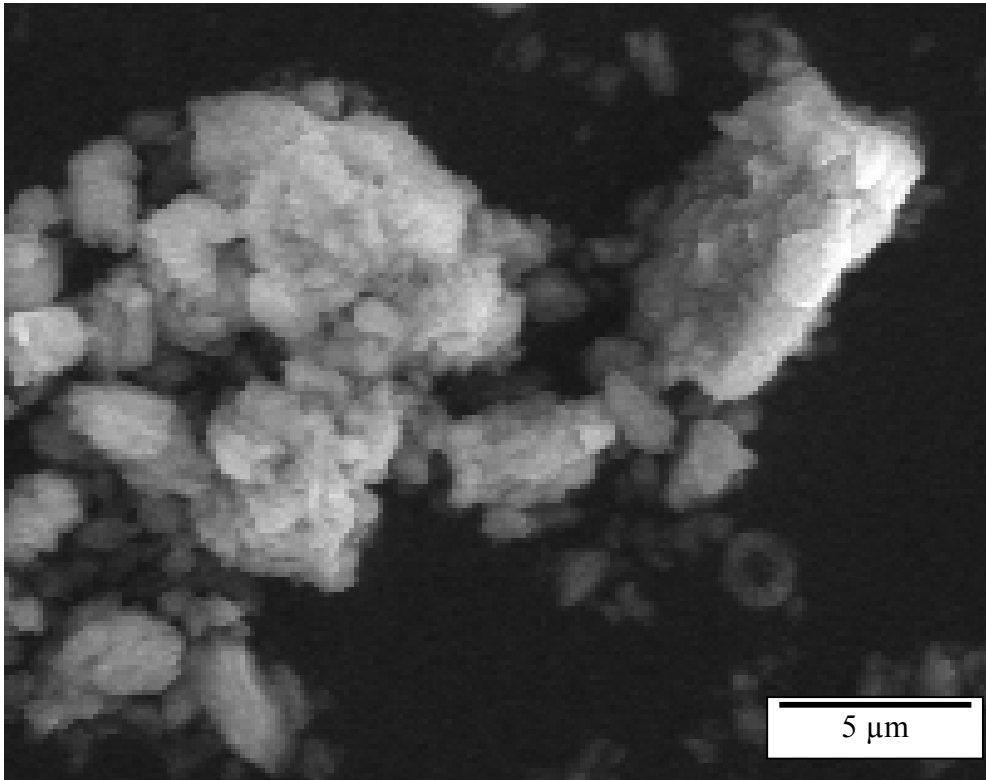
Şekil 4.73. Sonike olmamış CaO partiküllerinin SEM mikrografi



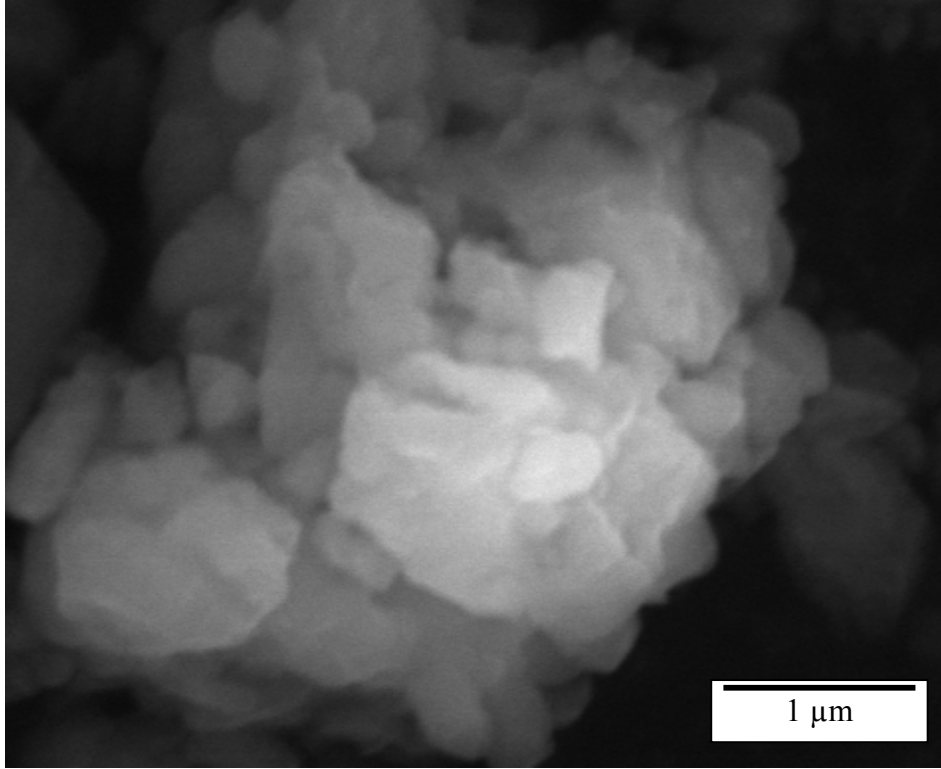
Şekil 4.74. Sonike olmamış CaO partiküllerinin SEM mikrografi



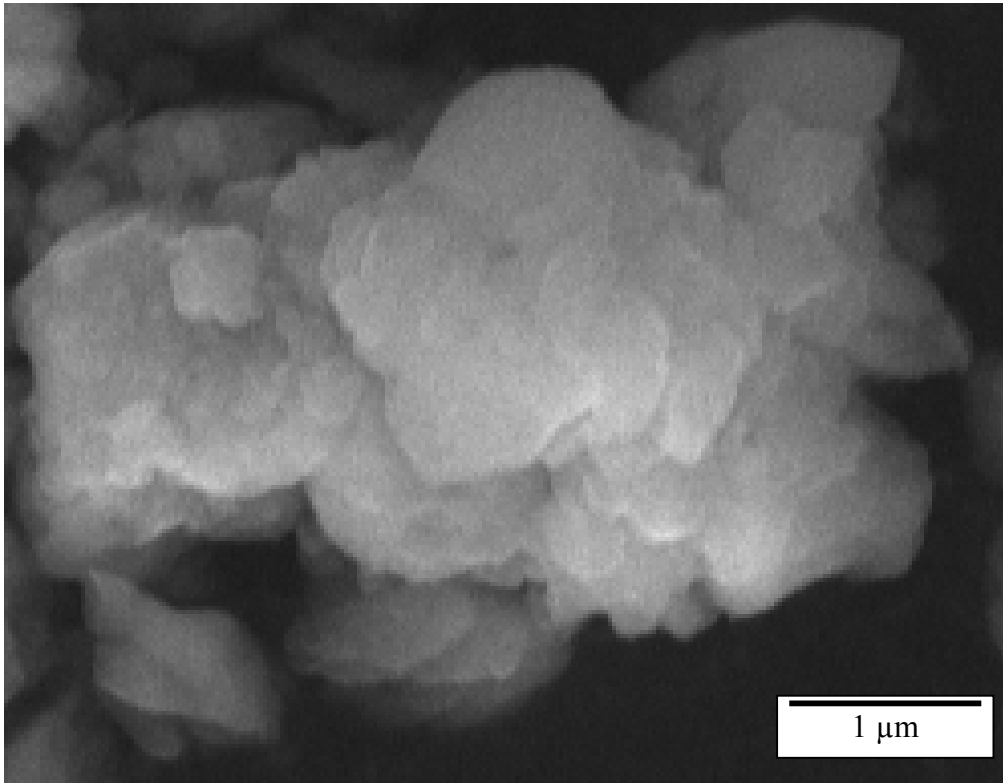
**Şekil 4.75.** Sonike olmamış CaO partiküllerinin SEM mikrografi



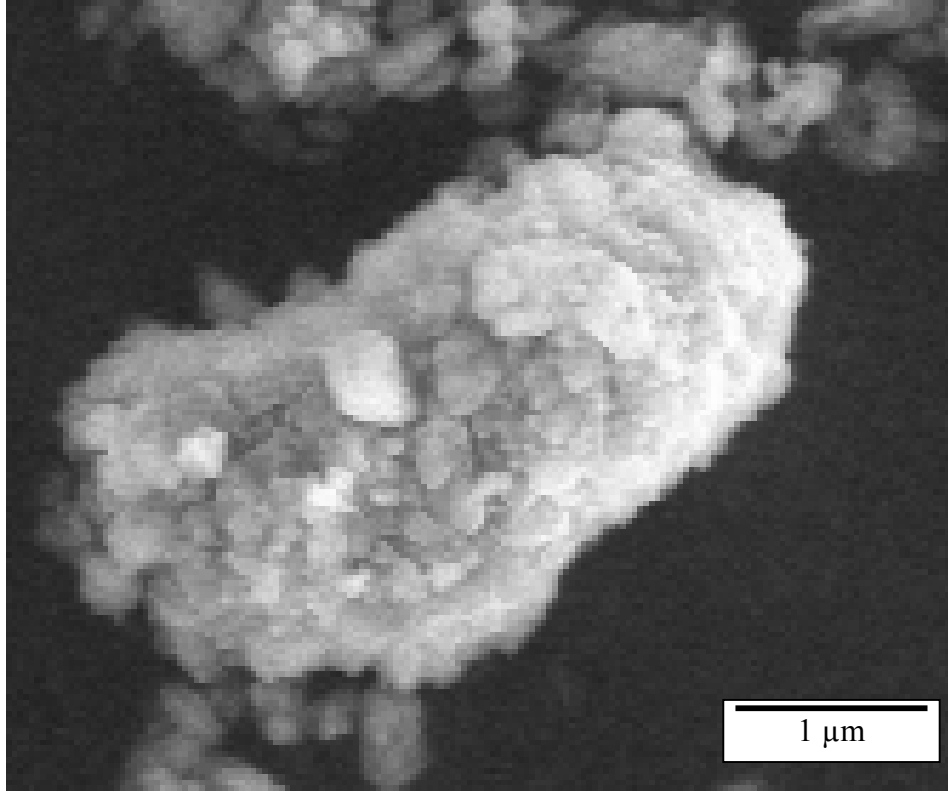
**Şekil 4.76.** Sonike olmamış CaO partiküllerinin SEM mikrografi



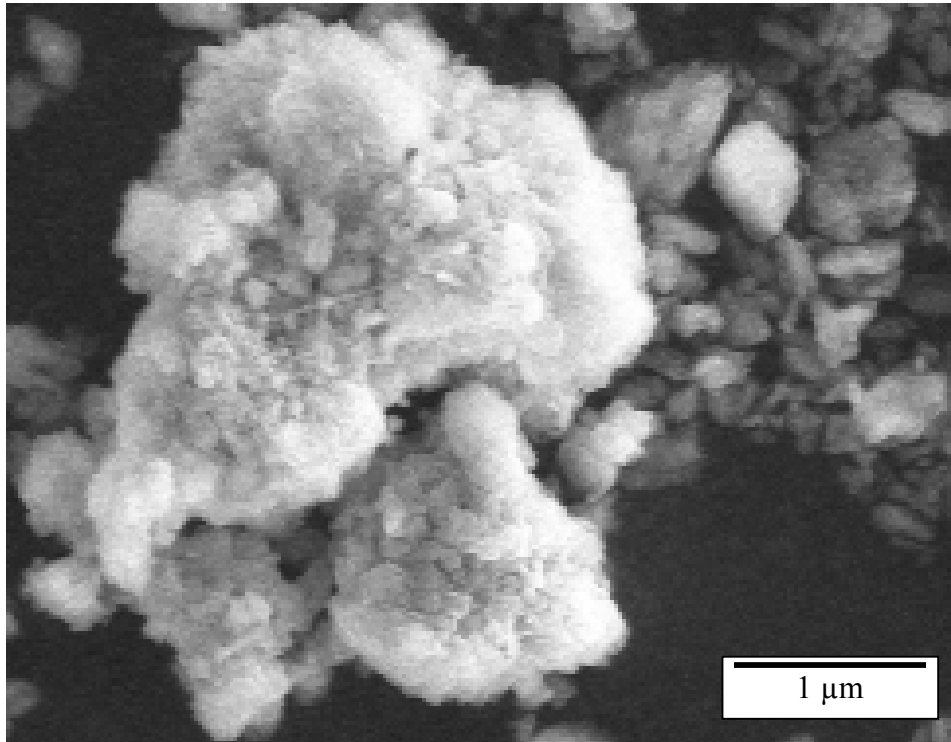
**Şekil 4.77.** Sonike olmamış CaO partiküllerinin SEM mikrografi



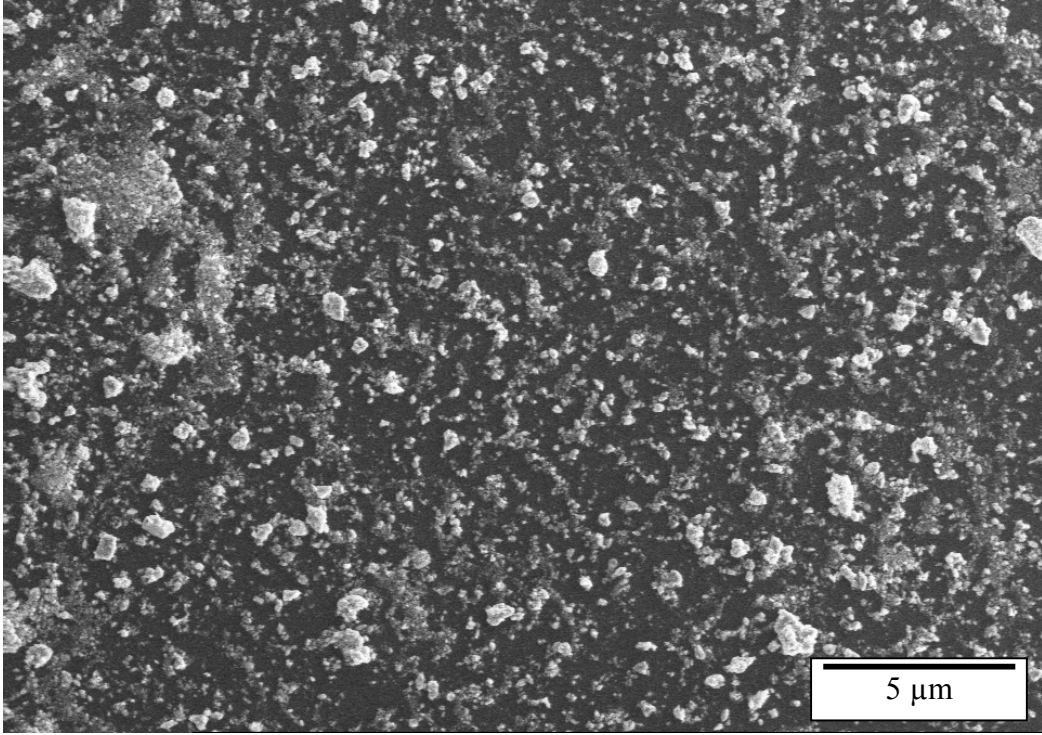
**Şekil 4.78.** Sonike olmamış CaO partiküllerinin SEM mikrografi



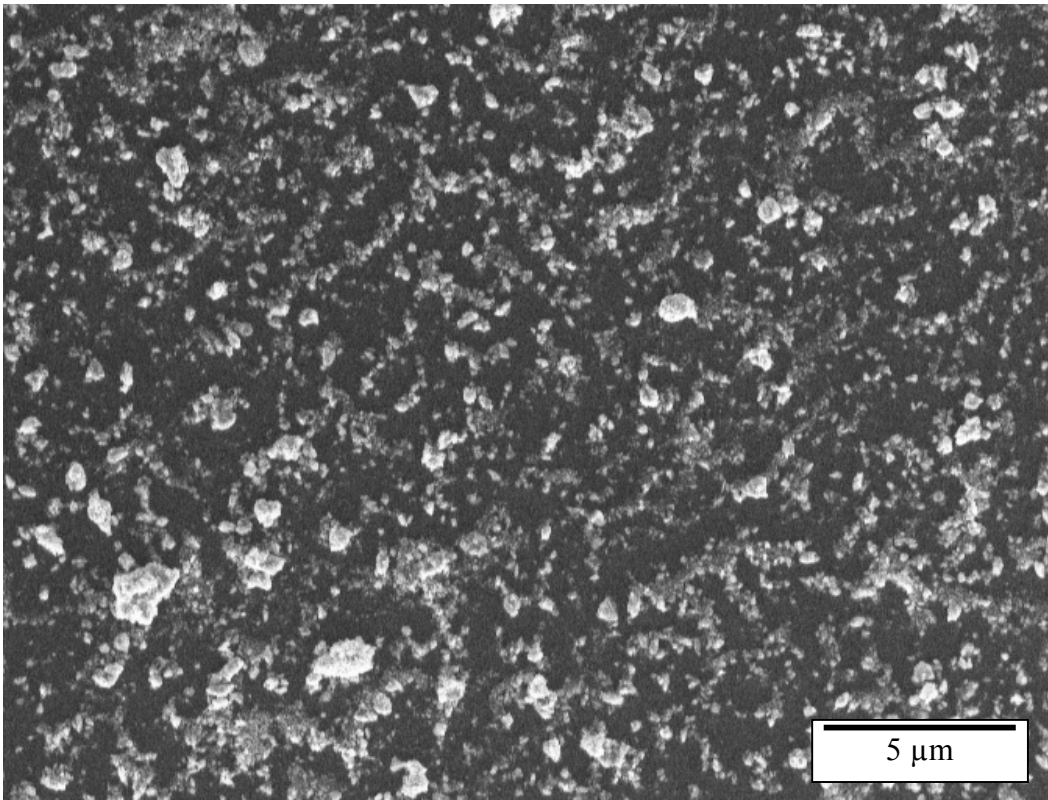
Şekil 4.79. Sonike olmamış CaO partiküllerinin SEM mikrografi



Şekil 4.80. Sonike olmamış CaO partiküllerinin SEM mikrografi

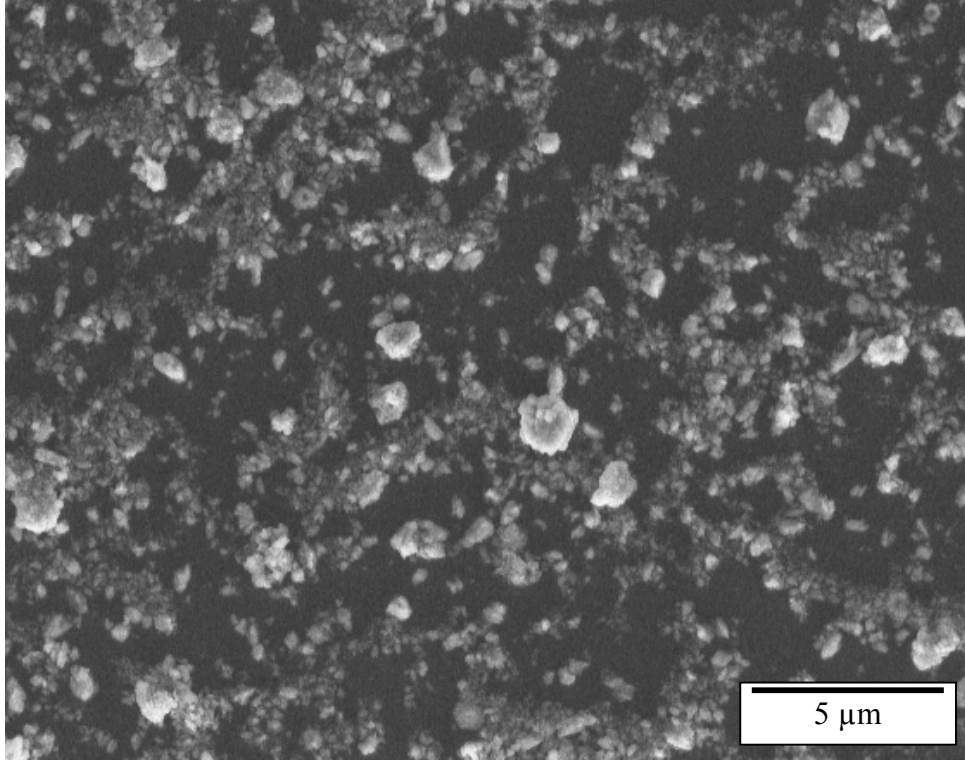


Şekil 4.81. Sonike olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi

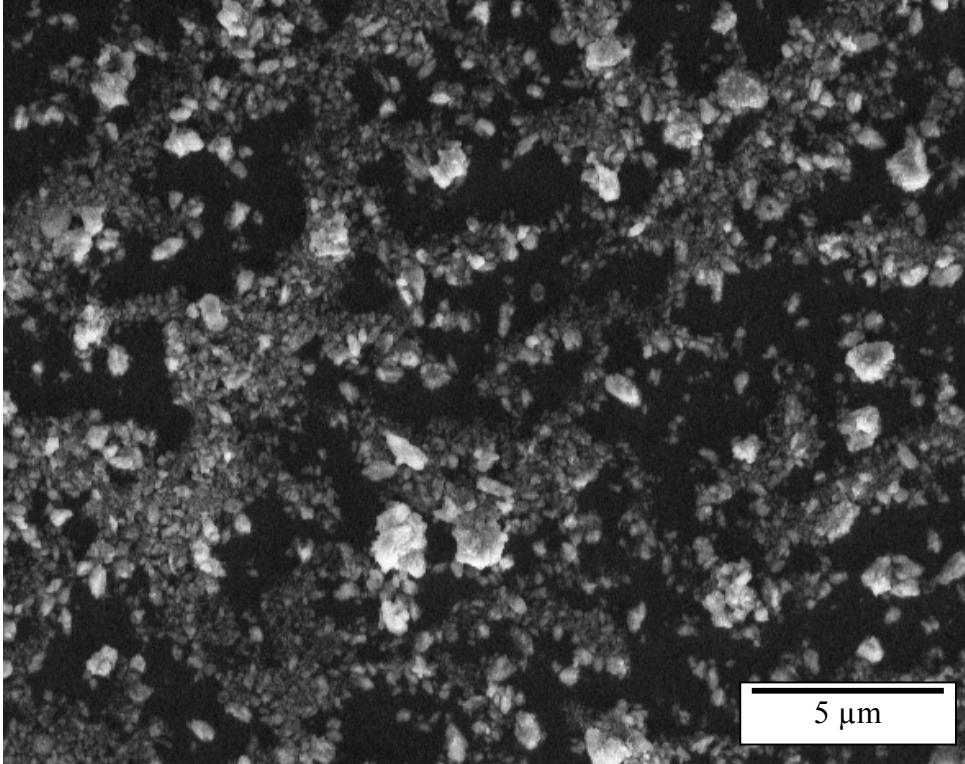


Şekil 4.82. Sonike olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi

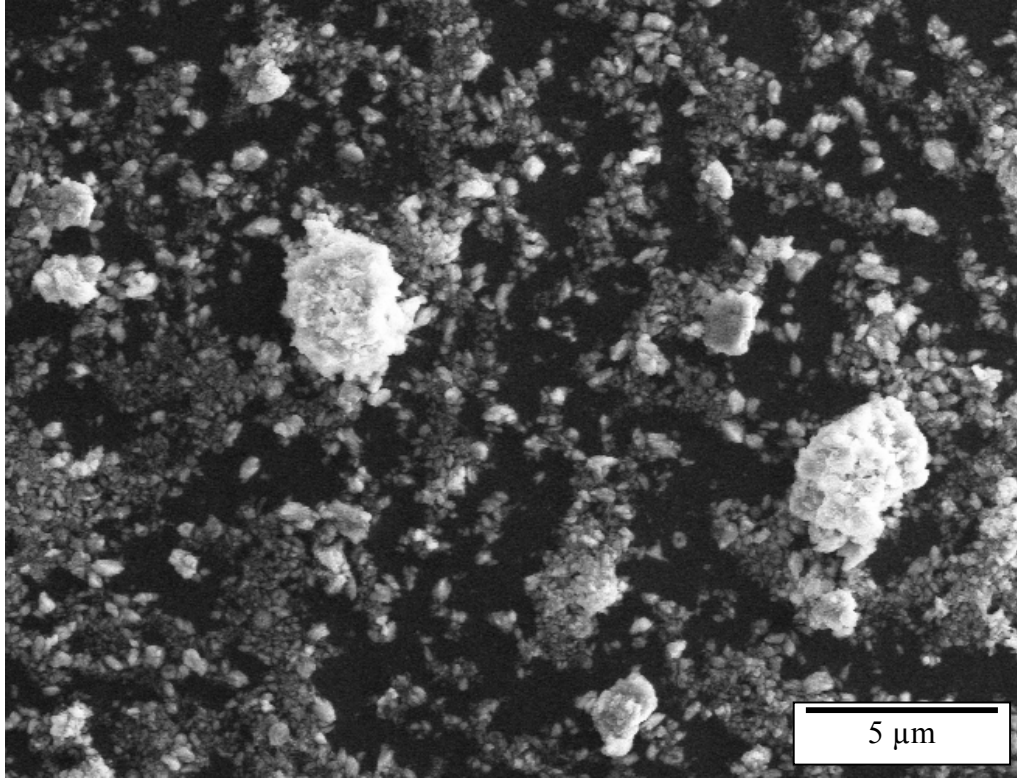




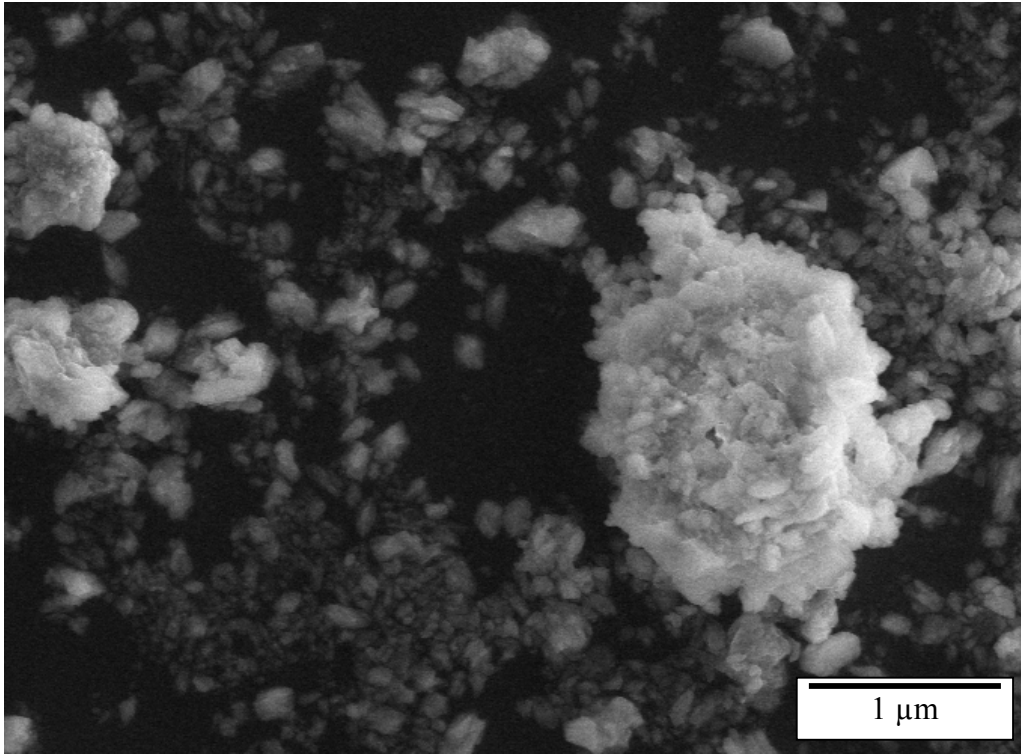
Şekil 4.83. Sonike olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi



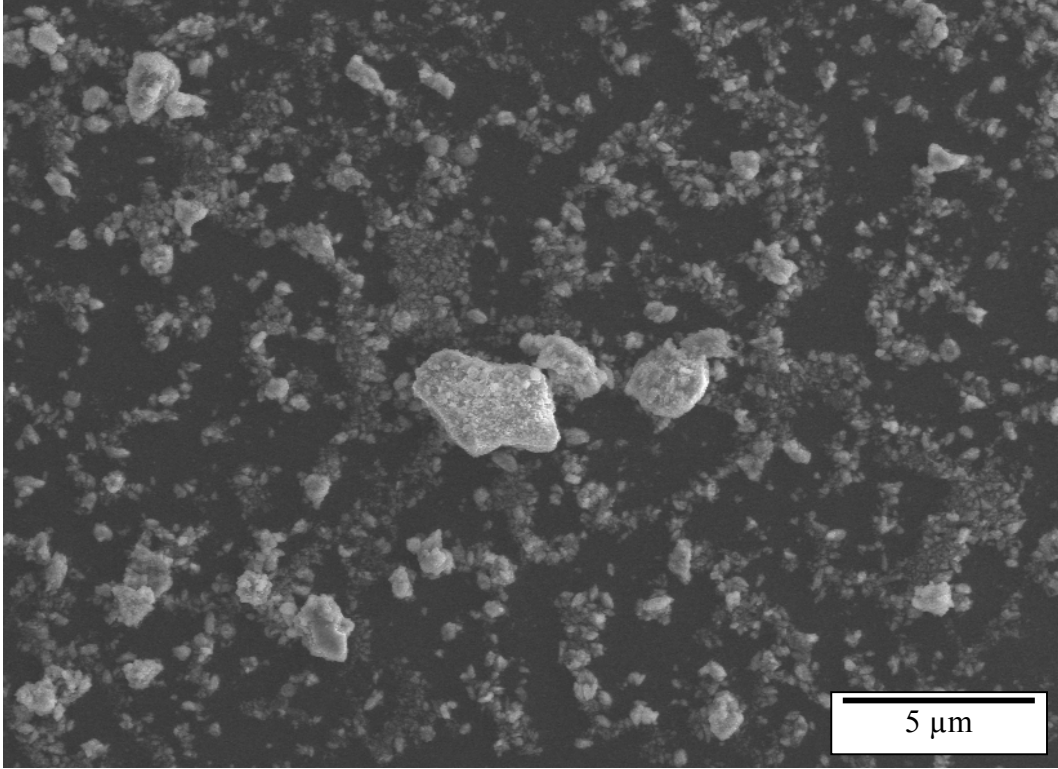
Şekil 4.84. Sonike olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi



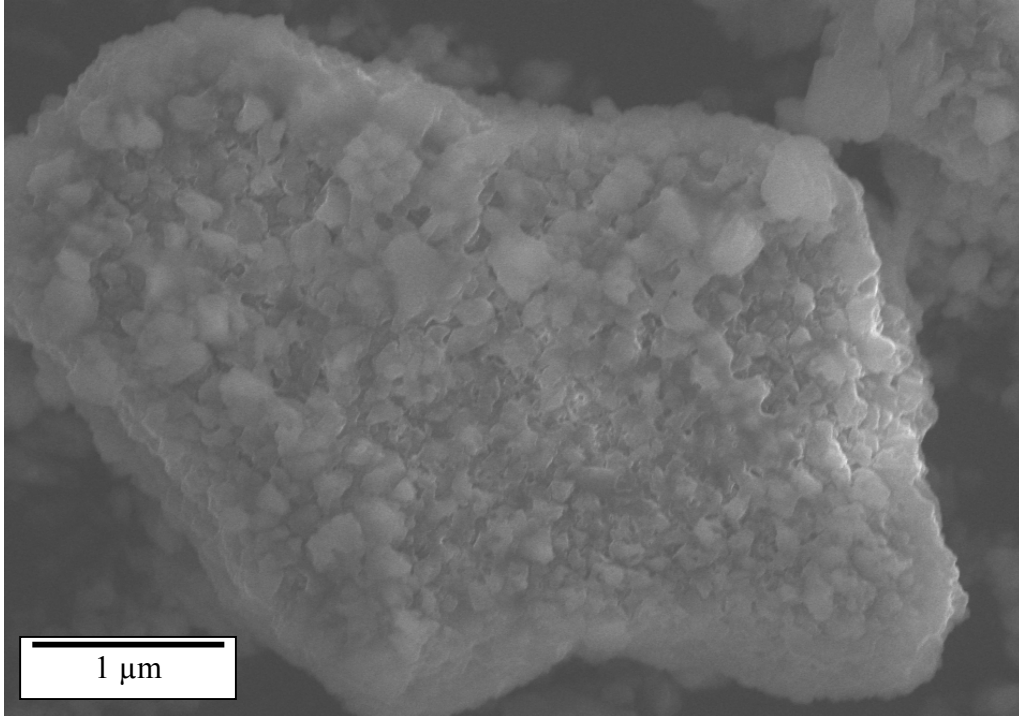
Şekil 4.85. Sonike olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi



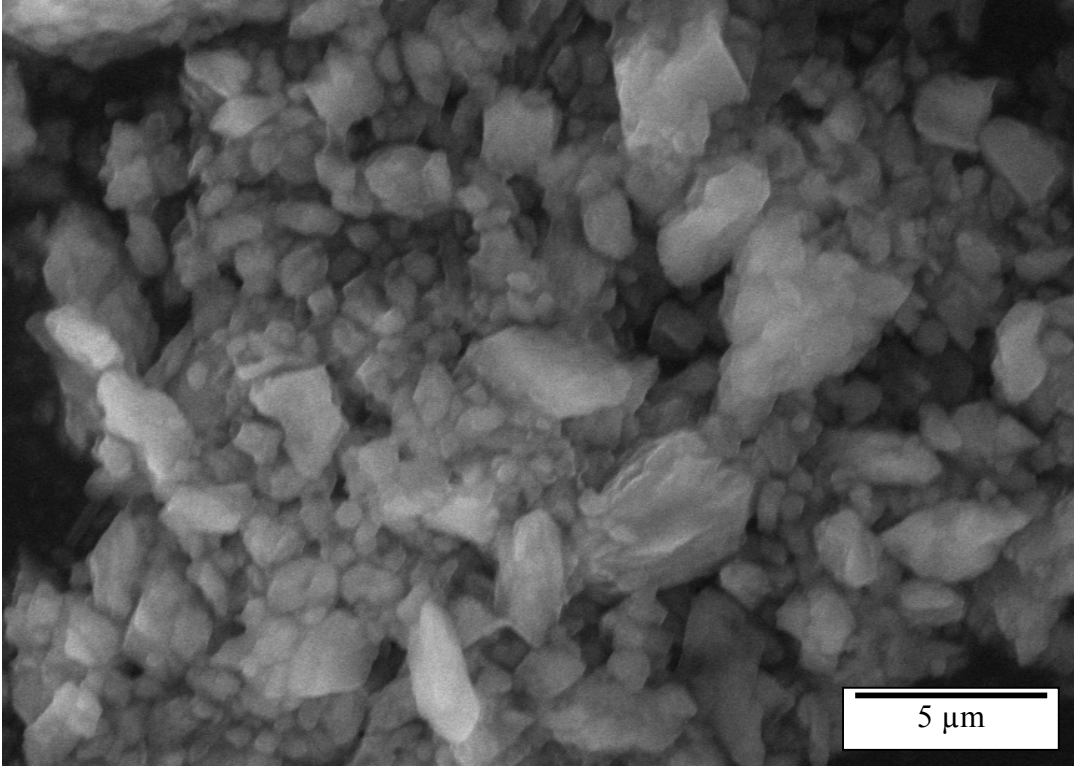
Şekil 4.86. Sonike olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi



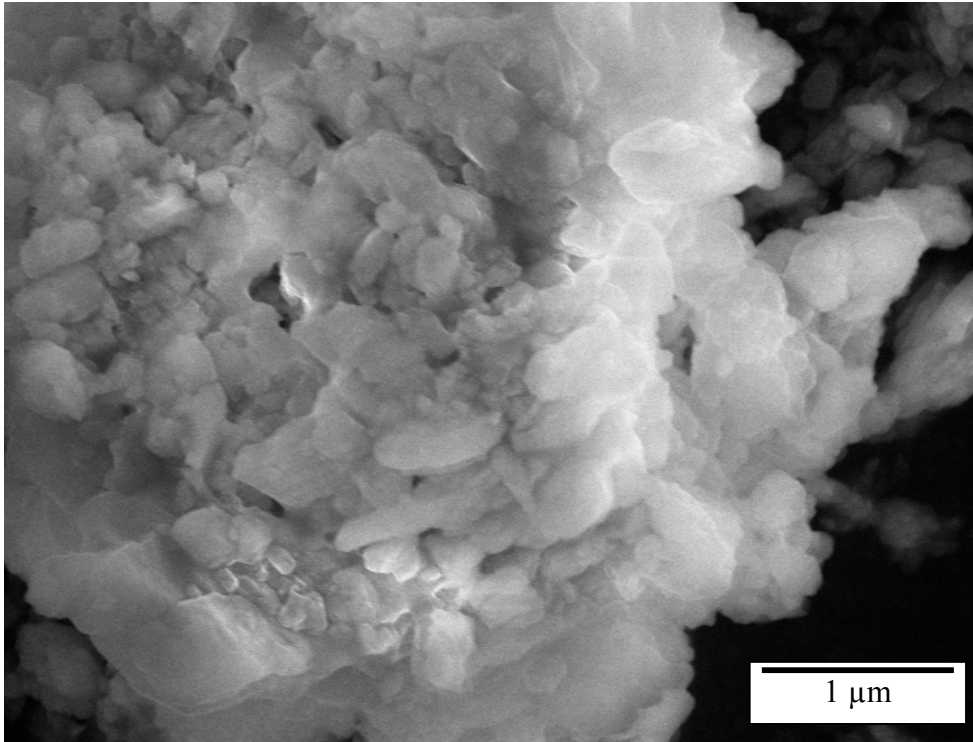
Şekil 4.87. Sonike olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi



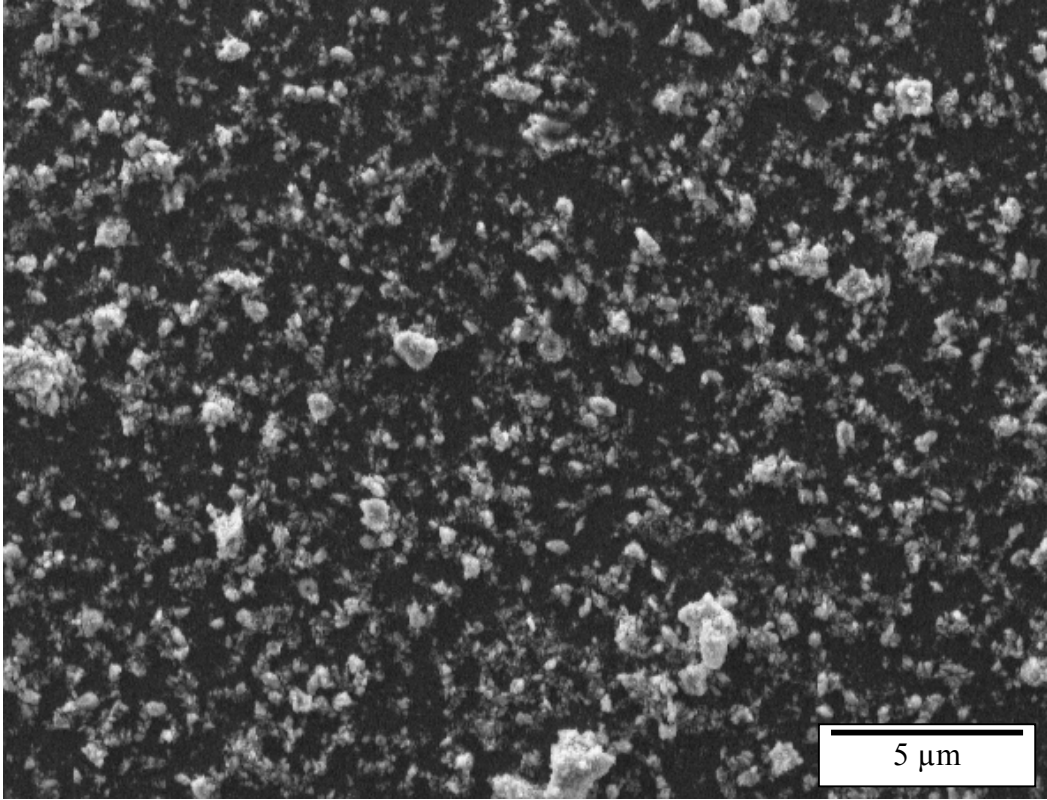
Şekil 4.88. Sonike olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi



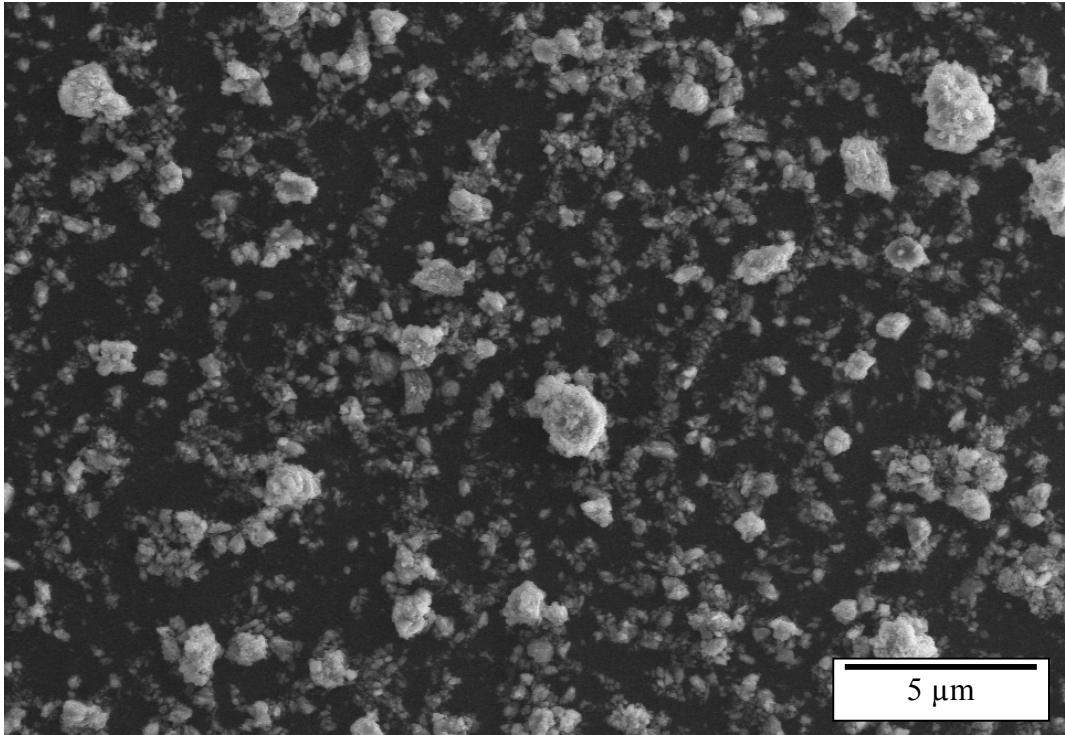
Şekil 4.89. Sonike olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi



Şekil 4.90. Sonike olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi

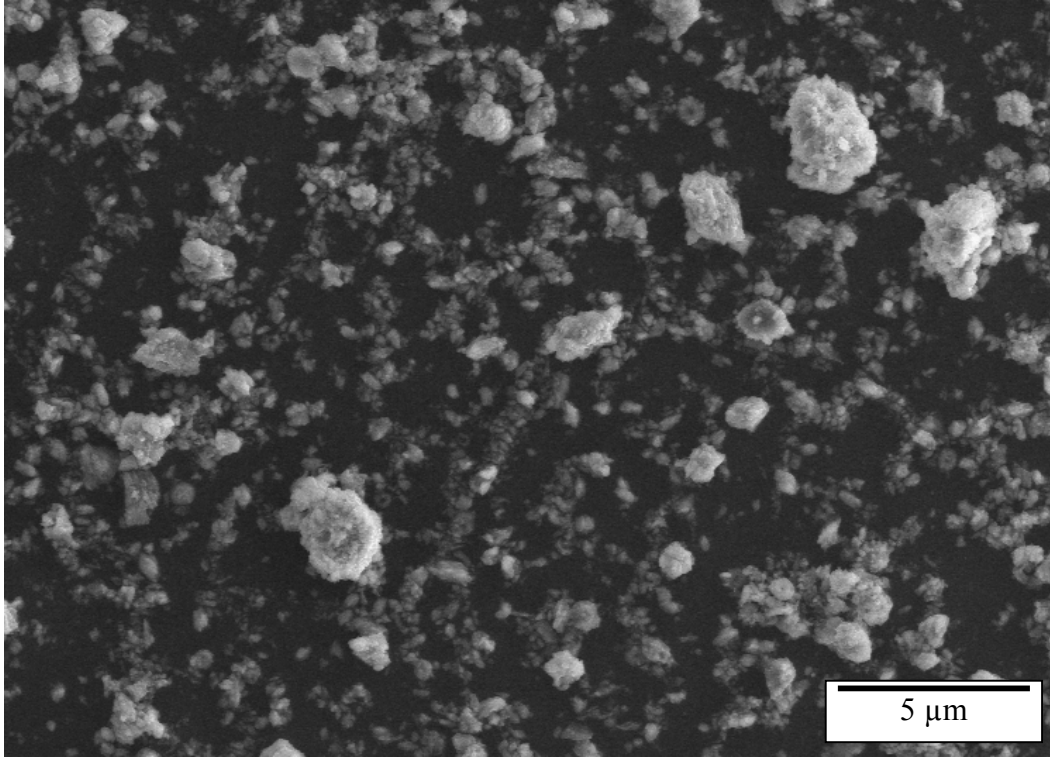


Şekil 4.91. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı

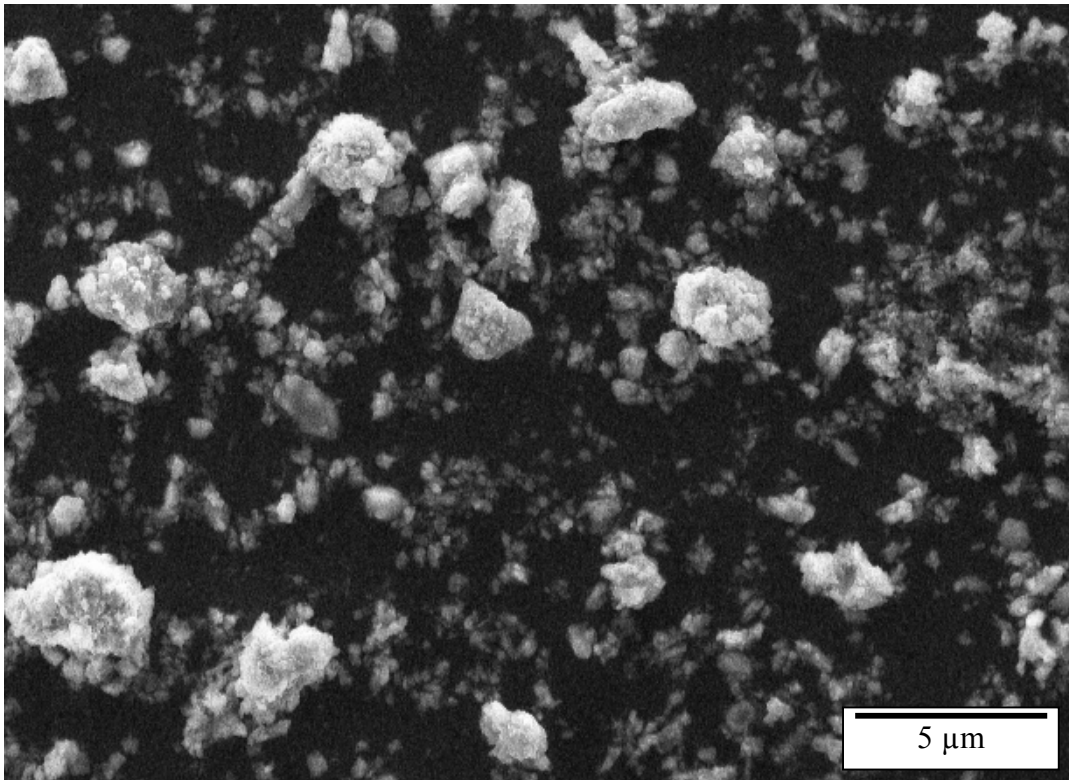


Şekil 4.92. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı

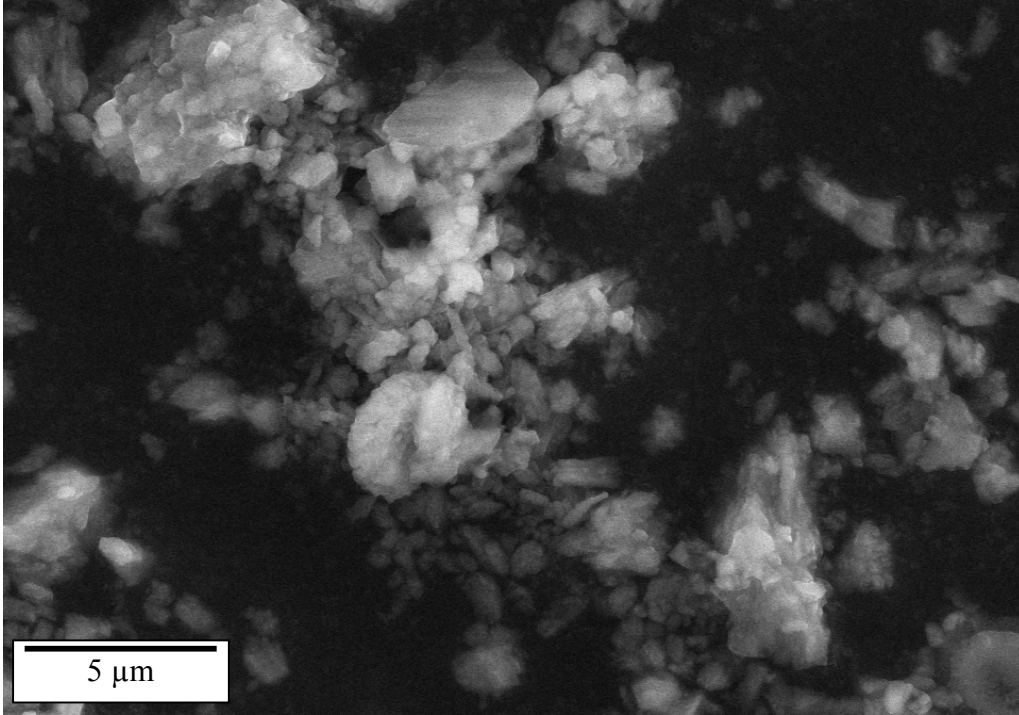




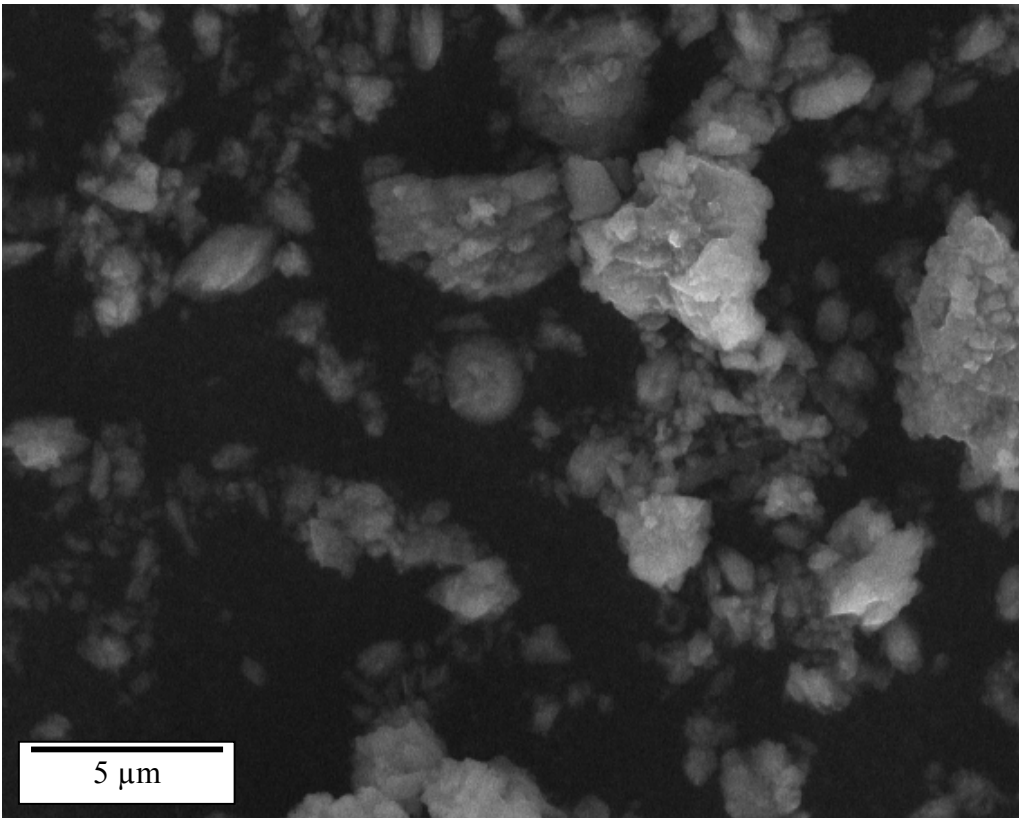
Şekil 4.93. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi



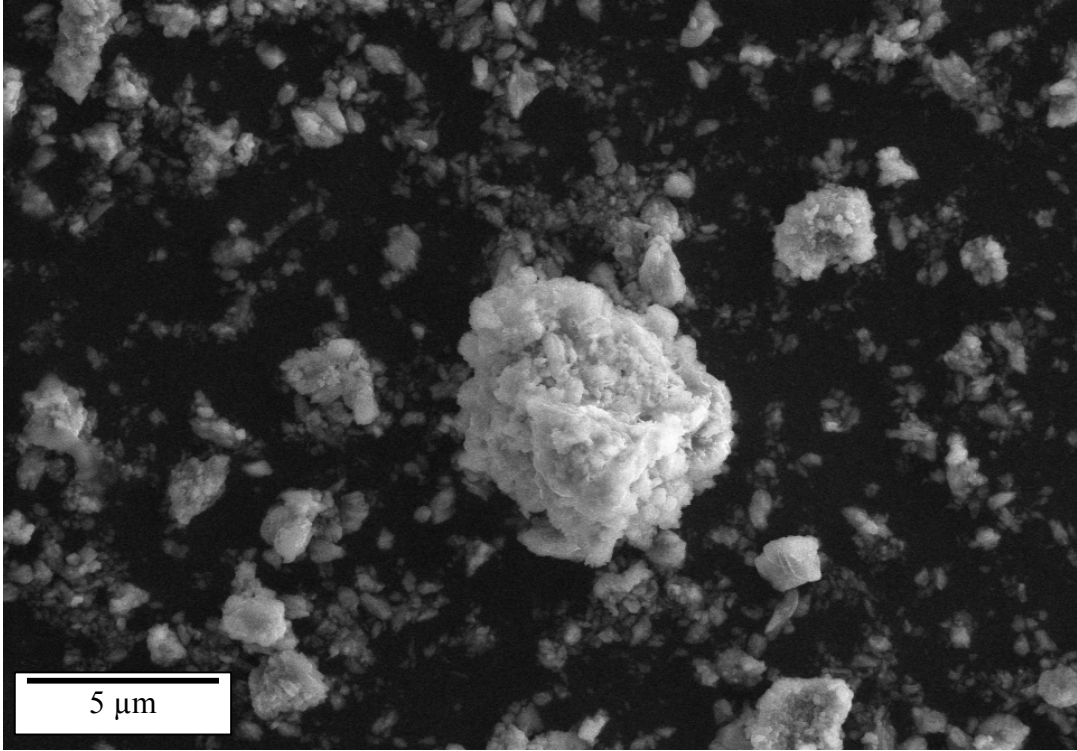
Şekil 4.94. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi



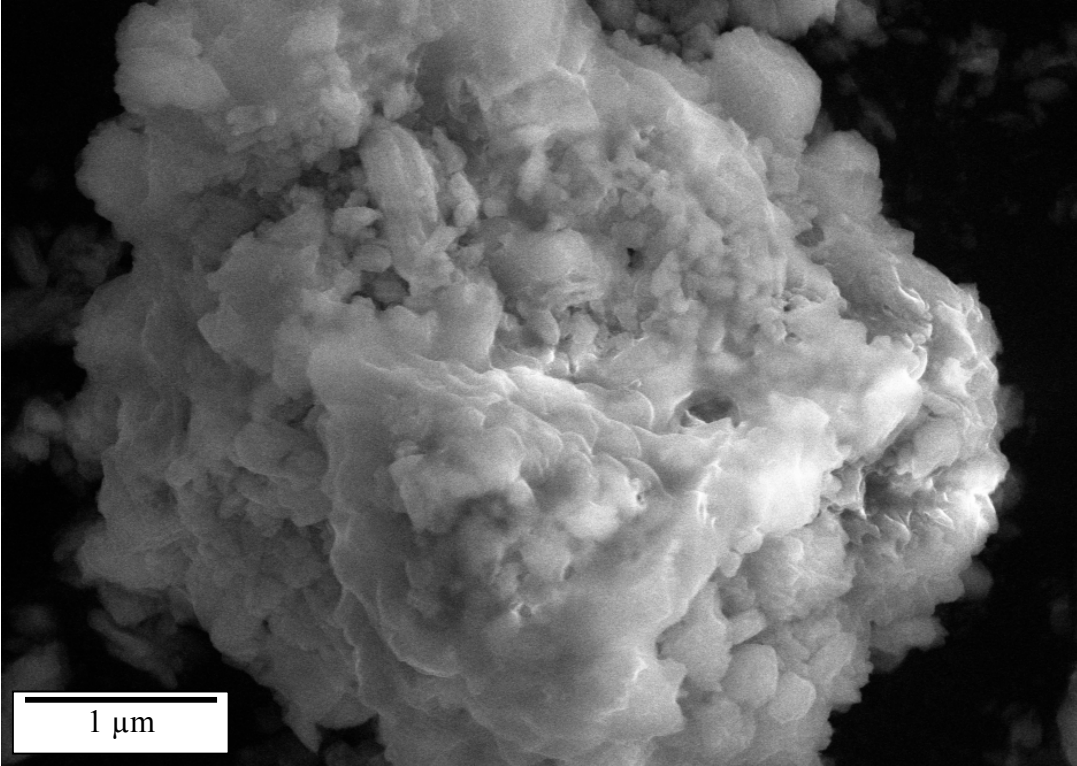
Şekil 4.95. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi



Şekil 4.96. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi

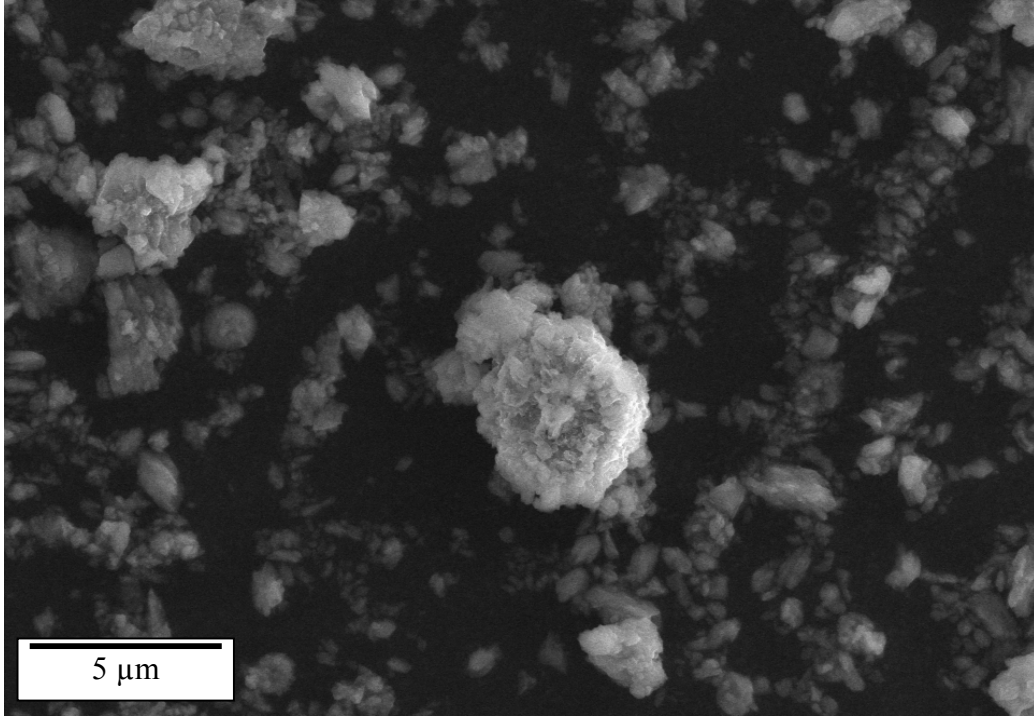


Şekil 4.97. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi

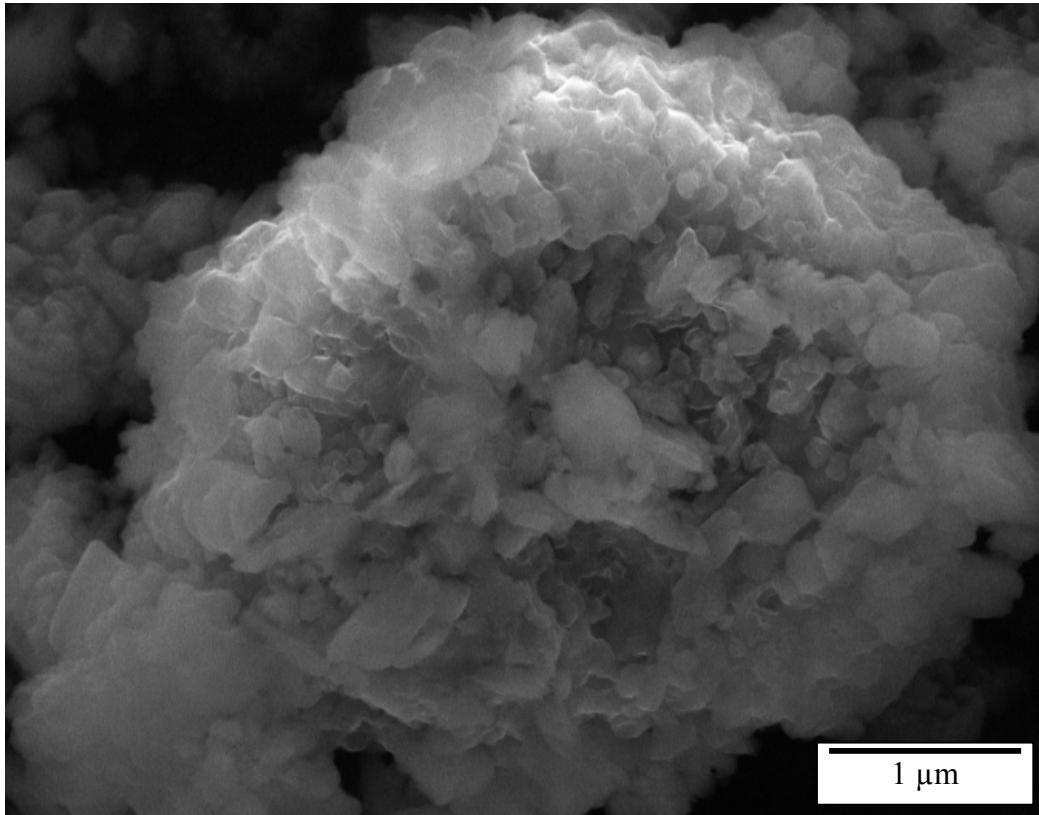


Şekil 4.98. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi

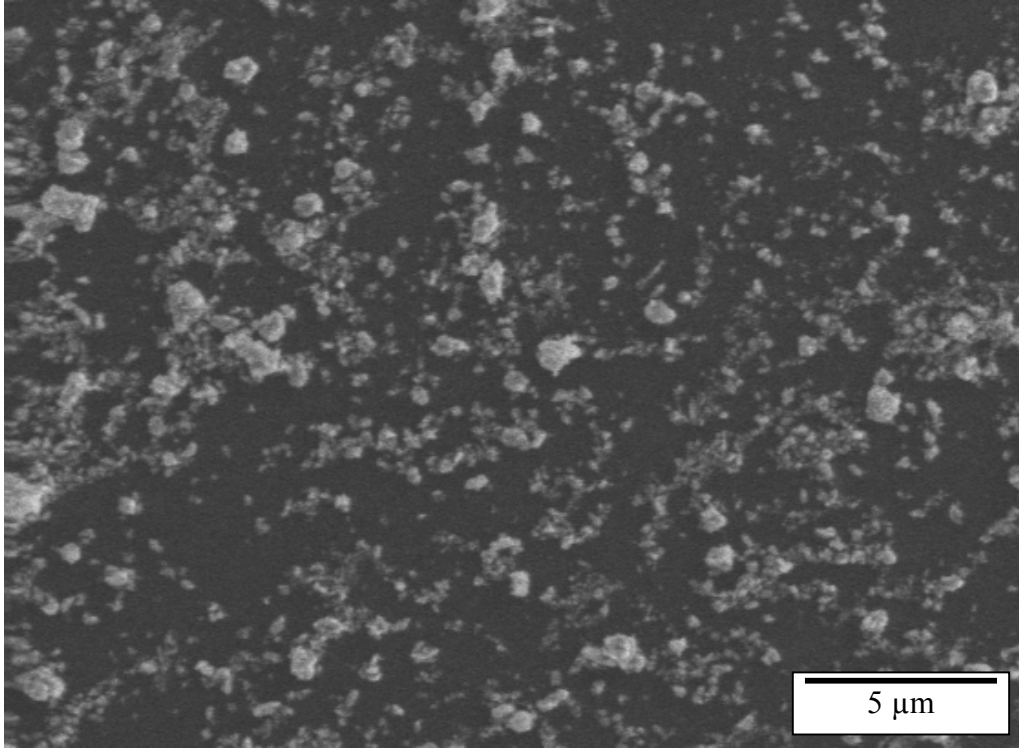




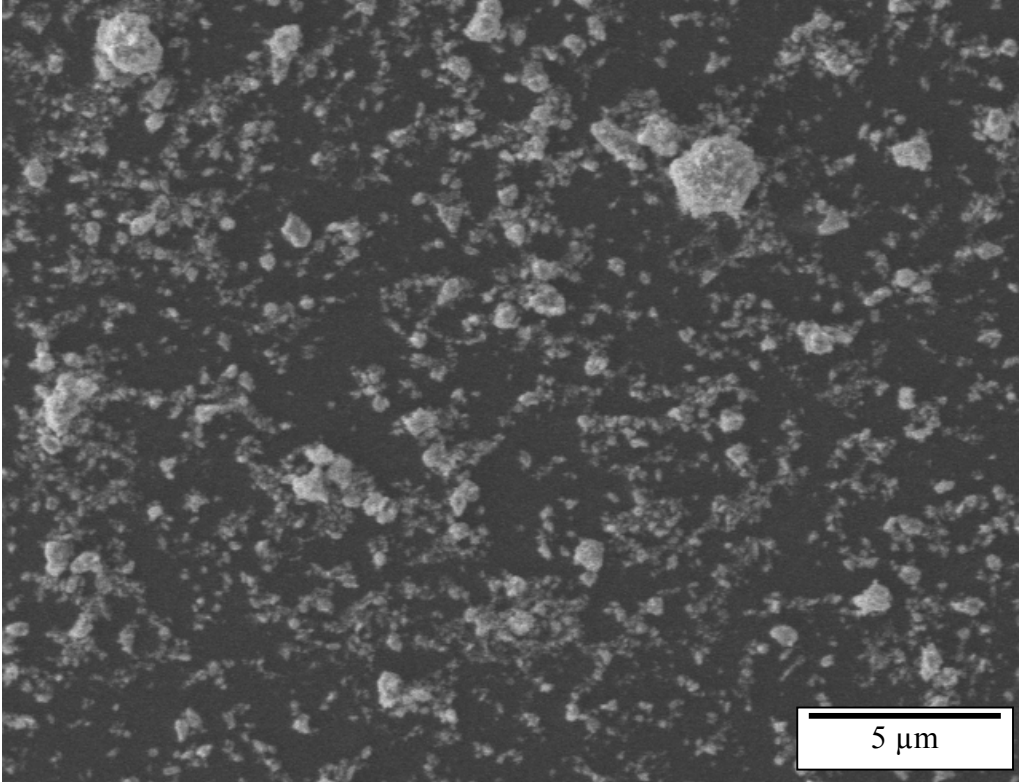
Şekil 4.99. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi



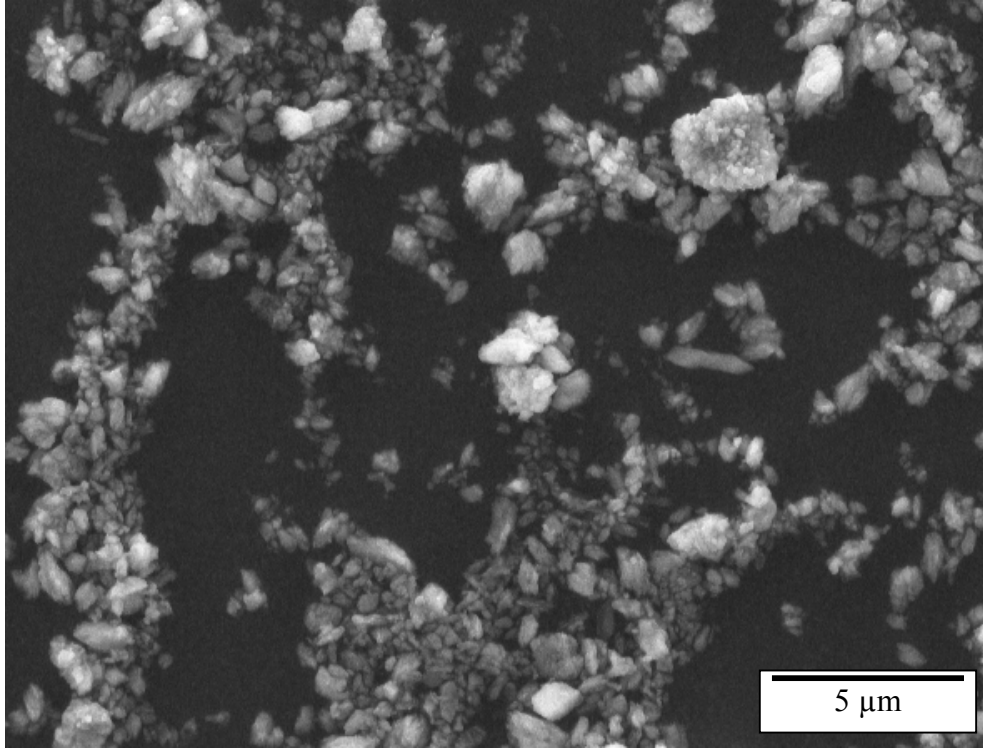
Şekil 4.100. Nitrik asit ile işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi



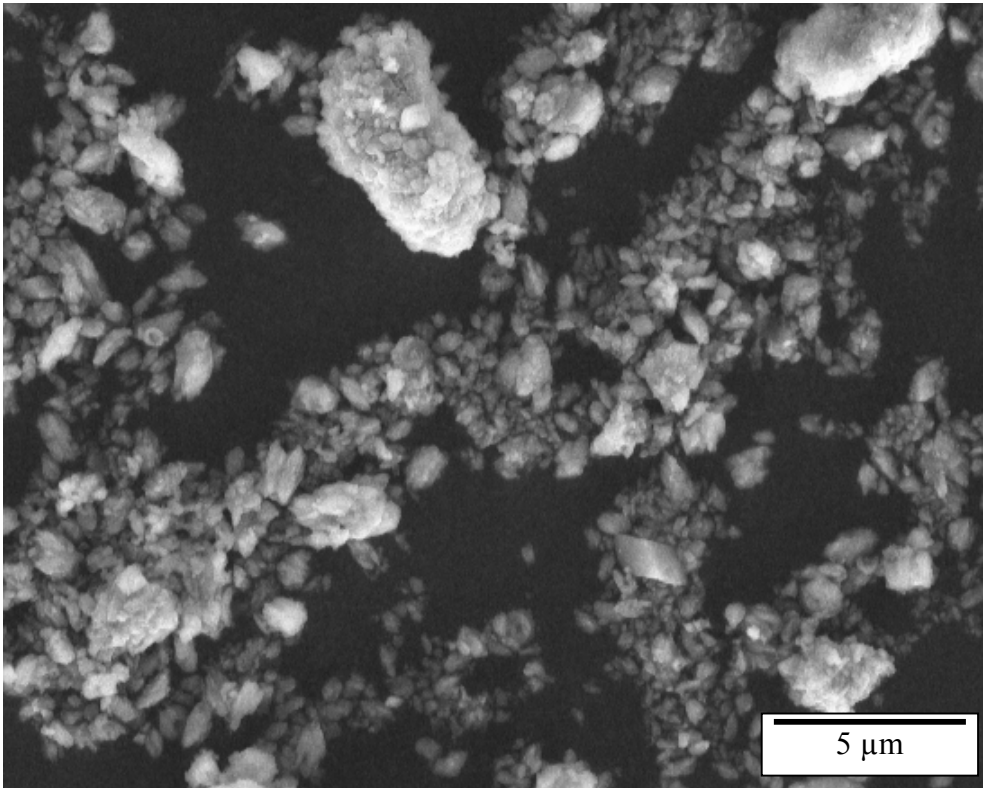
Şekil 4.101. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı



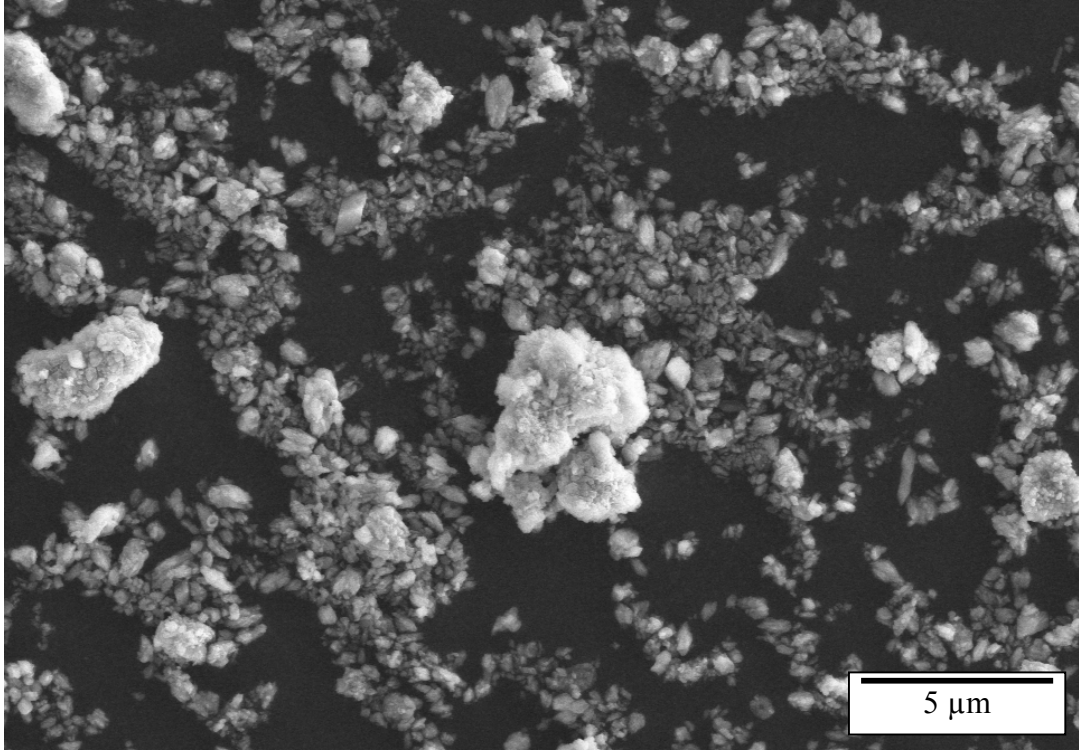
Şekil 4.102. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı



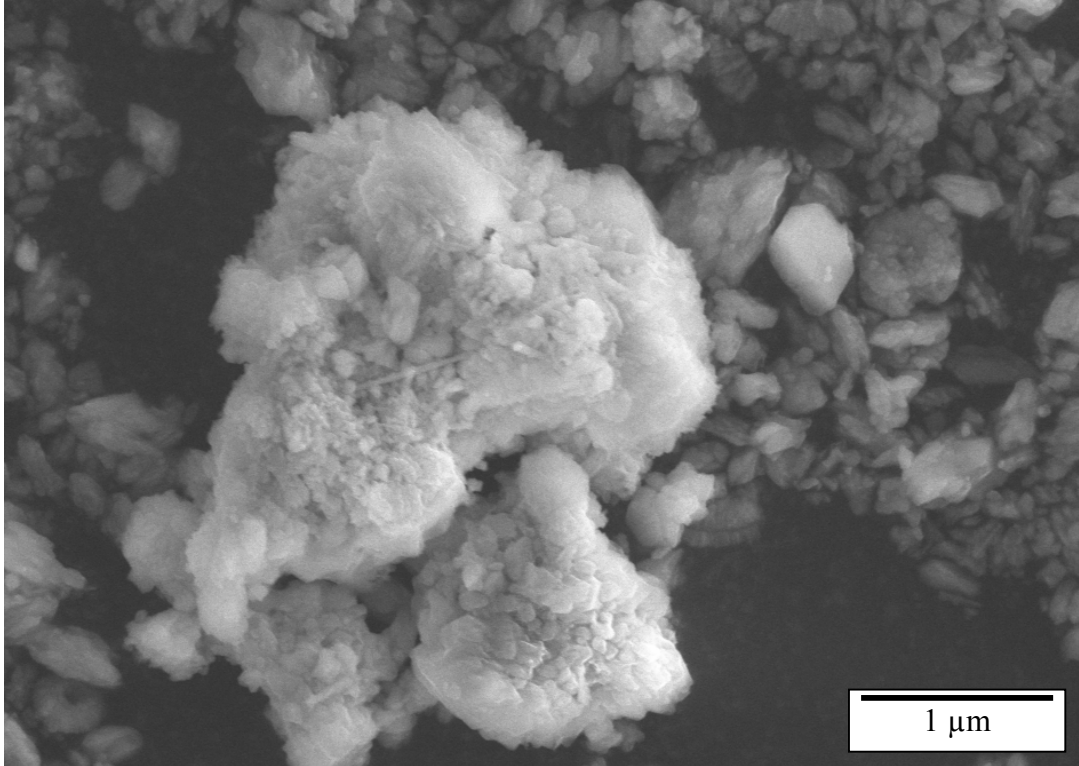
Şekil 4.103. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı



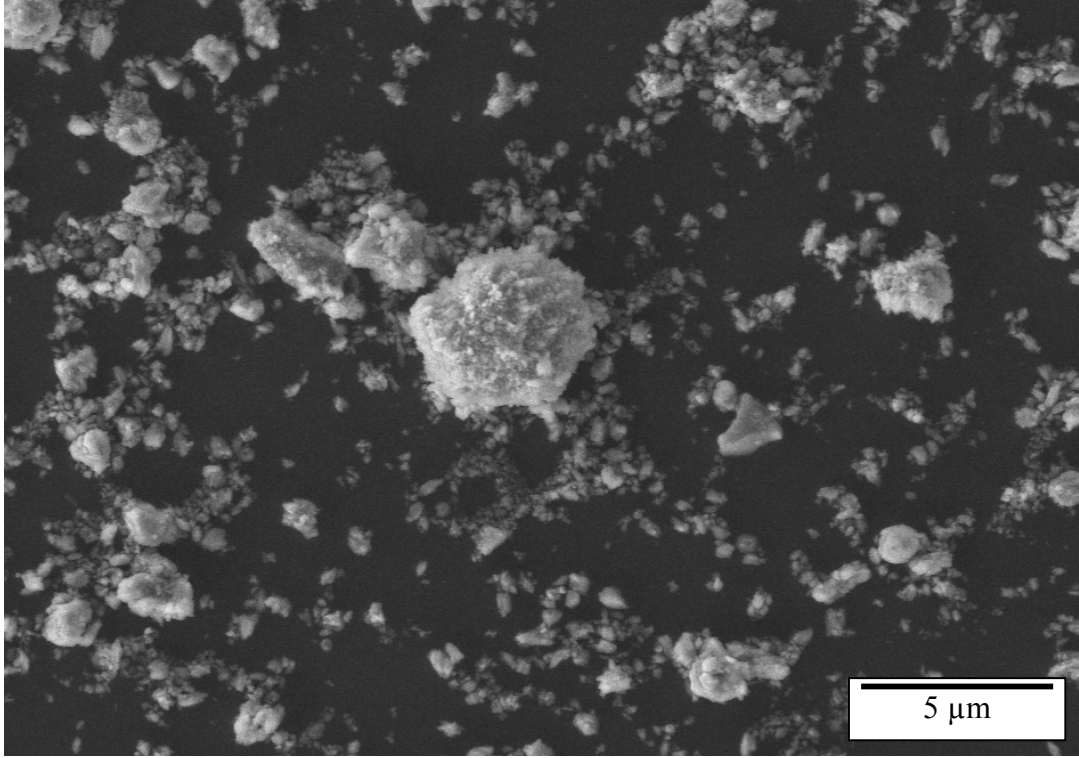
Şekil 4.104. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı



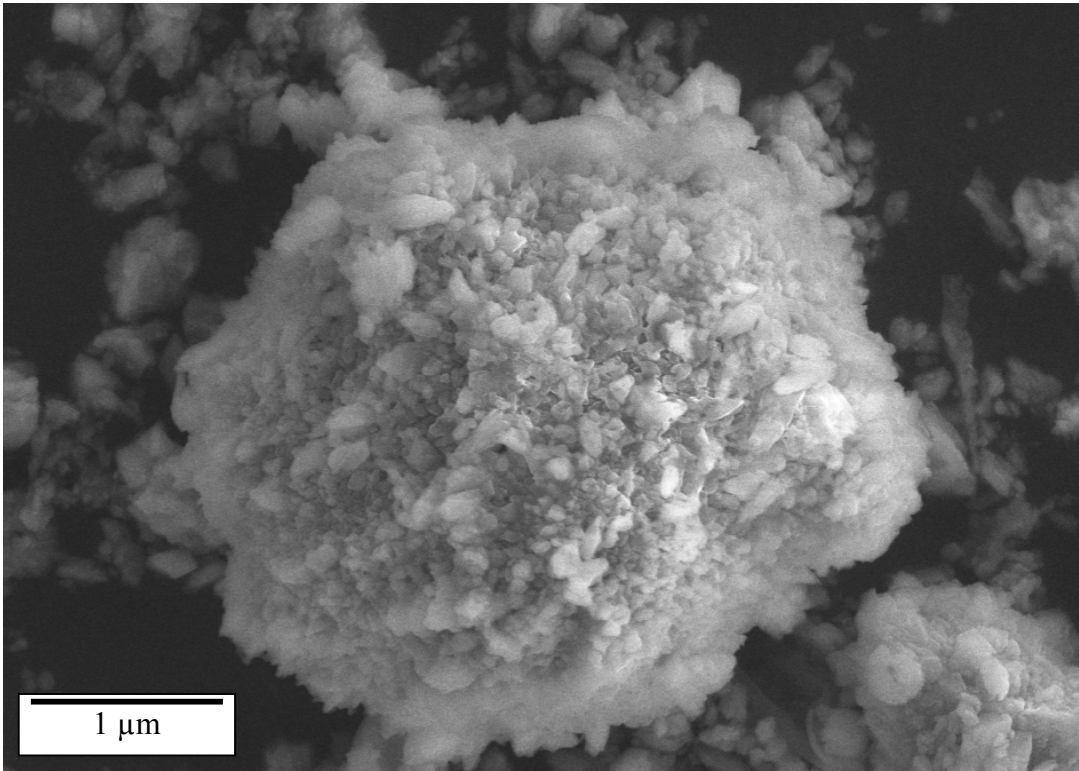
Şekil 4.105. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi



Şekil 4.106. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi

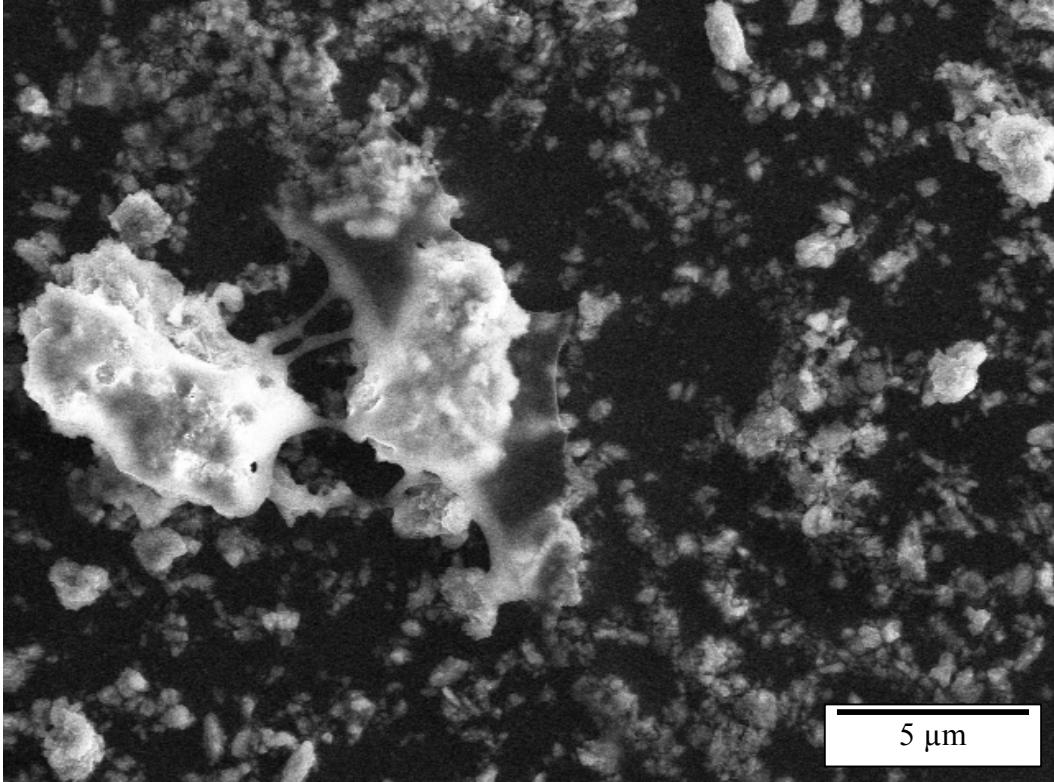


Şekil 4.107. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi

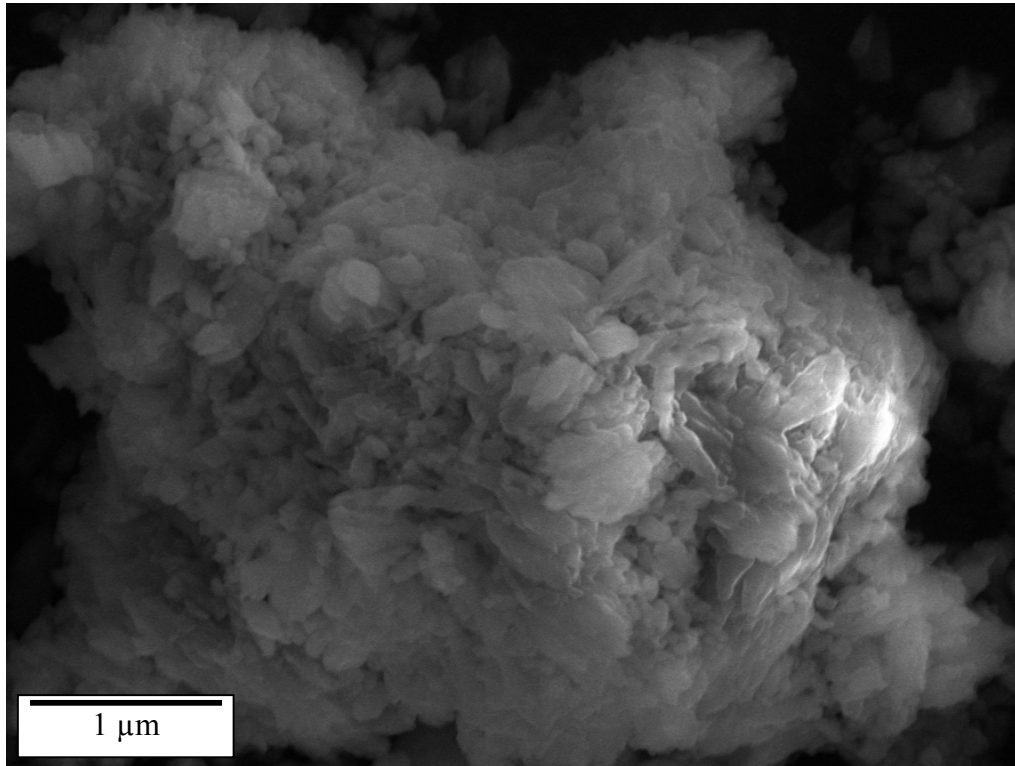


Şekil 4.108. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografi





Şekil 4.109. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrograf



Şekil 4.110. Termal işleme tabi olmuş CaO partiküllerinin SEM mikrografı

**5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Bu çalışmada kalsiyum oksit partiküllerinin fiziksel özellikleri araştırılmış ve partiküllerin karakterizasyonları ve morfolojileri FT-IR, FL ve SEM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerinin SEM mikrografları partiküllerin iyi dispersiyona sahip oldukları ve yaklaşık olarak ortalama çapları 0.5-2.0 µm olan aynı şekle benzer düzenli CaO partikülleri olduklarını göstermiştir. Adsorpsiyon sonuçlarına göre CaO partiküllerinin yüzeylerinin asit ve bazlar ile etkin etkileşimlere sahip olduklarını ve en fazla adsorpsiyon kapasitesinin CH<sub>3</sub>COOH ile oluştuğunu ve burada en uygun izoterm modelinin de Freundlich adsorpsiyon modeli olduğunu göstermiştir. Ham CaO partiküllerinin adsorpsiyon özellikleri ultrasonike, nitrik asit ve termal işlemlere tabi tutmak suretiyle ayrıca geliştirilmiştir. CH<sub>3</sub>COOH adsorbantının 25 °C'deki Langmuir tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi sonike olmuş (386.6 mg/g), nitrik asit ile işleme tabi olmuş (354.9 mg/g) ve termal işleme tabi tutulmuş (320.8 mg/g) CaO partikülleri üzerine, sonike olmamış (296.3 mg/g) CaO partiküllerininkinden daha büyük olduğu bulunmuştur. Adsorbentlerin yüksek performans göstermeleri partiküllerin ultrasonike, nitrik asit ve termal işlemlere tabi tutulduktan sonra özel yüzey alanlarındaki artıştan, porosite artışından ve daha yüksek negatif yük oluşmasından kaynaklandığı var sayılmaktadır. Ultrasonik homojenizatör ile parçalanmış CaO partikülleri en yüksek özel yüzey alanına (1117.4 m<sup>2</sup>/g) sahip olurken, nitrik asit ile işleme tabi olmuş (1047.9 m<sup>2</sup>/g) ve termal işleme tabi tutulmuş (939.4 m<sup>2</sup>/g) CaO partikülleri de sonike olmamış (878.5 m<sup>2</sup>/g) CaO partiküllerinden daha büyük özel yüzey alanına sahip olduğu bulunmuştur.

CaO partiküllerinin fiziksel özellikleri incelenip, kimyasal analizi yapılmıştır. CaO partiküllerinin karakterizasyonu FT-IR ve FL gibi metotları da içeren spektroskopik yöntemlerle ayrıca incelenmiştir. Adsorpsiyon geliştirme yöntemlerinin FT-IR spektrumları ve fotoluminesans spektrumları üzerine nasıl etki ettikleri açıklanmıştır. Bu çalışmada ayrıca adsorpsiyon geliştirme teknikleri kullanılarak farklı boyutlara ve morfolojiye sahip CaO hazırlanmıştır. CaO partikülleri üzerine asit ve bazların adsorpsiyonu yapılarak Freundlich ve Langmuir izotermi araştırılmıştır. Bu çalışmada asit ve bazların kalsiyum oksit partikülleri yüzeyindeki fiziksel etkileşimlerini incelemek için adsorpsiyonları değişik sıcaklıklarda çalışılarak termodinamik parametreler değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon sonuçlarına göre kalsiyum oksit partikülleri yüzeyinin asitlere karşı daha istekli bir etkileşime sahip oldukları ve en fazla madde adsorpsiyonunun asetik asit ile oluştuğu bulunmuştur.

Gelecekte bu partiküllerin hem yüzey enerjileri hem de hidrofobik/hidrofilik özelliklerini modifikasyon veya kompozit oluşturarak araştırılabilir. Saf CaO partikülleri ve polimer/CaO kompozitlerin yüzey özellikleri bir tensiyometre kullanılarak analizleri yapılabilir ve hidrofobik/hidrofilik özellikleri araştırılabilir. CaO partikülleri üzerine bu adsorpsiyon teknikleri kullanıldıktan sonra değişik adsorbantların adsorpsiyonları çalışılabilir.

Polimer/CaO kompozitleri hazırlanarak bu kompozit maddelerden filmler hazırlanabilir. Yapılan filmlerin direnci ve iletkenliği dört-nokta (Four-point probe) iletkenlik cihazı kullanılarak ölçülebilir.

**KAYNAKLAR**

- AGARWALL, B.D., BROUTMAN, L.J.** 1980. Analysis and Performance of Fiber JOHN WILEY SONS, New York, 335s
- AKPINAR, D.**, 1998. Endüstriyel atık sulardaki fenol ve ağır metal iyon karışımlarının adsorpsiyon/biyosorpsiyonunun karşılaştırılması incelenmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi Ankara.
- AKSU, Z. ve AKPINAR, D.**, 2001. Competitive Biosorption of Phenol and Chromium (VI) From Binary Mixtures onto Dried Anaerobic Activated Sludge. Biochemical Engineering Journal, 7:183-193
- ALBUQUERQUE M. C. G., JIMENEZ-URBISTONDO I., SANTAMARIA-GONZALES J., MERIDA-ROBLES J. M., MORENO-TOST R., RODRIGUEZ-CASTELLO E., JIMENEZ-LOPEZ A., AZEVEDO D. C. S., CAVALCANTE JR. C. L. MAIRELES-TORRES P.**, 2008. CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions Applied Catalysis A: General 334: 35–43
- ALTUNOK, S.** 1994. Atık Sulardan Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderilmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- ANTOS, F.S.C., VIERIA, E.F.S., CESTARI, A.R.** 2002. J. Colloid Interface Sci., 253:243.
- ARANOVICH, G. and DONOHUE. M.**, 1998. Analysis of Adsorption Isotherms : Lattice Theory Predictions, Classification of Isotherms for Gas-Solid Equilibria and Similarities in Gas and Liquid Adsorption Behavior. Journal of Colloid and Interface Science. 200; 273-290.
- BANAT, F., A., AL-BASHIR, B., AL-ASHEH, S., HAYAJNEH, O.** 2000. Adsorption of Phenol by Bentonite, Elsevier Science Ltd., 107: 391-398, Jordan.
- BHATTACHARYA A.K, MANDAL S.N., DAS S.K.**, 2006. Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents, Chem. Eng. J. 123. 43–51.
- BUSCA G., BERARDINELLI S., RESINI C., ARRIGHI L.**, 2008 Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments, J. Hazard. Mater. 160. 265–288.
- CHANTAWONG V., HARVEY N. W., BASHKIN V.N.**, 2001. “Comparison of heavy metal adsorptions by thai kaolin and ballclay”, Asian J. Energy Environ., 1, 33-48.



- CHEN B., LIU J.**, 2003. Effect of fibers on expansion of concrete with a large amount of high f-CaO fly ash Cement and Concrete Research 33: 1549–1552.
- CHEN M., WANG N., YU J., YAMAGUCHI A.**, 2007. Effect of porosity on carbonation and hydration resistance of CaO materials. Journal of the European Ceramic Society 27: 1953-1959.
- CHOY, K.K.H., MCKAY, G., PORTER, J.F.** 1999. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon, Resour. Conserv. Recy., 27: 57-71.
- CORMIER L., NEUVILLE D.R.**, 2004. Ca and Na environments in Na<sub>2</sub>O–CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses: influence of cation mixing and cation-network interactions Chemical Geology 213: 103– 113
- DAS N., JANA R.K.**, 2006 Adsorption of some bivalent heavy metal ions from aqueous solutions by manganese nodule leached residues, J. Colloid Interf. Sci. 293 253–262.
- DOGAN M., OZDEMİR Y., ALKAN M.**, 2007. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite, Dyes. Pigm. 75. 701–713.
- ERDEM, E., ÇÖLGEÇEN, G., DONAT, R.** 2005. The removal of textile dyes by diatomite earth. Journal of Colloid and Interface Science, 282: 314-319.
- ERDİK, E., SARIKAYA, Y.** 1984. Temel Üniversite Kimyası, Cilt 1, Hacettepe Taş Kitapçılık. Ltd. Şti. Ankara.
- FREUNDLICH, H.M.F.** 1909. Kappilarchemie, Leipzig.
- FUJIMOTO S., BİLGİN E., OGURA H.** 2002. CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> chemical heat pump system Energy Conversion and Management 43: 947–960
- FUJITA S.I., BHANAGE B.M., KANAMARU H.**, 2005 M. Arai J. Mol. Cat. A 230-43
- GILBERTI, A.; BAGOTT, J.**, 1991. *Essentials of Molecular Photochemistry*, CRC Press Boca Raton Inc.: Florida.
- GUILBAULT, G.G.**, 1990. *Ed. Practical Photoluminescence*; Marcel Dekker: New York.
- GUPTA G. S., PRASAD G., SINGH V. N.**, 1990. Water Res., 24, 45-50.
- GUPTA D.C., TIWARI U.C.**, 1985. Ind. J. Environ. Health, 27, 205-215.
- GUPTA V.K., MORHAN D., SHARMA S.**, et. al., 1999. The Environmentalist, 19,129-136.
- GÜRSES, A., BAYRAKÇEKEN, S., GÜLABOĞLU, M. Ş.**, 1992. Adsorption of o-cresol from aqueous solution on coal, Colloids and Surfaces, 64: 7-13.

- HANSEN, R.S., and CRAIG, R.P.**, 1954. The Adsorption of Aliphatic Alcohols from Aqueous Solutions by Non- Porous Carbons, *J. Phys. Chem.* 58: 211.
- HARWARD, D.O., TRAPNEL, B.M.W.**, 1964. *Chemisorption*, Butter worths, 2nd ed., 67-159, 226-257, USA.
- HO, Y. S., McKAY, G.**, 1999. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochem.*, 34: 451-465
- JENEKHE, S.A.; OSAHENI, J.A.**, 1994. Enhancement of Luminescence in Polymer Nanocomposites. *Chem. Mater.*, 6(11), 1906-09.
- KARA M., YUZER H., SABAH E., CELİK M.S.**, 2003. Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite, *Water Res.* 37. 224–232.
- KUMAR, S., UPADHYAY, S.N., UPADHYAY, Y.D.**, 1987. Removal of Phenols by Adsorption on Fly Ash., *J.Chem. Tech. Biotechnol.*, 37: 281-290.
- LEE S.M., DAVIS A.P.**, 2001. “Removal of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by seafood processing waste sludge”, *Water Res.*, 35, 534-540.
- LI Y., ZHAO C., CHEN H., DUAN L., CHEN X.**, 2010. Cyclic CO<sub>2</sub> capture behavior of KMnO<sub>4</sub>-doped CaO-based sorbent *Fuel* 89: 642–649.
- LI Q., ZHAO N., WEI W., SUN Y.**, 2007. *J. Mol. Catal. A* 270- 44.
- LIU M. H, HONG H.-Z., ZHANG X.-S.**, et. al., 2001. “Removal and recovery of chromium (III) from aqueous solutions by a spheroidal cellulose adsorbent”, *Water Environ. Res.*, 73, 322-328.
- MANOVIC V, ANTHONY EJ.** 2008 Thermal activation of CaO-based and self-reactivation during CO<sub>2</sub> capture looping cycles. *Environ Sci Technol*;42:4170–4.
- McKAY G., BLAIR H.S., FINDON A.**, 1989. “Equilibrium studies for the sorption of metal-ions onto chitosan”, *Ind. Chem.*, 28A, 356-360.
- METCALF and EDDY.**, 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. George Tchobanoglous, Franklin I. Burton (editor), H. David Stensel, New York , McGraw-Hill Pub., 1819s
- METCALF, L.,EDDY, H. P.**, 1972. *Waste Water Engineering*. Mc. Graw Hill, 346-353, USA.
- MILLER, M. M.**, 2007. “Lime”. *Minerals Yearbook*. U.S. Geological Survey. p.43.13.
- MINGYU H., XIAOMIN Z., FUMEI L.**, 2009. Alkali-activated fly ash-based geopolymers with zeolite or bentonite as additives *Cement & Concrete Composites* 31: 762–768.

- NOLL, K.E., GOUNARIS, V., HOU, W.**, 1992. Adsorption Technology For Air and Water Pollution Control. Lewis Publishers Inc, Michigan, 347s.
- PANDAY K.K., PRASAD G., SINGH V.N.**, 1984. "Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption on fly-ash wollastonite", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 34A, 367-374.
- PANDAY K.K., PRASAD G., SINGH V.N.**, 1985. "Copper (II) removal from aqueous solutions by fly ash", *Water Res.*, 19, 869-873.
- OĞUZ, M.**, 1986. Fizikokimyasal Arıtım, TMMOB Kimya Mühendisliği Odası Ankara Şubesi Bilgi Dizini, 13, 188-201, Ankara.
- OSAHENI, J.A.; JENEKHE, S.A.**, 1995. Electroactive and Photoactive Rod-Coil Copolymers: Design, Synthesis, and Supramolecular Regulation of Photophysical Properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 117(28), 7389-98.
- RAO A, ANTHONY EJ, JIA L, MACCHÌ A.**, 2007. Carbonation of FBC ash sonochemical treatment. *Fuel*, 86:2603–15
- REDDY EP, SMİRNIOTIS PG.**, 2004 High-temperature sorbents for CO<sub>2</sub> made of alkali metals doped on CaO supports. *J Phys Chem B*, 108:7794–800.
- SRIVASTAVA S.K., BHATTACHERJEE G., TYGAI R.**, et. al., 1988. "Studies on the removal of some toxic metal-ions from aqueous-solutions and industrial-waste. 1. (Removal of lead and cadmium by hydrous iron and aluminum-oxide)", *Environ. Technol. Letter.*, 9, 1173-1185.
- SRIVASTAVA S.K., TYAGI R., N PANT.**, 1989. "Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants", *Water Res.*, 23, 1161-1165.
- SYMONDS R. T., LU D. Y., HUGHES R. W., ANTONY E. J., MACCHÌ A.**, 2009. CO<sub>2</sub> Capture from Simulated Syngas via Cyclic Carbonation/Calcination for a Naturally Occurring Limestone: Pilot-Plant Testing *Ind. Eng. Chem. Res.* 48: 8431–8440.
- TAKEGUCHI T., FURUKAWA S-N., INOUE M., EGUCHI K.**, 2003. Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over CaO–CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> solid solution *Applied Catalysis A: General* 240: 223–233
- TEMUJİN J, van RIESSEN A, WILLIAMS R.**, 2009. Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes. *J Hazard Mater.*
- WANG Y., LIN S., SUZUKIA Y.**, 2008. Effect of CaO content on hydration rates of Ca-based sorbents at high temperature. *Fuel Processing Technolog* 89: 220-226
- WANG J., MANOVIĆ V., WU Y., ANTONY E. J.**, 2010. A study on the activity of CaO-based sorbents for capturing CO<sub>2</sub> in clean energy processes *Applied Energy* 87: 1453–1458.

- WEBER, W.J.**, 1972. Adsorption, in Physico-chemical Processes for Water Quality Control, New York, 199-259.
- WONG, Y. C., SZETO, Y. S., CHEUNG, W.H., MCKAY, G.**, 2004. Adsorption of Acid Dyes On Chitosan –Equilibrium Isotherm Analyses. Process Biochem., 39:693-702.
- WU, F., TSENG, R., JUANG, R.**, 1999, Pore Structure and Adsorption Performance of the Activated Corbans Prepared from Plum Kernels, Elsevier Science B.V., B 69: 287-302.
- YADAVA, K.P., TYAGI, B.S., SINGH, V.N.**, 1991. J. Chemical Technology, 51:47.
- YU L., LI W., DUCARME V., MIRODATOS C., MATRIN G.A.**,1998. Appl. Catal. A 175 173.
- ZABETI M., DAUD W. M. A. W., AROUA M. K.**, 2009. Optimization of the activity of CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for biodiesel production using response surface methodology Applied Catalysis A: General 366: 154–159.
- ZAMZOW M. J., EICHBAUM B.R.**, 1990. “Removal of heavy-metals and other cations from waste water using zeolits”, Sep. Sci. Technol., 25, 1555-1569.

**ÖZGEÇMİŞ**

Gökmen Toprak, 1977 yılında Adıyaman’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Adıyaman’da tamamladı. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’nden 2001 yılında mezun oldu. 2007 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı, aynı zamanda özel sektörde kimya öğretmenliği yapmaktadır.