



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

DENEYSEL ADSORPSİYON VERİLERİNE KİNETİK VE
TERMODİNAMİK MODELLERİN UYGULANMASI VE
İNCELENMESİ

Gülşen FİKİR

DANIŞMAN
Doç. Dr. Dilek ÖZMEN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 01.07.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ

Doç. Dr. Dilek ÖZMEN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakülte

Prof. Dr. İsmail İNCİ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakülte

Prof. Dr. Fatma Jale GÜLEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Mühendislik Fakülte



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın aboneliği olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır..

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans öğrenimim esnasında tez konusu seçiminde, tezin en başından bitirme sürecine kadar her daim yardımda bulunan, her konuda desteğini esirgemeyen ve çok fedakar değerli hocam Doç. Dr. Dilek ÖZMEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Programlama çalışmaları ile ilgili, danışman hocam gibi her türlü ve her zaman destek veren, yol gösteren Kadir Has Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Öğretim Üyesi Doç. Dr. Atilla ÖZMEN hocama da teşekkürü bir borç bilirim.

Bugünlere gelmemde ve çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme, kuzenime ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2019

Gülşen FİKİR

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLO LİSTESİ.....	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	x
ÖZET.....	xv
SUMMARY.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	2
2.1. ADSORPSİYONA ETKİ EDEN FAKTÖRLER.....	3
2.2. ADSORPSİYON TÜRLERİ	4
2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon	4
2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon	4
2.2.3. İyon Değişirme.....	7
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	8
3.1. ADSORPSİYON İZOTERM MODELLERİ	8
3.2. TEK KATLI ADSORPSİYON İZOTERM MODELLERİ	9
3.2.1. İki Parametrelî İzoterm Modelleri.....	9
3.2.1.1. Langmuir İzotermi	9
3.2.1.2. Freundlich İzotermi.....	10
3.2.1.3. Temkin İzotermi	11
3.2.1.4. Flory- Huggins İzotermi.....	12
3.2.1.5. Volmer İzotermi	12
3.2.1.6. Dubinin- Raduschkevich İzotermi.....	13
3.2.1.7. Jovanovich İzotermi	14
3.2.1.8. Elovich İzotermi.....	14
3.2.2. Üç Parametrelî İzoterm Modelleri.....	14
3.2.2.1. Hill İzotermi.....	14
3.2.2.2. Redlich İzotermi.....	15
3.2.2.3. Sips İzotermi	15

3.2.2.4. <i>Toth İzotermi</i>	16
3.2.2.5. <i>Koble-Corrigan İzotermi</i>	16
3.2.2.6. <i>Khan İzotermi</i>	17
3.2.2.7. <i>Radke- Prausnitz İzotermi</i>	17
3.2.2.8. <i>Kiselev İzotermi</i>	17
3.2.2.9. <i>Jossens İzotermi</i>	18
3.2.2.10. <i>Hill-de Boer İzotermi</i>	18
3.2.2.11. <i>Unilan İzotermi</i>	18
3.2.2.12. <i>Frumkin İzotermi</i>	19
3.2.2.13. <i>Fowler- Guggenheim İzotermi</i>	19
3.2.2.14. <i>Fritz- Schlunder(III) İzotermi</i>	20
3.2.3. Dört Parametrelı İzoterm Modelleri	20
3.2.3.1. <i>Fritz- Schlunder(IV) İzotermi</i>	20
3.2.3.2. <i>Dubinın- Astakhov İzotermi</i>	20
3.2.3.3. <i>Baudu İzotermi</i>	21
3.2.3.4. <i>Weber- van Vliet İzotermi</i>	21
3.2.4. Beş Parametrelı İzoterm Modelleri	22
3.2.4.1. <i>Fritz- Schlunder(V) İzotermi</i>	22
3.3. ÇOK KATLI ADSORPSİYON İZOTERM MODELLERİ.....	22
3.3.1. İki Parametrelı Çok Katlı İzoterm Modelleri	22
3.3.1.1. <i>Halsey İzotermi</i>	22
3.3.2. Üç Parametrelı Çok Katlı İzoterm Modelleri.....	22
3.3.2.1. <i>BET İzotermi</i>	22
3.3.2.2. <i>MET İzotermi</i>	23
3.3.2.3. <i>FHH İzotermi</i>	24
3.3.2.4. <i>Aranovich İzotermi</i>	24
3.3.2.5. <i>Harkins-Jura İzotermi</i>	25
3.3.2.6. <i>Red Head İzotermi</i>	25
3.3.3. Dört Parametrelı İzoterm Modelleri	26
3.3.3.1. <i>n- Layer BET İzotermi</i>	26
3.3.3.2. <i>GAB İzotermi</i>	26
3.3.3.3. <i>Anderson(IV) İzotermi</i>	27
3.3.3.4. <i>Dubinın- Serpinsky İzotermi</i>	27
3.3.4. Beş Parametrelı İzoterm Modelleri	28

3.3.4.1. Anderson (V) İzotermi.....	28
3.4. KİNETİK MODELLER.....	28
3.4.1. Birinci Derece Kinetik Model.....	29
3.4.2. Lagergren Denkliği.....	29
3.4.4. Parçacık İçi Difüzyon	30
3.4.5. İkinci Derece Kinetik Model.....	31
3.4.6 Bhattacharya Ve Venchobacher Kinetik Modeli	32
3.4.7 Üstel Eşitliği Kinetik Modeli	32
3.5.8 Elovich Eşitliği Kinetik Modeli	32
3.5. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ.....	33
3.6. RMSE (ROOT MEAN SQUARE ERROR) HATA HESABI.....	35
4. BULGULAR.....	37
4.1. İZOTERM PARAMETRELERİ VE HATA HESABI.....	37
4.1.1. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri	37
4.2. ADSORPSİYON KİNETİK ÇALIŞMALARI.....	39
4.2.1. Arrhenius Denklemi ile Aktivasyon Enerjisi Hesaplanması	42
4.3. ADSORPSİYON TERMODİNAMİK ÇALIŞMALARI.....	44
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	46
KAYNAKLAR	48
EKLER.....	52
EK 1. MATLAB KOD ÖRNEKLERİ.....	52
EK 2. İZOTERM MODEL EĞRİLERİ.....	55
ÖZGEÇMİŞ	71

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Adsorpsiyon Aşamaları (a) Film Difüzyonu (b)Gözenek Difüzyonu (c)Adsorban Yüzeylerine Çözünen Moleküllerin Yapışması.....	3
Şekil 3.1: Adsorpsiyon İzoterm Modelleri.....	9
Şekil 4.1: 3 Farklı Konsantrasyonlarda 1. Mertebe Kinetik Eğrileri (a) $C_o= 8$ mg/L (b) $C_o= 10$ mg/L (c) $C_o= 14$ mg/L.....	41
Şekil 4.2: İki Farklı Konsantrasyonlarda Parçacık İçi Difüzyon Kinetik Eğrileri (a) $C_o=$ 8 mg/L (b) $C_o= 14$ mg/L	42
Şekil 4.3: Lagergren Kinetik Eğrileri (a) 20°C (b) 40°C	43
Şekil 4.4:lnK ile 1/T grafiği (a)pH= 4.5 için, (b) pH=8 için	44
Şekil 5.1:Farklı Sıcaklıklarda İzoterm Modellerine Ait RMSE Değerleri	47

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması.....	6
Tablo 4.1: Farklı Sıcaklıklarda İzoterm Modelleri İçin Kullanılan Veriler	37
Tablo 4.2: Farklı Sıcaklıklar İçin Hesaplanan İzoterm Parametreleri ve RMSE Değerleri.....	34
Tablo 4.3: Farklı Başlangıç Konsantrasyonlardaki Lagergren Denklemi İçin Kullanılan Kinetik Veriler	40
Tablo 4.4: Farklı Başlangıç Konsantrasyonları İçin Hesaplanan Yalancı 1. Mertebe Hız Sabitlerinin Literatür Sonuçlarıyla Karşılaştırılması	40
Tablo 4.5: Farklı Başlangıç Konsantrasyonlardaki Parçacık İçi Difüzyon Modeli İçin Kullanılan Kinetik Veriler	41
Tablo 4.6: Farklı Başlangıç Konsantrasyonları İçin Hesaplanan Parçacık İçi Difüzyon Hız Sabitlerinin Literatür Sonuçlarıyla Karşılaştırılması.....	42
Tablo 4.7: Farklı Sıcaklıklarda pH=5 de Lagergren Denklemi İçin Kullanılan Kinetik Veriler.....	42
Tablo 4.8: Farklı Sıcaklıklarda pH=5 de Literatüdeki ve Hesaplanan Verilerin Karşılaştırılması	43
Tablo 4.9: Farklı pH'lardaki Kullanılan Termodinamik Veriler	44
Tablo 4.10: Farklı pH'lardaki Elde Edilen Termodinamik Veriler İle Kaynak Verilerinin Karşılaştırılması	44

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
a	: Elovich eşitliği başlangıç adsorpsiyon hızı [mg/g dk]
a	: Üstel fonksiyon sabiti
a_K	: Khan model üssü
a_R	: Redlich-Peterson izoterm sabiti [L/mg]
a_S	: Sips denge sabiti [L/mg]
a_T	: Toth denge sabiti
A	: Koble-Corrigan sabiti ($Lnmgl^{-ng-1}$)
A_D	: Adsorpsiyon potansiyeli
A_{FHH}	: FHH sabiti
A_{HJ}	: Harkins-Jura sabiti
A_T	: Temkin denge bağlanma sabiti [L/mg]
b	: Üstel fonksiyon sabiti
b	: Langmuir denge sabiti [L/mg]
b_K	: Khan sabiti
b_0	: Baudu denge sabiti
b_T	: Sorpsiyon ısı ile ilgili sabit [J/mol]
β	: Elovich eşitliği desorpsiyon sabiti (g/mg)
B	: Koble-Corrigan sabiti ($(L/mg)^n$)
B_{FHH}	: FHH sabiti
B_{HJ}	: Harkins-Jura sabiti
B_S	: Sips model üssü
B_T	: Temkin sabiti
C	: Fritz-Schlunder (IV) sabiti
$C_{An,4}$: Anderson (IV) sabiti
$C_{An,5}$: Anderson (V) sabiti
C_{Ar}	: Aranovich sabiti
C_{BET}	: BET sabiti
C_{DS}	: Adsorpsiyon kinetik sabitleri ve desorpsiyon reaksiyonları arasındaki oran
C_e	: Adsorbatın denge konsantrasyonu [mg/L]

C_{GAB}	: GAB sabiti
C_{nBET}	: n-layer BET sabiti
C_0	: Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu [mg/L]
C_s	: Tek tabakalı doyma konsantrasyonunu [mg/L]
d	: Volmer yakınlık sabiti
D	: Fritz-Schlunder (IV) sabiti
E	: Ortalama serbest enerji [J/mol]
E_A	: Adsorpsiyonun karakteristik enerjisi
e_j	: Deneysel ve model arasındaki fark
f	: Frumkin model etkileşim katsayısı
F	: Jossens sabiti
g	: Redlich-Peterson izoterm üssü
H	: Jossens sabiti
j	: İleri katmandaki mevcut fraksiyon
r	: Unilan sabiti
R	: Evrensel gaz sabiti [8.314 J/mol·K]
R_L	: Ayırma faktörünün boyutsuz sabiti
D	: Fritz-Schlunder (IV) sabiti
k_{DS}	: Adsorpsiyon sırasında ikincil alanların kaybı
k_f	: Freundlich sabiti [$mg^{1-n} L^n g^{-1}$]
K_1	: Fritz-Schlunder (V) sabiti
K_2	: Fritz-Schlunder (V) sabiti
K_{1H}	: Adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşimin enerjik sabiti [J/mol]
K_{2H}	: Adsorbatlar arasındaki etkileşimin enerjik sabiti [J/mol]
K_{ad}	: Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon enerjisiyle ilgili izoterm sabiti [mol^2/J^2]
K_A	: Anderson (V) sabiti
K_B	: Battacharya ve Venchobacher hız sabiti
K_D	: Hill sabiti
K_E	: Elovich denge sabiti [L/mg]
K_F	: Frumkin denge sabiti
K_{FG}	: Fowler-Guggenheim denge sabiti [L/mg]
K_{FH}	: Flory-Huggins denge sabiti [L/mg]
K_{FS}	: Fritz-Schlunder(III) denge sabiti [L/mg]

K_G	: GAB sabiti
K_H	: Halsey sabiti
K_j	: Jovanovich sabiti [L/mg]
K_K	: Kiselev denge sabiti [L/mg]
K_n	: Adsorbe edilmiş moleküller arasında kompleks oluşum sabiti
K_R	: Redlich-Peterson izoterm sabiti [L/g]
$K_{RPI}, K_{RPII}, K_{RPIII}$: Radke- Prausnitz denge sabiti
m_1	: Fritz-Schlunder (V) model üssü
m_2	: Fritz-Schlunder (V) model üssü
m_{FS}	: Fritz-Schlunder (III) model üssü
m_H	: Halsey denklem üssü
$m_{RPI}, m_{RPII}, m_{RPIII}$: Radke-Prausnitz models exponents
n	: Serbestlik derecesi
n_{BET}	: Maximum adsorpsiyon katı
n_D	: Dubinin-Astakhov model üssü
n_F	: Freundlich sabiti
n_{FH}	: Flory-Huggins üssü
n_H	: Hill bağlanma etkileşiminin katsayısı
n_K	: Koble-Corrigan model üssü
n_R	: Red head sabiti
p	: İzoterm parametre sayısı
P_1	: Weber-van Vliet sabiti
P_2	: Weber-van Vliet model üssü
P_3	: Weber-van Vliet model üssü
P_4	: Weber-van Vliet model üssü
q_0	: Birincil hidrofilik aktif merkezlerin yüzey konsantrasyonu
q_e	: Adsorbanın denge adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
$q_{e, cal}$: Adsorbentin teorik denge adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
$q_{e, exp}$: Adsorbanın deneysel denge adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
$q_{mAn,4}$: Anderson (IV) tek tabaka doyumluğuna karşılık gelen max. adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
$q_{mAn,5}$: Anderson (V) tek tabaka doyumluğuna karşılık gelen max. adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
q_{mAr}	: Aranovich tek tabaka doyumluğuna karşılık gelen max. adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]

q_{mB}	: Baudu maximum adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
q_{mBET}	: BET tek tabaka doygunluğuna karşılık gelen max. adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
q_{mE}	: Elovich maximum adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
q_{mFS}	: Fritz-Schlunder (III) maximum adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
q_{mFS5}	: Fritz-Schlunder (V) maximum adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
q_{mG}	: Tek tabaka doygunluğuna karşılık gelen max. adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
q_{mJ}	: Jovanovich maximum adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
q_{mL}	: Langmuir adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
$q_{m,nBET}$: BET tek tabaka doygunluğuna karşılık gelen max. adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
q_{mR}	: Red-Head tek tabaka doygunluğuna karşılık gelen max. adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
$q_{mRPI,RPII,RPIII}$: Radke-Prausnitz maximum adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
q_{mS}	: Sips maximum adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
q_{mT}	: Toth maximum adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
q_{mU}	: Unilan maximum adsorpsiyon kapasitesi [mg/g]
q_{SD}	: Dubinin-Radushkevich teorik izoterm doyma kapasitesi [mg/g]
q_{SH}	: Hill teorik izoterm doyma kapasitesi [mg/g]
q_{SK}	: Khan teorik izoterm doyma kapasitesi [mg/g]
q_{SM}	: MET teorik izoterm doyma kapasitesi [mg/g]
s	: Unilan model üssü
T	: Sıcaklık [K]
u	: Jossens model üssü
V	: Adsorbat çözeltilisinin hacmi [L]
w	: Adsorbe edilmiş moleküller arasındaki etkileşim enerjisi [J/mol]
W	: Adsorbatın kütlesi [g]
x	: Baudu model üssü
y	: Baudu model üssü
z	: Toth model üssü
α	: Fritz-Schlunder (IV) model üssü
β	: Fritz-Schlunder (IV) model üssü
ΔG°	: Gibbs serbest enerjisi [J/mol]
ΔH°	: Entalpi [J]
ΔS°	: Entropi [J/ kgK]

ε	: Polanyi Dubinin-Radushkevich modeli ile ilgili potansiyel sabit
θ	: Adsorban yüzeyin kapsama derecesi
θ_{DA}	: Mikro gözenek doldurma derecesi
θ_{FG}	: Fowler-Guggenheim modeli kısmi kapsam derecesi
θ_H	: Hill-de Boer modeli kısmi kapsam derecesi
θ_K	: Kiselev modeli kısmi kapsam derecesi
θ_V	: Volmer modeli kısmi kapsam derecesi



ÖZET

DENEYSEL ADSORPSİYON VERİLERİNE KİNETİK VE TERMODİNAMİK MODELLERİN UYGULANMASI VE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülşen FİKİR

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Dilek ÖZMEN

Tez kapsamında, literatürden alınan deneysel adsorpsiyon verilerine, 16 farklı izoterm modeli, 2 farklı kinetik modelin uygunluğu araştırılmış ve termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. Tüm bu hesaplamalar, model parametreleri ve hata hesabı için MATLAB programlama dili kullanılmıştır.

Çalışılan 16 izoterm modeli için izoterm katsayıları ve izoterm eğrileri elde edilmiştir. Üç farklı sıcaklıktaki deneysel veriler için ayrı ayrı RMSE (Root Mean Square Error) hata değerleri hesaplanmıştır. En küçük hata değerleri 25, 35, 45 °C'ler için sırasıyla $4.6 \cdot 10^{-4}$ (Halsey izotermi), $3.19 \cdot 10^{-4}$ (Halsey izotermi) ve $1.32 \cdot 10^{-2}$ (Baudu izotermi) olarak bulunmuştur. En büyük RMSE değerleri ise $1.77 \cdot 10^{-1}$; $2.10 \cdot 10^{-1}$ ve $5.23 \cdot 10^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değerler sırasıyla 25 °C için Fritz- Schlunder (IV), 35 °C için Langmuir ve 45 °C için Freundlich izotermi içindir.

Ayrıca kinetik çalışma için, üç farklı başlangıç konsantrasyonu için elde edilmiş deneysel verilere Lagergren Yalancı Birinci Derece ve Parçacık içi Difüzyon modelleri uygulanmış ve hangi kinetik modelin deneysel verilere daha uygun olduğunu belirlemek için RMSE hesaplanmıştır. Termodinamik hesaplamalar için yazılan kodlar ise 2 farklı başlangıç pH değeri ve 3 farklı sıcaklık için verilen adsorpsiyon verileri ile test edilmiştir. Elde edilen

entalpi (ΔH°), serbest Gibbs enerjisi (ΔG°) ve entropi (ΔS°) değerleri orjinal yayındaki değerler ile kıyaslanmış ve benzer sonuçlar alındığı görülmüştür.

Genellikle adsorpsiyon çalışmaları sunulurken 2 veya 3 izoterm modeli, 1 veya 2 kinetik model ve termodinamik hesaplamalar yapılır. Bu tez çalışması ile, literatürde yer alan veya yeni çalışılacak olan adsorpsiyon deney verilerinin, Şekil 16 farklı izoterm, 2 farklı kinetik model ve termodinamik hesaplamaları için kodlar yazılmıştır. Model parametrelerinin bulunmasında genetik algoritma tabanlı optimizasyondan faydalanılmıştır.

Mayıs 2019, 89. sayfa.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, İzoterm modelleri, Kinetik modeller, Termodinamik



SUMMARY

APPLICATION AND INVESTIGATION OF KINETIC AND THERMODYNAMIC MODELS TO EXPERIMENTAL ADSORPTION DATA

M.Sc. THESIS

Gülşen FİKİR

**Istanbul University-Cerrahpasa
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Dilek ÖZMEN

In this thesis, correlation of 16 isotherm models and 2 kinetic models using experimental adsorption data taken from literature were investigated. All calculations model parameters and error values were performed using MATLAB.

Isotherm constants and isotherm curves were obtained for 15 different isotherm models and then RMSE (Root Mean Square Error) error values were calculated for experimental data for three different temperatures. The fact that the RMSE value is close to zero is a sign of the model and its compatibility with the experimental data. The smallest error values were $4.6 \cdot 10^{-4}$ (Halsey isotherm), $3.19 \cdot 10^{-4}$ (Halsey isotherm) and $1.32 \cdot 10^{-2}$ (Baudu isotherm) for 25, 35, 45°C, respectively. The biggest RMSE values are $1.77 \cdot 10^{-1}$; $2.10 \cdot 10^{-1}$ and $5.23 \cdot 10^{-1}$. These values are for Fritz- Schlunder (IV) for 25°C, Langmuir isotherms for 35°C and Freundlich isotherm 45°C respectively.

For the kinetic study, Lagergren False First Degree and Particle Internal Diffusion models were applied to the experimental data obtained for three different initial concentrations obtained from the literature. The codes written for thermodynamic calculations were tested

with 2 different starting pH values and adsorption data for 3 different temperatures. The obtained ΔH° , ΔG° , ΔS° values were compared with the values in the original publication and similar results were obtained.

Generally, while adsorption studies submitted, 2 or 3 isotherm models, 1 or 2 kinetic models and thermodynamic calculations are performed. With this study, 16 different isotherms, 2 different kinetic models and thermodynamic calculations are written for the adsorption test data to be studied in the literature. Genetic algorithm based optimization has been used to find the model parameters.

May 2019, 89 pages.

Keywords: Adsorption, Isotherm models, Kinetics models, Thermodynamics



1. GİRİŞ

Katı veya akışkanlar içinde moleküller her yönden çekildikleri için, bu çekim kuvvetleri dengededir. Oysa, fazlar arası yüzeyde, moleküllere etki eden çekim kuvvetleri farklılık göstermektedir. Bu yüzden malzemenin derişimi ara yüzeye yakın bölgede ara yüzeyi oluşturan fazlar içerisindeki yığın derişiminden farklıdır. Dolayısıyla katı yüzeylerine temasta olan gazlar, sıvılar veya bunların içerisinde çözünmüş olan maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Katı yüzeyindeki atom ve moleküllerin etkileşim kuvvetlerinden dolayı adsorpsiyon katı yüzeyinde meydana gelir. Yüzey tarafından tutunan, gaz veya sıvı olabilir. *Adsorpsiyon*, malzeme(lerin) derişiminin ara yüzeyde (katı yüzeyinde) yığın derişimine göre artışı şeklinde tanımlanabilir.

Genellikle adsorpsiyon çalışmaları sunulurken, 2 veya 3 izoterm modeli ve 1-2 kinetik model ile termodinamik hesaplamalar verilir. Bu tez çalışmasında adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan, literatürden derlenen, tek ve çok katmanlı, 2-5 parametrelili 39 farklı izoterm, 8 farklı kinetik model anlatılmıştır. Bu izoterm modellerinden 16'sı, kinetik modellerden 2'si için izoterm parametrelerini hesaplamak ve model eğrileri çizdirmek için kodlar yazılmıştır. Ayrıca termodinamik hesaplamalar ve deneysel ve model veriler arasındaki farkı (benzerliği) göstermek için RMSE (Root Mean Square Error) hata hesabı için de yine MATLAB programlama dili kullanılarak kodlar yazılmıştır. Model parametrelerinin bulunmasında genetik algoritma tabanlı optimizasyondan faydalanılmıştır. Yazılan kodların çalıştırılması için de literatürden alınan deneysel veriler kullanılmıştır

2. GENEL KISIMLAR

Yüzeyde tutunan malzemeye “adsorblanan maddde veya adsorbat” ve üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya ise “adsorbent veya adsorban” ismi verilmektedir. Ayrıca adsorpsiyon işleminin tersine adsorplanan maddenin ortama geri verilmesine yani yüzeyde derişimin azalması işlemine “desorpsiyon” denir [1].

Adsorpsiyon derecesi q_e olarak ifade edilir. Birimi mg/g, çok büyük adsorpsiyonlarda birimi g/ g dır. q_e nin anlamı, g miktar adsorban başına adsorplanan mg miktar adsorbattır. q_e aşağıdaki matematiksel ifadeyle bulunur:

$$q_e = V(C_0 - C_e)/1000 \cdot m \quad (2.1)$$

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

C_0 : Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

V : Çözeltinin hacmi (ml)

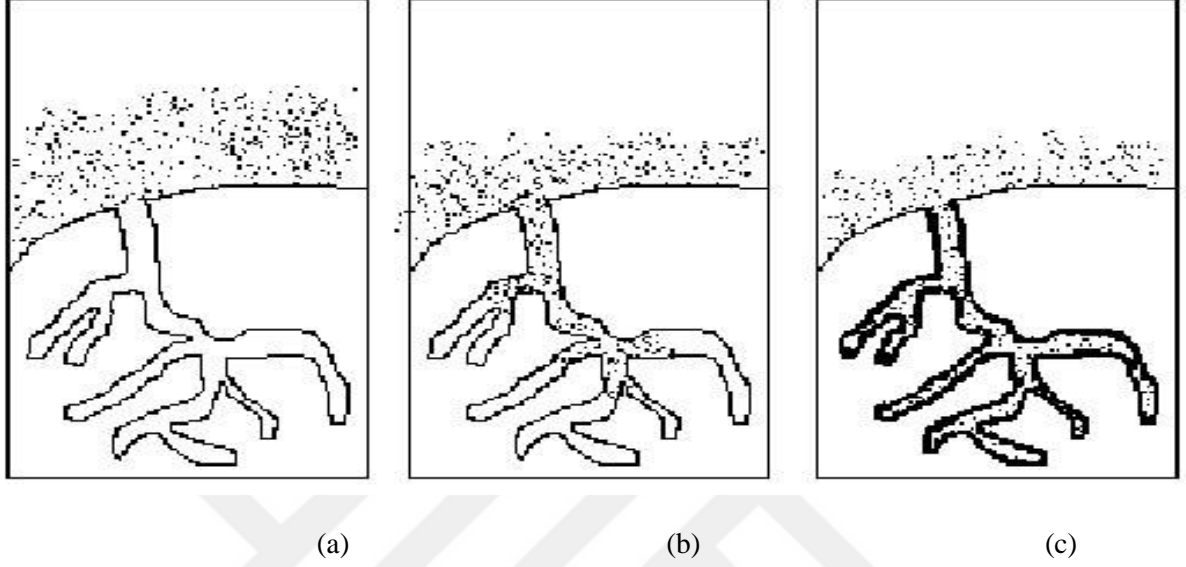
q_e 'nin büyük olması istenir. Çünkü q_e nin büyük olması adsorbanın adsorplama kapasitesininin büyük olması anlamına gelir.

Adsorban tarafından çözülmüş bileşğin adsorpsiyonu üç aşamada olur (Şekil 2.1):

a) Film difüzyonu: Adsorplanacak olan çözünen moleküller, adsorbanın yüzeyine doğru hareket ederek yüzey filmi oluştururlar.

b) Gözenek difüzyonu: Adsorban gözeneklerinden, adsorpsiyon merkezine doğru çözünen moleküllerin göçünü içerir.

c) Adsorban yüzeylerine çözünen moleküllerin yapışması: Çözünen molekül, adsorban gözenek yüzeyine bağlandığında tutunma meydana gelir [2].



Şekil 2.1: Adsorpsiyon Aşamaları (a) Film Difüzyonu (b) Gözenek Difüzyonu (c) Adsorban Yüzeylerine Çözünen Moleküllerin Yapışması.

2.1. ADSORPSİYONA ETKİ EDEN FAKTÖRLER

- 1) Adsorban maddenin yüzey alanı: Adsorban maddenin yüzeyi büyük ise adsorpsiyon da çok olur.
- 2) Kullanılan gazın basıncı ya da çözeltinin derişimi: Seyreltik çözeltilerde derişik çözeltilere göre adsorpsiyon daha fazladır.
- 3) Çözücünün etkisi: Katı maddelerin kolay çözüldüğü çözücülerde adsorpsiyon daha kolay görülür.
- 4) Adsorban ile etken madde arasındaki ilgi: Adsorbanların çeşitli etkin maddeleri adsorbe etme yetenekleri farklıdır. Genel olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler düşük molekül ağırlıklı maddelere göre daha kolay adsorbe olurlar (Molekül büyüdükçe Van der Waals kuvveti de artar).
- 5) Sıcaklığın etkisi: Düşük sıcaklıkta adsorpsiyon daha fazladır. Bazı sistemlerde ise, sıcaklık artışı adsorpsiyonu da artırır. Eğer adsorpsiyon ısısı düşükse, sıcaklığın adsorpsiyona etkisi önemli değildir.

- 6) Çözelti pH'ın etkisi: Eğer katı madde elektriksel yönden yüklü bir iyon veya kolloit bir partikül ise, pH'ın etkisi önemli bir parametredir. Çözeltinin pH'ı adsorbe olan maddenin disosiasyon derecesini etkilemekte ve disosiyeye olmayan moleküllere göre daha kolay adsorbe olmaktadır.
- 7) Yüzey aktif maddenin etkisi: Yüzey etkenlik arttıkça adsorpsiyon artar. Misel oluşturan maddelerin adsorpsiyonu, kritik misel konsantrasyonunun altında ise iyon değişimi yoluyla; üstünde ise, moleküler bağlanma ile olur [1,3].

2.2. ADSORPSİYON TÜRLERİ

2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorbe edilen malzeme zayıf Van der Waals kuvvetleri yardımı ile yüzeyde tutulmaktadır. İşlem tersinirdir ve işlem şartlarının değiştirilmesi ile adsorbe edilen malzeme kolaylıkla yüzeyden uzaklaştırılabilir. Fiziksel adsorbsiyon ekzotermik bir olaydır.

Adsorbe edilen molekül başına yaklaşık 5-10 kcal gibi düşük bir adsorbsiyon ısı ile karakterize edilir.

Fiziksel adsorbsiyon işleminin tersine, yüzeyde derişimin azalmasını gösteren “negatif adsorbsiyon” ile de sıkça karşılaşmaktadır. Bu işlem “desorbsiyon” olarak isimlendirilmektedir.

Genellikle yüzey serbest enerjisinde artışa neden olan bileşenler veya işlem şartları (adsorbe edilen, T, P, derişim) negatif adsorbsiyona yol açar. Her iki türlü yüzey olayları (yüzey derişimi artışı ve azalması) “sorbsiyon” terimi ile ifade edilmektedir [4].

2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan taneciklerin, adsorplanan yüzeyine rastlayan atomlar tarafından kimyasal bağ ile tutunması ile oluşan adsorpsiyon şeklidir. Kimyasal bağın dayanıklılığı farklılıklar göstermektedir. Bununla beraber oluşan bağlar fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan kuvvetlidir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle katı-katalizörlü reaksiyon sistemlerinde karşılaşılır.

Adsorpsiyon enerjisi adsorbe edilenin molu başına 20 - 100 kcal arasındadır. Bu değer de - olayın ekzotermik ve endotermik olmasına bağlı olarak- kimyasal reaksiyonlardaki reaksiyon ısısı ile yaklaşık aynı değerdedir.

Kimyasal adsorpsiyon “aktif adsorpsiyon” olarak da tanımlanır ve genellikle heterojen katalizörler ile etkileşim ile meydana gelir.

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir.

Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir olaydır. İşlem şartlarının (derişim, P, T vb.) değiştirilmesi ile desorpsiyon meydana gelirken kimyasal adsorpsiyon, kuvvetli bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir.

Fiziksel adsorpsiyon genellikle sıcaklık yükseltilmesi ile azaldığı halde, kimyasal adsorpsiyon, adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak sıcaklık artışı ile artma veya azalma gösterebilir.

Fiziksel adsorpsiyon (özellikle düşük derişim aralıklarında ayırmanın gerekli olduğu durumlarda) önemli endüstriyel ayırma işlemlerinin temelini teşkil etmektedir. Belirli katıların karışım içerisinde bazı malzemeleri seçici olarak adsorbe edebilme özelliği ayırma işleminin temel prensibidir.

Su buharının havadan veya diğer gazlardan uzaklaştırılması, endüstriyel gaz karışımı içerisindeki karbondioksit, kükürtdioksit gibi safsızlıkların giderilmesi, gaz ve sıvı karışımlardan istenmeyen kokuların uzaklaştırılması, şeker çözeltisinin renginin giderilmesi, organik sıvılar içerisinde çözünen suyun uzaklaştırılması endüstriyel uygulamalar arasında yer alan tipik örneklerdir.

Kimyasal adsorpsiyon ile özellikle katı katalizör uygulamalarında önemli bir yer tutmaktadır. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğu için adsorplama gücü yüzey özelliklerinin önemli bir fonksiyonudur.

Adsorbantın yüzey özellikleri arasında adsorpsiyon işlemini etkileyen en önemli parametre yüzey alan değeridir ve artan yüzey alan değeri ile adsorpsiyon miktarı artış gösterir.

Dolayısıyla gözenekli malzemeler veya çok ufak parçalara bölünmüş katılar yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadırlar.

Spesifik yüzey alanı 10 ile 1500 m²/g arasında değişen değişik gözenekli malzemeler adsorbent olarak kullanılabilir. Sıkça kullanılan adsorbentler arasında aktif kömür, silika (SiO₂), alumina (Al₂O₃), zeolit ve moleküler elekler yer almaktadır.

Bir katı tarafından adsorplanan akışkan madde miktarı, adsorbe eden ve edilenin yapısına, adsorbe edenin yüzey özelliklerine, adsorbe edilenin yığın derişimine, işlem sıcaklığı ve basıncına bağlıdır.

Adsorpsiyon verileri genellikle “adsorpsiyon izotermi” şeklinde sunulur. Sabit sıcaklıkta birim adsorbent miktarı tarafından adsorplanan miktarın denge çözelti derişimi (veya basıncı) ile ilişkisi “adsorpsiyon izotermi” olarak bilinir [4,5].

Tablo 2.1: Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması

Karşılaştırma Kriterleri	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplayıcı-adsorplanan ilişkisine bağlılık	Adsorplanan kritik sıcaklığının altında herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında cerayen eder.	Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerektirir ve her ikili arasında cerayen etmez.
Sıcaklığa bağlılık	Düşük sıcaklıkta olur. Sıcaklıkla ters orantılıdır.	Yüksek sıcaklıkta olur ve sıcaklıkla doğru orantılıdır.
Etkin kuvvetler	Van der Walls kuvvetleri	Kimyasal bağ
Adsorpsiyon ısı	Düşüktür 5-10 kcal/mol	Yüksektir 10-100 kcal/mol
Olayın hızı ve aktiflenme derecesi	Çok hızlıdır, Sıfıra yakın aktifleşme enerjisi vardır.	Hızını, aktifleşme enerjisi belirler.
Tersinirlik	Tersinirdir	Tersinmezdir.

2.2.3. İyon Değiştirme

Yüzeyle adsorbat arasındaki elektriksel çekimden oluşur. Adsorban yüzeyindeki çözeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinden meydana gelir. Negatif adsorban ile pozitif adsorbat iyonları arasındaki elektriksel çekim, difüzyon sırasındaki engelleri azaltır, böylece adsorpsiyon verimliliği artmış olur. Elektrik yükü fazla iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha verimli adsorbe olurlar [5, 6].



3. MALZEME VE YÖNTEM

Adsorpsiyon izotermi, kinetik ve termodinamik hesaplamalar için MATLAB programlama dili kullanılmıştır. İzoterm katsayılarının bulunmasında MATLAB optimizasyon toolbox'ı içerisindeki genetik algoritma yönteminden faydalanılmıştır. İzoterm, termodinamik ve kinetik denklemler ve hata hesabı aşağıda detaylı olarak anlatılmıştır:

3.1. ADSORPSİYON İZOTERM MODELLERİ

Sabit sıcaklıktaki adsorplanan madde miktarıyla denge basıncı ya da denge konsantrasyonu ile arasındaki bağı adsorpsiyon izotermi denilmektedir.

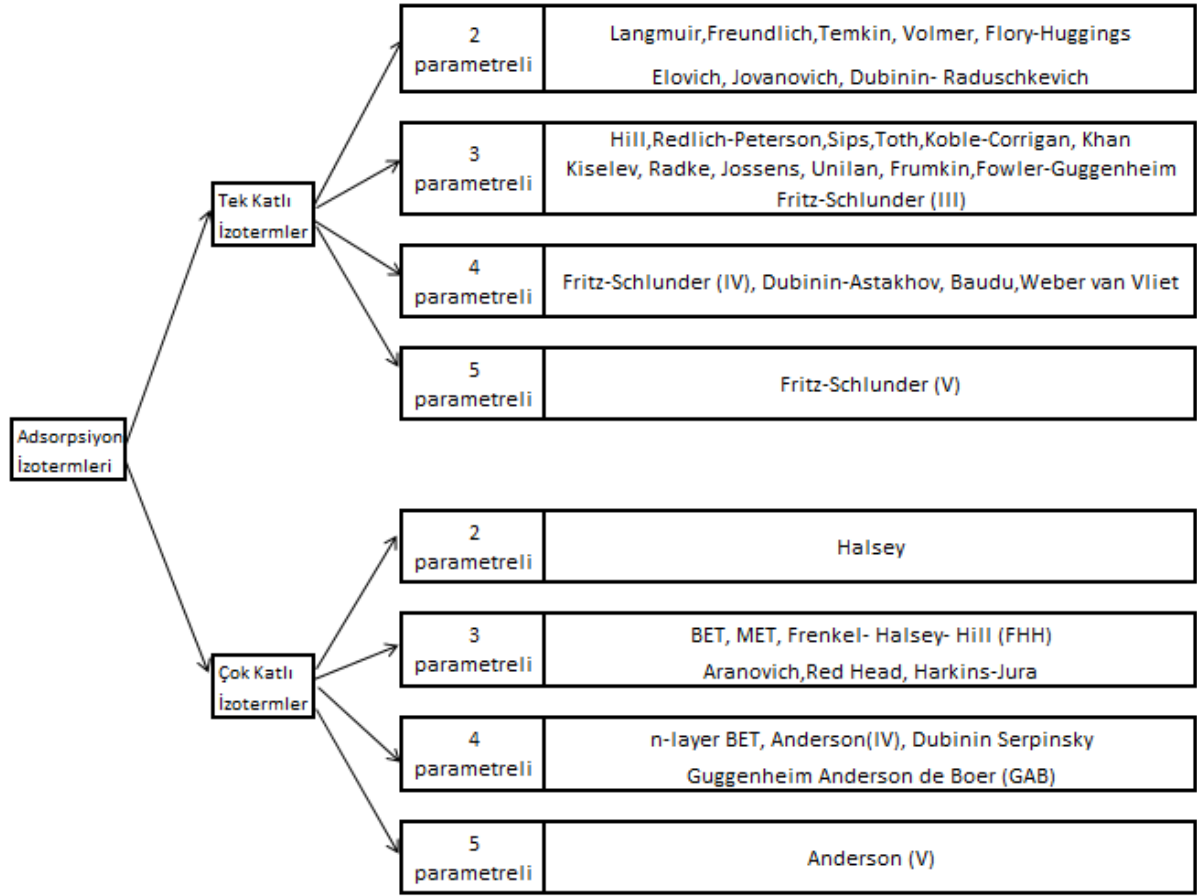
Adsorpsiyon denge tepkimesine benzemektedir. Çözeltide kalan çözünen derişimiyle yüzeye tutulan çözünen derişimi arasında dinamik bir dengeye ulaşmaya kadar devam eder. Denge durumunda çözünenin katı ve sıvı fazları arasında dağılımı vardır.

Adsorpsiyonun dengesini belirtebilmek için sabit sıcaklıktaki dengede çözeltide kalan çözünen derişimine karşı sorbentin birim ağırlığında adsorbe edilen çözünen miktarı grafiğe geçirilir.

Verileri grafikleştirilebilmek için adsorpsiyon eşitlikleri lineerleştirilir. Eşitlikler iki, üç ve daha fazla bilinmeyenli olabilir.

İki bilinmeyenli denklemlerde adsorpsiyon sabiti, grafiğin eğim ve kesim noktası kullanılarak bulunur. Üç bilinmeyenlilerde ise denklemden değişim aralığı bilinen sabit tahmin edilerek diğer sabitler bulunmaktadır. Eğer lineerleştirme yapılamıyorsa çeşitli matematik programlar kullanılır [7,8].

Aşağıdaki Şekil 3.1'de çeşitli adsorpsiyon izoterm modelleri verilmiştir [4].



Şekil 3.1: Adsorpsiyon İzoterm Modelleri.

3.2. TEK KATLI ADSORPSİYON İZOTERM MODELLERİ

3.2.1. İki Parametrelili İzoterm Modelleri

3.2.1.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonlarda hala en çok kullanılan ve en basit izotermidir. Adsorban yüzeyindeki molekülün tek katı adsorplanır. Adsorban yüzeyi homojendir. Adsorpsiyon, bütün yüzeylerde kararlıdır ve yüzeyde adsorbat göçü olmaz.

Langmuir izoterminde, adsorpsiyon adsorbatın başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer şekilde artar. Max. doyma noktasında yüzey tek tabakayla kaplanır ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalır. Adsorpsiyonun hızı adsorbat konsantrasyonu ile, yüzey üzerinde

bulunan aktif yerlerle doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı da adsorplanmış adsorbat miktarıyla doğru orantı göstermektedir. Denklem (3.1) 'deki q_{mL} ve b izoterm sabitleridir [8, 9, 13]

$$\frac{q_{mL}bC_e}{1+bC_e} = q_e \quad (3.1)$$

Bu izotermin önemli özelliklerinden biri boyutsuz sabit ayırma faktörüyle R_L ile açıklanabiliyor olmasıdır.

Adsorpsiyonun uygunabilirliğini bulmak için bu değer hesaplanır ve 0-1 arasında çıkmasıyla elverişli olduğuna karar verilir.

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (2.2)$$

R_L Değerleri - İzoterm Tipi

$R_L > 1$ Elverişli Olmayan

$R_L = 1$ Lineer

$0 < R_L < 1$ Elverişli

$R_L = 0$ Tersinmez

3.2.1.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izoterm modeli Langmuir izoterminin çok katmanlı adsorpsiyonda kullanılabilen bir formudur. Bu modelde adsorban yüzeyi heterojendir. Yüzeyin enerjileri katlanarak dağılır.

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3.2)$$

C_e : Adsorpsiyondan sonra kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

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

k_F : Adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin kuvvetini gösterir. K_F 'nin yüksek değeri, adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının yüksek olduğunun belirtisidir.

n : Adsorpsiyon yoğunluğudur. 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunu gösterir. $1/n$ değeri heterojenite değeri olup 0-1 arasındadır ve bu aralıkta olması adsorpsiyon izotermine uygun olduğunu gösterir. Heterojenlik ne kadar fazla ise $1/n$ değeri sıfıra o kadar yakın olur. Heterojen adsorpsiyonlarda bu izoterm Langmuir'e göre daha iyi doğruluk verir. Bu değer 1'den büyükse izoterme uygun değildir [10, 11].

3.2.1.3. Temkin İzotermi

Temkin izotermi, asidik çözeltilerde hidrojenin platin elektrotlara adsorpsiyonunu açıklar. Temkin izotermi aynı zamanda tabakadaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının denge adsorpsiyon kapasitesi arttıkça logaritmik değil lineer olarak azaldığını varsayar [12].

Bu ifadelerle göre Temkin denkliği:

$$q_e = B_T \ln A_T C_e \quad (3.3)$$

$$B_T = RT/b_T \quad (3.4)$$

q_e : denge anındaki birim ağırlıkta bulunan adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g)

b : Temkin sabiti(adsorpsiyon ısısı ile ilgili bilgi verir) (J/mol)

R : İdeal gaz sabiti (8,314 J/molK)

T : Ortam sıcaklığı (K)

3.2.1.4. Flory- Huggins İzotermi

Flory- Huggins izoterm modeli, zaman zaman ortaya çıkan adsorbatın adsorban üzerine yüzey kaplama özelliklerinin derecesini, adsorpsiyon sürecinin fizibilitesini ve kendiliğinden olup olmadığını ifade eder [8,14,16].

$$\frac{\theta}{C_0} = K_{FH}(1 - \theta)^{n_{FH}} \quad (3.5)$$

$$\theta = 1 - C_e/C_0 \quad (3.6)$$

n_{FH} değeri, emilim alanlarındaki yüzeye tutunan adsorban iyonları sayısıdır.

K_{FH} , değeri aşağıda yer alan Gibbs enerji denkliğinden bulunur.

$$\Delta G^0 = RT \ln(K_{FH}) \quad (3.7)$$

3.2.1.5. Volmer İzotermi

Volmer izoterm modeli, adsorbe edilen moleküllerin adsorbent yüzeyinde hareketli olduğunu varsayar. Ancak adsorbe edilen moleküllerin birbiriyle etkileşime girmediğini kabul eder [14].

$$C_e = \frac{\theta_v}{d(1-\theta_v)} \exp \frac{\theta_v}{1-\theta_v} \quad (3.8)$$

θ_v ($\theta_v = q_e/q_m$) 0 ile 1 arasındaki yüzey kaplama kesridir. d , sıcaklığa bağlı sabittir.

$\exp(\theta_v / (1 - \theta_v))$ değeri ise yüzeye tutunan adsorbatların hareketlilik değeridir.

3.2.1.6. Dubinin- Raduschkevich İzotermi

Bu izoterm modeli, karakteristik gözenekliliği ve adsorpsiyonun serbest enerji değerini dikkate alır.

$$q_e = q_{SD} \exp(-K_{ad} \varepsilon^2) \quad (3.9)$$

Model, heterojen yüzey üzerine Gaussian enerji dağılımıyla adsorpsiyon mekanizmasını ifade eder. Konsantrasyon verilerinin ortalama değeri bu modele uygundur ama düşük konsantrasyonda Henry kanununa tahminde bulunmaz. Bu model genellikle adsorbat iyonların kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonlarının ayrımını yapmak için kullanılır [14].

ε , The Polanyi potansiyeli aşağıdaki gibidir.

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{c_e}\right) \quad (3.10)$$

The Dubinin- Radushkevich izoterm modeli sıcaklığa bağlıdır.

K_{ad} sabiti, çözültideki sonsuz mesafeden katı maddenin yüzeyine aktarıldığından, sorbatın mol başına ortalama serbest enerji enerjisi ile ilişkilidir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{ad}}} \quad (3.11)$$

3.2.1.7. Jovanovich İzotermi

Bu model Langmuir izotermi ile benzerdir.

$$q_e = q_m(1 - e^{-K_J C_e}) \quad (3.12)$$

Model fiziksel adsorpsiyonlarda daha az kullanılır. Yan etkileşim olmayan tek katlı ve hareketli adsorpsiyonlara uygulanır. Düşük konsantrasyonda Henry kanununa indirgenir. Yüksek konsantrasyonda doyma noktasına ulaşır [14].

3.2.1.8. Elovich İzotermi

Elovich, çok katmanlı adsorpsiyonu temsil eden adsorpsiyonla katlanarak artan adsorpsiyon alanlarının varsayımıyla kinetik bir prensibe dayanmaktadır. Aşağıdaki gibi ifade edilir [8,14].

$$C_e = q_e \gamma q_{mE} K_E \exp\left(\frac{-q_e}{q_{mE}}\right) \quad (3.13)$$

3.2.2. Üç Parametrelili İzoterm Modelleri

3.2.2.1. Hill İzotermi

Hill modeli, farklı türlerin homojen substratlar üzerindeki ilişkisini tanımlar. Aşağıdaki denklik ile ifade edilir [8,14].

$$q_e = \frac{q_{SH} C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}} \quad (3.14)$$

3.2.2.2. Redlich İzotermi

İzoterm üç parametre içerir, Langmuir ve Freundlich izotermelerinin özelliklerine benzemektedir. Adsorpsiyon mekanizması bir hibrittir.

Bu model hem homojen hem heterojen sistemlerde uygulanabilir. Aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad (3.15)$$

g , 0 ile 1 arasında olduğunda Freundlich denklemi, $g=1$ olduğunda Langmuir denklemi, $g=0$ olduğunda Henry kanununa benzer. [14]

3.2.2.3. Sips İzotermi

Sips, Freundlich denklemindeki yoğunluk artışı ile adsorbe edilen miktardaki sürekli artış problemini belirleyerek, Freundlich ve Langmuir izotermelerini birleştiren bir denklem önermiştir.

Bu, yeterince yüksek konsantrasyonda sonlu bir limit sergileyen bir ifade üretir. Bu model, adsorbat- adsorbat etkileşimleri olmadan heterojen adsorpsiyon sistemlerinin ve lokal adsorpsiyonun tahmin edilmesi için geçerlidir.

$$q_e = \frac{q_{ms} a_s C_e^{B_s}}{1 + a_s C_e^{B_s}} \quad (3.16)$$

Düşük adsorbat konsantrasyonlarında Sips izotermi modeli, Freundlich izotermine etkili bir şekilde indirgenir. Bu nedenle, Henry kanununu takip etmez. Yüksek adsorbat konsantrasyonlarında, bu model Langmuir izotermine tek katmanlı sorpsiyon kapasitesi karakteristiğini tahmin eder.

Sabit B_s genellikle heterojenlik faktörü olarak kabul edilir ve sistem heterojenitesi katı veya adsorbat veya her ikisinin bir kombinasyonundan kaynaklanabilir.

B_s parametresi genellikle birleşimden daha büyüktür ve bu nedenle daha büyük olan bu parametre daha heterojen olan sistem değerlere yakın (veya tam olarak) 1 nispeten homojen bağlama bölgeleri olan bir katıyı gösterir. B_s bir ise, ideal yüzeyler için geçerli Langmuir denklemine dönüşür [8, 14].

3.2.2.4. Toth İzotermi

Toth izoterm modeli, gözenekli adsorbanlar için geliştirilmiş başka bir ampirik bir denklemdir.

$$q_e = \frac{q_m \Gamma C_e}{(a_T + C_e^z)^{1/z}} \quad (3.17)$$

Denklem, özel tip bir Langmuir izoterm olan ve çok kısıtlayıcı geçerliliğe sahip olan heterojen adsorpsiyon sistemlerinin ve çok katmanlı adsorpsiyonun tanımlanmasında kullanıldığı için önemlidir. Toth denklemi ayrıca, Sips denklemi üzerinde, düşük ve yüksek konsantrasyonlarda verilerin davranışını açıklamasında bir avantajı da vardır.

z parametresi sıcaklıktan bağımsızdır, sistem heterojenliğini karakterize eder. z parametresi 1'den ne kadar fazla saparsa, daha heterojen sistemdir. a_T artan sıcaklıkla birlikte hızla artar [17].

3.2.2.5. Koble-Corrigan İzotermi

Sips izoterm modeline benzer şekilde Koble-Corrigan izotermi, denge adsorpsiyon verisini temsil etmek için Langmuir ve Freundlich izotermelerini içeren üç parametrelili bir denklemdir. Denklem aşağıdaki gibidir:

$$q_e = \frac{AC_e^{n_K}}{1+BC_e^{n_K}} \quad (3.18)$$

Bu model genellikle heterojen sorbent yüzeylere uygulanır. $n_K > 1$ iken değer elde eder. Yani bu model deneysel verileri tanımlamak için uygundur [18].

3.2.2.6. Khan İzotermi

Khan izotermi, Langmuir ve Freundlich tipini temsil edebilen, saf çözeltiler için önerilen geliştirilmiş bir modeldir. Hem çok bileşenli hem de tek bileşenli adsorpsiyon sistemleri için geliştirilmiştir [19].

$$q_e = \frac{q_{SK} b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{a_K}} \quad (3.19)$$

3.2.2.7. Radke- Prausnitz İzotermi

Radke ve Prausnitz, Langmuir denklemine hafif bir modifikasyon önermiş ve deneysel verilere uyumu geliştiren başka bir katsayı tanıtmıştır. Bu modelin üç tane izotermi vardır [20].

$$q_e = \frac{q_{mRPI} K_{RPI} C_e}{(1 + K_{RPI} C_e)^{m_{RPI}}} \quad (3.20)$$

$$q_e = \frac{q_{mRPII} K_{RPII} C_e}{(1 + K_{RPII} C_e m_{RPII}^{-1})} \quad (3.21)$$

$$q_e = \frac{q_{mRPIII} K_{RPIII} C_e}{(1 + K_{RPIII} C_e m_{RPIII}^{-1})} \quad (3.22)$$

3.2.2.8. Kiselev İzotermi

Lokalize monomoleküler tabakada uygulanan Kiselev adsorpsiyon izotermi denklemi aşağıdaki gibidir [15].

$$C_e = \frac{\theta_K}{K_K (1 - \theta_K) (1 + K_n \theta_K)} \quad (3.23)$$

3.2.2.9. Jossens İzotermi

Jossens izotermi, adsorpsiyon bölgesinde adsorban- adsorbat arasındaki enerji dağılımını baz alır. Model, adsorbat ve adsorban arasındaki etkileşimlere ilişkin olarak adsorban yüzeyinin heterojen olduğunu varsayar.

$$C_e = \frac{q_e \exp(Fq_e u)}{H} \quad (3.24)$$

F ve H sadece sıcaklığa bağlıdır. Bu denklem, Henry kanunu düşük kapasitelerde indirgenebilir [20].

3.2.2.10. Hill-de Boer İzotermi

Hill ve De Boer, adsorbe edilen moleküller ve adsorbe edilen fazın hareketliliği arasındaki yanal etkileşimleri dikkate alan bir izoterm denklemini temsil etmektedir.

$$C_e = \frac{\theta_H}{K_{1H}(1-\theta_H)} \exp\left(\frac{\theta_H}{1-\theta_H} - \frac{K_{2H}\theta_H}{RT}\right) \quad (3.25)$$

K_{1H} ve K_{2H} , sırasıyla, adsorbat-adsorban ve adsorbat-adsorbat etkileşimlerini temsil eder. Pozitif bir K_{2H} değeri, adsorbe edilen türler ve bir negatif değer arasındaki itmedir [21].

3.2.2.11. Unilan İzotermi

Unilan izoterm modeli, enerjinin homojen dağılımını varsaymak suretiyle elde edilen başka bir ampirik denklemdir. “Unilan” terimi eşit dağılım ve Langmuir lokal izoterminden gelir. Unilan denklemi, düşük ve yüksek konsantrasyonlarda deneysel verilerle iyi uyuma sahiptir.

$$q_e = \frac{qmU}{2s} \ln\left(\frac{1+re^s C_e}{1+re^{-s} C_e}\right) \quad (3.26)$$

s parametresi, sistemin heterojenliğini karakterize eder. Bu parametre ne kadar büyükse, sistem o kadar heterojendir. Eğer s değeri yaklaşık 10'a ulaşırsa, izoterm geri dönüşümsüz davranışlara kaplanır. Eğer $s = 0$ ise, Unilan denklemi klasik Langmuir denklemine indirgenir, bu sınırda olduğu gibi enerji dağılım aralığı sıfırdır [8].

3.2.2.12. Frumkin İzotermi

Frumkin izoterm denklemi, adsorbe edilen türler arasındaki etkileşimi tanımlamak için geliştirilmiştir.

$$C_e = \frac{\theta}{K_F(1-\theta)} \exp(-f\theta) \quad (3.27)$$

Eğer $f=0$ adsorbat türler arasında hiçbir etkileşim yoktur, yukarıdaki denklem Langmuir izotermine indirgenir [22].

3.2.2.13. Fowler- Guggenheim İzotermi

Fowler- Guggenheim izotermi, adsorbe edilen moleküllerin yanıl etkileşimini göz önüne alarak geliştirilen en basit denklemdir.

$$C_e = \frac{\theta_{FG}}{K_{FG}(1-\theta_{FG})} \exp\left(\frac{2\theta_{FG}w}{RT}\right) \quad (3.28)$$

w 'nin pozitif yada negatif olması adsorbe edilen moleküller arasındaki çekme (pozitif) veya itme (negatif) olmasına göre değişir.

Bu, ölçülen adsorpsiyon ısısının yüklemeye ilgili olarak yukarı doğru bir eğilim göstermesi durumunda, adsorbe edilen moleküller arasındaki pozitif yanıl etkileşimi gösterir.

Tersine, eğer adsorbe edilen moleküller arasındaki etkileşim itici ise (w negatiftir), adsorpsiyon ısısı yüklemeye bir düşüş göstermektedir. Emilen moleküller arasında etkileşim olmadığında ($w = 0$), Fowler- Guggenheim denklemi Langmuir denklemine indirgenir [23].

3.2.2.14. Fritz- Schlunder(III) İzotermi

Fritz ve Schlunder, denge verisini tanımlamak için üç parametre izoterm modeli ile ampirik bir ilişki önermişlerdir [8].

$$q_e = \frac{q_{mFS} K_{FS} C_e}{1 + q_{mFS} C_e^{m_{FS}}} \quad (3.29)$$

3.2.3. Dört Parametrelili İzoterm Modelleri

3.2.3.1. Fritz- Schlunder(IV) İzotermi

Langmuir-Freundlich tipinin başka bir formunun dört parametrelili izoterm modeli, Fritz ve Schlunder tarafından ampirik olarak genişletilmiştir.

$$q_e = \frac{CC_e^\alpha}{1 + DC_e^\beta} \quad (3.30)$$

Bu denklem α ve $\beta \leq 1$ olduğunda geçerlidir. Adsorbatın yüksek sıvı faz konsantrasyonlarında, bu model Freundlich denklemine indirgenir. $\alpha = \beta = 1$ için, model Langmuir denklemine indirgenir [8,15].

3.2.3.2. Dubinin- Astakhov İzotermi

Dubinin-Astakhov izoterm modeli, adsorbanın yüzey homojenliğini tanımlar. Bununla birlikte, bazı ampirik veriler, bu modelin neredeyse homojen bir mikro gözenekli sistemdeki adsorpsiyonu tanımlayabildiğini doğrulamaktadır. N_D yüzey heterojenliğini tanımlar [24].

$$\theta_{AD} = \exp\left(\frac{-A_D}{E_A}\right)^{n_D} \quad (3.31)$$

$$A_D = RT \ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right) \quad (3.32)$$

3.2.3.3. Baudu İzotermi

Farklı denge konsantrasyonlarında teğetlerin ölçümü ile gerçekleştirilen Langmuir katsayıları, q_{mL} ve b , geniş bir konsantrasyon aralığında sabit olmadıklarını gösterir.

$$b = b_0 C_e^x \quad (3.33)$$

$$q_{mL} = q_{mB} C_e^y \quad (3.34)$$

$\ln(q_{mL})$ ve $\ln(b)$ 'nin $\ln(C_e)$ ye karşı çizim grafikleri, b_0 , q_{mB} , x ve y katsayılarını verir.

$$q_e = \frac{q_{mB} b_0 C_e^{(1+x+y)}}{1 + b_0 C_e^{(1+x)}} \quad (3.35)$$

Bu denklem $(1 + x + y)$ ve $(1 + x)$, 1 olduğunda geçerlidir. Alt yüzey kapsamı için, model Freundlich denklemine indirgenir. Önceki çalışmalardan, Baudu dört parametre tek katmanlı izoterm modelleri ile ilgili deneysel verilerle en iyi sonucu verir [14].

3.2.3.4. Weber- van Vliet İzotermi

Weber-van Vliet denklemi, bu modelin davranışını denge verileriyle tahmin etmek için dört parametrelili bir izoterm model olarak önerilmiştir [20].

$$C_e = P_1 q_e^{(P_2 q_e^{(P_3)} + P_4)} \quad (3.36)$$

3.2.4. Beş Parametrelİ İzoterm Modelleri

3.2.4.1. Fritz- Schlunder(V) İzotermi

Deneysel denge verilerinin geniş bir alanı, Fritz-Schlunder izoterm modeli olarak adlandırılan beş parametrelİ bir model kullanılarak analiz edilebilir. Bu model, çözümü için daha yüksek karmaşıklığa sahip doğrusal olmayan regresyon teknikleri gerektirir [14].

$$q_e = \frac{q_{mFS5} K_1 C_e^{m_1}}{1 + K_2 C_e^{m_2}} \quad (3.37)$$

Bu izoterm modeli m_1 ve $m_2 \leq 1$ iken geçerlidir.

3.3. ÇOK KATLI ADSORPSİYON İZOTERM MODELLERİ

3.3.1. İki Parametrelİ Çok Katlı İzoterm Modelleri

3.3.1.1. Halsey İzotermi

Bu denklem, yüzeyden nispeten büyük bir mesafedeki adsorbat iyonlarının adsorpsiyonu için uygundur.

$$q_e = \exp\left(\frac{\ln K_H - \ln C_e}{m_H}\right) \quad (3.38)$$

Deneysel verilerin bu denklemle özellikle yüksek konsantrasyonlarda uyumu, adsorbanın heterojen gözenek dağılımının doğasını doğrular [14].

3.3.2. Üç Parametrelİ Çok Katlı İzoterm Modelleri

3.3.2.1. BET İzotermi

Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi, gaz-katı denge sistemlerinde en yaygın kullanılan teorik bir modeldir. BET, çok katmanlı adsorpsiyon sistemlerini türetmek için uzatılmış özel bir Langmuir izotermidir. BET modeli, bir adsorbanın yüzey alanını azot adsorpsiyon verilerinden belirlemek için yaygın olarak uygulanır.

$$q_e = \frac{q_{mBET} C_{BET} C_e}{(C_e - C_s) \left[1 + (C_{BET} - 1) \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad (3.39)$$

C_{BET} parametresi, yüzey ile etkileşim enerjisiyle ilgilidir. Bu teorinin geçerliliği, 0.02 ila 0.4 arasındaki nispi konsantrasyon aralığındadır.

Bu izoterm, Langmuir izotermine uygulanan aynı varsayımları kullanır: yüzey ve yüzey dağılımı eşittir ve yüzey enerjisel olarak homojentir.

Aynı adsorpsiyonda adsorpsiyon enerjisi ile adsorpsiyon enerjisi değişmez ve adsorbe edilen moleküller arasında etkileşim yoktur. Ayrıca, herhangi bir tabaka üzerindeki adsorpsiyon oranı, bu tabakadan gelen desorpsiyon oranına eşittir.

BET modelinin çok katmanlı adsorpsiyonuna göre, bu modele diğer basitleştirici varsayımlar eklenmiştir: ikinci, üçüncü ve daha yüksek tabakalar, füzyon ısısına eşit olan ve adsorban-adsorbat etkileşimleri ile doğrudan etkilenmeyen adsorpsiyon enerjisine sahiptir. Bununla birlikte, ilk katın enerjisi, ikinci veya diğer katmanlar için olandan farklıdır. Ayrıca, konsantrasyonun doyma konsantrasyonuna yaklaşması sırasında tabaka sayısı sonsuzluğa da eğilimlidir [26].

3.3.2.2. MET İzotermi

BET izotermindeki yüzey gerilimi etkilerini dikkate alarak MacMillan-Teller (MET) izoterm modeli uzatılmıştır.

$$q_e = q_{SM} \left(\frac{k}{\ln\left(\frac{C_s}{C_e}\right)} \right)^{1/3} \quad (3.40)$$

C_s/C_e bire yaklaşırken logaritmik terim aşağıdaki gibi olur:

$$q_e = q_{SM} \left(\frac{k C_e}{C_s - C_e} \right)^{1/3} \quad (3.41)$$

Bu ampirik izoterm, 0.8'den yüksek nispi konsantrasyonlarda deneysel verilerle donatılabilir. Bununla birlikte, BET izotermi, 0.4'ten düşük nispi konsantrasyonlar için geçerlidir [14].

3.3.2.3.FHH İzotermi

Frenkel-Halsey-Hill (FHH) adsorpsiyon izotermi, adsorbe olmuş molekül tabakasından adsorbantın yüzeyinden uzaklığa bağlı olarak adsorpsiyon potansiyelinin varyasyonunu varsayarak çok katmanlı adsorpsiyonu tanımlar.

Heterojen yüzeyler için BET modeli, yüzey heterojenliğinin, ikinci ve daha yüksek adsorbe edilmiş katmanlardaki moleküllerin adsorpsiyonu üzerindeki etkilerini ihmal etmektedir. Bununla birlikte, FHH modeli, yüzey heterojenliğinin, tüm adsorbe edilen katmanlardaki adsorpsiyonu etkilediğini varsayar.

$$q_e = \left[\frac{-1}{A_{FHH}} \ln\left(\frac{C_e}{C_s}\right) \right]^{\frac{-1}{B_{FHH}}} \quad (3.42)$$

A_{FHH} , FHH sabitidir. Daha yüksek A_{FHH} değerleri, daha fazla adsorbantın adsorbe edilebileceğini gösterir).

B_{FHH} yüzey ve sonraki adsorbant tabakalar arasındaki etkileşimleri açıklar. Bu parametre çoğu heterojen örnek için 2.55 değerinden, daha az heterojen örnek için 2.69'dan, en homojen örnek için 2.95'e kadar artar.

Van der Waals kuvvetleri için B_{FHH} 3'e eşittir. Adsorbentte yaklaşık 2.7'lik bir değer görülür. Daha küçük B_{FHH} değerleri veya daha yüksek yüzey heterojenitesi, adsorbantın adsorbe edilen moleküller üzerindeki etkisini yüzeyden daha fazla ve daha uzak mesafelerde uzattığını göstermektedir [14,26].

3.3.2.4.Aranovich İzotermi

Aranovich izotermi, bu denkleme benzerlik gösteren BET izoterminin değiştirilmiş bir versiyonudur.

$$q_e = \frac{q_{mAr} C_{Ar} \frac{C_e}{C_s}}{\left(1 - \frac{C_e}{C_s}\right)^{1/2} (1 + C_A \frac{C_e}{C_s})} \quad (3.43)$$

Bu iki denklem arasındaki fark, terimin üssüdür ($1 - C_e / C_s$). BET izoterm modelinde üs bir iken Aranovich izoterm modelinde ise yarıdır. Bu izoterm geniş bir konsantrasyon aralığını açıklar; Bununla birlikte, BET denkleminin geçerlilik aralığı dardır (göreceli konsantrasyon 0.02 ila 0.4).

Aranovich modeli aşağıdaki hipotezlere dayanmaktadır:

(1) Adsorban yüzeyi düz ve üniformdur. (2) Adsorbent ile temas halinde olan faz, bir kafes modelinin uygulanabileceği bir boşluk çözeltilisidir. (3) Bir molekülün buharlaşmasına eşlik eden enerji değişimi katman sayısına bağlıdır. (4) Sadece serbest enerjinin konfigürasyon bileşenleri dikkate alınır [27].

3.3.2.5. Harkins-Jura İzotermi

Harkins-Jura izoterm denklemi, çok katmanlı adsorpsiyonu açıklar ve hetero gözenekli katılarda görünebilen tip II izotermi tanımlayabilir.

$$q_e = \left[\frac{B_{Hj}}{A_{Hj} - \ln\left(\frac{C_e}{C_s}\right)} \right]^{1/2} \quad (3.44)$$

Yüksek konsantrasyonlarda Halsey denklemine benzer Harkins-Jura ile adsorpsiyon verilerinin yüksek uyumu heterojen gözenek dağılımının varlığı ile açıklanabilir.

Bir adsorbanın yüzey alanının uygun bir yöntem olarak değerlendirilmesi için BET teorisi uygulanmış olsa da, yüzey alanını belirlemek için Harkins-Jura izotermi de kullanılabilir.

Önceki çalışmalarla ilgili olarak Harkins-Jura üç parametre çok katmanlı adsorpsiyon izoterm modelleri durumunda denge verileriyle en iyi anlaşmayı verir [28].

3.3.2.6. Red Head İzotermi

Redhead izoterm çok katmanlı adsorpsiyon bölgesini kapsar. Redhead izotermi'nin amacı, bu modelin geçerlilik aralığını daha yüksek konsantrasyon aralığına genişletmektir.

$$q_e = q_{mR} \left[\frac{(2n_R - 1)C_e}{C_s - C_e} \right]^{1/n_R} \quad (3.45)$$

n_R ampirik parametre olup, çoğu vaka için 2.5 ve 4.5 aralığında bulunmuştur. Aranovich denklemine benzer şekilde, Redhead denklemi, indirgenmiş konsantrasyonun yüksek aralığında BET denkleminin altındadır [29].

3.3.3. Dört Parametrelİ İzoterm Modelleri

3.3.3.1. n- Layer BET İzotermi

n-tabakalı BET izoterm, iç yüzey üzerine adsorbe edilebilen maksimum n tabakaları olduğunu varsayar. Adsorpsiyon alanı, adsorpsiyon tabakasının n tabakaları ile sınırlandırıldığı zamanki sınırlı gözenek büyüklüğü durumunda sonludur.

$$q_e = \frac{q_{m,nBET} C_{nBET} C_e}{C_s - C_e} \frac{1 - (n_{BET} + 1) \left(\frac{C_e}{C_s}\right)^n + n_{BET} \left(\frac{C_e}{C_s}\right)^{n_{BET} + 1}}{1 + (C_{nBET} - 1) \left(\frac{C_e}{C_s}\right) - C_{n,BET} \left(\frac{C_e}{C_s}\right)^{n_{BET} + 1}} \quad (3.46)$$

C_{nBET} , yüzey ile etkileşim enerjisine ilişkin BET adsorpsiyon sabitidir. n sonsuza yaklaştığında Denk. (48) standart BET denkleminde indirger. $n_{BET} = 1$ olduğunda, denklem Langmuir denkleminde dönüştürülür.

C_{nBET} parametresi genellikle 1'den büyüktür, çünkü birinci katın adsorpsiyon ısısı füzyon ısısından daha büyüktür, yani adsorbe edilen molekül ile adsorban arasındaki çekici kuvvetler sıvı halindeki moleküller arasındaki çekici kuvvetlerden daha büyüktür [14].

3.3.3.2. GAB İzotermi

Guggenheim Anderson de-Boer (GAB) izoterm, Langmuir ve BET fiziksel adsorpsiyon izotermelerinin bir modifikasyonudur.

Bu izoterm zorunlu olarak, ikinci ve müteakip adsorpsiyon katmanları ile sıvı halindeki moleküllerin molekülleri arasındaki standart kimyasal potansiyel arasındaki fark için bir kriter olan K_G olan ek bir parametreyi içerir.

$$q_e = \frac{q_{mG} C_{GAB} K_G C_e}{(C_s - K_G C_e) [1 + (C_{GAB} - 1) K_G \frac{C_e}{C_s}]} \quad (3.47)$$

Burada C_{GAB} ve K_G , bireysel sorpsiyon bölgelerindeki ilk ve diğer emici moleküller arasındaki etkileşimin enerjileri ile ilgili olan gab sabitleridir .

Normal olarak birlikte daha az olan bir K_G parametresi, ikinci katmanın adsorpsiyon ısısının yüksek tabakalarla aynı olduğu anlamına gelir, fakat ikinci katın ve sonraki tabakaların adsorpsiyon ısısı, füzyon ısısından daha azdır [30].

Bu denklem $q_{mBET} < q_{mG}$ ve $C_{BET} > C_{GAB}$ durumlarında geçerlidir.

Ama eğer $K_G = 1$ ise denklem şu şekilde dönüşür.

$$q_{mBET} = q_{mG} \quad C_{BET} = C_{GAB}$$

3.3.3.3. Anderson(IV) İzotermi

Anderson (IV) adsorpsiyon izotermi, adsorbanın yapısını varsayan bir başka modifikasyon olup, adsorbanın adsorbe edilmesine sadece sonlu sayıda katmanın izin vermesidir, böylece adsorpsiyon için mevcut olan yüzey alanı, sonraki her tabakada daha küçüktür.

$$q_e = \frac{q_{mAn,4} C_{An,4} C_e}{(C_s - j C_e) \left[1 + (C_{An,4} - 1) \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad (3.48)$$

Burada j , sonraki tabakada mevcut olan fraksiyondur. Bu fraksiyonun her tabakada sabit olduğu varsayılmaktadır. $j = 0$ olduğunda, bu denklem Langmuir denklemine indirgenir ve $j = 1$ olduğunda, ünlü BET denklemi elde edilir [31].

3.3.3.4. Dubinin- Serpinsky İzotermi

Dubinin ve Serpinsky tarafından suyun aktif karbonlarla adsorpsiyonunu tarif eden bir denklem önerilmiştir. Adsorpsiyonun başlangıçta sözde primer bölgelerde meydana geldiğini ve hidrojen bağlarının oluşumuyla bu hidratlanmış bölgelerde daha fazla adsorpsiyonun gerçekleştiğini varsayar. Bu denklem, daha önceki bir açıklamanın geliştirilmiş sürümüdür.

$$C_e = \frac{C_s q_e}{D_{DS}(q_0 + q_e)(1 - k_{DS} q_e)} \quad (3.49)$$

$(1 - k_{DS}q_e)$ terimi, artan mikropore dolgusu ile etki eden adsorpsiyon merkezlerindeki azalmayı dikkate almaktadır. k_{DS} parametresinin değeri, doymuş konsantrasyonda, adsorbe edilen miktarın maksimum adsorpsiyon kapasitesine eşit olması koşuluyla belirlenir [32].

3.3.4. Beş Parametrelili İzoterm Modelleri

3.3.4.1. Anderson (V) İzotermi

Anderson (V) denklemi, BET adsorpsiyon izotermine başka bir değiştirilmiş versiyonu olan beş parametrelili bir izoterm modelidir. BET modelinin nispi konsantrasyon aralığını GAB ve Anderson (IV) izoterm modelleri kombinasyonu ile genişletir. Bu, ikinci katmanın adsorpsiyon ısı ve füzyon ısılarından ve bir tabakanın yüzey alanından daha az olduğunda ortaya çıkar. adsorpsiyon için mevcut olan önceki tabakadan daha küçüktür [31].

$$q_e = \frac{q_{mAn,5} C_{An,5} K_A C_e}{(C_s - j K_A C_e) [1 + (C_{An,5} - 1) K_A \frac{C_e}{C_s}]} \quad (3.50)$$

Burada anlatılan izoterm modellerinden 16 tanesi için MATLAB programı ile kodlar yazılmıştır. İzoterm parametreleri hesaplanırken genetik algoritma tabanlı optimizasyon kullanılmıştır. Genetik algoritma 1960 ve 1970'li yıllarda, Michigan Üniversitesinde geliştirilmiş bir optimizasyon tekniğidir [33].

3.4. KİNETİK MODELLER

Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının belirlenmesi için, kinetiğinin belirlenmesi önemlidir. Çözeltide bulunan maddenin adsorban tarafından adsorplanması için 4 kriter vardır:

1. Gaz veya sıvı fazda bulunan madde, adsorbani kaplayan film tabakasının sınır yönüne doğru difüzyon olur. Bu adım, adsorpsiyon sisteminde hareketlilik olduğundan genellikle ihmal edilir.
2. Film tabakasının sınırına doğru gelen madde orada yer alan hareketsiz alandan geçerek adsorbannın gözeneklerine doğru ilerler.
3. İlerisinde, madde adsorbannın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyon olacak alana doğru ilerler.

4. Son olarak ise adsorbat, adsorbanın gözenek yüzeyine tutunur.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise 1.adım en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen adım olur. Akışkan hareket ettirilirse adsorpsiyon hızı artar çünkü yüzey tabakasının kalınlığı azalacaktır.

Son basamak değeri ölçülemeyeceği düzeyde hızlı olduğu ve ilk adımda da verimli bir karıştırmanın olduğu varsayılırsa adsorpsiyon hızına ters bir etki yapamayacakları için 2. ve 3. basamaklar sistemde hız belirleyicidir.

2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk zamanlarında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan zamanlarında daha uzun sürede meydana geldiğinden, adsorpsiyon hızını asıl etki eden basamak, 3. basamak olur. Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan bazı denklemler vardır [34, 35].

3.4.1. Birinci Derece Kinetik Model

Birinci derece kinetik model aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:

$$- \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = K_1 \cdot t \quad (3.51)$$

C , t anındaki derişim, C_0 ise başlangıç derişimidir [36].

3.4.2. Lagergren Denkliği

Yalancı 1. Derecedir.

$$q_t = q_e(1 - e^{-kt}) \quad (3.52)$$

k : Lagergren, yalancı 1. Derecedeki adsorpsiyon hız sabiti (min^{-1})

Bu denklemi deneylerden elde edilen verilerle uygulayabilmek için, verilerin $t=\infty$ için ekstrapolasyonu hesaplanarak q_e (denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesi) değeri önceden bulunmalıdır [37, 38]

3.4.3. Ho Eşitliği

Yalancı 2. Derecedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_t} + \frac{t}{q_e} \quad (3.53)$$

k_t : Ho yalancı 2. dereceki adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.min)

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

q_t : Zamanda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$\ln(q_e - q)$ değerlerinin t ve t/q_t nin t değerine karşı farklı farklı grafiğe yerleştirilmesiyle k_1 ve k_2 değerleri hesaplanır [38]

3.4.4. Parçacık İçi Difüzyon

Difüzyon sistemi yalancı 1. ve 2. derece denklemler tarafından net olarak açıklanamaz ise, kinetik sonuçlar parçacık içi difüzyon modeli ile ifade edilmeye çalışılır. Parçacık içi difüzyonun olabilirliği aşağıdaki denklik ile anlaşılabilir:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (3.54)$$

C : Adsorpsiyon sürecindeki sınır tabakasının kalınlığıdır. C değeri büyükse, sınır tabakasının etkisi de o kadar büyük olur.

K_{id} : Parçacık içi difüzyon sabiti (mg/g min^{1/2})

$t^{1/2}$: Yarı zaman ($\text{min}^{1/2}$)

q_t : t zamanda adsorplanan madde miktarı (mg/g).

Difüzyonun yürütücü kuvveti, adsorpsiyon olurken önemlidir. Yürütücü kuvvetin büyüklüğü genelde çözeltildeki adsorplanan madde konsantrasyonu ile değişir. Konsantrasyon arttıkça, yürütücü kuvvet de o kadar artar, böylece difüzyon oranının artması anlamına gelir.

Aktivasyon enerjisi Arrhenius denkliğiyle aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\ln k_2 = \ln k_0 - E_a/RT \quad (3.55)$$

k_2 (g/mol min): H₀ yalancı 2. dereceden denge sabiti

k_0 (g/mol min): Bağımsız sıcaklık faktörü

E_a (kJ/mol): Adsorpsiyon enerjisi

R (J/molK): Universal gaz sabiti

$\ln k_2$ 'nin $1/T$ ye grafiğinden yukarıdaki sabitler bulunur. Aktivasyon enerjisinin büyüklük değeri, adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal oluşuyla ilgili bilgi verir [39].

3.4.5. İkinci Derece Kinetik Model

İkinci derece kinetik model aşağıdaki denklemlerle ifade edilir.

$$-\frac{1}{C_0} = K_2 * t \quad (3.56)$$

C , t anındaki derişim, C_0 ise başlangıç derişimidir [36].

3.4.6 Bhattacharya Ve Venchobacher Kinetik Modeli

Bhattacharya ve Venchobacher denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\ln[1 - U(t)] = K_B * t \quad (3.57)$$

K_B , hız sabitidir. U_t ise denklem (3.56) ile gösterilmiştir.

$$U_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e} \quad (3.58)$$

C , t süre sonundaki derişim, C_0 başlangıç derişimi, C_e denge derişimidir [40].

3.4.7 Üstel Eşitliği Kinetik Modeli

Adsorplanan miktar, zamanın üstel bir sabitidir.

$$q = a * t^b \quad (3.59)$$

t süre sonundaki derişim q , a ve b ise üstel fonksiyon sabitleridir [41].

3.5.8 Elovich Eşitliği Kinetik Modeli

Chien, Clayton ve Sparks tarafından oluşturulan eşitlik ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (3.60)$$

α (mg /g·dak), başlangıç adsorpsiyon hızı; β (g/mg), desorpsiyon sabitidir [42].

3.5. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ

Termodinamik, adsorpsiyon sırasındaki enerji değişimi ile ilgilidir. Meydana gelen hareket ve kimyasal olaylarda enerji adsorpsiyonu, enerji yayılması ve enerji dönüşümleri meydana gelmektedir. Termodinamik, sistemdeki farklı enerjiler arasındaki ilişkileri inceler.

Adsorpsiyon termodinamiği incelenerek, fiziksel ve kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerjisi, entalpi, entropi ve serbest enerji değerleri hesaplanır. Entropi ve entalpi değerleri, reaksiyonların tersinirliği ve denge hakkında bilgi verir.

Termodinamik, denge durumundaki sistemlerle ilgilenir. Değişimin meydana gelip gelmeyeceği hakkında bilgi verir ama oluşum mekanizmasını ve hızını söyleyemez. Hız ancak kinetik çalışmalardan elde edilir.

Entalpi (H), bir maddenin bünyesinde depoladığı her çeşit enerji toplamına denir. Kimyasal tepkimelerde, ürünlerin entalpileri toplamı ile girenlerin entalpileri toplamı arasındaki fark, tepkimenin entalpi değişimi veya tepkime entalpisidir. ΔH^0 ile simgelenir. Standart ΔH^0 değeri negatif ise sistem ısı verir (ekzotermik), pozitif ise sistemin ısı aldığını gösterir (endotermik).

Entropi, sistemin düzensizliğini gösterir. Yani sistemde işe dönüştürülemeyen enerji miktarıdır. Daha farklı bir tanımla, entropi, işe dönüşmeyen enerjidir. Aynı zamanda belirsizlik ölçütüdür.

Termodinamikte mutlak entropiler belirlenemez ve sadece entropinin değişiklikleri incelenir. Sistemde düzensizlik arttıkça entropi de artar, böylece yararlı iş verme becerisi azalır.

Adsorpsiyon olayında madde birikimi arttıkça, daha düzenli hale geçilir ve entropi azalır. İç enerji ve entalpi değişimi reaksiyonun kendiliğinden oluşup oluşamayacağı hakkında fikir verebilir ama tam bir ölçüt olmaz. Entropi değişmesi ise, sistemin dengede veya istekli bir dönüşmede olup olmadığını gösteren termodinamik bir kriterdir.

Denge halini ve tersinirlik ölçütünü ifade etmek için serbest enerji kullanılır. Sabit basınç (Gibbs serbest enerji) ve sabit hacim (Helmholtz serbest enerji) işlemlerine uygulanan iki tip enerji vardır. Kendiliğinden meydana gelen kimyasal reaksiyonlarda ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerji azalır yani ΔG^0 negatif değer alır.

Tersinir işlemlerde veya denge halinde enerjide herhangi bir değişiklik olmaz. Bundan dolayı ΔG^0 sıfır olur. Pozitif bir değer alması serbest enerjinin artması demektir. Yani reaksiyon zıt yönde istemsiz ilerler [43].

Serbest enerji değişimi ΔG^0 için aşağıdaki ifade yazılabilir:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3.61)$$

ΔG^0 : Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (kJ/molK)

T : Mutlak sıcaklık (K)

Denge sabiti K ise şu denklemlerle hesaplanır:

$$K_c = C_d / C_e \quad (3.62)$$

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti

C_d : Adsorbantın birim kütlede tutunan madde miktarı (mg/g)

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

Yukarıdaki denklemlerde bulunan denge sabiti aşağıdaki denklemlerde kullanılır :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (3.63)$$

$\ln K_c - 1/T$ grafiği çizilerek oluşan doğrunun eğimi ΔH^0 değerini ve kesim noktası da ΔS^0 değerini verir.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0 - \Delta H^0}{RT} \quad (3.64)$$

ΔH^0 'ın pozitif olması reaksiyonun endotermik olduğunu, ΔG^0 nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini gösterir. Başka deyişle, adsorpsiyon işleminin uygulanabilmesi entalpi ve Gibbs serbest enerjinin negatif olması ile anlaşılır. ΔS^0 in pozitif değeri katı ile çözeltili arasındaki rastlantılığın artışını gösterir [35, 37, 38].

3.6. RMSE (ROOT MEAN SQUARE ERROR) HATA HESABI

Deneysel sonuçlar ve model arasındaki yakınlığı, benzerliği veya uyumu ifade etmek için hata hesabı yapılmalıdır. Bu amaçla kullanılan, ERRSQ (Sum Square Error), EABS (Sum of the Absolute Error), HYBRID (Hybrid Fractional Error Function), ARE (Average Relative Error Function), MPSD (Marquardt's Relative Standart Deviation Error Function), X^2 (Nonlinear Chi-square Error Function) gibi çok sayıda yöntem vardır. Bu tez kapsamında RMSE yöntemi kullanılmıştır.

Ortalama kare hata bir regresyon eğrisinin bir dizi noktaya ne kadar yakın olduğunu söyler. RMSE, bir makine öğrenmesi modelinin performansını ölçer, her zaman pozitif değerlidir ve RMSE değerleri sıfıra yakın olan tahminlerin daha iyi bir performans gösterdiği söylenebilir [14, 44].

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n e_j^2} \quad (3.65)$$

Tez kapsamında MATLAB programını kullanarak adsorpsiyon izotermi, termodinamik ve kinetik hesaplamaları yapılmıştır. Yazılan kodların doğru çalışıp çalışmadığını kontrol etmek için, literatürden aldığımız veriler kullanılmış ve sonuçlar literatür sonuçları ile karşılaştırılmıştır. İzoterm çalışmaları için adsorban olarak silika jel kullanılarak metilen yeşili adsorpsiyonuna ait deneysel veriler [45] , kinetik çalışmaları için AKK (*calotropis procera* isminde bir bitki) ile Thiram (tarım ilacı) [46], termodinamik için AKK ile fenol kırmızısı [46] deney verileri kullanılmıştır.



4. BULGULAR

4.1. İZOTERM PARAMETRELERİ VE HATA HESABI

4.1.1. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Farklı izoterm modelleri için kullanılan deneysel veriler Tablo 4.1 de 3 farklı sıcaklık için verilmiştir. Çalışmada metilen yeşilinin sudan adsorpsiyonu için silika jel kullanılmıştır [45].

Tablo 4.1: Farklı Sıcaklıklarda İzoterm Modelleri İçin Kullanılan Veriler.

Sıcaklık	Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)	Denge Konsantrasyonu C_e (ppm)	Adsorbe Olan Madde q_e (mg/g)
25°C	5	0.19	0.48
	5	0.30	0.96
	5	0.49	1.89
35°C	5	0.8	0.44
	5	1.30	1.29
	5	1.47	1.73
45°C	5	0.71	0.45
	5	0.99	0.84
	5	1.13	1.80

Tablo 4.2: Farklı Sıcaklıklar İçin Hesaplanan İzoterm Parametreleri ve RMSE değerleri.

İZOTERM MODELİ		İZOTERM PARAMETRELERİ				MODELLE HESAPLANAN q_e (mg/g) değerleri			RMSE
2 PARAMETRELİ	Langmuir*	q_{mL}	b	R_L		q_{e1}	q_{e2}	q_{e3}	
		33.55	0.192	0.605		14.48	14.30	14.21	0.512
	Freundlich	k_f	$1/n_f$			q_{e1}	q_{e2}	q_{e3}	
	25°C	5.8482	1.5565	-	-	0.441	0.897	1.926	0.0475
	35°C	0.67	2.44	-	-	0.38	1.27	1.72	0.0327
	45°C	1.06	3.98	-	-	0.27	1.02	1.72	0.5229
	Jovanovich	q_{mJ}	K_j			q_{e1}	q_{e2}	q_{e3}	
	25°C	-1,7891	-1.4511	-	-	0.568	0.975	1.853	0.0559
	35°C	-0.785	-0.759	-	-	0.657	1.32	1.611	0.1434
	45°C	-0.0037	-5.5	-	-	0.18	0.85	1.85	0.1584
	Temkin	B_T	A_T			q_{e1}	q_{e2}	q_{e3}	
	25°C	2.6800	1.578	-	-	0.3053	1.196	1.550	0.2646
	35°C	2.1086	1.499	-	-	0.383	1.406	1.665	0.0836
	45°C	1.5391	6.762	-	-	0.385	1.088	1.844	0.0959
	Halsey	K_H	m_H			q_{e1}	q_{e2}	q_{e3}	
	25°C	0.312	-0.704	-	-	0.493	0.943	1.894	0.00046
35°C	1.159	-0.437	-	-	0.4276	1.298	1.720	0.000319	
45°C	0.9867	-0.248	-	-	0.265	1.013	17.276	0.06950	
3 PARAMETRELİ	Redlich-Peterson	K_R	a_R	g		q_{e1}	q_{e2}	q_{e3}	
	25°C	3.0066	-10.3	5.38	-	0.572	0.916	1.891	0.0588
	35°C	-3.42	-5.93	-1.08	-	0.41	1.28	1.73	0.0136
	45°C	-2.39	-3.36	-2.27	-	0.26	0.97	1.75	0.243
	Sips	q_{ms}	a_s	B_s		q_{e1}	q_{e2}	q_{e3}	
	25°C	6.75	1.45	1.83	-	0.43	0.931	1.908	0.0303
	35°C	4.44	0.20	2.81	-	0.44	1.34	1.68	0.0488
	45°C	-0.86	-0.50	2.31	-	0.25	0.84	1.76	0.1304
	Koble-Corrigan	A	n_K	B		q_{e1}	q_{e2}	q_{e3}	
	25°C	8.362	1.706	1.0232	-	0.46	0.94	1.90	0.0131
	35°C	4.78	8.94	3.10	-	0.45	1.49	1.52	0.1675
	45°C	-2.73	-9.48	-4.7	-	0.58	0.72	1.80	0.1048
	Radke- Prausnitz	q_{mRPI}	K_{RPI}	m_{RPI}		q_{e1}	q_{e2}	q_{e3}	
	25°C	6.49	3.87	-0.49	-	0.48	0.94	1.89	0.0116
	35°C	1.07	2.42	-1.76	-	0.45	1.33	1.70	0.0288
	45°C	0.80	-4.41	-2.40	-	0.27	0.99	1.74	0.1374

4 PARAMETRELİ	BET								
		q_{mBET}	C_{BET}	C_s		q_{e1}	q_{e2}	q_{e3}	
	25°C	0.88	1.66	-1.55	-	0.53	0.94	1.89	0.0408
	35°C	3.30	-38.50	0.58	-	0.41	0.36	1.73	0.0516
	45°C	0.74	0.95	0.10	-	0.44	1.09	1.61	0.2284
	Aranovich								
		q_{mAr}	C_{ar}	C_s		q_{e1}	q_{e2}	q_{e3}	
	25°C	-2.86	-7.58	9.47	-	0.51	0.91	1.89	0.0327
	35°C	-0.86	-6.01	13.51	-	0.49	1.20	1.73	0.0408
	45°C	-0.32	48.64	-64.86	-	0.36	0.92	1.77	0.0702
Fritz-Schlunder(III)									
	q_{mFS}	K_{FS}	m_{FS}		q_{e1}	q_{e2}	q_{e3}		
25°C	14.30	5.53	-0.43	-	0.49	0.94	1.94	0.0124	
35°C	9.887	0.76	-1.84	-	0.40	1.29	1.72	0.0700	
45°C	-5.29	0.85	-2.45	-	0.28	1.00	1.74	0.1403	
Fritz-Schlunder(IV)									
	C	α	D	B	q_{e1}	q_{e2}	q_{e3}		
25°C	7.02	1.63	9.61	65.78	0.46	0.96	1.88	0.1766	
35°C	2.80	2.76	2.77	0.79	0.45	1.31	1.71	0.0306	
45°C	-5.29	-5.20	-6.48	-7.53	0.37	0.93	1.77	0.0710	
Baudu									
	q_{mB}	b_0	x	y	q_{e1}	q_{e2}	q_{e3}		
25°C	6.82	0.59	-4.89	1.64	0.44	0.92	1.90	0.0289	
35°C	1.52	0.88	-2.34	3.07	0.41	1.31	1.72	0.0199	
45°C	0.83	-14.25	5.95	5.99	0.44	0.85	1.79	0.0132	
GAB									
	q_{mG}	C_{GAB}	K_G	C_s	q_{e1}	q_{e2}	q_{e3}		
25°C	0.85	-18.89	2.31	-19.7	0.511	0.93	0.89	0.0265	
35°C	0.30	3.92	-16.20	19.42	0.45	1.33	1.68	0.0396	
45°C	0.092	2.30	-20.88	-29.4	0.35	0.96	1.76	0.0909	
Anderson (IV)									
	$q_{mAn.4}$	$C_{an.4}$	C_s	j	q_{e1}	q_{e2}	q_{e3}		
25°C	0.53	24.36	7.30	-2.81	0.50	0.94	1.89	0.0016	
35°C	4.21	-0.64	-8.15	-3.54	0.47	1.25	1.75	0.0031	
45°C	-1.25	-2.36	8.49	6.59	0.39	0.91	1.78	0.0522	

*[46] nolu kaynaktan alınmıştır.

4.2. ADSORPSİYON KİNETİK ÇALIŞMALARI

Lagergren kinetik modeli: 3.52 nolu denklem kullanılmıştır. Üç farklı başlangıç konsantrasyonu (8, 10 ve 14 mg/L) ile (AZ850) adsorbenti ile yapılan thiram adsorpsiyonu deneysel verileri Tablo 4.3'te verilmiştir [46]. Sonuçlar literatür sonuçları ile karşılaştırılarak Tablo 4.4'te, hesaplanan R^2 değerleri de Tablo 4.5 de sunulmuştur.

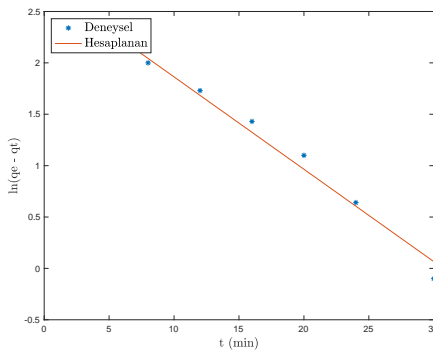
Tablo 4.3: Farklı Başlangıç Konsantrasyonlardaki Lagergren Denklemi İçin Kullanılan Kinetik Veriler [46].

$C_o = 8 \text{ mg/L}$		$C_o = 10 \text{ mg/L}$		$C_o = 14 \text{ mg/L}$	
t (dakika)	$\ln(q_e - q)$	t (dakika)	$\ln(q_e - q)$	t (dakika)	$\ln(q_e - q)$
4	2.29	4	2.64	4	2.6
8	2	8	2.23	8	2.33
12	1.73	12	1.94	12	2.07
16	1.43	16	1.63	16	1.79
20	1.1	20	1.31	20	1.36
24	0.64	26	0.85	26	0.82
30	-0.1	32	0.05	34	0.14

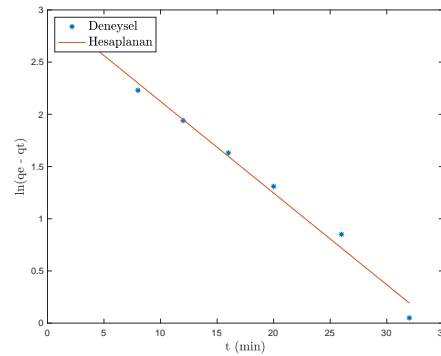
Tablo 4.4: Farklı Başlangıç Konsantrasyonları İçin Hesaplanan Yalancı 1. Mertebe Hız Sabitlerinin Literatür Sonuçlarıyla Karşılaştırılması.

$C_o = 8 \text{ mg/L}$		$C_o = 10 \text{ mg/L}$		$C_o = 14 \text{ mg/L}$	
k_a		k_a		k_a	
Hesaplanan	Literatür	Hesaplanan	Literatür	Hesaplanan	Literatür
0.089	0.090	0.0878	0.088	0.0835	0.083
R^2	0.9818	0.083	0.999		

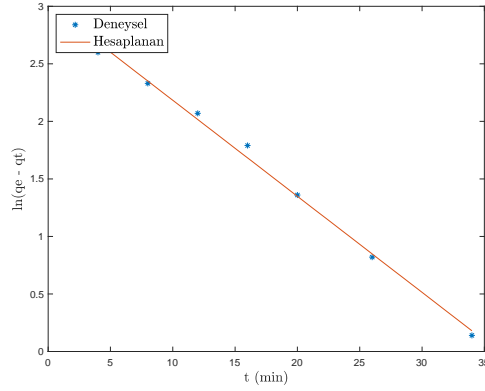
Aşağıda Şekil 4.1’de (a) $C_o = 8 \text{ mg/L}$, (b) $C_o = 10 \text{ mg/L}$, (c) $C_o = 14 \text{ mg/L}$ başlangıç konsantrasyonlarına göre çizilmiş Lagergren yalancı 1. mertebe kinetik eğrileri gösterilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.1: 3 Farklı Konsantrasyonlarda 1. Mertebe Kinetik Eğrileri
(a) $C_0 = 8$ mg/ L (b) $C_0 = 10$ mg/ L (c) $C_0 = 14$ mg/ L.

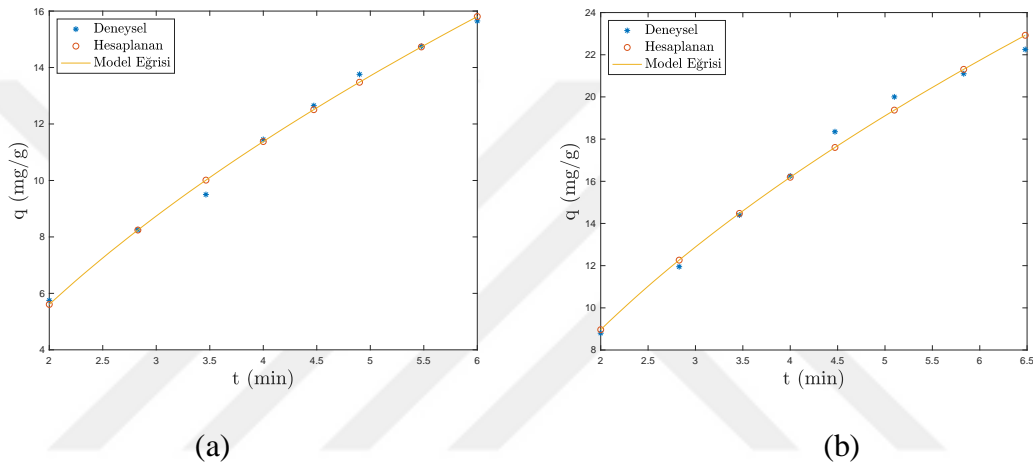
Parçacık İçi Difüzyon Modeli: 3.54 nolu denklem kullanılmıştır. 8 mg/L ve 14 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında parçacık içi difüzyon kinetik hız sabiti bulmak için (AZ850) adsorbenti ile yapılan thiram adsorpsiyonu için elde edilmiş veriler Tablo 4.5’de verilmiştir [46]. Yazılan kodlar ile hesaplanan hız sabitleri, deneysel verilerin alındığı literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırılarak Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.5: Farklı Başlangıç Konsantrasyonlardaki Parçacık İçi Difüzyon Modeli İçin Kullanılan Kinetik Veriler.

$C_0 = 8$ mg/L		$C_0 = 14$ mg/L	
$t^{1/2}$ (dakika)	q (mg/g)	$t^{1/2}$ (dakika)	q (mg/g)
2	5.75	2	8.8
2.828	8.25	2.828	11.95
3.464	9.5	3.464	14.4
4	11.45	4	16.25
4.472	12.65	4.472	18.35
4.8989	13.76	5.099	20
5.477	14.75	5.831	21.1
6	15.65	6.48	22.25

Tablo 4.6: Farklı Başlangıç Konsantrasyonları İçin Hesaplanan Parçacık İçi Difüzyon hız Sabitlerinin Literatür Sonuçlarıyla Karşılaştırılması.

	$C_0 = 8 \text{ mg/L}$		$C_0 = 14 \text{ mg/L}$	
	Hesaplanan	Literatür	Hesaplanan	Literatür
k_{id}	2.09	2.10	2.40	2.41
R^2	0.99		0.971	
C	1.011		3.568	



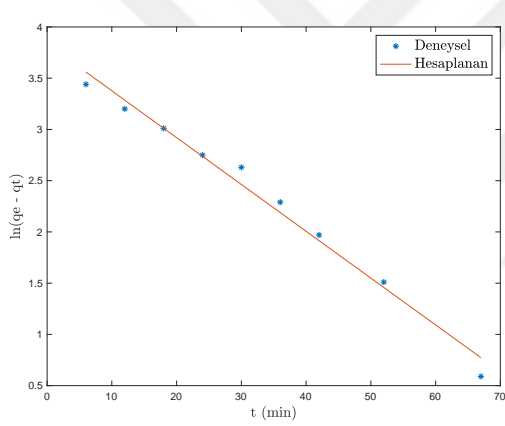
Şekil 4.2: 2 Farklı Konsantrasyonlarda Parçacık İçi Difüzyon Kinetik Eğrileri (a) $C_0 = 8 \text{ mg/L}$ (b) $C_0 = 14 \text{ mg/L}$.

4.2.1. Arrhenius Denklemi ile Aktivasyon Enerjisi Hesaplanması

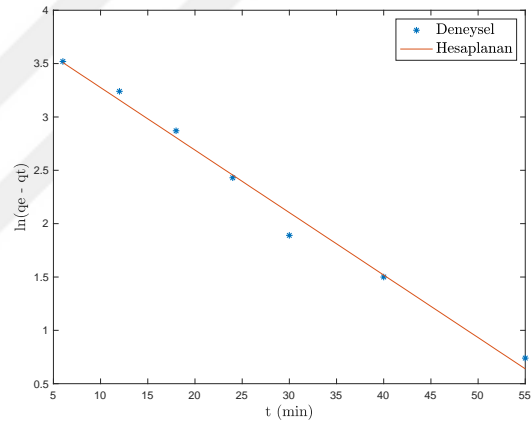
Deneysel veriler [46] nolu kaynaktan alınmıştır. $\text{pH}=5$ de 20°C ve 40°C için hesaplanacak k_a değerleri için kullanılan veriler Tablo 4.7'de ve Lagergren grafikleri de Şekil 4.3'de yer almaktadır. Deneysel verilere göre hesaplanan ve literatür ile kıyaslanan hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri Tablo 4.8'da verilmiştir.

Tablo 4.7: Farklı Sıcaklıklarda pH=5 de Lagergren Denklemi İçin Kullanılan Kinetik Veriler.

20°C		40°C	
t(dakika)	ln(qe- q)	t(dakika)	ln(qe- q)
6	3.44	6	3.52
12	3.2	12	3.24
18	3.01	18	2.87
24	2.75	24	2.43
30	2.53	30	1.89
36	2.29	40	1.5
42	1.97	55	0.74
52	1.51		
67	0.59		



(a)



(b)

Şekil 4.3: Lagergren Kinetik Eğrileri (a) 20°C (b) 40°C.**Tablo 4.8:** Farklı Sıcaklıklarda pH=5 de Literatürdeki ve Hesaplanan Verilerin Karşılaştırılması.

	20°C		40°C	
	Hesaplanan	Literatür	Hesaplanan	Literatür
k_1 (1/dakika)	0.0457	0.0456	0.0586	0.0586
E_a (kJ/mol)	9.46	9.45	3.80	3.80

4.3. ADSORPSİYON TERMODİNAMİK ÇALIŞMALARI

Termodinamik büyüklükler entalpi (ΔH°), Gibbs Serbest enerjisi (ΔG°) ve entropi (ΔS°) değerlerinin hesaplanabilmesi için 3.61-64 nolu denklemler kullanılmıştır. Literatürden alınan veriler kullanılmıştır [46].

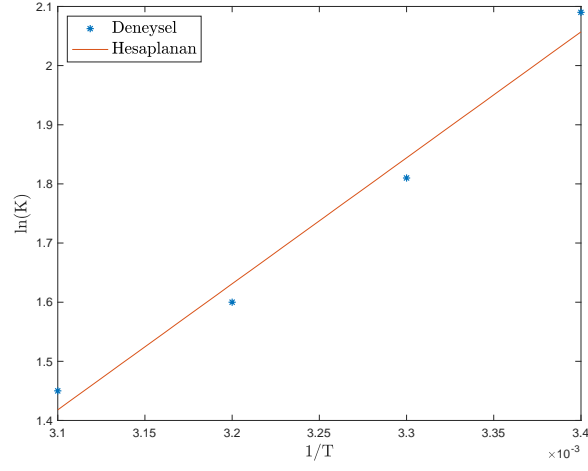
Tablo 4.9: Farklı pH'lardaki Termodinamik Veriler [46].

1/ T		lnK	
pH=4.5	pH=8	pH=4.5	pH=8
0.0034	0.0034	2.09	0.26
0.0033	0.0033	1.81	0.39
0.0032	0.0032	1.60	0.55
0.0031	0.0031	1.45	0.82

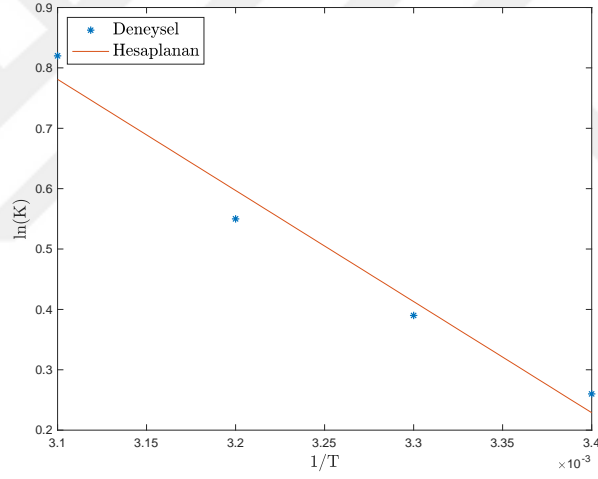
Elde edilen sonuçlar ile literatür verileri Tablo 4.10'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Tablo 4.10: Farklı pH'lardaki Elde Edilen Termodinamik Veriler İle Kaynak Verilerinin Karşılaştırılması.

	pH=4.5		pH=8	
	Hesaplanan	Literatürdeki	Hesaplanan	Literatürdeki
ΔH° (J/ mol)	-17708.89	-17709	-15296.89	-15297
ΔS° (J/ mol.K)	-43.09	-43.10	53.9159	53.916
20°C ΔG° (J/mol)	-5080	-5081	-499	-500
30°C ΔG° (J/mol)	-4651.88	-4652	-1039.5	-1039.54
40°C ΔG° (J/mol)	-4218	-4219	-1578	-1578.7
50°C ΔG° (J/mol)	-3788.02	-3788	-2117.78	-2117.8
R^2	0.9817		0.9701	



(a)



(b)

Şekil 4.4: $\ln K$ ile $1/T$ grafiği (a) $\text{pH}=4.5$ için, (b) $\text{pH}=8$ için.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

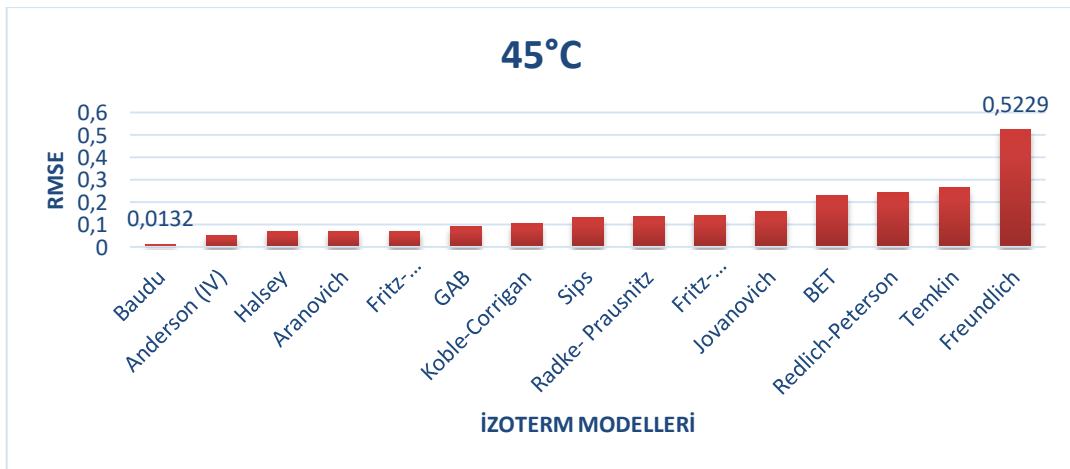
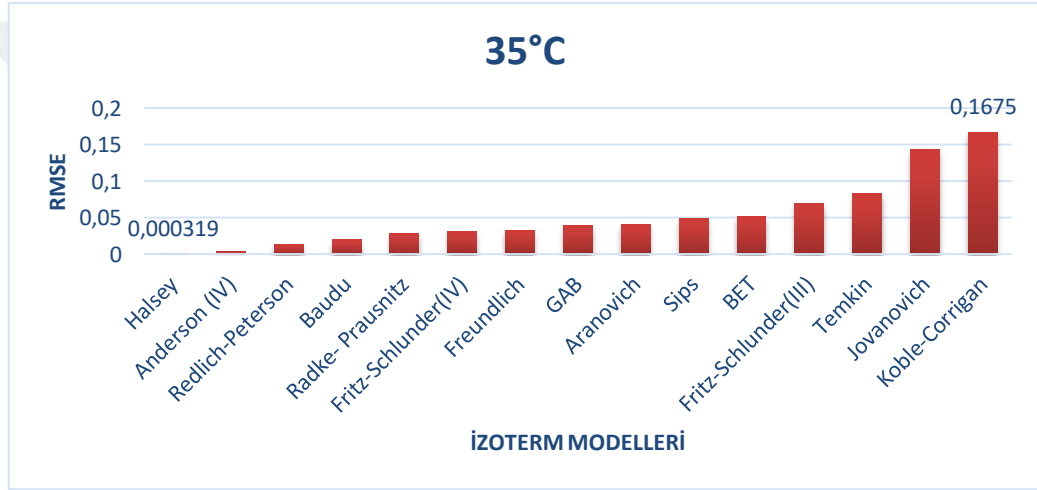
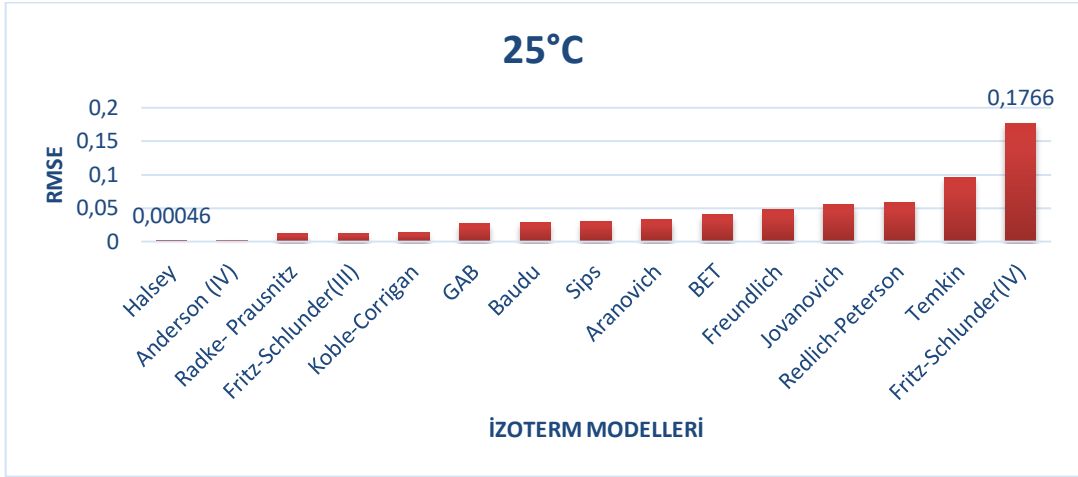
Tez kapsamında; 2, 3 ve 4 parametrelili farklı izoterm modelleri, 2 farklı kinetik model ve termodinamik hesaplamalar için MATLAB programlama dili kullanılarak kodlar yazılmış, literatürden alınan deneysel adsorpsiyon verileri kullanılarak, elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Model ve deneysel veriler arasındaki benzerliği görmek için RMSE (Root Mean Square Error) hata hesabından faydalanılmıştır.

25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklar için hesaplanan RMSE hata değerleri aşağıdaki grafiklerde verilmiştir. Hata değeri 0'a en yakın olan izoterm o deney için en ideal izoterm modelidir.

Şekil 5.1'den anlaşıldığı üzere 25°C için en ideal izoterm modeli Halsey, 35°C için Halsey ve 45°C için ise Baudu izoterm modelidir. İzoterm modelleri ve elde edilen hata değerlerinin kıyaslanması için Şekil 5.1'de verilen grafikler incelenebilir. En küçük hata değerleri 25, 35, 45 °C'ler için sırasıyla $4.6 \cdot 10^{-4}$ (Halsey izotermi), $3.19 \cdot 10^{-4}$ (Halsey izotermi) ve $1.32 \cdot 10^{-2}$ (Baudu izotermi) olarak bulunmuştur. En büyük RMSE değerleri ise $1.77 \cdot 10^{-1}$; $2.10 \cdot 10^{-1}$ ve $5.23 \cdot 10^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değerler sırasıyla 25 °C için Fritz- Schlunder (IV), 35 °C için Langmuir ve 45 °C için Freundlich izotermi içindir.

2 kinetik modelden hız sabitleri (k_1 , k_{id}) ve termodinamik büyüklerin (entalpi, entropi ve Gibbs Serbest Enerjisi) hesaplanması için yazılan kodlar literatürden alınan deneysel veriler kullanılarak çalıştırılmış ve sonuçlar deneysel verilerin alındığı literatürdeki değerleri ile kıyaslamalı olarak verilmiştir. Tablo 4.2, 4.4, 4.7, 4.9 ve 4.11 bu kıyaslamaların yapıldığı tablolardır.

Literatürde bir adsorpsiyon çalışması için genellikle 2 veya 3 izoterm modelinin uygulandığı, diğer modellerin daha çok derleme makalelerde (review) bir arada verildiği görülür. Burada yapılan programlama ile, yapılan bir deney seti için, 2, 3 ve 4 parametrelili toplam 16 izoterm modelini birden uygulamak daha hızlı ve kolay hale gelmiştir. Benzer şekilde, 2 kinetik model ve termodinamik hesaplamalar ve RMSE hata hesabı için de yazılan kodlar, bundan sonraki adsorpsiyon çalışmalarında kolaylık sağlayacaktır. EK 1'de yazılan kodlardan örnekler verilmiştir. EK 2'ye de deneysel C_e - q_e ile birlikte, minimum ve maximum konsantrasyon aralığındaki değerler için modelden hesaplanan C_e - q_e değerleri ile çizilmiş grafikler eklenmiştir.



Şekil 5.1: Farklı Sıcaklıklarda İzoterm Modellerine ait RMSE Değerleri.

KAYNAKLAR

- [1] Atshan, A.A., 2014, Adsorption of Methyl Green Dye Onto Bamboo In Batch And Continuous System, *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 15, 65-72.
- [2] Bal, Ö., 2016, Adsorpsiyon Teorisi Ve Adsorbent Çeşitleri, <https://slideplayer.biz.tr/slide/9195166/>, 24 Eylül 2018.
- [3] Karagöz, B., 2011, Yumurta Kabuğu, Antep Fıstığı Kabuğu, Fındık Kabuğu, Pirinç Kabuğu ve Zeytin Çekirdeğinden Hazırlanan Adsorbanların Adsorpsiyon Performansları, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [4] Bayazit, Ş.S., 2008, Fermantasyonla Üretilen Organik Asitlerin Ayırma Yöntemlerinin Karşılaştırılmalı Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [5] Kıvanç, B., 2011, Adsorpsiyon ve İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Fosfat Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [6] Arslanoğlu, Ö.N., 2009, Karbon Nanotüplerin Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [7] Taşyürek, M., 2016, Sıvı-sıvı Arayüzey Adsorpsiyonu ve Kompleks Oluşumunun Gerekliği Ve Yeterliliği Üzerine Tarama- İnceleme.
- [8] Saadi,R., Fazaeli, R., Saadi, Z., Fard, N., E.,2015, Monolayer And Multilayer Adsorption Isotherm Models For Sorption From Aqueous Media ,*Korean Journal of Chemical Engineering*,16, 788.
- [9] Doğan, M., Özdemir, Ö., Alkan, M., 2007, Adsorption Kinetics And Mechanism of Cationic Methyl Violet And Methylene Blue Dyes Onto Sepiolite, *Dyes and Pigments*, 75, 701-713.
- [10] Samiey, B., Toosi, A.R., 2010, Adsorption of Malachite Green On Silica Gel: Effects of NaCl, pH And 2-propanol, *Journal of Hazardous Materials*, 184, 739-745.
- [11] Zhang, J., Li, Y., Zhang, C, Jing, Y., 2007, Adsorption of Malachite Green From Aqueous Solution Onto Carbon Prepared from Arundo Donax Root, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 779-781.
- [12] Primalav, R., Raj. V., Sivakumar, P., 2012, Removal of Acid Green 25 From Aqueous Solution by Adsorption, *E-Journal of Chemistry*, 9(4), 1683-1698.

- [13] Lazaridis, N., Kyzas, G., 2007, Chitosan Derivatives As Biosorbents For Basic Dyes, *Langmuir*, 23, 7634-7643
- [14] Ayawei, N., Ebelegi, A.N., Wankasi, D., 2017, Modelling And Interpretation of Adsorption Isotherms, *Hindawi Journal of Chemistry*, 3039817, 1-11.
- [15] Şensoy, N.D., 2007, Adaçayı Yapraklarından Süperkritik Karbondioksit Ekstrasyonu İle Doğal Antioksidan Eldesi Ve Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [16] Mian, I., Ullah, H., 2018, Removal Of Basic Green 5 By Carbonaceous Adsorbent: Adsorption Kinetics, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 31(3), 411-422.
- [17] Amrhar, O., Nassali, H., 2015, Two And Three-parameter Isothermal Modeling For Adsorption Of Crystal Violet Dye Onto Natural Illitic Clay: Nonlinear Regression Analysis, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(9), 892-903.
- [18] Salarirad, M.M., Benhamfard, A., 2011, Modelling Of Equilibrium Data For Free Cyanide Adsorption Onto Activated Carbon By Linear And Non-linear Regression Methods, *International Conference An Environment And Industrial Innovation*, 12, 76-85.
- [19] Amrhar, O., Nassali, H., 2015, Application of nonlinear regression analysis to select the optimum absorption isotherm for Methylene Blue adsorption onto Natural Illitic Clay, *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*, 84, 116-130
- [20] Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., 2007, Modeling Of Adsorption Isotherms Of Phenol And Chlorophenols Onto Granular Activated Carbon Part II. Models With More Than Two Parameters, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 401-411.
- [21] Zoubir, B., Bengueddach, A., 2007, Correlation With Different Models For Adsorption Isotherms Of M-xylene And Toluene On Zeolites, *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 2(2), 43-56.
- [22] Volkova-Gugeshashvili, M.I., 2006, Adsorption At Liquid Interfaces: The Generalized Frumkin Isotherm And Interfacial Structure, *Russian Journal of Electrochemistry*, 42(10), 1073-1078.
- [23] Fraouq, R., Yousef, N.S., 2015, Equilibrium And Kinetics Studies of Adsorption of Copper (II) Ions on Natural Biosorbent, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 6, 319-324.
- [24] Baek, M., Ijagbemi, C.O., Kim, D., 2010, Removal of Malachite Green From Aqueous Solution Using Degreased Coffee Bean, *Journal of Hazardous Materials*, 176, 823-825.
- [25] McMillan, W.G., Teller, E., 1950, The Assumption of The BET Theory , <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j150484a003>, 24 Ocak 2019.

- [26] Mecke, K.R., Krim, J., 1995, Adsorption Isotherms And Thermal Fluctuations, *The American Physical Society*, 53, 2073-2083.
- [27] Kowalczyk, P., Tanaka, H., Kanoh, H., 2004, Adsorption Energy Distribution From The Aranovich-Donohue Lattice Density Functional Theory, *Langmuir*, 20, 2324-2332.
- [28] Shanavas, S., Kunju, A.S., 2011, Comparison of Langmuir and Harkins-Jura Adsorption Isotherms For The Determination of Surface Area of Solids, *Oriental Journal of Chemistry*, 27, 245-252.
- [29] Webb, P.A., 2003, Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques And Their Applications To Catalysis, *MIC Technical Publications*, 12.
- [30] Blahovec, J., Yanniotis, S., 'Gab' Generalised Equation As A Basis For Sorption Spectral Analysis, *Czech J. Food Sci.*, 28(5), 345-354.
- [31] Andrade, R.D., Lemus, R., 2011, Models of Sorption Isotherm For Food: Uses And Limitations, *Vitae*, 18, 325-334.
- [32] Gauden, P.A., Terzyk, A.P., 2005, Improving Fundamental Ideas of Dubinin, Serpinsky And Barton - Further Insights Into Theoretical Description of Water Adsorption On Carbons, *Gagarina* 7, 87-100.
- [33] Bekri, S., 2017, Üçlü Sıvı-Sıvı Denge Verilerinin Farklı Yöntemlerle Modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [34] Öztürk, D., 2013, Ağrı Dağı Eteğinden Toplanan Pomza Örnekleri Üzerine Kurşun(II) Adsorpsiyonunun İncelenmesi Ve Ortam Koşullarının CYY İle Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [35] Banerjee, S., Sharma, Y.C., 2013, Adsorption Studies of Methylene Blue Onto Activated Saw Dust: Kinetics, Equilibrium, And Thermodynamic Studies, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33, 790-800.
- [36] Orbak, İ., 2009, Aktif Karbon İle Çevre Kirlenici Bazı Unsurların Giderilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [37] Santhi, T., Prasad, A.L., Manonmani, S., 2014, A Comparative Study of Microwave And Chemically Treated Acacia Nilotica Leaf As An Eco Friendly Adsorbent For The Removal of Rhodamine B Dye From Aqueous Solution , *Arabian Journal of Chemistry*, 7, 484-503.
- [38] Peng, X., Huang, 2014, Adsorption of Anionic And Cationic Dyes On Ferromagnetic Ordered Mesoporous Carbon From Aqueous Solution: Equilibrium, Thermodynamic And Kinetics, *Journal of Colloid and Interface Science*, 430, 272-282.
- [39] Şahan, A., 2007, Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [40] Udoji, I., A., Hassan, L.G., 2010, Application of Elovic and Bhattacharya/Venkobacharya Models to Kinetics of Herbicide Sorption by Poultry Based Adsorbent: A GCMS External Standard Approach, *Journal of American Science*, 6,8-19.
- [41]https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/60393/mod_resource/content/0/K%C4%B0NET%C4%B0K%20MODELLER.pdf, 12 Ocak 2019.
- [42] Wu, F., Tseng, R., 2009, Characteristics of Elovich Equation Used For The Analysis of Adsorption Kinetics in Dye-chitosan Systems, *Chemical Engineering Journal*, 150, 366-373.
- [43] Chiou, M., Ho, P., Li,H., 2004, Adsorption of Anionic Dyes In Acid Solutions Using Chemically Cross-linked Chitosan Beads, *Dyes And Pigments*, 60, 69-84.
- [44]Stephanie, 2016, RMSE: Root Mean Square Error, <https://www.statisticshowto.datasciencecentral.com/rmse/>, [24 Mart 2018]
- [45] Topçuoğlu, E., 2016, Boyar Maddelerin Çeşitli Adsorbanlarla Adsorpsiyonun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [46] Mısırlı, T., 2004, Kömür Madeni Atıklarından Elde Edilen Adsorbentlerle Boyar Madde Ve Pestisit Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

EKLER

EK 1. MATLAB KOD ÖRNEKLERİ

```

clear

close all

C = [3.4 4.87 6.32 7.86];

q = [13.07 15.70 18.58 9.82];

OF1 = @(x) x(1).* x(2).* C ./ (1+x(2).* C) - q;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

OF = @(x) sum(OF1(x).^2);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

Options
gaoptimset('Display','iter','generations',150,'PopulationSize',1000,'TolCon',
,1e-12,'TolFun',1e-12);

x = ga(OF,2,[],[],[],[],[],[],[],'simple_constraint',options);

qcal = @(x) OF1(x) + q;

plot(C,q,'*')

hold

plot(C,qcal(x),'rx')

grid on

disp('deneysel ve hesaplanan q değerleri')

[q' qcal(x)']

Er = q - qcal(x);

disp('karesel hata')

```

```

sum(Er.^2)

clear

close all

C = [20 40 60 80 100 200];

q = [12.84 32.47 52.91 70.92 90.1 172.41];

OF1 = @(x) x(1).* C.^ x(2) - q;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

OF = @(x) sum(OF1(x).^2);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

options
gaoptimset('Display','iter','generations',1000,'PopulationSize',1000,'TolCon
n',1e-12,'TolFun',1e-12);

x = ga(OF,2,options);

qcal = @(x) OF1(x) + q;

plot(C,q,'*')

hold

plot(C,qcal(x),'rx')

grid on

disp('deneysel ve hesaplanan q değerleri')

[q' qcal(x)']

Er = q - qcal(x);

disp('karesel hata')

sum(Er.^2)

```

```

clear

close all

C = [0.19 0.30 0.49];

q = [0.48 0.96 1.89];

OF1 = @(x) x(1).* log(x(2).* C) -q;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

OF = @(x) sum(OF1(x).^2);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

options
gaoptimset('Display','iter','generations',1000,'PopulationSize',1000,'TolCon'
n',1e-12,'TolFun',1e-12);

x = ga(OF,2,options); qcal = @(x) OF1(x) + q;

plot(C,q,'*')

hold

plot(C,qcal(x),'rx')

grid on

disp('deneysel ve hesaplanan q değerleri')

[q' qcal(x)']

Er = q - qcal(x);

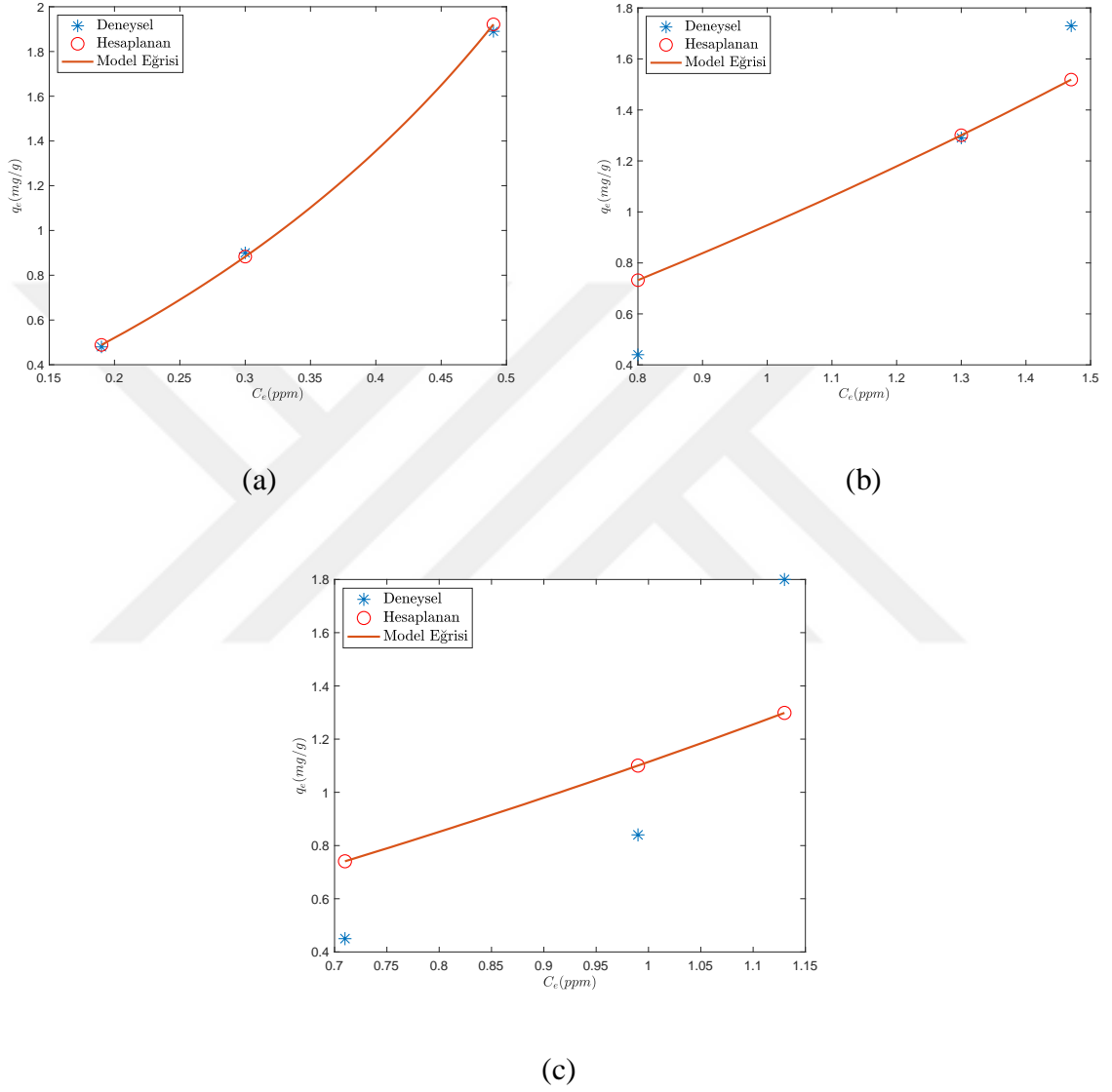
disp('karesel hata')

sum(Er.^2)

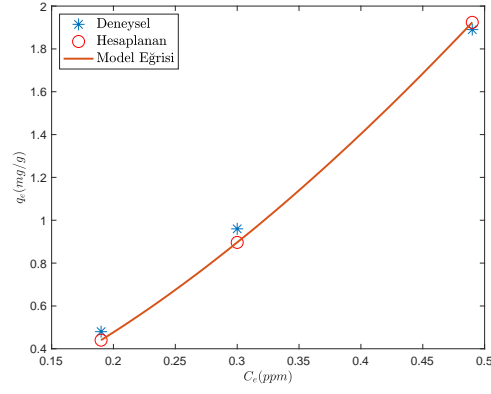
```


EK 2. İZOTERM MODEL EĞRİLERİ

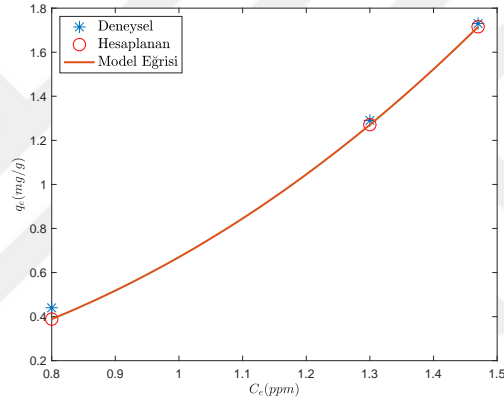
Minimum ve maksimum konsantrasyon aralığındaki değerler için modelden hesaplanan q_e değerleri ile çizilmiş grafikler aşağıda verilmiştir.



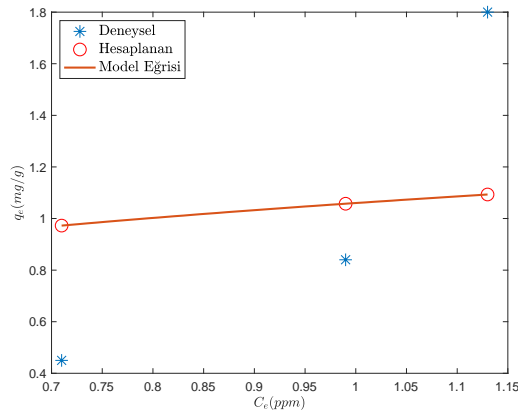
Şekil 1: Üç Farklı Sıcaklık İçin Langmuir İzoterm Eğrileri (a) 25°C (b) 35°C (c) 45°C



(a)

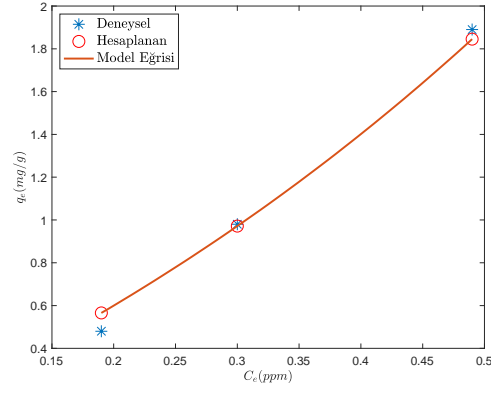


(b)

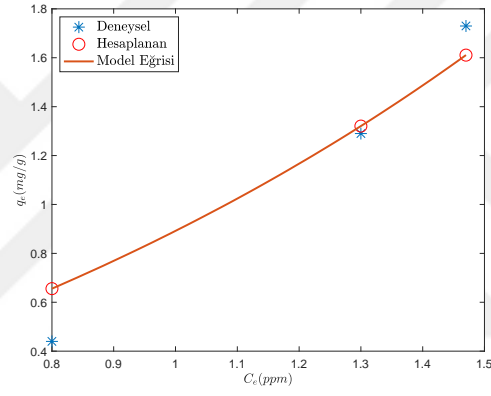


(c)

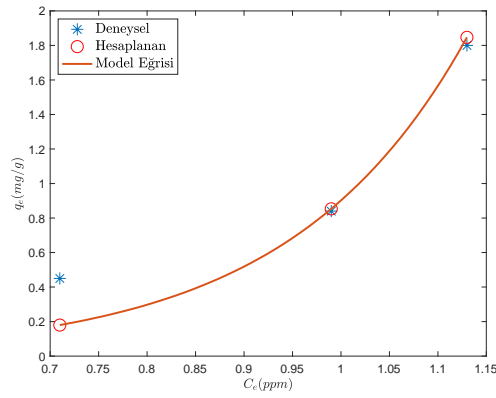
Şekil 2 : Üç Farklı Sıcaklık İçin Freundlich İzoterm Eğrileri (a) 25°C (b) 35°C (c) 45°C



(a)

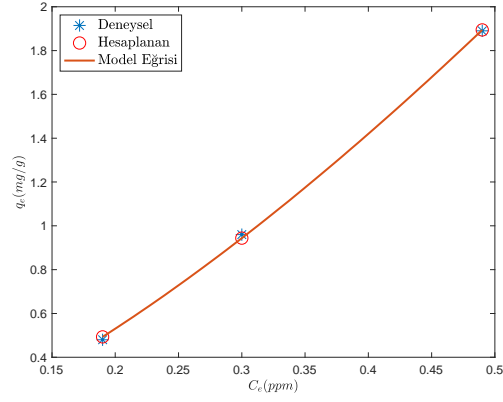


(b)

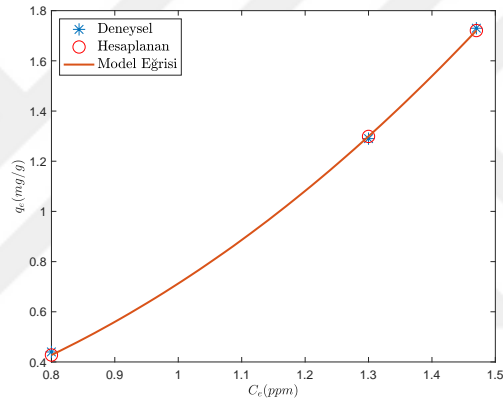


(c)

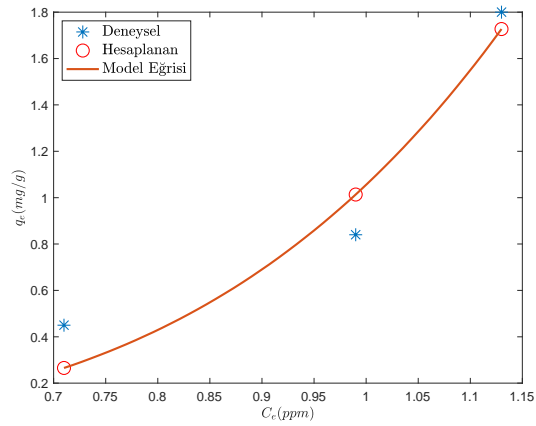
Şekil 3: Üç Farklı Sıcaklık İçin Jovanovich İzoterm Eğrileri (a) 25°C (b) 35°C (c) 45°C



(a)

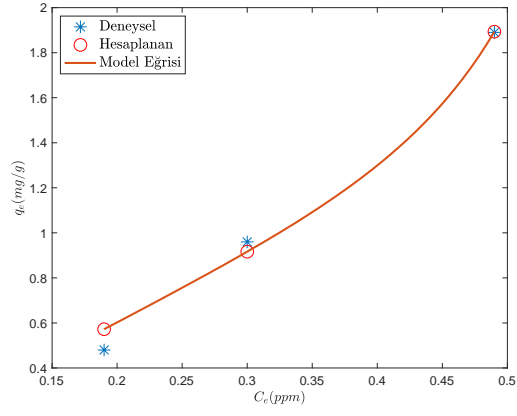


(b)

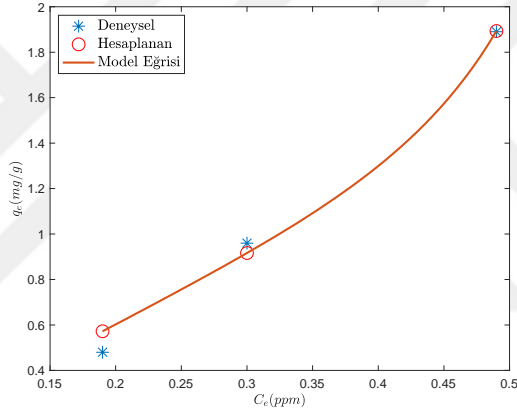


(c)

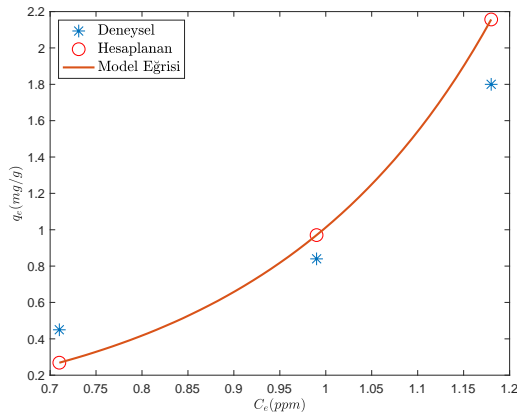
Şekil 4: Üç Farklı Sıcaklık İçin Halsey İzoterm Eğrileri (a) 25°C (b) 35°C (c) 45°C



(a)

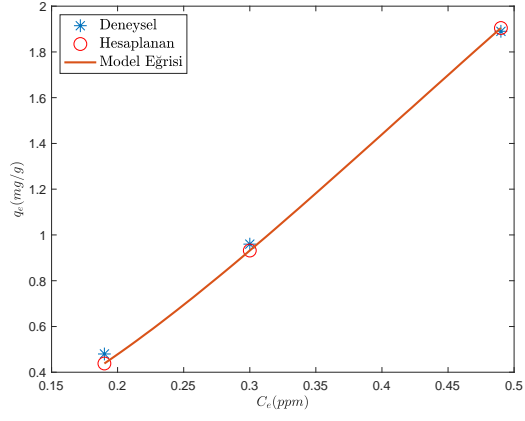


(b)

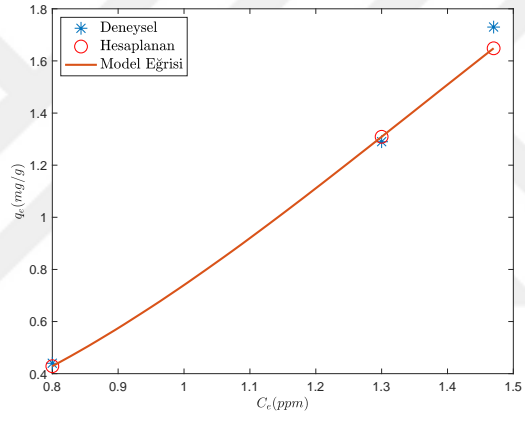


(c)

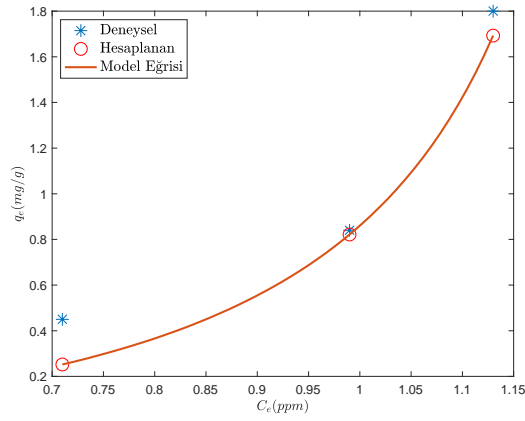
Şekil 5: Üç Farklı Sıcaklık İçin Redlich- Peterson İzoterm Eğrileri (a) 25°C (b) 35°C (c) 45°C



(a)

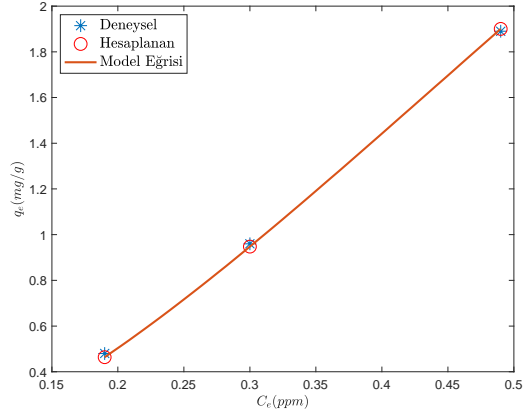


(b)

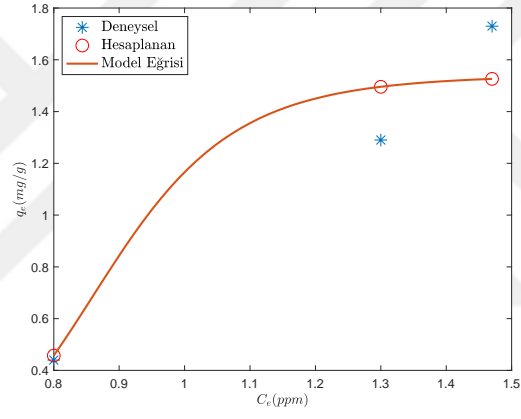


(c)

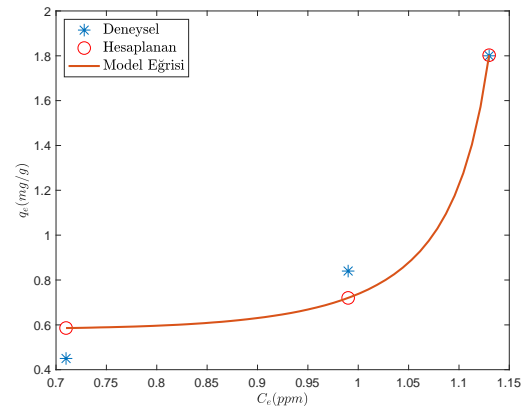
Şekil 6: Üç Farklı Sıcaklık İçin Sips İzoterm Eğrileri (a) 25°C (b) 35°C (c) 45°C



(a)

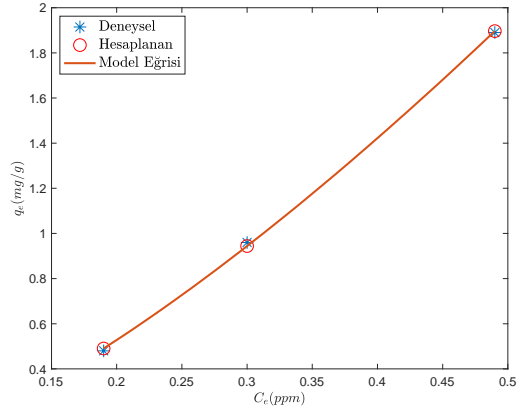


(b)

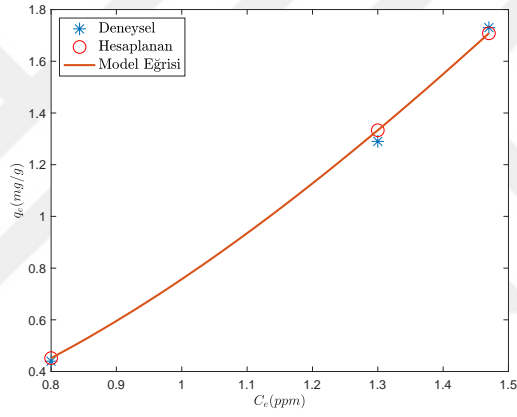


(c)

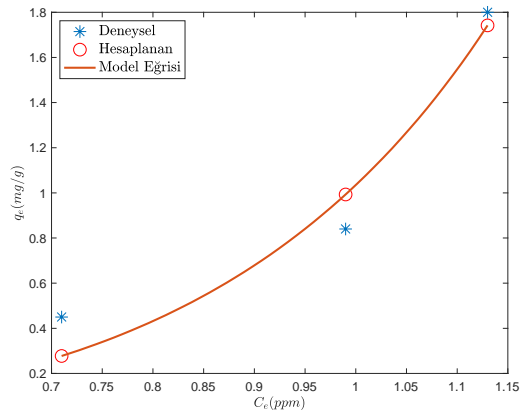
Şekil 7: Üç Farklı Sıcaklık İçin Koble- Corrigan İzoterm Eğrileri (a) 25°C (b) 35°C (c) 45°C



(a)

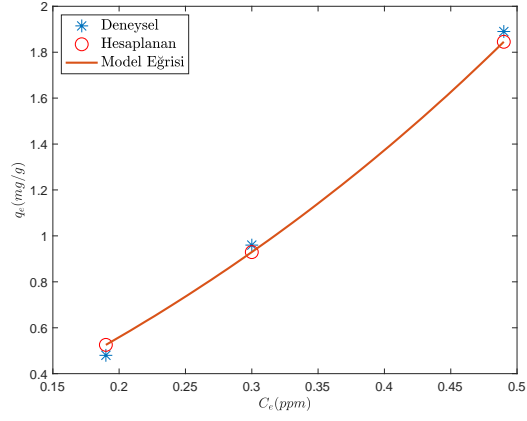


(b)

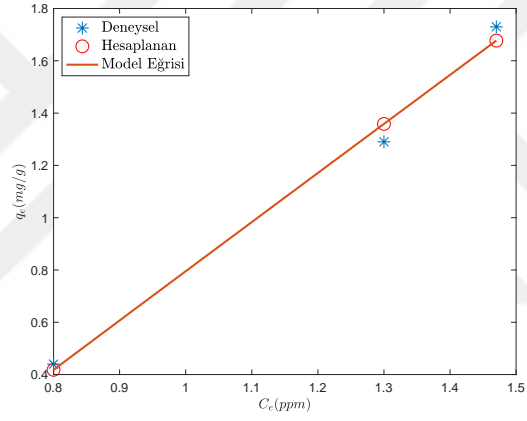


(c)

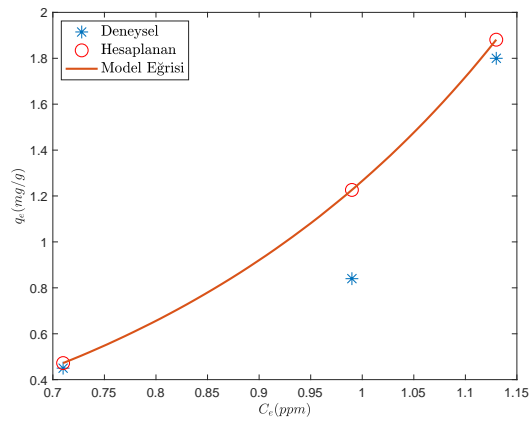
Şekil 8: Üç Farklı Sıcaklık İçin Radke- Prausnitz İzoterm Eğrileri (a) 25°C (b) 35°C (c) 45°C



(a)

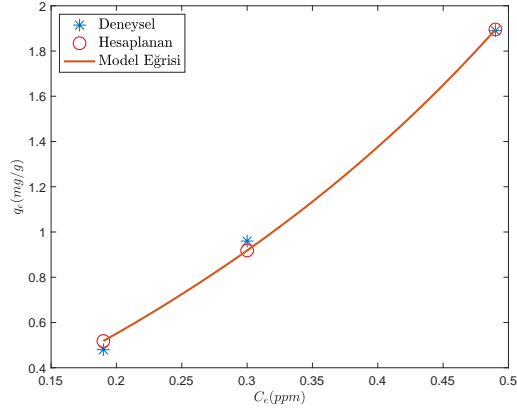


(b)

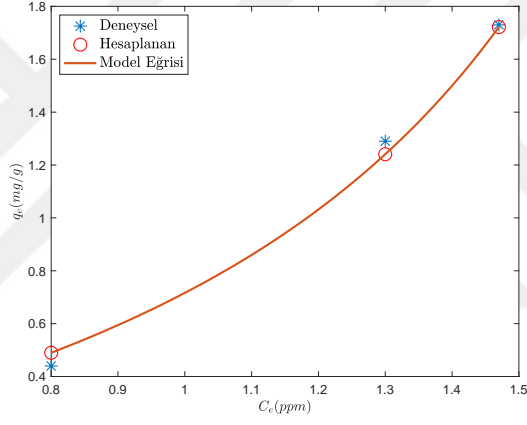


(c)

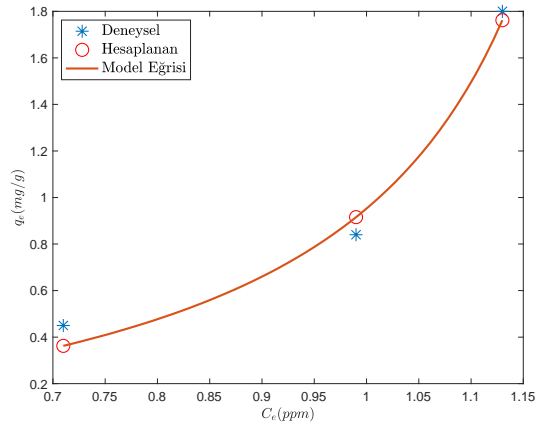
Şekil 9: Üç Farklı Sıcaklık İçin BET İzoterm Eğrileri (a) 25°C (b) 35°C (c) 45°C



(a)

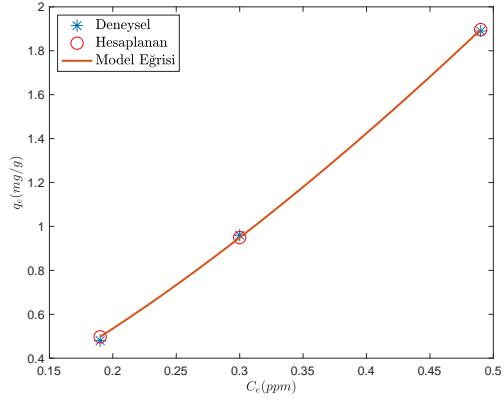


(b)

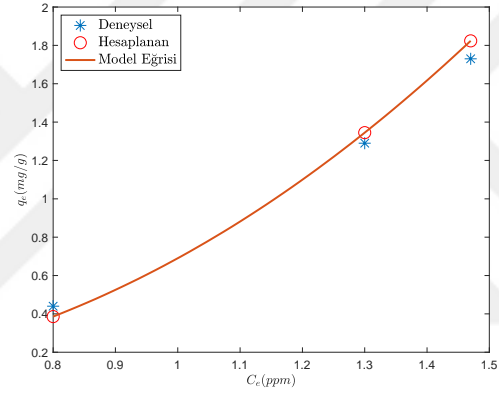


(c)

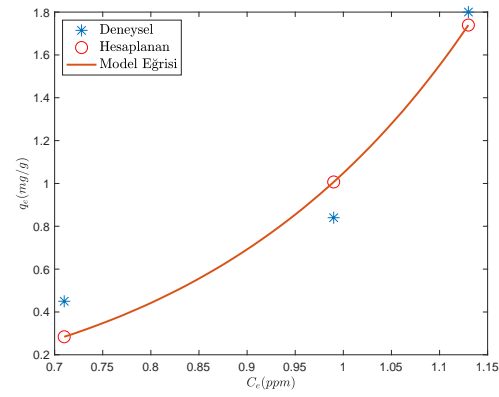
Şekil 10: Üç Farklı Sıcaklık İçin Aranovich İzoterm Eğrileri (a) 25°C (b) 35°C (c) 45°C



(a)

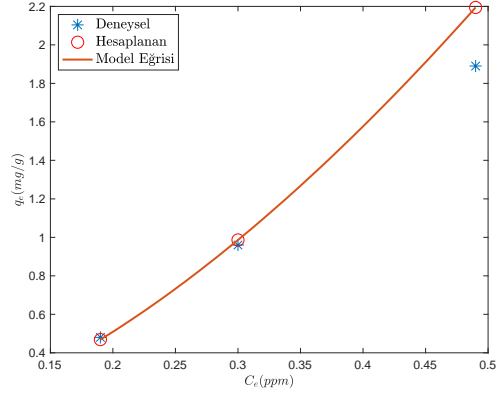


(b)

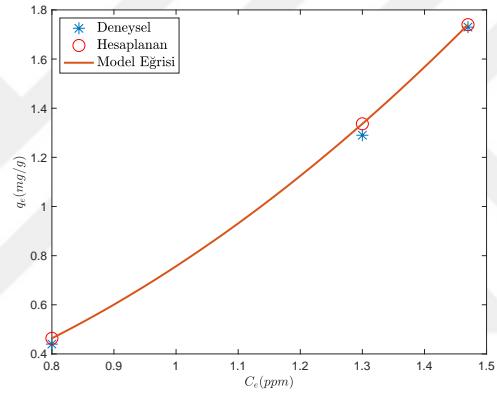


(c)

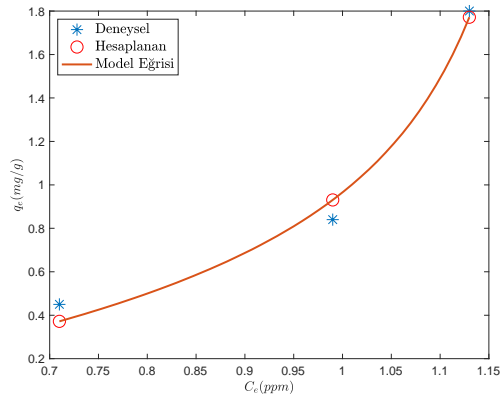
Şekil 11: Üç Farklı Sıcaklık İçin Fritz- Schlunder(III) İzoterm Eğrileri (a) 25°C (b) 35°C (c) 45°C



(a)

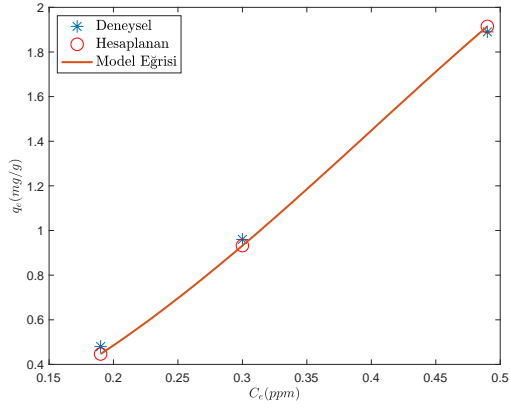


(b)

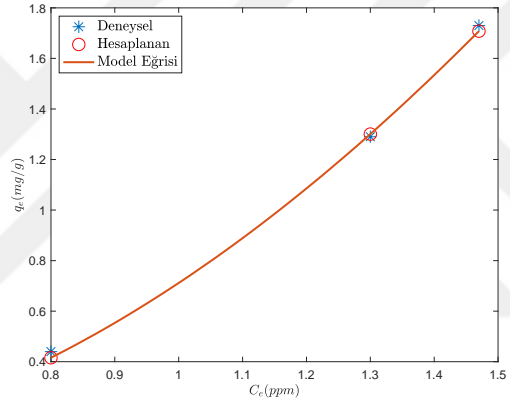


(c)

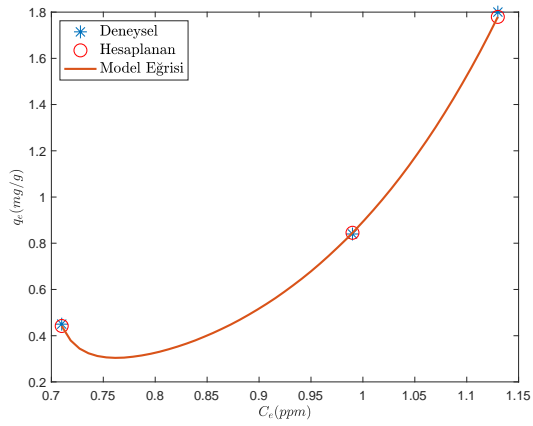
Şekil 12: Üç Farklı Sıcaklık İçin Fritz- Schlunder(IV) İzoterm Eğrileri Eğrileri (a) 25°C (b) 35°C (c) 45°C



(a)

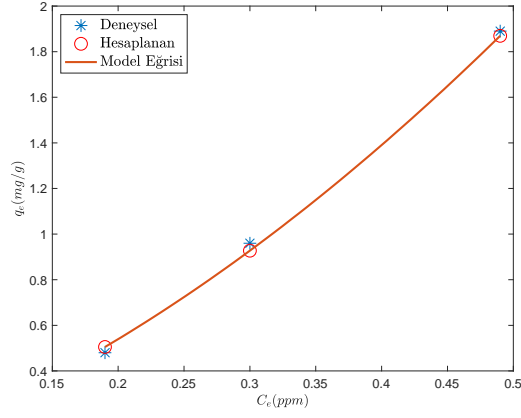


(b)

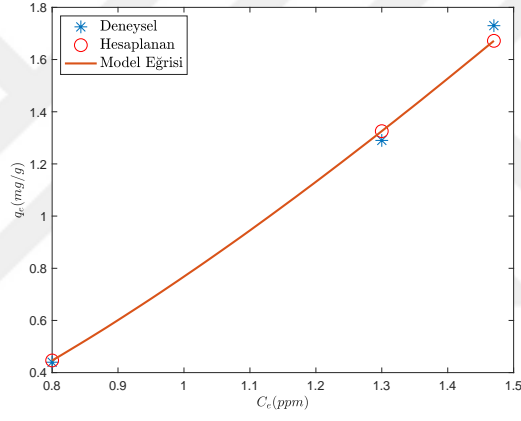


(c)

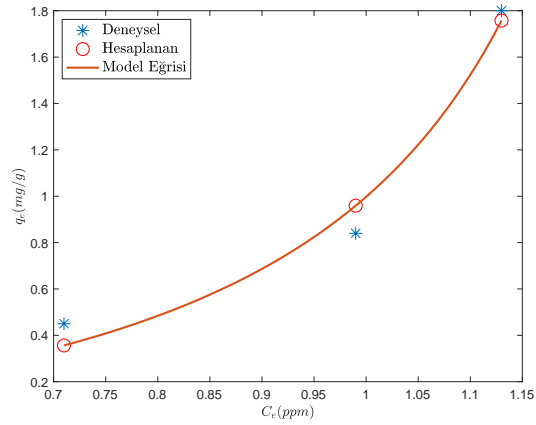
Şekil 13 : Üç Farklı Sıcaklık İçin Baudu İzoterm Eğrileri (a) 25°C (b) 35°C (c) 45°C



(a)

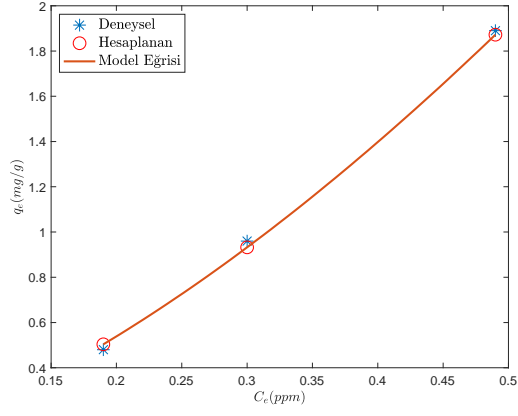


(b)

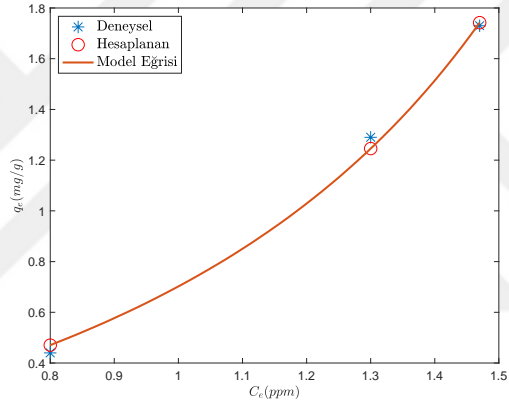


(c)

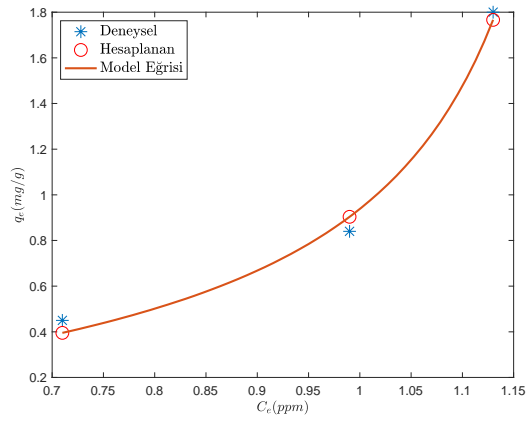
Şekil 14: Üç Farklı Sıcaklık İçin GAB İzoterm Eğrileri (a) 25°C (b) 35°C (c) 45°C



(a)

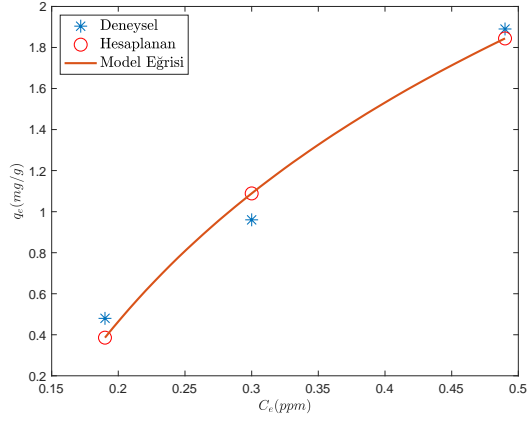


(b)

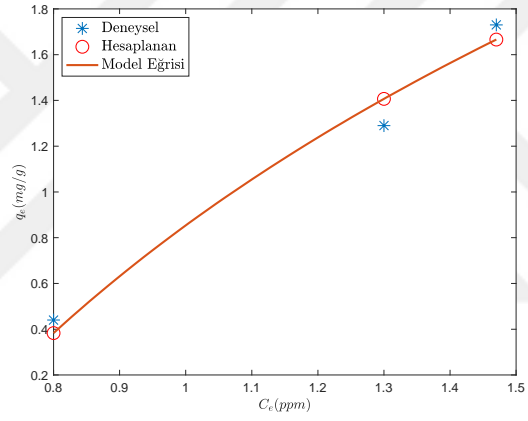


(c)

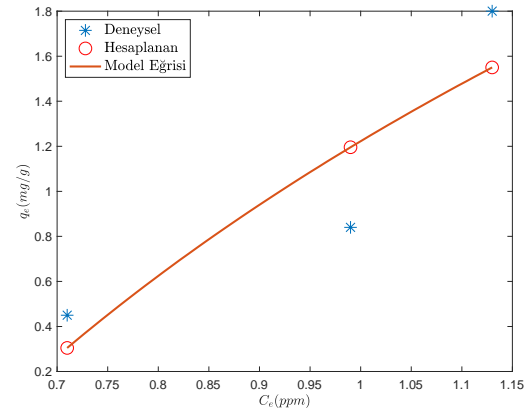
Şekil 15: Üç Farklı Sıcaklık İçin Anderson (IV) İzoterm Eğrileri (a) 25°C (b) 35°C (c) 45°C



(a)



(b)



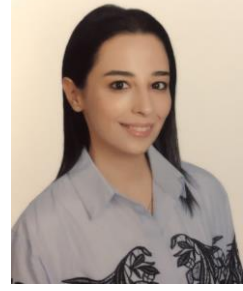
(c)

Şekil 16: Üç Farklı Sıcaklık İçin Temkin İzoterm Eğrile

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı Gülşen FİKİR
 Doğum Yeri Adana
 Doğum Tarihi 01.09.1993
 Uyuğu T.C. Diğer:
 Telefon 05320657093
 E-Posta Adresi gulsenfikir@hotmail.com
 Web Adresi



Eğitim Bilgileri

Lisans

Üniversite İstanbul Üniversitesi
 Fakülte Mühendislik Fakültesi
 Bölümü Kimya Mühendisliği
 Mezuniyet Yılı 2015

Yüksek Lisans

Üniversite İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
 Enstitü Adı Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
 Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
 Programı Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

Makale ve Bildiriler

International Congress Human- Computer Interaction, Optimization and Robotic Applications (HORA 2019), 5-7 Temmuz 2019 tarihlerinde gerçekleştirilecek olan kongreye, tezden hazırlanan bir bildiri gönderilmiştir.