



ÇİNKO VE BAKIRIN SULU ÇÖZELTİDE AKTİF KARBONLA TEKLİ ADSORPSİYONU

(SINGLE ADSORPTION OF CUPPER AND ZINC FROM AN AQUEOUS SOLUTION ONTO ACTIVATED KARBON)

Enver Yaser KÜÇÜKGÜL*, Selin KUTLU*

ÖZET/ABSTRACT

Bu çalışmada odun menşeyli olarak tarafımızdan üretilen Tip 1 ve Tip 2 aktif karbon kullanılarak sulu çözeltide bakır ve çinkonun adsorpsiyonu çalışılmıştır. Çalışma sırasında; partikül büyüklüğü, pH, başlangıç derişimi ve temas süresi parametreleri kullanılan adsorbanın, adsorpsiyon kapasitesi açısından ölçülerek irdelenmiştir. Adsorpsiyon yüksek oranda partikül büyüklüğüne, pH'a, başlangıç adsorban derişimine ve temas süresine bağımlı olduğu saptanmıştır. Küçük boyutlu (0.25-0.50 mm) adsorbanın daha verimli olduğu görülmüştür. Adsorbanların $Zn(II)_{(aq)}$ için pH 7.03 ve $Cu(II)_{(aq)}$ için 4.49 değerinde en iyi verimi sağladığı görülmüştür. Adsorpsiyon verileri, Langmuir izotermini uymaktadır. Langmuir sabiti Q^0 (mg/g) Tip 1 AC için $Zn(II)_{(aq)}$ giderimi 6.035 ve 3.821 mg/g ve Tip 2 AC, $Cu(II)_{(aq)}$ giderimi için 6.930 ve 0.267 mg/g değerlerinde olduğu saptanmıştır.

Batch studies were conducted to evaluate the potential of Tip1 and Tip2 activated carbons for the adsorption of Zink and Cupper from aqueous solution. The effect of particle size, pH, initial concentration, and contact time on adsorption of zinc and cupper, and the adsorption capacities of the adsorbents were also investigated. The adsorption in these systems is highly dependent on the particle size, pH, initial adsorbate concentration, and contact time. The finest particle size (0.25-0.50 mm) showed the best removal efficiency for both adsorbents. Both the adsorbents showed best efficiency at pH 7.03 and 4.49 for $Zn(II)_{(aq)}$ and $Cu(II)_{(aq)}$ adsorption, respectively. The Langmuir isotherm successfully represented the adsorption phenomenon at specific conditions. Langmuir constant Q^0 (mg/g) belonging to Tip1 AC and Tip2 AC, respectively, are 6.035 and 3.821 mg/g for $Zn(II)_{(aq)}$ removal and 6.930 and 0.267 mg/g for $Cu(II)_{(aq)}$ removal.

ANAHTAR KELİMELER/KEYWORDS

Adsorpsiyon, Aktif karbon, Çinko, Bakır, Ağır metal iyonu giderimi.
Adsorption, Activated carbon, Zinc, Cupper, Heavy metal ion removal

1. GİRİŞ

Atık suların bünyesinde bulunabilecek ağır metaller, organik bileşikler gibi biyolojik olarak bozundurulamazlar. Bazı ağır metallerin yaygın kullanımları onların atık su içerisinde istenmeyen derişimlerde olmasına yol açar. Bu ağır metallerden sıklıkla karşılaşılanlardan ikisi bakır ve çinkodur. İz derişim düzeyinde olan bakır ve çinko insan vücudunda metabolik faaliyetler için gereklidir. Ancak bu metallerin yüksek derişimlerde bulunması zehir etkisine yol açar. Çeşitli endüstrilerin atık sularının bünyesinde yüksek miktarda bulunan bu ağır metaller “öncelikli kirleticiler” listelerinde yer almaktadır. Endüstriyel atık suların yanı sıra çinko ve bakır üretimi de dünya genelinde hayli yüksek orandadır. Bütün bunların sonucunda nihai olarak ulaştıkları ortamlarda bu ağır metaller çevre için önemli kirletici vasıflarını korumaktadır.

Çelik, galvaniz, çinko, pirinç metali, metal kaplama ve benzeri endüstriler en önemli kirletici kaynaklardandır. Bu sektörlerin yanı sıra çeşitli metal ve metal bileşenleri ile çalışan sektörlerin atık suları da yüksek oranda bu tür ağır metalleri içermektedir. İlk etapta ilgisizmiş gibi görünen suni iplik, fiber, kağıt ve hatta kağıt basım işletmelerinin atık suları da bu tür kirleticileri barındırmaktadır (Patterson, 1985).

Bakır kirliliğinin kaynağı olarak; metal temizleme ve kaplama banyoları birinci sırada yer almaktadır. Örneğin kıymetli taş işlemeciliğinde gümüş malzemeler için baz metal olarak çoğunlukla diğer kıymetli metallerin yanı sıra bakır kullanılır. Bakırın en çok karşımıza çıktığı alanlardan biri de baskı elektrik ve elektronik devre üretimidir. Bu alanlara ilaveten bakır içeren atık sulara sahip işletmeler; kağıt, pulp, kağıt üretim malzemeleri, silikon sentezi, ahşap koruma, gübre üretimi, petrol rafinasyon işletmeleri, boya ve pigment üretimi, çelik ve benzeri metal sektörü, motor ve motorlu araç üretimi, uçak sanayi ve metal son işlemlerini yapan sektörler sayılabilir (Patterson, 1985).

Atık suların içerdiği ağır metallerin giderimi için kimyasal çöktürme ve benzeri işlemler yaygın olarak uygulanmaktadır. Ancak ağır metallerin çok düşük derişimleri için kimyasal çöktürme tek başına yeterli değildir. Daha ileri arıtım için membran prosesleri, filtrasyon, iyon değişimi ve karbon adsorpsiyonu vb. yöntemler önerilmektedir.

Bu çalışmada Zn(II) ve Cu(II) içeren sulu çözeltilerde adsorpsiyon için çeşitli organik ve inorganik adsorbentlerle yapılan çalışmalar incelenmiştir. Türkiye’de üretilen uçucu küllerin Zn(II) adsorpsiyonu için kullanılması doğal zeolitler, düşük derişimde fosfatların kullanımı, yağlı tohumların külleri, hayvan kemiklerinin tozlarının kullanımı, ve koyun gübresinin kullanımının anlatıldığı yayınlar incelenmiştir (Erdem vd., 2004; Bayat, 2002; Chu ve Hashim, 2002; Banat vd., 2000). Ayrıca Cu(II) için aktif karbon adsorpsiyonu, koirpith karbon, selüloz, deniz tabanındaki yumrular, uçucu kül ve killi çamurlar sawdust, peat, Türk uçucu külü, doğal zeolitler, ve ananas kabukları ile yapılan çalışmalar incelenmiştir (Chu ve Hashim, 2000; Ramos vd., 2002; Namasivayam ve Kadirvelu, 1997; Acemioğlu ve Alma, 2001; Agrawal vd., 2004; Yu vd., 2000; Gündoğan vd., 2004; Ho ve McKay, 2004; Bayat, 2002; Erdem vd., 2004; Al-Asheh ve Duvnjak, 1997).

Pek çok çalışmada ise Zn(II) ve Cu(II)’nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu için farklı ticari toz ve granüler aktif karbonlar kullanılmıştır (Marzal vd., 1996; Ramos vd., 2002; Carrott vd., 1997; Chu ve Hashim, 2000), bir çok çalışmada da farklı kaynaklardan üretilen aktif karbonların adsorpsiyon verimleri incelenmiştir; örneğin: Hindistan cevizi kabuğu ile (Ricordel vd., 2001), meyve tohumu ve kabukları (Namasivayam ve Kadirvelu, 1997; Kadirvelu vd., 2001), tarımsal atıklar (Mohan ve Singh, 2002), solvent ekstraksiyonu sonrası zeytin çekirdeklerinin kullanımı (Galiatsatou vd., 2002). Zn(II) ve Cu(II)’in adsorpsiyonunda yukarıda incelenen tüm çalışmalarda en etkili parametrenin çözeltinin pH’ı rol oynamaktadır.

Bu çalışmada kesikli sistemde Zn(II) ve Cu(II)'nin tekli olarak sulu çözeltilerden iki farklı türde bizim üretiminde bulunduğumuz aktif karbonların denenmesi yapılmıştır. Langmuir ve Freundlich izotermi yardımıyla çözeltilerde değişken olarak kabul edilen pH, derişim, temas süresi ve adsorpsiyon sisteminin etkileri deneysel olarak incelenmiştir. Bu iki tür aktif karbonun adsorpsiyon kapasiteleri yapılan seri çalışmalarla laboratuvar koşullarında ortaya konmaya çalışılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

Çalışmanın tümünde analitik saflıkta reaktifler ve damıtık su ile bu reaktiflerden hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır. Çinko ve bakır için $ZnCl_2$ ve $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ reaktifleri saf su kullanılarak hazırlanan stok çözeltilerden seyreltilerek kullanılmıştır. pH metre olarak Lutron no. PH-206, pH ölçümleri için kalibre edilerek ölçüm işlemlerinde kullanılmıştır. Çinko ve bakır derişimleri ATI Unicom Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi (model 929) ile sırasıyla 213.9 nm ve 324.7 nm, değerlerinde direkt aspirasyon tekniği kullanılarak asetilen alevinde içi oyuk katot lamba (HCL) yardımıyla okunmuştur.

2.1. Materyal Hazırlama

Bu makalenin birinci yazarının katıldığı proje kapsamında meşe odunundan yararlanılarak aktif karbon üretilmiştir. Üretim klasik aktif karbon üretiminden farklı olarak yoğun elektriksel uygulama ile kimyasal teknik birlikte kullanılarak özel kalitede bir aktif karbon geliştirilmiştir. Granül olarak üretilen aktif karbon uygun öğütme teknikleri ile toz halinde Tip 1 ve Tip 2 olmak üzere iki farklı aktif karbon sağlanmıştır. Ticari olarak Teknopark Aktif Karbon Teknoloji Sitesi San. ve Tic. A.Ş.'ye üretim ve kalite kontrolü ile denetimi konusunda bilgi aktarımı sağlanmıştır. Aktif karbon örnekleri Retsch Test Sieve ASTM mesh eleği ile istenilen boyutlarda (0.25-0.50, 0.50-1.00, 1.00-2.00, 2.00-4.00 mm) hazırlanarak deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Eleme sonrası aktif karbonlar saf su ile birkaç kez yıkandıktan sonra fırında 103°C de kurutulduktan sonra koyu renk şişelerde ağzı hava almayacak şekilde kapatılarak karanlıkta koruma altına alınmıştır.

2.2. Adsorpsiyon Çalışması

Kesikli deneyler 250 mL kapasiteli bir seri erlende yapılmıştır. Adsorpsiyona etki eden parametreler; partikül boyutu, pH, derişim, adsorbent miktarı ve temas süresi seçilerek deneysel olarak incelenmiştir. İzoterm çalışmaları için farklı miktarlarda aktif karbon örnekleri kullanılmış ve oda sıcaklığında belirli pH'larda çökeltme engellenerek ölçümlenmiştir. Tüm deneysel serilerde 100 mL metal çözeltileri istenilen miktarlarda aktif karbon katılması ile IKA Werk Labortechnik TS 501 Digital çalkalayıcıda 210 rpm devirde karıştırılarak uygun temas süresine göre işlem sağlanmıştır. Adsorpsiyon sonrası örnekler filtrelenip üst sıvıda çinko ve bakır derişimi atomik adsorpsiyon spektrometresinde ölçülmüştür.

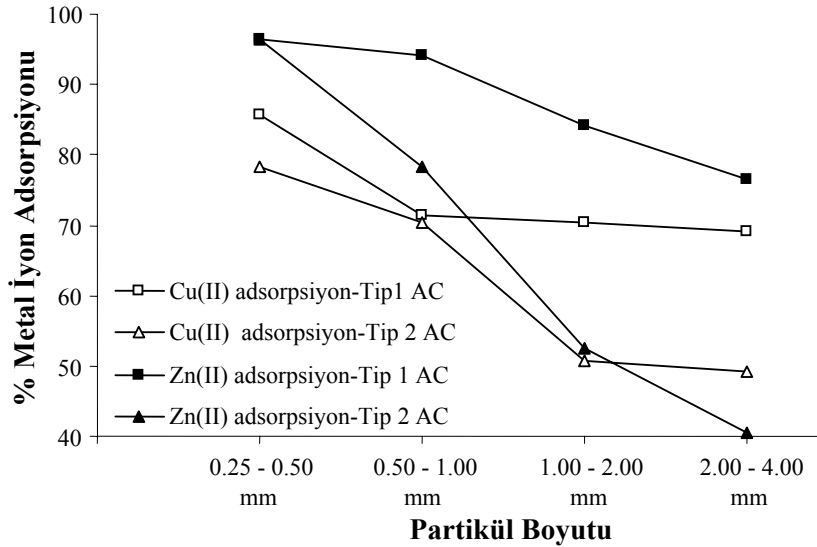
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Partikül Boyutunun Etkisi

Kesikli adsorpsiyon çalışmaları dört farklı boyuttaki aktif karbonlarla yapılmıştır (0.25-0.50 mm, 0.50-1.00 mm, 1.00-2.00 mm, ve 2.00-4.00 mm). Bu çalışmalarda sabit

tutulmuş değişkenler; pH değeri: çinko için pH 5.1 ve bakır için 5.7 , temas süresi her iki metal içinde 60 dakika ve oda sıcaklığı esas alınmıştır. Çözelti derişimleri ise bir seri ön testten sonra $Zn(II)_{(aq)}$ 10 mg/L ve $Cu(II)_{(aq)}$ 25 mg/L olarak alınmıştır. Ön denemelerde etkili sonuç vermeyen düşük derişimler elimine edilmiştir. Çalışmada adsorbent miktarı, 5 g/L olarak alınmıştır.

Şekil 1’de görüldüğü gibi, çinko ve bakırın Tip 1 AC’da adsorpsiyon yüzdeleri 96.5, 94.1, 84.2, ve 76.6; ve 85.6, 71.4, 70.3, ve 69.2, değerlerinde olup yukarıda verilen tane boyutları sırasındadır. Çinko ve bakırın Tip 2 AC’da adsorpsiyon yüzdeleri ise yine yukarıdaki sıralanan tane boyutlar ile 96.5, 78.2, 52.5, ve 40.5; ve 78.2, 70.4, 50.6, ve 49.2, değerlerindedir.



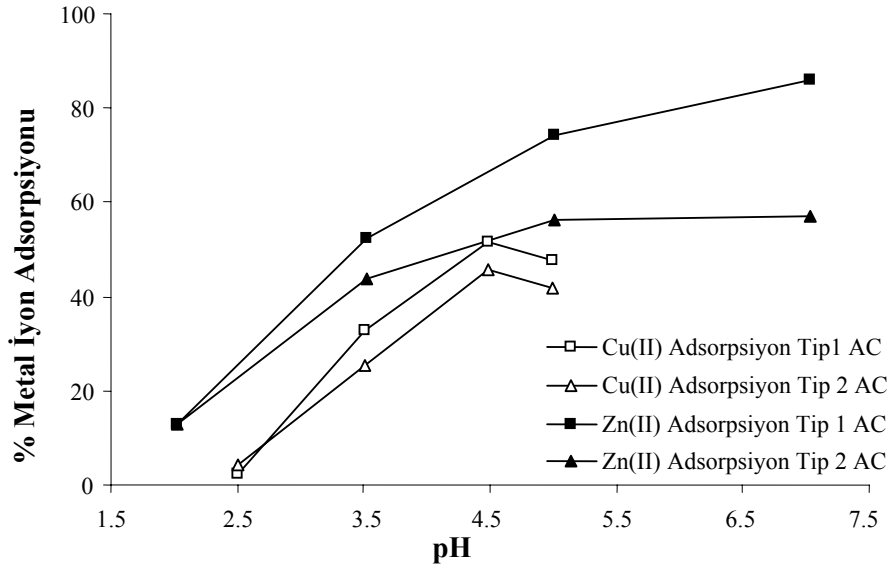
Şekil. 1. Partikül boyutunun çinko ve bakır adsorpsiyonu yüzde değerleri

Şekil 1’den de görüldüğü gibi partikül boyutunun azalması ile adsorpsiyon verim yüzdesi artmaktadır, bu duruma yol açan etken artan yüzey alanıdır. Banat vd., belirttiği gibi dış yüzey alanı artışı adsorpsiyonu arttırmaktadır (Banat vd., 2000). Tüm tane boyutlarına göre bu denemelerde Tip 1 AC verimi Tip 2 AC’ye göre daha yüksektir. Bu çalışma sonucu elimizdeki örneklerden 0.25-0.50 mm boyutlu aktif karbonlar ileriki denemeler için uygun verimi göstermeleri açısından seçilerek kullanılmıştır.

3.2. pH’ın Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında çinko için 2.0-7.0 ve bakır için 2.5-5.0 pH değerleri esas alınmıştır. Bu seri deneylerde sırasıyla, 10 mg/L çinko ve 25 mg/L bakır çözeltisi ile adsorbent dozu olarak 2.5 g/L seçilmiştir. Çinko ve bakır adsorpsiyona pH etkisi Şekil 2’de verilmektedir. Her iki tip adsorbent için, şekilden de görüldüğü gibi eğrilerde maksimum çinko ve bakır adsorsiyonu çinko için pH 7.0 ve bakır için 4.5 olarak ölçülmüştür. Ayrıca grafiklerde Tip 1 AC için %13 (0.502 mg/g) değeri pH 2.03 de ve %52.2, (2.363 mg/g) ise pH 3.53 olarak görülmektedir. Tip2 AC adsorpsiyonunda ise %12.7 (0.49 mg/g) değeri pH 2.03 ve %43.8 (1.985 mg/g) değeri pH 3.53 çinko için izlenmiştir. Adsorsiyon değerleri Tip 1 AC % 2.5 (0.233 mg/g) ve pH 2.51 yükselerek %51.7 (4.856 mg/g), pH 4.49; ve Tip 2 AC için yükselme değerleri %4.4 (0.408 mg/g) , pH 2.51 den %45.7 (4.292 mg/g), pH 4.49 bakır için bulunmuştur. Aynı pH değerleri için her iki metal katyonunda, Tip1 AC, Tip2 AC’dan daha iyi adsorpsiyon verimi göstermiştir. Şekil 2’den de görüldüğü gibi artan

pH'la daha iyi verim sağlanmıştır. Bu sonuca diğer bir etkende bu metal katyonlarının çözelti bazikleştikçe çökeltme eğimlerinin artması da ilave gerekçe olarak gösterilebilir.



Şekil 2. pH'ın çinko ve bakır adsorpsiyonuna etkisi

Kveah'de belirttiği gibi çok düşük pH değerlerinde (pH=2), Zn^{2+} çökmesi karbon yüzeyine nükleasyon ile oluşmaktadır. Şekil 2'de görüldüğü gibi pH=2 ve 3.5, aralığında giderme verimi yüzdesi dik bir şekilde artmakta ve maksimum değerine ulaşmaktadır. Bilindiği gibi sorpsiyon miktarı artan pH ile artmaktadır. Kveah'de bu durum düşük pH değerlerindeki düşük adsorpsiyon oranının gözlemlenmesi ortamda H^+ iyonu derişiminin yüksekliği nedeniyle çözelti metal iyonu adsorpsiyon yüzeyine etki ederek bağlanmayı engellemektedir. pH artışı ile H^+ iyonu derişimi düşmeye başlarken metal iyonu derişimi sabit kalır. Bunun sonucunda metal iyonu ile H^+ iyonu yarışması metal lehine gelişir ve daha yüksek adsorpsiyon gözlenir.

Çinko adsorpsiyonu için çok sayıdaki araştırmacıların sonuçları benzer durumu ortaya koymaktadır. Bu çalışmalarda $Zn(II)_{(aq)}$ katyonunun aktif karbon ile adsorpsiyonuna pH'ın önemli derecede etkisi olduğunu ortaya koymuşlardır. Ramos vd.'deki çalışmada $Zn(II)_{(aq)}$ katyonu pH=2'nin altında gelişmediği ve maksimum veriminde pH=7'de gözlemlendiği ispatlanmıştır (Ramos vd., 2002). Bayat çalışmasında ise adsorpsiyonla metal giderim veriminin $Zn(II)_{(aq)}$ için 8'e kadar çıkabileceği ifade edilmiştir (Bayat, 2002). Chu ve Hashim palmiye yağı tohumlarının külleri ile yaptıkları çalışmada çinko iyonlarının artan pH ile yüksek adsorpsiyon değerlerine çıktığını gözlemlenmişlerdir (Chu ve Hashim, 2002). Çinko için denge değerleri pH 3-6 arasındadır ve maksimum adsorpsiyon kapasitesine 6 civarında ulaşılabilir.

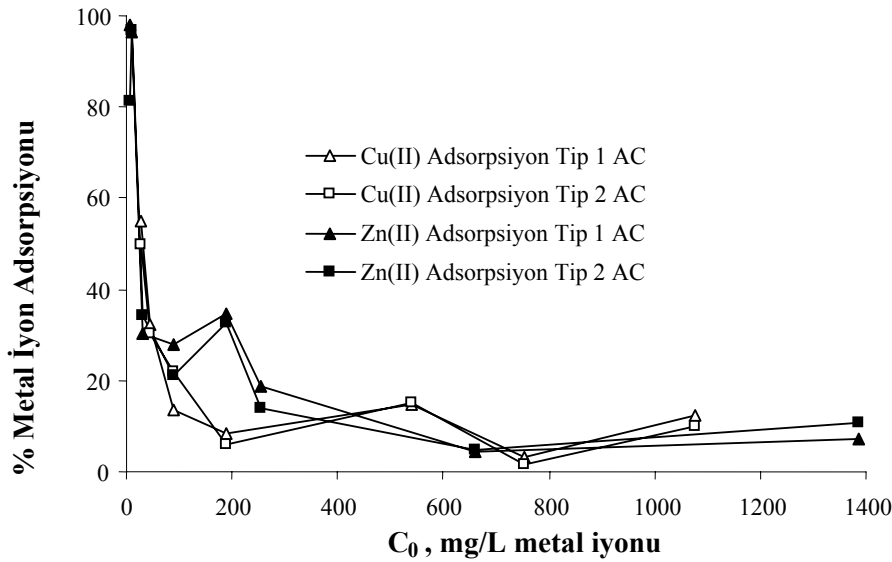
Namasivayam, ve Kadirvelu'nin çalışmasında bakır iyonları için pH=2 den 4'e çıktığında adsorpsiyon veriminde % 50 den 90'lara ulaştığını maksimum değer ise 4 ile 5 pH aralığında sağlanacağını yaptıkları deneyle göstermişlerdir (Namasivayam ve Kadirvelu, 1997). Agrawal vd., çalışmasında $Cu(II)_{(aq)}$ adsorpsiyon verimini farklı adsorbentlerle denemişler ve en yüksek verimin; deniz tabanı nodülleri (SNR), uçucu kül ve killi çamur (RM) ile sağlamışlardır (Agrawal vd., 2004). Bu üç adsorbanda da düşük pH da düşük verim yüksek pH da ise yüksek adsorpsiyon verimi sağlanmıştır. Maksimum değer pH 5.5 da SNR-Cu ve RM-Cu sistemlerinde görülmüştür. Chu ve Hashim raporunda $Cu(II)_{(aq)}$ adsorpsiyonu artan pH değerinde gözlemlenmiştir (Chu ve Hashim, 2000). Bu çalışmada düşük adsorpsiyon düzeyi $Cu(II)_{(aq)}$ için pH 3'te ve yüksek adsorpsiyon değeri ise pH 4-6 aralığında granül aktif

karbonla sağlanmıştır. Çeşitli araştırmacıların da gösterdiği gibi bizim çalışma sonuçlarımız bu konuda paralellik arz etmektedir.

3.3. Derişimin Etkisi

Adsorpsiyon denemelerinde derişimin etkisini incelemek için pH=5.8 değerinde 2.5 g/L adsorbent kullanılarak çinko için 7-1440 mg/L ve bakır için aynı miktardaki adsorbent ile pH=5.4 değerinde 26-1080 mg/L derişimleri çalışma için esas alınmıştır.

Sonuçlar Şekil 3'deki grafikte gösterilmektedir. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi metal adsorpsiyon verimleri artan metal derişimleri ile azalmaktadır. Adsorbent miktarı arttırılınca birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan metal miktarı da paralel olarak artmaktadır. Yüzde olarak yüksek adsorpsiyon değerleri düşük metal derişimleri için geçerlidir (Gündoğan vd., 2004). Agrawal vd., çalışmasında belirttiği gibi yüksek metal gideriminin düşük derişimli metal çözeltilerinde gözlemlenmesi, adsorbentteki büyük yüzey alanlı aktif merkezin rol oynamasına bağlıdır (Agrawal vd., 2004). Benzeri çalışmalarda da belirtildiği gibi bu çalışma sonuçlarında da yüksek metal derişimleri adsorpsiyon için uygun olmamaktadır. Aktif karbon adsorpsiyonu kimyasal çöktürme ile uzaklaştırılmayan düşük derişimli metal çözeltileri için uygun bir yöntemdir.

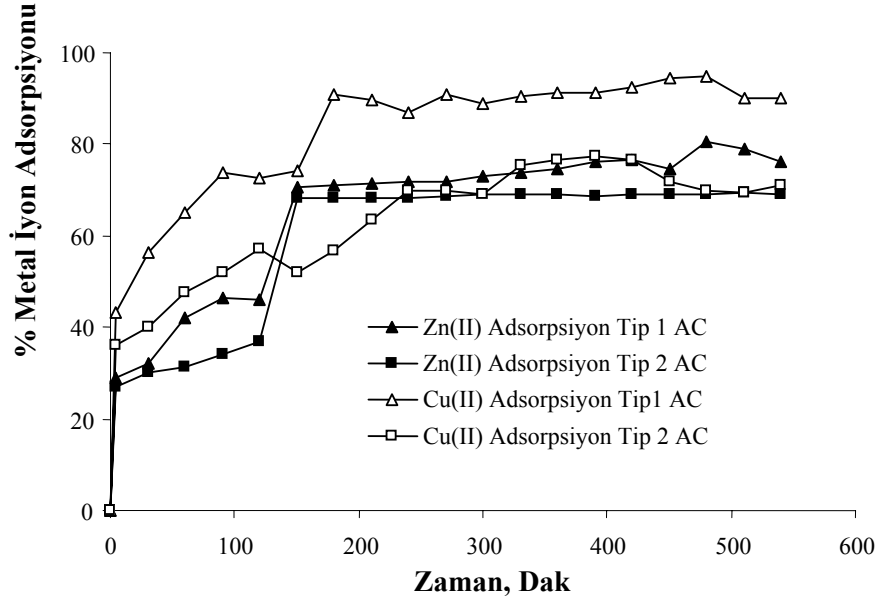


Şekil 3. Çinko ve bakır adsorpsiyonunda metal derişiminin etkisi

Genel olarak metal iyonlarının adsorplanma yüzdeleri sulu çözeltide metal iyonu derişimi arttıkça azalmaktadır. Bu durum tercih edilemeyecek bir yaklaşımdır (Erdem vd., 2004). Sulu çözeltide artan metal iyonu derişimi kütlece birim adsorbent başına artmaktadır. Bu sonuca dayanak olarak gösterilecek çalışmalar; Banat vd.. ve Kveah, Banat vd., ve Kveah'ın çalışmalarında düşük fosfat derişimli kemik külü kullandıkları için yüksek verimi yüksek metal derişimlerinde gözlemlemişlerdir (Banat vd., 2000). Benzeri sonuçları Acemioğlu ve Alma ile Ho ve McKay'ın çalışmalarında da rastlarız (Acemioğlu ve Alma, 2001; Ho ve McKay, 2004). Acemioğlu ve Alma bakır adsorpsiyonu için selüloz kullanmışlar ve yüksek metal derişimleri için yüksek adsorpsiyon yüzdeleri gözlemlemişlerdir (Acemioğlu ve Alma, 2001). Ho ve McKay çalışmasında benzeri sonuçlar turba kömürü ile sağlanmıştır (Ho ve McKay, 2004).

3.4. Temas Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon çalışmasının bu bölümünde temas süresinin etkisini gözlemlemek için adsorbent miktarı 2.5 g/L, partikül boyutu 0.50- 1.00 mm alınmıştır. Çözelti olarak 5.525 mg/L of Zn(II)_(aq) ve 22.04 mg/L of Cu(II)_(aq) derişimleri alınmış ve ayrı ayrı 5-540 dakika aralığında çalkalayıcıda adsorpsiyon için karıştırılmıştır. Çözelti pH değerleri ise 6.15 çinko için ve 5.65 değeri bakır için seçilmiştir. Şekil 4 her iki metal katyonu için verilen sınır koşullarında adsorpsiyon verimini göstermektedir.



Şekil 4. Bakır ve çinko için adsorpsiyon yüzdelere karşı temas süresinin gösterimi

Tip1 AC için denge Zn(II)_(aq) 390 ve Cu(II)_(aq), 180 dakika ve Tip 2 AC için Zn(II)_(aq) 300 ve Cu(II)_(aq), 240 dakikalari göstermektedir. Grafikte temas süresi artışı ile adsorpsiyon veriminin verilen sınırlar içinde arttığını göstermektedir.

Adsorpsiyon ile temas süresi ilişkisine ait grafikte başlangıçta görülen yüzde giderme verimindeki artış, başlangıçta mevcut olan yüksek yüzey alanı sonucunda oluşmakta, süre arttıkça azalan yüzey nedeniyle metal absorblanma oranının düşmeye başladığı görülmektedir. Doygunluk değeri başlamasıyla adsorpsiyon dış yüzey yerine içte tutulma ile gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle artan temas süresi verimin azalmasına yol açmaktadır (Yu vd., 2000).

3.5. Adsorpsiyon İzotermi

Deney verilerine, Langmuir ve Freundlich izoterm denklemleri uygulanmıştır. Tip1 ve Tip 2 aktif karbonlar için; partikül boyutu 50-1.00 mm aralığında, Zn(II)_(aq) için 21.40 mg/L ve Cu(II)_(aq) içinse 17.16 mg/L çözeltileri ön denemeler sonucu seçilmiştir. Adsorbent dozu ise 0.0-6.5 g/L aralığında alınmıştır.

Sonuçlar, çinko ve bakır adsorpsiyonu için Tip 1 ve Tip 2 aktif karbonlar (AC) için Langmuir ve Freundlich izotermine uyduğunu göstermektedir.

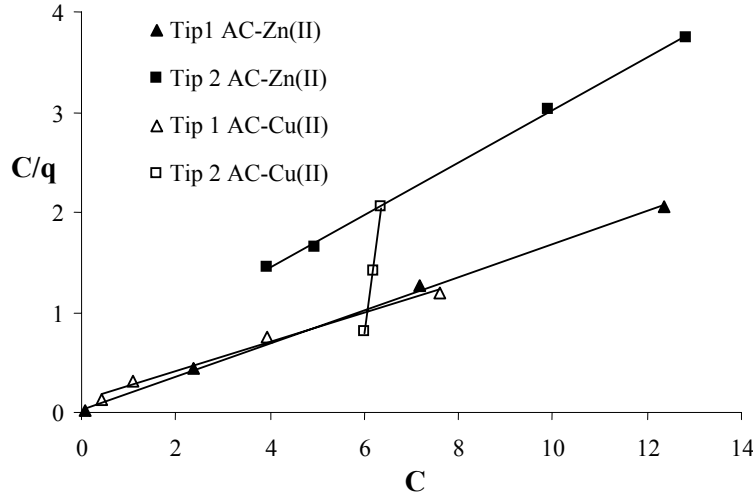
Langmuir eşitliği: $C/q_e = 1/Q^0b + C/Q^0$

Burada; C (mg/L) denge derişimini, q_e (mg/g) dengedeki adsorbent miktarını ve Q^0 ve b ise Langmuir sabitlerini göstermektedir. Eđer C/q_e karşı C , grafiğe geçirilirse eğim $1/Q^0$ eşit olacaktır, ayrıca düşey eksen kestiği yer (intercept) $1/Q^0b$ ye eşittir. Adsorpsiyon affinitesi, (adsorbate için adsorbente karşı) sabit, b olacaktır. Yüksek b değerleri adsorbentin adsorbata (tersi de geçerlidir) yüksek ilgisi olduğunu göstermektedir (Weber, 1972). Şekil 5 çinko ve bakırın Tip 1 AC ve Tip 2 AC için Langmuir izotermini göstermektedir.

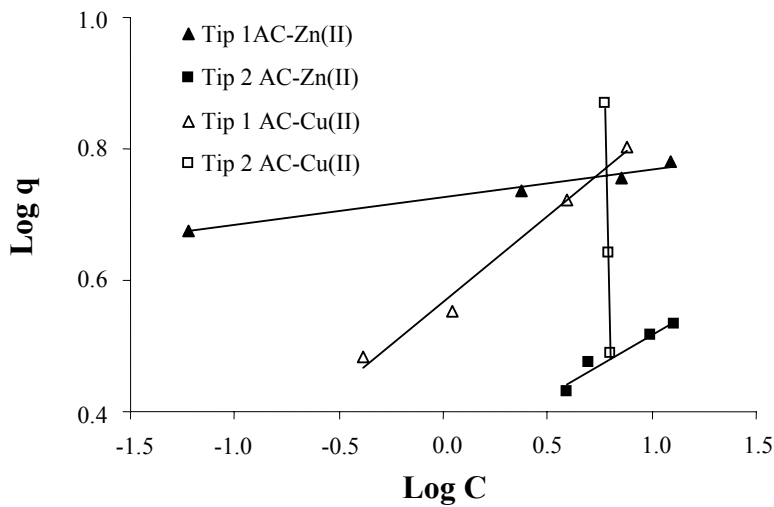
Freundlich eşitliği: $\log q_e = \log K_F + 1/n \log C$

Burada; C ve q_e Langmuir izotermindeki aynı terimleri. K_F ve n sabitleri ifade etmektedir. K_F değeri ve n değeri, $\log(q_e)$ karşı $\log(C)$ nin çiziminden hesaplanabilmektedir. Grafięin eğimi; $1/n$ ve kayma değeri $\log(K_F)$ 'e eşittir (Weber, 1972). Şekil 6 çinko ve bakır için adsorpsiyonda Freundlich izotermini göstermektedir.

Langmuir sabitleri, b ve Q_0 , ve Freundlich sabitleri K_F ve n Şekil 5 ve Şekil 6 yardımıyla çinko ve bakır için hesaplanmış ve sonuçlar tablo halinde Çizelge 1'de sunulmuştur.



Şekil 5. Çinko ve bakır adsorpsiyon prosesi için. Langmuir izotermileri



Şekil 6. Çinko ve bakır adsorpsiyon prosesi için Freundlich izotermi

Çizelge 1. Çinko ve bakır adsorpsiyon prosesi için Langmuir ve Freundlich sabitleri

Metal İyonu	Adsorbent	Langmuir sabitleri			Freundlich sabitleri		
		Q^0 (mg/g)	b (l/mg)	r^2	N	K_F	r^2
Zn(II) _(aq)	Tip 1 AC	6.035	5.487	0.9987	23.810	5.310	0.9765
	Tip 2 AC	3.821	0.652	0.9999	5.405	2.149	0.9384
Cu(II) _(aq)	Tip 1 AC	6.930	1.152	0.9904	3.840	3.686	0.9848
	Tip 2 AC	0.267	-0.172	0.9983	-0.061	4.335x10 ¹³	0.9926

4. SONUÇ

Tip1 ve Tip2 aktif karbonlar, Zn(II)_(aq) ve Cu(II)_(aq) iyonlarının sulu çözeltiden adsorplanması için uygun davranış sergileyerek başarılı olmuşlardır. Adsorpsiyon bu sistemde yüksek oranda partikül boyutuna, pH'a, başlangıç metal katyonu derişimine ve temas süresine bağımlı olduğu gözlenmiştir.

En küçük tane boyutu olan (0.25–0.50 mm) partiküller en yüksek adsorpsiyon verimi sağlamıştır, bu sonuçta artan yüksek yüzey alanı değerinin ve adsorbent dış yüzeyinin fonksiyonunun rol oynadığını söyleyebiliriz.

Tüm deney serilerinde önceden saptanan sınır değerlerle metal çökmesi prosesinden kaçınılmıştır. Tip1 AC, ve Tip2 AC; pH=7.03 (Zn(II)_(aq) için) ve pH=4.49 (Cu(II)_(aq) için), en iyi verimi göstermektedir.

Zn(II)_(aq) ve Cu(II)_(aq) metal katyonlarının çözeltideki derişimlerinin birim ağırlıktaki adsorbent başına adsorpsiyon değeri artmasına karşın adsorbent verimleri düşüş göstermektedir. En yüksek verime düşük metal derişimleri ile ulaşılmaktadır. Denge derişimlerine ulaşma zamanları, Zn(II)_(aq) ve Cu(II)_(aq) için sırasıyla Tip 1 AC 390 ve 180 dakika ve Tip 2 AC için 300 ve 240 dakika olmaktadır. Tip1 ve Tip2 AC için denge derişimine ulaşma Cu(II)_(aq) katyonunda Zn(II)_(aq) daha önce olmaktadır.

Asorpsiyon süreci Langmuir izotermiyle belli pH değerinde başarıyla temsil edilmektedir. Langmuir sabiti Q^0 (mg/g) Tip1 AC ve Tip2 AC için sırasıyla; Zn(II)_(aq) gideriminde 6.035 mg/g (Tip1 AC) ve 3.821 mg/g (Tip2 AC), ve Cu(II)_(aq), gideriminde ise 6.930 mg/g (Tip1 AC) ve 0.267 mg/g (Tip2 AC) değerlerini almaktadır.

KAYNAKLAR

- Acemioğlu B., Alma M.H. (2001): "Equilibrium Studies on Adsorption of Cu(II) from Aqueous Solution onto Cellulose", Journal of Colloid and Interface Science, 243, 81-84.
- Agrawal A., Sahu K.K., Pandey B.D. (2004): "A Comparative Adsorption Study of Copper on Various Industrial Solid Wastes", AIChE Journal, 50, 2430-2438.
- Al-Asheh S., Duvnjak Z. (1997): "Sorption of Cadmium and Other Heavy Metals by Pine Bark", Journal of Hazardous Materials, 56, 35-51.
- Banat F., Al-Asheh S., Mohai F. (2000): "Batch Zinc Removal from Aqueous Solution using Dried Animal Bones", Separation and Purification Technology, 21, 155-164.
- Bayat B. (2002): "Comparative Study of Adsorption Properties of Turkish Fly Ashes I. The Case of Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II)", Journal of Hazardous Materials, 95, 251-273.
- Carrott P.J.M., Carrott M.M.L.R., Nabais J.M.V., Ramalho J.P.P. (1997): "Influence of Surface Ionization on the Adsorption of Aqueous Zinc Species by Activated Carbons", Carbon, 35, 403-410.

- Chu K.H., Hashim M.A. (2000): "Adsorption of Copper(II) and EDTA-chelated Copper(II) onto Granular Activated Carbons", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 75, 1054-1060.
- Chu K.H., Hashim M.A. (2002): "Adsorption and Desorption Characteristics of Zinc on Ash Particles Derived from Oil Palm Waste", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77, 685-693.
- Erdem E., Karapinar N., Donat R. (2004): "The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites", Journal of Colloid and Interface Science, 280, 309-314.
- Galiatsatou P., Metaxas M., Kasselouri-Rigopoulou V. (2002): "Adsorption of Zinc by Activated Carbons Prepared from Solvent Extracted Olive Pulp", Journal of Hazardous Materials, 91, 187-203.
- Gündoğan R., Acemioğlu B., Alma M.H. (2004): "Copper(II) Adsorption from Aqueous Solution by Herbaceous Peat", Journal of Colloid and Interface Science, 269, 303-309.
- Ho Y.S., McKay G. (2004): "Sorption of Copper(II) from Aqueous Solution by Peat", Water, Air, and Soil Pollution, 158, 77-97.
- Kadirvelu K., Thamaraiselvi K., Namasivayam C. (2001): "Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from an Agricultural Solid Waste", Bioresource Technology, 76, 63-65.
- Marzal P., Seco A., Gabaldón C., Ferrer J. (1996): "Cadmium and Zinc Adsorption onto Activated Carbon: Influence of Temperature, pH and Metal/Carbon Ratio", Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 66, 279-285.
- Mohan D., Singh K. P. (2002): "Single- and Multi-component Adsorption of Cadmium and Zinc using Activated Carbon derived from Bagasse-an Agricultural Waste", Water Research, 36, 2304-2318.
- Namasivayam C., Kadirvelu K. (1997): "Agricultural Solid Wastes for the Removal of Heavy Metals: Adsorption of Cu(II) by Coirpith Carbon", Chemosphere, 34, 377-399.
- Patterson J.W. (1985): "Industrial Wastewater Treatment Technology", 2nd ed., Stoneham: Butterworth Publishers.
- Ramos R.L., Jacome L.A.B., Barron J.M., Rubio L.F., Coronado R.M.G. (2002): "Adsorption of Zinc(II) from an Aqueous Solution onto Activated Carbon", Journal of Hazardous Materials, 90, 27-38.
- Ricordel S., Taha S., Cisse I., Dorange G. (2001): "Heavy Metals Removal by Adsorption onto Peanut Husks Carbon: Characterization, Kinetic Study and Modeling", Separation and Purification Technology, 24, 389-401.
- Weber W.J. (1972): "Physicochemical Processes for Water Quality Control", New York: Wiley-Interscience.
- Yu B., Zhang Y., Shukla A., Shukla S.S., Dorris K.L. (2000): "The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption-Removal of Copper", Journal of Hazardous Materials, 80, 33-42.

ADLANDIRMA

K_F Freundlich sabiti (l/g)

n Freundlich sabiti

r^2 korrelasyon katsayısı

C denge derişimi (mg/L),

q_e dengede g adsorplayıcı başına adsorplanan miktar (mg/g)

b Langmuir sabiti (l/mg)

Q^0 Langmuir sabiti (mg/g)