

ŞULU ÇÖZELTİDEN BAZI ORGANİK MADDELERİN AKTİF  
KÖMÜR ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYON DENGESİNİN İNCELENMESİ

39776  
541.34  
ÖNA  
1987



T. C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ KÖMÜR	
Deney No	1988/1461
Yıl	378.242
	541.33

052  
1987

+

## T E Ő E K K Ü R

Çalışmalarımda bana yol gösteren, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Zeki TEZ'e Őükranlarımı arz ederim. -

Ayrıca çalışmamızı DÜAP - 85 - FF. 58 Nolu proje ile parasal yönden destekleyen D.Ü.Araştırma Fonu yönetimi kurulu başkanlığına teőekkür ederim.

## ÖZET

Bu çalışmada, sulu çözeltiden bazı organik maddelerin aktif kömür üzerindeki adsorpsiyon dengesi incelenmiştir. Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan madde derişimleri kantitatif olarak değişik yöntemlerle belirlenmiştir. Organik asitlerde homolog serinin artmasıyla adsorpsiyon şiddetinin de arttığı şeklinde yorumlanan Traube yasasını irdelemek amacıyla seri halde birbirini izleyen üç organik asidin (okzalik, süksinik ve adipik asidin) adsorpsiyon sonrası denge derişimleri, fenolftalein indikatörü yanında ayarlı sodyumhidroksit çözeltisi yardımıyla titrimetrik olarak belirlenmiştir. İki organik amin bileşigi ve bunların türevlerinin (anilin ile türevleri m-Toluidin ve N,N dimetilanilin, piridin ile türevleri 2,4 Lutidin ve 2,6 Lutidin) denge derişimleri dalga boyu 190-310 nm aralığında U.V. Spektrofotometresi ile belirlenerek, bu bileşiklerdeki fonksiyonel grupların adsorpsiyondaki etkileri incelenmiştir. Her bir bileşigin adsorpsiyon sonrası denge derişimleri derişim-absorbans bağıntısına göre çizilen kalibrasyon eğrileri yardımıyla hesaplanmıştır.

# İ Ç İ N D E K İ L E R

	Sahife
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	...1
BÖLÜM 2. ADSORPSİYONA İLİŞKİN GENEL BİLGİLER	...3
2.1 Adsorpsiyon ve Genel Özellikleri	...3
2.2 Çözünmüş Maddelerin ve Çözücülerin Katı Yüzeylerde Adsorpsiyonu	...7
2.3 Adsorpsiyon Bağıntıları	...8
2.3.1 Freundlich Adsorpsiyon Teorisi	...8
2.3.2 Langmuir Adsorpsiyon Teorisi	...9
2.3.3 Polanyi Adsorpsiyon Potansiyel Teorisi	...11
BÖLÜM 3. AKTİF KÖMÜRE İLİŞKİN GENEL BİLGİLER	...13
3.1 Aktif Kömür ve Aktivasyonu	...13
3.2 Aktif Kömürün Kullanım Alanları	...14
3.3 Aktif kömürlerin Gözenekli Yapıları ve Adsorpsiyon Özellikleri	...15
3.4 Aktif Kömürlerin Gözeneklilik Çeşitliliği	...16
3.4.1 Makrogözenekler	...16
3.4.2 Mezogözenekler	...18
3.4.3 Mikrogözenekler	...18
3.5 Aktif Kömürlerde Gözenek - Hacim Dağılımının Genel Yapısı	...19
BÖLÜM 4. MATERYAL VE YÖNTEM	...21
4.1 Kullanılan Maddeler ve Özellikleri	...21
4.2 Kullanılan Aletler	...23
4.3 Adsorpsiyon Çözeltilerinin Hazırlanışı	...23
4.4 Deneylerin Yapılışı	...23
BÖLÜM 5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	...25
5.1 Çizelgeler	...25
5.2 Grafikler	...32
5.3 Tartışma	...67
KAYNAKLAR	...69

## BÖLÜM 1. GİRİŞ ve AMAÇ

Atık sudan, kirlilik bileşenlerinin uzaklaştırılması, hem çevre sorununa çözüm olması, hem de atık sulardaki değerli bileşenleri geri kazanma açısından önem taşımaktadır. Atık sulardaki organik asit ve bazlardan oluşan kirlilik bileşenlerinin adsorpsiyon yoluyla giderilmesinde en önde gelen adsorplayıcı aktif kömürdür. Büyük iç yüzey alanı ve hidrofob karakteri nedeniyle aktif kömürler atık sulardaki organik kirliliklerin çoğunu adsorplama yeteneğine sahiptir ve bu yüzden atık su temizlenmesinde ve içme suyu hazırlanmasında bugüne dek vazgeçilemeyen bir adsorplayıcı olmuştur. (1-3)

Adsorpsiyon yoluyla atık su arıtılmasında en büyük sorun safsızlık bileşenlerinin çeşitliliği ve miktarının adsorpsiyon dengesi üzerinde değişik etkiler yaratmasıdır. Bazı bileşenler çok, bazıları ise az miktarda adsorplanmaktadır. Aynı adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi için sıcaklığın belirli oranlarda değiştirilmesiyle çok farklı sonuçlar elde edilmektedir. Ayrıca adsorplanmış değerli maddelerin (örneğin çözücülerin geri kazanımı amacıyla onların desorpsiyon davranışları da bileşen sayısına, bileşenlerin bağıl miktarlarına ve sıcaklığa bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Öte yandan adsorpsiyon dengesi, herşeyden önce adsorplayıcının adsorplanana yönelik olan affinitesi ile ve adsorplayıcının gözenek yapısı ile de yakından ilgilidir. Adsorpsiyon işleminde rol oynayan tüm bu etmenler, küçük bir değişiklik sonucunda adsorpsiyonun doğasını tümüyle değiştirmekte ve çeşitli araştırmalara konu olmaktadır. (4)

Organik maddelerin adsorpsiyonuna pH'nın etkisini inceleyen bazı araştırmacılar zayıf organik asit ve bazlarda maksimum adsorpsiyonun, sırasıyla asitin  $pK_a$ 'sına ve bazın  $pK_a$ 'sine eşit pH'larda cereyan ettiğini saptamışlar (5) ve pH'nın artmasıyla adsorplanmış miktarda kuvvetli bir azalma gözlemişler ve bunu, aktif kömürün negatif yüzey yükünün artmasıyla açıklamışlardır. (6) Pek çok araştırmacı değişik aktif kömürler üzerinde çeşitli organik ve inorganik bileşiklerin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. (7-9) Bunun yanısıra, yine değişik aktif kömürler üzerinde ikili organik bileşiklerin yarışmalı adsorpsiyonu incelenmiştir. (10,11)

Organik asitlerde homolog serinin büyümesiyle adsorpsiyon şiddetinin artması değişik aktif kömürler üzerinde yapılan çalışmalarla irdelenmiştir. (12,13)

Bütün bu çalışmalar daha önce de belirtildiği gibi yaygın olarak atık suların temizlenmesi işleminde uygulama alanı bulmuştur. Bunlar gözönüne alınırsa pek çok kimyasal maddenin, her açıdan, adsorpsiyon olayının incelenmesinde yarar olduğu görülür. Çünkü sulardaki kirlilik güngeçtikçe büyük bir hızla artmakta ve insan sağlığını da daha çok tehdit etmektedir. Yalnız bu nedenle bile olsa atık suların temizlenmesinde bir kurtarıcı gözüyle bakılan adsorpsiyon olayının, ayrıntılı olarak incelenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada bir yandan daha önceden de bilinen Traube kuramının, seçtiğimiz üç organik asitin adsorpsiyonunda geçerli olup olmadığı elde edilen verilerle irdelenirken, öte yandan da amino grubu taşıyan organik bileşiklerin fonksiyonel gruplarının adsorpsiyondaki etkinliği incelenmiştir. Bu amaçla yapılan deneylerde yapı değişikçe, özellikle yapıya bir alkil grubu eklendikçe, adsorpsiyonda ne gibi değişmeler olacağı gözlenerek bu tür bileşikleri içeren atık suyun temizlenmesinde ulaşılabilecek başarı oranına bir açıklık getirilmeye çalışılmıştır.

## BÖLÜM 2.ADSORPSİYONA İLİŞKİN GENEL BİLGİLER

### 2.1. Adsorpsiyon ve Genel Özellikleri

Bir katının veya sıvının içindeki iyonlar, atomlar veya moleküller arası kuvvetler, etrafındaki diğer iyonlar ve moleküller tarafından sarılarak bir denge kurulduğu halde yüzeydeki kuvvetlerin bir kısmı serbest bulunmaktadır.<sup>(14)</sup> Bu sebeple katı ve sıvı yüzeyleri, değmekte oldukları gaz ve sıvıları yüzeylerine çekerler. Bu şekilde katı veya sıvı yüzeyinde maddelerin tutunmasına "adsorpsiyon" denir. Yüzeyde tutulan maddeye adsorplanan, yüzeyine çeken maddeye de adsorplayan veya adsorplayıcı denilmektedir. Adsorpsiyonun tersi olayına desorpsiyon denir. Katı yüzeyinde tutulan maddenin adsorplanmış fazdan tekrar ayrılmasıdır.

Adsorplayıcılar mikroskopik olarak incelendiklerinde yüzeylerinde bazı girinti, çıkıntı, yarık ve çatlaklar olduğu görülür. Bu şekilde homojenlikten uzak, heterojen yüzeyler adsorpsiyona elverişlidir. Adsorplanacak olan moleküller bu şekildeki heterojen bölgelerde tutulurlar. Bu bölgelere Taylor tarafından "aktif merkez" adı verilmiştir.<sup>(15)</sup> Aktif merkezler adsorpsiyon olayında önemli rol oynarlar. Adsorplanacak olan moleküller bu aktif merkezlerde tek yada çok tabakalı olarak adsorplanırlar. Adsorpsiyonda tabaka sayısı arttıkça katı ile en son tabaka arasındaki etkileşmeler en aza iner. Moleküller arası kuvvetler moleküllerin merkezleri arasındaki uzaklığın 7. kuvveti ile ters orantılıdır.<sup>(16)</sup>

$$F \propto \frac{1}{r^7}$$

Uzaklık iki kat olduğunda moleküller arası kuvvetler başlangıçtaki değerinin % 1 ' ine düşer. Bu yüzden ilk adsorplanan tek moleküllu tabaka, altındaki katı yüzeyin öteki moleküller üzerindeki çekme kuvvetlerinin etkisini azaltır.

Adsorpsiyon, adsorplanan ve adsorplayıcının tabiatına, sıcaklığına ve adsorplanan maddenin derişimine geniş ölçüde bağlıdır. Sıcaklık yükseldikçe, çözünen ve katı yüzeyi arasındaki çekme kuvvetleri zayıflar ve sonuçta çözünenin çözücü içindeki çözünürlüğü artar ve adsorpsiyon azalır.<sup>(17)</sup>

Adsorplayanın yüzeyi genişledikçe adsorplanan miktar da artar.<sup>(14)</sup> Adsorplayanın yüzey genişliğini belirlemek, kolay olmadığından genel olarak adsorplayanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı alınır. Belirli ağırlıkta bir adsorplayıcı üzerinde adsorplanan madde miktarı, adsorplayıcı etrafında bulunan maddenin derişimine bağlıdır. Derişim arttıkça adsorplanan madde miktarı da artar.

Adsorplayıcı uygun bir çözeltiliye değdiği zaman, adsorplanmış madde tedrici olarak artar. Çözeltide adsorplanan maddenin derişimi ise, adsorpsiyon desorpsiyona eşit oluncaya kadar azalır. Böylece bir dengeye erişilir. Eğer adsorplanan maddenin derişimi artırılırsa adsorplanan madde miktarı yeni dengeye kadar artar. Derişim azalırsa yeni dengeye erişilinceye kadar adsorplayıcı, etrafına adsorpladığı maddeden verir. Çözelti viskoz değilse basit moleküllerin katı yüzeyindeki adsorpsiyonunda, dengeye erişmek için geçecek zaman çok uzun değildir, yani adsorpsiyon normal olarak hızlıca cereyan eder.<sup>(18)</sup> Sıvının sürekli olarak karıştırılması durumunda, bazı hallerde, adsorplama kapasitesi artırıldığından adsorpsiyon hızlı olabilir.

1924'de Frenkel<sup>(19)</sup> adsorplanmış bir maddenin katı yüzeyinde tutulu kaldığı süreyi;

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{Q/RT} \quad \dots (2.1)$$

denklemini vermiştir. Burada,

$\tau$  = yüzeye dik olan titreşimler temel alınarak adsorplanmış molekülün ortalama tutulma süresini,

$\tau_0$  = adsorplanmış molekülün ortalama titreşim süresini ( $10^{-13}$  sn),

Q = adsorpsiyon ısısını,

T = adsorpsiyon sıcaklığını

verir.

Adsorpsiyon ısısı arttıkça yüzeyde tutulma süresi de artar. Genellikle  $\tau > \tau_0$  ise madde adsorplanır.

Adsorplayıcı üzerinde 1 mol maddenin adsorplanması sonucu açığa çıkan adsorpsiyon ısısı, adsorplayıcı ile adsorplanan arasında, adsorplanma esnasında oluşan bağın kuvvetine bağlıdır. Oluşan bağ çok kuvvetli ise, oluşan bağın büyüklüğü ölçüsünde ısı açığa çıkar ve adsorplayıcı



yüzeyinden adsorplanan moleküllerin ayrılması güçleşir. Dolayısıyla fiziksel bir adsorpsiyonda bağlanma zayıf olduğundan açığa çıkan ısı da azdır.

Pek çok çalışmada adsorpsiyon olayındaki fiziksel ve kimyasal kuvvetlerin bağıl rolleri incelenmiştir. Buna göre, adsorplayıcı bir kömür üzerinde adsorpsiyon seyiri üç çeşit olabilir:

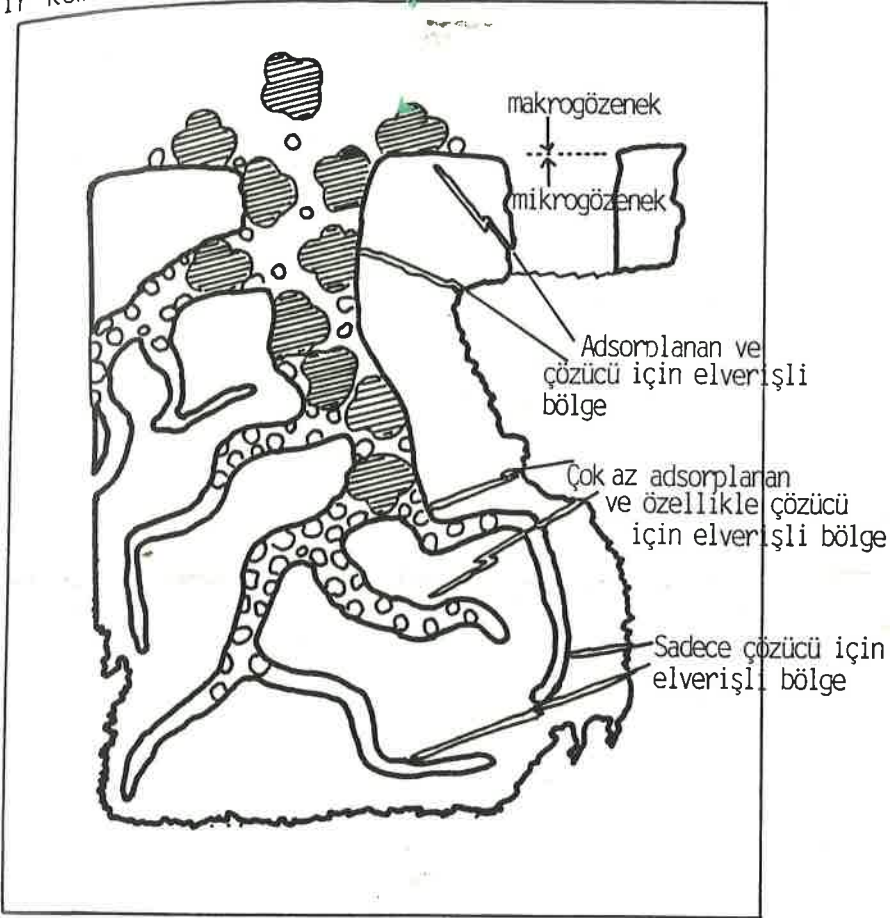
Fiziksel adsorpsiyon, iç van der Waals veya dispersiyon kuvvetleri yardımıyla aktif kömürün mikrogözeneklerinde moleküler yoğunlaşmayla sonuçlanır.

Kimyasal adsorpsiyon, yüzey moleküllerinin artık (fazla) valans kuvvetleri yardımıyla yüzey üzerinde adsorplananın kimyasal bağlı monomoleküler bir tabakanın şekillenmesi halinde sonuçlanır.

Elektrostatik adsorpsiyon, aktif kömür üzerinde adsorplanacak çözünen için sorumlu olan elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisini belirler. Ayrıca, pozitif yüklü adsorplanan moleküller veya iyonlar ile negatif yüklü kömür tanecikleri arasındaki elektriksel çekim kuvveti, difüzyon engelini düşürür ve böylece adsorpsiyon verimliliğini arttırır.

Adsorpsiyon, yüzey ve adsorplanan vasıtasıyla etkilenir.<sup>(3)</sup> Benzerin benzeri adsorpladığı genel bir kuraldır. Böylece polar yüzeyler polar adsorplananları ve polar olmayan yüzeyler de polar olmayan adsorplananları tercih ederler. Aktif kömür polar olmayan bir adsorplayıcıdır ve organik moleküllerin inorganik moleküllere tercihen adsorplanacakları açıkça söylenebilir. Yukarıda ifade edilenler genel bir kural gibi kabul edilmelerine rağmen, gözenekli bir kömür yüzeyi apolar ise de yüzey üzerinde çoğu kez bazı karbon-oksijen kompleksleri mevcuttur. Bu kompleksler yüzeyi hafifçe polar kılar. Sonuç olarak, aktif kömür adsorplayıcılar hidrofobik ve organofilikliğe yönelebilirler.<sup>(20)</sup>

Bir kömür taneciği üzerindeki adsorpsiyon,



Şekil 2.1. Mikrogözeneklerde moleküler eleme kavramı

Bir kömür taneciğinin şematik olarak gösterildiği şekil 1' de adsorpsiyon için kömürün büyük yüzey alanlı olması daha kullanışlıdır.<sup>(3)</sup> Bir kömür taneciğinin iç kısmı gerçekte resmedildiği gibi olmayabilir, fakat şekildeki gibi düşünülecektir. Kömür taneciği aşırı derecede gözeneklidir, makro, mezo veya mikrogözenekler gibi sınıflara ayrılan gözenekler yapıda mevcuttur. Makrogözenekler genellikle adsorpsiyonda çok az miktarda rol oynarlar, ancak mikrogözeneklere giriş yolu olarak hizmet ediyor gibi kabul edilirler. Mikrogözeneklerin çapı tıpkı molekül çapı gibi düşünülür. Bundan dolayı her bir molekül adsorpsiyonu için etkin yüzey, molekülün sadece içeriye girebildiği gözeneklerde mevcuttur. Şurası kesindir ki yüksek yüzey alanlı bir aktif kömür özellikle uygun bir adsorplayıcıyı gösterir. Fakat burada şuna dikkât edilmelidir ki alışıldığı üzere azot adsorpsiyonuyla ölçülen yüzey alanı, her bir durum için,

adsorpsiyon gücünün karakterize edilmesi için gerçek ölçüyü göstermez. Organik adsorplanacak maddelerde gözenek sisteminin yalnızca girilebilir kısmı gözönüne alınır. Yani yüzeyden yararlanmak için gözenekler adsorplanan moleküllerin içeriye engellenmeden girebilecekleri kadar büyük olmalıdır.

Denge kapasitesi (: kömür ağırlığı başına adsorplananın ağırlığı) verilen bir adsorplanan ve bir kömür için gözenek boyutu dağılımı ve toplam yüzey alanına bağlıdır. Ek olarak, adsorpsiyon bir denge olayı olduğundan kapasite, çözeltide kömür taneciği etrafındaki adsorplananın derişimine kuvvetlice bağlı olacaktır.

Bir adsorplanan için denge kapasitesi adsorplayanın tanecik boyutundan bağımsızdır. Büyük bir tanecik ezilerek toz haline getirildiğinde gözenek çapları ve iç yüzey alanı aslında aynı kalacaktır. Dış yüzey alanındaki artış toplam yüzey alanının %1 inden daha azdır ve bu dış alan denge adsorpsiyon kapasitesinde önemsiz bir rol oynar.

## 2.2. Çözünmüş Maddelerin ve Çözücülerin Katı Yüzeylerde Adsorpsiyonu

Katı yüzeyler sadece gazları değil, çözeltilerden çözünmüş maddeleri ve bazı durumlarda çözücüyü de adsorbe ederler. Aktif kömür, adsorpsiyonu incelenecek olan maddenin çözeltisi ile çalkalanırsa maddenin bir kısmı kömür tarafından tutulur ve çözeltideki madde derişimi azalır.<sup>(14)</sup>

Aktif kömür elektrolit olmayan maddeleri elektrolitlerden daha şiddetle adsorbe eder ve maddenin molekül ağırlığı büyüdükçe genelde adsorpsiyon da artar. Tersine inorganik katılar iyonları, elektrolit olmayanlara nisbeteñ daha fazla adsorplar. Gazların katılar tarafından adsorpsiyonunda, adsorpsiyon şiddetli değilse sadece katı ile gaz arasındaki kuvvetler rol oynar. Fakat çözeltilerin adsorpsiyonunda durum daha karmaşıktır. Adsorplayıcı yüzeyi çıplak kalamaz, ya çözücü ya da çözünmüş madde tarafından kaplanır. Çözünmüş maddenin bir katı tarafından adsorplanabilmesi için,

- 1) çözünmüş maddenin çözeltiden alınması,
- 2) çözücünün katı yüzeyinden alınması ve
- 3) çözünmüş maddenin yüzeye bağlanması

gerekir.

Durumu daha basitleştirmek üzere yüzeyde çözücü ve çözülmüş maddenin tutunma rekabeti söz konusudur diyebiliriz. Net adsorpsiyon işinin pozitif veya negatif oluşuna göre adsorpsiyon da pozitif veya negatif olur. Negatif adsorpsiyon, adsorbe eden madde ile edileni muamele ettikten sonra adsorbe edilen maddenin derişiminin çözelti fazında artmasıdır. Diğer bir deyimle, adsorplayıcı yüzeyinde çözülmüş maddenin derişimi çözelti içindekinden daha azdır. Bu da ancak çözücünün pozitif adsorpsiyonunun bir sonucu olmalıdır. Seyreltik çözeltilerde negatif adsorpsiyonu tesbit etmek zordur, fakat derişik çözeltilerde daha kolay kendini gösterir.

Adsorpsiyon şiddetinin çözücünün bünyesine ne şekilde bağlı olduğu teorik olarak tamamen açıklanamamıştır. Fakat genel olarak bir çözeltide çözücünün adsorplanma yeteneği ne kadar büyükse çözülmüş madde o kadar az adsorplanır. Çözülmüş madde ile çözücü arasında aktif yerlerin işgal edilmesinde bir rekabet söz konusu olduğundan birisi ne kadar şiddetle adsorbe edilirse diğerine o kadar az yer kalır.

Çözeltilerdeki adsorpsiyon genel olarak gazlar için verilen prensiplere dayanır ve basınçlar yerine derişim koymak suretiyle aynı denklemler kullanılır.

Adsorpsiyon çeşitli yöntemlerle ölçülür. Başlıca iki yöntem önemlidir:

- 1) direkt yöntemde, adsorbe edilen miktar adsorplayıcıyı deneyden önce ve sonra tartarak aradaki farktan hesaplanır.
- 2) en çok kullanılan indirekt yöntemde ise, deneyden önce ve sonra adsorplanan maddenin derişimi ölçülür, aradaki fark adsorplanan miktara karşılık gelir.

### 2.3. Adsorpsiyon Bağıntıları

Adsorpsiyon dengesini en iyi şekilde adsorpsiyon izotermi yansıtır. İzoterm eğrisi, sabit sıcaklıkta denge derişimine karşı adsorplanan miktarın grafiğe geçirilmesiyle elde edilir.<sup>(21)</sup>

#### 2.3.1. Freundlich Adsorpsiyon Teorisi :

Aktif kömür üzerinde çözeltiden adsorpsiyonda genelde geçerli olan Freundlich denkleminin matematiksel ifadesi :

$$\frac{C_0 - C}{m} = k \cdot C^{1/n} \quad \dots(2.2)$$

şeklindedir.

Bu denklem sabit sıcaklıkta çözülmüş maddelerin adsorpsiyonu için kullanılır. Burada,

$C$  = adsorplanan maddenin denge derişimini

$C_0 - C$  = adsorplanmış maddenin külesini veya hacmini,

$m$  = adsorplayanın kütlesini,

$k, n$  = her bir sıcaklıkta, adsorplanan madde ve adsorplayan için deneyle belirlenen sabitleri göstermektedir.

Freunlich denkleminde  $n$  sabitinin büyük değeri olması adsorpsiyonun şiddetli olduğunu ifade eder. <sup>(22)</sup>  $n$  sabitinin en küçük değeri 1'e eşit olur. Bu halde bağıntı gerçek çözeltiler için Henry yasasıdır.

$n$  sabitinin büyük olması adsorpsiyon şiddetinin büyük olduğunu ifade eder ve izotermin düşük derişim aralığında dik yükselmesine neden olur;

$k$  sabitinin büyük olması ise adsorplayıcının adsorplama kapasitesinin büyük olduğunu ifade eder.

Freundlich denklemini logaritmik olarak,

$$\log \frac{C_0 - C}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log C \quad \dots(2.3)$$

şeklinde de ifade edilir.  $\log \frac{C_0 - C}{m}$ ,  $\log C$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde bir doğru vereceğinden doğrunun eğiminden  $\frac{1}{n}$ , doğrunun ordinat eksenini kesim noktasından  $\log k$ , dolayısıyla  $k$  ve  $n$  sabitleri belirlenebilir.

### 2.3.2. Langmuir Adsorpsiyon Teorisi :

Ampirik bir bağıntı olarak Freundlich denklemini faydalıdır, fakat daha elverişli bir denklem I. Langmuir(1916) tarafından verilmiştir. <sup>(14)</sup>

Langmuir'e göre bir katı üzerinde adsorplanan gaz tabakasının kalınlığı en fazla monomoleküler, bir tabakalı, olabilir. Adsorpsiyonda birbirine zıt iki etki tasarlanabilir: gaz fazındaki moleküllerin yüzeyde tutunması ve yüzeyde tutunan moleküllerin tekrar gaz fazına dönmesi. Adsorpsiyon ilk başladığında yüzeye çarpan her molekül yüzeyde tutunabilir. Fakat

adsorpsiyon ilerledikçe, ancak yüzeyin örtülmemiş kısmına çarpan moleküller adsorbe edilebilir. Yani başlangıçta adsorpsiyon hızı büyüktür, fakat adsorpsiyona elverişli kısmın yüzeyi küçüldükçe hız da küçülür. Diğer taraftan termik hareketlerle adsorplanmış moleküller gaz fazına geri dönebilirler. Bu desorpsiyon hızı ise moleküller tarafından örtülmüş bulunan yüzeyin büyüklüğüne bağlıdır ve yüzeyin ne kadar geniş bir kısmı örtülürse desorpsiyon hızı da o kadar artar. Bu iki hız birbirine eşit olduğu zaman denge kurulur.

Herhangi bir anda moleküller tarafından örtülen yüzey kesri  $\theta$  ile gösterilirse, yüzeyin örtülmemiş yani adsorpsiyona açık kısmı  $(1-\theta)$  olur. Kinetik teoriye göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı basıncı ile orantılıdır. Moleküllerin yüzeyde adsorpsiyon hızı gaz basıncı ve serbest yüzey ile orantılıdır:

$$\text{Adsorpsiyon hızı} = k_1 (1-\theta) \cdot P \quad \dots (2.4)$$

Burada  $k_1$  orantıkatsayısını göstermektedir. Yüzeyden gaz fazına geri dönen moleküllerin desorpsiyon hızı ise örtülü yüzey kesri  $\theta$  ile orantılıdır.

$$\text{Desorpsiyon hızı} = k_2 \cdot \theta \quad \dots (2.5)$$

$k_2$  yüzeye ve gaza bağlı bir sabittir. Adsorpsiyon dengesinde bu iki hız birbirine eşit olmalıdır:

$$k_2 \theta = k_1 (1-\theta) \cdot P \quad \dots (2.6)$$

$$k_2 \theta + k_1 \theta P = k_1 P \quad \dots (2.7)$$

$$\theta = \frac{k_1 P}{k_2 + k_1 P} \quad \dots (2.8)$$

$k_1 / k_2 = b$  olmak üzere :

$$\theta = \frac{b P}{1 + b P} \quad \dots (2.9)$$

Adsorplayanın her birim yüzeyi veya birim kütlesi için adsorplanan miktar ( $x / m$ ), örtülü yüzey kesri ile orantılı olmalıdır:

$$x / m = a \cdot \theta = \frac{a b P}{1 + b P} \quad \dots (2.10)$$

Bu bağıntıya " Langmuir adsorpsiyon izotermi" denir. a ve b sabitleri incelenen sistem için karakteristiktir ve deneysel olarak belirlenebilir, a ve b sıcaklığa da bağlıdır. Denklemin her iki tarafı P ile bölünürse,

$$\frac{x / m}{P} = \frac{ab}{1 + bP} \quad \dots ( 2.11 )$$

veya

$$\frac{P}{x / m} = \frac{1}{ab} + \frac{P}{a} \quad \dots ( 2.12 )$$

olur. a ve b sabit olduklarından  $\frac{P}{x / m}$ , P'ye karşı grafiğe geçirildiğinden

de bir doğru denklemi vereceğinden, doğrunun eğiminden  $1/a$  ve ordinatı kesim noktasından  $1/ab$  ve dolayısıyla a ve b sabitleri hesaplanabilir.

Düşük basınçlar için ( 2.10 ) denkleminde 1'in yanında bP terimi ihmal edilebileceğinden,

$$x / m = abP = k P \quad \dots ( 2.13 )$$

şeklini alır ( Henry yasası ). Bu halde adsorplanan miktar doğrudan doğruya gaz basıncı ile orantılı olur. Yüksek basınçlarda ise, ( 2.10 ) denkleminde bP yanında 1 ihmal edilebileceğinden denklem,

$$x / m = a \quad \dots ( 2.14 )$$

şeklini alır. Yani adsorbe edilen miktar limit bir değere erişir. a adsorplayanın monomoleküler bir tabaka ile örtülmesine karşılık gelir.

Langmuir izotermi düşük basınçlarda ( 2.13 ), yüksek basınçlarda ( 2.14 ) şeklinde ifade edilebildiğine göre ara basınçlarda,

$$x / m = k P^{1/n} \quad \dots ( 2.15 )$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada  $1/n$ , bir ile sıfır arasında değişir. Langmuir denkleminin bu sınırlı basınçlara uygulanan özel hali gerçekte Freundlich adsorpsiyon izotermidir.

### 2.3.3. Polanyi Adsorpsiyon Potansiyel Teorisi :

Bu teori Polanyi tarafından ortaya atılmış ve başkalarınınca genişletilmiştir. ( 23,24,25 ) Polanyi çözünen katıların çözeltilerden adsorpsiyonunu tasarlayıp, katı maddelerin sulu çözeltilerdeki adsorpsiyonlarını, gazların adsorpsiyonuna benzetmiştir. Yalnız burada, gaz adsorpsiyonunda

katı yüzeyinde sıvılaştan gazın yerini, çözülmüş katı kristalleri almıştır. Adsorplayıcı yüzeyinde adsorpsiyondan sorumlu olan bölgeler belirli bir adsorpsiyon potansiyeline sahiptir. Adsorpsiyon potansiyeli, adsorplayıcı yüzeyindeki bir noktada adsorplanmış molekül, adsorpsiyon kuvvetleri alanının dışındaki bir noktaya taşımak için yapılması gereken iş olarak düşünülmüştür.

$$\xi = RT \ln \frac{C_s}{C} \quad \dots \quad ( 2.16 )$$

Burada,  $C$  = adsorpsiyon denge derişimi,

$C_s$  = deney sıcaklığındaki adsorplananın doygunluk derişimi,

$\xi$  = adsorplananın adsorpsiyon potansiyelidir.

Bununla beraber Polanyi daha sonraki çalışmalarında, çözünen katının adsorpsiyonu yanında, eşit hacimde çözücünün desorpsiyona uğraması gerektiğini önemle vurgulamıştır.

Adsorpsiyon potansiyeli, adsorpsiyon serbest enerjisinin bir ölçüsüdür ve adsorplananın molekül ağırlığıyla ve molekül yapısıyla bağlantılıdır. Genel olarak, daha yüksek molekül ağırlıklı adsorplanan, daha kuvvetle adsorplanır.



### BÖLÜM 3. AKTİF KÖMÜRE İLİŞKİN GENEL BİLGİLER

#### 3.1. Aktif Kömür ve Aktivasyonu :

Günümüzde kullanılan aktif kömür doğal ya da sentetik organik malzemelerin  $700^{\circ}\text{C}$  'ın altındaki sıcaklıklarda piroliz yoluyla üretilirler. (26) Bu malzemeler kemik, odun, talaş, taşkömürü, linyit, turba, fındık kabuğu, ceviz kabuğu, vb. olabilir. Genel olarak pellet, granül ya da ince toz halinde kullanılır. Piroliz ürünü kömürün aktiflenmesi gaz aktivasyonu ya da kimyasal aktivasyonla yapılır (27).

Gazla aktivasyonda; kömür tanecikleri katran ilâve edilerek preslenir. Burada katran bağlayıcı olarak kullanılır. Bu malzemelerin fırında  $700 - 1000^{\circ}\text{C}$ ' de subuharı, karbondioksit ve hava eşliğinde üstlerinden gaz geçirilir. Kömür gözeneklerindeki karbon bileşenleri yanarak yapıdan uzaklaştırılır, geride gözenekli bir yapı kalır.

Kimyasal aktivasyonda; genellikle bitkisel kökenli hammadde, çinko klorür ve fosforik asit ile karıştırılıp preslenir. Bu maddeler hammadde-  
deki suyu uzaklaştırırlar, geride gözenekli bir yapı kalır. İlâve edilen kimyasal aktif madde yıkanarak uzaklaştırılır, geride kalan kömür kurutulurarak adsorplayıcı olarak kullanılır.

Aktif kömür siyah renkte, kokusuz ve lezzetsiz, iri parçacıklar taşımayan, ince bir tozdur. (26) Su, asit ve alkaliler ile organik çözücülerde çözünmez, sulu süspansiyonu turnusola karşı nötral reaksiyondadır ( pH: 5.0 - 8.0 ). Adsorpsiyon gücü, yüzey alanının toplam büyüklüğü oranında artar. Adsorplama gücü, düşük sıcaklıkta daha fazladır. elde edilişte kullanılan bitkisel malzemenin cinsi, aktif kömürün fiziksel özelliğinde farklılık yapar; bazı aktif kömür cinsi yalnız sıvı sistemlerde, bazıları ise gazlar için de iyi bir adsorplayıcıdır. Örneğin ; sert odundan elde edilen aktif kömür, yumuşak odundan elde edilene oranla, gaz sistemler için daha iyi bir adsorbandır.

Apolar yüzey özellikli ve hidrofob karakterli bir adsorplayıcı olan aktif kömür polar olmayan maddeleri adsorplar. Öte yandan aktif kömür yüzeyindeki yüzey oksitleri, aktif kömürde zayıfça adsorplanan kuvvetli polar moleküller için önde gelen adsorpsiyon merkezleri görevini görür.

Adsorpsiyon olayında katının yani adsorplayıcının önemi gözenekli olmasındandır. Bilindiği gibi adsorpsiyon olayı adsorplayıcının gözeneklerinde meydana gelir. Bu amaçla genel olarak katıların gözenek yapılarından söz etmekte yarar vardır: (28-32)

Katıların içinde bulunan boşluklara "gözenek" adı verilir. Katının bir gramının içerdiği boşlukların toplamına "özümlü gözenek hacmi", özümlü gözenek hacminin katının görünen özümlü hacmine bölünmesiyle elde edilen sayıya ise "gözeneklilik" denir.

Doğadaki gözeneklerin şekil ve boyutları büyük farklılık göstermektedir. Silindirik, küresel, silindir-küresel bağlantılı, düzlemsel tabaka, mürekkep-şişesi şeklinde ve çok karmaşık şekildeki gözenekler, katı içinde tümüyle kapalı şekilde veya birbirleriyle bağlantılı şekilde bulunmaktadır. Bazı gözeneklerin bir ucu kapalı, bir ucu açık, bazılarının ise iki ucu da açık olabilir.

Gözeneklilik ve gözenek boyutu dağılımı; katının görünen yoğunluğunu, mekanik sağlamlığını, ısı yalıtımını ve bazı diğer fiziksel özelliklerini etkiler. Katıların özümlü yüzey alanlarının büyüklüğü gözenek duvarlarının fazlalığından kaynaklanır. Gözenek boyut dağılımı, gözenekler içine dolmuş veya gözenek duvarlarında adsorplanmış maddenin fiziksel özelliklerini de değiştirir.

### 3.2. Aktif Kömürün Kullanım Alanları:

Aktif kömürler, gözenekli yapıları nedeniyle teknikte pek çok uygulama alanı bulmuşlardır. Çeşitli amaçlara hizmet etmek için değişik aktif kömürler üretilebilmektedir. Bunlar kısaca,

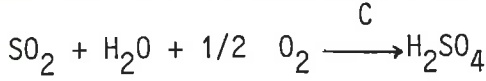
- Gaz ve buhar adsorpsiyonuna elverişli aktif kömürler,
- Renk giderici aktif kömürler,
- Gaz maskelerinde kullanılan organik zehirli maddeleri adsorplayıcı aktif kömürler,
- Su arıtım tesislerinde kullanılan aktif kömürler,
- Tıbbi amaçla kullanılan aktif kömürler olarak sınıflandırılabilirler.

Kullanım alanlarından biri, üretim tesisinde açığa çıkan organik çözücülerin adsorpsiyon yoluyla geri kazanılmasıdır. Atık gazların için-

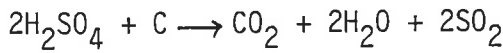
deki organik çözücüler aktif kömür kolonu içinden geçirilip adsorplanır, sonra desorplanarak kıymetli maddeler ele geçer.

Aktif kömür içme suyu tesislerinde de kullanılır. Özellikle kok fabrikasında fenolle kirlenmiş suyun temizlenmesinde fenol, aktif kömürde tutulduktan sonra subuharı sevgiyle uzaklaştırılır. Fenol reçineleşerek aktif kömürlere gözeneklerini tıkar, bu nedenle desorpsiyon işlemi tersinmez olur. Bozulma termal rejenerasyon sonunda olmaktadır. Bu amaçla kısmi karbonizasyonla rejenerasyon yapılır. Gözeneklerde biriken kömür kökenli madde (kirlilik bileşeni) uçucu kömür bileşikleri haline getirilip uzaklaştırılırlar. (33)

Hava-kirliliği açısından en önemli kirlilik bileşeni  $SO_2$  gazıdır. Baca gazından  $SO_2$ 'in uzaklaştırılması işlemi çok güçtür, adsorpsiyonda tersinmez durumlar yaratılabilir. Bu amaçla aktif kömür kullanılabilir:



Sülfirik asidi tutmuş olan aktif kömürün rejenerasyonu su ile yıkanıp  $500^\circ C$ 'nin üstünde ısıtılarak yapılır. Isıtma esnasında  $H_2SO_4$  ile aktif kömür arasında bir reaksiyon oluşur, tekrar  $SO_2$  meydana gelir:



Kullanım alanlarından birisi de atık sulardaki eser miktarda bulunan metal iyonlarının geri kazanımıdır. Bunlar adsorplanabilen bir organik ayıraçla kompleksleştirilir. Bu kompleks aktif kömür tarafından kolaylıkla adsorplanır.

### 3.3. Aktif Kömürlerin Gözenekli Yapıları ve Adsorpsiyon Özellikleri:

Aktif kömürler, gözenekli karbon adsorplayıcılardır. Silikajel ve alüminajelerde olduğu gibi teknolojiye kullanılan diğer gözenekli adsorplayıcıların özelliklerinden önemli derecede farklıdır. (34) en çok karakteristik farklılıklar aşağıdakilerdir:

1) Genelde, aktif kömürler optik mikroskop yardımıyla gözlenebilen en büyüklerinden, molekül adsorplanmasına uygun en küçüklerine kadar çeşitli gözenekleri içerirler.

2) Kömürün polar olmayan yapısı sebebiyle adsorpsiyon etkileşme-

sinin dağılım bileşeni, aktif kömürler üzerindeki adsorpsiyonda belirleyici rol oynar.

3) Aktif kömürlerin adsorpsiyon özellikleri, onların gözenekli yapıları ile çok ilgilidir ve adsorpsiyonda en önemli rolü çok küçük gözenekler oynar. Bu bağlamda adsorplayıcı yüzey üzerinde ardışık adsorpsiyon tabakaların oluşumu olarak adsorpsiyon mekanizmasının iddia edilen alışılmış kavramları, aktif kömürler veya onların gözenekli yapılarına benzer adsorplayıcılar üzerindeki gaz, buhar ve çözülmüş maddelerin adsorpsiyonuna uygulanmaz.

### 3.4. Aktif Kömürlerin Gözenek Çeşitliliği

Adsorplayıcıların, özellikle aktif kömürlerin gözenekli yapısının parametrelerinin belirlenmesi için en yaygın yöntemler, gözenek boyutu belirleme faktörü olduğu için, adsorpsiyon ve kılcal olaylar (gözenekler içine civa penetrasyonu, buharın kılcal yoğunlaşması ve adsorpsiyon) üzerine kurulmuştur.

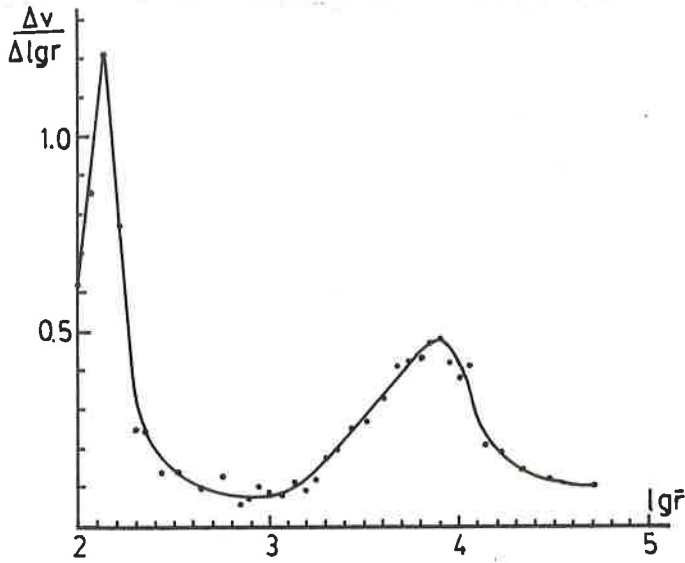
Optik ve elektron mikroskopisi yöntemleri, gözeneklerin nisbeten geniş çeşitliliğinin boyutu ve biçimi üzerine verilen bilginin, özellikle kalitatif (: nitel) olarak, önem kazanmasını mümkün kılar. Aktif kömürlerin çok küçük gözeneklerinin boyutuna ilişkin bilgiler, adsorpsiyon verilerinin bağımsız olduğu, küçük açılı x- ışını saçılımı yönteminin uygulanması üzerine kurulmuştur. Bu incelemelerin başlıca sonuçları aşağıda verilmiştir.

Boyut bakımından, adsorplayıcı gözeneklerini makro, mezo ve mikro-gözenekler olarak üç temel çeşide ayırmak uygundur. Bunlar, aktif kömürlerdeki gözeneklerin çok biçimli hacim dağılım özelliğini açıkça tanımlarlar.

#### 3.4.1. Makrogözenekler:

Aktif kömür gözeneklerinin büyük çoğunluğu makrogözeneklerdir. Prensipde, makrogözenek yüzeyinin eğrilik yarıçapının üst limiti büyüktür. Eğrilik yarıçapının alt limiti 1000 ila 2000 Å<sup>0</sup> olarak alınabilir. Bire çok yakın bağıl basınçlarda sadece varolan buharın kılcal yoğunlaşması mekanizmasıyla makrogözeneklerin hacim doldurulması alt limitin bu se-

çimini ifade eder. Bu sebepten alışılmış adsorpsiyon aygıtında bu olay düz bir menisküse bağlantılı olarak normal yığın yoğunlaşmadan pratikçe ayırdedilemez. Sonuçta, buharın kılcal yoğunlaşmasının bir sonucu olarak makrogözenek hacminin doldurulması ve onların gözenekli yapıları üzerine bilgi kazanılması teknik bakımdan mümkün değildir. Gözeneklerdeki civa penetrasyonu üzerine yapılan deneyler  $10^6 A^0$  ' den  $10^3 A^0$  ' a kadar olan etkin yarıçap aralığı için makrogözeneklerin hacim dağılımı ve özgül yüzey alanları hakkında bir fikir edinilmesini mümkün kılar. Gözenekler içine civa penetrasyonu yöntemiyle bulunmuş olan, aktif kömür örneklerinin biri için  $r$  etkin yarıçapına uygun diferansiyel gözenek hacim dağılım eğrisi şekil 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Gözeneklere göre aktif kömürün mikro ve mezogözeneklerinin diferansiyel hacim - dağılım eğrisi ( $V, \text{cm}^3/\text{g}; r, A^0$ )

$r \approx 8000 A^0$  ' de bir maksimum yardımıyla ( $r > 1000 A^0$ )  $\log r > 3$  için eğrinin sağ kısmı, makrogözenek hacim dağılımını verir. Çoğu kez aktif kömürlerin makrogözeneklerinin hacmi  $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$  ile  $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$  arasına düşer. Halbuki maksimum dağılım eğrisi için etkin yarıçap değerleri 5000 ile 20.000  $A^0$  aralığındadır. Makrogözeneklerin spesifik (: özgül) yüzey alanları  $0,5$  ile  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  arasındadır. Özgül yüzey alanlarının ihmal edilebilir bu

değerleri, aktif kömürlerin makrogözeneklerinin adsorpsiyonda önemli bir rol oynamadığını gösterir. Mamafih onlar, kömür taneciklerinin iç kısımlarına adsorplanmış moleküllerin kolaylıkla girebildiği taşıyıcı damarları oluştururlar. Böylece adsorplayıcının makrogözenekli yapısının başlıca parametreleri makrogözeneklerin özgül yüzey alanı ve adsorplayıcının kütlesi başına makrogözenek hacimleri ve gözenek hacim dağılımlarıdır.

#### 3.4.2. Mezogözenekler:

Mezo olarak isimlendirilen çok küçük gözenekler için, yüzeyin eğriliği kadar onun büyüklüğünü de hesaba katmak zorunludur. Mezogözeneklerin çizgisel boyutları, adsorplanmış moleküllerinkinden daha büyüktür. Bir dereceye kadar mezogözenek yüzeylerinin eğrilik yarıçapının 1000 ile 2000 Å ve 15 ile 16 Å arasında olduğu farzedilebilir. Gözenekler içine civa penetrasyonu ve buharların kılcal yoğunlaşması üzerine yapılan incelemeler mezogözeneklerin hacmi, boyut dağılımı ve özgül yüzey alanları üzerine bilgi verir. Hacim değerleri, özgül yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılım fonksiyonu aktif kömürlerin mezogözeneklerinin başlıca parametreleridir.

Şekil 2'deki mezogözenekler için dağılım eğrisinin maksimumu yaklaşık 140 Å etkin yarıçapa karşılık gelir. Aktif kömürlerin alışılmış örneklerindeki mezogözenek hacimleri nisbeten küçük ve 0,02 ile 0,10 cm<sup>3</sup>/g arasındadır. Bu durumda mezogözeneklerin özgül yüzey alanı 20 ile 70 m<sup>2</sup>/g arasındadır.

Geliştirilmiş mezogözeneklilik yardımıyla aktif kömürler için mezogözenek hacmi 0,7 cm<sup>3</sup>/g' a ulaşabilir ve özgül yüzey alanları 200'den 450 m<sup>2</sup>/g değerine erişebilir. Bu türden aktif kömürler büyük molekül ve taneciklerin koloidal derecede dağılımıyla saf olmayan renkli çözeltilerin rengini gidermede çok kullanılırlar. Maksimum dağılım eğrisinin mezogözeneklerin etkin yarıçapı çoğu kez 40 ile 200 Å arasına düşer. Bu boyuttaki gözenekler ve özgül yüzey alanlarının yukarıda sözü edilen değerleri nisbeten büyük gözenekli camsı silikajeller için tipiktir.

#### 3.4.3. Mikrogözenekler:

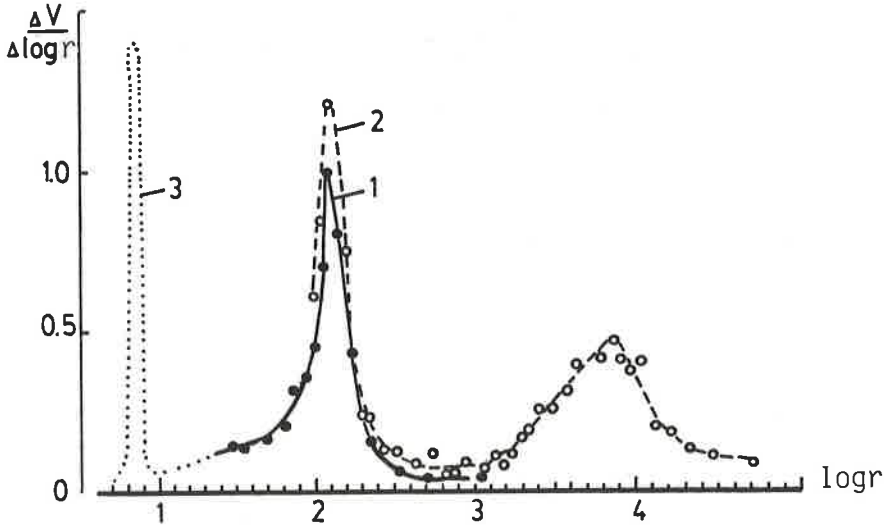
Aktif kömürün mikrogözeneklerinin özellikleri aşağıda karakterize

edilmiştir:

Etkin yarıçapları molekül adsorplanmasına uygun olarak 15 ile 16  $\text{Å}$ , dur ve epeyce küçüktür. Mikrogözenekli yapı parametrelerinden biri adsorplayıcının bir birim kütlesi için mikrogözenek hacmidir. Mikrogözenekli yapıyı karakterize eden diğer bir parametre adsorpsiyonda mikrogözenek hacim doldurma teorisinden çıkmıştır. Aktif kömürlerin mikrogözeneklerinin hacmi genellikle  $0,20 - 0,60 \text{ cm}^3/\text{g}$  aralığındadır.

### 3.5. Aktif Kömürlerde Gözenek - Hacim Dağılımının Genel Yapısı:

Etkin yarıçap yardımıyla her bir gözenek çeşidinin hacim dağılımının inceleme sonuçlarının temeli üzerinde, aktif kömürlerin en tipik gözenekli yapılarının doğasına ait bir fikir kazanılır. Şekil 3.3. aktif odun kömürü için etkin yarıçapa göre gözenek hacim dağılımlarını göstermektedir.



Şekil 3.3. Odundan yapılmış aktif kömür için etkin yarıçapa göre diferansiyel gözenek - hacim dağılım eğrisi ( $V, \text{cm}^3/\text{g}; r, \text{Å}$ )

Çok kısa olan 2 nolu eğri, Gözenekler içine civa penetrasyonu deneylerinden bulunmuştur. 1 nolu eğri adsorpsiyon tabakalarının kalınlığı için yapılan hesabi düzeltmelerde alınan benzenin kılcal yoğunlaşmasının desorpsiyon kolundan hesaplanmıştır. 3. nolu eğri ise çok küçük kömür gözeneklerinin dağılım olasılığını ifade eder.  $0,19 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a eşit hacimli

mikrogözenekler için nisbeten dar bir gözenek dağılımı vardır ve bu, yaklaşık  $7 \text{ \AA}$  yarıçaplı mikrogözeneklerdeki küçük açılı x - ışını saçılımı deney verilerinden elde edilmiştir.

Şekil 3.3 dağılım eğrisi aslında temel gözenek çeşitleri kavramındaki makro, mezo ve mikrogözeneklerine önderlik eden, aktif kömürlerin boyutlarına göre çok modellenmiş yapısının gözenek hacim dağılımını yaklaşık genel bir sonuca bağlayabilir.

Böylece mikrogözenekler, adsorpsiyon uzayının hacim doldurulması yardımıyla karakterize edilmişlerdir. Mezo ve makrogözeneklerin yüzeyi üzerindeki adsorpsiyonlarda adsorpsiyon tabakalarının ardarda oluşumu gerçekleşir. Onların hacim doldurulmalarına önderlik eden, mezogözeneklerdeki buharın kılcal yoğunlaşması sorpsiyonun son basamağıdır. Gözeneklere civa penetrasyonu yapıldığında hem makro hem de mezogözenekler doldurulur ve bu, makrogözenek yapı parametresi üzerine bilgi verir. Böylece aktif kömürlerin çok modellenmiş yapıdaki gözenekli hacim dağılımı, değişik boyuttaki gözenekli aktif kömürlerin içinde yer alan adsorpsiyon ve kılcal olaylar arasında nicel ve nitel farklılıklar olarak açıkça belirtilerek korunan etkin yarıçapa göre yeterince önemli aktif kömürlerin çeşitli gözenekleri kavramını meydana getirmiştir. Doğal olarak bu fikirler genel önem taşır; bunlar diğer gözenekli adsorplayıcılara da uygulanabilir ve gözenekli adsorplayıcıların yapı çeşitlerine göre sınıflandırılmasında da bir temel olarak hizmet eder.

Çizelge 3.1. Tipik Aktif Kömürlerde Gözenek Dağılımı<sup>(35)</sup>.

	Mikrogözenek	Mezogözenek	Makrogözenek
Yarıçap ( $\text{\AA}$ )	$< 20$	$20 - 500$	$> 500$
Gözenek hacmi ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$0,15 - 0,5$	$0,02 - 0,1$	$0,2 - 0,5$
Yüzey alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$100 - 1000$	$10 - 100$	$0,5 - 2$

( Tanecik yoğunluğu  $0,6 - 0,9 \text{ g/cm}^3$ ; gözeneklilik  $0,4 - 0,6$  )

Tipik aktif kömürlerde gözenek verileri Çizelge 3.1.'de görülmektedir.



## BÖLÜM 4. MATERYAL VE YÖNTEM

### 4.1. Kullanılan Maddeler ve Özellikleri:

Aktif kömür üzerinde sulu çözeltiden bazı organik maddelerin adsorpsiyonunu temel alan bu çalışmada, kullanılan adsorplayıcı, adsorpsiyonu incelenen maddeler ve uygulanan yöntemler aşağıda verilmiştir:

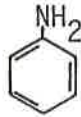
ADSORPLAYICI: olarak kullanılan aktif kömür Riedel - de Haaen AG. Seelze - Hannover firması tarafından üretilen ve kimyasal olarak aktifleştirilmiş odun kömürüdür.

Asit - baz titrasyon yöntemiyle adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan derişimleri bulunmuş olan organik asitler:

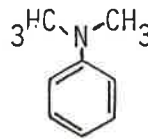
- a) Okzalik asit, (HOOC - COOH)
- b) Süksinik asit, (HOOC - CH<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>- COOH)
- c) Adipik asit. (HOOC - CH<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>- COOH)

Ultraviyole Spektrofotometrik yöntemle adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan derişimleri bulunmuş olan organik amin bileşikleri:

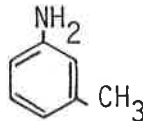
a) Anilin



b) N,N dimetil anilin



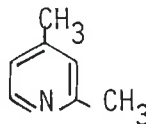
c) m - Toluidin



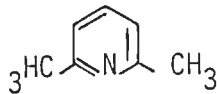
d) Pridin



e) 2,4 Lutidin



f) 2,6 Lutidin



Çalışılan maddelerin fiziksel özellikleri Çizelge 4.1'de görülmektedir ve Merck firmasından temin edilmişlerdir.

Çizelge 4.1 Çalışılan Organik Maddelerin Fiziksel Özellikleri

Maddenin Adı	Formülü	%	Mol Ağırlığı (g/mol)	K. N. °C	E.N. °C	Yoğunluğu
Okzalik Asit	$C_2H_2O_4$	99	90,04	sub 157	:189,5	:1,900
Süksinik Asit	$C_4H_6O_4$	99	118,09	235	188	1,572
Adipik Asit	$C_6H_{10}O_4$	99,6	146,14	265	153	1,360
Anilin	$C_6H_7N$	99	93,13	184,13	-6,3	1,022
m-Toluidin	$C_6H_9N$	99	107,16	203,35	-30,4	0,989
N,Ndimetil-anilin	$C_8H_{11}N$	95	121,18	194,15	2,45	0,956
Piridin	$C_5H_5N$	99	79,10	115,5	-42	0,982
2,4 dimetil-piridin	$C_7H_9N$	98	107,16	159	-	0,931
2,6 Dimetil-piridin	$C_7H_9N$	98	107,16	145,7	-4,1	0,922

#### 4.2. Kullanılan Aletler:

- Perkin - Elmer 402 spektrofotometresi
- ST 400 sabit sıcaklık çalkalayıcı banyosu.

#### 4.3. Adsorpsiyon Çözeltilerinin Hazırlanışı:

NaOH stok çözeltisi: 20gram sodyum hidroksit 1 litre suda çözülerek 0,5 N'lik bir çözelti elde edildi. Yapılacak olan harcamalar gözönüne alınarak, bu çözeltiden 500 mililitrelik bir kısım pipetle çekilerek 2,5 litreye tamamlandı. Hazırlanan bu stok çözelti metil kırmızısı indikatörü yanında ayarlı 0,1 N HCl çözeltisi ile titre edilerek ayarlandı.

Organik asit stok çözeltileri: Her bir organik asit çözeltisi 500 mililitre hacimde ve 0,5 N derişimde ayrı ayrı hazırlandı. Hazırlanan bu stok çözeltilerden 0,01 - 0,15 N arasında, değişik derişimlerde, 250'şer mililitrelik bir dizi çözelti hazırlandı. Bu çözeltiler fenolftalein indikatörü yanında ayarlı NaOH ile titre edilip ayarlandılar.

Organik amin stok çözeltileri: Her bir organik amin bileşiginden birer mililitre pipetle çekilip 250 mililitreye tamamlanarak stok çözeltiler hazırlandı. Bu stok çözeltilerin bir kısmı, kalibrasyon eğrilerini çizmek için değişik derişimlerde çözeltiler hazırlanmak üzere kullanıldı.

#### 4.4. Deneylerin yapılışı:

Organik asitlerin adsorpsiyonu:

Ayarlı 0,01 - 0,15 N arasındaki çözeltilerin 100'er mililitreleri, etüvde 120° C da safsızlığı giderilmiş birer gramlık aktif kömür ile 2 saat 24° C sabit sıcaklıkta çalkalandı. Ertesi gün, dinlenmiş olan çözeltilerin berrak kısımları santrifüjlenip süzöldü. Süzöntüler ayarlı NaOH ile titre edilip denge derişimleri saptandı. Başlangıç ve denge derişimleri arasındaki farkın kömür miktarına bölünmesiyle elde edilen adsorpsiyon değerinin denge derişimine karşı grafiğe geçirilmesiyle her bir organik asit için adsorpsiyon izotermi çizildi (Çizelge- 5.1, 5.2, 5.3 ; Grafik - 9, 10, 11, 12).

Daha sonra, adsorpsiyon verilerinin Freundlich izotermine uygunluğu öngörülerek aynı izotermler logaritmik olarak çizilmiş (Grafik- 21, 22, 23 )

ve elde edilen doğrunun ordinatı kesim noktasından  $\log k$ , eğiminden ise  $1/n$  değerleri, dolayısıyla  $k$  ve  $n$  sabitleri hesaplandı. Bu değerler Çizelge 5.11'de görülmektedir.

Organik amin bileşiklerinin kalibrasyon eğrilerinin hazırlanması:

Her bir organik amin bileşiği için hazırlanan stok çözeltilerden değişik derişimlerde bir dizi 100'er mililitrelik çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilerin 190 ile 310 nm aralığında absorbanları belirlendi. Örnek olarak anilin için kalibrasyon verileri Çizelge 5.4'de, kalibrasyon pikleri ise Grafik 1'de verilmektedir. Absorbans değerleri derişimlere karşı grafiğe geçirilerek anilin için kalibrasyon eğrisi çizildi. (Grafik 2).

Organik amin bileşiklerinin adsorpsiyonu:

Stok çözeltilerden, değişik derişimlerde çözeltiler hazırlamak için belli mililitreler çekilip 100'er mililitreye tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltiler  $24^{\circ}\text{C}$  sabit sıcaklıkta 8 saat süreyle 0,2 gram aktif kömürle çalkalandı. Bir gece dinlenmeye bırakılan çözeltilerin berrak kısımları santrifüjlenip, süzüldü. Absorbans değerleri belirlendi. Buna ilişkin grafikler, Grafik-3'den Grafik-8'e kadar yer almaktadır. Daha sonra önceden çizilen kalibrasyon eğrilerinden denge derişimleri hesaplandı. Başlangıç ve denge derişimleri arasındaki farkın kömür miktarına bölünmesiyle elde edilen adsorpsiyon değerlerinin denge derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle adsorpsiyon izotermleri çizildi (Çizelge-5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9, 5.10; Grafik-13, 14, 15, 16, 17, 18; 19, 20). Daha sonra aynı izotermler, çizgisel Freundlich izotermleri halinde çizilerek (Grafik-24, 25, 26, 27, 28, 29) elde edilen doğrunun ordinatı kesim noktasından  $\log k$ , eğiminden ise  $1/n$  değerleri, dolayısıyla  $k$  ve  $n$  sabitleri (Çizelge-5.11) saptandı.

## 5.1. ÇİZELGELER

Ölçüm Noktası	İlk derişim ( $C_0$ , eşd. g / l ) $\times 10^2$	Son derişim ( $C$ , eşd. g / l ) $\times 10^2$	Adsorplanan miktar ( $C_0 - C$ /m,eşd.g/l/m ) $\times 10^2$
1	1,06	0,58	0,48
2	2,03	1,25	0,77
3	3,00	2,03	0,96
4	3,96	2,85	1,11
5	4,93	3,63	1,30
6	6,00	4,55	1,45
7	7,93	6,19	1,74
8	9,87	8,03	1,84
9	12,77	10,74	2,03
10	14,81	12,58	2,22

Çizelge - 5.1 Aktif kömür üzerinde okzalik asitin adsorpsiyon verileri  
(Kömür miktarı:1 g)

Ölçüm Noktası	İlk derişim ( $C_0$ , eşd. g / l ) $\times 10^2$	Son derişim ( $C$ , eşd. g / l ) $\times 10^2$	Adsorplanan miktar ( $C_0 - C$ /m,eşd.g/l/m ) $\times 10^2$
1	0,96	0,15	0,82
2	2,03	0,58	1,45
3	3,00	0,96	2,03
4	4,06	1,74	2,31
5	5,03	2,61	2,42
6	5,91	3,38	2,51
7	6,96	4,35	2,60
8	7,93	5,13	2,80
9	8,95	5,90	3,04
10	9,87	7,06	2,80
11	14,95	11,93	3,02

Çizelge - 5.2 Aktif kömür üzerinde süksinik asitin adsorpsiyon verileri  
(Kömür miktarı:1 g)

ölçüm Noktası	İlk derişim ( $C_0$ , eşd. g / l ) x $10^{-2}$	Son derişim (C, eşd.g / l ) x $10^{-2}$	Adsorplanan miktar ( $C_0 - C/m$ , eşd.g/l/g) x $10^{-2}$
1	1,07	0,09	0,98
2	2,03	0,19	1,84
3	3,00	0,63	2,37
4	4,06	1,21	2,85
5	4,93	2,03	2,90
6	6,00	2,90	3,09
7	7,93	4,64	3,29
8	9,97	6,49	3,48
9	15,00	11,32	3,68

Çizelge - 5.3 Aktif kömür üzerinde adipik asitin adsorpsiyon verileri  
(Kömür miktarı:1 g)

Ölçüm Noktası	Anilin	
	Derişim (mol/l) $\times 10^5$	Absorbans
1	1	0,05
2	2	0,12
3	3	0,20
4	4	0,32
5	5	0,40
6	6	0,48
7	7	0,59
8	8	0,67
9	9	0,82
10	10	0,94

Çizelge-5.4 Anilin kalibrasyon eğrisi verileri.

Ölçüm Noktası	İlk derişim ( $C_0$ , mol/l) $\times 10^3$	Son çözeltinin Absorbansı	Son derişim ( $C$ , mol/l) $\times 10^5$	Adsorplanan miktar ( $C_0 - C/m$ , mol/l/g) $\times 10^3$
1	1	0,36	4,59	4,77
2	1,2	0,47	5,84	5,70
3	1,4	0,73	8,78	6,56
4	1,6	1,06	12,52	7,37
5	1,8	1,40	16 37	8,18

Çizelge-5.5 Aktif kömür üzerinde anilin adsorpsiyon verileri.

(Kömür miktarı: 0,2 g)

Ölçüm Noktası	İlk derişim ( $C_0$ , mol/l) $\times 10^3$	Son çözeltinin Absorbansı	Son derişim ( $C$ , mol/l) $\times 10^5$	Adsorplanan miktar ( $C_0 - C/m$ , mol/l/g) $\times 10^3$
1	1,8	0,38	4,82	8,76
2	2,0	0,53	7,45	9,62
3	2,4	0,82	12,54	11,37
4	2,8	1,42	23,07	12,84
5	3,2	0,39 $\times 5^*$	32,36	14,38
6	3,6	0,46 $\times 5$	38,50	16,07
7	4,0	0,66 $\times 5$	56,05	17,19
8	4,4	0,89 $\times 6$	91,84	17,40
9	4,8	0,90 $\times 7$	108,68	18,56
10	5,2	1,14 $\times 7$	138,15	19,09
11	5,6	1,33 $\times 7$	161,49	19,90

Çizelge 5.6 Aktif kömür üzerinde m- Toluidinin adsorpsiyon verileri

\* seyrelme (Kömür miktarı: 0,2 g)

Ölçüm Noktası	İlk derişim ( $C_0$ , mol/l) $\times 10^3$	Son çözeltinin Absorbansı	Son derişim ( $C$ , mol/l) $\times 10^5$	Adsorplanan miktar ( $C_0 - C/m$ , mol/l/g) $\times 10^3$
1	3,0	0,34	3,18	14,84
2	3,5	0,39	3,59	17,32
3	4,0	0,47	4,23	19,78
4	4,5	0,85	7,30	22,13
5	5,0	0,89	7,63	24,61
6	5,5	1,04	8,84	27,05
7	6,5	1,13	9,56	32,02
8	7,0	1,43	11,99	34,40
9	7,5	1,27 $\times 3$	31,20	35,94
10	8,0	0,46 $\times 7$	26,45	38,67
11	8,5	0,94 $\times 7$	53,59	39,82
12	9,0	1,42 $\times 8$	92,20	40,39

Çizelge - 5.7 Aktif kömür üzerinde N,N dimetilanilin adsorpsiyon verileri (Kömür miktarı: 0,2 g)



Ölçüm Noktası	İlk derişim ( $C_0$ , mol/l) $\times 10^3$	Son çözeltinin Absorbansı	Son derişim ( $C$ , mol/l) $\times 10^5$	Adsorplanan miktar ( $C_0 - C/m$ , mol/l/g) $\times 10^3$
1	0,8	0,31	7,49	3,62
2	1,0	0,46	12,68	4,36
3	1,4	0,84	25,83	5,7
4	1,8	1,28	41,06	6,94
5	2,2	0,42 x 5	69,43	7,50
6	2,6	0,59 x 5	98,84	8,0
7	3,0	0,76 x 5	128,25	8,5
8	3,4	0,87 x 5	147,29	9,6
9	3,8	1,02 x 5	173,24	10,3

Çizelge- 5.8 Aktif kömür üzerinde piridinin adsorpsiyon verileri.

(Kömür miktarı : 0,2 g )

Ölçüm Noktası	İlk derişim ( $C_0$ , mol/l) $\times 10^3$	Son çözeltinin Absorbansı	Son derişim ( $C$ , mol/l) $\times 10^5$	Adsorplanan miktar ( $C_0 - C/m$ , mol/l/g) $\times 10^3$
1	1,0	0,22	2,33	4,88
2	1,4	0,40	7,33	6,63
3	1,8	0,56	11,77	8,41
4	2,2	0,86	20,11	9,99
5	2,6	1,18	29,00	11,55
6	3,0	1,45	36,50	13,17
7	3,4	0,37 x 7	68,16	13,59
8	3,8	0,47 x 7	87,61	14,61
9	4,4	0,61 x 7	114,83	15,25
10	4,6	0,70 x 7	132,33	16,38
11	5,0	0,83 x 7	157,61	17,11
12	5,4	1,01 x 7	192,61	17,36

Çizelge -5.9 Aktif kömür üzerinde 2,4 Lutidinin adsorpsiyon verileri.

(Kömür miktarı : 0,2 g )

Ölçüm Noktası	İlk derişim <sub>3</sub> (C <sub>0</sub> , mol/l) x 10 <sup>3</sup>	Son çözeltinin Absorbansı	Son derişim <sub>5</sub> (C, mol/l) x 10 <sup>5</sup>	Adsorplanan miktar (C <sub>0</sub> -C/m,mol/l/g)x10 <sup>3</sup>
1	1,0	0,14	3,48	4,82
2	1,4	0,30	7,33	6,63
3	1,8	0,49	11,90	8,40
4	2,2	0,80	19,37	10,03
5	2,6	1,19	28,76	11,56
6	3,0	0,85 x 2	41 04	12,94
7	3,4	0,63 x 4	60,78	13,96
8	- 3,8	0,50 x 7	84,38	14,78
9	4,2	0,48 x 9	104,13	15,79
10	4,6	0,57 x 9	123,63	16,81
11	5,0	0,72 x 9	156,14	17,19
12	5,4	0,84 x 9	182,14	17,89

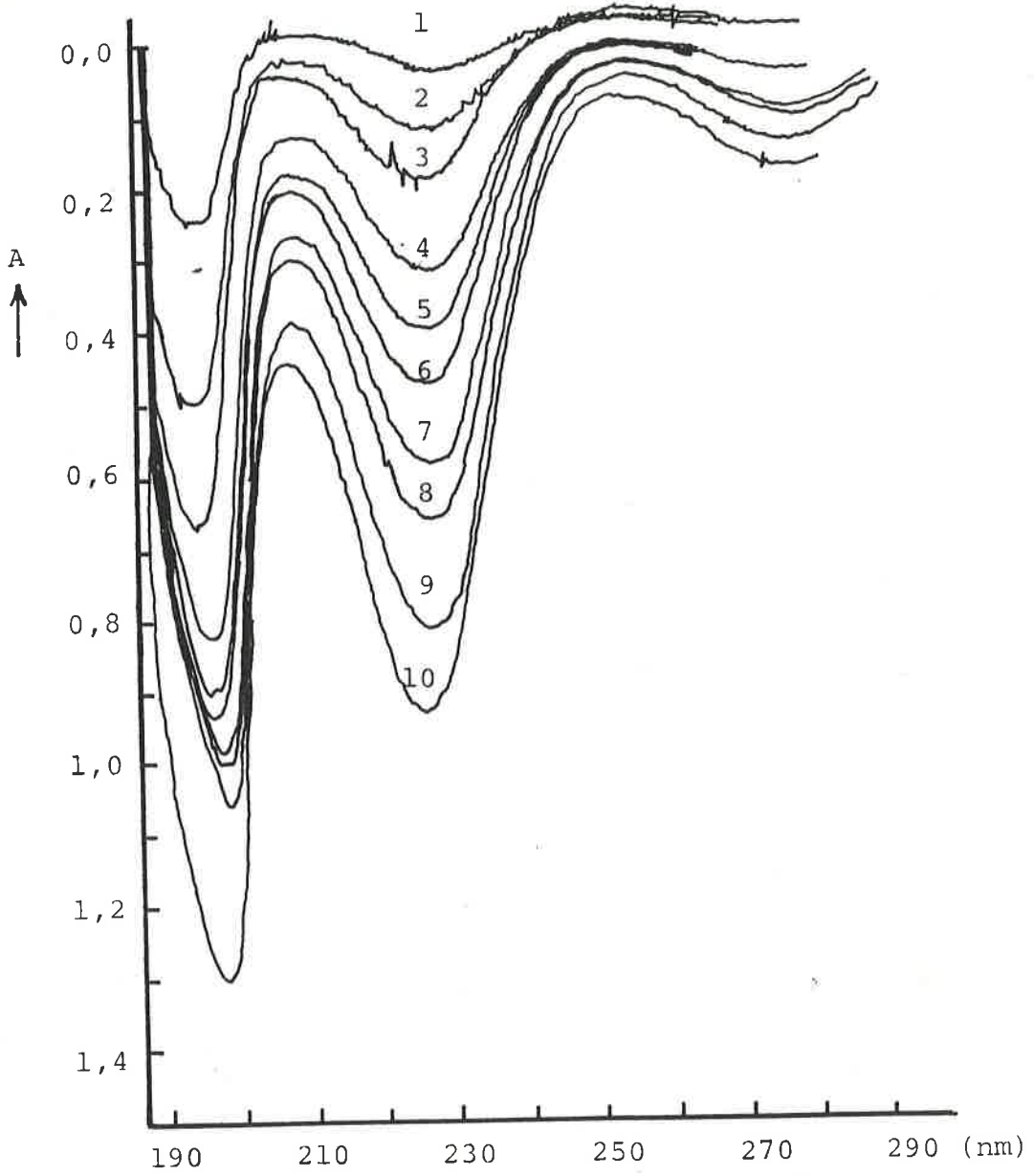
Çizelge - 5.10 Aktif kömür üzerinde 2,6 Lutidinin adsorpsiyon verileri.

(Kömür miktarı : 0,2 g)

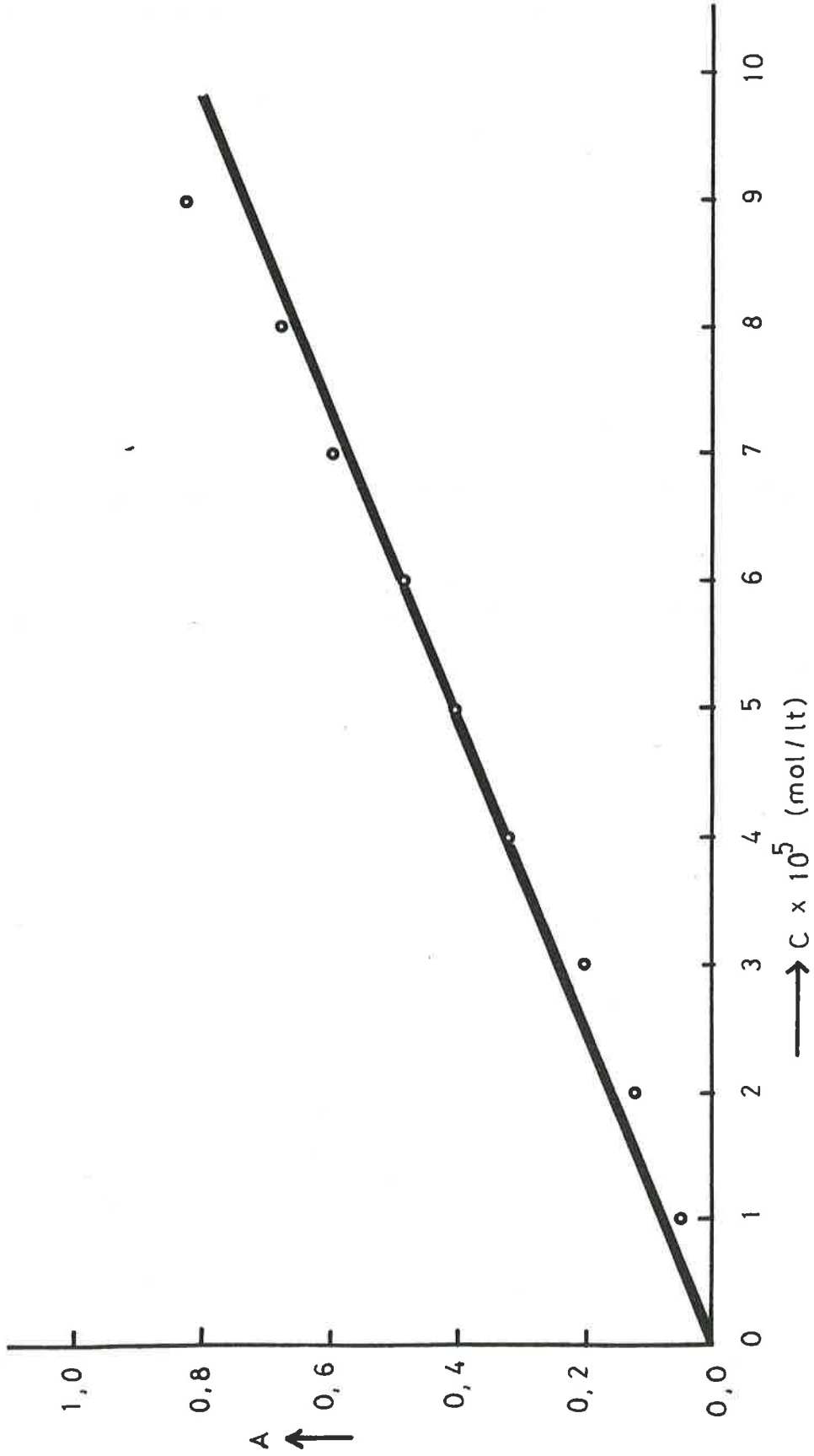
Maddenin Adı	k	n
Okzalik Asit	0,065	2,049
Süksilik Asit	0,067	3,424
Adipik Asit	0,072	4,098
Anilin	0,272	2,500
m - Toluidin	0,083	4,560
N,N dimetilanilin	0,373	3,460
Piridin	0,073	3,205
2,4 Lutidin	0,113	3,460
2,6 Lutidin	0,144	3,134

Çizelge - 5.11 Çalışılan organik maddelerin k ve n sabitleri

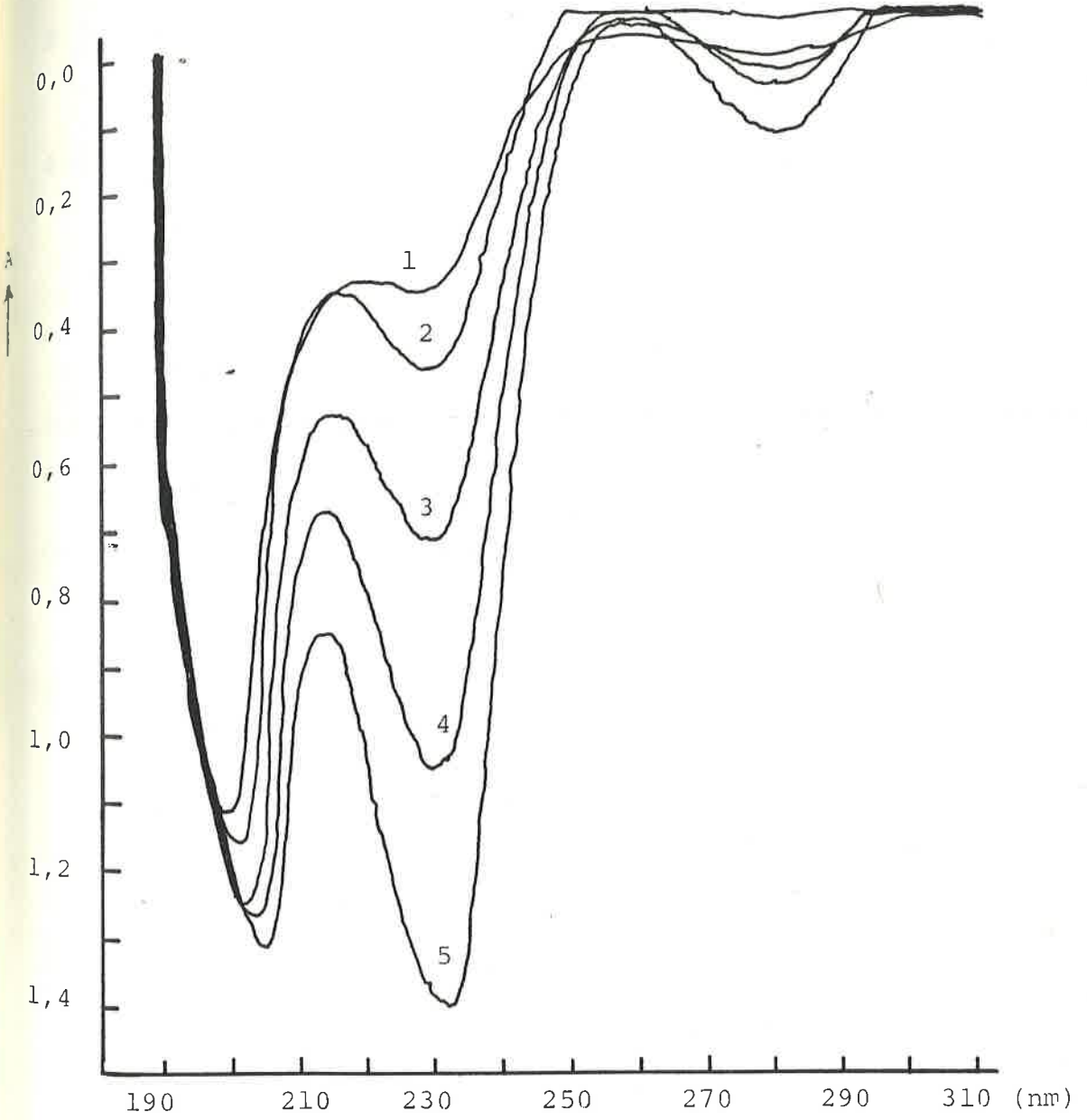
## 5.2 Grafikler



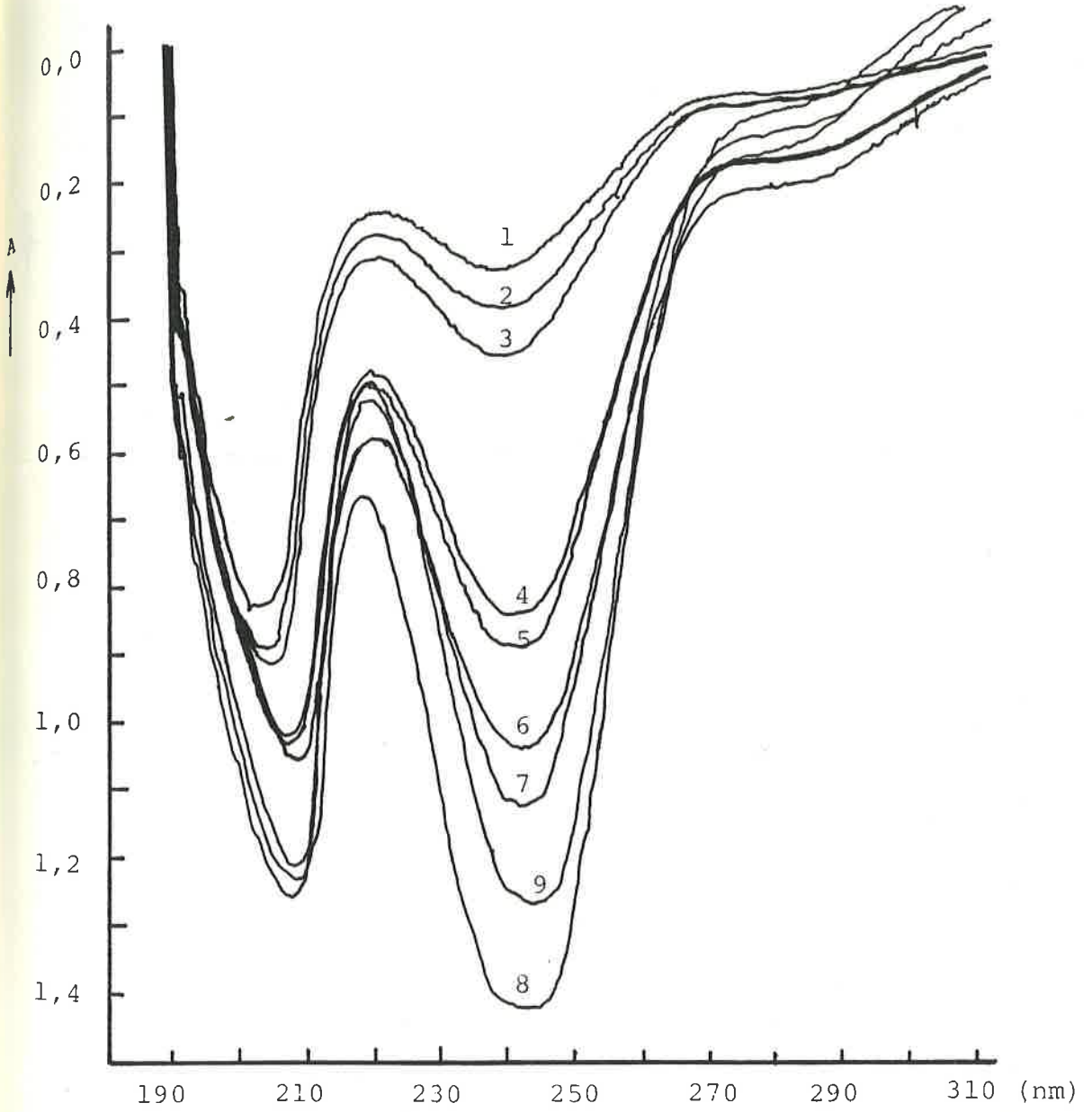
GRAFİK 1. Anilin sulu çözeltilerinin UV-kalibrasyon pikleri.



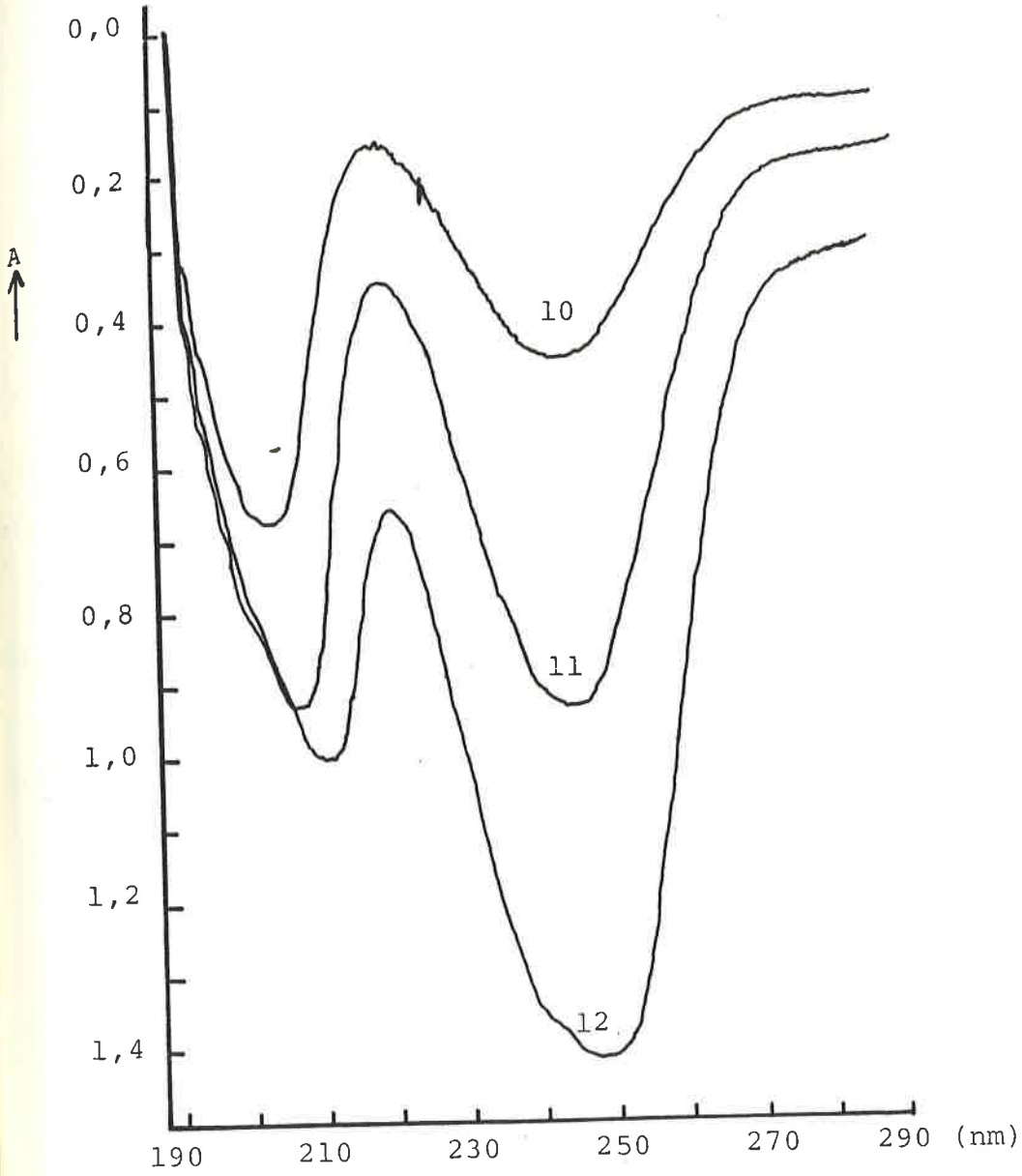
GRAFİK 2 Anilinin sulu çözeltilerinin kalibrasyon eğrisi.



GRAFİK - 3. Aktif kömürde sulu çözeltiden anilin adsorpsiyonunda denge çözeltilerinin UV-absorpsiyon pikleri.

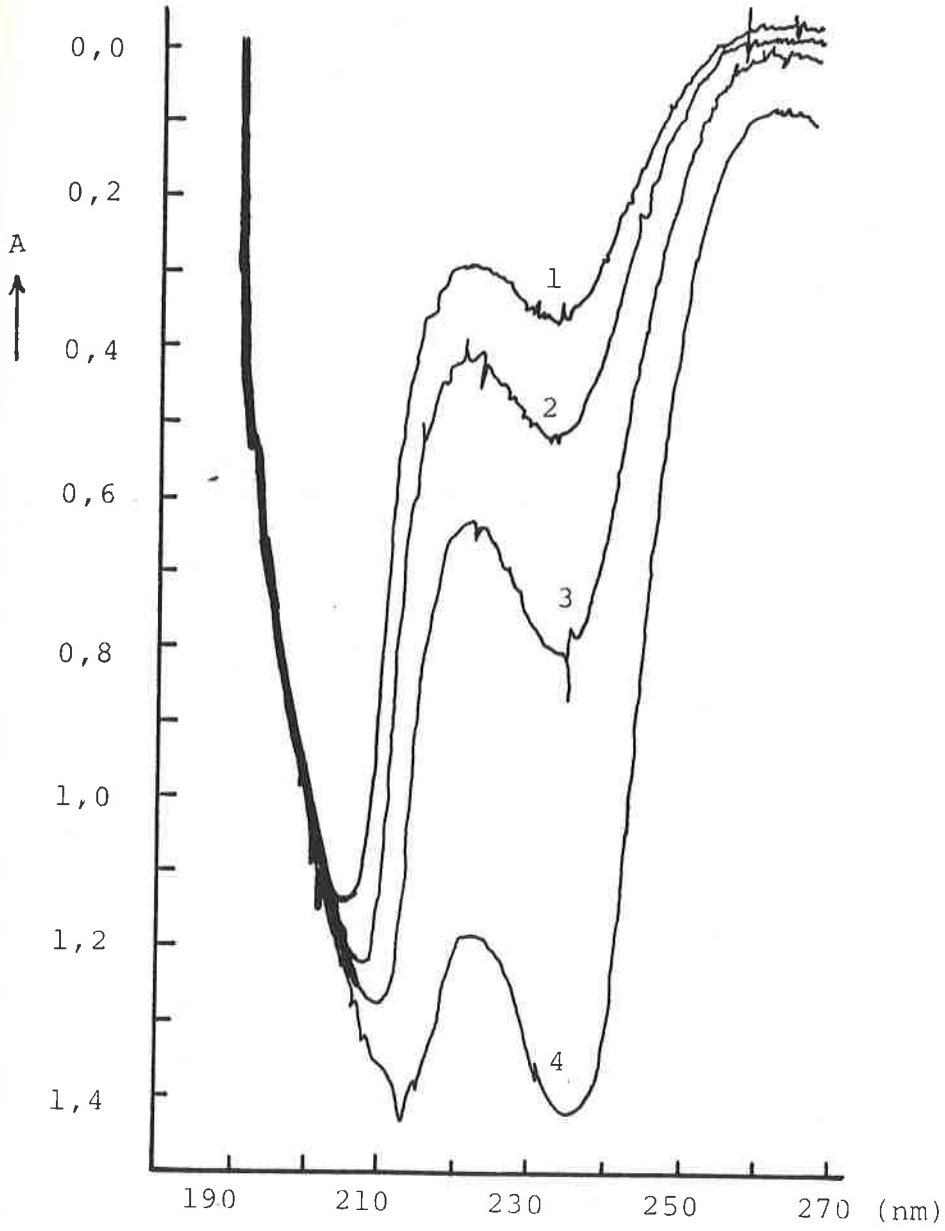


GRAFİK - 4.a. Aktif kömürde sulu çözeltiden N,N dimetil-anilin adsorpsiyonunda denge çözeltilerinin UV-absorpsiyon pikleri.

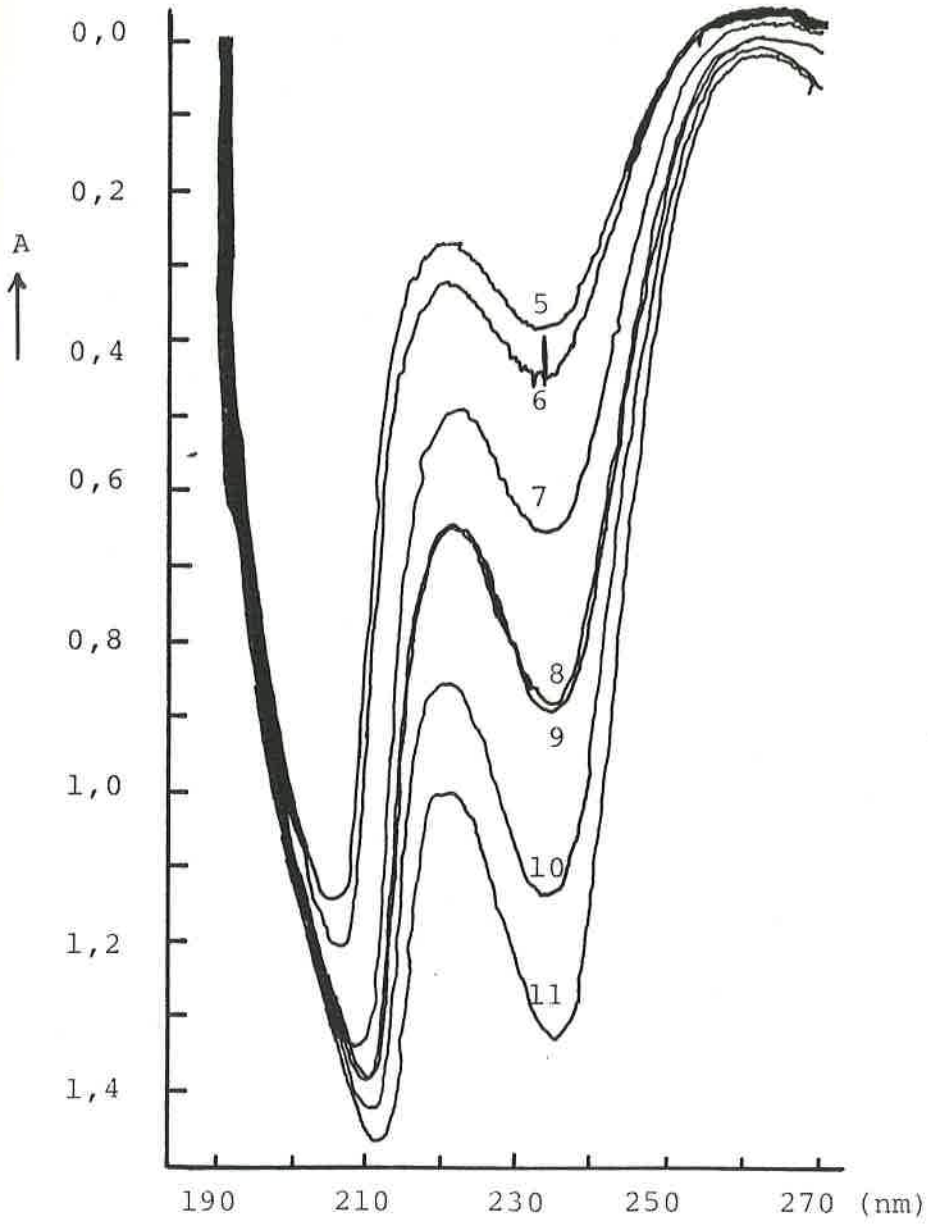


GRAFİK -4-b. Aktif kömürde sulu çözeltiden N,N dimetil-anilin adsorpsiyonunda denge çözeltilerinin UV-absorpsiyon pikleri.

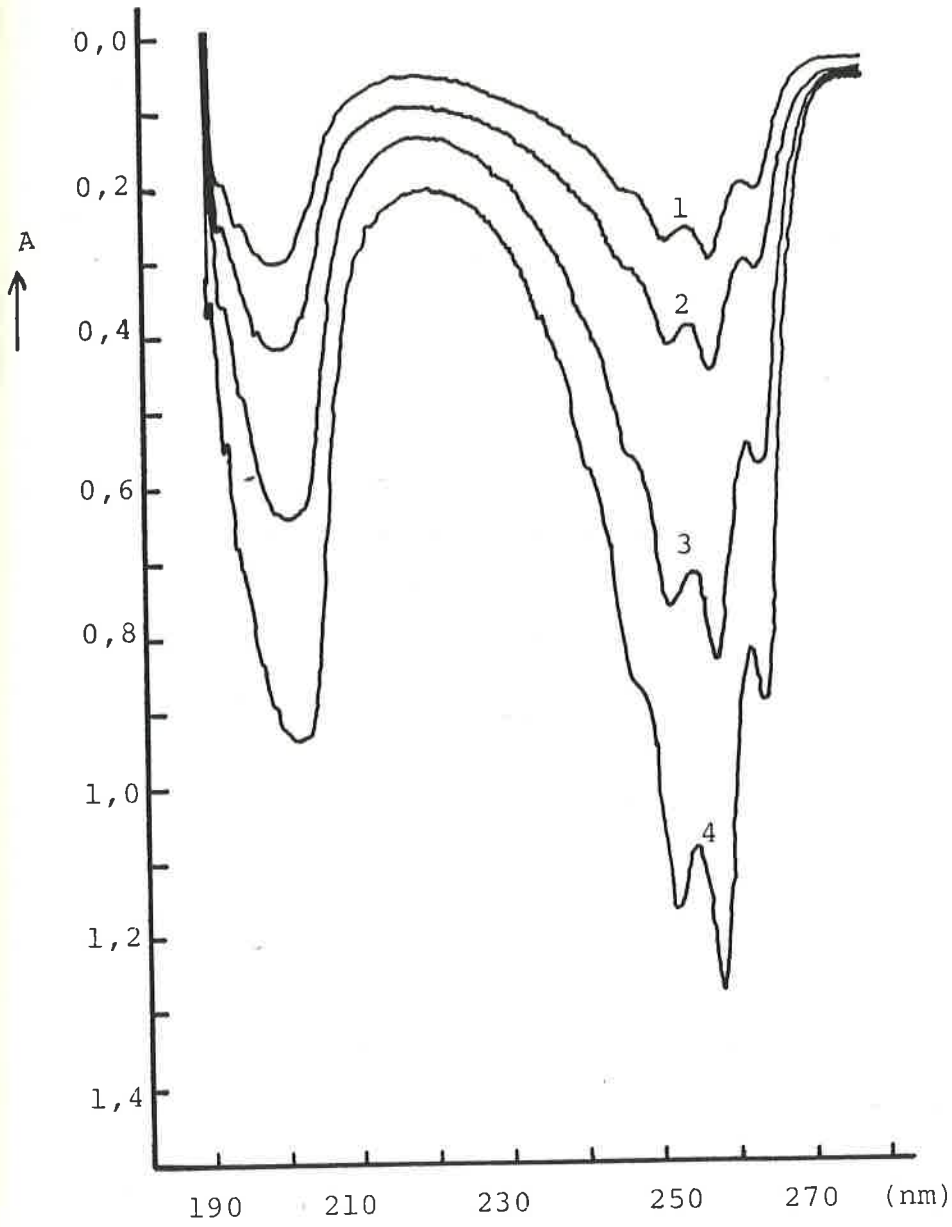




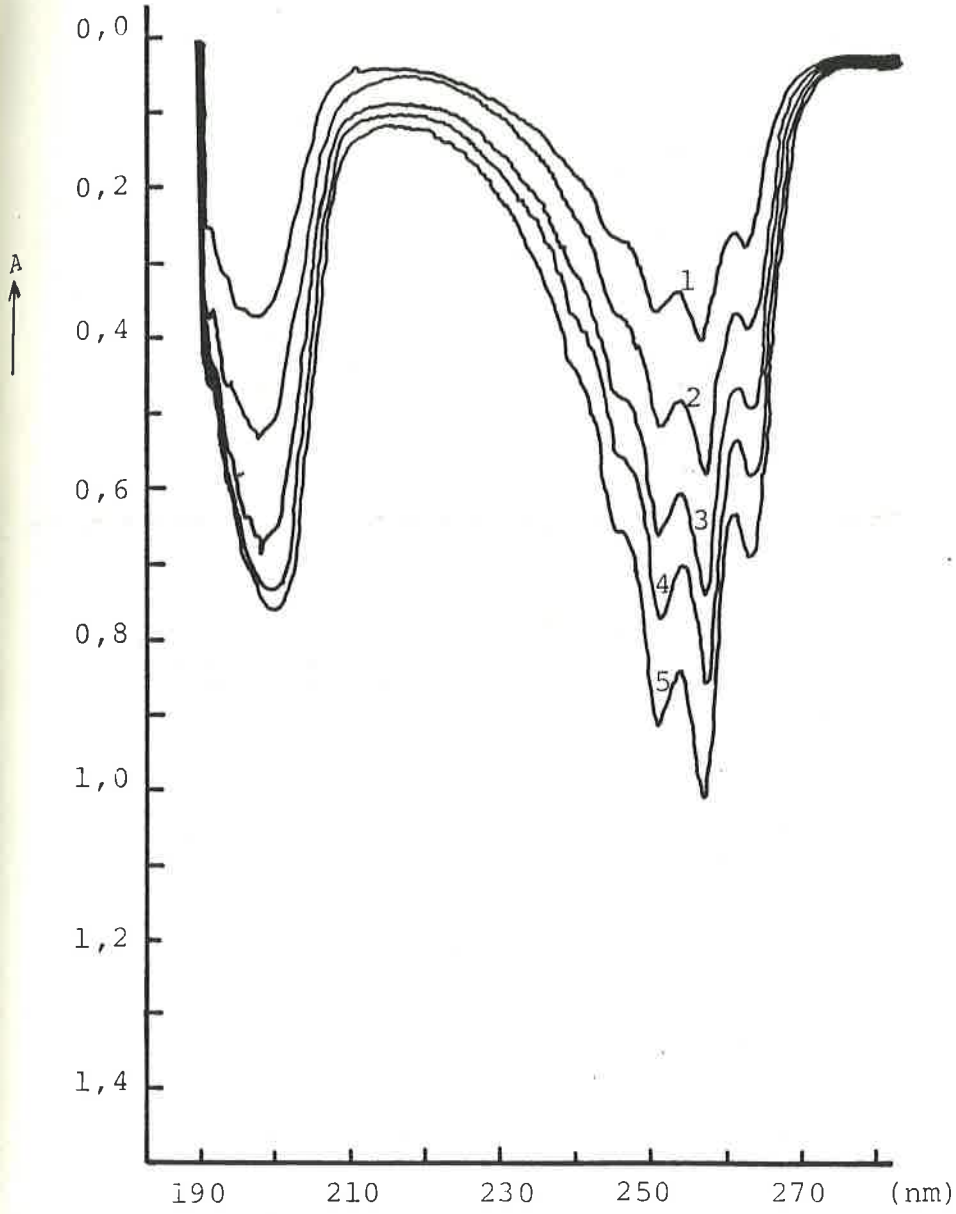
GRAFİK -5 -a. Aktif kömürde sulu çözeltiden m-toluidin adsorpsiyonunda denge çözeltilerinin UV-absorpsiyon pikleri.



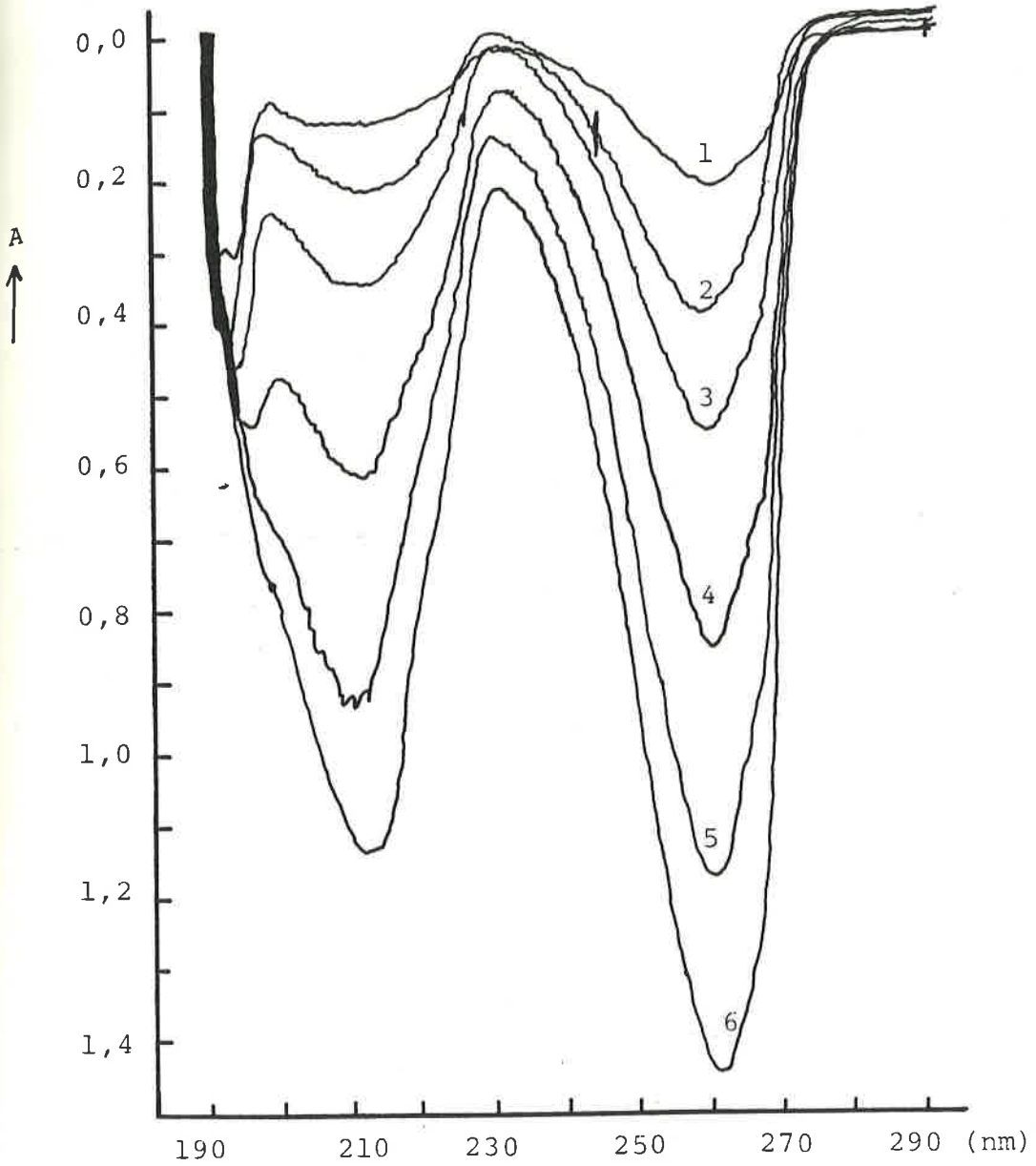
GRAFİK -5-b. Aktif kömürde sulu çözeltiden m-toluidin adsorpsiyonunda denge çözeltilerinin UV-absorpsiyon pikleri.



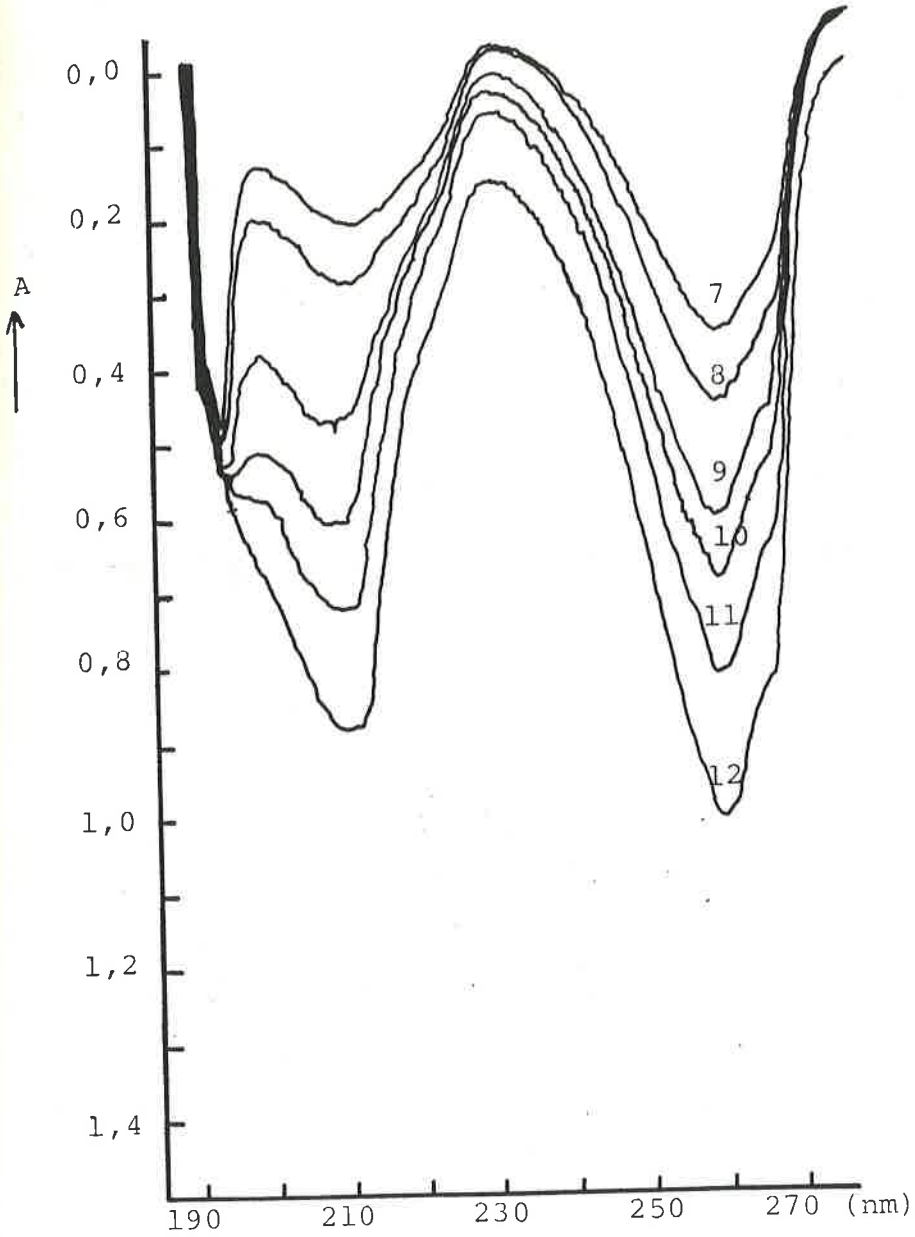
GRAFİK - 6-a. Aktif kömürde sulu çözeltiden piridin adsorpsiyonunda denge çözeltilerinin UV-absorpsiyon pikleri.



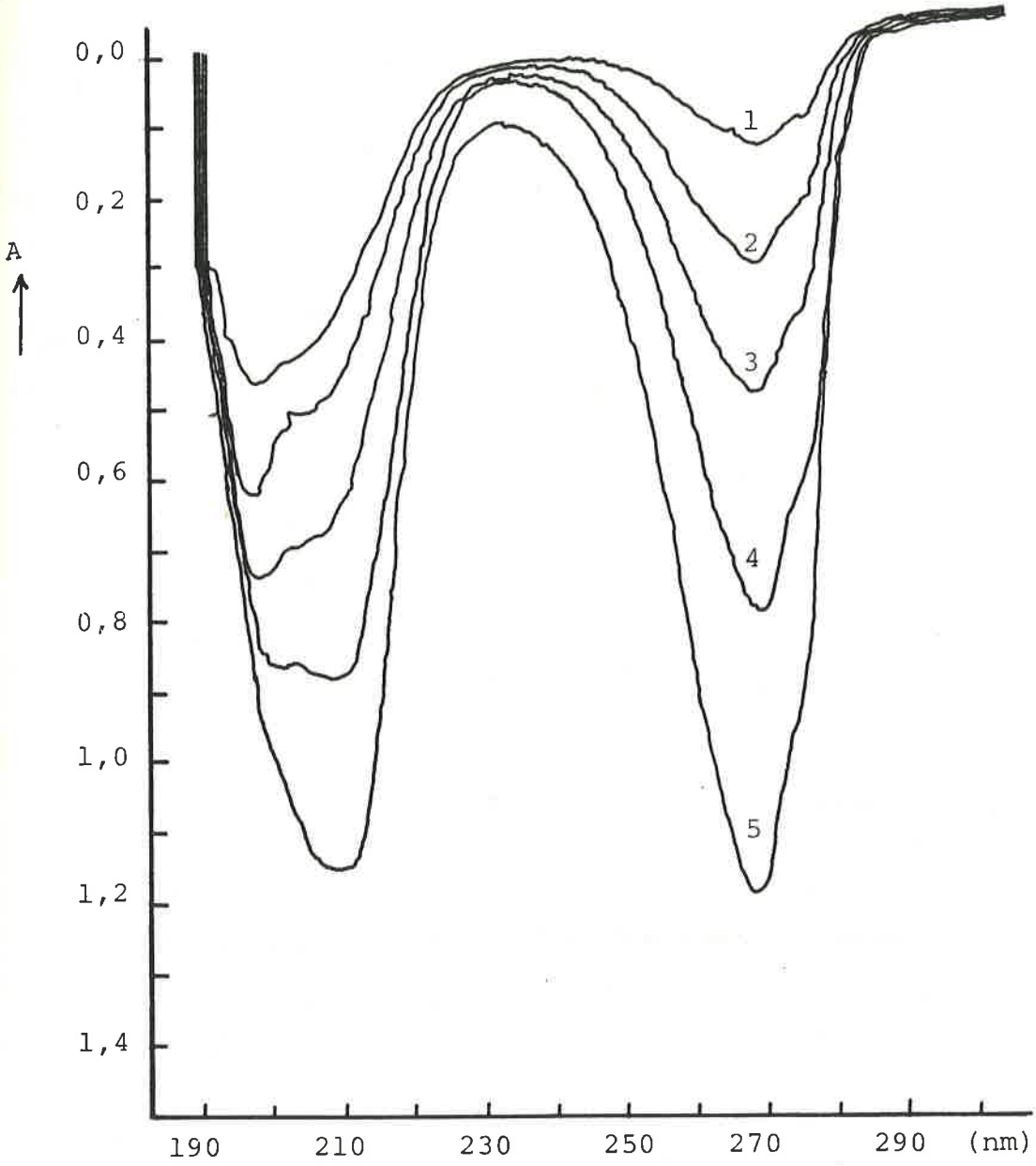
GRAFİK - 6-b. Aktif kömürde sulu çözeltiden piridin adsorpsiyonunda denge çözeltilerinin UV-absorpsiyon pikleri.



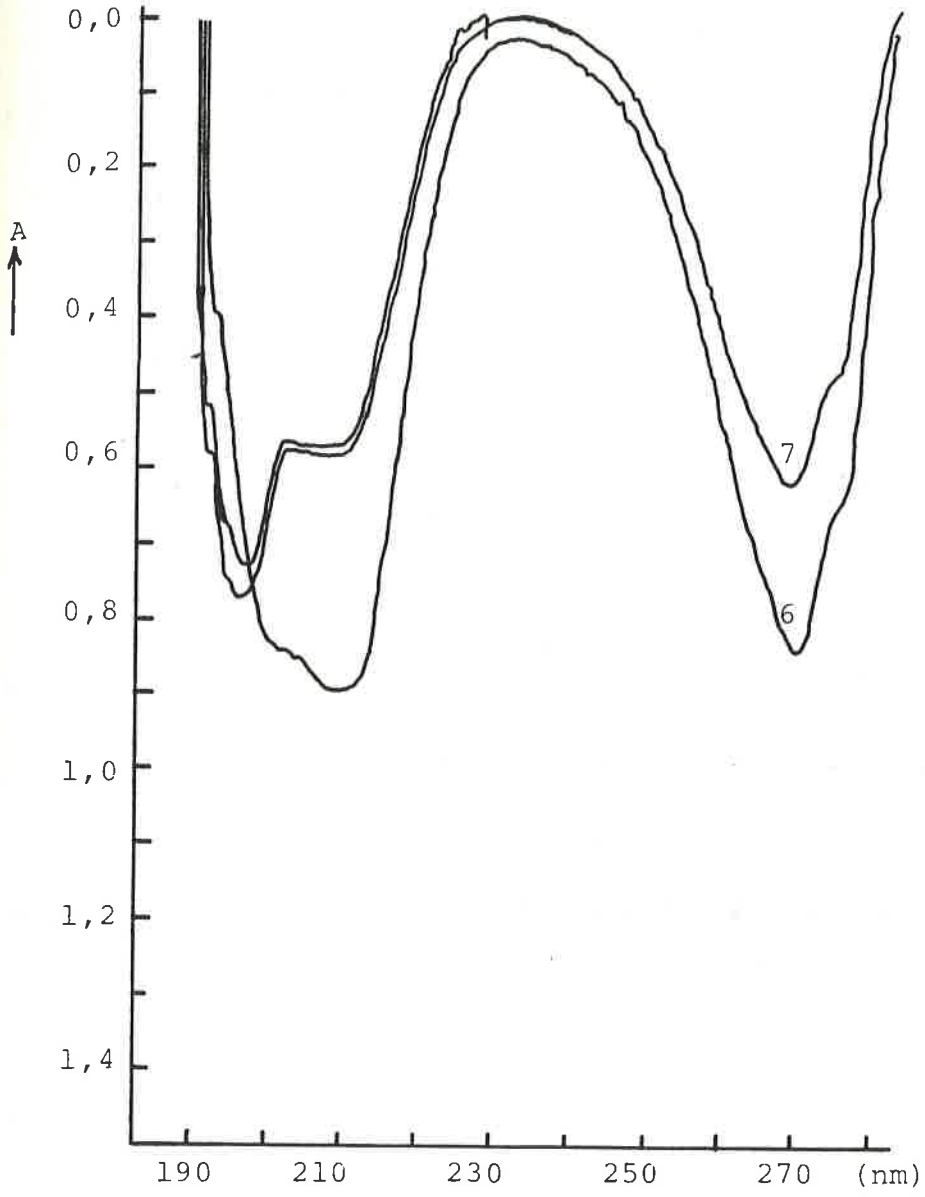
GRAFİK -7-a. Aktif kömürde sulu çözeltiden 2,4 lutidin adsorpsiyonunda denge çözeltilerinin UV-absorpsiyon pikleri.



GRAFİK 7 -b. Aktif kömürde sulu çözeltiden 2,4 lütidin adsorpsiyonunda denge çözeltilerinin UV-absorpsiyon pikleri.

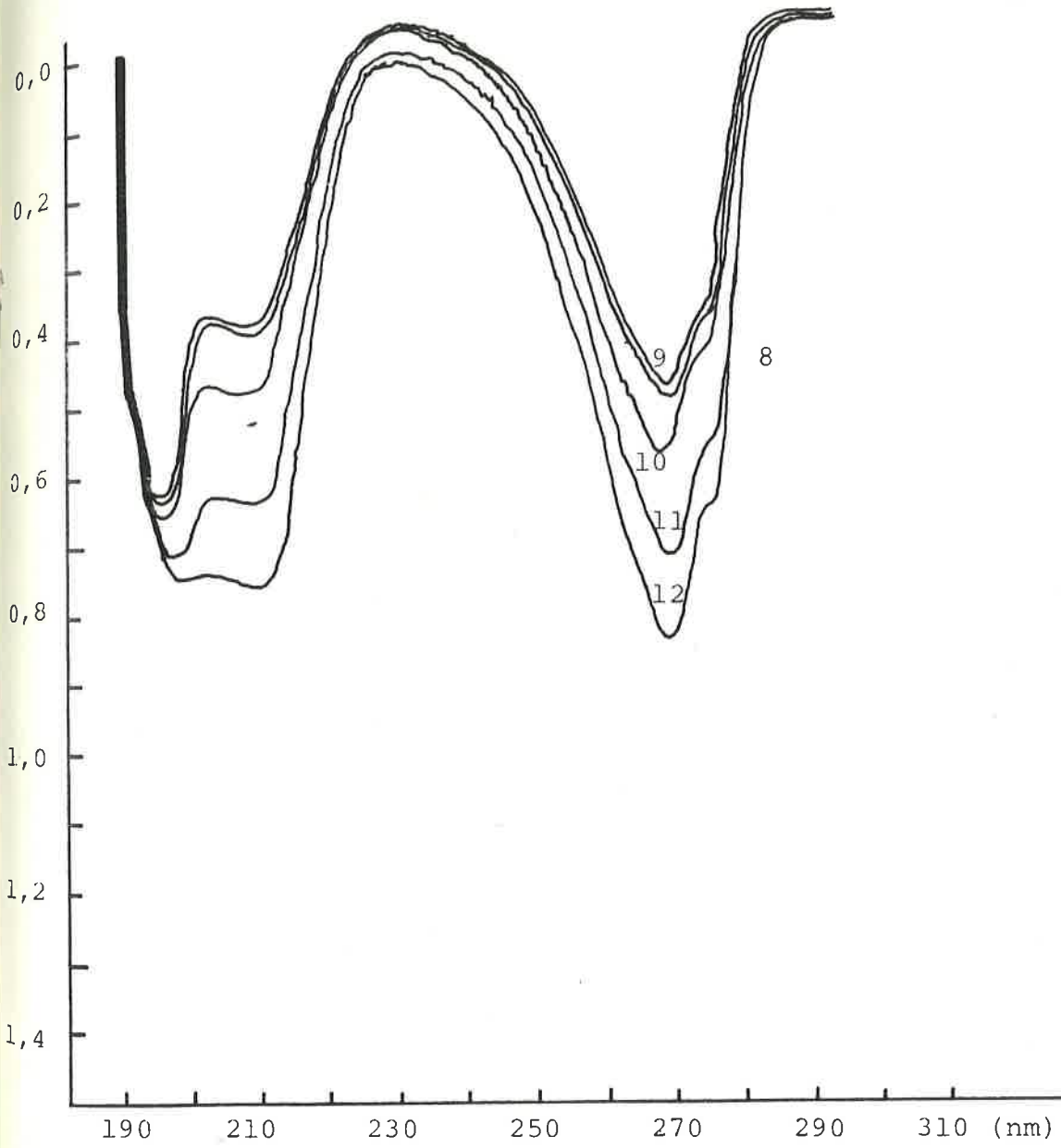


GRAFİK - 8-a. Aktif kömürde sulu çözeltiden 2,6 lutidin adsorpsiyonunda denge çözeltilerinin UV-absorpsiyon pikleri.

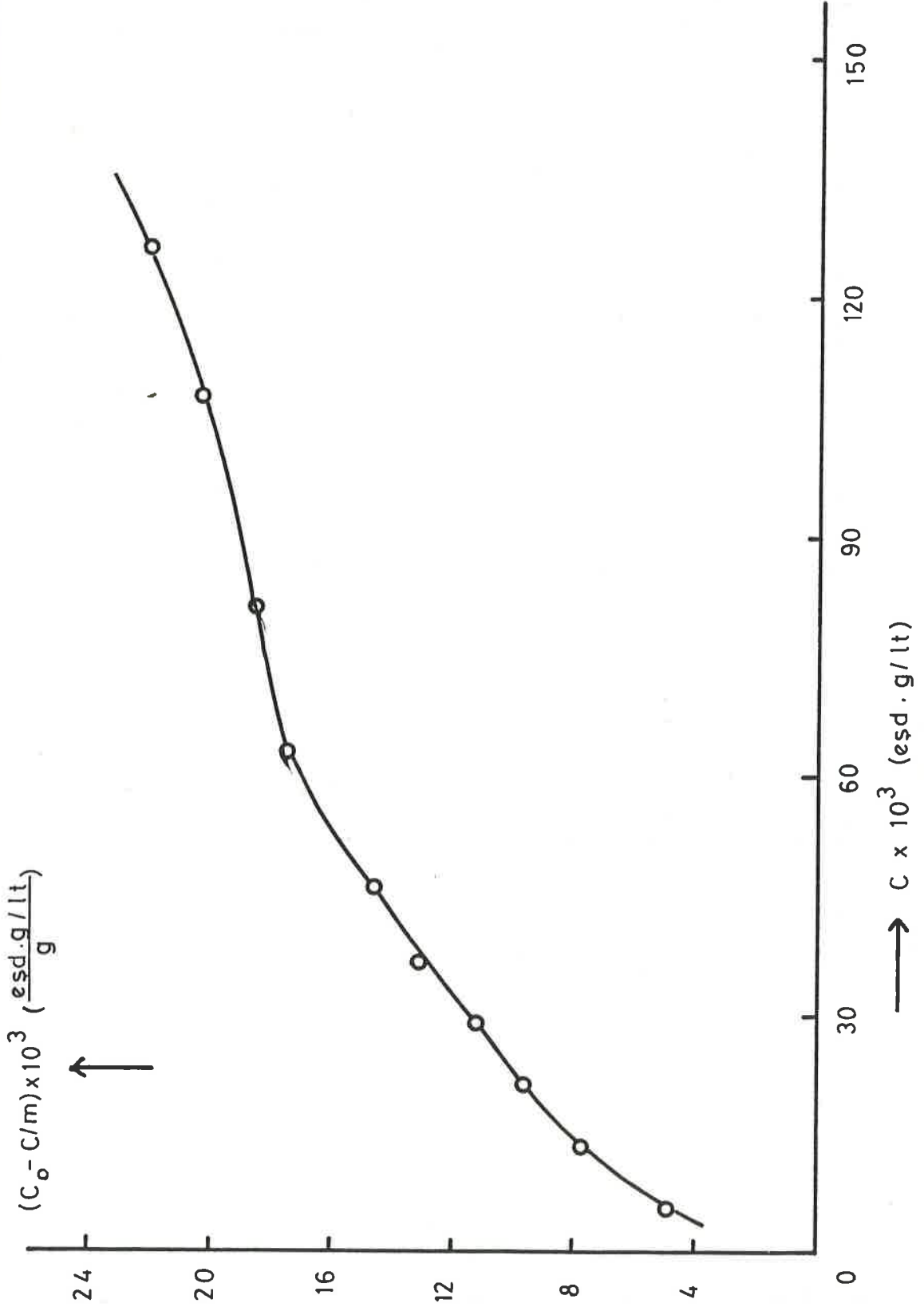


GRAFİK - 8-b. Aktif kömürde sulu çözeltiden 2,6 lutidin adsorpsiyonunda denge çözeltilerinin UV-absorpsiyon pikleri.

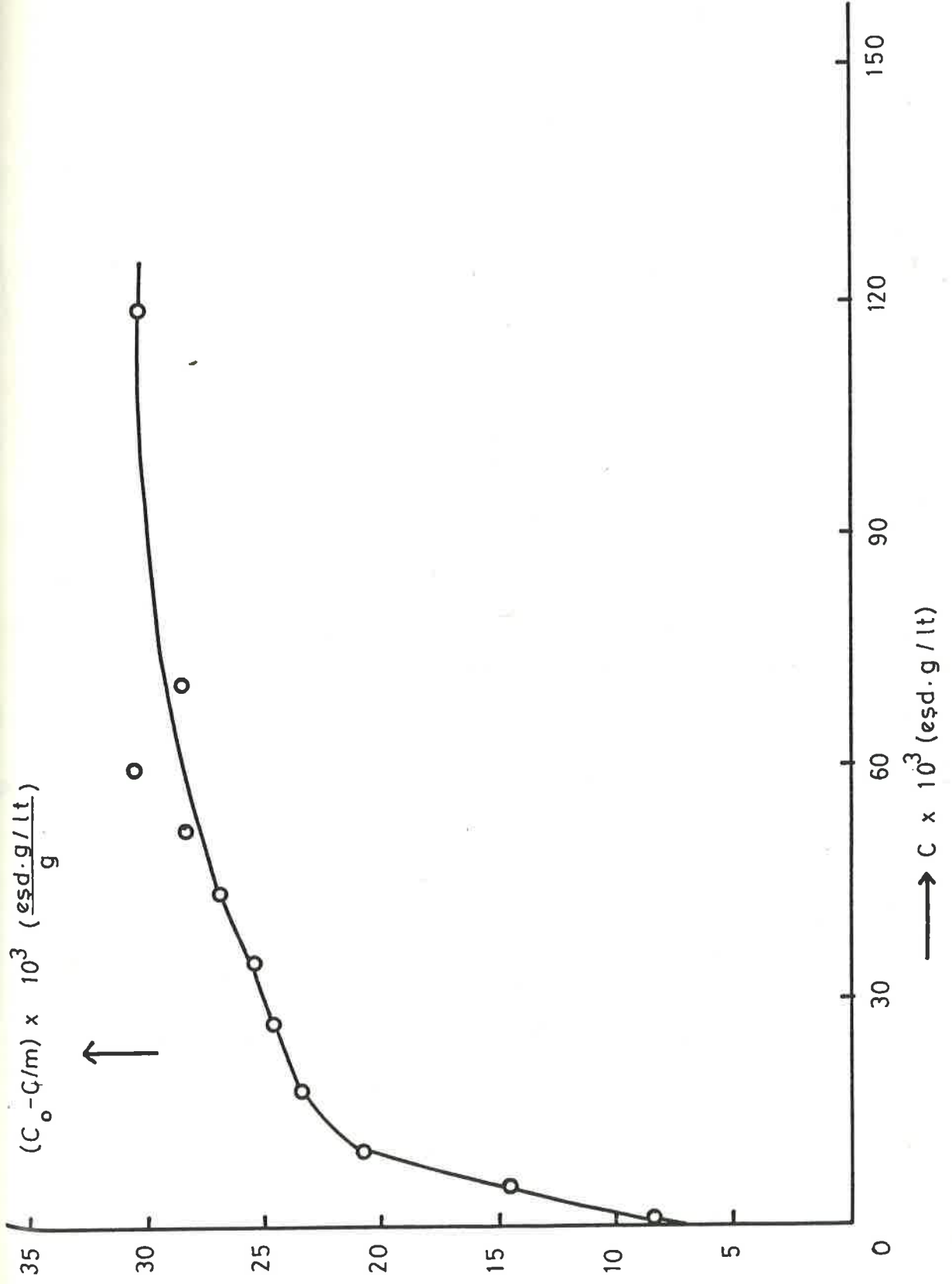




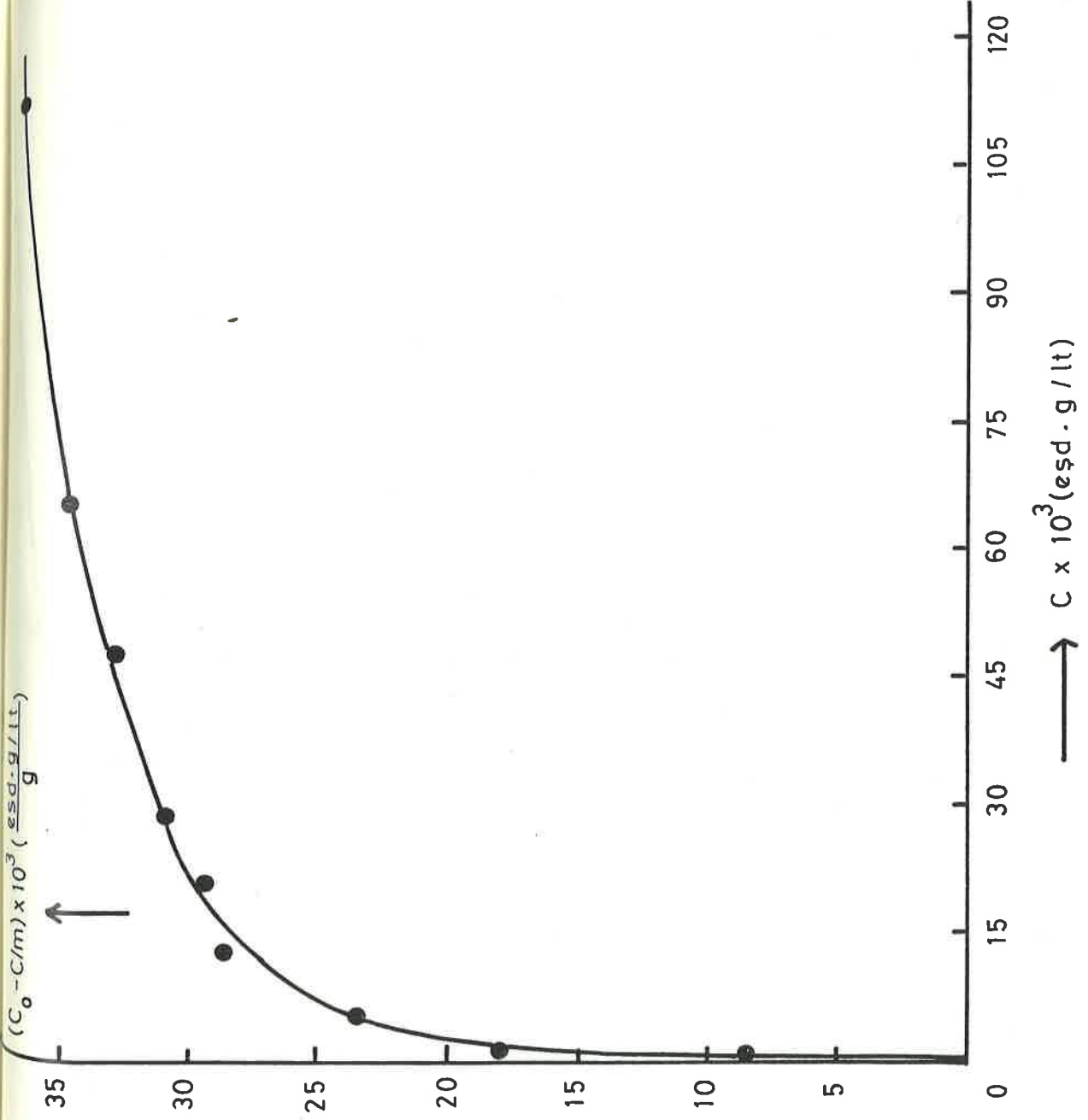
GRAFİK -8-c. Aktif kömürde sulu çözeltiden 2,6 lutidin adsorpsiyonunda denge çözeltilerinin UV-absorpsiyon pikleri.



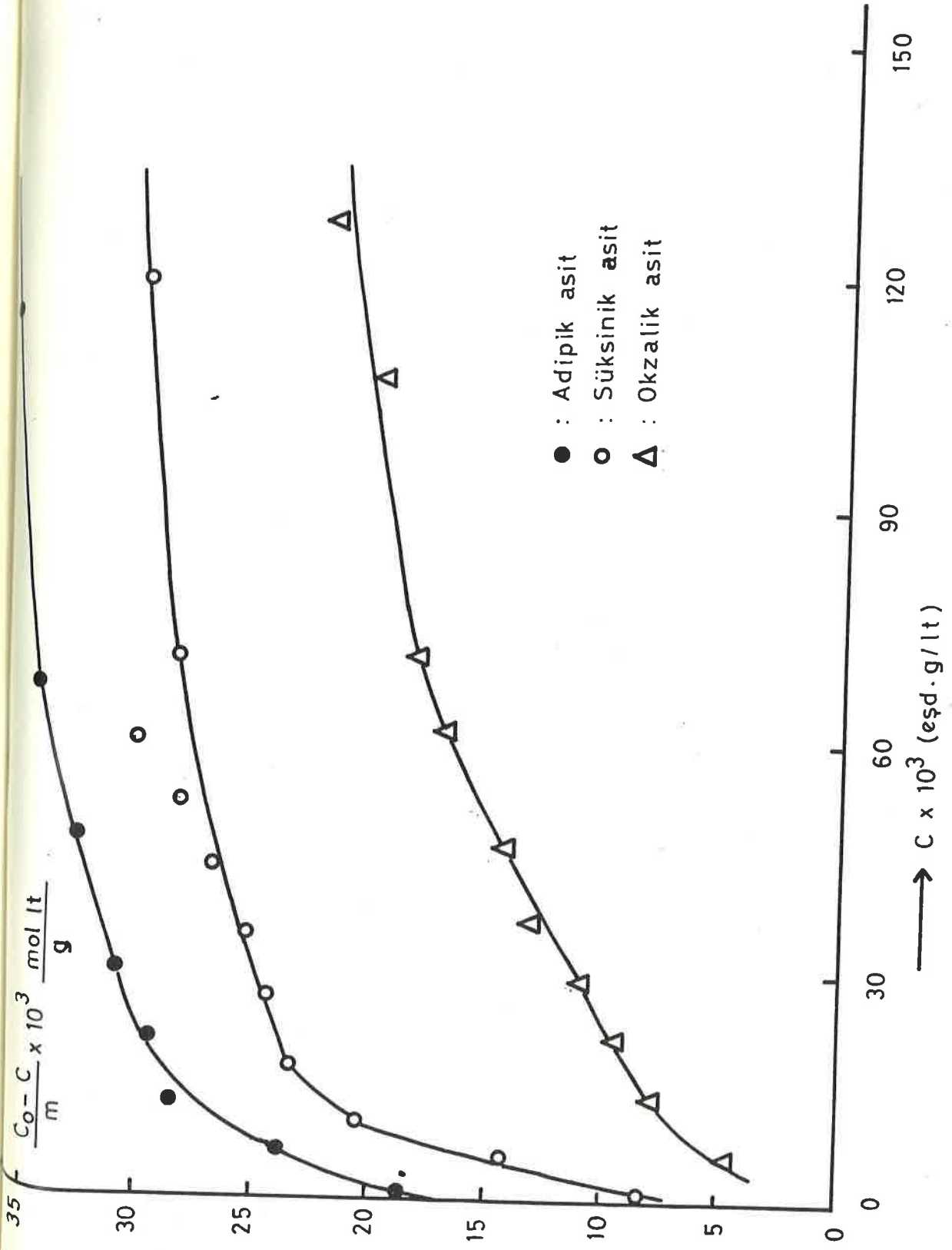
GRAFİK 9 . Aktif kömür üzerinde sulu çözeltiden okzalik asidin adsorpsiyon izotermi.



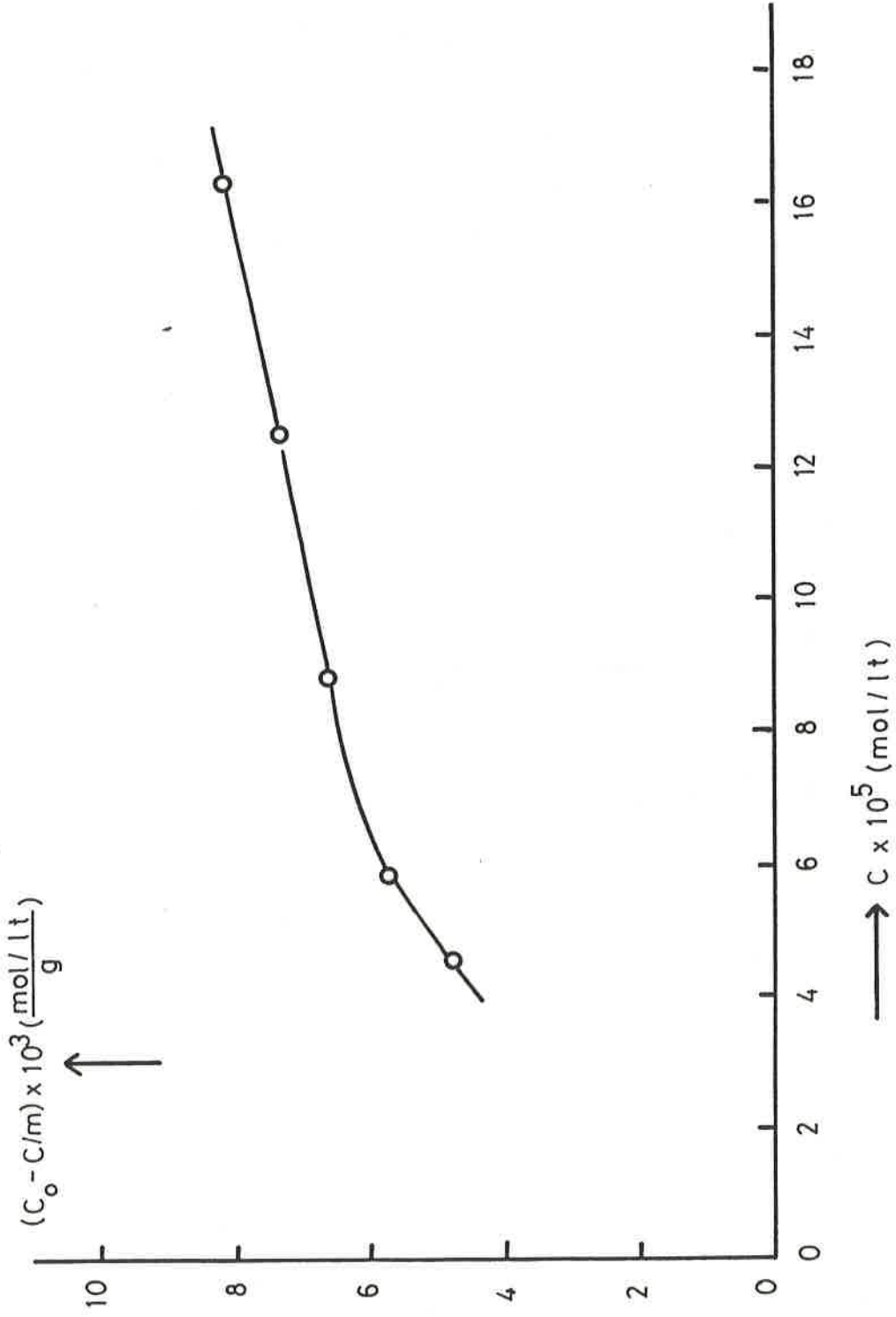
GRAFİK 10. Aktif kömür üzerinde sulu çözeltiden süksinik asidin



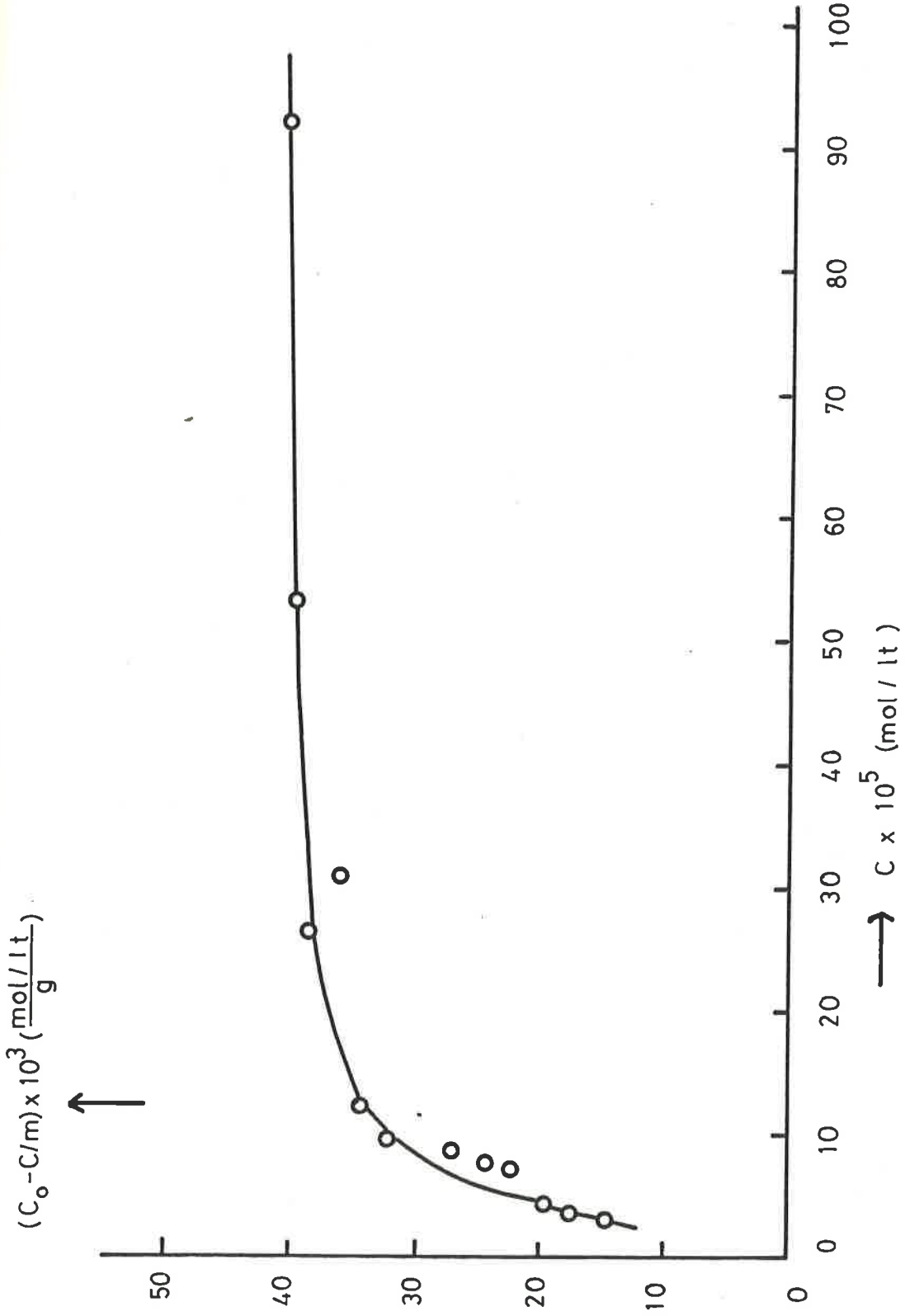
GRAFİK 11. Aktif kömür üzerinde sulu çözeltiden adipik asitin



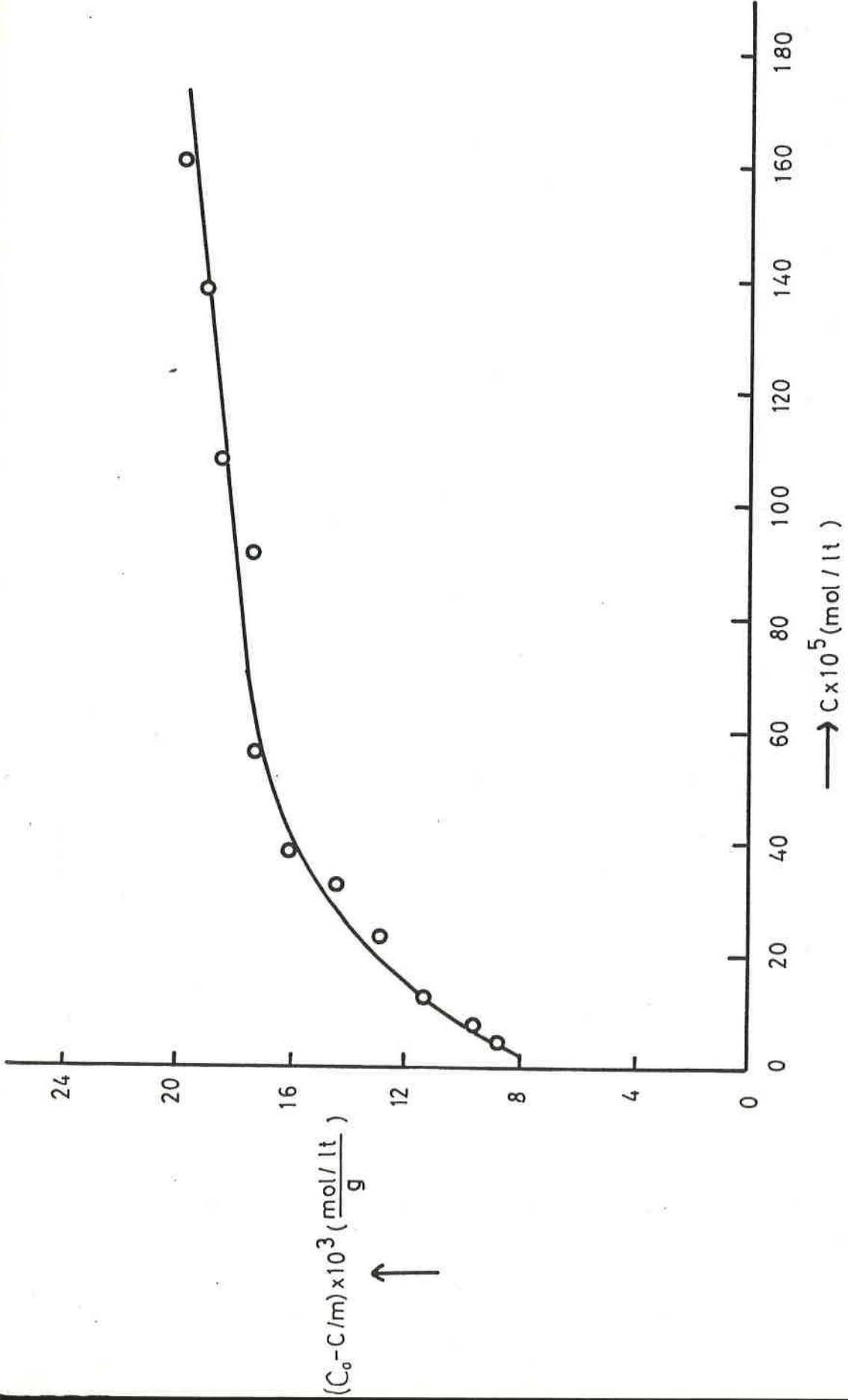
GRAFİK 12 . Aktif kömür üzerinde sulu çözeltiden okzalik asit, süksinik asit ve adipik asitin adsorpsiyon izotermleri.



GRAFIK 13. Aktif kömür üzerinde sulu çözeltiden anilinin adsorpsiyon izotermi.

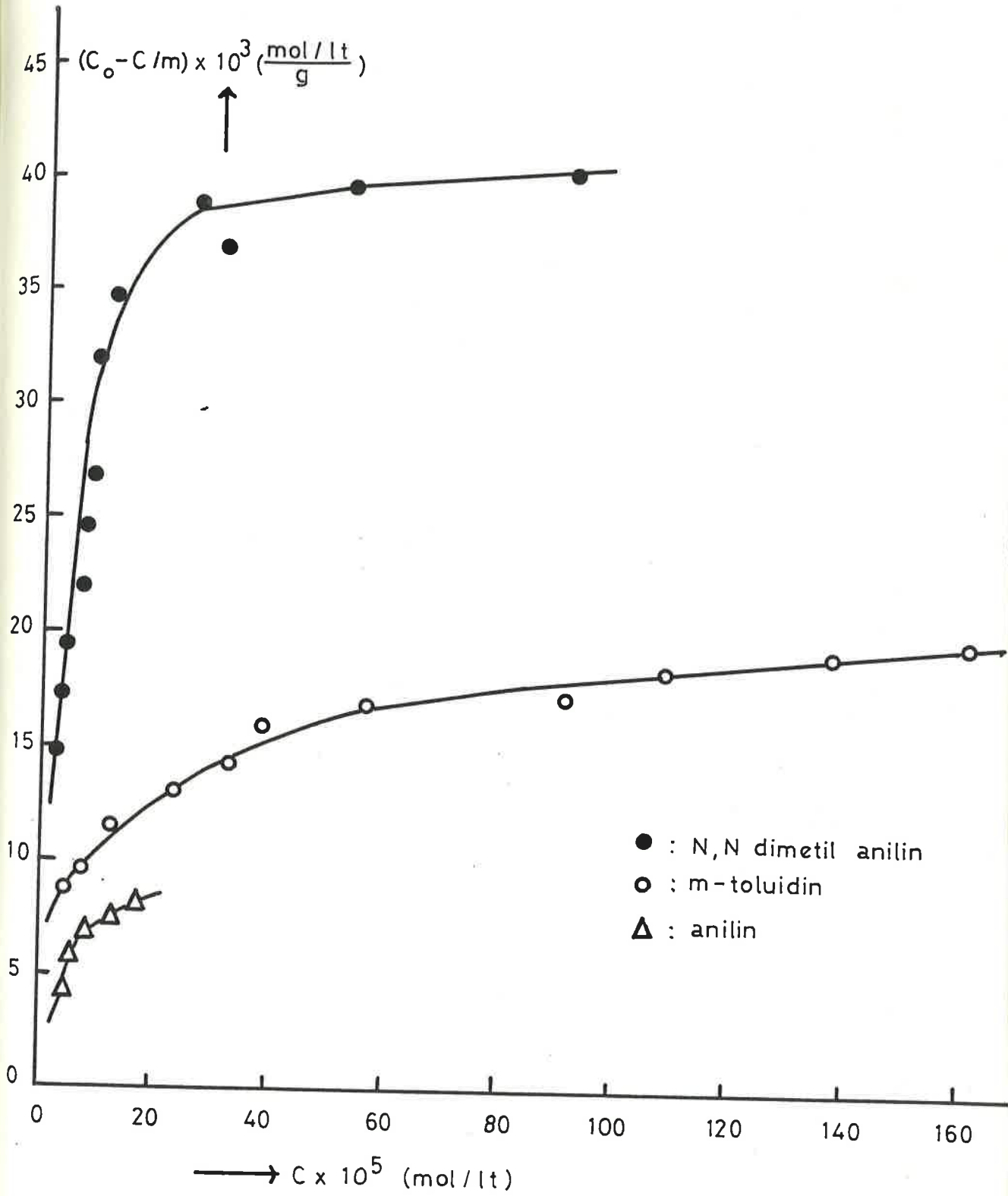


GRAFİK 14. Aktif kömür üzerinde sulu çözeltiden N,N dimetilaniilin adsorpsiyon izotermi.

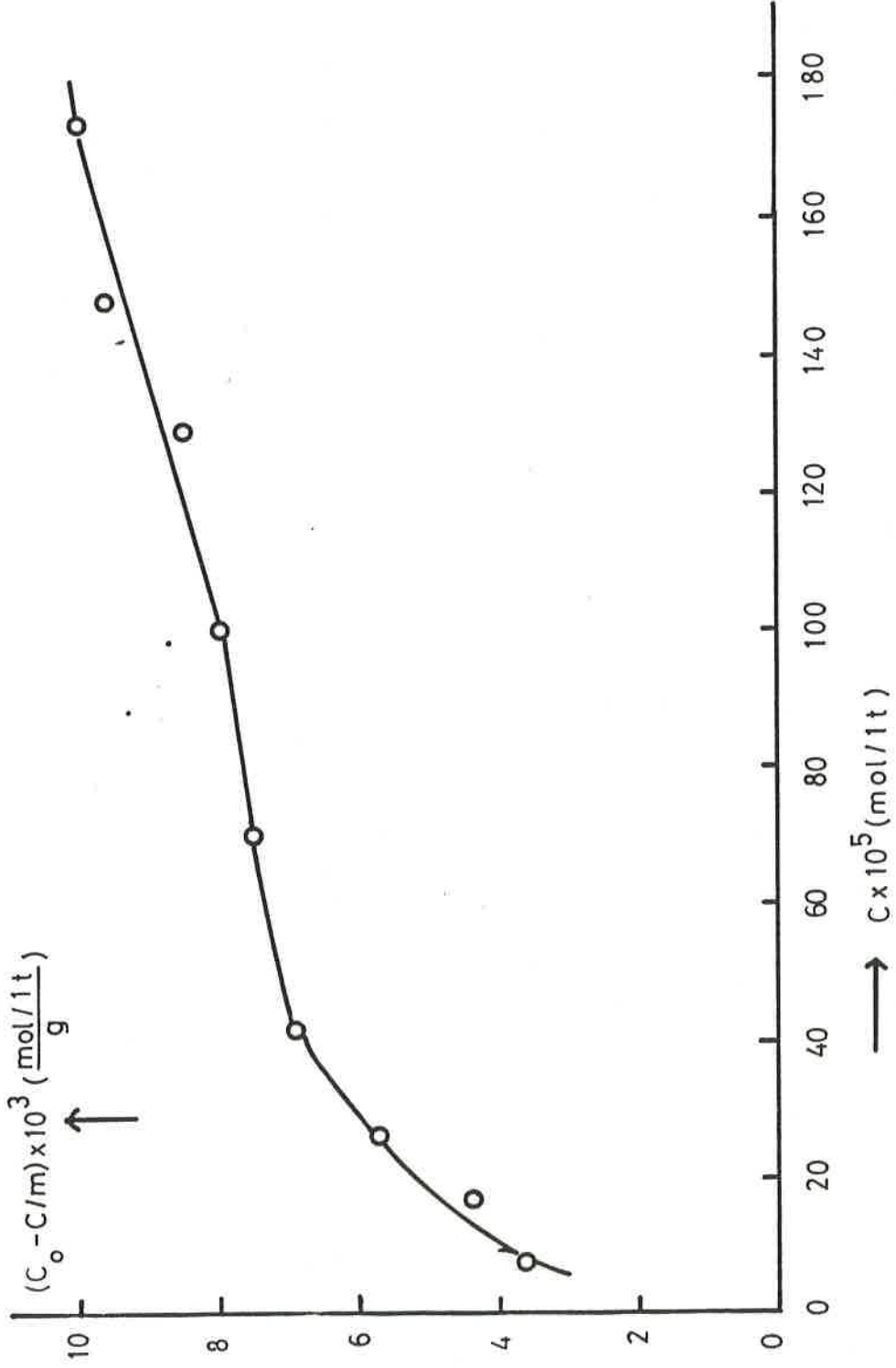


GRAFİK 15 Aktif kömür üzerinde sulu çözeltiden m- toluidinin adsorpsiyon izotermi.

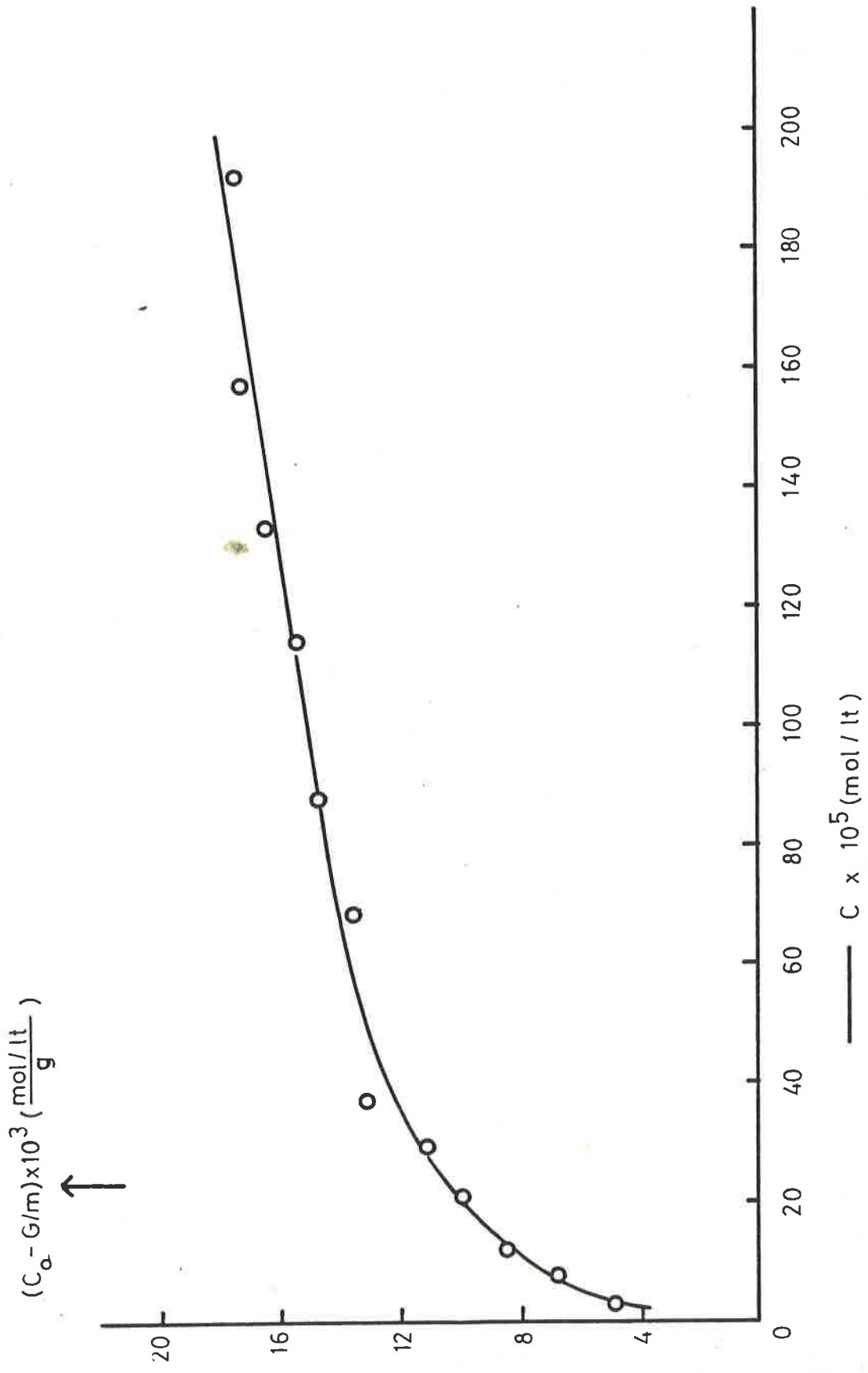




GRAFİK 16 Aktif kömür üzerinde sulu çözeltiden anilin, m-toluidin ve N,N dimetilanilin adsorpsiyon izotermeleri.



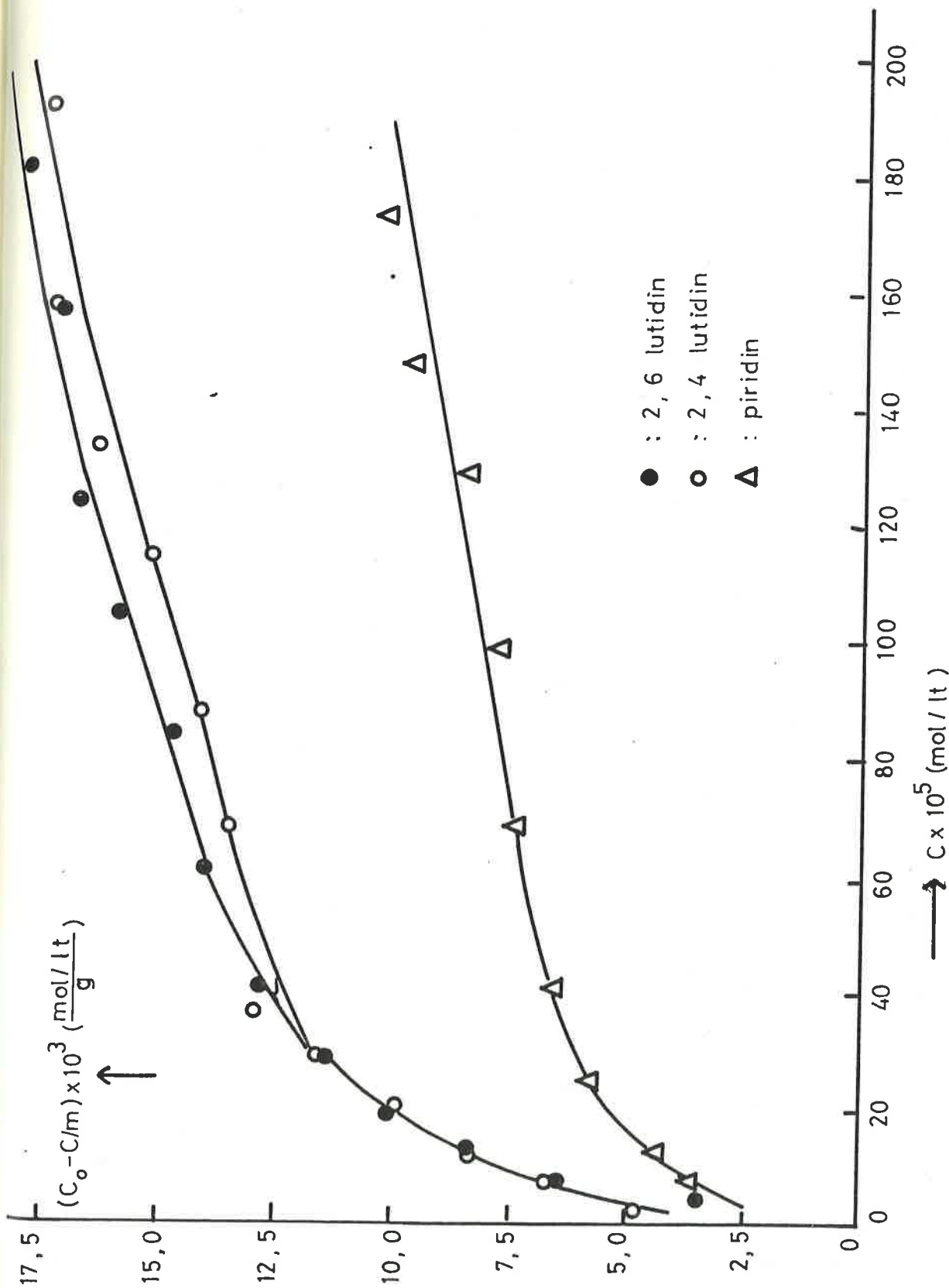
GRAFIK 17. Aktif kömür üzerinde sulu çözeltiden pîridinin adsorpsiyon izotermi.



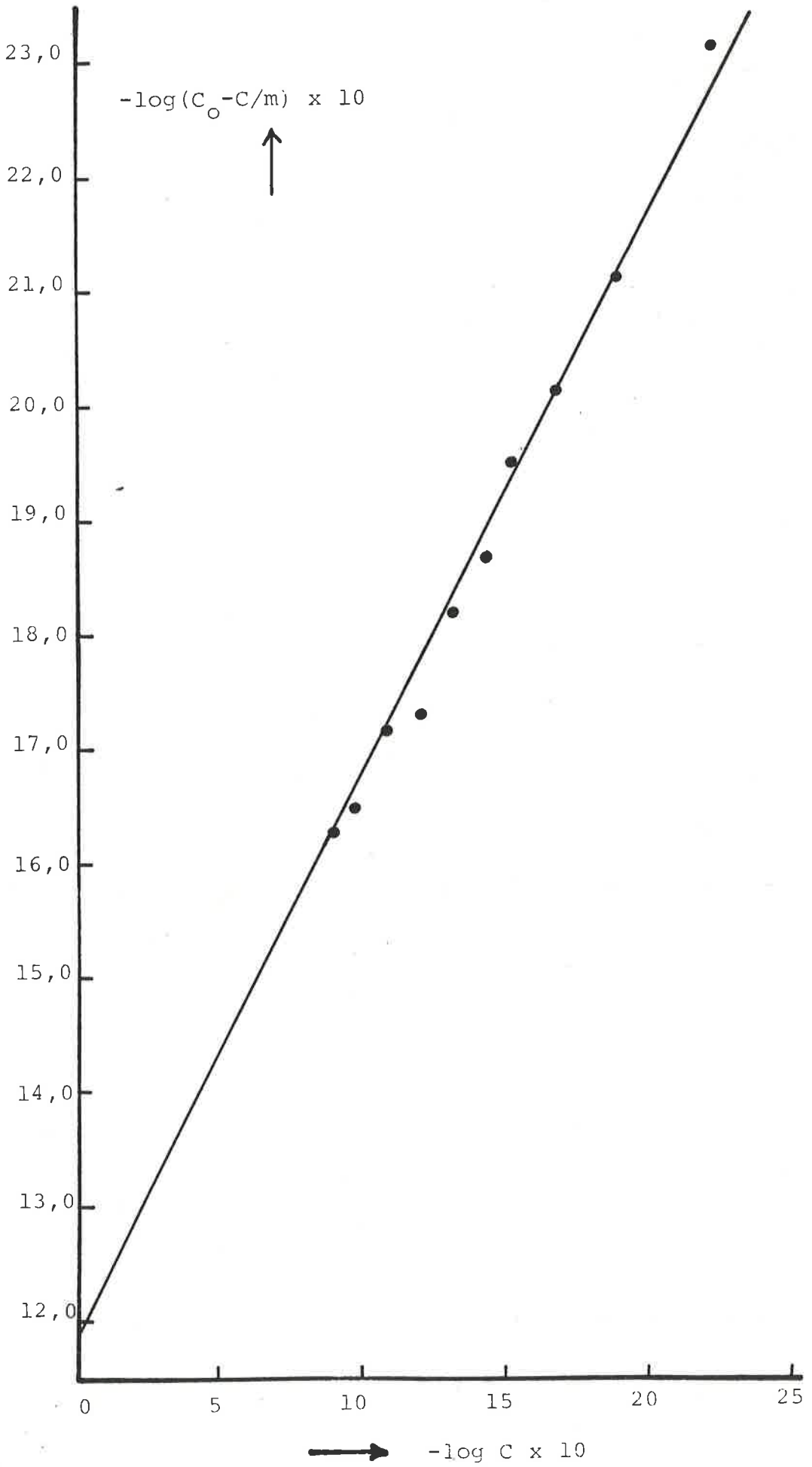
GRAFİK 18. Aktif kömür üzerinde sulu çözeltiden 2,4 lutidinin adsorpsiyon izotermi.



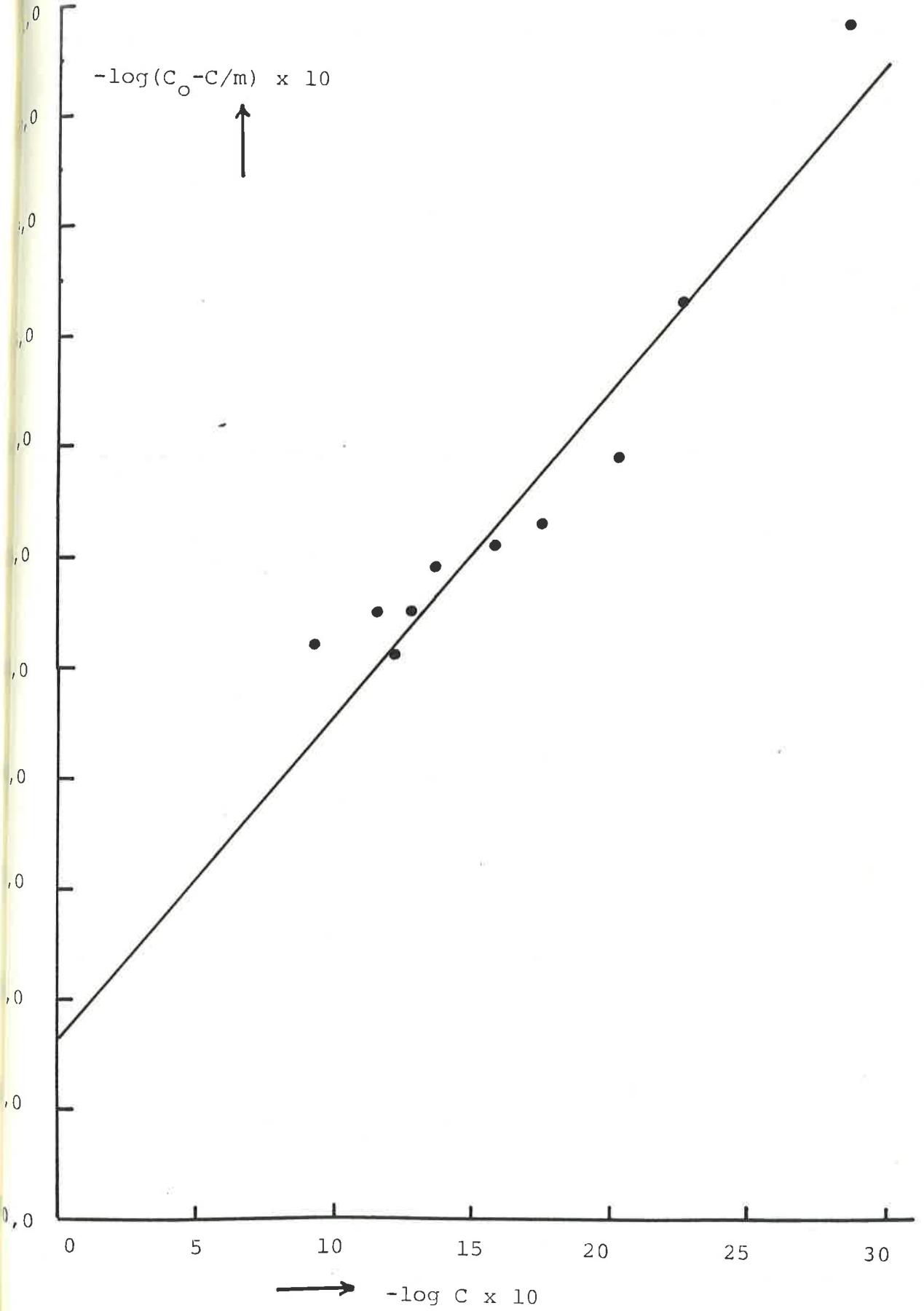
GRAFİK 19. Aktif kömür üzerinde sulu çözeltiden 2,6 lutidinin adsorpsiyon izotermi.



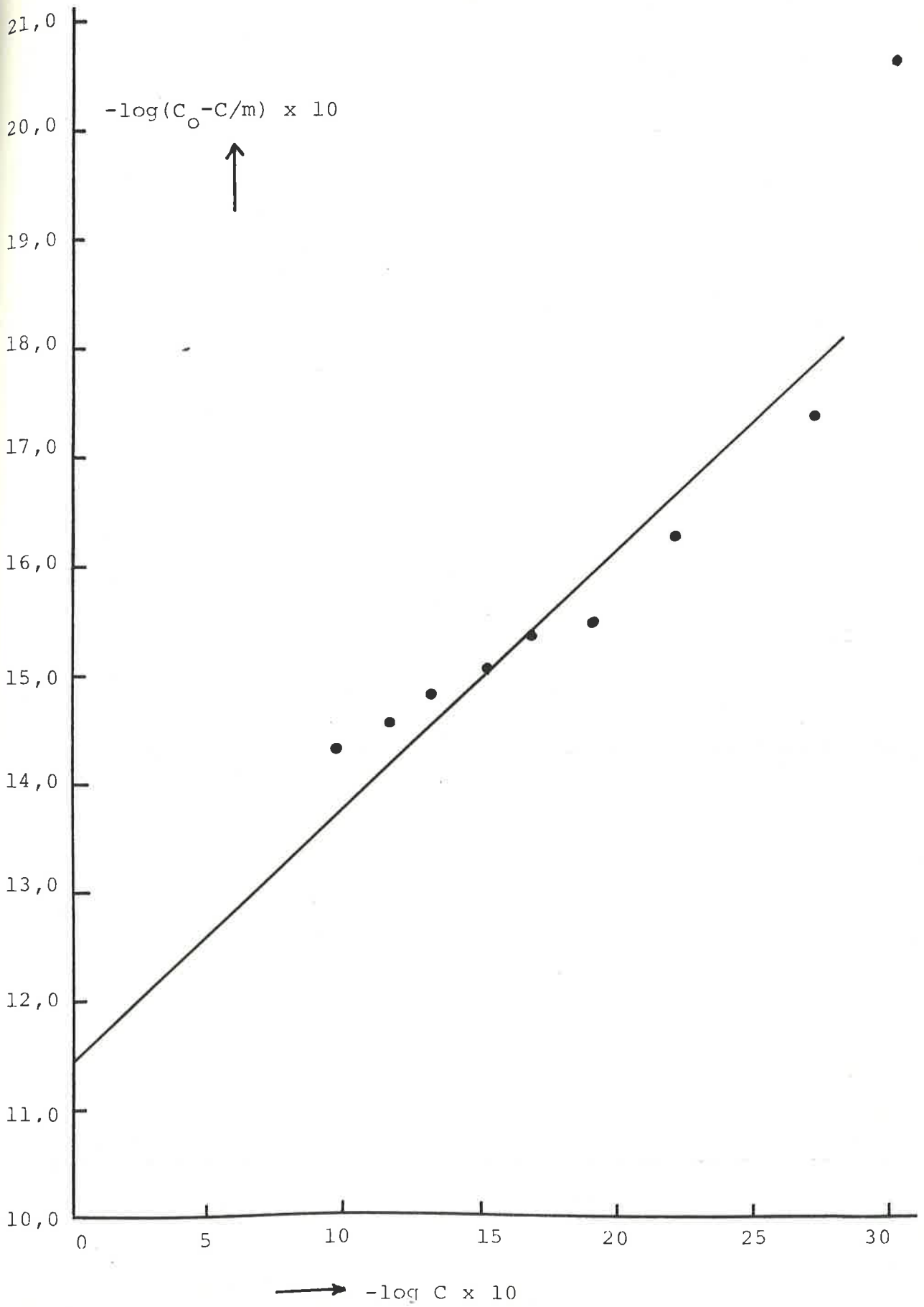
GRAFİK 20 Aktif kömür üzerinde sulu çözeltiden piridin, 2,4 lutidin ve 2,6 lutidin adsorpsiyon izotermi.



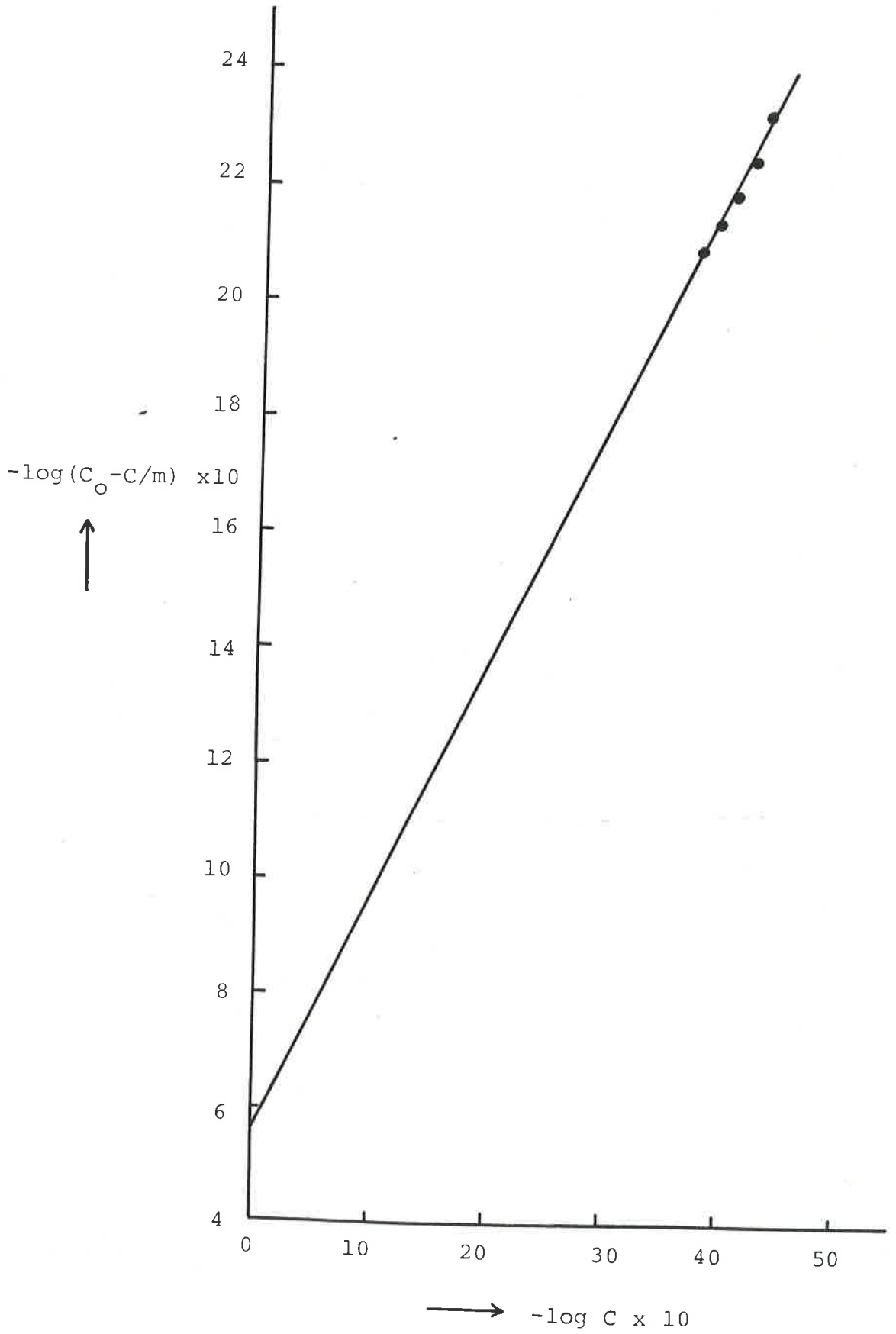
GRAFİK 21. Okzalik asit için çizgisel Freundlich izotermi.



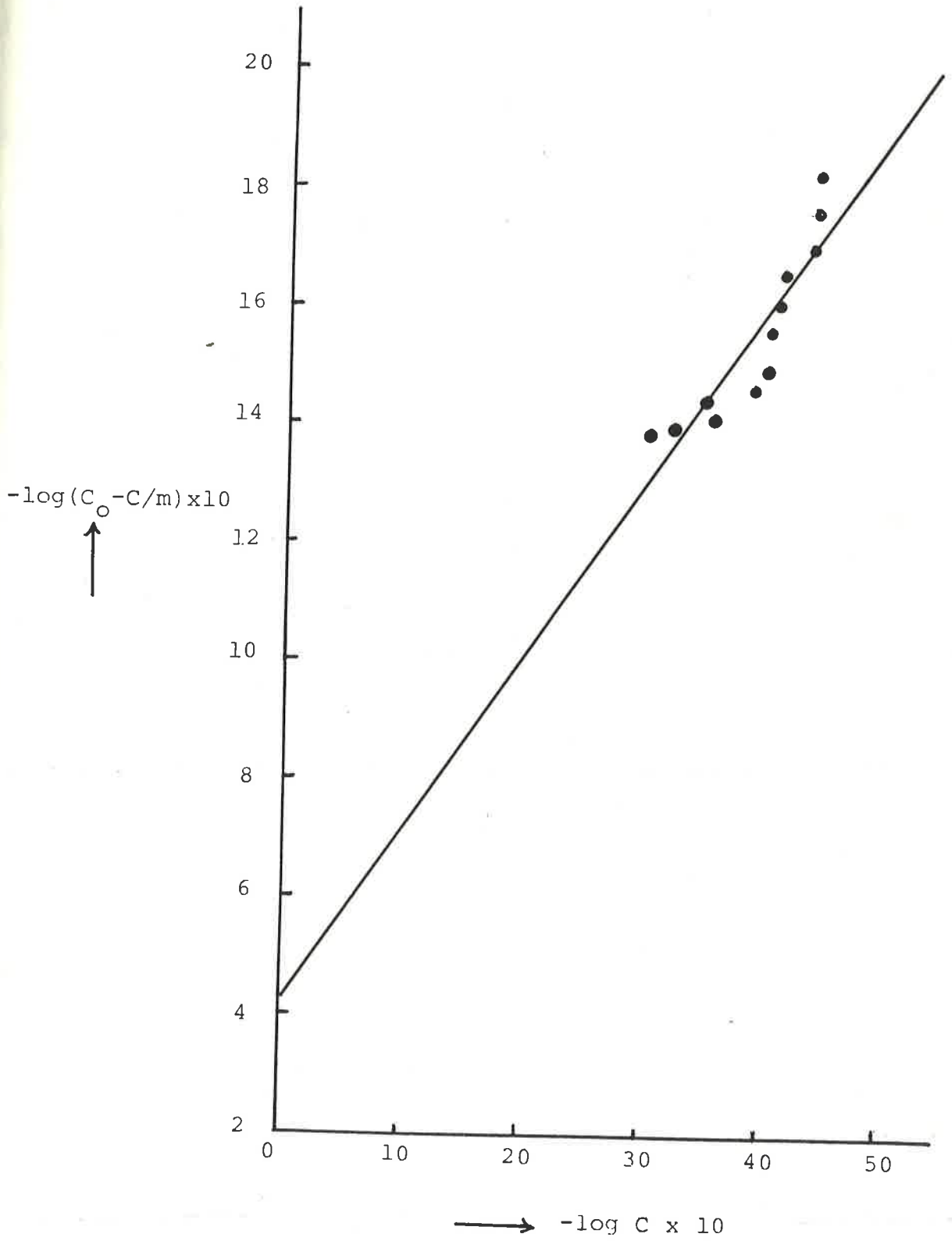
GRAFİK 22. Süksinik asit için çizgisel Freundlich izotermi.



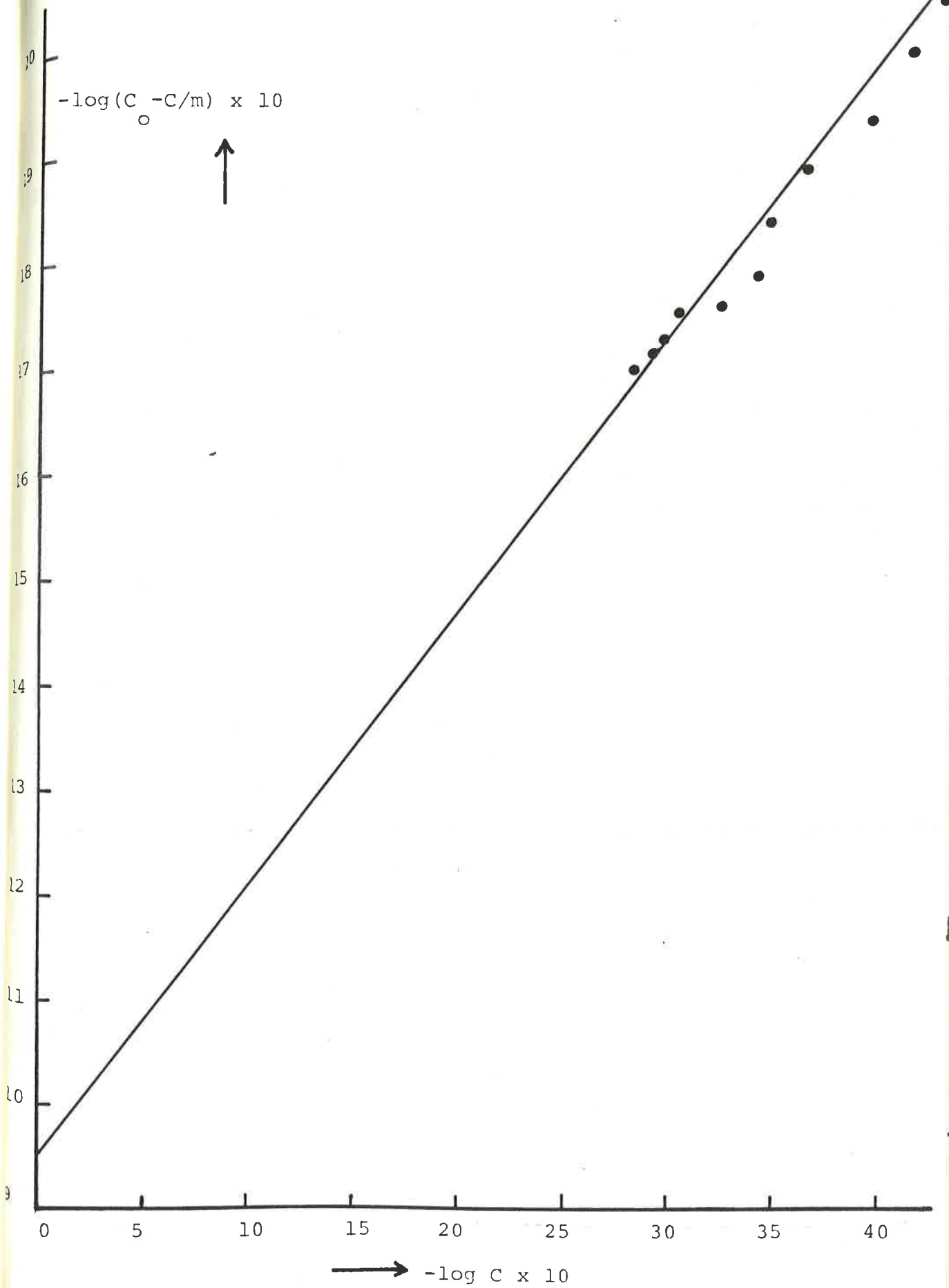




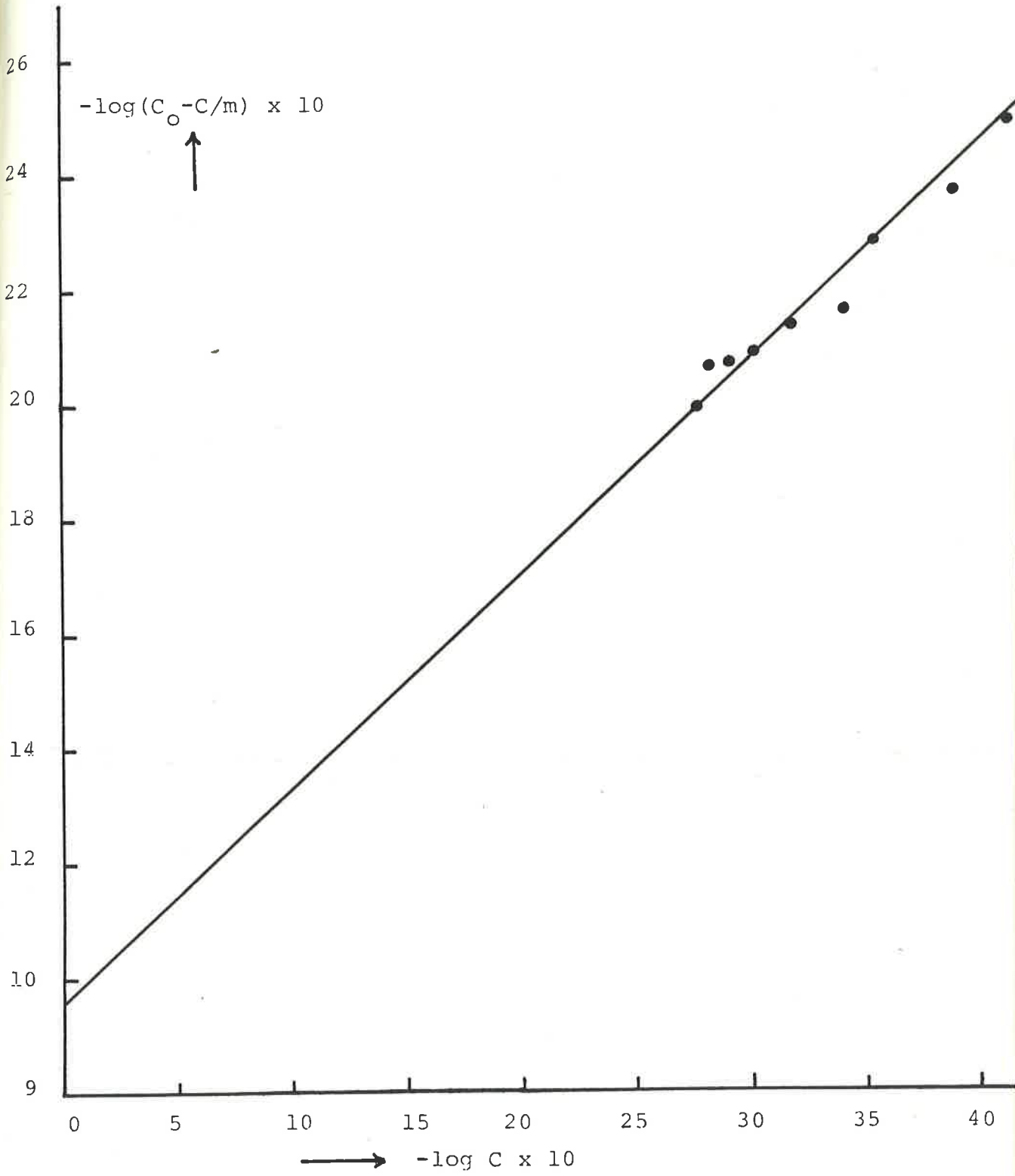
GRAFİK 24. Anilin için çizgisel Freundlich izotermi.



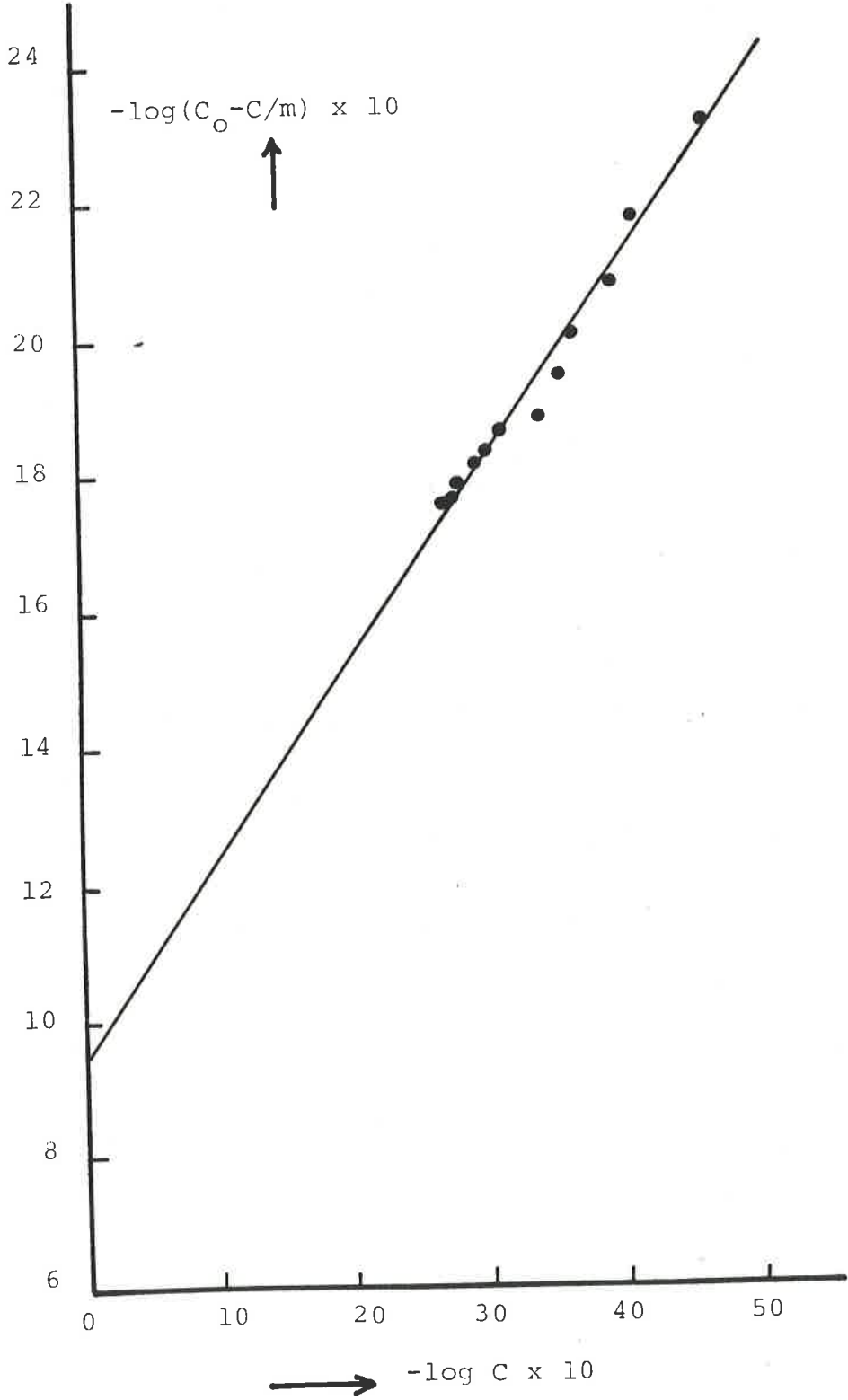
GRAFİK 25 . N,N dimetilanilin için çizgisel Freundlich izoterminin.



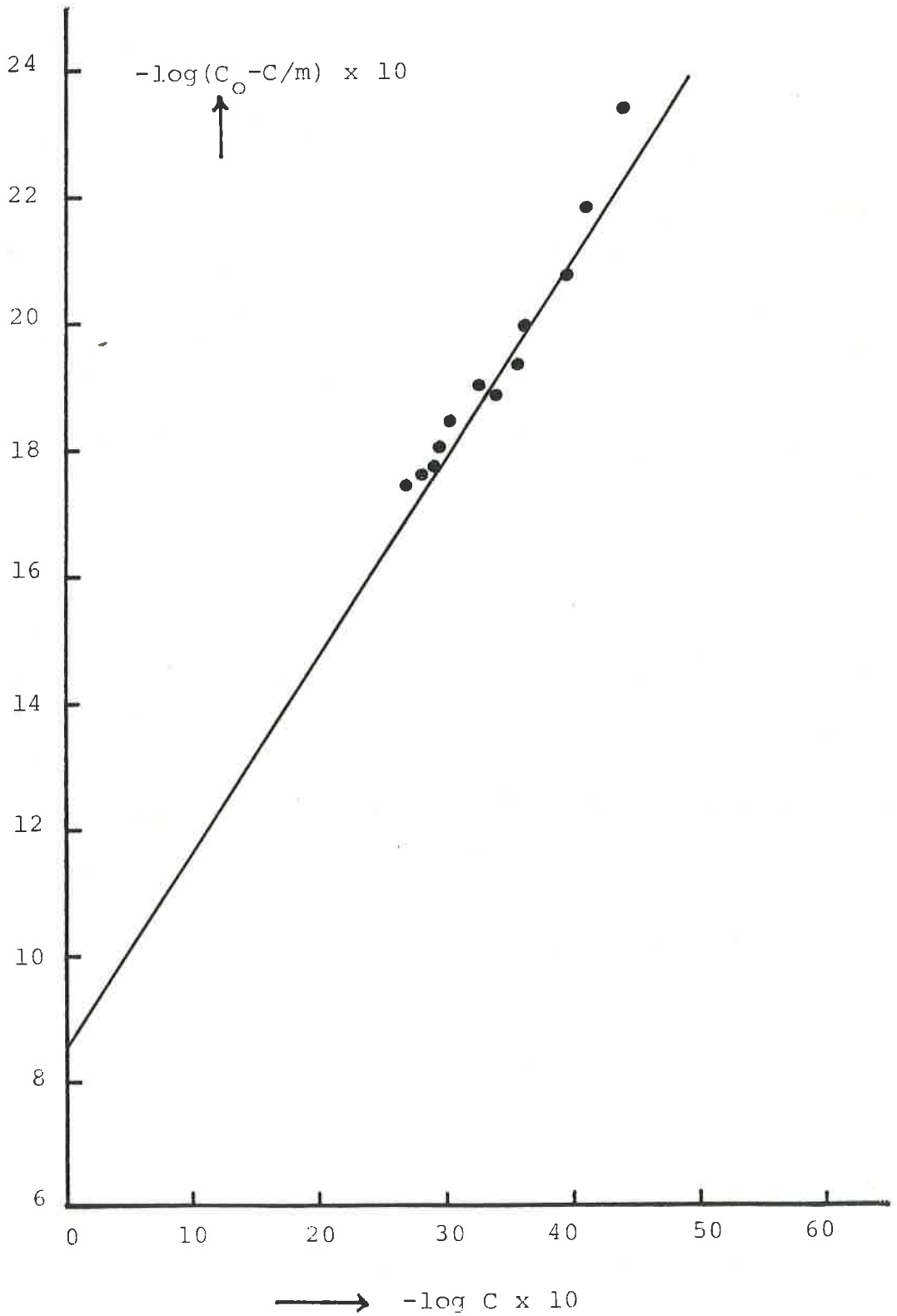
GRAFİK 26. M-toluidin için çizgisel Freundlich izotermi.



GRAFİK 27 . Piridin için çizgisel Freundlich izotermi.



GRAFIK 28. 2,4 lutidin için çizgisel Freundlich izotermi.



GRAFİK 29 . 2,6 lutidin için çizgisel Freundlich izotermi .

### 5.3. TARTIŞMALAR

Adsorpsiyon ile moleküler yapı arasındaki ilişkiler detaylı olarak incelendiğinde, değişik yapıdaki bileşiklerin adsorpsiyon olayını hangi yönde etkilediği, literatür bilgisinden özetle şöyle verilebilir: (12)

- Moleküle hidroksil grubunun girmesi adsorpsiyonu önemli derecede azaltmaktadır.

- Zincirdeki yerine ve zincirin boyuna bağlı olarak, keto grubunun molekülde bulunması adsorpsiyonu azaltmaktadır.

- Cis - trans izomerlerin adsorpsiyonunda küçük bir fark olmakla beraber trans durumundaki bileşikler cis durumundaki bileşiklere oranla daha çok adsorplanırlar.

- Genelde adsorplanan madde molekülü büyüdükçe, adsorplanma miktarı artar.

- Düz zincirli bileşikler dallanmış ( izo ) bileşiklerden daha kuvvetli adsorplanırlar.

- Bir homolog seride karbon sayısı artmasına bağlı olarak serinin yukarısına doğru çıkıldıkça adsorpsiyon düzenli ve kuvvetli bir şekilde artmaktadır ( Traube kuralı ).

- Moleküldeki çift bağın, adsorpsiyonu azaltmada kesin bir eğilime sahip olduğu yapılan çalışmalarla gösterilmiştir.

Çalışmamızın bir bölümünde, adsorpsiyonunu incelediğimiz dikarboksilli okzalik, süksinik ve adipik asitlerde karboksil grubu arasındaki  $-CH_2-$  grubu sayısının artışına bağlı olarak adsorpsiyonun, okzalik - süksinik - adipik asit sırasında gidildikçe arttığını gözledik. Karboksil grupları arasında kalan  $-CH_2-$  grubu hidrofob karakter taşıyan bir gruptur ve moleküle apolar bir özellik kazandırır. "Benzerin benzeri adsorpladığı" kuralına göre apolar yüzey özellikli olan aktif kömürün apolar bir bileşegi daha fazla adsorbe etmesi ve adsorpsiyonun artması gerekmektedir. Deney sonuçlarımız da bunu göstermekte ve Traube kuralı ile uyum halinde olduğunu kanıtlamaktadır.

Çalışmamızın diğer bir bölümünde de zayıfça iyonlaşan anilin, piridin ve bunların türevlerinin sulu çözeltilerinin aktif kömür üzerin-

deki adsorpsiyonları incelendi. Burada da yine sonuçları adsorpsiyon - polarite ilişkisinin büyük ölçüde etkilediğini gördük. Moleküle  $\text{CH}_3$  grubunun girmesinden dolayı molekülün hidrofobluğu artmakta, molekülün apolarlığının artması da adsorpsiyonu artırmaktadır.

Polarlığın dışında, adsorpsiyon ile incelediğimiz bileşiklerin bazlık ve asitlik kuvvetleri arasında da bir ilişki olabileceğini düşünerek olaya bir de bu açıdan baktık. Çalışılan organik amin bileşiklerinin  $\text{pK}_b$  değerleri incelendiğinde anilin ( $\text{pK}_b: 9,4$ ) > m - Toluidin ( $\text{pK}_b : 9,3$ ) > N,N dimetilanilin ( $\text{pK}_b = 8,9$ ) ve piridin ( $\text{pK}_b : 8,6$ ) > 2,4 Lutidin ( $\text{pK}_b : 7,2$ )  $\approx$  2,6 Lutidin ( $\text{pK}_b : 7,2$ ) şeklinde azaldığını gördük. Burada bazlığın artmasının adsorpsiyonu artırdığı görülmektedir.

Karboksilli asitlerin adsorpsiyonu incelendiğinde ise  $\text{pK}_a$  değerleri arttıkça adsorpsiyonun arttığı (Okzalik asit için  $\text{pK}_{a1}: 1,23$ ; Süksinik asit için  $\text{pK}_{a1}: 4,16$ ; Adipik asit için  $\text{pK}_{a1}: 4,43$ ), yani asitliğin azalmasıyla adsorplanma miktarının arttığı görülmektedir ve bu sonuç asitlik - bazlık ilişkisi içinde öteki sonuçlarla da uyum içindedir.

Adsorpsiyon izotermlerinin genelde Freundlich denklemine uyduğu görülmektedir. Çizgisel Freundlich izotermlerinin eğim ve kayma değerlerinden (Çizelge - 5.11) karboksilli asitlerde ve piridin türevlerinde Freundlich denklemine uygunluk, k sabitlerinin adsorplanan miktarla artması ve n arttıkça izotermin keskin köşe yapması olgularından doğrulanmaktadır. Anilin ve türevlerinde ise Freundlich izoterminin tam geçerli olmadığı, k ve n sabitlerinin değişiminden anlaşılmaktadır.

Tüm madde gruplarının adsorpsiyon değerleri incelendiğinde adsorpsiyonun, genelde Piridin ve türevleri < Anilin ve türevleri < Karboksilli asitler sırasında arttığı söylenebilir. İzotermlerin seyrinden, özellikle anilin ve türevlerinin düşük derişim aralığında çok iyi adsorplandığı görülmektedir.



## KAYNAKLAR

- 1.R.A.Davies;"Purification of Industrial Effluents with Activated Carbon",  
Nato Adv.Study Inst.Ser.,Ser.E,13(1975).
- 2.R.J.Martin;Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.19(3),(1980).
- 3.R.A.Davies;Chem.Ind.(London),17(1973).
- 4.K.Urano,Y.Koichi,E.Yamamoto;J.Coll.Int.Sci.81,477(1981).
- 5.L.K.Wang,P.P.Leonard,M.H.Wang,D.W.Goupil;J.Appl.Chem.Biotechnol.25(7),(1975).
- 6.W.J.Weber,J.C.Morris;J.San.Eng.Div.,ASCE,31(1963).
- 7.M.M.Dubin,V.V.Serpinsky;Carbon(Inst.Phys.Chem.),17,505(1976).
- 8.M.M.Selim,Th.A.El.Nabarawy,T.M.Ghazy,T.Farid;Carbon,19,161(1981).
- 9.H.Oda,M.Kishida,C.Yokokawa;Carbon,19,243(1981).
- 10.J.J.Kipling,D.B.Peakal;J.Chem.Soc.4828(1956).
- 11.C.Ockrent;J.Chem.Soc.613(1932).
- 12.E.R.Linner,R.A.Gortner;J.Phys.Chem.39,35(1935).
- 13.A.Blackburn,J.J.Kipling;J.Chem.Soc.1493(1955).
- 14.S.Üneri;"Kolloid Kimyası",AÜFF Yay.No.111,Ankara,(1968).s.82-96.
- 15.H.S.Taylor;Proc.Roy.Soc.(A),108,105(1925).
- 16.S.Brunauer;"The Adsorption of Gases and Vapors",V.1,Oxford Univ.Press,  
London(1942).
- 17.J.J.Kipling;"Adsorption of Non-Electrolytes",Academic Press Inc.,London,  
(1965).
- 18.G.J.Young,J.J.Chessick,F.H.Healey;J.Phys.Chem.60,394(1956).
- 19.A.W.Adamson;"Physical Chemistry of Surfaces",John Wiley&Sons,N.Y.(1961).
- 20.B.Baysal;"Modern Kolloidler",AÜFF Yay.No.76,Fiz.2.3.71,Ankara(1956).
- 21.F.E.Bernardin;Chem.Eng.(N.Y.)88(22),77(1976).
- 22.J.M.Thomas,W.J.Thomas;"Introduction to the Principles of Heterogeneous  
Catalysts",Academic Press,N.Y.(1967).
- 23.M.Manes,L.J.E.Hofer;J.Phys.Chem.73(3),584(1969).
- 24.D.A.Wohleber,M.Manes;J.Phys.Chem.75(1),61(1971).
- 25.D.A.Wohleber,M.Manes;J.Phys.Chem.75(1),3720(1971).
- 26.H.Kutlu;"İnorganik Farmasötik Kimya ve Organomineraller-I",İÜ.Ecz.Fak.,  
İstanbul(1981).s.77-79.

27. K. Unger; Ber. Bunsen Ges. 79, 739 (1975).
28. Y. Sarıkaya; I. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri, 21-26 Şubat (1983), Ç.Ü-Adana
29. S. J. Greg, K. S. W. Sing; "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London (1982).
30. D. H. Everett, F. S. Stone; "The Structure and Properties of Porous Materials", Butterworth, London (1958).
31. G. D. Parfitt, K. S. W. Sing; "Characterization of Powder Surface", Academic Press, London (1976).
32. P. Hugo, H. Koch; Ger. Chem. eng. 2, 24 (1979).
33. Ullmanns Encyklopaedie der technischen Chemie, Verfahrenstechnik- I ( Grund operationen London, N.Y. ( 1971 ).
34. P. L. Walker Jr.; "Chemistry and Physics of Carbon", Edward Arnold Pub. Ltd., London (1966).
35. D. M. Ruthven; "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley & Sons, N.Y. (1984).