

**ATIK SULARDA KARBON AEROJEL İLE AĞIR METAL
TUTUNMASI**

Morad A. RADHA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AĞUSTOS 2008
ANKARA**

Morad A. RADHA tarafından hazırlanan ATIK SULARDA KARBON AEROJEL İLE AĞIR METAL TUTUNMASI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. H. Canan CABBAR

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İrfan AR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G. Ü.

Prof. Dr. H. Canan CABBAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G. Ü.

Doç. Dr. Süleyman KARACAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, A. Ü.

Doç. Dr. Göksel ÖZKAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G. Ü.

Yrd. Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, G. Ü.

Tarih: 14/08/2008

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Morad A. RADHA

ATIK SULARDAN KARBON AEROJEL İLE AĞIR METAL TUTULMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Morad A. RADHA

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ağustos 2008**

ÖZET

Bulunduğumuz teknoloji çağında nüfusun hızla artması, sanayi ve tabii ki bilinçsizce doğaya bırakılan atıklar nedeni ile ekosistemimiz hızla kirlenmektedir. Bu kirliliğin en büyük nedenlerinden birisi de çevreye verilen ve içerisinde metal elementleri bulunan katı atıklar ve atık sularıdır. Metalik kirleticiler, organik kirleticiler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamazlar. Atık sulardaki metal kirliliğini gidermek için kullanılan yöntemlerden birisi, ağır metallerin adsorpsiyonudur.

Bu çalışmada karbon aerojel ile kobalt iyonunun adsorpsiyonu araştırılmıştır. Bu amaçla araştırmada öncelikle karbon aerojel üretimi yapılmıştır. Sol - jel yöntemi ile farklı resorsinol /formaldehit, resorsinol/su mol oranlarında çalışılarak elde edilen aquajellerden, CO₂ ile süper kritik şartlarda kurutma yapılarak aerojel elde edilmiştir. Elde edilen arojellerden 950 °C’da piroliz işlemine tabii tutularak üretilen karbon arojellerin arasından maksimum yüzey alanına sahip (466 m²/g) olan numuneler adsorpsiyon çalışmasında kullanılmıştır. Üretilen karbon arojelin yüzey özelliğini incelemek amacıyla X- ışını analizi yapılmıştır.

Kesikli sistem içerisinde Co (II) iyonunun ticari karbon aerojel üzerinde adsorpsiyonunda; temas süresi, pH, adsorban dozajı, sıcaklık, başlangıç konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir.

Sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun artmasından dolayı kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği, ayrıca Co (II) iyonunun adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

Cevap-yüzey metodu yaklaşımı ile adsorpsiyon sürecine önemli etkisi olan; pH, adsorban dozajı ve sıcaklık bağımsız değişken olarak seçilmiştir. İstatistiksel ikinci dereceden çok terimli denklem kullanılarak parametrelerin etkisinin Box-Wilson deneysel tasarım metoduna göre maksimizasyonu yapılmıştır. Co(II) için maksimum adsorpsiyon yüzdesi 94,63 olarak bulunduğu durumda, adsorban konsantrasyonu, pH ve sıcaklık değerlerinin sırasıyla 0,16 g adsorban/50mL çözelti, 9,92, ve 68,1°C olduğu belirlenmiştir. Ticari ve üretilen karbon arojel ile optimum şartlarda yapılan adsorpsiyon deney sonuçlarına göre adsorpsiyon yüzdesi sırasıyla 91,58 ve 65,77 bulunmuştur.

Optimum şartlarda adsorpsiyon deneylerinde kullanılan ticari karbon arojeli çözeltiden filtre ile süzölmüş, filtrede kalan kobalt yüklü karbon arojelden kobalt iyonlarının desorpsiyonu H₂SO₄, EDTA, HCl ve Na₂CO₃ nin 1M /50 mL çözeltileri ile incelenmiştir. Desorpsiyon yüzdesinin çok düşük olduğu (%7,09–0,9) belirlenmiştir. Bu sonuçlar da Co (II) iyonunun karbon arojel üzerinde adsorpsiyonunun kimyasal adsorpsiyon olduğu sonucunu desteklemiştir.

Bilim Kodu : 912.1.027

Anahtar Kelimeler : Adsorpsiyon, Karbon arojel, Ağır metal, Box- Wilson

Sayfa adedi : 127

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

**ADSORPTION OF HEAVY METALS FROM THE WASTE WATERS BY
MEANS OF CARBON AEROGEL**

(M. Sc. Thesis)

Morad A. RADHA

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
August 2008**

ABSTRACT

In our modern world, our ecosystem is rapidly polluted due to high population growth rate, industry and of course waste which are discharged to the environment unconsciously. One of the most important reasons of this pollution is solid wastes and waste waters which are being disposed of in the environment and contain heavy metals. Metallic pollutants, unlike organic pollutants, can not be decomposed by means of chemical and biological processes. One of the methods used to eliminate metallic pollutants from the waste waters is adsorption of the heavy metals.

In this study, adsorption of cobalt ions by means of a carbon aerogel has been investigated. For this purpose, first of all a carbon aerogel has been produced in this research. Aerogels have been obtained by drying aquagels with CO₂ under supercritical conditions which aquagels were obtained by using sol-gel method with various molar ratios of resorcinol / formaldehyde, resorcinol / water mixtures. Among these carbon aerogels which are produced by pyrolyzing the aerogels obtained at 950 °C, those samples who have maximum surface area (466 m²/g) have been used in adsorption study. X ray analysis was employed to examine surface characteristics of the carbon aerogels produced.

In the adsorption of Co (II) ion on commercially available carbon in a batch system setup, effects of contact time, pH, adsorbent dose, temperature, initial concentrations on adsorption have been investigated. It was observed that chemical adsorption has taken place due to fact that adsorption increases with the increased temperature and that adsorption of Co (II) ion is in compliance with Langmuir isotherm.

Three important variables which are influential on adsorption process, namely pH, adsorbent dose and temperature have been elected as independent variables with response-surface method approach. By using statistical quadratic multi-term equations, effects of the parameters have been maximized by using Box-Wilson experimental design method. In case maximum adsorption percentage for Co (II) has been determined to be 94,63%, adsorbent concentration, pH and temperature values have been determined to be 0,16 g adsorbent /50 ml Cobalt (II), 9,92 and 68,1 °C respectively. In accordance with the results of the adsorption experiment carried out under optimum conditions with commercially available and our produced carbon gels, adsorption percentages have been determined to be 91,58 and 65,77% respectively.

Desorption of cobalt ions which are retained on carbon aerogel particles remaining on the filter as a result of filtering from the solution of commercially available aerogels which are used in adsorption experiments under optimum conditions, was investigated by using 1 M /50 ml concentrations of H₂SO₄, EDTA, HCl and Na₂CO₃. It was determined that desorption rate is very low (7,09 – 0,9). These results obtained, support the conclusion that adsorption of Co(II) ions on carbon aerogels is a result of chemical adsorption.

Science Code : 912.1.027

Key words : Adsorption, carbon aerogel, heavy metal, Box-Wilson

Page Number : 127

Adviser : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca büyük bir emeği bulunan, manevi olarak her zaman motivasyon ve güç veren danışmanım, değerli hocam Prof. Dr. Canan CABBAR olmak üzere,

AAS çekimlerinde, destek ve yardımlarını esirgemedi laboratuvar imkânlarını sunan Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü Başkanı Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIR, Uzman Ferat ŞAHİN ve Arş. Gör. Dr. Orhan Murat KALFA' ya

Bilimsel anlamda üstün bilgileriyle beni aydınlatan değerli hocam Prof. Dr. İrfan AR'a

Çalışmalarım sırasında, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım hocam Doç. Dr. Göksel ÖZKAN ve Arş. Gör. Emre ÖZÇELİK'e

Bilgisine her daim başvurabileceğim, benden yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Uzman Dr. Ayşe TOSUN'a,

XRD ölçümlerini Etimaden Enstitüsü laboratuvarında yapılmasını sağlayan ve bu konuda ilgilenen Ebru KARAÇAY'a

Yüz bin kilometrelerce uzakta olmalarına rağmen hayatımın her döneminde beni destekleyen, anneme, babama ve kardeşim Mehmet' e

Teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiv
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. SU KİRLİLİĞİ VE NEDENLERİ.....	3
2.1. Ağır Metaller.....	9
2.2. Atık Sulardan Ağır Metalleri Arıtma Yöntemleri.....	14
2.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kobalt Metali Hakkında Genel Bilgi.....	17
2.3.1. Kobalt.....	17
2.3.2. Kobaltın kullanım alanları.....	20
2.3.3. Kobaltın çevresel etkileri.....	20
2.4. Aerojel ve Adsorban Olarak Kullanılan Karbon Aerojel Hakkında Genel Bilgi.....	22
2.4.1. Aerojel.....	22
2.4.2. Karbon aerojel.....	23
2.4.3. Karbon arojellerin kullanım alanları.....	24

Sayfa

3. ADSORPSİYON.....	26
3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri	27
3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	27
3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	28
3.1.3. Biyolojik adsorpsiyon.....	28
3.1.4. İyonik adsorpsiyon.....	29
3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler.....	29
3.2.1. pH.....	29
3.2.2. Dozaj miktarı ve yüzey alanı.....	29
3.2.3. Sıcaklık.....	30
3.2.4. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri.....	30
3.2.5. Karıştırma hızı.....	30
3.3. Adsorpsiyon Mekanizması.....	31
3.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	32
3.4.1. Langmuir izotermi.....	32
3.4.2. Freunlich izotermi.....	34
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	36
4.1. Karbon Aerojel Üretimi ve Karakterizasyonu Hakkındaki Araştırmalar.....	36
4.2. Karbon Aeojelin Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanımı İle İlgili Araştırmalar.....	40
5. DENEYSEL TASARIM YÖNTEMİ.....	45
5.1. Box-Wilson Deneysel Tasarım Yöntemi.....	46

Sayfa

5.2. En Uygun İşletim Koşullarının Belirlenmesi İçin Yöntemler.....	50
6. SOL-JEL YÖNTEMİ.....	52
6.1. Karbon Aerojel Üretiminde Oluşan Kimyasal Reaksiyonlar.....	53
6.2. Sol-Jel Yönteminde Önemli Parametreler.....	54
6.2.1. Jelin oluşumu.....	56
6.2.2. Jelin yaşlanması.....	57
6.2.3. Çözücünün uzaklaştırılması (kurutma).....	57
6.2.4. Isıl işlem (piroliz).....	58
6.3. Sol-Jel Prosesinin Avantajları.....	60
6.4. Sol-Jel Prosesinin Dezavantajları.....	60
6.5. Sol-Jel Prosesinin Uygulama Alanları.....	61
7. DENEYSEL YÖNTEM.....	62
7.1. Karbon Aerojel Üretimi	62
7.1.1. RF aquajel hazırlanması.....	63
7.1.2. RF aerojel hazırlanması.....	63
7.1.3. Karbon aerojel hazırlanması.....	64
7.1.4. Karbon aerojel karakterizasyonu.....	66
7.2. Adsorpsiyon Çalışması.....	66
7.2.1. Adsorbanın hazırlanması.....	66
7.2.2. Adsorpsiyon deneyleri.....	66
7.3. Deneysel Tasarım Deneyleri.....	68
7.4. Desorpsiyon Deneyleri.....	69
8. DENEYSEL BULGULAR.....	70

Sayfa

8.1. Üretilen Karbon Aerojelin Karakterizasyonu ve Değerlendirilmesi.....	70
8.2. Kobalt İyonu Adsorpsiyon Deney Sonuçları.....	77
8.3. Box – Wilson Deneysel Tasarım Yöntemiyle Deney Optimum Koşullarının Belirlenmesi	87
8.4. Cevap Yüzey Eğrileri.....	91
8.5. Optimum Koşulların Belirlenmesi ve Deneysel Optimizasyon Sonuçları.....	95
8.6. Desorpsiyon Çalışmasının Sonuçları.....	96
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	98
KAYNAKLAR.....	101
EKLER.....	106
EK-1 Co(II) iyonu için adsorpsiyon Deneyleri Sonuçları.....	107
EK-2 Karbon arojelin BET ve ortalama gözenek yarıçapı tabloları.....	110
EK-3 Design expert programından alıntılar.....	120
ÖZGEÇMİŞ.....	127

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2. 1. İnsan tarafından alınan metaller ve vücuttaki yarılanma ömürleri.....	12
Çizelge 2.2. Bazı doğal sularda bulunan bazı ağır metallerin konsantrasyonları.....	13
Çizelge 2.3. Atık sularda bulunan bazı metallerin izin verilen limit konsantrasyonları.....	13
Çizelge 2.4. Kobaltın genel özellikleri.....	18
Çizelge 2.5. Kobalt maden üretimi ve rezervleri.....	19
Çizelge 5.1 Üç faktörlü ikinci dereceden plan matrisi.....	48
Çizelge 6.1. Sol- jel sürecinin çeşitli adımlarında önemli parametreler.....	59
Çizelge 8.1. Farklı sol-jel polikondenzasyon şartlarında hazırlanan RF aerogelin 950 °C’de piroliz sonucu üretilen karbon aerojellerin ve ticari karbon aerogelin yüzey alanları ve ortalama gözenek çapı.....	72
Çizelge 8.2. Üretilen KA İçindeki Safsızlıkların Karbon Oranı Hariç XRF ile Miktar Analizi.....	75
Çizelge 8.3. Langumir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri.....	86
Çizelge 8.4. Kobalt iyonu adsorpsiyon deneyi için Box-Wilson üç faktörlü plan matrisi (parametrelerin kodlanmış ve gerçek değerleriyle) (X ₁ , pH; X ₂ , dozaj; X ₃ , sıcaklık) çözelti derişimi 50 ppm ve hacmi ise 50 mL’dir.....	89
Çizelge 8.5. Co(II) iyonu için uygun olmayan model terimi çıkarıldıktan sonra model katsayılarının değeri ve F testi sonuçları.....	90
Çizelge 8.6. Belirlenen optimum değerlerde Co (II) iyonunun % adsorpsiyonu.....	95
Çizelge 8.7. Optimum koşullarda ticari ve üretilen karbon aerogelin deney sonuçları.....	95

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Kobalt metalinin cevheri.....	17
Şekil 2.2. Sol-Jel Teknolojisi İle Sentezlenmiş Farklı Şekillerdeki Karbon Aerojeller a) Silindirik Monolit b) Öğütülmüş Toz.....	24
Şekil 3.1. Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı.....	33
Şekil 3.2. Langmuir izotermini.....	34
Şekil 3.3. Freundlich izotermini.....	35
Şekil 5.1. Üç değişkenli Box-Wilson (CCD) gösterimi.....	46
Şekil 6.1. RF sol-jel polimerizasyonu.....	54
Şekil 6.2. Bir sol-jel işlemini çeşitli adımlarını gösteren şematik diyagram.....	55
Şekil 7.1. Karbon aerojel sentezinde kullanılan sol-jel teknolojisi.....	63
Şekil 7.2. Paslanmaz çelik reaktör.....	64
Şekil 7.3. Karbon aerojel üretim prosedürün şematik gösterimi.....	65
Şekil 8.1. $R/C = 25$, $R/W = 0,25$ ve $R/F = 0,5$ olan ve $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ de piroliz edilen karbon aerojelin adsorpsiyon grafiği.....	70
Şekil 8.2. $R/C = 75$, $R/W = 0,25$ ve $R/F = 0,5$ olan ve $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ de piroliz edilen karbon aerojelin adsorpsiyon grafiği.....	71
Şekil 8.3. $R/C = 25$, $R/W = 0,11$ ve $R/F = 0,5$ olan ve $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ de piroliz edilen karbon aerojelin adsorpsiyon grafiği.....	71
Şekil 8.4. Ticari karbon aerojelin adsorpsiyon grafiği.....	72
Şekil 8.5. Piroliz sıcaklığının BET yüzey alanının üzerindeki etkisi.....	74
Şekil 8.6. TKA'ın XRD grafiği.....	75
Şekil 8.7. $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de pirolize uğramış ve en yüksek yüzey alanına ($466\text{ m}^2/\text{g}$) sahip olan üretilen KA'ın XRD grafiği.....	76

Şekil	Sayfa
Şekil 8.8. 950 °C de pirolize uğramış ve en yüksek yüzey alanına (466 m ² /g) sahip olan üretilen KA'ın XRD grafiği ile safsızlıkların belirlenmesi.....	77
Şekil 8.9. TKA üzerinde Co(II) iyonu adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi (sıcaklık; 25 ± 1 °C, pH; 5, karıştırma hızı; 120 rpm, 50 ppm çözelti, adsorban konsantrasyonu; 1,5/300 mL).....	79
Şekil 8.10. TKA üzerinde Co(II) iyonu adsorpsiyonunun pH ile değişimi (sıcaklık 25 ± 0,1 °C, karıştırma hızı; 120 rpm, temas süresi; 150 dk, 50 ppm çözelti, adsorban konsantrasyonu; 0,25g/50mL).....	80
Şekil 8.11. TKA üzerinde Co(II) iyonu adsorpsiyonunun adsorban dozajına bağlı olarak değişimi (sıcaklık; 25±1 °C, pH; 8, karıştırma hızı; 120 rpm, temas süresi; 150 dk, çözelti; 50 ppm 50 mL).....	81
Şekil 8.12. TKA üzerinde Co(II) iyonu adsorpsiyonunun sıcaklık değişimiyle birim adsorban başına adsorplanma miktarı değerlendirilmesi (pH; 8, dozaj 0,5g/50mL, 50 ppm, temas süresi; 150 dk; karıştırma hızı; 120 rpm).....	82
Şekil 8.13. TKA üzerinde Co(II) iyonu adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonun değişimiyle birim adsorban başına adsorplanma miktarı değerlendirilmesi (sıcaklık 70 ± 0,1 °C; karıştırma hızı; 120 rpm, temas süresi; 150 dk, pH; 8).....	83
Şekil 8.14. TKA üzerinde Co(II) iyonu adsorpsiyonunun Langumir izotermi grafiği (farklı başlangıç konsantrasyonlarda, sıcaklık 70 ± 0,1 °C; karıştırma hızı; 120 rpm, temas süresi; 150 dk, pH; 8).....	85
Şekil 8.15. TKA üzerinde Co(II) iyonu adsorpsiyonunun Freundlich izoterm Grafiği (farklı başlangıç konsantrasyonlarda, sıcaklık 70 ± 1 °C; karıştırma hızı; 120 rpm, temas süresi; 150 dk, pH; 8).....	85
Şekil 8.16. Co(II) % adsorpsiyonu için modelden hesaplanan değerlere (predicted) karşı deneysel değerlerin (actual) grafiği.....	91
Şekil 8.17. Co(II) iyonu için sabit sıcaklıkta dozaj ve pH miktarının değişimi (a) kontur izdüşümleri, (b) kontur grafikleri.....	92

Şekil	Sayfa
Şekil 8.18. Co(II) iyonu için sabit dozaj miktarında pH ve sıcaklık değişimi (a) kontur izdüşümleri, (b) kontur grafikleri.....	93
Şekil 8.19. Co(II) iyonu için sabit pH’da dozaj miktarı ve sıcaklığın değişimi (a) kontur izdüşümleri, (b) kontur grafikleri.....	94
Şekil 8.20. Kobalt ile doyurulmuş TKA’nın farklı çözeltilerde desorpsiyon oranı.....	97

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
C	katalizör
Co	Başlangıç konsantrasyonu
Ce	Bitiş konsantrasyonu
F	Formaldehit
K_F	Freundlich izoterm sabiti
K_L	Langmuir izoterm sabiti
qe	Adsorpsiyon denge değeri
qm	Adsorplanan maksimum miktar
M	Molarite
n	Adsorpsiyon yoğunluğu
rpm	Dakikadaki devir sayısı
V	Çözlet hacmi
Ws	Adsorban miktarı
μm	Mikrometre
X_{io}	Parametrelerin ortalama değeri
X_i	Parametrelerin gerçek değeri
Δ X_o	Parametrelerin adım aralığı
U_i	Değişkenin kodlanmış değeri
α	Yıldız nokta
T	Sıcaklık (°C)
R	Resorsinol
W	Su

Kısaltmalar**Açıklama****AAS**

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

BET

Brunauer, Emmett ve Teller teorisi

DR

Dubinin-Radushkevich metodu

KA

Karbon aerjel

TKA

Ticari karbon aerjel

XRD

X-ışını kırınım desenleri

1. Giriş

Günümüz nüfusun hızla artması, tüketim alışkanlıklarının değişmesi sonucu kaosların yaşandığı bir dönemdir. İnsan ihtiyaçlarını karşılamak için çeşitli tarım ve endüstriyel ürün üretiminin baş döndürücü hızla artması ekolojik dengenin bozulmasına yol açabilecek çevre sorunlarını karşımıza çıkarmıştır. Özellikle nüfus ve endüstri tesislerinin yoğun olduğu bölgelerde hava kirlenmesi, su kirlenmesi ve toprak kirlenmesi olarak adlandırılan ve genelde çevre kirlenmesi denilen bir olgu ile karşı karşıya bulunuyoruz. Çevre kirlenmesine neden olan atıklar içinde organik kirleticiler bulunduğu gibi inorganik kirleticiler de bulunmaktadır. İnorganik kirleticilerden ağır metaller (Cu, Co, Cr, Hg, Pb, Ni, Zn gibi) ortamda düşük miktarda bulunsalar bile canlılar üzerinde olumsuz etkiye sahiptirler ve belli bir değerin üzerinde toksik etki gösterirler.

Kimya ve petrokimya endüstrisinde özellikle ayırma işlemlerinde adsorplayıcı ve gaz karışımlarının saflaştırılması işlemlerinde karbon içerikli maddeler büyük önem taşımaktadır. Karbon aerogel, karbonun önemli özelliklerini taşıyan, oldukça gözenekli bir yapıya sahip olan bir maddedir. Bunun yanında kullanımı için çok önemli özelliklere sahiptir; düşük yoğunluk, yüksek yüzey alanı, sürekli açık gözeneklilik ve elektriksel iletkenlik bu özelliklerinden bazılarıdır. En dikkat çekici özelliği ise hafifliği ve mukavemetidir. Bir başka önemli nokta ise karbon aerojellerin kızılötesi spektrumda aşırı derece siyah olması, bir başka deyişle çok iyi ısı yalıtımı sağlaması sayesinde solar enerji depolayıcı olarak kullanılabilmesidir. Karbon aerogelin enerji absorplama özelliği sayesinde güvenlik, ısı yalıtımı gibi alanlarda hayatımızda büyük rol oynayacağı kesin olarak yorumlanabilir. Yüksek derecede mukavemeti ile hafifliği de ileride kullanılan tüm ekipmanlar için kullanılabilir bir madde olmasını sağlayacaktır. Ayrıca ses yalıtımı ve cam yapımında da kullanımına başlanmıştır.

Karbon aerogel yaygın olarak resorsinol (1,3-dehidroksibenzen) ile formaldehitin reaksiyonu sonucu elde edilir. Sol-jel polimerizasyon tekniği, kontrol edilebilir ve her zaman aynı özellikte ürünün elde edilebilmesi nedeniyle, karbon aerogel

üretiminde de kullanılmasına neden olmuştur. Reaktanların (resorsinol – formaldehit), katalizörün ve ortamdaki su miktarının değişimi ile karbon aerogelin gözenek yapısı değişmektedir. Ayrıca elde edilen ön ürünlerin kurutulması da gözenek yapısında önemli bir rol teşkil ettiğinden, süper kritik şartlarda kurutma ile daha verimli sonuçlar alınması dikkat çekmektedir.

Yapılan bu çalışmada sol-jel tekniği ile karbon aerogel üretimi gerçekleştirilmiş ve elde edilen karbon aerogel atık sulara bulunabilen kobalt iyonunun optimum şartlarda adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda elde edilen verilerin değerlendirilmesi ve maksimize edilmesi için istatistiksel tasarım yöntemlerinden biri olan 3-seviyeli kantitatif Cevap-Yüzey deneysel tasarımı (Box-Wilson) kullanılmıştır. Ayrıca adsorpsiyonda kullanılan karbon aerogelin desorpsiyonu için çalışmalar yapılmıştır.

2. SU KİRLİLİĞİ VE NEDENLERİ

Bir bilgenin “ Tabiatın insanoğlundan intikamı” diye tanımladığı ekolojik sorunlar, bugün insan oğlunun karşılaştığı temel sorunlar arasındadır [1].

20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren insanlığı tehdit eden sorunlardan biri haline gelen çevre sorunları, kökü çok eskilere uzanmasına rağmen, genelde sanayi devrimin sonucunda hissedilir hale gelmiştir. O zamandan beri de sürekli artarak büyük boyutlara ulaşmıştır. Son yıllarda geliştirilen tedbirlere rağmen henüz çoğu insan gelecekte ümitli değildir. Önceleri sadece kirlenme olarak algılanan ve gün gettikçe toplumsal hayatın bütün alanlarını kapsayan bu sorun üzerinde tartışma ve araştırmalar gittikçe yoğunlaşmaktadır.

Ekoloji, doğa ve insanlığın doğal dünya ile ilişkisi hakkında “çevre” ye göre daha geniş bir kavrayış getiren ve biyosferin dengesini ve bütünlüğünü amaç olarak gören bir bilimdir [1].

Günümüzde Ekoloji, canlıların çevreleri ile uyum içinde yaşamalarını sürdürmelerini inceleyen bir bilim kolu olarak tanımlanmaktadır. Buradan hareketle ekosistem ise insan ve diğer canlıların bir arada, doğa ile uyum ve denge içinde varlık ve gelişmelerini sürdürebilmeleri için var olan şartları tamamı olarak tanımlanabilir[1].

Ekosistem tüm canlıların çevreleriyle dengeli bir biçimde yaşaması anlamına gelebilir. Bu dengenin bozulması ekolojik dengeye dışarıdan müdahalelerin olması ile olur, bu ise geniş anlamda çevre sorunları dediğimiz sorunların ortaya çıkmasına yol açar.

Çevrenin sayılmayacak kadar çok tanımı yapılmıştır. Webster sözlüğü çevreyi, “ Bir organizmanın yaşama ve gelişmesini etkileyen tüm dış şart ve faktörler toplamı” olarak tanımlamaktadır.

Ayrıca çevrenin “Bir nesnenin performansını etkileyen tüm dış şartlardır.” şeklinde tanımlandığı da görülmektedir. Ancak hemen belirtelim ki bu tanımlar günümüzde çevre sorunları olarak algılanan boyutlardaki bir “çevre”yi izah etmeye yetmemektedir.

“Canlı varlıkların, hayati bağlarla bağlı oldukları, etkiledikleri ve etkilendikleri mekân birimlerine o canlının veya canlılar topluluğunun yaşam ortamı veya çevre denir.” tanımı en isabetli tanımlardan biridir.

Son zamanlarda, çevre fiziki ve kültürel özellikleri ile algılanmakta ve tanımlanmaktadır. İnsan merkezli çevrede insanın biyolojik ve kültürel ihtiyaçları karşılanmaktadır. Onun için çevre ile ilgili, “ Canlıların, özellikle de insanı etkileyen ve ondan etkilenen dış şartların tanımı” şeklinde bir tanım yapmak daha anlamlı olabilir.

Çevre, doğal ve yapay olmak üzere ikiye ayrılarak incelenmektedir. Bunlardan doğal çevre, insan müdahalesi olmadığı için değişikliğe uğramamış çevre olarak tanımlanırken, yapay çevre, insanlığın var oluşundan beri gelişen bir süreç içinde müdahalesi ile oluşturduğu çevreye denilmektedir.

Çevre bilimcilere göre genelde, iki çeşit kirlenme vardır.

Biyolojik olarak ya da kendi kendine zararsız hale dönüşebilen maddelerin oluşturduğu kirliliğe birinci tip kirlenme denir. Hayvanların besin artıkları, dışkıları, ölüleri, bitki kalıntıları gibi maddeler birinci tip kirlenmeye neden olur. Kolayca ve kısa zamanda yok olan maddelerin meydana getirdiği kirliliğe *geçici kirlilik* de denir.

Biyolojik olarak veya kendi kendine yok olmayan ya da çok uzun sürede yok olan maddelerin oluşturduğu kirliliğe ise ikinci tip kirlenme denir. Plastik, deterjan, tarım ilaçları, böcek öldürücüler (DDT gibi), radyasyon vb. maddeler ikinci tip kirlenmeye neden olur.

Kalıcı kirlenme de denilen ikinci tip kirlenmeye neden olan maddeler bitki ve hayvanların vücutlarına katılır. Sonra besin zincirinin son halkasını oluşturan insana geçerek insanın yaşamını tehlikeye sokar. Örneğin; Marmara denizine sanayi atıkları ile pek çok ağır metal yanında çok zehirli olan cıva ve kadmiyum iyonları bırakılmaktadır. Zararlı atıklar besin zincirinde alglere, balıklara ve sonunda insana geçerek önemli hastalıklara ve ani ölümlere neden olmaktadır [2].

Bildiğin gibi doğada var olan en iyi çözücü sudur ve su aynı zamanda iyi bir taşıyıcıdır. Doğal halinde pek çok çözülmüş madde, parçacık ve canlı organizma içerir. İnsanlar, yaşamsal ve ekonomik gereksinimleri için suyu hidrolojik çevrim denilen bir döngüden alır ve kullandıktan sonra çevirime geri verirler. Değinilen işlevler sırasında suya karışan maddeler, suların kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerini değiştirirler ki, bu olay su kirliliği olarak adlandırılmaktadır. Söz edilen özellik değişimleri aynı zamanda ekosistemlerin etkilenmesine, dengelerin bozulmasına ve giderek doğadaki tüm suların sahip oldukları özümleme (asimilasyon) ve kendi kendini temizleme kapasitesinin de azalmasına veya yok olmasına yol açabilir [3].

Su kirliliği terimi, en geniş anlamı ile ekolojik yapının bozulmasını ifade eder. Bir başka anlatımla, su kaynaklarının kullanılmasını bozacak ölçüde, organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif maddelerin suya karışmasına su kirliliği denir. IULA Çevre Terimleri sözlüğü su kirliliğini, “suyun yararlı kullanımı etkileyecek miktarda kimyasal, fiziksel ya da biyolojik maddelerin katılmasıyla kalitesinin bozulması” olarak tanımlamaktadır [3].

Yeryüzündeki içme ve kullanma suyun miktarı sınırlıdır. Zamanla su kaynakların azalması, insan nüfusunun artması ve daha önemlisi, suların kirlenmesi yaşamı giderek zorlaştırmaktadır.

Sularda kirletici olarak etki yapan unsurlar kısaca sınıflandırılırsa;

- Bakteriler, virüsler ve diğer hastalık yapıcı canlılar,
- Organik maddelerden kaynaklanan kirlenme,
- Endüstri atkıları,
- Yağlar ve benzeri maddeler,
- Sentetik deterjanlar,
- Radyoaktivite,
- Zirai mücadele ilaçları,
- Yapaya organik kimyasal maddeler,
- İnorganik tuzlar,
- Yapay ve doğal tarımsal gübreler,
- Atık ısı.

Su kirliliğini oluşturan etmenlerin başında lağım sularıyla sanayi atık suları gelmektedir. Bunun yanında petrol atıkları, nükleer atıklar, katı sanayi ve ev atıkları da önemli kirleticilerdir. Bunlar deniz kenarındaki bitki ve alg gibi kaynakları yok etmektedir. Kirlenme sonucu denizlerde hayvan soyu tükenmeye başlamıştır.

İnsan ve canlı yaşamı için hayati öneme sahip olan suyun kullanılabilir olması için tehlikeli kimyasallardan ve bakterilerden temizlenmiş olması gereklidir. Ayrıca derelerden, ırmaklardan ve göllerden alınarak yerleşim yerlerindeki insanların kullanımına sunulan su belirli standartlara uymak zorundadır. Aksi durumda kullanılması tehlikeli sonuçlar doğurabilmektedir. Günümüzde teknolojinin gelişmesi, nüfus artışı gibi etkenlerden dolayı su kaynakları olan dereler, göller ve yer altı suları aşırı kirlenme ile yüz yüze kalmaktadır. Yerleşim yerlerinin (şehir, kasaba, vs.) ve fabrikaların atık suları derelere veya göllere bağlanmaktadır.

Atık sulardaki kimyasal maddeler ve organik bileşikler suda çözünmüş olan oksijen miktarının azalmasına sebep olur. Bu da suda yaşayan bitki ve hayvanların ölüm oranlarını artırmaktadır. Bu tür sular daha koyu renge ve pis kokuya sahiptirler. Hatta

bazı göller veya derelerde aşırı kirlenme sonucu canlı yaşamı sona ermiş ve içersinde atıklardan meydana gelen adacıklar oluşmuştur. Çiftçiler tarafından daha verimli ürün elde edebilmek için kullanılan gübreler, yağmur gibi etkenlerle yeraltı ve yerüstü sularına karışmaktadır. Yüksek oranda nitrat ve fosfat içeren gübreler suya karıştıklarında yosunların daha fazla üremesine ve dolayısıyla diğer canlılardan daha fazla oksijen kullanmalarına sebep olurlar. Bu olay diğer canlıları tehdit eder. Benzer olarak deterjanlar ve tarım ilaçları da su kaynakların önemli ölçüde kirlenmekte olup canlı hayatını tehdit etmektedir. Ancak, bu kullanılan maddeler bakteriler tarafından parçalanabilir hale getirilebilirse, kirlenme oranı azaltılabilir. Radyoaktif atıklar da gün geçtikçe artan bir tehlike oluşturmaktadır. Bu atıklar belirli şartlarda saklanmaktadır. Fakat bazı durumlarda kaza ile veya bilinçsiz bir uygulama ile tabiata ve yeraltı sularına karışmaktadır. Radyoaktif atıklar tarafından yayılan radyasyon ise canlılarda kanser ve mutasyonlara sebep olmaktadır. Fabrikalar genellikle dere veya göl kenarlarına kurulurlar. Çünkü soğutma ve diğer işlemler için suya ihtiyaç vardır. Soğutma amaçlı kullanılan dere veya göl suyu kimyasal olarak kirlenmeden tekrar göle veya dereye döner. Fakat bu su biraz ısınmış olur. Örneğin, yaz aylarında fabrikaya yakın suların sıcaklığı 25° C civarındadır. Sudaki sıcaklık artışının iki kötü sonucu vardır. Birincisi, ısınan su içerisinde, çözülen oksijen miktarı azalır. İkinci sonuç ise, sıcaklık artışı ile sudaki maddelerin çürüme ve bozunma hızları artar. Bunun sonucu olarak çürüme de sudaki oksijen tükettiği için, sudaki oksijen miktarı daha da azalır. Suda çözünen oksijen miktarının azalması su altı hayatını tehdit eder. Doğal dengeye bozan ve su kayanlarını kirlüten etkenleri ortadan kaldırmak için son yıllarda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Yerleşim yerlerinin atık suları artıma istasyonlarından geçirildikten sonra tabii su kaynaklarına verilmekte, fabrikalara filtre ve arıtma tesisleri konmakta, tabiata zarar vermeyecek yeni ürünler elde edilmektedir.

Genel olarak, su kirliliğinin nedenleri, tarımsal faaliyetler, sanayileşme ve yerleşim yerleri olarak üç temel başlıkta sıralanabilir.

Tarımsal Faaliyetlerin Neden Olduğu Kirlilik

Her türlü tarımsal faaliyet sonucu ortaya çıkan katı ve sıvı atıkların neden olduğu kirliliğe tarımsal kirlilik denir. Tarımsal kirlilik dört kümede toplanabilir.

- Toprak arıtımından kaynaklanan kirlilik
- Bitki besin maddelerinin oluşturduğu kirlilik
- Hayvan atıklarının oluşturduğu kirlilik
- Tarımsal mücadele ilaçlarından kaynaklanan kirlilik

Yerleşim Yerlerindeki Atıkların Neden Olduğu Kirlilik

Evsel atıklar karışıkları sularda kimyasal, fizyolojik ve biyolojik kirlenmeler neden olmaktadır. Yerleşme yerlerinden kaynaklanan kirlilik içinde hastane atıkları da önemli bir yer tutmaktadır. Tehlikeli atık olarak nitelendirilen hastane atıkları, ayrı bir işleme tabi tutmaksızın evsel atıklarla karıştırılırsa, kentsel atıklar da zehirli ve radyoaktif atık niteliği kazanmaktadır [3].

Sanayi Faaliyetlerinin Neden Olduğu Kirlilik

Türlü sanayi atıklarındaki kirleticilerin etkisi başka olmaktadır. Renk, koku, sıcaklık, toksik etkiler, oksijensiz kalma gibi alıcı ortamın fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmektedir. Bazı sanayi kolları kirleticilik bakımından ön sırayı alırlar.

Petrol rafineri atıkları, kâğıt sanayi, tekstil sanayi, metal kaplama sanayi, deterjan sanayi, gıda sanayi, plastik sanayi, ilaç sanayi ve deri sanayi atıkları başta gelen kirleticidir.

Bu tür kirlilik de beş başlık altında toplanabilir

- Kimyasal Kirlilik
- Fiziksel kirlilik
- Fizyoloji kirlilik
- Biyolojik kirlilik
- Radyoaktif kirlilik

Kimyasal kirleticiler üç sınıfa ayrılabilir

Bozulmadan Kalanlar: inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez.

Derişimleri alıcı suda zamanla artarken yağmur suyu ile azalır.

Değişebilenler: Biyolojik olarak parçalanabilen organik kirleticilerdir.

Mikroorganizmalar tarafından parçalanarak inorganik kararlı maddelere dönüşler.

Kalıcılar: zamanla biyolojik birikime yol açan civa, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve uzun yarılanma ömrüne sahip radyoaktif maddelerdir.

2.1. Ağır Metaller

Metaller toksik ve toksik olmayanlar diye ikiye ayrılır. Canlı bünyesine girdiği zaman ona zarar veren metallere toksik metaller denir. Toksiklik metalden metale, canlıdan canlıya değiştiği gibi konsantrasyona bağlı olarak da değişir. Toksik metaller canlı bünyesine havadan, sudan ve özellikle de alınan besinlerden girer. Toksik metaller zamanımızın en zararlı çevre kirleticileri arasında yer alır. 150'yi aşkın kirleticinin 84 tanesi metaldir. Toksik olanların sayısı, toksik olmayanların sayısından daha azdır. Ayrıca, toksik olanlardan bir kısmı yer kabuğunda eser oranda bulunur, bir kısmının da tuzları suda çok az çözünür. Böylece potansiyel toksik metallerin sayısı bir hayli azalmış olur [4].

Sanayi, tarım ve madencilik faaliyetlerinin artmasıyla, su ve atık sularındaki toksik atık konsantrasyonlarındaki artış, dünya çapında saptanan bir gerçektir.

Literatür kayıtları incelendiğinde, toksik atık konsantrasyonunun artışı ve su kirliliği oluşumu 1960 yıllarında endüstrisi gelişen ülkelerde baş gösteren bir sorun olarak ortaya çıkmış ve insan sağlığına zarar vermesi açısından önemli bir noktaya ulaşmıştır. Bu artış hükümetlerin de gözünü açmış ve bu kirliliğin kontrol altında tutulması için bazı yasaların getirilmesiyle engellenmeye çalışılmıştır. Uygun kirlilik giderme yöntemleri yasal süreçlerde önem kazanmaya başlamıştır [5].

Metaller, toksiklik bakımından ikiye ayrıldığı gibi konsantrasyon bakımından da bol ve eser oranda bulunanlar diye ikiye ayrılır. Yer kabuğundaki bolluğu binde birden daha az olan metallere eser oranda bulunan metaller denir [4].

Canlılar, eser denen bu elementlerle jeolojik devirler boyunca çok az veya hiç temasta bulunmadıkları için, bunlarla uyum sağlama mekanizmalarını geliştirememişlerdir. Bu nedenle eser elementlerin neredeyse tamamı canlı organizmalar üzerinde zehirli etkiye sahiptir [4].

Bitkiler de bir toksik metalin normalde gösterdiği etki çok daha yavaş gerçekleşmektedir. Aynı metalin insanda ve bitkide gösterdiği etki zehirli olabilir ancak insan organizmasındaki etkileri çok daha çabuk meydana gelecektir. Çizelge.2.1'de insan vücuduna giren metaller ve yarılanma ömürleri verilmiştir [6].

Amerika Çevre Koruma Birimi, EPA “Environmental Protection Agency” tarafından belirlenmiş olan atık sularda çok bulunan bazı ağır metallerin konsantrasyonları ve izin verilen limit konsantrasyonları Çizelge 2.2 ve 2.3’de verilmiştir [7].

Kimyasal maddelerin zehir etkisi yaratmasına neden olan en önemli unsur, o kimyasalın dozudur. Doğal olarak toksik madde riski tanımlamasına sahip olan bütün kimyasal bileşiklerin aşırı dozu, daha fazla toksiteye neden olmaktadır [8].

Toksikoloji biliminin en önemli alt dalı hava ve sudaki kimyevi kirleticilerin zararlı etkilerini inceler. Her kimyevi madde, toksik etkisine bağlı olarak altı sınıftan birinde mütalaa edilir.

Çok fazla zehirli, çok zehirli, orta derecede zehirli, az zehirli, oldukça zehirli olmayan ve oldukça zararsız. Zehirliliği çok yüksek olan kimyasal maddeler bir nevi zehirdir ve bunların az miktarları dahi ciddi zarara ve ölüme sebep olabilir [9]. Bu nedenler bu ağır metallerin sularda bulunma oranları kontrol edilmeli ve alternatif arıtım yöntemleri geliştirilmelidir.

Türkiye’de 31/12/2004 tarihli ve 25687 sayılı Resmî Gazete’de yayımlanan “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğinin” 2 nci maddesi, 9/8/1983 tarihli ve 2872 sayılı Çevre Kanununun 8, 9, 11, 12, 15 ve 20 nci maddeleri ile 1/5/2003 tarihli ve 4856 sayılı Çevre ve Orman Bakanlığı Teşkilat ve Görevleri Hakkında Kanunun 9 uncu maddesi hükmüne dayanılarak değişikliğe uğramıştır. Yönetmeliğin amacı, Ülkenin yeraltı ve yerüstü su kaynaklarının kalitesinin korunması, iyileştirilmesi ve en iyi bir biçimde kullanımının sağlanması için, su kirlenmesinin önlenmesini sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde gerçekleştirmek üzere gerekli olan hukuki ve teknik esasları belirlemektir. Bu Yönetmelik su ortamlarının kalite sınıflandırmaları ve kullanım amaçlarını, su kalitesinin korunmasına ilişkin planlama esasları ve yasaklarını, atık suların boşaltım ilkelerini ve boşaltım izni esaslarını, atık su altyapı tesisleri ile ilgili esasları ve su kirliliğinin önlenmesi amacıyla yapılacak izleme ve denetleme usul ve esaslarını kapsar [10].

Çizelge 2. 1. İnsan tarafından alınan metaller ve vücuttaki yarılanma ömürleri [6].

Metal Adı	Besinden ve sudan (mg/gün)	Havadan (mg/gün)	Zehirleyici Miktar (mg)	Vücuttaki Toplam Miktar (mg)	Vücuttaki Yarılanma Ömrü (gün)
Antimon	0,100	0,00170	100	7,90	38
Bakır	1,325	0,00140	250 – 500	72,00	80
Baryum	0,735	0,03000	200	22,00	65
Berilyum	0,012	0,00004	-	0,03	180
Bizmut	0,020	0,00076	-	0,23	5
Cıva	0,025	-	-	-	70
Çinko	14,500	0,01680	-	2300,00	933
Demir	15,000	0,08400	-	4200,00	800
Gümüş	0,600	-	60	1,00	5
Kadmiyum	0,160	0,00740	3	50,00	200
Kalay	7,300	0,00060	2000	17,00	35
Kobalt	0,390	0,00012	500	1,50	10
Kurşun	0,300	0,04600	-	12,00	1460
Krom	0,245	0,00110	200	1,80	616
Mangan	4,400	0,02880	-	12,00	17
Molibden	0,335	0,00600	-	9,30	5
Nikel	0,600	0,00236	-	10,00	667
Titanyum	1,375	0,00140	-	9,00	320
Uranyum	0,050-	-	-	0,70	100
Vanadyum	0,116	0,00916	-	22,00	42
Zirkonyum	0,490	-	-	420,00	450

Çizelge 2.2. Bazı doğal sularda bulunan bazı ağır metallerin konsantrasyonları [7].

Metal Adı	Konsantrasyon (µg/L)
Arsenik (As)	50
Kadmiyum (Cd)	1,8 – 8
Krom (Cr)	10,8 – 15,24
Bakır (Cu)	2,9 – 9,2
Kurşun (Pb)	5,8 – 34
Cıva (Hg)	0,012 – 0,025
Nikel (Ni)	7,1 – 56
Selenyum (Se)	5 – 71
Gümüş (Ag)	0,1
Çinko (Zn)	76,6 – 180

Çizelge 2.3. Atık sularda bulunan bazı metallerin izin verilen limit konsantrasyonları [7].

Metal Adı	Konsantrasyon (µg/L)
Arsenik (As)	20
Kadmiyum (Cd)	10
Krom (Cr)	50
Bakır (Cu)	250
Kurşun (Pb)	6
Cıva (Hg)	2
Nikel (Ni)	200
Selenyum (Se)	5
Gümüş (Ag)	5
Çinko (Zn)	1000

2.2. Atık Sulardan Ağır Metalleri Arıtma Yöntemleri

Biyolojik arıtma yöntemleri ile giderilmesi mümkün olmayan toksik metallerin atık sulardan giderilmesinde birçok metot kullanılmaktadır bunlardan bir kaçı iyon değişimi, ters osmoz, adsorpsiyon, elektrodializ, şelat, çözücü ekstraksiyonu, kimyasal çöktürme gibi yöntemlerdir.

Metal içeren atık suların artımı genelde işletmelerin kapasitelerine, atık su debisi ve karakteristiklerine, prosese, artıma tesisine, kullanılan kimyasallara bağlıdır. Bu amaçla seçilebilecek farklı arıtım yöntemleri kısaca özetlenecek olursa:

Ağır metal iyonlarının arıtılmasında kimyasal çöktürme en yaygın uygulamadır. Kimyasal çöktürme, metallerin güç çözünen tuzlarının oluşturulması esasına dayanır. Metallerin, sülfür ve hidroksit bileşkelerinin çözünürlükleri çok düşük olduğundan metal içeren atık sulara bu iyonlar ilave edilerek çökeltme gerçekleştirilir. Çok basit yöntem olmasına karşın çökeleğin çözünürlüğü, oluşan çökelek miktarının çok fazla olması bu sistemin önemli bir dezavantajdır. Kimyasal çöktürme metal gideriminde sıklıkla tercih edilmekle birlikte büyük alan gereksinimi, çamur susuzlaştırma işlemine gerek duyulması, prosesin ustalık istemesi ve çoklu havuz konfigürasyonuna gerek duyulması gibi dezavantajlara da sahiptir [11]. Bakır, çinko, demir, nikel ve kobaltın atık sulardan uzaklaştırılmasında hidroksitler (NaOH, Ca(OH)_2) kullanılabilir. Kurşunun çöktürülmesi için soda külü, kadmiyum ve civa için ise sülfürler kullanır [12].

Kimyasal çöktürme yöntemi, indirgenme, yükseltgenme, nötralizasyon çökeltme yöntemleri ve iyon değişimi olarak farklı ana başlıklarla ifade edilebilir. Her bir ayırimda yapılan kimyasal işlemler farklıdır.

İndirgenme-çökeltme yönteminde, yüksek değerlikli metal, çökebilien bir şekline indirgendikten sonra, nötralize edilir, reaktifin aşırı metali çökertir. Çöktürme de karıştırma, flokülasyon, koyulaştırma ve süzme işlemleri yapılır. Bu yöntem özellikle krom içeren atıkların arıtılmasında kullanılır [13].

Yükseltgenme-çökeltme yönteminde indirgenmiş metal, kararlı, yükseltgenmiş ve çözünmeyen şekillere dönüştürülürler. Bu tür bir atık arıtma prosesinde, havalandırma-sedimentasyon-filtrasyon olmak üzere ardışık üç basamak vardır. Kolayca yükseltgenmeyen metaller için söz konusu prosese kimyasal yükseltgenme basamağını da eklemek gerekir. Bu yöntem özellikle demir ve mangan içeren atıkların arıtımında kullanılır [13].

Nötralizasyon-çökelme yönteminde ise genellikle, krom(VI), bakır(II), çinko(II), nikel(II), demir(II) gibi metal iyonları kireç, soda ve/veya sodyum hidroksit katılarak nötralize edilir, hidroksitleri şeklinde çöktürülerek atık sudan uzaklaştırılır [13].

Membranlar, basınç altında çalışan bir çeşit filtre olarak düşünülebilir. Membran kullanılarak ağır metallerin filtrasyonu mümkündür. Membranlar gözenek çapları çok küçük ince zarlardır. Membranın fonksiyonunu yerine getirmesini sağlayan etkenler, konsantrasyon, basınç, sıcaklık ve gerilim farklarıdır. Bu faktörlerden hangisinin ağırlık kazanmasına bağlı olarak proses değişir. Çözücünün membrandan geçmesini gerektiren prosesler; osmoz, çözünen maddenin membrandan geçmesini gerektiren prosesler ise dializ olarak isimlendirilir [14].

İyon değişim yöntemi metal iyonlarının, elektrostatik kuvvet ile fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak, ortamdaki farklı türdeki iyonlarla değiştirilmesi ilkesine dayanır. Bu amaçla iyon değiştirici reçineler kullanılır [13].

Kimyasal yöntem dışında temel işlemler içinde ayırma metodu olarak sıklıkla kullanılan sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile metal iyonları uzaklaştırılabilir. Bunun için, atık su içine kimyasal bir madde ilave ederek, uzaklaştırılması istenen metal iyonu ile bu kimyasal maddelerin spesifik kompleks oluşturulması sağlanır. Oluşan bu kompleksin suda çözünürlüğü oldukça düşüktür. Dolayısıyla bir organik çözücü kullanarak kompleks ekstrakte edilir.

Yöntemin en büyük dezavantajı, sulu faza oranla az miktarda organik çözücü kullanılması ve bu iki fazın ekstraksiyon sonrası etkin bir şekilde ayrılmasının zorluluğudur.

Elektrobirikim yöntemi ile metal uzaklaştırırken, atık su bir elektro-kimyasal hücreye konulur. Uygulanan gerilim sonrası metal iyonları civa katot üzerine birikir.

Seçiciliği oldukça yüksek olan bu prosesin en önemli dezavantajı, katot üzerinde metal birikimi hızının yavaş ve işlem süresini uzun olmasıdır.

Birçok metal ve iz element özel bazı organik moleküllerle şelat adı verilen kalıcı kompleksler meydana getirirler. Şelatların, su ile karışmayan organik çözücüler kullanarak uygun pH koşulları altında ekstraksiyonu sonucunda iz elementler konsantre edilebilirler. Bu yöneme şelatlandırma denir. Seçilecek şelatlaştırma yönteminin başarısı, eklenen şelatlaştırıcı ile giderilmesi istenen iyon arasında dengeli ve kalıcı bir kompleks oluşturacak ve ortamın pH ayarı, nötral bir kompleksin oluşumuna izin vermek üzere, şelatlaştırıcının uygun sayıda asidik ve bazik parçalanmalarına olanak sağlayacak şekilde olmalıdır. Kullanılan şelatlaştırıcıların doğal olarak suda çok miktarda bulunan alkali ve toprak alkalilerle kompleks teşkil etmemeleri yöntemin en önemli avantajıdır. Şelatlaştırma yöntemi daha çok metal analizlerinde metallerin çözücünden ayrılmasında kullanılmakla birlikte, atık su arıtılmasında da kullanılan potansiyeli mevcuttur [15].

Adsorpsiyon, bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır. Tanımda kullanılan ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya bir başka sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilir. Başka bir tanımlama ile adsorpsiyon, yüzeye saldırma kuvvetlerinden dolayı moleküllerin yüzeye yapışması olayıdır. İyonların bir yüzey üzerinde tutunarak ayrılması, ayırma yöntemleri içerisinde önemli bir yer tutmaktadır.

2.3. Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Kobalt Metalı Hakkında Genel Bilgi

2.3.1. Kobalt:

Kobalt adını ortaçağ Avrupa madencilerinin kurşun ve kalay madenlerinin üretimi esnasında oluşan, ergimeyen ve metalin kullanılmasını engelleyen katı yapı nedeniyle maden ruhu, şeytan anlamına gelen “**Kobold**” tanımlamasından almıştır(16). Kobalt cevheri Şekil 2.1’de görülebilir.

Kobalt periyodik cetvelin VIII B grubuna ait metalik bir elementtir. Alkalilere karşı dayanıklıdır, fakat seyreltik oksitlenmiş asitlerde genellikle erimektedir. Kobalt sülfür ve kobalt oksit suda çözünmezken, kobalt sülfat, kobalt klorür ve kobalt nitrat suda çözünürler. +2 ve +3 yüklü iyonların oksidasyonu yaygın olmakla birlikte, kobalt (I) kompleksleri de oldukça bilinmektedir. Kobalt (II) tuzları sulu çözeltide kırmızı - pembe $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{+2}$ komplekslerini oluşturur. Fazla klor eklenmesi $(\text{CoCl}_4)^{-4}$ oluşumuna bağlı olarak çözelti rengini pembeden maviye çevirir. Kobalt oksitleri düşük sıcaklıkta CoO (sıcaklık: 291 K) ve Co_3O_4 (sıcaklık: 40K) antiferromagnetiktir. Kobaltın genel özellikler Çizelge (2.4) verilmiştir (16).



Şekil 2.1. Kobalt metalinin cevheri [17].

Çizelge 2.4. Kobaltın genel özellikleri [16].

Atom Numarası	27
Sembol	Co
Atom Ağırlığı	58,9332
Keşif	Brant, 1742
Elektron Dağılımı	[Ar]3d ⁷ 4s ²
İzotoplar	Kobaltın 26 izotopu teşhis edilmiştir. Kobalt-59 doğal olarak bulunmaktadır ve kararlıdır. Kobalt-48, kobalt-49 ve kobalt-50 radyoaktif değil, diğer sentezlenen izotoplar radyoaktiftirler.
Özellikler	Kobalt +2 ve +3 değerlikle 1495°C erime noktası, 2870°C kaynama noktası ve 8,9 özgül ağırlığa (20°C) sahiptir. Kobalt sert ve kırılğan metaldir. Dış görünüşü nikel ve demire benzemektedir. Kobalt yaklaşık demirin 2/3'ü kadar manyetik geçirgenliğe sahiptir. β formu 400 °C altındaki sıcaklıklarda baskınken, α formu ise daha yüksek sıcaklıklarda baskındır.

Kobalt genellikle maden cevheri şeklindedir ve serbest metal olarak bulunmamaktadır. Kobalt yer kabuğunun %0,001'ni oluşturan oldukça nadir bir metaldir. Kobalt genellikle tek başına çıkarılamaz ve çoğunlukla nikel ve bakır madencilik aktivitelerinin bir yan ürünü olarak üretilir. Kobaltın temel özleri kobaltit, eryatrit, glaukodot ve skuterudittir. Kobalt aynı zamanda göktaşında bulunur. Dünyanın büyük kobalt üreticileri demokratik Kongo cumhuriyeti, Çin, Zambiya, Rusya, Avustralya'dır. Kobalt ayrıca Finlandiya, Azerbaycan ve Kazakistan'da bulunur ve Ontario kasabasında gümüş madenciliğinin bir yan ürünü olarak çıkarılır[18]. On yıl sürecindeki küresel maden üretiminin gelişimi Çizelge 2.5 'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.5. Kobalt maden üretimi ve rezervleri [18].

Önemli İstatistikler - ABD	2001	2002	2003	2004	2005
Üretim					
Ana maden	-	-	-	-	-
Diğer madenler ile birlikte	2.810	2.750	2.130	2.300	2.400
Tüketim için ithaller	9.410	8.450	8.080	8.720	10.500
İhracatlar	3.210	2.080	2.710	2.510	2.700
Hükümet stok fazlalarından taşınan mal	3.050	524	7.590	8.450	1.000
Tüketim					
Rapor edilmiş (diğer madenlerle birlikte)	9.540	7.880	7.590	8.450	9.000
Gerçekleşen (diğer madenlerle birlikte)	11.800	9.830	10.000	9.920	11.000
Paund başına dolar cinsinden yıllık fiyatı	10.55	6.91	10.60	23.93	15.80
Endüstri stokları	1.330	1.140	1.010	1.240	1.440
Tüketimin yüzde olarak ithalata bağımlılığı	76	72	79	77	78
	Maden üretimi		Rezervler		Rezerv tabanı
	2004	2005	(1000 ton)	(1000 ton)	
ABD	-	-	NA	860.000	
Avustralya	6.700	6.600	1.300000	1.600000	
Brezilya	1.400	1400	35.000	40.000	
Kanada	5.200	5.700	130.000	350.000	
Kongo	16.000	16.000	3.400000	4.700000	
Fas	1.600	1.600	20.000	NA	
Yeni İskoçya	1.400	1.400	230.000	860.000	
Rusya	4.700	5.000	250.000	350.000	
Zambiya	10.000	9.000	270.000	680.000	
Diğer ülkeler	1.800	2.100	200.000	1.500000	
Toplam	52.400	52.400	7.000000	13.000000	

2.3.2. Kobaltın kullanım alanları

Kobalt stratejik ve endüstriyel uygulamalarda ve askeri alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Kobalt, en çok süper alaşım olarak jet motor türbinlerinde kullanılırken, malzemelere manyetiklik özelliği kazandırma, korozyondan korunma ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla alaşımlarda, yüksek hız çeliklerinde, takım çeliklerinde, elmas takımlarında ve kesici uçlarda alaşım elementi olarak da kullanılır. Bileşikleri ise petrol ve seramik endüstrisinde katalizör ve boyalarda pigment, mürekkep ve verniklerde kurutma maddesi olarak kullanılır. Ayrıca pil elektrotlarında, her tip manyetik malzemelerde ve kayıt cihazlarında kullanılmaktadır. Kobalt görünüşü, sertliği, oksidasyona dayanıklılığı nedeni ile elektro kaplamada kullanılır. Demir, nikel ve diğer metallerle alaşım yapılarak birçok önemli kullanımı ve olağan üstü manyetik özelliğe sahip Alnico alaşımı yapmakta kullanılır. Kobalt klorür formunda kullanılır, sülfat, asetat ya da nitrat hayvanlardaki mineral bozukluğu hastalıklarının düzeltilmesinde etkili bulunmuştur. Kobalt koyunun beslemesinde bir element olarak yün kalitesini artırır. [18].

2.3.3. Kobaltın çevresel etkileri

Havada bulunan toz halindeki kobaltın solunması ve kobalt tuzlarının deri teması neticesinde kobalt zehirlenmesi gerçekleşir. Toz halinde alınan kobalt elementi akciğerlerde çözünerek kana ve idrara karışır. Hayvanlarda yapılan deneylerde ince partiküllerin (20 nm) yarım saatte, kaba partiküllerin (11 µm) 3 – 4 günde yarı yarıya çözüldüğü ortaya konulmuştur. Suda çözünürlüğü olmayan kobalt oksit (Co_3O_4) solunum yolu ile alındığında vücut tarafından çok iyi emilmekte ve hücrelerde bir kaç günde çözünerek kana karışmaktadır [18].

Suda çözünür kobalt bileşikleri ağız yolu ile alındığında % 75' i tekrar atılırken geriye kalan kobalt kan, karaciğer, akciğer, böbrek, testisler ve bağırsaklarda toplanmaktadır. Uzun süre kobalt tozuna maruz kalındığında, alerjik tepkilere ve kronik bronşite neden olmasına rağmen kobalt kaynaklı deri tahrişi ve hastalıklar çok nadir gözlenir ve etki iki ayrı gruba ayrılabilir. Birinci grup; vücudun bazı

bölgelerinde meydana gelen kızarıklıklar (eritem) şeklinde; özellikle sıcak havalarda, ellerde kobalt temasından kısa süre sonra oluşur. İkinci grup; uzun yıllar kobalt bileşikleriyle temas sonucunda ortaya çıkan egzamadır [19].

Kobalt ve kobalt bileşiklerinin insanlar üzerinde kansere neden olduğuna dair henüz kesin bulgular olmamasına rağmen, kobalt bileşikleri risk teşkil etmektedirler ve kanserojen madde gibi muamele görürler. Kobalt içeren implant takılan bölgelerde tümör oluşumuna da rastlanmıştır ve hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde, kobalt metalinin, suda çözünür kobalt bileşiklerinin kansere yol açtığı kanıtlanmıştır. Buna rağmen kobalt, krom ve molibden içeren alaşımların, kobalt (II) sülfat ve kobalt (II) klorürün, kobalt-alüminyum-krom spinel oksitin, kobalt (II,III) oksit, kobaltnaftanat ve kobalt (III) asetatın kansere sebep olduğunu gösteren kesin veriler mevcut değildir [20].

Günlük besin ihtiyacımızda çok küçük bir yer teşkil eden kobalt, kırmızı kan hücrelerini üretiminin ve sinir düzenlenmesinde kullanılan B12 vitaminin bileşenidir. Kobaltın vücuttaki normal miktarı 80-300 µg'dır ve kırmızı kan hücrelerinde, karaciğerde, dalakta, böbrekte, pankreasta depolanır. Et, karaciğer, böbrek, midye, istiridye, süt, balık ve deniz yosunları ve daha düşük miktarda olmakla beraber kara sebzeleri (bakla tohumu, ıspanak, lahana, salata, pancar, incir) de kobalt içerir. Diğer taraftan sigara dumanında da kobalt bulunmaktadır [19].

Kobalt vücutta yapı taşı olarak bulunur ve anemiyi engeller, ayrıca B12 vitaminin yorgunluk, sindirim kolaylığı ve kas problemlerinin giderilmesine faydası vardır. Yetersiz kobalt alımında pernisiyöz (zararlı) anemi ve sinirlerde bozukluk gibi pek çok problemler ve semptomlar ortaya çıkar ancak yeterli B12 vitamini alınarak etkiler ortadan kaldırılabilir. Vejetaryen insanların yeterli B12 ve kobalt alıp almadıklarına ve yaşadıkları bölgede toprak seviyesindeki kobalt miktarına bağlı olarak bitkilerde bulunan kobalt miktarının azaldığına özellikle dikkat edilmelidir [19].

2.4. Aerojel ve Adsorban Olarak Kullanılan Karbon Aerojel Hakkında Genel Bilgi

2.4.1. Aerojel

Aerojel, silikon tabanlı katı maddedir. En önemli özelliği, katı gözeneklerinin içerisindeki sıvı komponenti hava ile değiştirilmiş olmasıdır. Aerojel ilk defa Stefan Kistler tarafından 1931 yılında üretilmiştir. Kistler, çalışmasında oluşturduğu aerojel, silika jeldir. Aerojeller son yıllarda çok önem kazanmış ve birçok alanda kullanıma girmiştir. Aerojellerin milyonlarca ufak delikten oluşan yüzeyi süngerine andırır. Aerojellerin %99,8'i havadan oluşmaktadır ve çok iyi yalıtıkcıdır. En gelişmiş fiberglas yalıtım malzemesinden 39 kat daha fazla yalıtım kabiliyetine sahiptirler. Ayrıca çok dayanıklı bir yapısı vardır. Duman gibi görüntü verdikleri için "Donmuş duman" veya "mavi duman" diye de adlandırılırlar [21].

Aerojeller, bir başka silika (kum) esaslı madde olan camla kıyaslandığında 1000 kat daha az yoğunluğa ve gözenekli bir yapıya sahiptir. Büyüklüğü milimetrenin milyarda biri kadar olan gözenekleri, bir ağ gibi malzemenin içini kuşatır ve gözeneklerin etrafı da başka bir malzeme ile kaplıdır. Aerojel, bilinen köpüklerden ve diğer yalıtım maddelerinden çok daha üstün özelliklere sahiptir. Öyle ki, oksijen kaynağıyla doğrudan verilen ateşi bile yalıtılabilmektedir.

Aerojellerin kinetik enerjiyi emen yapısı, bu maddenin, önümüzdeki yıllarda güvenlik ve yalıtım alanlarında kullanılacağına dair güçlü sinyaller vermektedir. Geleceğin arabalarında, kazaların etkilerini önleyici aerojelleri görmek şaşırtıcı olmayacaktır. Yakın bir gelecekte, diz üstü bilgisayarlar ya da elektronik uçak kontrol mekanizmaları gibi değerli malzemelerin yapımında aerojeller önemli yer tutacaktır. Bu sayede, bundan 50 yıl önce ancak bilim kurgu filmlerinde görülebilecek malzemeler, bugün günlük yaşamda yerlerini almaktadırlar [21].

2.4.2. Karbon aerogel

Karbon aerogeller (KA), üç boyutlu ağda düzenlenmiş kovalent bağlı nanometre ebatlı adsorbent materyallerdir ve yüksek gözenekliliği ile yüksek yüzey alanına sahiptirler. Gözenekleri kontrol edilebilir özelliğine sahiptir. Bu yüzden katı şekillerde, toz ve yaprak formlarında üretilebilirler [22]. Seçici organik monomer çözeltilerin sol-gel polimerizasyonundan üretilir. Daha sonra çözücü uzaklaştırılır, meydana gelen organik aerogeller inert atmosferde piroliz edilerek KA oluşturulur. Resorsinol- formaldehit (RF) aerogeller (polimer kimyasal açıdan fenol formaldehit reçinelerine benzer) çoğu zaman; karbon aerogellerin üretimi için ön ürün (precursor) olarak ya da büyük yüzeye sahip organik izolator olarak kullanılır. Resorsinol - formaldehit aerogel silika aerogelin üretimine benzer bir yolla yapılır. Karbon aerogel düşük yoğunluğa ($0,1 \text{ g/cm}^3$) oldukça yüksek gözenekliliğe (%50'nin üzerinde), 100 nm'den daha az çapa ve 400–1000 m^2/g aralığında yüzey alanına sahip materyallerdir. Aerogelin yoğunluğuna göre değişen karbon aerogeller, yüksek elektrik iletkenliğine sahip maddelerdir [21].

Aerogeller inert, zehirli olmayan, çevre dostu malzemeler olduğundan, son zamanlarda bilim adamları aerogel üretimi için çok daha etkili yollar bulabilmek, özellikle farklı deneysel uygulamalarda aerogel gözenek yapısını optimize edilebilmenin mümkün olmasından dolayı aerogel araştırmaları üzerine yoğunlaşmıştır [23]. Mevcut karbon aerogeller Şekil 2.2'de görüldüğü gibi farklı şekilde olmaktadır.

Bunlardan bir tanesi monolitik karbon aerogellerdir. Bu monolitik yapı (sürekli olan) yüksek yüzey alanı (400–1100 m^2/g) ve yüksek elektriksel iletkenliği (25–100 S/cm) sağlar. Aerogelin kimyasal kompozisyonu, mikro yapısı ve fiziksel özellikleri büyük ölçüde kontrol edilebilir. Diğerleri ise yüksek yüzeyli karbon aerogel tozlarıdır. Aktif karbon tozlarından farklı olarak, yüksek yüzeyli karbon aerogelin yüksek yüzey alanı sol- jel yöntemine bağlıdır. Aktivasyon işlemine bağlı değildir. Bununla birlikte kullanılan piroliz işlemi ile karbon aerogel tozlarının yüzey alanının 2500 m^2/g 'a yaklaşması sağlanır [24]. Ayrıca, karbon aerogel kompozit kâğıtları da

üretilmektedir. Bu kompozit kâğıtlar, işlenmiş karbon kâğıtlarının, karbon aerojellere emdirilmesinden oluşur. Yaklaşık olarak $0,4 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa ve $400 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahiptir.

RF aerojellerden piroliz edilen yaprak kompozit, N_2 gazı ortamında ve 1000°C üzerindeki sıcaklıklarda yapılır. Bu kompozit yapraklar, direkt kapasitör veya iyon giderme elektrotları olarak kullanılır.



(a)



(b)

Şekil 2.2. Sol-Jel Teknolojisi İle Sentezlenmiş Farklı Şekillerdeki Karbon Aerojeller
a) Silindirik Monolit b) Öğütülmüş Toz [25].

2.4.3. Karbon aerojellerin kullanım alanları:

Aerjellerin kinetik enerjiyi emme yapısı, bu maddenin, önümüzdeki yıllarda güvenlik ve yalıtım alanlarında kullanılacağına dair güçlü sinyaller vermektedir. Yakın bir gelecekte, diz üstü bilgisayarlarda ya da elektronik uçak kontrol mekanizmaları gibi değerli malzemelerin yapımında aerjeller önemli yer tutacaktır.

Uzayda dolaşan toz zerrecikleri yakalayabilmek amacıyla gönderilecek olan Space dust (uzay tozu) Gemisi'ne aerjelden oluşan bir panel eklendi. Uzayda yüksek hızla dolaşan toz zerrecikleri, bu panel sayesinde dünyaya getirilebilecek [21].

Fazla yüksek yüzey alanlarından (yaklaşık $800 \text{ m}^2/\text{g}$) dolayı karbon aerojel değerleri binlerce faratları bulan süper kapasitörler yaratmak için kullanılır. Elde edilen kapasitanslar 104 F/g ve 77 F/cm^3 dir [21].

Roket, uydu, yanması zor dolgu maddelerinde, pencere camında, yüksek sıcaklığa dayanıklı giyimlerde, buzdolabı ve su ısıtıcısında yalıtım maddesi olarak kullanılır.

Karbon Aerojel elektrotları oldukça yüksek geçirgenliğe sahip olduğu için iyon giderme teknolojisinde metal iyonların, bakteri ve bazı organik kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır [26].

Karbon aerojel herhangi bir önışlem olmadan adsorbent materyal olarak kullanılabilir ve atık suların arındırılması için uygun maliyetli mükemmel işlem verimliliği sağlayabilmektedir.

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir maddenin diğerk bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması ya da bir başka ifadeyle moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağılı olarak o yüzeyle birleşmesi olarak tanımlanır. Konsantrasyonun artması halinde buna pozitif, azalması halinde ise negatif Adsorpsiyon denir. Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşir. Proses, fazlardan birindeki bir maddenin (çözeltideki molekül) diğerk fazdaki maddenin (katı faz) yüzeyinde birikerek ayrılması şeklindedir. Bu şekliyle absorpsiyondan ayrılır. Absorpsiyonda ise, madde bir fazdan diğerkine dağılılarak transfer olur.

Yüzey gerilimdeki değışiklikten meydana gelen adsorpsiyon ve elektrostatik kuvvetlerden meydana gelen adsorpsiyon olmak üzere yüzey gerilimindeki çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeyindeki derişimi sıvı yüzeyinden daha fazla; yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir.

Birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde adsorpsiyon olayı tercih edilmekte ve özellikle endüstriyel uygulamalarda su ve atıksuların arıtılmasında aktif karbonun yeni yüzü olan karbon arojel sıkça kullanılmaktadır. Ayrıca hava ve diğerk gazlardan nemin uzaklaştırılması, bazı endüstriyel gazlardan safsızlık ve kokuların giderilmesi ve hidrokarbon gazların fraksiyonu adsorpsiyon tekniğı ile yapılan işlemlerdir. Şeker çözeltilerinde ve petrol ürünlerinde rengin giderilmesi, suyun istenmeyen renk ve kokulardan arındırılması, benzinden çözünmüş suyun uzaklaştırılması sıvı adsorpsiyonuna örnek olarak verilebilir.

3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak ve adsorplayan malzemenin doğasına bağlı olarak dört çeşit adsorpsiyon mevcuttur.

3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ve adsorban molekülleri arasında zayıf kuvvetler olan Van der Waals kuvvetleri etkili olup bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alış verişi veya elektron paylaşımı söz konusu değildir. Adsorplanan molekül katı yüzeyinde belirli bir yerde bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir).

Süreç hızı artan sıcaklık ile hızlı bir şekilde düşer (egzotermik) ve açığa çıkan adsorpsiyon ısı 10 kcal/mol ' ün altındadır [27]. Fiziksel adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekmez.

Katı ile gaz molekülleri arasındaki çekim kuvveti gaz moleküllerinin kendi aralarındaki çekim kuvvetinden büyükse, gaz katı yüzeyindeki gözeneklerde yoğunlaşır. Katı maddeler çözelti içinde çözünmüş halde bulunan maddeleri de adsorbe edebilirler. Genellikle adsorplanan madde katının kristal yapısına nüfuz etmez yüzeyinde tutulur. Düzgün bir yüzey üzerinde adsorplanan tabaka birkaç molekül kalınlığında daha fazla değildir. Ancak gözenekli bir katının kapilerinde bu yüzey adsorpsiyonuna ek olarak kapiler yoğunlaşma olayı da gerçekleştiği için adsorplanan toplam miktar, düz yüzeylere kıyasla önemli miktarda artar [28].

Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinir olup, sıcaklık artılarak veya basınç düşülerek adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinden tekrar ayrılması yani desorpsiyonu sağlanır. Tersinir karakterinden dolayı kullanılmış adsorbanlar rejenere edilerek yeniden kullanılabilir.

3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon)

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon kimyasal şartlar değişmedikçe çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmezdir). Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir [28].

Kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon hızı sıcaklık yükseldikçe artmaktadır ve adsorpsiyon ısı 40 kcal/mol’ den büyüktür [27]. Kimyasal adsorpsiyonun meydana gelmesi için ekstra bir aktivasyon enerjisi gerekir.

Kimyasal adsorpsiyon genellikle sıcaklıkla değişmektedir. Buna “aktif kemisorpsiyon” da denir. Kimyasal adsorpsiyon tersinmezlik özelliğinden dolayı daha çok katalitik etkinin önemli olduğu süreçler için kullanılmaktadır.

3.1.3 Biyolojik adsorpsiyon

Biyosorpsiyon, inaktive edilmiş veya ölü durumda olan belli türdeki bazı biyokütlelerin, aşırı seyreltik (düşük konsantrasyonlu) durumda bile sulu ortamdaki ağır metalleri bağlayabilme ve konsantre edebilme özelliğidir. Biyokütle, bu özelliğini kimyasal bir madde, biyolojik kökenli bir iyon değiştiricisi gibi davranarak ortaya koyar. Bu fenomenden büyük ölçüde sorumlu olan esas yapının, belli bazı alg, mantar, bakteri ve diğer biyokütlelerin yapısının hücre duvarı olduğu bulunmuştur.

3.1.4. İyonik adsorpsiyonu

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayrım yapılamaz, üçü aynı anda veya ardı ardına görülebilir [28].

3.2. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

3.2.1. pH

Pek çok çalışmada pH ın adsorpsiyon kapasitesi, verimi ve mekanizması üzerine etkisi incelenmiştir ve neredeyse en önemli etkiyi yaptığı görülmektedir. Hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer çözelti iyonları çözelti pH' ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

3.2.2. Dozaj miktarı ve yüzey alanı

Adsorpsiyon olayında adsorban tarafından tutulan madde miktarının, adsorbentin kütlesiyle doğru orantılı olduğu gözlenmiştir. Kütle ise yüzey alanı ile doğru orantılı olduğuna göre madde miktarı aynı zamanda yüzey alanıyla da doğru orantılıdır.

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır

3.2.3. Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısıveren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısıнын genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olduğu bilinmektedir.

3.2.4. Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu “Lundelius” kuralıdır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır. Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça suda çözünürlüğü azalır. Çünkü karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha fazla benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofob özelliği artar. Hidrofob maddeler tercihli olarak adsorplanır.

İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Yüklü türler için adsorpsiyon minimum, nötral olanlar için maksimumdur [28].

3.2.5. Karıştırma hızı

Film ve gözenek difüzyonu tarafından kontrol edilen adsorpsiyon hızı, karıştırma hızına bağlıdır. Düşük karıştırma hızı, film difüzyonunun baskın olduğu durumda adsorban etrafında dolaşan yüzey film kalınlığını artıracak, bu da difüzyona karşı direnci artırır (sürekli sistem). İyi karıştırma, gözenek difüzyonunu tetikler (kesikli sistem)

3.3. Adsorpsiyon Mekanizması

Çözünmüş bir bileşiğin aktif karbon tarafından adsorpsiyonu üç adımda gerçekleştiği belirtilmektedir;

1. Adsorbanın dış yüzeyine adsorplanan maddenin taşınması,
2. Dış yüzeyde oluşan adsorpsiyonun küçük bir miktarı hariç, karbonun gözeneklerinde adsorplanan maddenin difüzyonu,
3. Adsorbanın iç yüzeylerinde çözeltinin adsorpsiyonu.

Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Konsantrasyon gradientine bağlı olarak cereyan eden difüzyon işlemi iki şekilde gerçekleşmektedir;

- Film Difüzyonu: Adsorban (katı) yüzeyinde oluşan ince sıvı filmi içinde bulunan adsorbatın (sıvı fazdaki moleküller) adsorban yüzeyine difüzyonu
- Gözenek Difüzyonu: Adsorbat molekülünün çapına, konsantrasyonuna vb. diğer şartlara bağlı olarak adsorban yüzeydeki gözeneklerin içerisine doğru difüzyonu .

Difüzyon olayından başka, yapışma (adhesion) olayı ile de moleküller katı maddenin yüzeyine gelerek yapışırlar. Böylece moleküllerin adsorpsiyonu temel olarak, film difüzyonu, gözenek difüzyonu ve yapışma olayları ile üç şekilde gerçekleşir.

Adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması; gözenek sayısı, toplam gözenek alanı ve gözenek çapları dağılımına bağlıdır.

3.4. Adsorpsiyon İzotermi

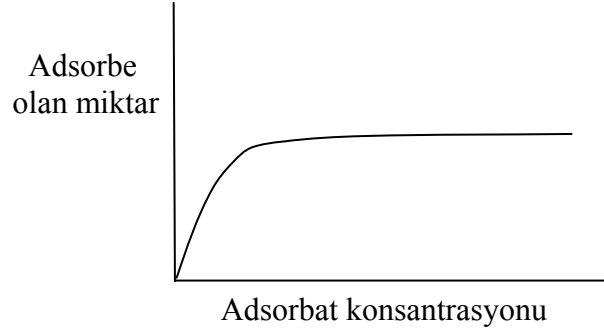
Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. Genel olarak, adsorbe olan madde miktarı, adsorbat derişiminin karmaşık bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon izotermi, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat (adsorbe olan madde) çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir. Ölçümler sabit sıcaklıkta yapılır. Deney sonunda çözeltideki adsorbat konsantrasyonları adsorban fazındaki adsorbat konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirilir.

Bunların dışında BET izotermi de adsorpsiyon prosesini tanımlama da kullanılır

3.4.1. Langmuir izotermi:

Langmuir izotermi (1918) adsorbanın yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu kabul eder. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplama yapacağı kabul edilmiştir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olmaz. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel yada kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermilere göre daha iyi açıklamaktadır.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte doğrusal olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. (Şekil 3.1) Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi her yerde eşittir. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.



Şekil 3.1. Maksimum doyma noktasında yüzeye adsorbe olan adsorbat miktarı

Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği çıkarmıştır;

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (3.1)$$

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

q_e : Birim adsorban üzerinde toplanan madde miktarı (mg/g),

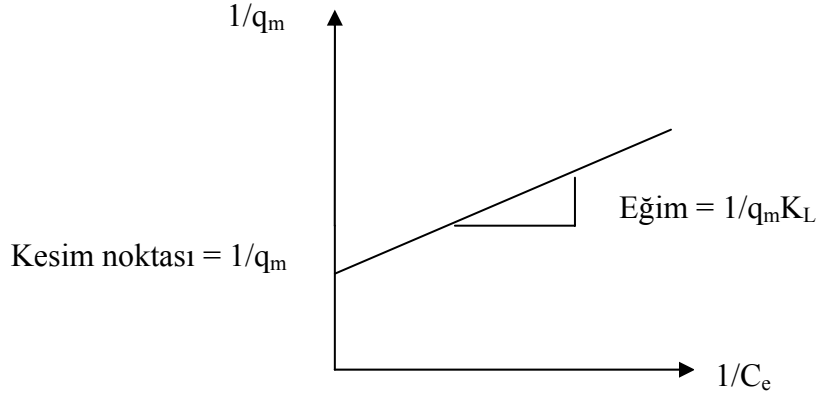
K_L : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg),

q_m : Maksimum adsorpsiyon (monolayer) kapasitesi (mg/g).

Langmuir izoterm denkleminde eşitlik ters çevrilerek doğrusal hale getirilebilir:

$$1/q_e = 1/q_m + ((1/K_L C_e) * 1/C_e) \quad (3.2)$$

Sonuç olarak bir adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa $1/q_e$ değerine karşı $1/C_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde Şekil 3.2' deki gibi bir doğru elde edilir. Buradan da $1/q_m K_L$ ve $1/q_m$ sabit değerleri sırasıyla, doğrunun eğimi ve eksenini kesim noktasından bulunur [29].



Şekil 3.2. Langmuir izotermi [29].

Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır.

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniormdur,
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim, rekabet yoktur,
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile olur ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahip kabul edilir,
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir mono moleküler tabakadan büyük olamaz [27].

3.4.2. Freundlich izotermi:

Freundlich (1926), adsorpsiyon prosesini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.3)$$

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin denge derişimi (mg/L),

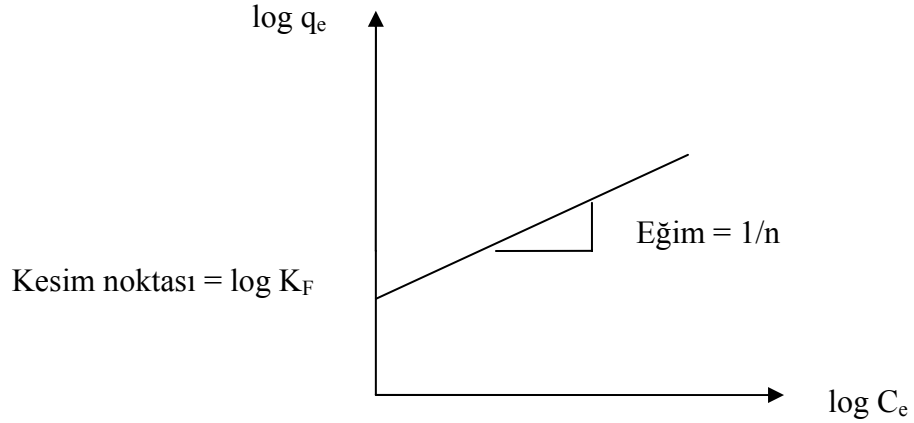
q_e : Birim adsorban üzerinde denge şartlarında toplanan madde miktarı (mg/g),

K_F : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Freundlich sabiti (L/g),

n : Adsorpsiyon yoğunluğu.

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak doğrusal hale getirilebilir.

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) * \log C_e \quad (3.4)$$



Şekil 3.3. Freundlich izotermi [29].

Şekil 3.3’de verildiği üzere, $\log q_e$ ‘ye karşı çizilen $\log C_e$ grafiğinden K_F , k_F ve n sabitleri bulunmaktadır. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası, $\log K_F$ ‘yi ve eğimi $1/n$ ’i vermektedir. Bu izotermi doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Bir adsorpsiyonun hangi izoterm ile daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerinde uygulanabilir. R^2 değerinin 1’e yakın olması prosesin, izoterm ile uyumunun daha iyi olduğunu göstermektedir.

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu çalışmada, resorsinol ve formaldehitten sol-jel tekniği ile karbon aerogel hazırlanmıştır. Hazırlanan karbon aerogel ve ticari karbon aerogel üzerinde sulu çözeltiden kobalt (Co^{+2}) iyonunun adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu hususta deneysel çalışmadan önce literatür araştırması yapılmıştır.

4.1 Karbon Aerogel Üretimi ve Karakterizasyonu Hakkındaki Araştırmalar

Karbon aerogel 1990'lı yıllarında ilk defa Pekala tarafından oluşturulmuştur. Pekala ve Schaefer yaptıkları çalışmada dar açılı X-ray cihazını resorsinol ve formaldehit karışımının bazik katalizli polimerizasyonu ile üretilen organik aerogellerin nano gözeneklerinin yapısını belirlemekte kullanmışlardır. Bu çalışmada süper kritik şartlarda kurutulmuş aerogellerin içerdiği katalizör konsantrasyonun, monomer konsantrasyonun ve piroliz şartlarının morfoloji üzerine etkisi araştırılmıştır. Resorsinol ve formaldehit karışım oranı sırasıyla 0,29 M ve 0,57 M olarak alınmıştır ve katalizör olarak 1-6 mM Na_2CO_3 kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltinin jelleşmesi için 85-95 °C de 7 gün süre ile bekletilmiştir. Asit ile yıkama işlemi yapılmadan ve yapılar iki farklı deneme yapılmıştır. Piroliz işlemi azot gazı ortamında ve 1050 °C de yapılmıştır. Piroliz işlemi süresince azot gazının hızı 2 L/dak olarak ayarlanmıştır. Isıtma hızı ise dakikada 1,5 °C olarak ayarlanmıştır. Buna ek olarak çalışmalarında, polimerizasyon sırasındaki yapı gelişimi ve aqua jellerin yaşlanmasının (aging) belirtileri rapor edilmiştir. RF ve karbon aerogellerin yapısal özellikleri çoğunlukla polimerizasyonda kullanılan kataliz konsantrasyonundan etkilendiği belirlenmiştir. Yüksek kataliz miktarlarında, yoğun çapraz bağlar ve küçük moleküller (ortalama~ 80A) oluşur. Düşük kataliz miktarlarında ise çapraz bağların dallanma derecesi azalır; bu da büyük moleküllerin (ortalama ~ 150 A) oluşmasına yol açar [30].

Tamon ve arkadaşları; Resorsinol-formaldehit (RF) aerogellerini, resorsinol ile formaldehitin bazik sulu çözeltide sol-jel polikondezasyon yoluyla sentezlediler ve ardından aerogelleri karbon dioksit gazı ile süper kritik şartlarda kurutma yaptılar.

Çalışmalarında inert atmosferde RF aerogelleri piroliz ederek, mezo gözenekli karbon aerogeller elde etmişlerdir. Aerogellerin mezo gözenek yapılarının kontrolünü, resorsinol, formaldehit, distile su ve polikodenazyonda kullanılan Na_2CO_3 miktarlarını değiştirerek incelediler ve sonuç olarak azot adsorpsiyonu ile karakterize edilen RF aerogellerin mezo gözenek yarıçapının 2,5- 9,2 nm aralığında olduğunu gözlemlediler. Aerogeller her ne kadar piroliz esnasında 1-4 nm büzülmesine rağmen, RF aerogel gözenek hacim dağılımının genel şeklinin korunduğu gözlemiştir[31].

Wu ve Fu, fenol – furfural kullanarak aerogel üretimini geliştirmişlerdir. Sol-jel polimerizasyon prosesini iki basamaklı hale getirerek karbon aerogel üretmişlerdir. Jel ön ürünü (prekürsör), fenol ve fulfuralin sodyum hidroksit katalizörlüğünde prepolimerizasyonundan oluşturulmuştur. Ön ürünün jelleşmesi hidroklorik asit katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çapraz bağ yoğunluğunun artışı, baz katalizörün işini kolaylaştırarak verimi artırdığı gözlenmiş ancak bulk yoğunluğunun da artışına sebep olduğu fark edilmiştir. Jel ön ürünün, çapraz bağ yoğunluğunu arttırmanın organik aerogelin ve karbon aerogelin nano partikül boyutunu ve mezo gözenekliliğini arttırdığı ifade etmişlerdir [32].

Pérez-Caballero ve arkadaşları, 5-metilresorsinol–formaldehit ile aerogel oluşturmuşlardır. 5-metilresorsinol ile formaldehit karbon aerogel üretimi için yeni bir başlangıç karışımı olarak görülmektedir. Bu yöntemde başlangıç karışımından elde edilen organik aerogeller süper kritik şartlarda karbondioksit gazı ile kurutulurak karbon aerogel elde edilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada organik aerogel eldesi sırasında önce baz ardından asit katalizör kullanılmıştır ve bir saatin sonunda organik aerogeller elde edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda (973K ve 1273 K) ve azot gazı ortamında organik aerogellerin karbonizasyonu ile elde edilen karbon aerogeller karşılaştırılmıştır. Bu şekilde 0.13 g/cm^3 yoğunlukta olan $500 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip aerogeller üretilmiştir. Minimum büzülmenin olabilmesi için başlangıç maddelerinin oranları değiştirilerek organik aerogellerin büzülmesi incelenmiştir. Ayrıca bu çalışma ile baz katalizörün mezo gözenek üzerine etkileri incelenmiştir [33].

Hanzawa ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, 2800°C dereceye kadar yüksek sıcaklıkta karbon aerogelin yapısal değişikliği gözlemişler. Çalışmalarında, fenolik reçineden elde edilen karbon aerogelin tipik bir grafit-siz karbon olduğunu belirlemişlerdir. Mikro gözeneklerin, sıcaklığın artması ile azaldığını ve 2000°C’de ise tamamen kaybolduğunu gözlemişlerdir. Mezo gözeneklerin, mezo gözenek hacminin %50 ’sinin mikro parçaların birleşmesinden dolayı kaybolmasına rağmen 2800°C deki ısı işleminden sonra bile kalmış olduğu tespit edilmiştir [34].

Lin ve Ritter, karbon aerogel hazırlanışında, resorsinol-formaldehit karışımının sol-gel polimerizasyonu ve devamında da karbonizasyon ile hazırlanması yöntemini kullanmışlardır. Polimerizasyon mekanizmasını inceleyen ikili, geniş yüzey alanı, ve boşluk hacmi için optimum pH değerlerini belirlemişlerdir. Uygun pH değeri araştırılırken en iyi olarak birim kütle başına 620 m²’lik bir yüzey alanı ve 0,8cm³’lük bir yoğunluğa ulaşmışlardır [35].

Zhu ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada karbon aerogel hazırlamak için kresol ve formaldehit karışımını kullanmışlar bu karışımı sol-jel metodu devamında çevre basıncı şartlarında kurutma işlemi ve karbonizasyona tabi tutmuşlardır. Karbon aerogel üretiminin klasik metodu olan resorsinol–formaldehit prosesi yerine daha ekonomik olan kresol–formaldehit karışımı denenmiş basit kurutma işlemi uygulamışlardır. Bu proseste kresol–formaldehit karışımı bazik şartlarda polikondensasyonla organik jeller elde edilmiştir. Jelleşmeden sonra çevre basıncında kurutma yapılan jeller % 5 oranının altında bir kurutma büzülmesi göstererek organik aerojelleri oluşturmuşlardır. Bu organik aerojeller karbonizasyon işlemi ile 1173 K de monolitik karbon aerojelleri oluşturmuşlardır. Azot adsorpsiyonu ile bu karbon aerojellerin çokça mezo ve mikro gözeneklere sahip olduğu ve baskın gözenek çapının da 25-40 nm arasında olduğu görülmüştür. Bu karbon aerojellerin BET (Brunauer – Emmett – Teller) alanlarını arttırmak ve gözenek yapısını düzenlemek için karbondioksit aktivasyonundan da yararlanılmıştır [36].

Wiener ve arkadaşları yaptıkları bir çalışma ile karbon aerjel ön ürünün oluşumunu hızlandırmışlardır. Aslında uyguladıkları çalışma ile genel olarak resorsinol-formaldehit aerjellerin oluşma sürelerini, buna bağlı olarak da karbon aerjel üretimi için gerekli olan süreyi kısaltmışlardır. İzledikleri yol kapsamında resorsinol ile katalizör oranlarını değiştirip, jelleşme sıcaklığı ile zamanını değiştirerek sonuca gitmişlerdir. Ayrıca karışımı hazırladıktan sonra ısıtmanın da süreyi kısaltabileceğini vurgulamışlardır [37].

Horikawa ve arkadaşları önce bazik sulu çözeltide sol-jel yöntemiyle resorsinol-formaldehit polikondenzasyonu ile aerjel sentezi yaptılar. Resorsinol-formaldehit aerjelleri süper kritik şartlar altında karbon dioksit ile kurutup ardından azot gazı ortamında yüksek sıcaklıkta pirolizini yaparak karbon aerjel hazırlamışlardır. Çalışmalarında RF aerjel sentezi yaparken kataliz türlerinin ve kataliz oranının gözenek yapısı üzerine olan etkilerini incelediler. Farklı katalizör oranlarında jelleşme ile oluşan (RF hidrojel) parçacıklar, 1073°C ve 30 dakikada piroliz edilmiş RF karbon aerjellerin gözenek hacim dağılımında pik yarıçapının büyüklük derecesi uyum içinde olduğunu küçük açılı x-ray ile görülmüştür. RF aerjel sentezinde, polimerizasyon koşullarının (kataliz türü ve kataliz oranı gibi) değişimi ile RF karbon aerjellerin gözenek özelliklerinin değişimi gözlenmiştir [38].

Li ve arkadaşları çalışmalarında monolitik karbon aerjel hazırlamışlardır. Monolitik karbon aerjel hazırlamasında, resorsinol-formaldehit polikondenzasyonu yapmışlar, kataliz olarak magnezyum asetat kullanmışlardır ve ön ürünü atmosfer basıncında kurutma yapıp ardından karbonizasyon işlemine tabii tutmuşlardır. Karbon aerjelleri farklı kataliz konsantrasyonunda ve katı içeriğinde sentezleyerek, elde edilen aerjellerin yapısı azot sorpsiyon ölçerleri, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve TEM ile detaylı bir şekilde araştırmışlardır. Karbon aerjellerin yüzey alanları mezo ve mikro gözeneklerin katkılarından kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada elde ettikleri numunelerin mikro gözeneklerinin tüm gözenek hacmine katkısı, klasik olarak kullanılan sodyum karbonat katalizörü ile elde edilen numunelerin mikro gözeneklerinin katkısından daha fazla olduğunu belirlemişlerdir.

Doygun magnezyum hidroksit çözeltisi kataliz olarak kullanılsaydı, sentezlenen karbon aerogeller hemen hemen sadece hiyerarşik bir yapı gösteren mikro, makro gözeneklerden oluşacağı ayrıca çalışmalarında tartışılmıştır. Sonuç olarak çalışmalarında sol-jel işlemi esnasında kataliz olarak magnezyum (Mg^{2+}) ile sentezlenen karbon aerogellerin sağlam ve düzgün gözenek yapısına sahip olacağını vurgulamışlardır [39].

4.2 Karbon Aerogelin Ağır Metal Adsorpsiyonunda Kullanımı ile İlgili Araştırmalar

Atık sulardan metal uzaklaştırılmasında kimyasal olarak bazı benzer özellikler taşıyan maddeleri ayırma seçiciliğine sahip adsorbanları ile gerçekleştirilmiştir. Son yıllarda üretimi konusunda çalışmalara hız verilen karbon aerogelin atık suların içinde bulunan ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda da kullanabilirliği araştırılmaktadır. Bu konuda yapılan araştırmalar sınırlı olmakla beraber, yapılan çalışmalarda atık suların arıtılmasında son zamanlarda aktif karbonun yeni bir formu olarak ortaya çıkan karbon aerogel umut verici sonuçlar verdiği görülmektedir.

Meena ve arkadaşları $426 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip karbon aerogel kullanılarak, $Cd(II)$, $Pb(II)$, $Hg(II)$, $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Mn(II)$ ve $Zn(II)$ 'nin uzaklaştırılması çalışmalarında, pH, temas süresi adsorbent dozu ve sıcaklık parametrelerini incelemişlerdir. Adsorpsiyon parametrelerini Lanmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak belirlemişlerdir. İyonların uzaklaştırma mekanizmasında yüzeyin kompleks yapısının ve iyon değişiminin etkili olduğunu belirlemişlerdir. Adsorpsiyon izoterm çalışmalarından, karbon aerogel üzerindeki metal iyonlarının davranışları sadece Langmuir varsayımlarını değil aynı zamanda Freundlich varsayımlarını da karşılamakta olduğu, yani aktif site enerjisinin üstel dağılımıyla adsorbent yüzeyinde çoklu katman oluşumunun gerçekleştiği belirlenmiştir. Aynı zamanda çalışmalarında Lagergren kinetik modelinin uygulanabilirliği de incelenmiştir. Adsorpsiyonun doğasını tahmin etmek için termodinamik sabiti (K_{ad}), standart serbest enerji (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değerleri hesaplanmıştır.

Karbon aerogelin sanayide arıtım için kullanılabileceğini araştırmalarının sonunda rapor etmişlerdir [22].

Kadirvelu ve arkadaşları çalışmalarında aktif karbonun yeni formu olan karbon aerogel üzerinde Pb(II), Hg(II) and Cd(II) üç metal iyonunun adsorpsiyonunu tekli ve çoklu (ikili ve üçlü) sistemde incelemişler. Rekabete dayanan adsorpsiyon özelliklerini incelemek için çalışmalarını kesikli deneyler yaparak, farklı metal iyon konsantrasyonunda (mg/L) tekli ve çoklu (ikili ve üçlü) sistemler için uyguladılar. Bugüne kadar metal iyonların tekli sistemleri için birçok adsorbent incelendiğini ama özellikle atık sularda birarada bulunabilecek pek çok metal iyonlarının adsorpsiyonu için performansı yüksek yeni materyallerin araştırılması gerektiğini vurgulayarak, çalışmalarında yeni bir adsorbent olan karbon aerogeli kullanmışlardır. Karbon aerogelin metal iyon çözeltisinde kullanılmadan ve kullanıldıktan sonra yüzeylerinin fotoğrafı (SEM) ve EDAX spektrum taraması ile yapılmış ve bu sayede metal iyonlarının varlığını açıkça gözlenmiştir. Çalışmalarında, Pb(II), Hg(II) and Cd(II) tekli, ikili ve üçlü sistemde denge adsorpsiyonunu tahmin etmek için Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin uygulanabilirlikleri test etmişlerdir [40].

Goel ve arkadaşları, son zamanlarda aktif karbonun yeni bir formu olarak ortaya çıkan karbon aerogelin, Pb'nin sulu çözeltisinden adsorplamasını incelemişlerdir. Bu çalışmada adsorbent olarak kullandıkları karbon aerogelin yüzey alanını $700 \text{ m}^2/\text{g}$ değerinde olduğunu makalelerinde rapor etmişlerdir. Pb iyonunun adsorpsiyon denge ve kinetik davranışını belirlemek için kesikli sistemde çalışmışlardır. Bu çalışmalar sonucunda kinetik parametreleri ve maksimum metal iyon adsorpsiyon kapasite değerlerini belirlemişlerdir. Çalışmalarında üç parametrenin yani adsorbent konsantrasyonu (0,02-0,1g), pH (2-7) ve sıcaklığın (20-70 °C), kurşunun (Pb) adsorplanma yüzdesi üzerine olan etkisi bir yüzey metodolojisi yaklaşımı kullanarak incelendi. Box-Behnken tasarımı tüm yüzey cevap tahmini yanında, deneyleri tasarlamak için kullanıldı. İkinci dereceden regresyon modeli deneysel verilerin değerlendirilmesi ile regresyon katsayısı (R^2) 0,9655 olacak şekilde elde edilmiştir.

Kurşun iyonunun maksimum adsorpsiyonu için optimum koşulları, adsorbent konsantrasyon (0,1 g), pH (4–7) ve sıcaklık (70 °C) olarak tespit etmişlerdir [41].

Goel ve arkadaşlarının yapmış olduğu diğer bir çalışmada ise yüzey cevap metodolojisi yaklaşımıyla sulu çözeltiden kadminyum (Cd^{+2}) iyonunun adsorpsiyonunu bir önceki çalışmalarında kullandıkları karbon aerogel ile gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarında sulu çözeltiden Cd(II) iyonunun adsorpsiyon mekanizmasını daha iyi anlamak için öncelikle ticari karbon aerogelin fizikokimyasal özelliklerini analiz ettiler. Karbon aerogelin yüzey yapısı taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve X-ışını analizi (EDAX) ile analiz edilmiştir. Sulu çözeltiden Cd(II) iyonunun adsorpsiyon davranışı kesikli deneysel çalışmalar yapılarak değerlendirilmiştir. Maksimum adsorplama kapasitesi adsorpsiyon izotermi olan Langmuir denklemi yardımıyla hesaplanmıştır ve bu değer 15,53 mg/g olarak bulunmuştur. Sistemi etkileyen üç farklı değişken sırasıyla 50mL metal çözeltisi için adsorbent konsantrasyonu (0,002 – 0,1 g), çözelti pH'ı (2,0 – 10,0) ve sıcaklık (200 °C – 70°C)'tır. Cd(II) için yüzde adsorplanma miktarı bu parametreler üzerinden yüzey cevap yöntemsel yaklaşımı (RSM) yardımıyla belirlenmiştir. Çalışmalarında deneysel tasarım için Box-Behnken modelini kullanıp, belirlenen değişkenler üzerinden ikinci dereceden model geliştirmişlerdir. Yüksek R^2 değeri (0,9602), modelin güvenilir olması bakımından önemli bir kanıt olduğunu ifade etmişlerdir. Cevap yüzey eğrileri ikinci dereceden denklem yardımıyla çizilmiştir. Cd(II) iyonunun maksimum adsorpsiyonu için belirlenen optimum koşulları sırasıyla; adsorbent konsantrasyonu 50 mL metal çözeltisinde 0,1g, pH aralığı 6,0 – 7,0 ve sıcaklık 70 °C olarak belirlediler. Çalışmalarında başlangıç pH değeri 2,0 den 10,0'a arttıkça Cd(II)'yi adsorplanma miktarında da artış gözlenmiştir [42].

Sanchez-Polo ve arkadaşlarının amacı, içme suyundan brom (Br) ve iyot (I) iyonlarının adsorpsiyonu için gümüş (Ag^{2+}) katılımlı karbon aerogellerin etkinliğini analiz etmek olmuştur. Ag katılımlı aerogellerin hazırlanmasında, gümüş (Ag^{2+}) dozunun artışı ile yüzey alanında (S_{BET}) bir azalma ve mezo gözenekte (V_2) ve makro gözenek (V_3) hacminde bir artış olduğunu gözlemlediler. Adsorpsiyon kapasitesi

(X_m) ve adsorbentin çekimi (BX_m) halojenin çapında bir azalmayla artmıştır. Ayrıca adsorpsiyon kapasitesindeki artış, aerogel yüzeyindeki yüksek Ag konsantrasyonu olduğu zaman gözlemlendi. Sanchez-Polo ve arkadaşları çalışmalarında ticari aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin gümüş katımlı karbon aerogel kapasitesine göre çok düşük olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca ortamda klor ve doğal organik madde (NOM) bulunması, Ag^{2+} katımlı karbon aerogeller üzerinde brom (Br^-) ve iyot (I^-) iyonlarının adsorplanma kapasitesini azalttığını söylemişlerdir [43].

Karbon aerogel yüksek yüzey alanına sahip olduğundan ve gözenek dağılımının uygun olması nedeniyle sadece ağır metallerin uzaklaştırılmasında değil farklı bileşenlerin tutunmasında da kullanılmıştır. Jayde ve arkadaşları yaptıkları çalışmada yakıt hücrelerinin uygulamalarında sıvı hidrokarbon yakıtlarının desülfirizasyonunda adsorbent olarak karbon aerogel kullanımının olabirliğini araştırmışlardır. Çalışmalarında dizel yakıtını kirlettiği için *n*- Hexadecan'de (*n*-HD) dibenzotifen (DBT) ve 4,6- dimetilbenzotifenlerin (4,6-DMDBT) sentetik karışımları kullanılmış. Karbon aerogelin hem (DBT) hem de (4,6-DMDBT) için iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görüldü. Bu çalışmada, kesikli sistem çalışmaları ile belirlenen adsorpsiyon izotermelerinin yardımı ile adsorpsiyonun hem termodinamiği hem de dinamiği incelenmiştir. Hem (DBT) hem de (4,6-DMDBT)'nin adsorpsiyonunun tanımlanması için teorik model geliştirilmiş ve modelin deneysel verilere oldukça uyduğu söylenmiştir. Kurdukları modelde gözenek difüzyonunun ve gözenekler içinde lokal dengenin olduğunu varsayılmıştır. Çalışmalarında, 22 nm ve 4 nm gözenek çapına sahip olan karbon aerogellerin bükümlülük faktörünün (tortuosities) sırasıyla 3,5 ve 4,0 olduğunu tespit etmişlerdir. Araştırmalar, sülfür uzaklaştırılmasında büyük boyutlu, dolgulu kolon tasarımı yapılırken parçacık çapının ve karbon aerogelin gözenek hacminin kritik parametreler olduğunu gösterdi [44].

Süper kritik karbon dioksit ($scCO_2$) çözeltisinden karbon aerogel adsorbenti üzerinde bis (2,2,6,6- tetrametil -3,5- heptandionato) (1,5- cyclooctadin) rutenyum (II) ($Ru(cod)(tmhd)_2$) adsorpsiyon parametreleri ve kinetiği Zhang ve arkadaşları

tarafından incelemişlerdir. Kullandıkları karbon arojel parçacıkları, yaklaşık 1mm yarıçapında ve ortalama 22nm gözenek çapında idi. Yapmış oldukları çalışmada adsorpsiyon izotermelerini farklı sıcaklıklarda ve basınçta belirlemişler, dolayısıyla farklı süper kritik sıvı yoğunluklarında da ölçmüşlerdir. Sabit sıcaklıkta, adsorplanma miktarının $scCO_2$ yoğunluğunun artması ile azaldığı gözlemlendi. Adsorpsiyon izotermelerini modifiye etmişler ve Langmuir modeline uyduğunu belirlemişlerdir. Maksimum adsorpsiyon $scCO_2$ 'deki $Ru(cod)(tmhd)_2$ 'nin çözünürlük değerinden daha düşük konsantrasyonlarında ulaşıldı. Gözenekler içerisinde lokal dengeye ve gözenek içi difüzyona dayalı olmak üzere adi diferansiyel denklemler içeren bir model kullanarak adsorpsiyon parametrelerini belirlemişlerdir [45].

Genel olarak atık suların arıtılmasında, karbon; toz olarak, aktivite edilmiş tablet halinde, karbon kumaşlar gibi birçok formda kullanıldı ama kullanımlarında birçok problem ortaya çıktı. Her bir adsorbent çalışması sonucu rejenarasyon işlemi pek araştırılmamıştır. Karbon arojel, metal iyonlarının, bakterilerin ve bazı organik kirliliklerin uzaklaştırılması için kullanılmaya başlanmıştır. Fakat rejenarasyonu üzerine araştırmalar yok denecek kadar azdır. Tewari yapmış olduğu çalışmada karbon arojel elektrotlarının çok pahalı olduğu için arıtmada kullanımı ile zamanla kapasitelerini kaybetmeleri ve değiştirilmek zorunda kalmaları sorunun yaşanacağı ve su temizleme maliyetinin arttıracağını tespit etmiştir. Çalışmasında karbon arojel elektrotlarının rejenarasyon işlemi için birçok metot araştırmış ve desorpsiyon davranışını tahmin etmek için bir model önermişlerdir [26].

5. DENEYSEL TASARIM YÖNTEMİ

Doğada hiçbir olay tek başına ortaya çıkmamaktadır. Her olay bir ya da birden çok etkenin etkisi altında kalmaktadır. Bu durumda deney karmaşıklaşmakta incelenen değişken üzerinde istenmeyen etkilerin etkisini ortadan kaldırma ya da bunları denetim altında tutabilme çok zorlaşmaktadır. Deneysel tasarımlar özellikle böyle durumlarda kullanılır [46].

Kimyasal prosesler genel olarak çok değişkenli oldukları için prosesleri etkileyen faktörlerin etkileşimlerini ve bağımlı değişkenlerin bu faktörlerle belirlenmesinde optimizasyon yöntemi olarak deneysel tasarım yönteminden faydalanır. Bu yöntemlerin yaratılmasında İngiliz R. Fischer ve Amerikalı J. Box'un çalışmaları oldukça önemlidir. Optimum parametrelerin belirlenmesi için prosesi tanımlayan parametrelerin özelliklerini belirlenmektir. Böylece belirlenen sınır şartları içerisinde, çalışılan teknolojinin veya yapılan projenin gereksinimi ve proses ekonomik yönden işletimi sağlasın. Genel olarak optimizasyon yöntemleri optimum problemlerin çözülmesinde mümkün olan değişimlerini en iyisini bize seçme imkanı verir.

Optimizasyon problemlerinde en önemli şartlardan biri amaçlı fonksiyon tipinin veya uygun değer kriterlerin seçilmesidir. Bu prosesin teknolojik ve ekonomik etkinliğini değerlendirmek için çok sayıda kriterlerden yararlanılır. Bunlar verimlilik, kalite, ürün maliyeti, kazanç, harcama vb...

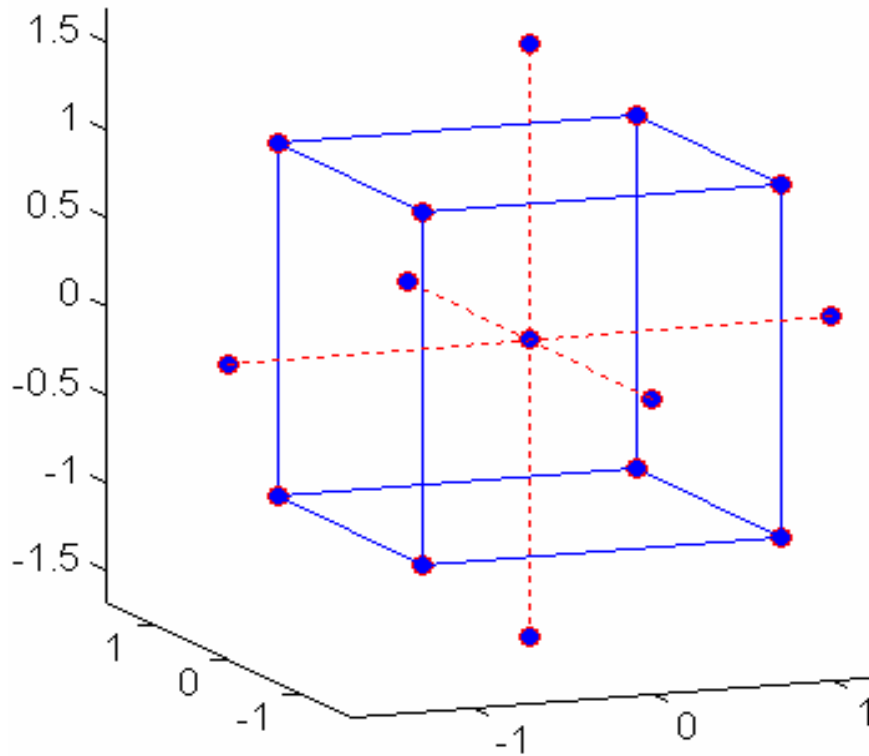
Deneysel tasarım yöntemlerinde belirlenmesi gereken aşamalar şöyledir;

1. Problemin tanımlanması
2. Faktör, seviye ve aralık seçimi
3. Cevap değişkeni seçimi
4. Deneysel tasarım matrisi oluşturulması
5. Deneylerin yapılması
6. Regrasyon analizi ile regrasyon katsayıları belirlenerek, değişkenlerin verim üzerindeki etkisinin belirlenmesi

7. Verilerin istatistiksel analizi
8. Sonuçların değerlendirilmesi

5.1. Box-Wilson Deneysel Tasarım Yöntemi

Üç popüler sınıflandırılmış tasarım yöntemi bulunmaktadır. Bunlar Merkezi Karmaşık Dizayn (Central Composite Design; CCD) ya da diğer ismiyle Box-Wilson, Box-Behenken Dizayn (BBD) ve Küçük Karışık Dizayn (Small Composite Design; SCD)'dır. CCD Box ve Wilson tarafından geliştirilen en popüler ikinci dereceden Cevap Yüzey tasarım yöntemidir [47]. Üç değişkenli Box-Wilson tasarımı Şekil (5.1) gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Üç değişkenli Box-Wilson (CCD) gösterimi

Box-Wilson yada daha genel olarak merkezi karmaşık tasarım olarak bilinen tasarım yöntemi 3-seviyeli kantitatif modeller için kullanılır.

Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi, deneysel tasarımla, istatistiksel ve matematiksel teknikleri içeren yöntemdir. Problemlerin modellenmesini ve analizini içerir. Bu yöntemde deneylerin sayısı diğer yöntemle kıyaslandığında son derece azdır ve doğruluğu daha fazladır. Bu yöntem en çok bilgiye ulaşılacak miktarda deney yapılmasını sağlar.

Doğrusal ve doğrusal olmayan modellerin parametrelerinin belirlenmesi optimal plan matrisinin oluşturulmasıyla elde edilir. Plan matrisinde genel olarak parametrelerin kodlanmış değerlerinden yararlanılır ve aşağıdaki oranla ifade edilir.

$$U_i = \frac{X_i - X_{i_0}}{\Delta X_i} \quad (5.1)$$

U_i = parametrelerin kodlanmış değeri,

X_{i_0} = parametrelerin ortalama değeri,

X_i = parametrelerin gerçek değeri,

ΔX_0 = parametrelerin adım aralığıdır.

Şu halde parametrelerin kodlaştırılmış değerleri +1 ve -1 olmak üzere iki anlamlıdır. Burada (+1) en yüksek seviyeyi, (-1) en düşük seviyeyi, (0) ise ortalama seviyeyi göstermektedir. Bu kodlanmış değerler deney sonuçlarının boyutsuz şekilde incelenmesine imkân sağlar ve aynı zamanda hesaplamayı son derece kolaylaştırır. Plan matrisi şu şekilde oluşturulur; araştırma bölgesi ve merkezi plan seçilir. Koordinat başlangıcı ortaya geçirilir. Daha sonra her bir faktör için değişen aralığı seçilir. Plan merkezinin ve aralığın seçilmesi ancak deneyi yapanın tecrübesinden, araştırılan prosesin tanımlanmasından ileri gelir.

Box-Wilson deneysel tasarım metoduna göre 3 faktörlü plan matrisi altısı yıldız noktası (N_α), altısı merkez nokta (N_k) ve sekizi faktöriyel nokta (kodlanmış) (N_0) olmak üzere oluşturulur. Yıldız nokta için α değeri hesabı aşağıda gösterilmektedir. “k” sembolü faktör sayısını göstermektedir [48, 49].

$$\alpha = \sqrt{(1/2) \sqrt{(N_k)^2 + (N_k) \cdot ((N_\alpha) + 1)} - N_k} \quad (5.2)$$

Tüm bu anlatılanların doğrultusunda oluşturulan plan matrisi Çizelge 5.1’de verildiği gibidir.

Çizelge 5.1 Üç faktörlü ikinci dereceden plan matrisi

Deney No	pH	dozaj	Sıcaklık	Y
1	+1	+1	+1	Y1
2	+1	+1	-1	Y2
3	+1	-1	+1	Y3
4	+1	-1	-1	Y4
5	-1	+1	+1	Y5
6	-1	+1	-1	Y6
7	-1	-1	+1	Y7
8	-1	-1	-1	Y8
9	+ α	0	0	Y9
10	- α	0	0	Y10
11	0	+ α	0	Y11
12	0	- α	0	Y12
13	0	0	+ α	Y13
14	0	0	- α	Y14
15	0	0	0	Y15
16	0	0	0	Y16
17	0	0	0	Y17
18	0	0	0	Y18
19	0	0	0	Y19
20	0	0	0	Y20

Bu yöntemde istatistiksel yöntemlerin kuruluşu doğrusal ve doğrusal olmayan regresyon yöntemleri şeklinde, birinci ve ikinci dereceden polinomlardan yararlanılır. Box-Wilson tasarım yöntemine deney sonuçları bir model eşitliği ile ifade edilir [49]. Yöntemde ilk basamak, bağımlı değişken (response) ile bağımsız değişken (faktör) arasında uygun bir bağıntının kullanılmasıdır. Örneğin X_1, X_2 değişkenlerinin değeri Y değişkeninin verimini artırmak üzere tasarlanacak olursa;

$$Y = f(x_1, x_2) + \epsilon$$

$\epsilon = y$ için hata, $x_1, x_2 =$ bağımsız değişkenler

$$\eta = f(x_1, x_2)$$

$$E(y) = f(x_1, x_2) = \eta$$

$\eta =$ cevap yüzeyi

Cevap yüzeyi metodu uygulanan birçok problemde bağımsız değişken ile bağımlı değişkenler arasındaki ilişki bilinmez. Bunun için öncelikle bağımsız değişkenlerle bağımlı değişken arasındaki fonksiyonel ilişkiyi tanımlamak üzere uygun yaklaşım yapılmalıdır.

Eğer bağımlı değişken bağımsız değişkenlere doğrusal fonksiyonla tanımlanabiliyorsa, fonksiyon birinci mertebe modelle tanımlanır.

$$Y = f(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i<j}^3 \beta_{ij} X_i X_j + \epsilon \quad (5.3)$$

Eğer sistemde bir dönüm noktası varsa, daha yüksek mertebeden örneğin ikinci dereceden (doğrusal olmayan) modelle tanımlanır.

$$Y = f(x) = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i<j}^3 \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \epsilon \quad (5.4)$$

Burada;

Y = bağımlı değişken,

$X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$: bağımlı değişken üzerinden etkili olan giriş değişkenleri,

$i, j = 1$ 'den değişken sayı kadar değişir.

ϵ = hata

β_0 = kayma

β_i = doğrusal modelin katsayıları

β_{ij} = karesel modelin katsayılarını göstermektedir.

Böylece üç değişkenli bir problem için cevap fonksiyonu Eş.5.5'de verildiği gibidir.

$$Y = f(x) = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_1^2 + \beta_5 X_2^2 + \beta_6 X_3^2 + \beta_7 X_1 X_2 + \beta_8 X_1 X_3 + \beta_9 X_2 X_3 \quad (5.5)$$

5.2. En Uygun İşletim Koşullarının Belirlenmesi İçin Yöntemler

En uygun işletim koşullarının belirlenmesi için kullanılan yöntemler, “teorik” ve “deneysel” olarak sınıflandırılabilir. Teorik yöntemler, maksimize ya da minimize edilecek bağımlı değişkenlerle, en uygun değerleri belirlenecek olan bağımsız değişkenler arasında oluşturulan doğrusal ya da doğrusal olmayan ilişkinin çözümlenmesi gerekir. Ancak bu yöntemlerde, incelenecek bağımsız değişken sayısı arttıkça, çözüm zorlaşacaktır. Bunun yanı sıra deneysel hatalardan uzak bir inceleme oluşu nedeniyle, iyi tanımlanmış bir fonksiyonun analitik çözümü ile belirlenen optimum koşullar, deney için zaman ve masraf gerektirmedikinden tercih edilmektedir [50].

Artan değişken sayısı ile birlikte; deney sayısı, harcanacak zaman ve masraf arttığı halde her bir bağımsız değişkenin bağımlı değişken üzerindeki etkilerini tam olarak değerlendirme olanağı sağlayan deneysel yöntemler laboratuvar ortamlarında sıkça uygulanmaktadır.

Deneysel yöntemlerin olumsuzluklarını ortamdaki kaldırmak üzere araştırmacılar, istatistiksel çözümlemeye dayanan ve deney sayısını azaltmayı amaçlayan etkili yöntemler geliştirmişlerdir.

Bu incelemelerin ışığı altında deneysel yöntemler, “aktif deneyleme” ve “pasif deneyleme” olarak sınıflandırılabilir. Aktif deneyleme; değişkenlerden birinin değişen değerlerinde, diğerlerinin sabit tutularak, bağımlı değişkenlerin en uygun değerlerini belirlemeye dayanır. Bu yöntem, değişken sayısı arttıkça deney sayısının artması ve değişkenlerin değişiminin etkilerini ortaya koyamayışı nedeniyle zayıf kalmaktadır.

Son yıllarda bağımlı ve bağımsız değişkenler arasında regresyon modelinin deneysel yöntemlerle tanımlanması (pasif deneyleme) ve istatistiksel çözümleme yöntemleriyle denenmesine dayalı iyileştirme yöntemlerinde gelişme görülmektedir. Pasif deneyleme, bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki doğrusal ya da doğrusal olmayan ilişkinin, oluşturulan deney tasarım matrisine göre yapılan ardışık deneylerle belirlenmesine dayanır. Bu yöntem, aktif deneylemeye göre daha az deney sayısı gerektirdiğinden en uygun değerlerin daha doğru bulunması açısından kullanışlıdır [50].

Bu çalışmada, atık sulardan Co^{+2} iyonunun adsorpsiyonu üzerinde etki eden sıcaklık, adsorban dozajı, pH gibi parametrelerinin birbiri ile etkileşimini inceleyen pasif deneylemeye dayalı olan Cevap Yüzey yöntemi kullanarak optimum değerler elde edilebilir.

6. SOL-JEL YÖNTEMİ

Sol-jel üretim metodu laboratuvar koşullarında iyi uygulanabilen bir metot olmasının yanında, büyük ölçekli üretimler için de kullanımı giderek artmaktadır.

Sol- jel işlem ilkin bir solun oluşumuyla takip edilen bir jelin oluşumunu kapsar. Boyu 1nm'den 1 mikron arası değişen katı parçaların bir sıvı süspansiyonu olan bir sol, inorganik tuz ya da metal alkoksit gibi hidroliz ve bir ön ürünün kısmi kondenzasyonu ile elde edilebilir. Sol partiküllerinin üç boyutlu şebekeye daha fazla kondenzasyonu çözücüyü kaplayan katı sayesinde iki fazlı materyal olan bir jel üretir. İki durumda malzemeler; su çözücü olarak kullanıldığında aquasol (ya da aquajel), alkol olarak kullanıldığında alkosol (ya da alkojel) diye adlandırılır. Sıvı içerikli olan jelden suyu buharlı kuruma ya da süper kritik kurutma ile çıkarılabilir. Ortaya çıkan katı ürünler, sırasıyla xerojel ve arojel olarak bilinir [48].

Yüksek çapraz bağlı ve saydam jeller metal alkoksitin sol-jel polimerizasyonu ile elde edilir. En yaygın arojellerin silikon alkoksitin sol-jel polimerizasyonu tarafından sentezlenmesine rağmen; Pakala ve arkadaşları organik arojelleri resorsinol ($C_6H_6O_2$) (1,3 dihidroksibenzen) (R) ile formaldehit (HCHO) (F) sol-jel poli kondenzasyonu ile sentezlemişler ve resorsinol formaldehit (RF) arojellerini karbon dioksitli süper kritik ortamda kurutma ile hazırlamışlardır. Karbon arojelleri elde etmek için piroliz işlemini uygulamışlar ve arojellerin gözenek yapısını; sol-jel tekniğinde kullanılan sulu ve bazik katalizleri, ön ürünlerin miktarı değiştirilerek kontrol etmişlerdir [52].

Bu süreç çalışma prensibi birkaç basamaktan oluşmaktadır. Bunlar ;

- a) Çok saf olan çıkış maddelerinin homojen çözeltilerini hazırlamak,
- b) Gerekli maddeler eklenerek bu çözeltiyi sol durumuna getirmek,
- c) Sol üzerinde kondenzasyon reaksiyonları oluşturularak karışımın jel durumuna geçmesini sağlamak,

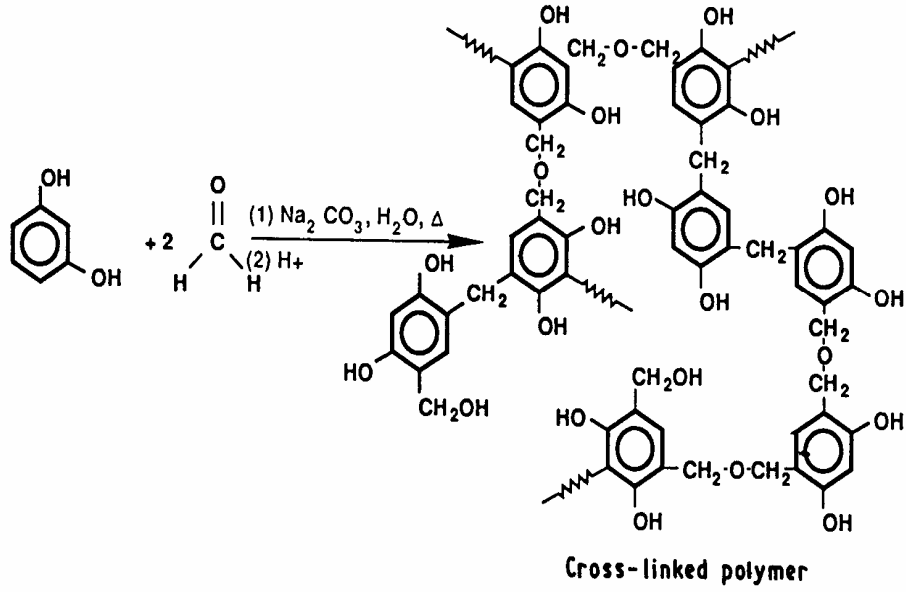
d) Jelin uygun işlemlerden geçirilerek (ısı gibi) tasarlanan malzeme (seramik/aerojel) elde edilir.

6.1. Karbon Aerojel Üretiminde Oluşan Kimyasal Reaksiyonlar

Resorsinol (1,3 dihidroksi benzen) fenol'un tüm tipik reaksiyonlarından uğramıştır, fakat resorsinol'un 2, 4 ve 6 halka pozisyonlarında elektron yoğunluğunun yükselmesinden dolayı daha yüksek hızla reaksiyona girmektedir. Elektron yoğunlukları, çeşitli halka pozisyonlarında bölgesel seçicilik (elektron yer değiştirme ilgisi) gösterir. Reaksiyon ikinci halka pozisyonunda en yüksek elektron yoğunluğuna sahip olmasına rağmen komşu elektron hidroksil grubu ile engellenir 4 ve 6 halka pozisyonunda değişim olur [53].

Resorsinol formaldehitte (RF) sol-jel tekniği ile bazik şartlar altında, çapraz bağları daha fazla oluşturacak şekilde reaksiyon veren kondenzasyon bileşenlerini ve eklenen karışımı hızlı bir reaksiyonla oluşturur. Reaktifliği nedeniyle en çok kullanılan aldehit, formaldehittir. Reaksiyon, ürünün yapısında kullanılan katalizör cinsine bağlıdır. Baz katalizörler ile Şekil 6.1'de verilen reaksiyonu (RF) reçinelerin elde edilmesi (RF) süreci 3 aşamada meydana gelir [53].

1. Resorsinol'un hidroksimetil (-CHOH) türevlerinin oluşumu bu ürün alkalide çözünebilir bir yapıdadır.
2. Hidroksimetil türevlerinin yoğunlaşmasından metilin (-CH₂-) ve metilin eter (CH₂OCH₂-) köprü bileşikleri ile bağlanırlar. İlk aşamada oluşan ürünün daha fazla yoğunlaşması ile elde edilir.
3. Metilin eter köprüleri fazlalığından dolayı yan ürün olarak metilin köprüsüne eklenmiş formaldehit oluşumu. Büyük miktarda çapraz bağ içeren bir son üründür.



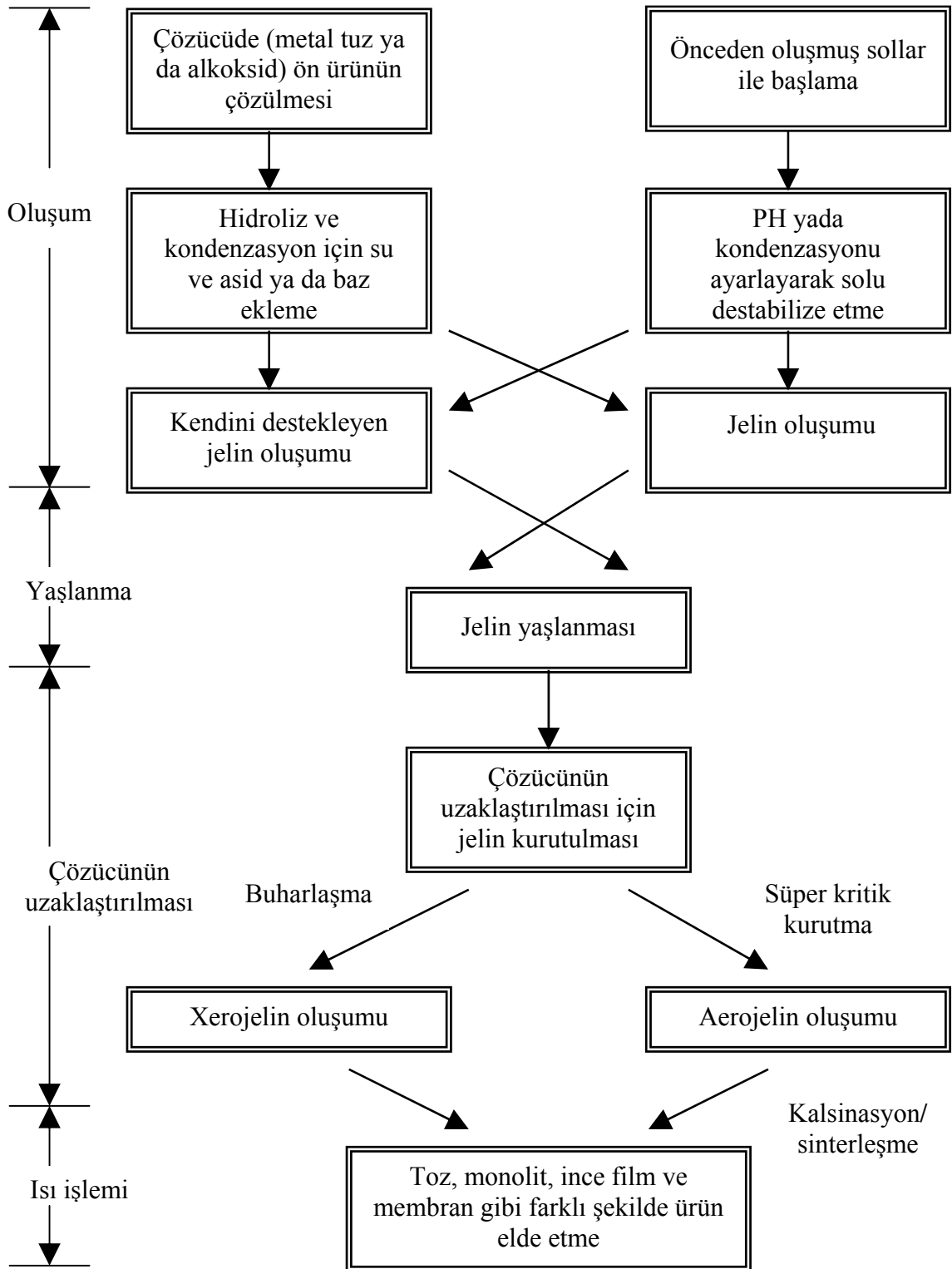
Şekil 6.1. RF sol-jel polimerizasyonu

6.2. Sol-Jel Yönteminde Önemli Parametreler

Sol-jel yöntemiyle bir ön ürünü belirli bir ürün şekline sokmanın dört önemli adımı vardır:

1. Jelin oluşumu,
2. Jelin yaşlanması,
3. Çözücünün uzaklaştırılması (kurutma),
4. Isı işlemi (piroliz)

Bu dört önemli adım Şekil 6.2’de gösterilmiştir.



Şekil 6.2. Bir sol-jel işlemini çeşitli adımlarını gösteren şematik diyagram [51].

6.2.1. Jelin oluşumu

Sol jel hazırlamadaki ön ürün uygun bir çözücünde çözünen ya bir metal tuz/ alkoksit ya da oluşmuş solun kararlı bir koloidal süspansiyonu olabilir. Sol-Jel metodunda, ticari olarak yüksek saflıkta elde edilebilmeleri ve çözelti kimyasının iyi bilinmesi sebebiyle, metal alkoksitler geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Bu sebepten ötürü, bu çalışmada da metal alkoksitler kullanılmıştır.

Bu alkoksitleri kullanmadaki asıl sebep onların çok reaktif olmalarıdır. Suyu eklemek kolayca hidrolize ve kondenzasyon reaksiyonuna yol açar. Alkoksitlerin pek çözücünde homojen çözeltiler oluşturması sebebiyle homojen bir reaksiyon karışımının elde edilmesi diğer bir avantajdır. En basit seviyesinde metal alkoksitler ile sol jel kimyası iki reaksiyon açısından tanımlanabilir: Hidroliz ve kondenzasyon. Her iki reaksiyonu etkileyen parametrelerin ürünün özelliği üzerine etkisi oldukça fazladır. Bu iki reaksiyon için önemli değişkenlerin hidroliz ve kondenzasyonun hızlarının oranının birbirine yakın olması gerekir. Bu oranlar pH'ın bir fonksiyonu olarak değişir ve oluşan jelin yapısı farklı olur. Asidik koşullar altında hidroliz kondenzasyondan daha hızlı olur ve ortaya çıkan jelde dallanma oranı düşüktür. Alkali koşullar altında ise ortaya çıkan jelde çapraz bağlardan oluşur ve koloidal toplamlar (colloidal aggregates) içerir. Kurutulan ve ısı işlemine tabi tutulan numuneler farklı yüzey fonksiyonlarına ve gözenek yapılarına sahip olurlar [51].

Fazla çapraz bağların oluşumu yüksek sıcaklıklarda bile çoğu gözenegin bozulmadan kalmasını ve güçlü bir yapının oluşmasını sağlar [35].

Diğer önemli iki sol-jel parametresi sıcaklık ve çözücüdür. Sıcaklığı değişmek en etkilisidir çünkü o yan reaksiyonlarının yakın oranlarını değiştirebilir. Çözücü alkoksitin doğasını değiştirebilir ya da kondenzasyon reaksiyonunu direkt etkileyebilir.

Herhangi bir parametrenin, jelin özellikleri üzerine olan etkisi jelleşme zamanı olarak bilinen bir deney tarafından sıklıkla takip edilebilir. Jelleşme zamanı, viskoz sıvıdan elastik jele geçişe uygunluk gösteren çözeltinin viskozitede hızlı bir artışa uğrayacağı zaman olarak tanımlanabilir. Jelleşme noktasında belirli büyüme koşulları altında parçacıklarının oluşumunu ve dallarını gösteren bir yapı içeren sürekli katı bir faz vardır. Bu özel faz önemlidir çünkü sonraki tüm işlem adımlarda meydana gelen yapısal değişimin başlangıcıdır.

Jelleşme zamanı karışımda yüzde katı ve katalizör seviyesinin fonksiyonudur. Tipik olarak % 5,0 ve 3,5 katı içeren çözeltiler yaklaşık olarak sırasıyla 16 ve 30 saat içerisinde jelleşir [53].

6.2.2. Jelin yaşlanması

Yaşlanma, bir jelin oluşumu ile çözücünün uzaklaştırılması arasındaki zamanı ifade eder. Gözenek sıvısı jel ağında kaldığı sürece, jel sabit değildir ve pek çok dönüşüme maruz kalır. Elde edilmiş jel için, yüzey fonksiyonel gruplar arasındaki kondenzasyon jel noktasından sonra da devam eder. Bu işlem gerçekte arzu edilebilir çünkü kontrol altına tutmak için mekanik olarak daha güçlü ve daha kolay olan fazla çapraz bağlı şebekeye sebep olur.

6.2.3. Çözücünün uzaklaştırması (Kuruma)

Gözenek sıvısı jel ağından buharlaştığı için, gözenek içinde sıvı-buhar ara yüzeyi ile ilişkili kapiler basınç küçük gözenekler için büyük olabilir. Jelde farklı gözenek hacim dağılımının üzerindeki farklı basınç gözenek yapısında bir çöküşe sebep olur. Böylece bir jel ağ bütünlüğünü korumada etkili olan stratejiler ya farklı basıncı ya da kılcal basıncın azaltılmasıyla hedeflenir [51].

Sol jel terminolojisinde, xaerogel normal koşullar altında çözücü buharlaşma tarafından elde edilmiş bir üründür ve kapiler basınç tarafından oluşmuş jel

şebekenin çekimini içerir. Eğer ıslak jel süper kritik koşullar altında basınçlı kapta kurutulursa, ürün aerojel adını alır.

Kuruma esnasında jellerin iskeletini korumak ve büzülmesini en aza indirmek için süper kritik şartlar altında çözücüyü jelden uzaklaştırmak gerekir [54].

Buhar- sıvı ara yüzeyi süper kritik şartlar altında görünmez. Sonradan, gözeneklerin çökmesi yüzey gerilimini yok eder, gözenek hacmi ve çapı büyük olan katılar geriye kalır. Bu katı aerojel olarak isimlendirilir. Bu yöntemde kurutma sıcaklığı ve basıncı çözücünün kritik sıcaklık ve basıncından daha yüksek olmalıdır. Süper kritik CO₂ ile çözücünün yer değiştirmesi. Buhar – sıvı ara yüzeyi süper kritik karbon dioksit ile çözücü karıştırılarak yok edilir. Hazırlanan numuneler yine aerojel olarak isimlendirir.

6.2.4. Isıl işlem (piroliz)

Gözeneklerden sıvının uzaklaştırılmasından sonra, kurutulmuş aerojelin ısıtılma işlemi tabii tutulması gereklidir. Piroliz; organik maddelerin oksijensiz ortamda ısı ile bozundurulmasıdır. Bu işlem; malzeme içindeki nem ve uçucuların uzaklaştırılması için yapılır. Ekzotermik olan yanma prosesine karşılık, piroliz prosesi endotermiktir. Piroliz reaktörünün seçimi kullanılan malzeme ve elde edilen katı ürünün verimi göz önüne alınarak tasarlanıp yapılmalıdır. Piroliz işlemi sonucu elde edilen ürün yüksek kapasiteli olduğundan yüzey özelliklerini geliştirmek için aktivasyona ihtiyaç duyulmamaktadır.

Numuneyi uzun süreli yüksek bir sıcaklıkta bırakmak sinerleşmeye ve sonuçta yüzey alanında bir azalmaya neden olur. İşlem ayrıca materyalin farklı yapısal formlara kristalize olmasına da sebep olur. Böylece bir ürünün fiziksel özelliği, sıcaklık, ısıtma hızı, zaman ve gaz ortamı gibi parametrelere bağlıdır [51].

Çizelge 6.1. Sol- jel sürecinin çeşitli adımlarında önemli parametreler [51].

Adım	Amaç	Önemli parametreler
Kimyasal çözelti	solun oluşumu	ön ürünün çeşidi; çözeltinin çeşidi; pH (asid/baz içeriği) su içeriği; ön ürün konsantrasyonu; sıcaklık;
Yaşlanma	jel özelliğinin değişiklere uğramasına izin vermek	süre; sıcaklık; sıvı gözeneginin kompozisyonu (örneğin pH); yaşlanma ortamı (örneğin nem)
Kurutma	jelden çözücünün uzaklaştırması	kurutma yöntemi (örneğin buharlaştırma, süper kritik, soğutmalı kurutma); sıcaklık ve ısıtma hızı; basınç ve basınçta tutma oranı; süre
Piroliz/ sinterleşme	katının kimyasal/fiziksel özelliklerini değiştirme, bu da kristalizasyona ve yoğunlaşmaya yol açar	sıcaklık ve ısıtma hızı; süre; gazlı ortam (örneğin inert veya reaktif gazlar)

6.3. Sol-Jel Prosesinin Avantajları

Sol-jel prosesini diğer yöntemlerden üstün kılan özellikleri şunlardır [51];

- Saf maddelerin sıvı çözeltileri kullanılmaktadır. Böylelikle homojenleşmenin moleküler seviyede sağlanması başarılmaktadır. Başlangıç maddelerinin basitçe saflaştırılmasından sonra, ürün büyük bir saflıkta elde edilebilmektedir.
- Düşük sıcaklığın kullanılması, yüksek sıcaklıkta buharlaşmadan doğacak kayıpları önlemektedir.
- Çalışma prosesi için basit kaplar ve ortam için atmosferik şartlar yeterli olabilmektedir.
- Organik çözücüler kullanılabilmektedir.
- İyi tanımlanmış gözenek hacim dağılımı ve yüksek mekanik kararlılığına sahip malzemeler üretebilme.
- Yüksek yüzey alanına sahip katalizör üretme imkânı sağlar.
- Desteklenmiş metallerin termal kararlılığının geliştirilmesi.
- Farklı fiziksel formlarda numuneleri üretme yeteneği.

6.4. Sol-Jel Prosesinin Dezavantajları

Bu kadar çok avantajın yanında, kuşkusuz bu prosesin çok fazla olmamakla beraber, dezavantajları da vardır. Bunlar;

- jelleşme sırasında ya da jellerin kurutulması sırasında büyük bir büzülmenin meydana gelmesi,
- oksit ağında çok fazla miktarda gözenegin bulunması, bunların kontrol edilemediği durumlarda problemlere sebep olabilmeleri,
- istenmeyen, fakat ortamda oluşabilen hidroksil ve organik kalıntıların ayrılmasının zorluğu,
- çıkış maddelerinin pahalılığıdır

Ancak, bunların birçoğu bertaraf edilebilmektedir.

6.5. Sol-Jel Prosesinin Uygulama Alanları

Sol-jel prosesi kuşkusuz sayılmayacak kadar çoktur. Sol-jel prosesinde, jelleşme derecesinin polimerleşme derecesine oranı kontrol edilerek, malzemelerde yoğunluk, kırılma indisi/sertlik, esneklik/sıkıştırılabilme derecesi/aşınmaya karşı direnç ve kopma eğilimi tasarlanan şekilde değişikliğe uğratılabilir.

Sol-jel prosesinin çeşitli özellikleri (metal-organik öncü birimler, organik çözücülerin ve düşük sıcaklığın kullanımı) anorganik bir yapı grubuna (ağına) ‘hassas’ organik moleküllerin katılabilmesini sağlamaktadır. Bu organik moleküller malzemelere, mekanik özellikler, film ve elyafları oluşturma kolaylığı, gözeneklerin kontrol edilebilmesi gibi özellikler kazandırabilmektedir.

Sol-jel prosesiyle kompozit malzemeleri üretmek mümkündür. Örnek olarak, koloidal ‘dumanlı’ silikatın çözelti şeklinde disperse edilmesi ile SiO₂ tüpleri ve çubukları hazırlanabilmektedir. Elde edilen ürünler optik olarak kullanılmaktadır. Gözenekli jeller organik polimerlerle etkileştirilerek renkli ve şeffaf yoğun kompozitler elde edilir. Bu kompozitler çok özel mekanik ve optik özelliklere sahiptir. Bu jeller filtre ve membranların yapımında kullanılır.

Sol-jel prosesinin en çok kullanılan alanlardan birisi de kaplama malzemelerinin üretimidir. Bu proses, kaplama işlemini kolaylaştırır ve aynı zamanda madde sarfıyatı az olduğundan ekonomiktir.

Düşük sıcaklıkta camların ve cam-seramiklerin bir üretme tekniğidir. Geleneksel olarak yüksek sıcaklık üretilen camların fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişiklikler kontrol altında tutulamamaktadır. Bu da onları istenen teorik yapısal değerlere ulaşmalarını zorlaştırmaktadır.

7. DENEYSEL YÖNTEM

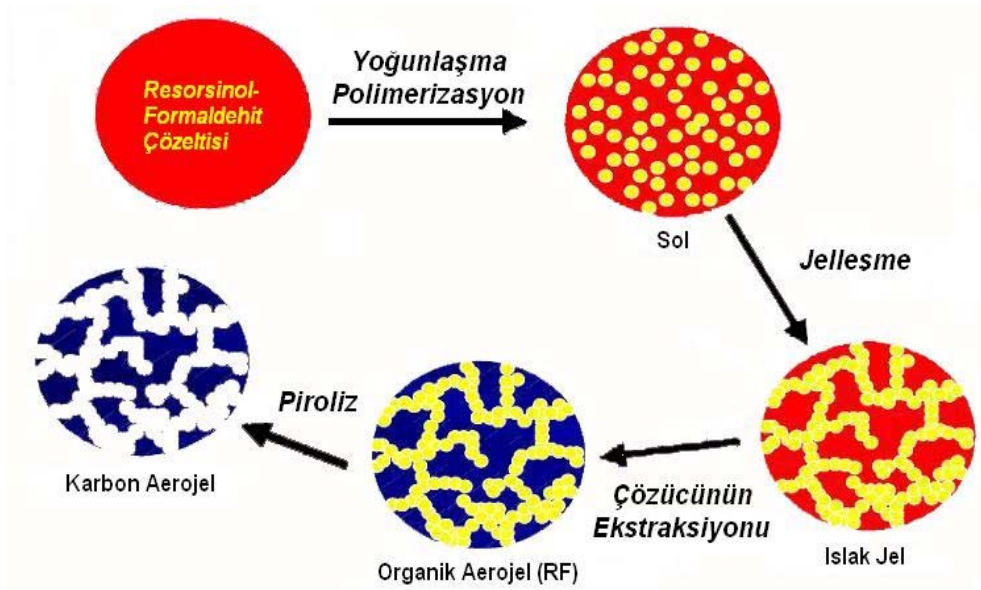
Bu çalışmada deneysel yöntem iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak sol-jel tekniği ile karbon aerogel hazırlanmış ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. İkinci aşamada ise karbon aerogel kullanarak kobalt iyonunun adsorpsiyonu parametrik ve Box-Wilson tasarım yöntemiyle incelenmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ayrıntılı bir biçimde alt başlıklar halinde verilmiştir.

7.1. Karbon Aerogel Üretimi

Karbon Aerogel üretimi Şekil (7.1)'de gösterildiği gibi üç aşamada gerçekleşir:

7.1.1. RF aquajel hazırlanması

Sol-jel tekniği ile Resorsinol'ün (R) $[C_6H_4(OH)_2]$ (%98 saflık, Aldrich) formaldehit (F) (HCHO) (%37; metanol stabilize) polikondenzasyonundan RF aquajel hazırlanmıştır. Sodyum karbonat (Na_2CO_3) (Merk) bazik katalizör olarak seçilmiştir. Daha önce yapılmış olan çalışmalar referans kabul edilerek [52, 53, 54], resorsinol, formaldehit, sodyum karbonat ve deiyonize sudan RF çözeltisi hazırlanmıştır. Deneyler R/F mol oranı 0,5 olacak şekilde farklı R/C= (25, 75) ve R/W= (0,11, 0,25) mol oranlarında yapıldı. Deneyde, önce resorsinol ve formaldehit verilen mol oranlarında behere konuldu ardından deiyonize su eklenip mekanik bir karıştırıcı ile 30 dakika boyunca 200 rpm hızla karıştırıldı. Sodyum karbonat, çözeltiye karıştırma esnasında eklendi. Polikondenzasyon işleminde çözeltinin rengi sarıdan turuncuya ve en sonunda da koyu kırmızıya dönüşmüştür. Çözelti renginin değişmesi polikondenzasyon reaksiyonunun ilerlemesinin belirtisidir. Hazırlanan çözelti etüvde $85 \pm 3^\circ C$, 7 gün boyunca bekletildi. Numune etüvden alınıp soğutulduktan sonra camsı sert ve kırılgan bir malzeme (aquajel) elde edildi.



Şekil 7.1. Karbon aerojel sentezinde kullanılan sol-jel teknolojisi

7.1.2. RF aerojel hazırlanması:

RF aerojel, aquajelin CO_2 ile süper kritik şartlarda kurutmasıyla hazırlanmıştır. Ancak kurutma yapmadan önce beherden çıkarılan jel 45°C derecede sallamalı su banyosunda % 0,125 asetik asitte ($\text{pH}=2$) 3 gün boyunca yıkandı. Asitle yıkama resorsinol molekülleri arasında eter köprülerinin (CH_2OCH_2) oluşumu için jeldeki hidroksi metil (CH_2OH) gruplarının daha fazla yoğunlaşmasına yardımcı olur ve sonuç olarak yüksek çapraz bağları oluşturmak suretiyle yüksek sıcaklıklardan sonra bile çoğu gözeneğin bozulmadan kalan güçlü bir yapıya sahip olmasına sebep olur [35, 53]. Suyun yapıda bulunması istenmez ancak hazırlanmış aquajel su doludur ve su CO_2 'de az çözünür. Bunu için jel 4 gün boyunca 150 mL asetonda sallamalı su banyosunda 45°C çalkalandı.

Bu işlemten sonra RF aquajel Şekil (7.2)'de görülen paslanmaz çelik otoklav tipi reaktöre konuldu ve su banyosuna yerleştirilerek kurutma işlemine tabi tutuldu. Reaktörün çıkışı iğne vana ile kapatılarak 10,2 MPa süper kritik basınca ayarlanan şırıngalı pompa (ISCO Model 260D syringe pump mark) ile reaktöre CO_2 gazı doldurularak sıkıştırıldı.

Gazın reaktörden geçiş hızı $3 \text{ cm}^3/\text{dk}$ ayarlanmış ve 45°C 'ye getirilen su banyosunda reaktör 8 saat tutuldu. CO_2 gazının kritik sıcaklığı 31°C , kritik basıncı ise $7,4\text{MPa}$ 'dır. Su banyosunun sıcaklığı kritik sıcaklığın üzerinde olduğundan jeldeki aseton ekstrakte olmuştur. Süper kritik kurutma işleminden sonra otoklavın iç basıncı 2 saat içinde 20°C 'de yavaşça atmosferik basınca düşürüldü ve işlemler sonunda RF aerojel elde edildi.

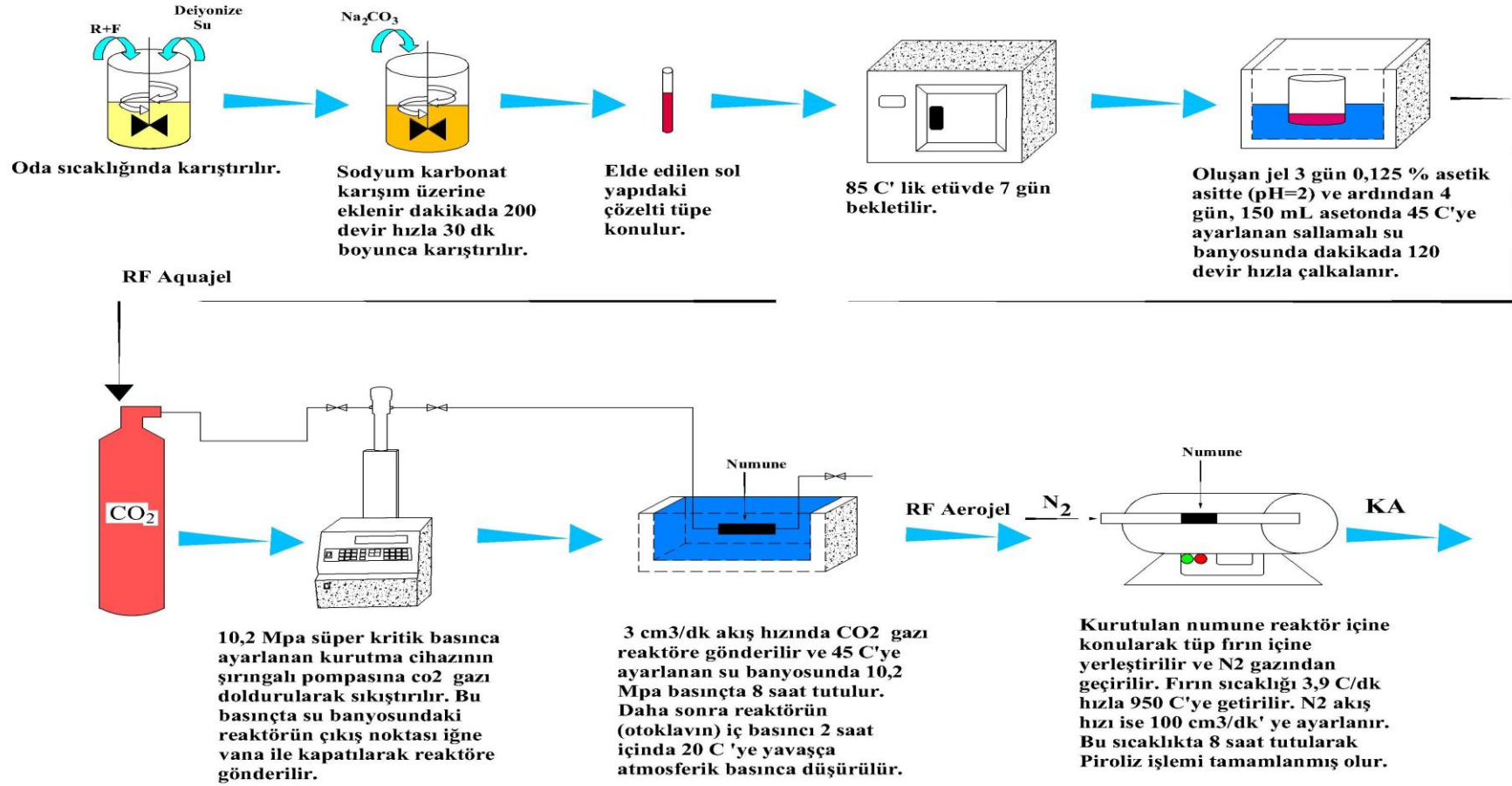


Şekil 7.2. Paslanmaz çelik reaktör

7.1.3. Karbon aerojel hazırlanması:

Karbon aerojel, RF aerojellerin piroliziyle elde edilir. Piroliz süresince dijital sıcaklık kontrollü tüp fırında (Carbolite marka) yatay olarak yer alan reaktörün içine konulan RF aerojel N_2 gazına maruz bırakıldı. Fırın sıcaklığı $3,9^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla 950°C 'ye ayarlandı ve reaktörden $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızında N_2 gazı geçirildi. Erişilen 950°C sıcaklıkta 8 saat tutuldu. İşlem tamamlandıktan sonra fırın kapatılarak oda sıcaklığına gelmesi beklendi ve 2 saat sonra gaz akışı durduruldu. Şekil (7.3)'de Karbon Aerojel üretiminin prosedürü şematik olarak gösterilmiştir.

Piroliz işleminde farklı resorsinol-katalizör ve resorsinol-su oranlarında hazırlanan RF aquajelin 950°C deki piroliz işleminden sonra elde edilen karbon aerojeller içinde yüksek yüzey alanına sahip olan ürün tekrar hazırlanarak farklı sıcaklıkta (425°C) pirolize tabi tutulmuştur.



Şekil 7.3. Karbon aerojel üretim prosedürün şematik gösterimi

7.1.4. Karbon aerogel karakterizasyonu

Sentezlenen ve ticari karbon aerogellerin fiziksel ve yapısal özelliklerini belirlemek için bazı karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Katı yapısı için XRD (x-ışını kırınım desenleri) ve yüzey alan değerlerinin belirlenmesi için BET (Branueur Emmet Teller) analizler yapılmıştır. Üretilen ve ticari karbon aerogellerin yüzey alanları, BET NOVA 2200 e model yüzey alanı ve gözenek dağılımını veren analiz cihazı ile ölçülmüştür. Etimaden Enstitüsünde ise (Rigaku, D/MAX – 2200 Ultima + /PC model) X-Işınları Difraktometresi (XRD) ile Cu, K_{α} ışınları kullanılarak numunelerin grafikleri çekilmiştir.

7.2. Adsorpsiyon Çalışması

7.2.1. Adsorbanın hazırlanması

Adsorpsiyon çalışmasında, üretilen karbon aerogel ve ticari karbon aerogel (TKA) kullanılmıştır. Marktech International Firmasına ait ticari karbon aerogel (TKA) rastgele 1–2 cm boyutlu parçalar şeklindedir ve $341\text{m}^2/\text{g}$ BET yüzey alanına sahiptir. Öğütülerek ufaltılan TKA'ler, elekte yüksek hızla 5 dk boyunca elenmiş ve 250–500 μm aralığında olanları alınmıştır. Aynı işlem yüksek yüzey alanına ($466\text{m}^2/\text{g}$) sahip üretilen karbon aerogelde de yapılmıştır. Buradaki amaç yalnızca çok küçük parçaları ve tozlarını uzaklaştırmak olmuştur. Karbon aerogel hiçbir ön işleme tabi tutulmadan adsorban olarak kullanılmıştır.

7.2.2. Adsorpsiyon deneyleri

Adsorpsiyon deneylerine başlamadan önce 300 ppm'lik Merk firmasına ait $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ metal tuzlarından 2L'lik balon jojelerde stok çözeltiler hazırlanmıştır. Deney boyunca kullanılacak olan farklı konsantrasyondaki çözeltiler, hazırlanmış olan bu stok çözeltilerden seyreltilerek elde edilmiştir.

İlk olarak adsorpsiyon süresini bulmak için 500mL.lik beherlere 300 mL 50 ppm çözeltileri hazırlanmış ve 25 °C ve 120 rpm hıza ayarlanmış olan MEMMMERT WB 14 model sallamalı su banyosuna yerleştirilmiştir. Çözeltiler sallamalı su banyosuna yerleştirildikten sonra beherlerden her birine 1,5 g adsorban ilave edilmiştir. Başta kısa aralıklarla sonra, daha uzun aralıklarla 300 dakika boyunca eşit ve az miktarda numuneler şırınga yardımıyla alınmış ve daha önceden etiketlenmiş film kaplarına konulmuştur. Çözeltiler seyreltildikten sonra atomik alev spektrometresi (AAS) cihazında analiz yapmaya uygun duruma getirilmiştir. Deneyler iki kez aynı şartlarda tekrarlanmıştır.

Çözeltilerde kalan metal iyonlarının konsantrasyon değerleri hava –asetilen alevi ile çalışan (Philips markalı) AAS cihazı ile ölçülmüştür. Bu ölçümler sonunda elde edilen değerler doğrultusunda adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresi belirlenmiştir.

pH etkisini incelemek üzere 50ppm 50 mL' lik metal çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerin pH değerleri pH-metre yardımıyla (Hanna Instrument pH metre) kullanarak 2–12 olacak şekilde %10'luk HCl ve %10 NaOH ilavesi ile ayarlanmıştır. Hazırlanan bu metal çözeltileri önceden sıcaklığı 25 °C ye ve hızı 120 rpm'e ayarlanmış olan sallamalı su banyosuna yerleştirilmiştir ve 0,25 g adsorban ilavesiyle belirlenen adsorpsiyon denge süresi boyunca çalkalanmıştır. Deneyler başlatıldığında ve adsorpsiyon süresi sonunda çözeltiden örnekler alınmıştır. Bu numuneler seyreltilerek AAS yardımıyla Co(II) iyonunun konsantrasyonu belirlenmiştir.

Yukarıda anlatılan pH deneyleri sonucunda elde edilen en uygun pH değerinde adsorban miktarları değiştirilerek dozajın etkisi gözlenmiştir. Bunun için yine 50 ppm 50 mL çözeltilerin içerisine 0,05–1 g aralığında adsorbanlar ilave edilerek yukarıda verilen temas süresi sonunda alınan numuneler seyreltilerek ölçümleri yapılmıştır.

Optimum dengeye gelme süresi, pH ve adsorban miktarının belirlenmesinden sonra yine 50mL, 50 ppm metal çözeltisi içerisinde sıcaklığın etkisini gözlemlemek için farklı sıcaklıklarda $T=20, 30, 50$ ve 70°C ’ de deneyler yapılmıştır.

Bu deneylerin ardından belirlenen uygun koşullarda başlangıç iyon konsantrasyonları (20, 40, 60, 80, 100 ve 150 ppm) değiştirilerek deneyler yapılmıştır ve izoterm belirlenmiştir.

7.3. Deneysel Tasarım Deneyleri

Deneysel tasarım ya da istatistiksel modelleme yöntemleri temel olarak iki gruba ayrılırlar, bunlardan birincisi tek ölçümlü, diğeri ise çok ölçümlü optimizasyon yöntemleridir. Bir optimizasyon problemi ise herhangi bir istenen çıkış değişkeninin uygun şartlarda en iyi değerlerinin alınması olarak bilinmektedir. Kimyasal prosesler genel olarak çok değişkenli oldukları için, onların optimum parametrelerinin belirlenmesinde, ikinci gurup yöntemlerden daha çok yararlanır. Deneylerin tasarımı; en az deney yaparak maksimum bilgiye ulaşmasını sağlayacak şekilde deneylerin planlanması, deneylerin bu plana göre gerçekleştirilmesi ve elde edilen deneysel verilerin anlamlı sonuçlar içerecek şekilde analiz edilmesinde ikinci gurup yöntemlerine örnek olarak Box-Wilson metodu kullanılmıştır. Bu yöntemin alışılmış olan diğer yöntemlerden üstün tarafı bütün değişkenlerin değişimine aynı zamanda bakılması ve böylelikle yapılacak olan deney sayısını azaltmış olmasıdır. Bunun için öncelikli olarak Box-Wilson plan matrisi (Çizelge 5.1) oluşturulmuştur. Plan matrisinde değişkenlerin kodlanmış değerlerinden yararlanılarak deney sonuçlarının yorumlanması çok daha kolaylaştırılmıştır. Burada bağımlı değişkenimiz Y (kobalt’ın KA üzerinde % adsorpsiyonu), bağımsız değişkenlerimiz pH (X_1), dozaj (X_2 , g) ve sıcaklık (X_3 , $^{\circ}\text{C}$) olarak seçilmiştir. Kodlanmış değişkenler Eş.5.1’e göre (U_1 , U_2 ve U_3) kodlanmış değerler düzenlenmiştir. Bu eşitlikte X_{i0} Parametrelerin ortalama değerini, X_i parametrelerin değerini, ΔX_0 parametrelerin adım aralığını, U_i değişkenin kodlanmış değerlerini göstermektedir. Bu plan matrisine göre deneysel çalışmalar yapılmıştır.

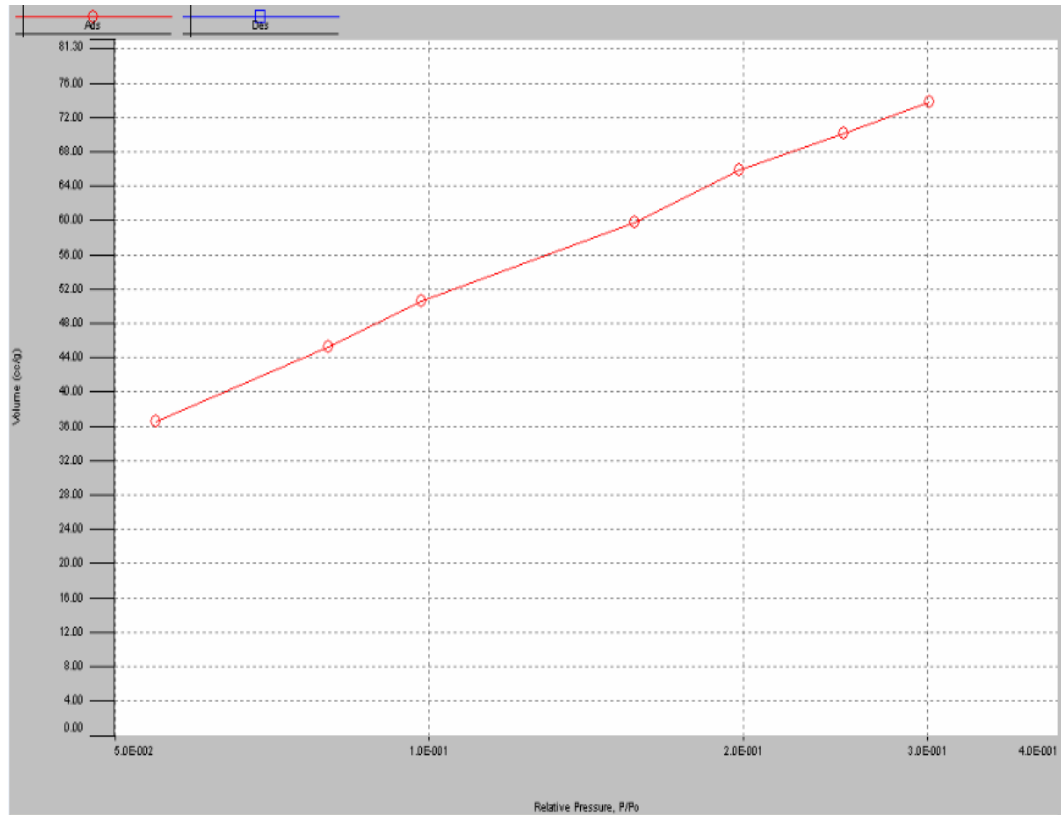
7.4. Desorpsiyon Deneyi

Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi uygulanarak elde edilen optimum şartlarındaki adsorpsiyon deneyi yapıldı. Bunun için, 50 ppm ve 50 ml hacminde hazırlanan Co(II) çözeltisi 150 dakika 120 devir/dk hızında sallamalı su banyosunda çalışma şartları ($\text{pH} = 10$, $T = 68,1^\circ\text{C}$ sıcaklık ve 0,16 g adsorbandır. Çalkalama işlemi sonunda çözelti filtreden süzöldü, filtrede kalan adsorban oda sıcaklığında kurutuldu. Kobalt ile yüklenen karbon aerogel numuneleri 1M ve 50 mL hacminde HCl, H_2SO_4 , EDTA ve Na_2CO_3 çözeltilerine ilave edilerek 30 dakika 120 devir hızında 25°C 'de sallamalı su banyosunda çalkalandı [55]. Hazırlanan HCl, H_2SO_4 , EDTA ve Na_2CO_3 çözeltilerinin pH ı sırasıyla 1, 2, 5 ve 12 idi. Çalkalama işleminden sonra her bir çözeltiden alınan numune 10 ppm'e seyreltilmiş ve AAS cihazı ile Co(II) iyon konsantrasyonu tespit edilmiştir. Kobalt yüklü karbon aerogelin HCl, H_2SO_4 , EDTA ve Na_2CO_3 çözeltileri ile temas ettirilmesi sonucu desorbe olan metal konsantrasyonu belirlenmiştir.

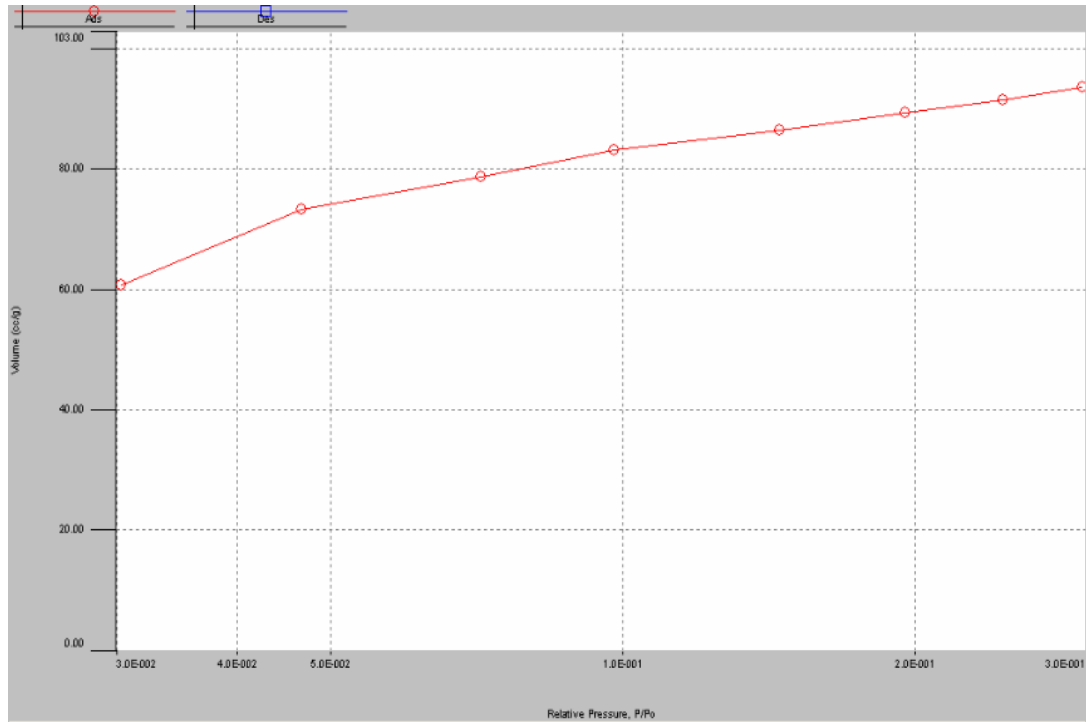
8. DENEYSEL BULGULAR

8.1. Üretilen Karbon Aerojelin Karakterizasyonu ve Değerlendirilmesi

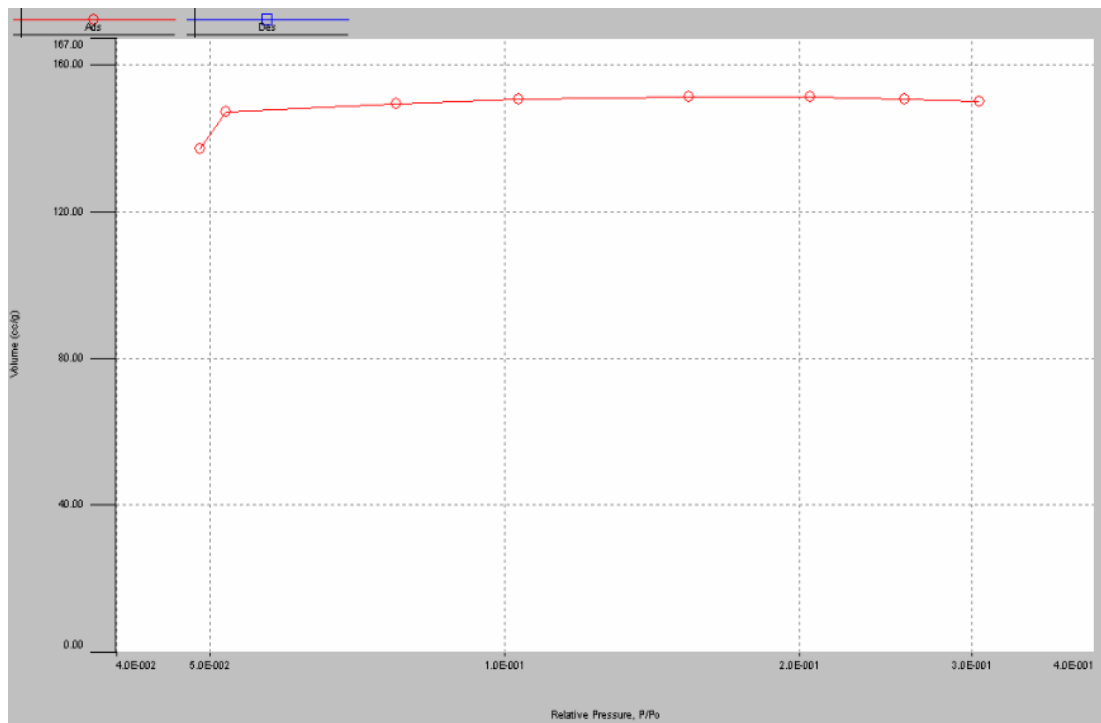
Bu çalışmada, Sol-jel tekniği kullanarak resorsinol ve formaldehit kimyasalları ve sodyum karbonat katalizörü ile aquajel oluşturulmuştur. Parametre olarak resorsinol-katalizör ve resorsinol- su mol oranları değişimi incelenmiştir. Oluşturulan aquajel süper kritik şartlarda CO₂ gazı ile kurutularak elde edilen aerogeller daha sonra inert atmosferde piroliz edilmiştir. Elde edilen karbon aerogellerin karakterizasyonu için yüzey alanları BET metoduna göre ölçülmüştür. Üretilen karbon aerogellerin ve Marktech firmasından alınan karbon aerogelin kısmi basınçlarına karşı adsorplanan N₂ miktarını veren BET eğrileri şekil (8.1), (8.2), (8.3) ve (8.4)'de sırasıyla verilmiştir.



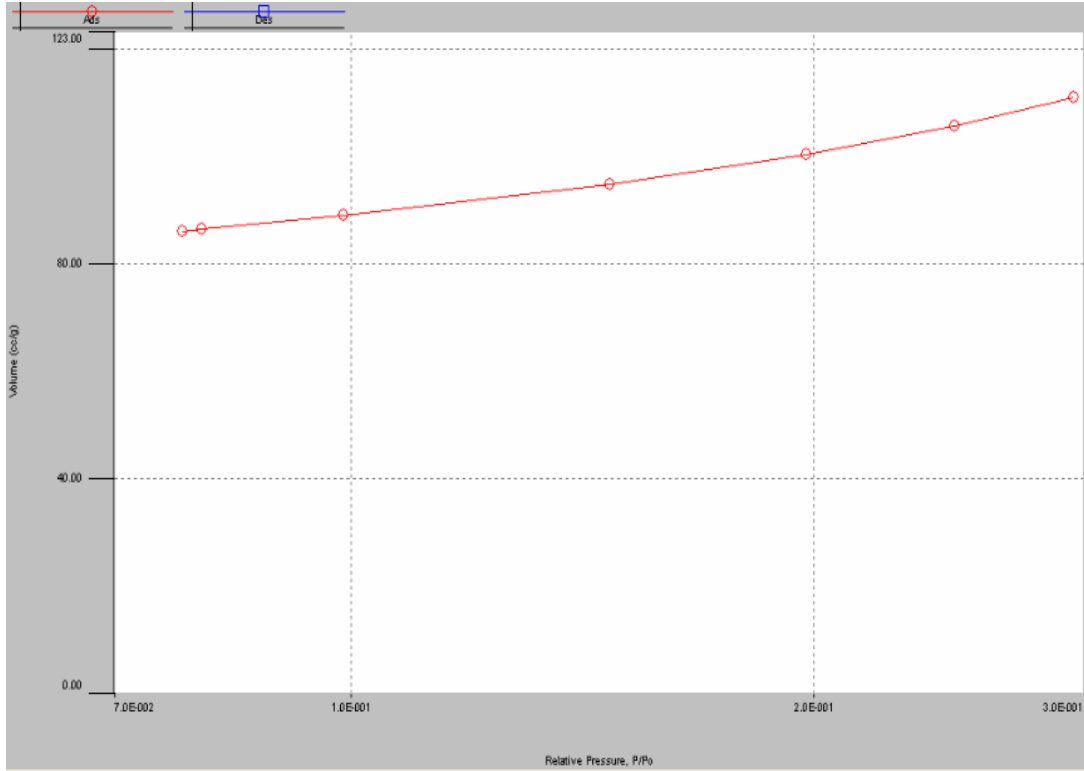
Şekil 8.1. R/C = 25, R/W = 0,25 ve R/F = 0,5 olan ve 950 °C de piroliz edilen karbon aerogelin kısmi basınçlara karşı N₂ adsorpsiyon (BET) grafiği



Şekil 8.2. $R/C = 75$, $R/W = 0,25$ ve $R/F = 0,5$ olan ve $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ de piroliz edilen karbon aerogelin kısmi basınçlara karşı N_2 adsorpsiyon (BET) grafiği



Şekil 8.3. $R/C = 25$, $R/W = 0,11$ ve $R/F = 0,5$ olan ve $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ de piroliz edilen karbon aerogelin kısmi basınçlara karşı N_2 adsorpsiyon (BET) grafiği



Şekil 8.4. Ticari karbon aerojelin kısmi basınçlara karşı N₂ adsorpsiyon (BET) grafiği

Ayrıca farklı sol-jel polikondenzasyon şartlarında hazırlanan RF aerojelin 950 °C’de piroliz sonucu üretilen karbon aerojellerin ve ticari karbon aerojelin yüzey alanları ve gözenek yarıçapı değerleri de BET analiz verilerinden alınarak Çizelge (8.1)’de verilmiştir.

Çizelge 8.1. Farklı sol-jel polikondenzasyon şartlarında hazırlanan RF aerojelin 950 °C’de piroliz sonucu üretilen karbon aerojellerin ve ticari karbon aerojelin yüzey alanları ve ortalama gözenek yarıçapı.

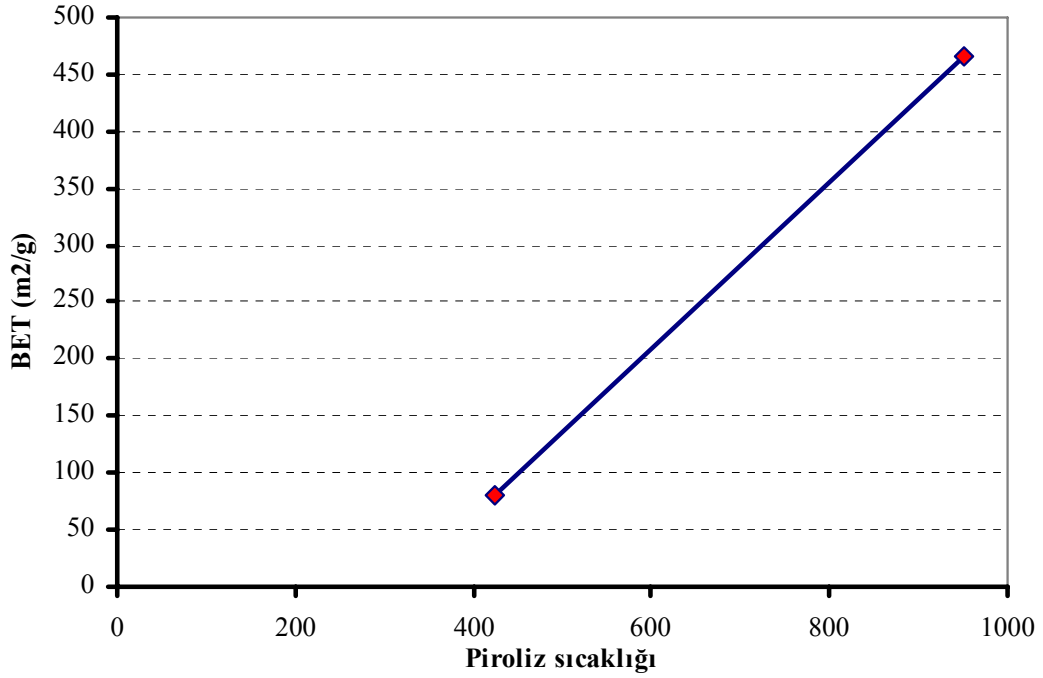
R/C	R/W	R/F	BET yüzey alanı (m ² /g)	Ortalama gözenek yarıçapı (Å)
25	0,11	0,5	466	7,6
25	0,25	0,5	247	9,6
75	0,11	0,5	292	8,7
Ticari karbon aerojel			341	8,9

RF aerogelin partikül gözenek hacmi R/C mol oranı ile artar. Partikül gözenek hacmi küçük olduğu halde, aerogelin yüzey alanı büyük olur. BET yüzey alanının artması R/C mol oranının azalmasıyla açıklanabilir. Piroliz sürecinde yüksek katalizör (düşük R/C) konsantrasyonunda hazırlanan RF aerogel düşükte hazırlanandan daha fazla büzülme gösterir.

R/W= 0,25 mol oranlı karbon aerogelin yüzey alanı, R/W=0,11 mol oranında hazırlanan KA'den daha düşük çıkmıştır. Buradan da su miktarının artmasıyla yüzey alanının arttığı sonucu çıkarılmıştır. Yüksek su oranıyla oluşturulan RF aerogelin pirolizinden elde edilen karbon aerojellerin genellikle mikro gözenekli oldukları literatürde verilmiştir [52]. Benzer sonuç bu çalışmada elde edilen karbon aerogel için bulunmuştur.

Piroliz sıcaklığının etkisini belirlemek için yüksek yüzey alanına sahip olan KA ile aynı hazırlama şartlarında yeniden aerogel hazırlandı ve 425 °C 'de piroliz edildi. Piroliz sonucu elde edilen numunelerin yüzey alanları ölçülerek Şekil (8.5)'de gösterildi. Piroliz sıcaklığının düşmesi ile KA yüzey alanının azalması düşük sıcaklıkta gözeneklerin yeterince açılmadığı sonucuna bağlanmıştır. Yüksek piroliz sıcaklığında BET yüzey alanının artması piroliz sürecinde aerojellerin büzülmesi ile açıklanabilir. Büzülmeden dolayı partikül gözenek hacmi azalır ve elde edilen karbon aerojeller, yüksek yüzey alanına sahip olurlar.

Sol-jel polikondenzasyonunda çok fazla miktarda formaldehit (düşük R/F) kullanıldığında yapıda kalan formaldehit hazırlanan aerogelin mezogözenek yapısının çökmesine neden olduğu ve sonuç olarak mezogözenek hacminde bir azalma gözlemlendiği literatürde verilmiştir [54]. Bu çalışmada hazırlanan KA'lerin atık sularındaki kobalt iyonunun adsorpsiyonu araştırılacağından dolayı mezogözenekli oluşum tercih edilmiş ve R/F oranı 0,5 olarak deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8.5. Piroliz sıcaklığının BET yüzey alanının üzerindeki etkisi

Deneyler sonunda numunelerin faz yapısını belirlemek X-ışınları Difraktometresi ile Cu , K_α ışınları kullanılarak 2θ açılı XRD grafikleri çekilmiştir.

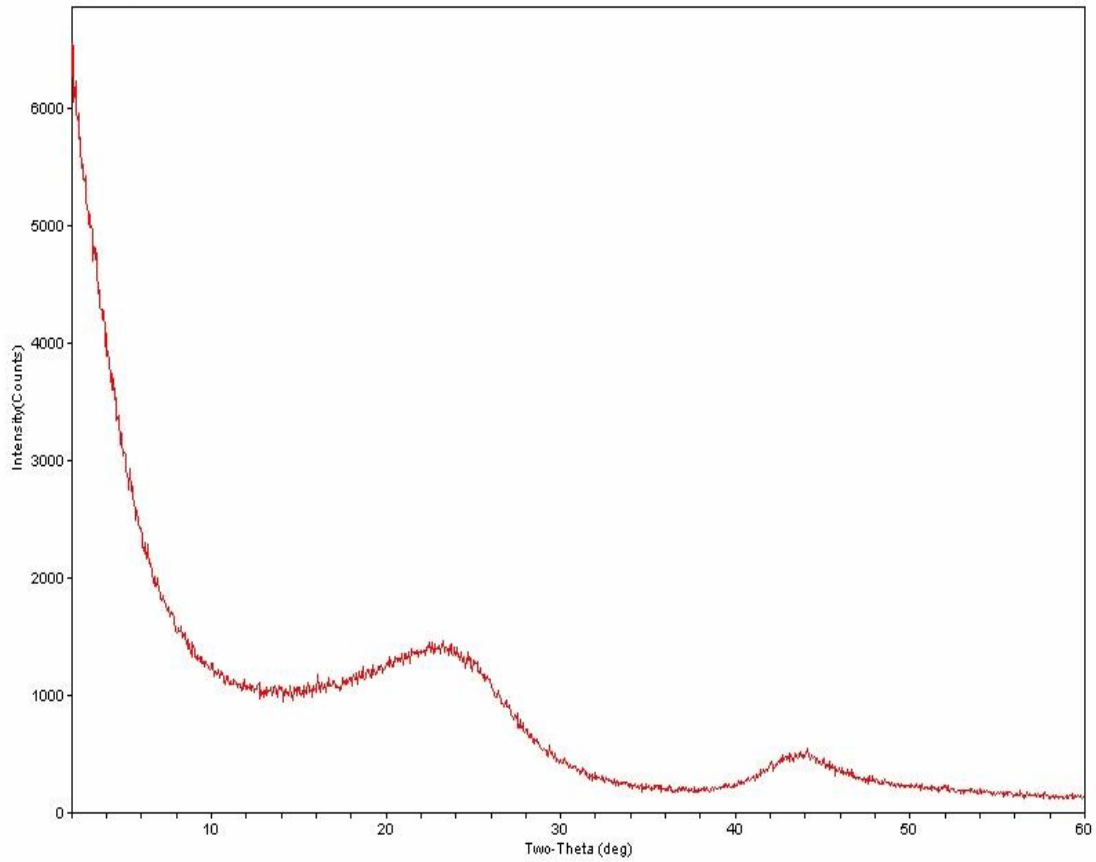
Şekil 8.6 ve 8.7’de XRD çekimleri sırasıyla hem TKA, hem de 950°C de piroliz edilmiş RF aerogellerden elde edilen en yüksek yüzey alanına ($466 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip olan KA için $2\theta = 23^\circ$ ve $2\theta = 43^\circ$ de aynı 2θ açıda pik vermiştir. Bu değerler diğer araştırmacılar tarafından üretilen ve XRD si çekilen aerogellerle benzerlik göstermiştir [35].

Fakat pikler, 950°C de piroliz edilmiş RF aerogellerden elde edilen ve en yüksek yüzey alanına ($466 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip olan üretilen KA’in XRD analizi sonucunda farklı piklerin ortaya çıkması malzemenin içinde bulunan Hematit (Fe_2CO_3) ve Kromit’ten ($\text{Fe}^{+2}\text{Cr}_2\text{O}_4$) kaynaklandığını sırasıyla mavi ve yeşil çizgilerle 2θ açısıyla çekilen XRD grafiğinde Şekil (8.8)’de verilmiştir. Malzemenin içindeki safsızlıklar piroliz işleminde kullanılan reaktörden meydana geldiği, paslanmaz çelikten yapılan reaktör 950°C de bozunarak elde edilen numunenin safsızlığını arttırdığı gözlenmiştir. İki

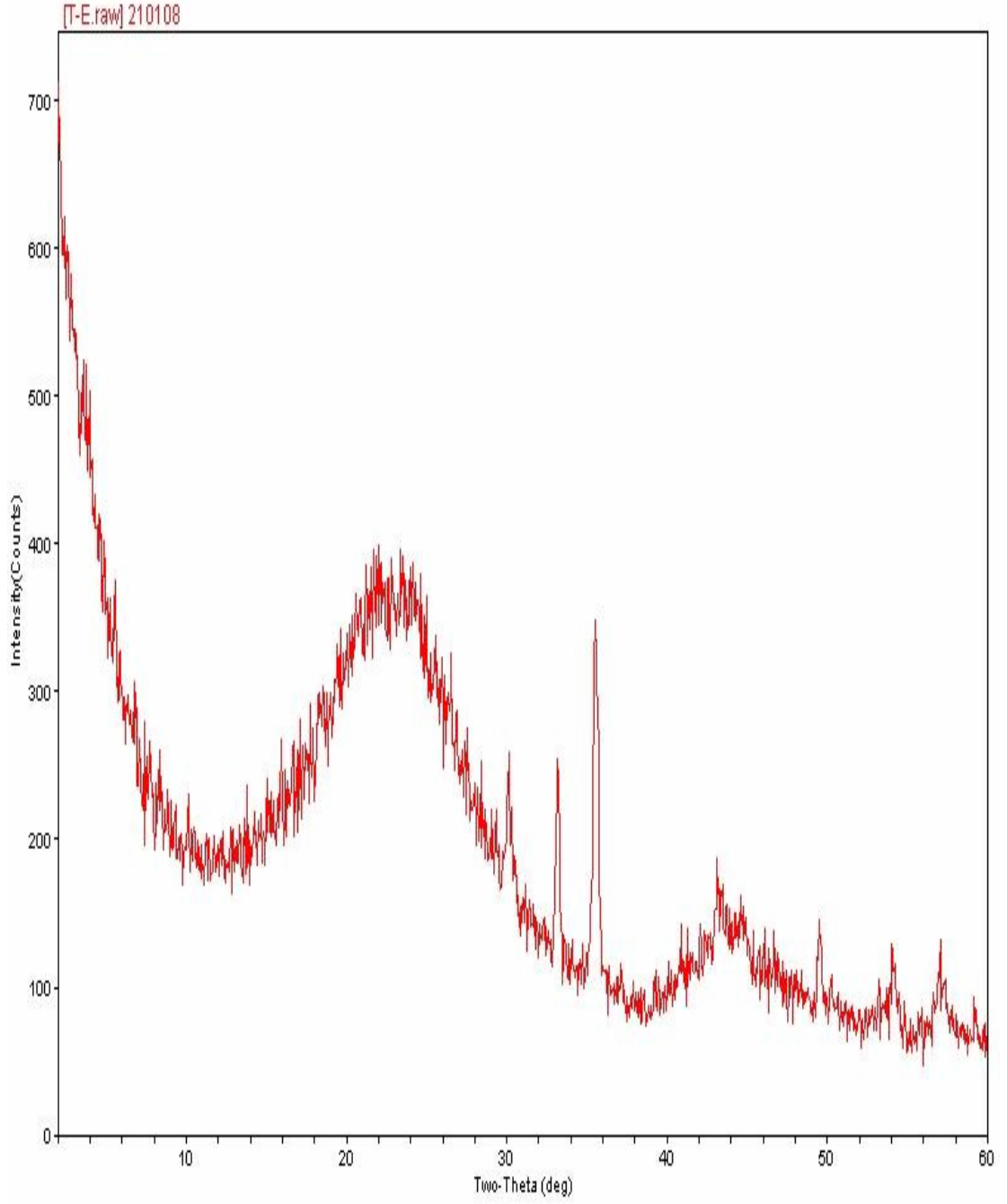
numunenin XRD grafiğinin karşılaştırılmasından, üretilen KA tamamen amorf olmadığını, fakat TKA den daha az kristal yapıya sahip olduğunu ortaya koymuştur. Safsızlıkların miktarsal analizi XRF ile yapıldı, içindeki karbon oranlar hariç (yani karbon miktarı eklendiğinde bu yüzdeler düşer) % oranları Çizelge (8.2) de verilmiştir.

Çizelge 8.2. Üretilen KA İçindeki Safsızlıkların Karbon Oranı Hariç XRF ile Miktar Analizi

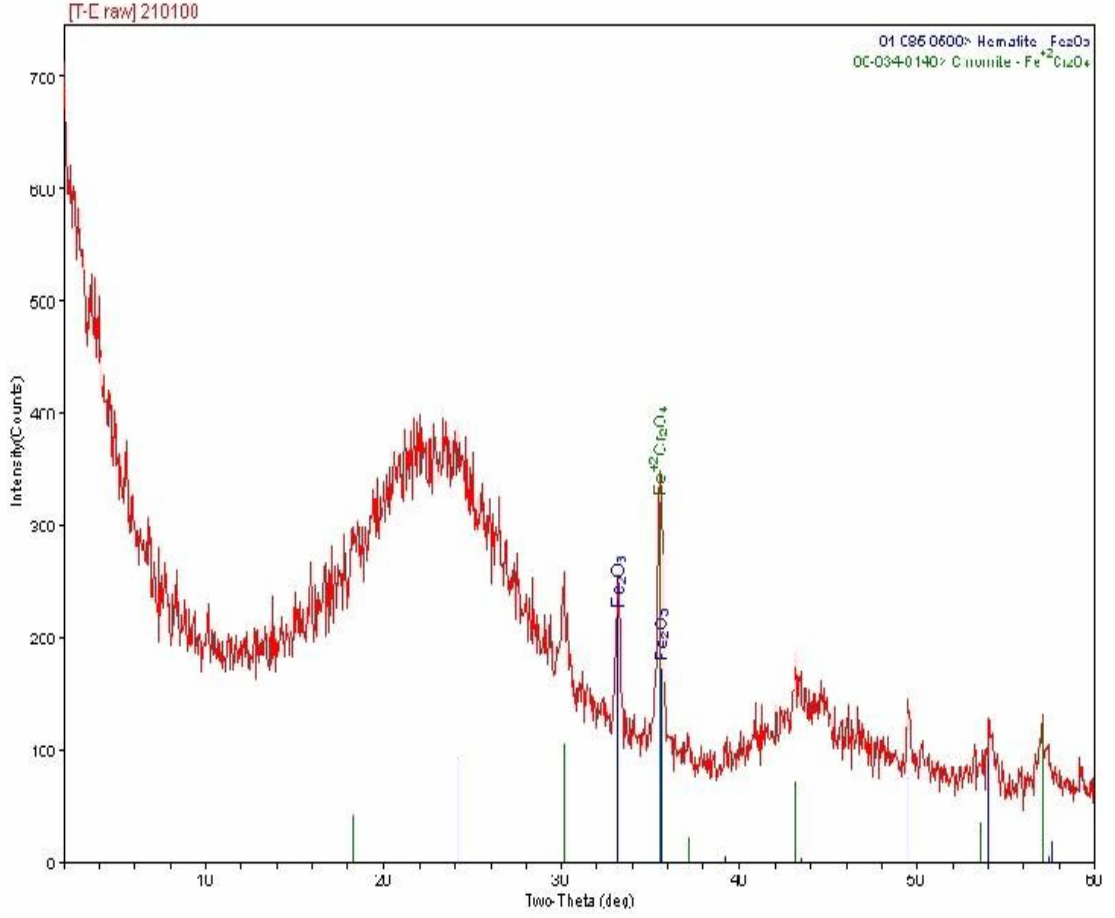
Numune adı	CuO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	SiO ₂	CaO	MnO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
ÜKA %	16,63	43,69	6,57	12,65	5,29	3,55	1,08	1,59	1,25	5,59	2,05



Şekil 8.6. TKA'in XRD grafiği



Şekil 8.7. 950 °C 'de pirolize uğramış ve en yüksek yüzey alanına (466 m²/g) sahip olan üretilen KA'in XRD grafiği



Şekil 8.8. 950 °C de pirolize uğramış ve en yüksek yüzey alanına (466 m²/g) sahip olan üretilen KA'in XRD grafiği ile safsızlıkların belirlenmesi

8.2. Kobalt İyonu Adsorpsiyon Deney Sonuçları

Adsorpsiyon çalışmasında, adsorban olarak kullanılan TKA üzerinde kobalt iyonu adsorpsiyonuna etki eden parametreler öncelikle parametrik olarak incelemiştir. Sırasıyla; temas süresi, pH değeri, adsorban dozaj miktarı, sıcaklık ve başlangıç çözelti konsantrasyonlarının deneysel sonuçları verilmiş ve değerlendirilmeleri yapılmıştır. Kesikli sistem içerisinde Co(II) iyonunun adsorbanla tutulması çalışmalarında çözeltiden alınan numunelerdeki Co(II) iyonları AAS de ölçülerek çizelgeler oluşturulmuştur. AAS ölçüm sonuçları seyreltme oranları ile çarpıldıktan sonra, Eş. 8.1 ve 8.2 kullanarak adsorpsiyon yüzdesi ve birim gram adsorban başına adsorplanan madde miktarı(qe) hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar ve hesaplamalar EK-1'de verilmiştir.

$$\% \text{ adsorpsiyon} = \frac{Co - Ce}{Co} * 100 \quad (8.1)$$

$$qe = \frac{(Co - Ce) * V}{Ws} \quad (8.2)$$

Co: Başlangıç metal konsantrasyonu, mg/L

Ce: Çözeltide kalan metal konsantrasyonu, mg/L

V: Cözelti hacmi, L

Ws: Adsorban miktarı, g

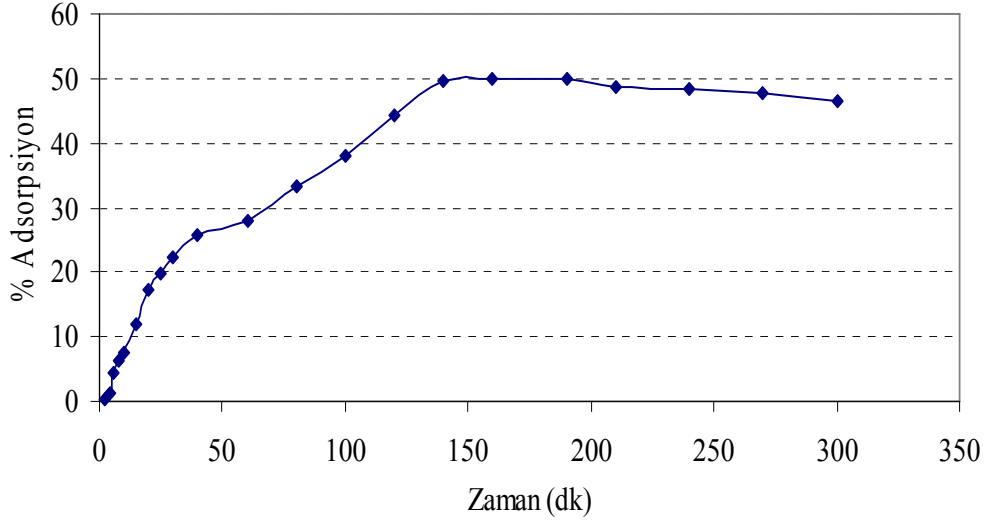
qe : Birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı, mg/g

Temas Süresi

Adsorpsiyon deneylerinde farklı parametrelerin değişimini inceleyebilmemiz için temas süresi belirlenmelidir. Adsorplanan madde miktarının zamanla değişimini gözlemlemek ve dengeye gelme süresini belirlemek için öncelikli olarak temas süresi deneyi gerçekleştirilmiştir.

50 ppm konsantrasyonda, pH'ı 5 olan 300 mL'lik çözelti içine 1,5g TKA yerleştirilerek 120 rpm ve $25 \pm 1^\circ \text{C}$ sıcaklığa ayarlanan sallamalı su banyosunda 300 dakika boyunca bekletilmiştir. Önce kısa zaman aralıklarıyla sonra geniş zaman aralıklarıyla 300 dakika boyunca sallamalı su banyosundaki beherdeki çözültiden şırınga yardımı ile numuneler çekilmiş ve önceden hazırlanmış ve etiketlenmiş film kaplarına konulmuştur. Beherdeki çözeltinin konsantrasyonunu AAS cihazında ölçmek üzere seyreltme yapılmıştır. Bunun için 2 mL çözelti üzerine 20 mL olacak şekilde saf su eklenmiştir. AAS'den elde edilen çözeltideki Co(II) iyonunun konsantrasyonu, adsorpsiyon yüzdesi ile qe hesaplamaları EK-1 Çizelge 1.1'de verilmiştir. Bu deneylerde herhangi pH ayarlanması yapılmamıştır. Şekil 8.9'de verilen deneysel veriler incelendiğinde temas süresi arttıkça adsorplanan kobalt miktarının arttığını ve çözeltide Co(II) iyonu konsantrasyonunun azaldığını göstermektedir. İncelenen şekil üzerinden Co(II) iyonu için dengeye gelme süresi

150 dakika civarında olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon yüzdesi en yüksek değeri de bu sürede gözlenmiştir.



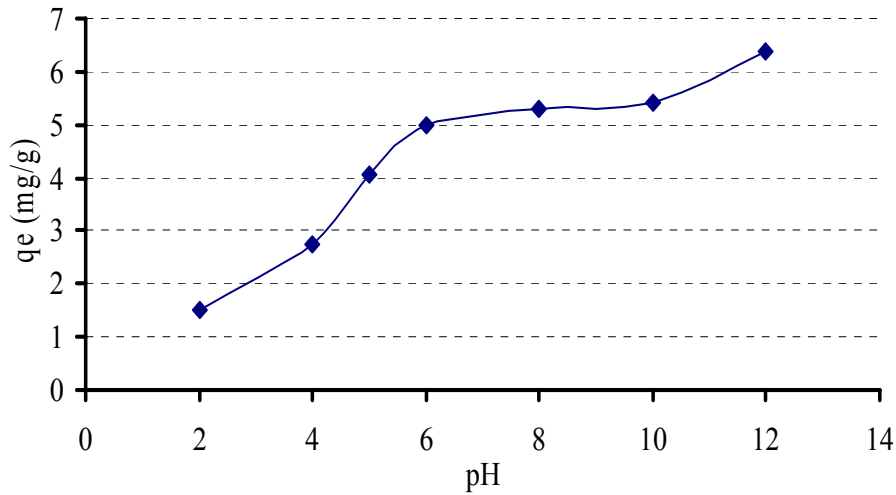
Şekil 8.9. TKA üzerinde Co(II) iyonu adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi (sıcaklık; $25 \pm 1^\circ\text{C}$, pH; 5, karıştırma hızı; 120 rpm, 50 ppm çözelti, adsorban konsantrasyonu; 1,5/300 mL)

pH Değerinin Etkisi

Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasını kontrol etmede en önemli parametrelerden biri pH değeridir. Bu çalışma, çözeltinin başlangıç pH değerini % 10'luk HCl ve % 10'luk NaOH yardımıyla ayarlanmıştır. Deneyler 50 ppm sabit başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, 0,25g/50mL adsorban konsantrasyonu kullanarak, $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 'de 150 dakika karıştırma süresi ile gerçekleştirilmiştir. 150 dakika sonrasında dengeye gelen çözeltiden, alınan numuneler temas süresinde bahsedildiği gibi seyreltilmiş ve AAS yardımıyla denge konsantrasyon miktarları belirlenmiştir. Farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen deney sonuçları Şekil 8.10'de gösterilmiştir. AAS'den elde edilen veriler ve yüzde adsorplama değerleri EK-1 Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Şekil 8.10'da görüldüğü gibi asidik bölgede (2-6) pH arttıkça Co(II) iyonunun adsorplanma miktarı artmaktadır. Bu artış yüzey siteleri üzerinde H^+ iyonlarının azalması temelinde pozitif yüzey yükündeki azalma ve bunun sonucu adsorplanacak

Co(II) iyonunun itmesinin çok daha az olmasıyla açıklanabilir. Bazı bölgede ise yine bu artış devam etmektedir. pH değeri 6 dan büyük olduğu durumda metal iyonları metal hidroksitleri şeklinde çökebilmesi ihtimali literatürde ifade edilmiştir [56]. Bu çalışmada bu durum gözlenmemiştir, Fakat pH 12 değerindeki çalışmada adsorplanan miktarın daha da artması ve bu deney esnasında gözlenen hafif çökme Co(II) iyonunun hidroksitlerinin oluşumundan kaynaklandığı sonucunu vermiştir. Bu yüzden çalışılan pH aralığı Co(II) iyonunun hidroksitlerinin çökme riskinin uzağında olan bölgede (pH = 8 civarı) seçilmiştir.

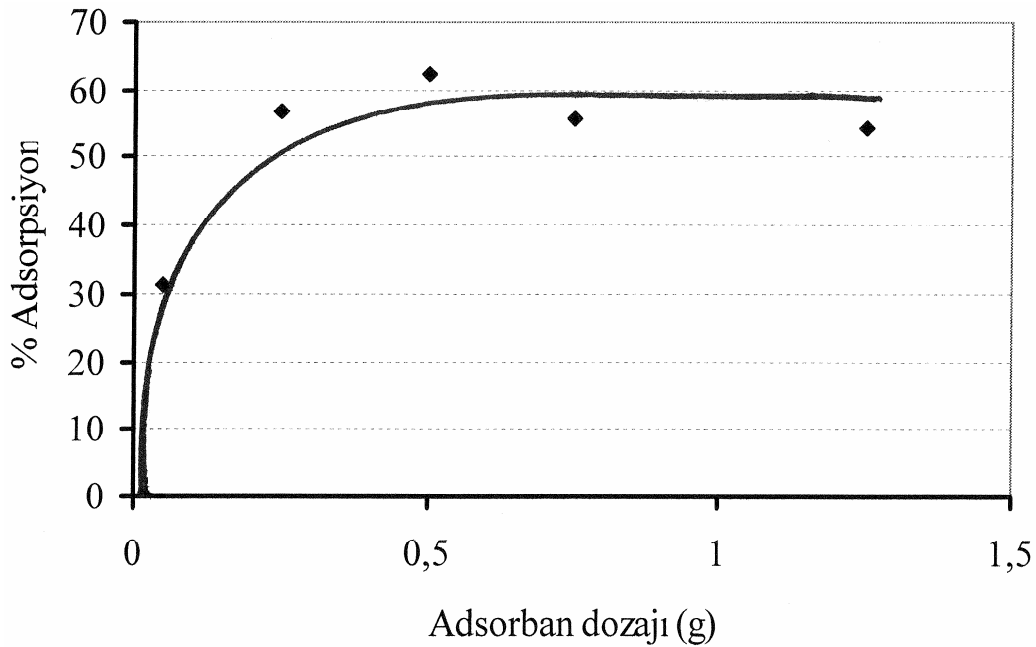


Şekil 8.10. TKA üzerinde Co(II) iyonu adsorpsiyonunun pH ile değişimi (sıcaklık $25 \pm 0,1$ °C, karıştırma hızı; 120 rpm, temas süresi; 150 dk, 50 ppm çözelti, adsorban konsantrasyonu; 0,25g/50mL)

Dozaj Etkisi

50 ppm'lik çözelti konsantrasyonunda 50 mL'lik sabit çözelti hacimlerine farklı miktarlarda yerleştirilen adsorban çalışmasında sıcaklık $25 \pm 0,1$ °C ve pH değeri 8 olarak ayarlanmıştır. Şekil 8.11, kobalt adsorpsiyonunun çözeltiye eklenen adsorban miktarı ile değişimini vermektedir. EK-1 Çizelge 1.3, AAS verilerini ve hesaplanan yüzde adsorpsiyon ve adsorplanan madde miktarı değerlerini vermektedir. Görüldüğü gibi adsorplanan maddenin yüzdesi, adsorban dozajı ile önce çok az artış göstermiş, daha sonra ise bir azalma göstermiştir. Adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey alanı daha çok mezopor bölgesinde olduğundan belli miktar karbon aerogelin

(0,25 g) ortamda olması adsorpsiyon açısından yeterli olmaktadır. Daha az karbon aerojel olduğunda yüzey alanı Co(II) iyonunun adsorpsiyonu için yetersiz kalmaktadır. Yaklaşık 0,5 g adsorbanın bulunduğu ortamda adsorplama yüzdesi yüksek olduğu gözlenmiştir. Adsorban sarfiyatını minimum tutmak için bundan sonraki çalışmalarda bu dozaj miktarı kullanılmıştır. Yüksek dozajlarda adsorpsiyonun değişmediği gözlenmiştir. Bunun da nedeni adsorban yüzey alanının Co(II) iyonunun adsorpsiyonu için yeterli olduğundan ortamda fazla miktarda adsorbanın bulunması adsorpsiyon yüzdesini etkilememektedir.



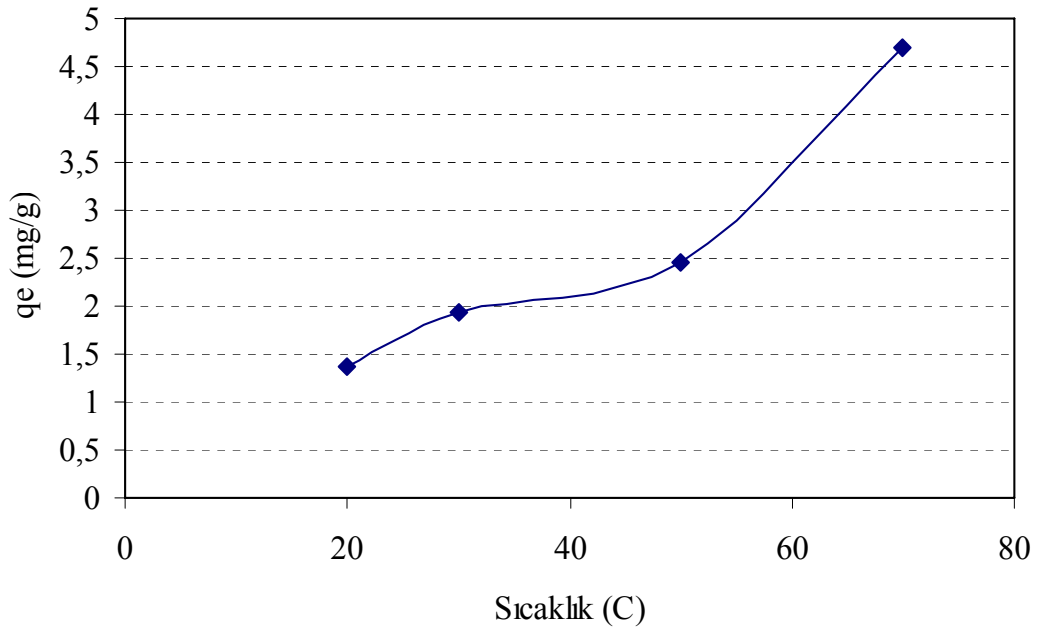
Şekil 8.11. TKA üzerinde Co(II) iyonu adsorpsiyonunun adsorban dozajına bağlı olarak değişimi (sıcaklık; $25 \pm 1^\circ \text{C}$, pH; 8, karıştırma hızı; 120 rpm, temas süresi; 150 dk, çözelti; 50 ppm 50 mL)

Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın Co(II) iyonunun adsorpsiyonu üzerine etkisini gözlemlemek için 4 farklı sıcaklıkta deneyler yapılmıştır. Şekil 8.12, sıcaklığın 20, 30, 50, 70°C değiştiği 8 pH seviyesinde 0,5 mg/50mL adsorban konsantrasyonu ve 120 rpm hıza ayarlanmış olan sallamalı su banyosunda belirlenen temas süresi boyunca elde edilen deneysel sonuçları göstermektedir. AAS cihazında çözeltilerden alınan numuneler temas

süresinde bahsedildiği gibi seyreltilerek ölçülmüştür. Bu ölçüm sonuçları ve yüzde adsorpsiyon miktarı EK-1 'de yer alan Çizelge 1.4'de verilmiştir. Sıcaklığın 20'den 70°C'ye artışı ile Co(II) iyonunun adsorpsiyonunda artış görülmüştür.

Sıcaklığın artışı ile karbon aerogelin Co(II) iyonunu adsorplama kapasitesindeki artış adsorpsiyon olayının endotermik olduğunu gösterir. Adsorpsiyonda sıcaklık artışıyla daha önceden düşük sıcaklıklarda adsorban üzerinde tutulan iyonların desorplanması ya adsorban üzerinde adsorbsiyon için mevcut aktif yüzey alanlarının sayısında artışla ya da adsorbanı çevreleyen film tabakasının kalınlığında azalmanın dolayısıyla, dış film kütle transfer direncinin azalmasıyla açıklanabilir [22]. En yüksek adsorplama miktarı 70 °C'de görüldüğünden izoterm çalışmalarında bu sıcaklık değerinde gerçekleştirilmesi kararlaştırılmıştır.



Şekil 8. 12. TKA üzerinde Co(II) iyonu adsorpsiyonunun sıcaklık değişimiyle birim absorban başına adsorplanma miktarı değerlendirilmesi (pH; 8, dozaj 0,5g/50mL, 50 ppm, temas süresi; 150 dk; karıştırma hızı; 120 rpm)

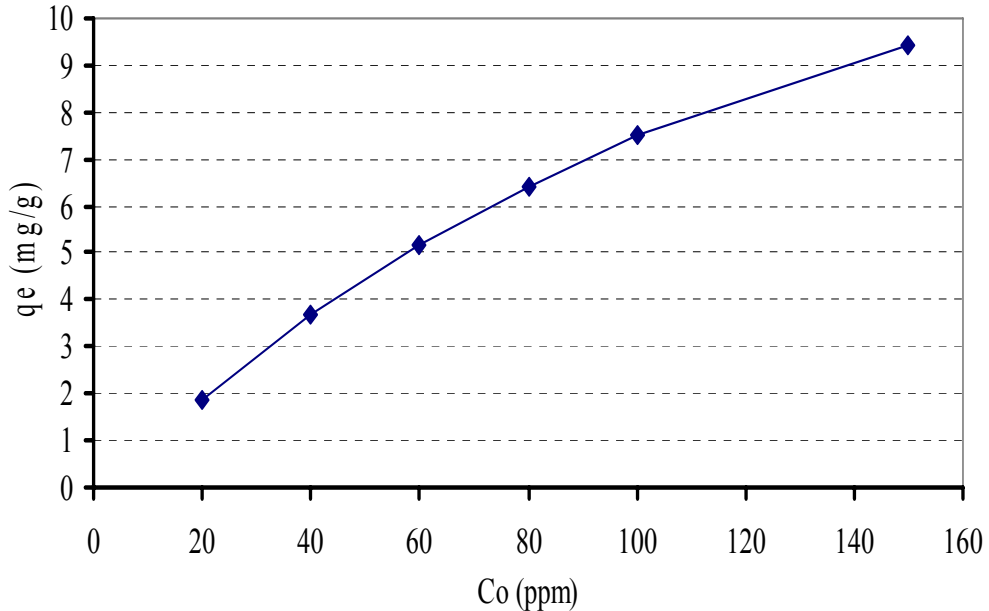
Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Co(II) iyonunun adsorplanma durumu incelenmiştir. pH 8, adsorban dozajı 0,5g/50mL'de sabit tutularak 20 – 150 ppm

arasında farklı başlangıç derişimlerdeki çözeltiler kullanılarak 150 dk boyunca $70 \pm 0,1^\circ\text{C}$ sıcaklık ve 120 rpm hıza ayarlanan sallamalı su banyosunda adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Başlangıç ağır metal konsantrasyonundaki artışla arındırma miktarının artışı gözlenmiştir.

Daha düşük başlangıç metal iyon konsantrasyonlarında ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için yeterli adsorpsiyon alanları mevcuttur. Bununla birlikte daha yüksek konsantrasyonlarda ağır metal iyonlarının sayıları adsorpsiyon alanları ile kıyaslandığında göreceli olarak daha yüksektir. Bu yüzden ağır metallerin adsorplama yüzdesi başlangıç metal iyonlarının konsantrasyonuna bağlıdır ve başlangıç metal iyonlarının konsantrasyonunun artmasıyla azalır.

Co(II) iyon konsantrasyonunun yüksek olduğu konsantrasyonlarda, TKA'nın Co(II) iyonu ile karşılaşma oranı daha da artar [22]. Bu da Şekil 8.13.'de görüldüğü gibi birim adsorban başına adsorplama miktarını artan başlangıç konsantrasyonu ile artırmaktadır.



Şekil 8.13. TKA üzerinde Co(II) iyonu adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonunun değişimiyle birim adsorban başına adsorplanma miktarı değerlendirilmesi (sıcaklık $70 \pm 0,1^\circ\text{C}$; karıştırma hızı; 120 rpm, temas süresi; 150 dk, pH; 8)

Azalan başlangıç konsantrasyonu ile yüzde adsorpsiyon artışının üç muhtemel nedeni;

1. aktif yüzeyler ile iyonlar arasındaki itme kuvvetlerinin azalması
2. iyonların tutunmak için serbest aktif yüzeyler bulma olasılığının artması
3. azalan viskozite nedeni ile iyonik hareketliliğin artmasıdır.

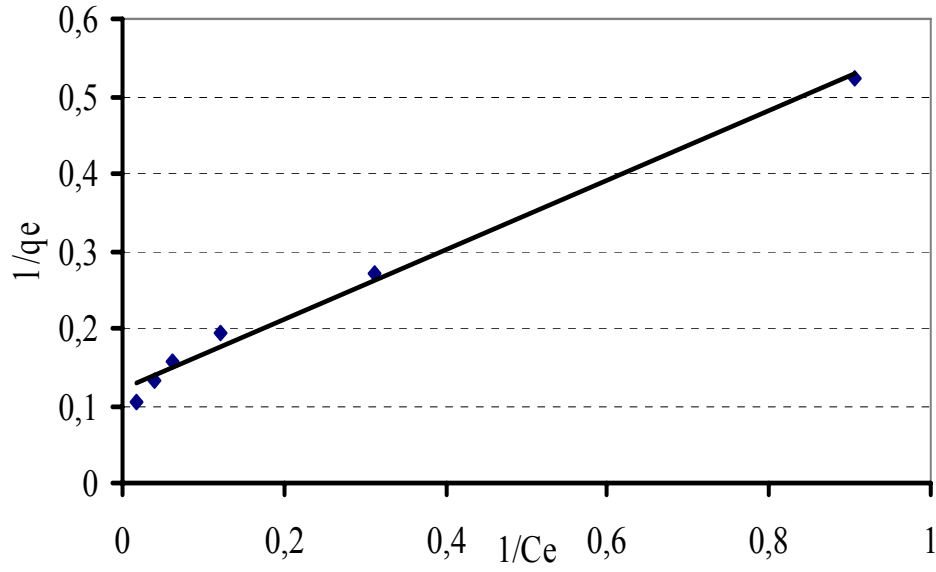
Yüksek derişimler de moleküllerin birbiriyle çarpışması, partikül içine difüzyonu zorlaştırmaktadır.

Langmuir ve Freundlich İzotermeleri

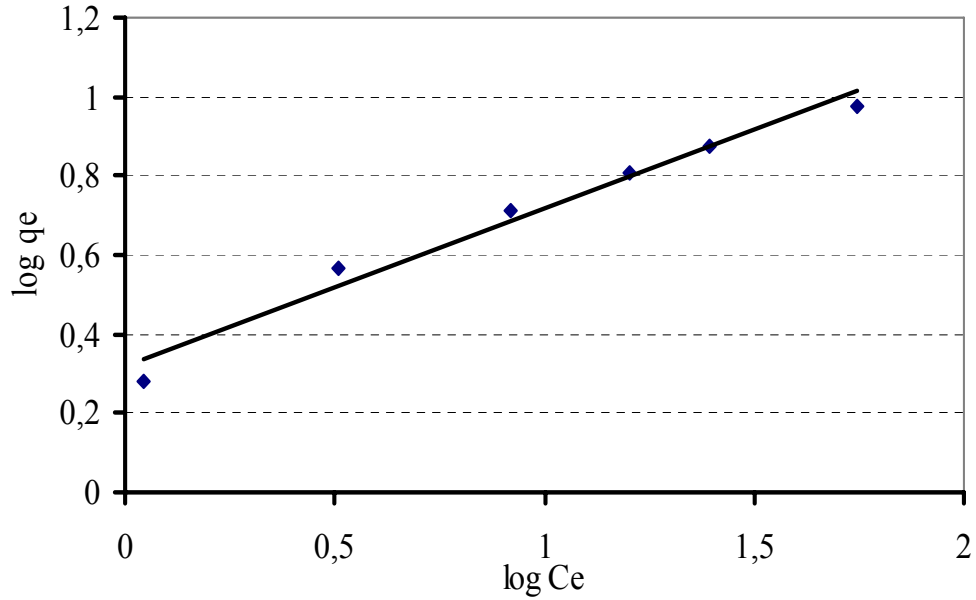
Farklı başlangıç Co(II) iyonu konsantrasyonlarında alınan deney verilerinden yararlanarak Langmuir ve Freundlich izotermeleri oluşturulmuştur. Eş 3.1 ile verilen izoterm eşitliğinin doğrusal formu Eş 3.3 kullanılmış. Çizelge 8.3 ve Şekil 8.13’de Co(II) iyonu için $1/C_e$ değerlerine karşı $1/q_e$ verileri grafiğe geçirilerek doğrusal regrasyonla eğimi ve sapmasından Langumir izoterm sabitleri ve R^2 değerleri belirlenmiştir. Benzer şekilde Eş 3.3 kullanarak Şekil 8.15 ten Freundlich izoterm sabitleri belirlenmiştir. TKA’in en çok Langmuir izotermine uygun olduğu saptanmıştır. Şekil 8.14 ve Şekil 8.15’de izoterm grafikleri görülmektedir.

Farklı başlangıç Co (II) çözeltisi konsantrasyonlarıyla gerçekleştirilen adsorpsiyon deney sonuçları Langmuir ve Freundlich denge izotermlerine uygulanmıştır.

Deneyisel sonuçtan Langmuir modeli daha iyi uyum sağlamıştır ($R^2 > 0,9907$). Buna göre, adsorplayıcı üzerinde aynı enerjiye sahip, sabit sayıda aktif bölge olduğu, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu, her bir aktif merkezin yalnız bir molekül adsorpladığı, adsorpsiyonun tek tabakalı olarak oluştuğu ve adsorbe edilen moleküller arasında hiçbir etkileşim olmadığı söylenebilir.



Şekil 8. 14. TKA üzerinde Co(II) iyonu adsorpsiyonunun Langumir izoterm grafiği (farklı başlangıç konsantrasyonlarda, sıcaklık $70 \pm 0,1^\circ\text{C}$; karıştırma hızı; 120 rpm, temas süresi; 150 dk, pH; 8)



Şekil 8. 15. TKA üzerinde Co(II) iyonu adsorpsiyonunun Freundlich izoterm Grafiği (farklı başlangıç konsantrasyonlarda, sıcaklık $70 \pm 1^\circ\text{C}$; karıştırma hızı; 120 rpm, temas süresi; 150 dk, pH; 8)

Çizelge 8. 3. Langumir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri

Langumir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri		
K_L	q_m	R^2	K_F	n	R^2
0,247	8,251	0,9907	1,3733	2,511	0,9762

- Freundlich izoterm parametreleri: K_F adsorbanın adsorpsiyon kapasitesinin ölçümüdür. K_F değeri daha yüksek olan adsorban daha etkindir ve tercih edilmelidir.
- Diğer parametre $1/n$ ise adsorpsiyon yoğunluğunu, şiddetini gösterir ve 0 ile 1,0 arasında bir değer alması adsorbanın tercih edilirliliğini gösterir.
- Langmuir izoterm sabiti (q_m) adsorbanın yüzeyinin tek tabaka halinde tamamen kaplanması için gerekli adsorbat miktarıdır.
- K_L adsorpsiyon enerjisinin belirlenmesi (net adsorption enthalpy) ile ilgilidir.

8.3. Box -Wilson Deneysel Tasarım Yöntemiyle Deney Optimum Koşullarının Belirlenmesi

Kobalt deneyi için üç değişkenli ikinci dereceden Box-Wilson deney tasarım yöntemine göre bağımsız değişken noktalarının kodlanması aşağıda verilmiştir.

Merkez ve faktöriyel noktaların belirlenmesi:

$$\text{pH 6 için; } U = (6 - 8) / 2 = -1$$

$$\text{pH 8 için; } U = (8 - 8) / 2 = 0$$

$$\text{PH 10 için; } U = (10 - 8) / 2 = 1$$

$$0,050 \text{ g dozaj için; } U = (0,050 - 0,125) / 0,075 = -1$$

$$0,125 \text{ g dozaj için; } U = (0,125 - 0,125) / 0,075 = 0$$

$$0,200 \text{ g dozaj için; } U = (0,200 - 0,125) / 0,075 = 1$$

$$30^\circ \text{ C sıcaklık için; } U = (30 - 50) / 20 = -1$$

$$50^\circ \text{ C sıcaklık için; } U = (50 - 50) / 20 = 0$$

$$70^\circ \text{ C sıcaklık için; } U = (70 - 50) / 20 = 1$$

Değişkenlerin a kod değerlerine karşılık gelen eksen noktalarının bulunması

$$\text{pH için; } 1,5246 = (X_1 - 8) / 2 \rightarrow X_1 = 11,05$$

$$-1,5246 = (X_1 - 8) / 2 \rightarrow X_1 = 4,95$$

$$\text{Dozaj için; } 1,5246 = (X_2 - 0,125) / 0,075 \rightarrow X_2 = 0,239 \text{ g / 50 mL}$$

$$-1,5246 = (X_2 - 0,125) / 0,075 \rightarrow X_2 = 0,011 \text{ g / 50 mL}$$

$$\text{Sıcaklık için; } 1,5246 = (X_3 - 50) / 20 \rightarrow X_3 = 80,5^\circ \text{ C}$$

$$-1,5246 = (X_3 - 50) / 20 \rightarrow X_3 = 19,5^\circ \text{ C}$$

Yukarıda hesaplama yöntemi açıklanan kodlanmış değerler ve bunlara karşılık gelen gerçek değerleri Çizelge 8.4 'de verilmiştir. Burada parametrelerin kodlanmış değerleri $+\alpha, \pm 1, 0, -\alpha$ 'dir. En yüksek $+1$ en düşük -1 ve orta seviye değeri ise 0 ile gösterilmektedir. Değişkenlerin maksimum ve minimum değerlerine, önceden yapılmış olan parametrik deneyler yardımıyla karar verilmiştir. Ayrıca α değeri üç faktörlü bir tasarım için Eş.5.2 yardımıyla 1,5246 olarak hesaplanmıştır [49]. Box-Wilson deneysel tasarım metoduna göre 3 faktörlü plan matrisi, altısı yıldız noktası (N_ω), altısı merkez nokta (N_K) ve sekizi faktöriyel nokta (kodlanmış) (N_o) olmak üzere toplamda Co^{+2} iyon için 20 deney yardımıyla oluşturulmuştur.

Box-Wilson deneysel tasarım yöntemi için öngörülen model; doğrusal olmayan ikinci dereceden (Quadratic) ve model parametrelerin birbirine bağıllığını gösteren eşitliktir.

Bu modelde parametrelerin tek olarak ve birbirine bağımlı durumları da önemlidir. Modelde önce katsayılar belirlenir daha sonra da hangi parametrelerin model tasarımında etkin olacağı belirlenir. Bu ikinci dereceden modelin genel hali Eş.5.5'de verilmiştir.

Çizelge 8.4 'de verilen deneysel sonuçlar "Design Expert Software" paket programı yardımıyla çözümlenmiştir ve model katsayıları belirlenmiştir. $Co(II)$ iyonu için model ANOVA testi sonucu tüm değişkenlerin uygun olduğu durumda elde edilen R^2 değerimiz 0,9780 'dir. Burada R^2 değerlerinin fiziksel anlamı ise, bağımlı değişkenin bağımsız değişkenler tarafından ne kadar iyi açıklandığını göstermektedir. Bu durum istatistiksel olarak ifade edilirse; regresyon modelindeki bağımlı değişkenlerin ortalamadan sapmalarının, deneysel olarak elde edilen bağımlı değişkenlerin ortalamadan sapmalarına oranı olarak ifade edilir. R^2 'nin değeri 0,7 ile 1,0 arasında olması bize modelin doğruluğu hakkında bilgi vermektedir [57].

Çizelge 8.4. Kobalt iyonu adsorpsiyon deneyi için Box-Wilson üç faktörlü plan matrisi (parametrelerin kodlanmış ve gerçek değerleriyle) (X_1 , pH; X_2 , dozaj; X_3 , sıcaklık) çözelti derişimi 50 ppm ve hacmi ise 50 mL'dir.

Gerçek değerler				Kodlanmış değerler			
Deney No	X_1	X_2	X_3	U_1	U_2	U_3	%Y
1	10	0,2	70	+1	+1	+1	89,18
2	10	0,2	30	+1	+1	-1	78,12
3	10	0,05	70	+1	-1	+1	86,54
4	10	0,05	30	+1	-1	-1	70,09
5	6	0,2	70	-1	+1	+1	63,76
6	6	0,2	30	-1	+1	-1	49,11
7	6	0,05	70	-1	-1	+1	50,49
8	6	0,05	30	-1	-1	-1	37,82
9	4,95	0,125	50	$-\alpha$	0	0	41,05
10	11,05	0,125	50	$+\alpha$	0	0	93,47
11	8	0,011	50	0	$-\alpha$	0	58,31
12	8	0,239	50	0	$+\alpha$	0	82,34
13	8	0,125	19,5	0	0	$-\alpha$	64,21
14	8	0,125	80,5	0	0	$+\alpha$	87,67
15	8	0,125	50	0	0	0	75,88
16	8	0,125	50	0	0	0	73,51
17	8	0,125	50	0	0	0	74,89
18	8	0,125	50	0	0	0	76,73
19	8	0,125	50	0	0	0	75,28
20	8	0,125	50	0	0	0	76,36

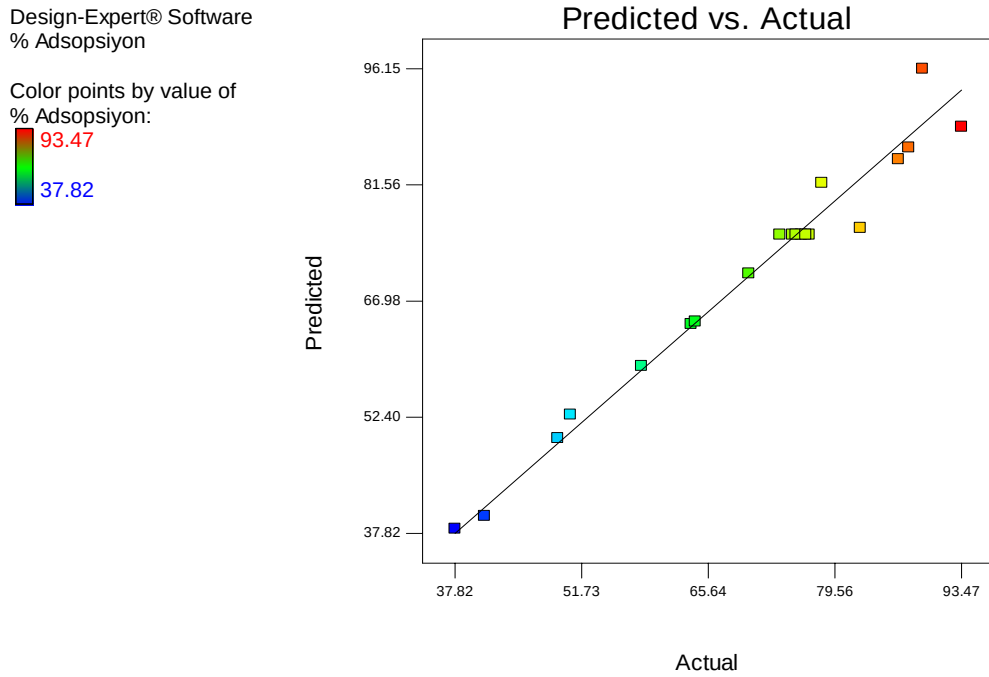
Programda tavsiye edildiği gibi Prob > F değerinin 0,05'den küçük ise model terimleri önemlidir. Bu durumda X_1 (A), X_2 (B), X_3 (C), X_1^2 (A^2) ve X_2^2 (B^2)'nin katsayıları model içinde önemlidir ihmal edilemez. Modeli daha uygun bir hale getirmek için, eğer modelde uygun olmayan model terimi var ise, bu terimi modelin geliştirilmesi için modelden çıkartılır. Bu doğrultuda tanımlı olmayan model teriminin çıkarılmasından sonra elde edilen model denkleminin R2 değeri 0,9707'dir. Denklemin katsayıları ve istatistiksel sonuçları tanımlı olmayan model teriminin çıkarılmasından sonra Çizelge 8.5'da ve Eş. 8.3 'de özetlenmiştir.

$$Y = 75,34 + 16,02 X_1 + 5,68 X_2 + 7,16 X_3 - 4,69 X_1^2 - 3,37 X_2^2 \quad (8.3)$$

Çizelge 8.5. Co(II) iyonu için uygun olmayan model terimi çıkarıldıktan sonra model katsayılarının değeri ve F testi sonuçları

Terimler	Katsayılar	Standart Hata	F Değeri	Prob > F
b ₀	+75,34	5	92,69	0,0001
b ₁	+16,02	1	322,61	0,0001
b ₂	+5,68	1	40,57	0,0001
b ₃	+7,16	1	64,47	0,0001
b ₇	-4,69	1	23,60	0,0003
b ₈	-3,37	1	12,19	0,0036

Program tarafından her nokta için modelden hesaplanan değerlerle (predicted) deneysel (actual) değerlerin karşılaştırılması Şekil 8.16'de gösterilmektedir. Şekil 8.16 incelendiğinde değerlerin birbirine yakınlığı belirlenmiştir.



Şekil 8.16. Co(II) % adsorpsiyonu için modelden hesaplanan değerlere (predicted) karşı deneysel değerlerin (actual) grafiği

8.4. Cevap Yüzeyi Eğrileri

Design Expert 7.1.4 istatistiksel paket programı yardımıyla pH, dozaj ve sıcaklık değişiminin incelendiği cevap yüzeyi (response surface) eğrileri elde edilmiştir. Elde etmiş olduğumuz bu grafikler Şekil 8.17 ile 8.19 arasında verilmiştir. Bu grafikler bir tane bağımsız değişkeni sabit tutarak diğer iki bağımsız değişkenin birbirleri ile değişimini göstermektedir.

Bu tür eğrilerde x, y koordinat eksenleri bağımsız değişkenlerin değerini, z koordinat eksenini bağımlı değişkenin değerini göstermektedir. Burada z ekseninde, Co(II) % adsorpsiyonun değişimi x ve y ekseninde sabit olmayan bağımsız değişkenlerin değerleri gösterilmektedir.

Design-Expert® Software

% Adsopsiyon

93.47

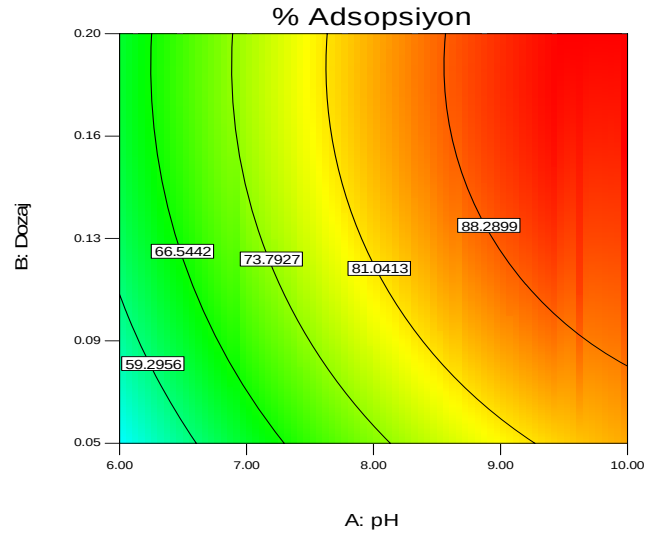
37.82

X1 = A: pH

X2 = B: Dozaj

Actual Factor

C: Sıcaklık = 68.07



(a)

Design-Expert® Software

% Adsopsiyon

93.47

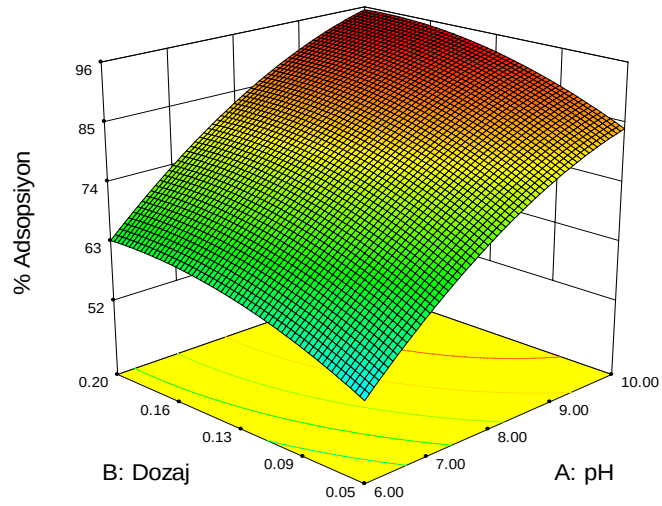
37.82

X1 = A: pH

X2 = B: Dozaj

Actual Factor

C: Sıcaklık = 68.07



(b)

Şekil 8.17. Co(II) iyonu için sabit sıcaklıkta dozaj ve pH miktarının değişimi
(a) kontur izdüşümleri, (b) kontur grafikleri

Design-Expert® Software

% Adsopsiyon

93.47

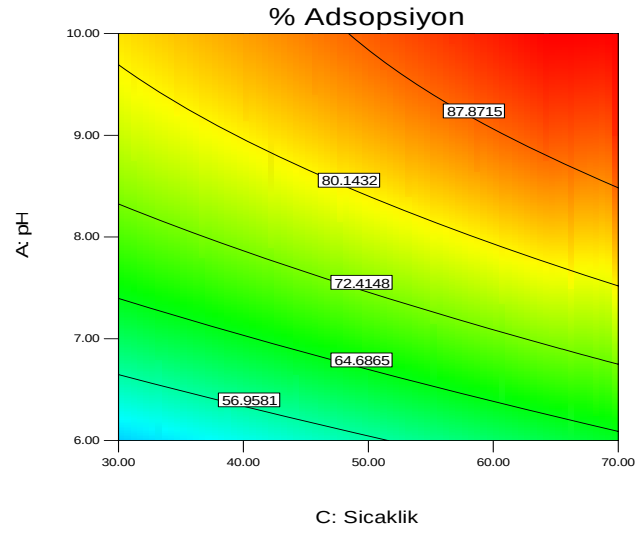
37.82

X1 = C: Sıcaklık

X2 = A: pH

Actual Factor

B: Dozaj = 0.16



(a)

Design-Expert® Software

% Adsopsiyon

93.47

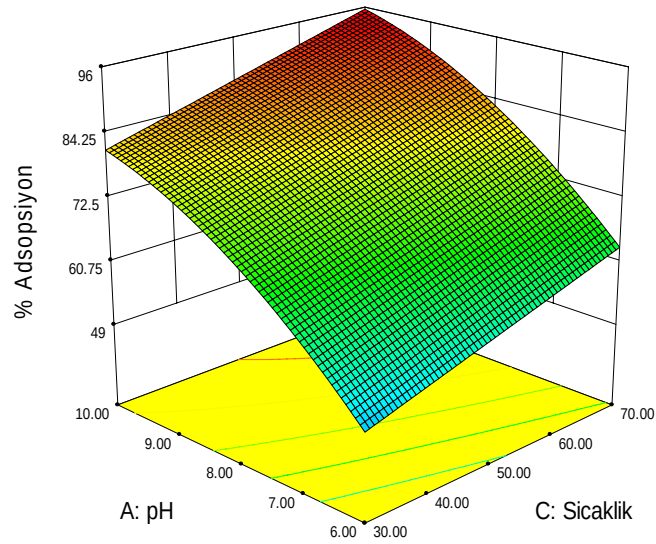
37.82

X1 = C: Sıcaklık

X2 = A: pH

Actual Factor

B: Dozaj = 0.16



(b)

Şekil 8.18. Co(II) iyonu için sabit dozaj miktarında pH ve sıcaklık değişimi
(a) kontur izdüşümleri, (b) kontur grafikleri

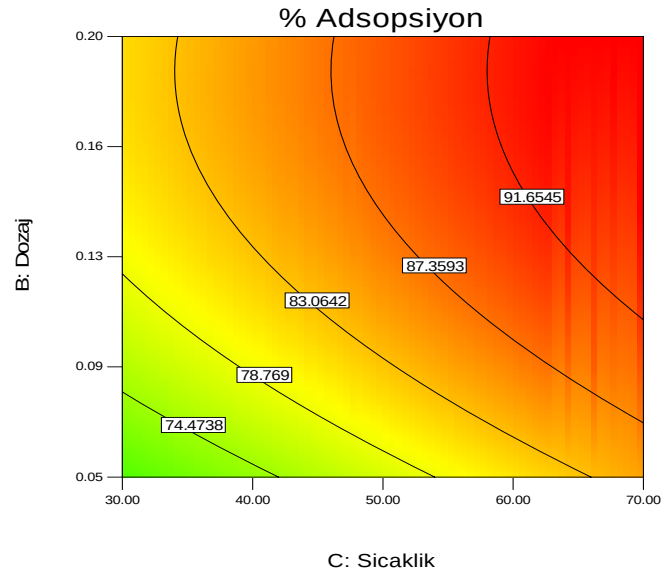
Design-Expert® Software

% Adsorpsiyon



X1 = C: Sıcaklık
X2 = B: Dozaj

Actual Factor
A: pH = 9.92



(a)

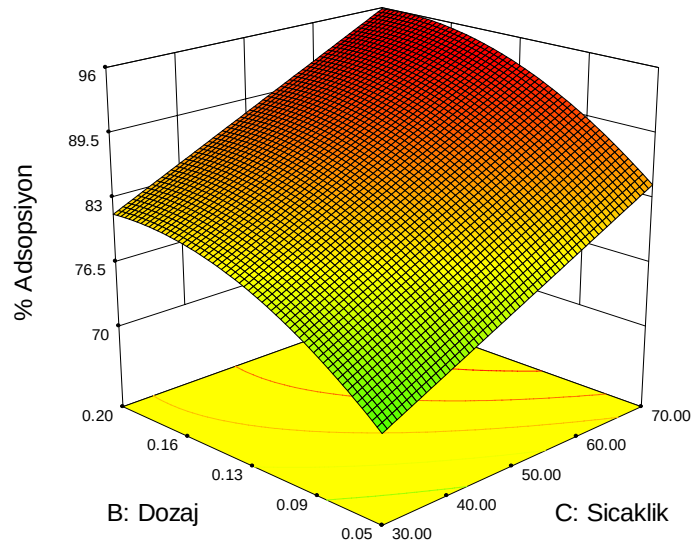
Design-Expert® Software

% Adsorpsiyon



X1 = C: Sıcaklık
X2 = B: Dozaj

Actual Factor
A: pH = 9.92



(b)

Şekil 8.19. Co(II) iyonu için sabit pH'da dozaj miktarı ve sıcaklığın değişimi
(a) kontur izdüşümleri, (b) kontur grafikleri

8.5. Optimum Koşulların Belirlenmesi ve Deneysel Optimizasyon Sonuçları

Yapılan modelleme sonuçlarının “The Design Expert” paket programı yardımıyla maksimizasyonu yapılmıştır. Co(II) iyonunun adsorpsiyonu için optimum parametre değerleri belirlenmiştir. Co(II) iyonu için programdan alınan sonuçlar detaylı olarak EK-3 de verilmiştir. Elde edilen optimum koşullar Çizelge 8.6’de verilmiştir. Bu şartlarda adsorpsiyon yüzdesinin 94,6 olacağı belirlenmiştir. Aynı Çizelgede parametrik deneysel çalışmada belirlenen uygun şartlardaki sonuçlar da verilmiştir. Görüldüğü gibi sonuçlar sıcaklık için yakın çıkmıştır. Farklı olan değerlerin (pH ve dozaj miktarı) farklı çıkma nedeni iki parametrenin ikili etkilerinin olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 8.6. Belirlenen optimum değerlerde Co (II) iyonunun % adsorpsiyonu

Parametreler	pH değeri	Dozaj miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	(%) Ads.
Optimum koşullar (Box -Wilson)	9,9	0,16	68,07	94,6
Uygun koşullar (parametrik çalışma)	8	0,5	70	93,96

Çizelge 8.6’de verilen optimum koşullarda gerek ticari karbon aerojel gerekse üretilen aerojel ile deney yapılarak bulunan optimum koşullar deneysel olarak da test edilmiştir. Bulunan değerler çizelge 8.7’de verilmiştir.

Çizelge 8.7. Optimum koşullarda ticari ve üretilen karbon aerojelin deney sonuçları

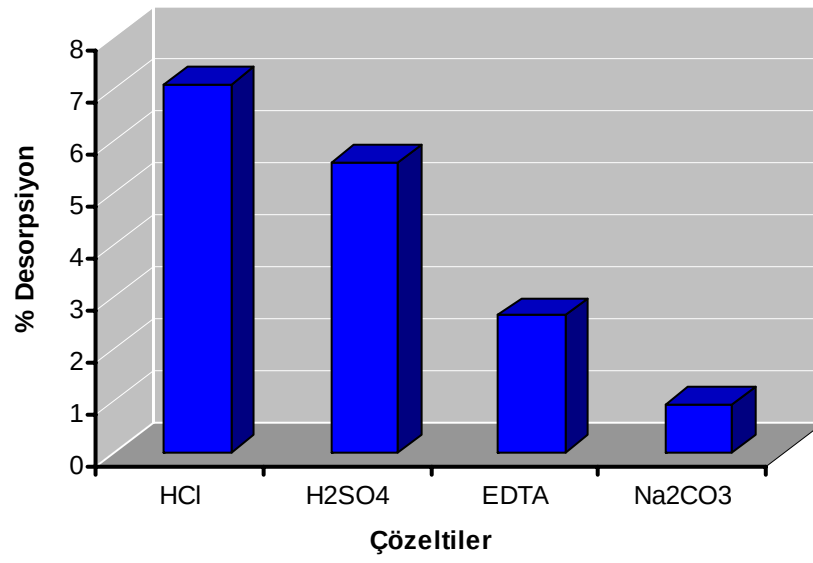
Parametreler	pH değeri	Dozaj miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	(%) Adsorpsiyon
TKA	10	0,16	68,1	91,58
ÜKA	10	0,16	68,1	65,77

Çizelge 8.7'den görüldüğü gibi parametrelerin doğruluğu deneysel olarak test edilerek Eşitlik 8.3 ile verilen modelin geçerliliği gösterilmiştir. Ayrıca bu çalışmada üretilen karbon aerogelin aynı parametreler ile yakın sonuç vermediği görülmüştür. Yapılan bu araştırmada tüm deneyler üretilen karbon aerogel ile tekrarlanmasına gerek olmadığı kanaatine varılmıştır. Her ne kadar üretilen karbon aerogelin yüzey alanı TKA'nın yüzey alanına göre büyük olsa da gözenek çapı daha küçüktür. Bu yüzden Co(II) iyonunun bu gözeneklere girip adsorplanması zorlaşmış olabilir.

8.6. Desorpsiyon Çalışmasının Sonuçları

50 ppm ve 50 ml hacminde hazırlanan Co(II) çözeltisi 150 dakika 120 devir/dk hızında sallamalı su banyosunda çalışma şartları $\text{pH}=10$, $T=68,1^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve 0,16 g adsorbandır. Çalkalama işlemi sonunda çözelti filtreden süzüldü, filtrede kalan adsorban oda sıcaklığında kurutuldu. Kobalt ile yüklenen karbon aerogel numuneleri 1M ve 50 mL hacminde HCl, H_2SO_4 , EDTA ve Na_2CO_3 çözeltilerine ilave edilerek 30 dakika 120 devir hızında 25°C 'de sallamalı su banyosunda çalkalandı. Desorpsiyon deneyinin sonuçları Şekil (8.20) 'de gösterilmiştir. Kobalt yüklü TKA parçacıklarındaki kobalt iyonunun desorpsiyonu en iyi HCl ile yapılmıştır. HCl çözeltisinde (kuvvetli asidik ortamda) desorpsiyon H_2SO_4 , EDTA ve Na_2CO_3 çözeltilerine göre daha yüksek orandadır. HCl çözeltisi ile TKA adsorbanın tuttuğu kobalt desorpsiyonu (% 7,09) orandadır.

Bu deneme sonunda TKA'nın desorbe edilip tekrar adsorban olarak kullanımının ekonomik olmadığını ve adsorpsiyon türünün kimyasal olduğu açıkça gözlenmektedir.



Şekil 8.20. Kobalt ile doyurulmuş TKA'nın farklı çözeltilerde desorpsiyon oranı

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasından edinilen sonuçlar sırasıyla:

- Sol - jel yöntemi ile farklı resorsinol /formaldehit (R/C), resorsinol/su (R/W) mol oranlarında, CO₂ ile süper kritik şartlarda kurutma yöntemi kullanılarak ve 950 °C’de piroliz işlemi ile karbon aerojellerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen karbon aerojellerin maksimum yüzey alanı 466 m²/g olarak R/C, R/W ve R/F mol oranlarının sırasıyla 25, 0,11 ve 0,5 olduğu proses şartlarında elde edilmiştir.
- Piroliz sıcaklığının yüzey alanı üzerinde etkisini belirlemek için iki farklı sıcaklıkta (450, 950°C) yapılan piroliz işlemi sonunda yüksek sıcaklıkta pirolizin uygun olduğu gözlenmiştir.
- XRD çekimleri sırasıyla hem TKA hem de 950°C’da piroliz edilmiş RF aerojellerden elde edilen en yüksek yüzey alanına (466 m²/g) sahip olan üretilen KA için büyük piki $2\theta = 23^\circ$ ve küçük piki $2\theta = 43^\circ$ de aynı 2θ açıda vermiştir. Fakat üretilen karbon aerojel bulunan Hematit (Fe₂CO₃) ve Kromit’ten (Fe⁺²Cr₂O₄) kaynaklandığını çekilen XRD grafiğinde farklı pikler vermiştir. Üretilen karbon aerojelin içindeki safsızlıkların miktar analizi XRF ile yapılmıştır.
- Kesikli sistem içerisinde Co(II) iyonunun ticari karbon aerojel üzerinde adsorpsiyonu için yapılan parametrik çalışmaların sonuçları sırasıyla, temas süresi, 150 dk, pH = 8, adsorban miktarı 0,5g, sıcaklık 70°C olarak bulunmuştur. Ayrıca başlangıç konsantrasyonun artışı adsorpsiyon verimini artırmaktadır.
- Langmuir izotermi ile Freundlich izotermi karşılaştırıldığında çok fark görülme de, korelasyon katsayıların 1’e yakın olması, Langmuir izotermine

uygun olduğu saptanmıştır.

- Box-Wilson tasarım yöntemi yardımıyla, plan matrisiyle sınırlandırılan değerler içerisinde Co(II) iyonunun maksimum adsorpsiyonu için gerekli olan parametrik değerler saptanmıştır. Aerojellerin Co(II) iyonu maksimum adsorplama yüzdesi 94,6 olarak bulunmuştur.
- Optimum koşullar ise 0,16g /50 mL Co(II) metal çözeltisi, pH 9,9 ve sıcaklık 68,1 °C elde edilmiştir. Bulunan optimum koşulları deneysel olarak da test etmek ve adsorpsiyon kapasitesini karşılaştırmak için deneyler yapılmıştır. Hem ticari hem de üretilen karbon arojel ile yapılan deneylerde adsorpsiyon yüzdesi değerleri sırasıyla % 91,58 ve % 65.77 olarak bulunmuştur.
- Optimum şartlarda yapılan deney sonucu elde edilen ticari karbon arojeli çözeltiden filtre ile süzülerek filtrede kalan (0,16g) kobalt yüklü karbon arojelden kobalt iyonlarının desorpsiyonu H₂SO₄, EDTA, HCl ve Na₂CO₃ nin 1M /50 mL çözeltileri araştırılmıştır. Desorpsiyon yüzdeleri sırasıyla (7,09), (5,59), (2,65) ve (0,933) olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar Co (II) iyonunun karbon arojel üzerinde adsorpsiyonunun kimyasal adsorpsiyon olduğu sonucunu desteklemiştir.
- Deneysel sonuçlarla, Box-Wilson tasarımı sonuçları karşılaştırıldığında, sonuçların farklı olduğu belirlenmiştir. Bu farklılık, Box-Wilson yönteminde parametrelerin aynı anda değişimi ve birbirlerini etkilemesinden kaynaklanmaktadır.

Bu çalışma sonunda araştırmanın ilerlemesi için öneriler sırasıyla şöyle verilebilir:

- Karbon arojelin piroliz aşamasında kullanılan çelik reaktörden safsızlık geldiği anlaşıldığından bundan sonraki çalışmalarda çelik reaktör yerine seramik veya yüksek sıcaklığa dayanan cam reaktör (kuvarz) kullanılması önerilir.

- Karbon arojel üretimindeki piroliz aşamasında azot gazı yerine karbondioksit gazı kullanılarak gözeneklerdeki değişim gözlenebilir.
- Kullanılan ticari karbon arojel ve üretilen karbon arojel bu çalışmada hiçbir ön işleme tabi tutulmamıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin değişimini gözlemek için, karbon arojelin ön işleminden geçirilmesi önerilir.
- Bütün çalışmalarda adsorpsiyon deneyleri dengeye gelme süresinde sonlandırılıp, ölçümler yapılmıştır. Oysa zamana karşı ölçümler yapılsaydı, bu deneylerden kinetik veriler elde edilebilir. Bundan sonraki çalışmalarda kinetik verilerin eldesi için zamana karşı data alınması tavsiye edilir.
- Kinetik veriler yanında, adsorpsiyon ısının belirlenmesi de bu çalışmalar ile yapılması uygun olur.
- Farklı büyüklükte karbon arojel parçacıkları ile çalışılarak difüzyonun önemi bulunabilir.
- Karbon arojel ile farklı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu denenebilir.
- İkili veya daha fazla iyonların adsorpsiyonu iyonların etkileşimini incelemek için, çalışılabilir.

KAYNAKLAR

1. Görmez, K., “Çevre Sorunları”, *Nobel Yayın Dağıtım*, Ankara, 5-8 (2007).
2. Görmez, K., “Çevre Sorunları ve Türkiye”, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 54-55 (1997).
3. Keleş, R., Hamamcı, C., “Heavy metals, a meaningless term”, *Chemistry International*, 3(6): 243-252 (2001).
4. Gündüz, T., “Çevre Sorunları”, *Kağıtsan Ltd. Şti.Yayınları*, Ankara, 130-148 (1994).
5. Tünay, O., “Endüstriyel Kirlenme Kontrolü”, *İ.T.Ü. Yayınları*, İstanbul 79-87 (1996).
6. Muslu, Y., “Su Temini ve Çevre Sağlığı” 3. Cilt, *İstanbul, Teknik Üniversitesi Matbaası*, İstanbul, 3: 71- 81 (1985).
7. Tchobanoglu, G., Burton F. L., Stensel, H. D., “Wastewater Engineering Treatment and Reuse” 4th edition, *Metcalf & Eddy Inc., McGraw Hill*, NewYork, 77-80 (2003).
8. Gossel, A.T., Bricker, J., “Principles of Clinical Toxicology”, 2nd ed., *Raven Pres*, 394-413 (1990).
9. İnternet: “Toksikoloji” <http://tr.wikipedia.org/wiki/Toksikoloji> (2008).
10. “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği”, *Resmi Gazete*, Sayı: 26786 (2008).
11. Zhou, P., Huang, J., Wei, S., “Heavy metal removal from waste water in fluidized bed reactor”, *Water Reserch*, 33: 1918-1924 (1999).
12. Tünay, O., Orhan, D., Bederli, A., “Eendüstriyel atık suların ön arıtılması” Teknolojik İletişim Semineri, *İstanbul sanayi odası yayınları ISO-SKATMK* (1987).
13. Yalçın, H., “Su Teknolojisi”, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 61 (2003).
14. Kınacı, C., Öztürk, İ., “Membran proseslerinin çevre teknolojisinde kullanım teknolojileri”, *Beşinci Bilimsel ve Teknik Çevre Kongresi*, 831-840 (1989).
15. Şengül, F., Müezzinoğlu, A., “Çevre Kimyası” ikinci baskı, *Dokuz Eylül Üniversitesi Müh. Fakültesi Yayınları*, İzmir, 228 (1998).
16. İnternet “Mineral İnformation” <http://mineral.usgs.gov/mineral/pubs/> (2008).

17. İnternet “Cobalt” http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Cobalt_OreUSGOV.jpg
18. Norton, G., A., Leahy, P., “ Mineral Commodity Summaries, Washington” : **United State Goverment Printing Office**, 52-54 (2006).
19. Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Timur, S., “Metallerin Çevresel Etkileri –II” **İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Yayınları**, 137_465 (2008).
20. İnternet “ Cobalt and Cobalt Compounds” <http://www.inchem.org>. (2006).
21. İnternet “ Aerogel” <http://en.wikipedia.org/wiki/Aerogel> (2007) .
22. Meena, A., K., Mishra, G., K., Rai, P., K., Rajagopal, C., Nagar, P., N., “ Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbant” **Journal of Hazardous Materials**, B122: 161- 170 (2005).
23. Tillotson, T., Fricke, J., “Aerogels: Production, characterization, and application” **Thin Solid Film**, 297: 212- 223 (1997).
24. Tran, T., D., Fanner, J., C., De Pmmeda, J., H., and Richardson, J., H., “Electrosorption on Carbon Aerojzel Electrodes as a Means of Treating Hw-Level Radioactive Wastes and Remediating Contaminated Ground Water” **Sixth International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation Singapore**, Singapore, (1997).
25. Saquing, C., D., Kang, D., Mark Aindow, M., Can Erkey, C., “Investigation of the supercritical deposition of platinum nanoparticles into carbon aerogels” **Microporous and Mesoporous Materials**, 11-23 (2005).
26. Sanjay, T., and Kramer, T., “ Carbon Aerojel Electrodes: Adsorption – desorption and regeneration study for purification of water”, TR 293, **Texas Water Resources İnstitue**, Texas A&M University, College Station, Texas, (2006)
27. Smith, J.M., “Chemical Engineering Kinetics”, **McGraw-Hill International Book**, London, 310-316 (1981).
28. Gregg, S.J., Sing, K.S.W., “Adsorption, surface area and porosity”, **Academi Pres Inc.**, 25-36 (1982).
29. Benefield, L. D., Judkins, J. F., Weand, B. L., “Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment”, **Prentice-Hall, Inc.**, Englewood Cliffs New Jersey, 199-202 (1982).
30. Pekala, R., W., and Schaefer D., W., “ Structure of organic aerogels. morpholojgy 1. and scaling” **Macromolecules**, 26, 5487- 5493 (1993).

31. Tamon, H., Ishizaki, H., Araki, T., and Okazaki, M., “Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels” **Carbon**, 1257–1262 (1998).
32. Wu, D., and Fu, R., “Synthesis of organic and carbon aerogel from phenol – furfural by two step polymerization” **Material science institute**, 96: 115–120 (2006).
33. Pe’rez-Caballero, F., Peikolainen, A.-L., Uibu, M., Kuusik, R., Volobujeva O., Koel, M., “Preparation of carbon aerogels from 5-methylresorcinol formaldehyde gels” **Microporous and Mesoporous Materials**, 108: 230–236 (2007).
34. Hanzawa, Y., Hatorika, H., Yoshizawa, N., Yamada, Y., “Structural changes in carbon aerogels with high temperature treatment” **Carbon**, 40: 575–581 (2002).
35. Lin, C., and Ritter, J. A., “Effect of synthesis pH On the structure of carbon aerogels” **Carbon**, 1271–1278 (1997).
36. Zhu, Y., Hu, H., Li, W., and Zhao, H., “Preparation of cresol- formaldehyde carbon aerogel via drying aerogel at ambient pressure” **Journal of non-crystalline solids**, 3358–3362 (2006).
37. Wiener, M., Reichenauer, G., Scherb, T., Fricke, J., “Accelerating the synthesis of carbon aerogel precursors”, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 350, 126–130 (2004).
38. Horikawa, T., Hayashi, J., Muroyama, M., “Controllability of pore characteristics of resorcinol–formaldehyde carbon aerogel” **Carbon**, 42, 1625–1633 (2004).
39. Li, C., W., Lu, H., A., and Schüth, F., “Preparation of monolithic carbon aerogels and investigation of their pore interconnectivity by a nanocasting pathway” **Chemical Materials**, 17, 3620–3626 (2005).
40. Kadirvelu, K., Goel, J., Rajagopal, C., “Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent” **Journal of Hazardous Materials**, 153, 502–507 (2008).
41. Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., and Garg, V. K., “Removal of lead(II) from aqueous solution by adsorption on carbon aerogel using a response surface methodological approach” **Ind. Eng. Chem. Res.**, 44: 1987–1994 (2005).
42. Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., and Garg, V. K., “Cadmium(II) uptake from aqueous solution by adsorption onto carbon aerogel using a response surface methodological approach”, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45: 6531–6537 (2006).

43. Sa'nchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Salhi, E., von Gunten, U., "Ag-doped carbon aerogels for removing halide ions in water treatment" **Water Reserch**, 41: 1031 – 1037 (2007).
44. Jayne, D., Zhang, Y., Haji, S, Erkey,C., " Dynamics of removal of organosulfur compounds from diesel by adsorption on carbon aerogels for fuel cell applications" **International Journal of Hydrogen Energy**, 30, 1287 – 1293 (2005).
45. Zhang, Y., Cangul ,Y., Garrabos ,Y., Erkey, C., " Thermodynamics and kinetics of adsorption of bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) (1,5-cyclooctadiene) ruthenium (II) on carbon aerogel from supercritical CO₂ solution" **J. of Supercritical Fluids**, 44: 71–77 (2007).
46. Muluk, Z., "Deney Düzenlenmede İstatistik Yöntemler, **Akademi Matbaası**, Ankara, 19-35 (1985).
47. Myers, H. R., Vining, G. G., Giovannitti-Jensen, A., and Myers, S.L., "Variance dispersion properties of second order response surface area", **Journal of Quality Technology**, 24(1):1-11 (1992).
48. Abilov, A., "Petrokimya Teknolojisinde Proses Modelleri Optimizasyon ve Kontrol Sistemleri, 1. basım", **A.Ü. Fen Fakültesi Döner Sermaye İşletmesi Yayınları No:20**, Ankara, 58-95 (1994).
49. Fırat, B., "Atık Sulardan Kurşun (II) ve Bakır(II) İyonlarının Yumurta Kabuğu İle Uzaklaştırılması ve Optimum Koşulların Belirlenmesi" Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 48 – 51, 59 – 59, (2007).
50. Tosun, A., Ergun, M., "Use of experimental design method to investigate metal ion effects in yeast fermentantion", **Journal of Chemical Technology Biotechnology**, 82(11): 11-15 (2007).
51. Özdemir, C., Akın, A. N., Yıldırım, R., "Low temperature CO oxidation in hydrogen rich streams on Pt-SnO₂/Al₂O₃ catalyst using Taguchi method", **Applied Catalysis A: General**, 258, 145-152 (2004).
52. TAMON, H., ISHIZAKA, H., ARAKI, T., and OKAZAKI, M., "Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels" **Carbon**, 1257–1262 (1998).
53. Pekala, R., W., Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde" **journal of materials science**, 24: 3221- 3227 (1989).
54. Tamon, I., Ishizaka, M., Mikami, M., and Okazaki, M., "Poruos structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondesation of resorcinol with formaldehyde" **Carbon** , 791-796 (1997).

55. Küçükgül, E.Y., Kutlu, S., “Çinko ve bakırın sulu çözeltilerde aktif karbonla tekli adsorpsiyonu”, **DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi**, 8(2), 21-30 (2006).
56. M., Mehmet, T. Güngör, B. Özlem ve Ö. Özgen“Sulu Çözeltilerden Ağaçlı Kömürlerinden Üretilen Adsorbent Üzerinde Kobalt Adsorpsiyonu”**12.kömür Kongresi Bildiriler Kitabı**, Zonguldak-Kdz Ereğli, Türkiye, 75-82 (2000).
57. Akçay, L., “Çukur Oluşma Potansiyelinin Box Wilson Yöntemi ile İncelenmesi”**,Yüksek Lisans Tezi**, Ankara, 37- 48, (1988).

EKLER

EK-1. Co(II) iyonu için adsorpsiyon deneyleri sonuçları

Çizelge 1.1. TKA üzerinde Co(II) iyonu adsorpsiyonunun zamanla değişim sonuçları

Zaman (dk)	AAS değeri (ppm)	% adsorpsiyon	qe (mg/g)
2	4,982	0,36	0,006
4	4,936	1,20	0,021
6	4,780	4,40	0,073
8	4,693	6,14	0,102
10	4,621	7,58	0,126
15	4,396	12,08	0,201
20	4,131	17,38	0,290
25	4,010	19,80	0,330
30	3,889	22,22	0,370
40	3,713	25,74	0,429
60	3,599	28,02	0,467
80	3,328	33,44	0,557
100	3,100	38,00	0,633
120	2,791	44,18	0,736
140	2,526	49,48	0,825
150	2,499	50,02	0,834
190	2,510	49,80	0,830
210	2,559	48,82	0,814
240	2,632	48,38	0,789
270	2,660	47,80	0,780
300	2,672	46,56	0,776

Not: Seyreltme faktörü = 10.

EK-1. (Devam) Co(II) iyonu için adsorpsiyon deneyleri sonuçları

Çizelge 1.2. TKA üzerinde Co(II) iyonu adsorpsiyonunun pH ile değişim sonuçları

pH	AAS değeri (ppm)	Ce (ppm)	% Adsorpsiyon	qe (mg/g)
2	4,249	42,49	15,02	1,502
4	3,635	36,35	27,3	2,73
5	2,976	29,76	40,48	4,048
6	2,511	25,11	49,78	4,978
8	2,356	23,56	52,88	5,288
10	2,294	22,94	54,12	5,412
12	1,816	18,16	63,68	6,368

Çizelge 1.3. TKA üzerinde Co(II) iyonu adsorpsiyonunun adsorban dozajı ile değişim sonuçları

Adsorban Dozajı (g)	AAS değeri (ppm)	Ce (ppm)	%Adsorpsiyon	qe (mg/g)
0,05	3,433	34,33	31,34	15,67
0,25	2,158	21,58	56,84	5,684
0,5	1,525	18,75	62,50	3,125
0,75	2,217	22,17	55,66	1,855
1,25	2,681	22,75	54,50	1,09

EK-1. (Devam) Co(II) iyonu için adsorpsiyon deneyleri sonuçları

Çizelge 1.4. TKA üzerinde Co(II) iyonu adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişim sonuçları

Sıcaklık °C	AAS değeri (ppm)	Ce (ppm)	% Adsorpsiyon	qe (mg/g)
20	3,627	36,27	27,46	1,372
30	3,067	30,67	38,66	1,933
50	2,543	25,43	49,14	2,457
70	0,302	3,02	93,96	4,698

Çizelge 1.5. TKA üzerinde Co(II) iyonu adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonu ile değişim sonuçları

Co	AAS değeri (ppm)	Ce (ppm)	% Adsorpsiyon	qe (mg/g)
20	0,276	1,104	94,48	1,8896
40	0,402	3,216	91,96	3,6784
60	0,693	8,316	86,14	5,1684
80	0,992	15,872	80,16	6,4128
100	1,242	24,84	75,16	7,516
150	1,857	55,71	62,86	9,429

EK- 2. Karbon aerajelin BET ve ortalama gözenek yarıçapı tabloları

Çizelge 2.1. TKA'ın BET yüzey alanı

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2003, Quantachrome Instruments
version 2.1

Thermal Transpiration: offEff. mol. diameter (D): 3.5400 ÅEff. cell stem
diam. (d): 4
Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K
Molecular Wt.: 28.013 g/molCross Section: 16.200 Å²/molLiquid Density:
0.808 g/cc

Relative Pressure P/Po	Volume@STP cc/g	1 / [W((Po/P) - 1)]
7.74840e-02	85.8903	7.8243e-01
7.97280e-02	86.4792	8.0156e-01
9.87590e-02	89.0044	9.8509e-01
1.47366e-01	94.7132	1.4601e+00
1.97749e-01	100.2365	1.9676e+00
2.47616e-01	105.6206	2.4931e+00
2.96076e-01	110.9463	3.0333e+00

BET summary
Slope = 10.225
Intercept = -2.609e-02
Correlation coefficient, r = 0.999697
C constant = -391.0

Surface Area = 341.45 m²/g

EK- 2. (Devam) Karbon aerogelin BET ve ortalama gözenek yarıçapı tabloları

Çizelge 2.2. Ticari Karbon aerogelin ortalama gözenek yarıçapı tabloları

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2003, Quantachrome Instruments
version 2.1

Thermal Transpiration: offEff. mol. diameter (D): 3.5400 ÅEff. cell stem
diam. (d): 4
Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K
Molecular Wt.: 28.013 g/molCross Section: 16.200 Å²/molLiquid Density:
0.808 g/cc

Area-Volume Summary summary
Surface Area Data

MultiPoint BET.....	3.414e+02 m ² /g
Langmuir surface area.....	5.310e+02 m ² /g
t-method external surface area.....	2.576e+02 m ² /g
t-method micropore surface area.....	8.383e+01 m ² /g
DR method micropore area.....	5.029e+02 m ² /g

Pore Volume Data

t-method micropore volume.....	4.301e-02 cc/g
DR method micropore volume.....	1.787e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume.....	1.473e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume.....	1.499e-01 cc/g

Pore Size Data

DR method micropore Half pore width.....	5.419e+01 Å
DA method pore Radius (Mode).....	8.900e+00 Å
HK method pore Radius (Mode).....	7.787e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	1.467e+01 Å

EK- 2. (Devam) Karbon aerogelin BET ve ortalama gözenek yarıçapı tabloları

Çizelge 2.3. R/C =25, R/W =0,11, R/F =0,5 koşullarda hazırlanmış ve 950 °C’de piroliz edilmiş ÜKA’ın BET yüzey alanı

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2003, Quantachrome Instruments
version 2.1

Thermal Transpiration: offEff. mol. diameter (D): 3.5400 ÅEff. cell stem
diam. (d): 4

Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K

Molecular Wt.: 28.013 g/molCross Section: 16.200 Å²/molLiquid Density:
0.808 g/cc

Relative Pressure P/Po	Volume@STP cc/g	1 / [W((Po/P) - 1)]
4.68330e-02	132.3394	2.8355e-01
5.81970e-02	138.6462	3.7360e-01
7.22170e-02	142.7733	4.3621e-01
1.00116e-01	145.0004	6.1390e-01
1.49790e-01	147.6202	9.5491e-01
1.96173e-01	149.5191	1.3060e+00
2.46716e-01	150.9993	1.7355e+00
2.97430e-01	152.2613	2.2246e+00

BET summary

Slope = 7.579

Intercept = -1.150e-01

Correlation coefficient, r = 0.996954

C constant= -64.9

Surface Area = 466.56 m²/g

EK- 2. (Devam) Karbon aerogelin BET ve ortalama gözenek yarıçapı tabloları

Çizelge 2.4. R/C =25, R/W =0,11, R/F =0,5 koşullarda hazırlanmış ve 950 °C’de piroliz edilmiş ÜKA’ın ortalama gözenek yarıçapı

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2003, Quantachrome Instruments
version 2.1

Thermal Transpiration: offEff. mol. diameter (D): 3.5400 ÅEff. cell stem
diam. (d): 4
Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K
Molecular Wt.: 28.013 g/molCross Section: 16.200 Å²/molLiquid Density:
0.808 g/cc

Area-Volume Summary summary
Surface Area Data

MultiPoint BET.....	4.666e+02 m ² /g
Langmuir surface area.....	6.784e+02 m ² /g
t-method external surface area.....	1.408e+02 m ² /g
t-method micropore surface area.....	3.258e+02 m ² /g
DR method micropore area.....	6.772e+02 m ² /g

Pore Volume Data

t-method micropore volume.....	1.683e-01 cc/g
DR method micropore volume.....	2.407e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume.....	2.285e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume.....	2.295e-01 cc/g

Pore Size Data

DR method micropore Half pore width.....	3.026e+01 Å
DA method pore Radius (Mode).....	7.600e+00 Å
HK method pore Radius (Mode).....	6.962e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	1.246e+01 Å

EK- 2. (Devam) Karbon aerogelin BET ve ortalama gözenek yarıçapı tabloları

Çizelge 2.5. R/C =25, R/W =0,25, R/F =0,5 koşullarda hazırlanmış ve 950 °C’de piroliz edilmiş ÜKA’in BET yüzey alanı

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2003, Quantachrome Instruments
version 2.1

Thermal Transpiration: offEff. mol. diameter (D): 3.5400 ÅEff. cell stem
diam. (d): 4

Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K

Molecular Wt.: 28.013 g/molCross Section: 16.200 Å²/molLiquid Density:
0.808 g/cc

Relative Pressure P/Po	Volume@STP cc/g	1 / [W((Po/P) - 1)]
5.48220e-02	36.5745	1.2689e+00
8.01740e-02	45.3009	1.5395e+00
9.83830e-02	50.6032	1.7253e+00
1.57198e-01	59.8482	2.4936e+00
1.98069e-01	65.8603	3.0006e+00
2.49756e-01	70.2095	3.7937e+00
3.01331e-01	73.8908	4.6702e+00

BET summary

Slope = 13.679

Intercept = 4.145e-01

Correlation coefficient, r = 0.997243

C constant= 34.0

Surface Area = 247.11 m²/g

EK- 2. (Devam) Karbon aerogelin BET ve ortalama gözenek yarıçapı tabloları

Çizelge 2.6. R/C =25, R/W =0,25, R/F =0,5 koşullarda hazırlanmış ve 950 °C’de piroliz edilmiş ÜKA’ın ortalama gözenek yarıçapı

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2003, Quantachrome Instruments
version 2.1

Thermal Transpiration: offEff. mol. diameter (D): 3.5400 ÅEff. cell stem
diam. (d): 4
Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K
Molecular Wt.: 28.013 g/molCross Section: 16.200 Å²/molLiquid Density:
0.808 g/cc

Area-Volume Summary summary
Surface Area Data

MultiPoint BET..... 2.471e+02 m²/g
Langmuir surface area..... 4.145e+02 m²/g
t-method external surface area.....2.471e+02 m²/g
DR method micropore area.....3.708e+02 m²/g

Pore Volume Data

DR method micropore volume.....1.318e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume.....9.139e-02 cc/g
SF method cumulative pore volume.....9.480e-02 cc/g

Pore Size Data

DR method micropore Half pore width.....7.882e+01 Å
DA method pore Radius (Mode).....9.600e+00 Å
HK method pore Radius (Mode).....7.762e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....1.435e+01 Å

EK- 2. (Devam) Karbon aerogelin BET ve ortalama gözenek yarıçapı tabloları

Çizelge 2.7. R/C =75, R/W =0,11, R/F =0,5 koşullarda hazırlanmış ve 950 °C’de piroliz edilmiş ÜKA’ın BET yüzey alanı

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2003, Quantachrome Instruments
version 2.1

Thermal Transpiration: offEff. mol. diameter (D): 3.5400 ÅEff. cell stem
diam. (d): 4

Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K

Molecular Wt.: 28.013 g/molCross Section: 16.200 Å²/molLiquid Density:
0.808 g/cc

Relative Pressure P/Po	Volume@STP cc/g	1 / [W((Po/P) - 1)]
3.03740e-02	60.7316	4.1270e-01
4.66270e-02	73.2753	5.3403e-01
7.13850e-02	78.6493	7.8204e-01
9.81570e-02	83.1544	1.0473e+00
1.45365e-01	86.4814	1.5736e+00
1.95539e-01	89.2792	2.1784e+00
2.46814e-01	91.5368	2.8643e+00
2.97872e-01	93.4681	3.6316e+00

BET summary

Slope = 11.953

Intercept = -6.360e-02

Correlation coefficient, r = 0.997061

C constant= -186.9

Surface Area = 292.90 m²/g

EK- 2. (Devam) Karbon aerogelin BET ve ortalama gözenek yarıçapı tabloları

Çizelge 2.8. R/C =75, R/W =0,11, R/F =0,5 koşullarda hazırlanmış ve 950 °C’de piroliz edilmiş ÜKA’ın ortalama gözenek yarıçapı

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2003, Quantachrome Instruments
version 2.1

Thermal Transpiration: offEff. mol. diameter (D): 3.5400 ÅEff. cell stem
diam. (d): 4
Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K
Molecular Wt.: 28.013 g/molCross Section: 16.200 Å²/molLiquid Density:
0.808 g/cc

Area-Volume Summary summary Surface Area Data

MultiPoint BET.....2.929e+02 m²/g

Pore Volume Data

HK method cumulative pore volume.....1.344e-01 cc/g

Pore Size Data

DA method pore Radius (Mode).....8.700e+00 Å

HK method pore Radius (Mode).....6.962e+00 Å

EK- 2. (Devam) Karbon aerogelin BET ve ortalama gözenek yarıçapı tabloları

Çizelge 2.9. R/C =25, R/W =0,11, R/F =0,5 koşullarda hazırlanmış ve 425 °C’de piroliz edilmiş ÜKA’ın BET yüzey alanı

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2003, Quantachrome Instruments
version 2.1

Thermal Transpiration: offEff. mol. diameter (D): 3.5400 ÅEff. cell stem
diam. (d): 4
Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K
Molecular Wt.: 28.013 g/molCross Section: 16.200 Å²/molLiquid Density:
0.808 g/cc

Relative Pressure P/Po	Volume@STP cc/g	1 / [W((Po/P) - 1)]
6.22790e-02	16.9455	3.1359e+00
7.84950e-02	17.9737	3.7919e+00
1.00934e-01	18.8203	4.7728e+00
1.46676e-01	20.4514	6.7247e+00
2.03324e-01	22.4430	9.0986e+00
2.48111e-01	23.9564	1.1021e+01
2.96042e-01	25.5434	1.3173e+01

BET summary
Slope = 42.799
Intercept = 4.434e-01
Correlation coefficient, r = 0.999953
C constant= 97.5

Surface Area = 80.53 m²/g

EK- 2. (Devam) Karbon aerogelin BET ve ortalama gözenek yarıçapı tabloları

Çizelge 2.10. R/C =25, R/W =0,11, R/F =0,5 koşullarda hazırlanmış ve 425 °C’de piroliz edilmiş ÜKA’ın ortalama gözenek yarıçapı

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2003, Quantachrome Instruments
version 2.1

Thermal Transpiration: offEff. mol. diameter (D): 3.5400 ÅEff. cell stem
diam. (d): 4
Adsorbate Nitrogen Temperature 77.350K
Molecular Wt.: 28.013 g/molCross Section: 16.200 Å²/molLiquid Density:
0.808 g/cc

Area-Volume Summary summary
Surface Area Data

MultiPoint BET.....	8.053e+01 m ² /g
Langmuir surface area.....	1.275e+02 m ² /g
t-method external surface area.....	8.053e+01 m ² /g
DR method micropore area.....	1.170e+02 m ² /g

Pore Volume Data

DR method micropore volume.....	4.156e-02 cc/g
HK method cumulative pore volume.....	3.194e-02 cc/g
SF method cumulative pore volume.....	3.275e-02 cc/g

Pore Size Data

DR method micropore Half pore width.....	6.280e+01 Å
DA method pore Radius (Mode).....	9.200e+00 Å
HK method pore Radius (Mode).....	7.862e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	1.504e+01 Å

EK-3. Design Expert programından alıntılar

EK-3.1. Model – Design Expert programından alıntılar

Response 1 % Adsopsiyon Transform: None

*** WARNING: The Cubic Model is Aliased! ***

Sequential Model Sum of Squares [Type I]

Source		Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Mean vs Total	1	98674.56	1	98674.56			
Linear vs Mean		4304.57	3	1434.86	45.80	< 0.0001	
2FI vs Linear		25.57	3	8.52	0.23	0.8718	
<u>Quadratic vs 2FI</u>		<u>370.17</u>	<u>3</u>	<u>123.39</u>	<u>11.70</u>	<u>0.0013</u>	<u>Suggested</u>
Cubic vs Quadratic		54.44	4	13.61	1.60	0.2889	Aliased
Residual		51.06	6	8.51			
Total		1.035E+005	20	5174.02			

"Sequential Model Sum of Squares [Type I]": Select the highest order polynomial where the additional terms are significant and the model is not aliased.

Lack of Fit Tests

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Linear	494.48	11	44.95	33.26	0.0006	
2FI	468.91	8	58.61	43.37	0.0003	
<u>Quadratic</u>	<u>98.74</u>	<u>5</u>	<u>19.75</u>	<u>14.61</u>	<u>0.0053</u>	<u>Suggested</u>
Cubic	44.30	1	44.30	32.78	0.0023	Aliased
Pure Error	6.76	5	1.35			

"Lack of Fit Tests": Want the selected model to have insignificant lack-of-fit.

Ek-3.1 (Devam) Design Expert programından alıntılar

Ek-3.1. (Devam) Model – Design Expert programından alıntılar

Model Summary Statistics

Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS	
Linear	5.60	0.8957	0.8761	0.8312	811.17	
2FI	6.05	0.9010	0.8553	0.5678	2076.92	
<u>Quadratic</u>	<u>3.25</u>	<u>0.9780</u>	<u>0.9583</u>	<u>0.8428</u>	<u>755.27</u>	<u>Suggested</u>
Cubic	2.92	0.9894	0.9664	-1.4672	11857.11	Aliased

"Model Summary Statistics": Focus on the model maximizing the "Adjusted R-Squared" and the "Predicted R-Squared".

Ek-3.2. Tanımlı Model – Design Expert programından alıntılar

Use your mouse to right click on individual cells for definitions.

Response 1 % Adsopsiyon

ANOVA for Response Surface Reduced Quadratic Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Square	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	4664.89	5	932.98	92.69	< 0.0001	significant
A-pH	3247.34	1	3247.34	322.61	< 0.0001	
B-Dozaj	408.32	1	408.32	40.57	< 0.0001	
C-Sicaklik	648.90	1	648.90	64.47	< 0.0001	
A ²	237.58	1	237.58	23.60	0.0003	
B ²	122.74	1	122.74	12.19	0.0036	
Residual	140.92	14	10.07			
Lack of Fit	134.16	9	14.91	11.03	0.0083	significant
Pure Error	6.76	5	1.35			
Cor Total	4805.81	19				

Ek-3.2. (Devam) Tanımlı Model – Design Expert programından alıntılar

The Model F-value of 92.69 implies the model is significant. There is only a 0.01% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case A, B, C, A², B² are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 11.03 implies the Lack of Fit is significant. There is only a 0.83% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise.

Significant lack of fit is bad -- we want the model to fit.

Std. Dev.	3.17	R-Squared	0.9707
Mean	70.24	Adj R-Squared	0.9602
C.V. %	4.52	Pred R-Squared	0.9073
PRESS	445.51	Adeq Precision	33.223

The "Pred R-Squared" of 0.9073 is in reasonable agreement with the "Adj R-Squared" of 0.9602.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 33.223 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Ek-3.2. (Devam) Tanımlı Model – Design Expert programından alıntılar

Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	75.34	1	1.12	72.94	77.73	
A-pH16.02	1	0.89	14.11	17.94	1.00	
B-Dozaj	5.68	1	0.89	3.77	7.59	1.00
C-Sicaklik	7.16	1	0.89	5.25	9.08	1.00
A ² -4.69	1	0.97	-6.76	-2.62	1.00	
B ² -3.37	1	0.97	-5.44	-1.30	1.00	

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\begin{aligned} \% \text{ Adsopsiyon} &= \\ &+75.34 \\ &+16.02 * A \\ &+5.68 * B \\ &+7.16 * C \\ &-4.69 * A^2 \\ &-3.37 * B^2 \end{aligned}$$

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\begin{aligned} \% \text{ Adsopsiyon} &= \\ &-100.50831 \\ &+26.76588 * \text{pH} \\ &+225.53741 * \text{Dozaj} \\ &+0.35812 * \text{Sicaklik} \\ &-1.17216 * \text{pH}^2 \\ &-599.13041 * \text{Dozaj}^2 \end{aligned}$$

Ek-3.3. Co(II) iyonunun maksimizasyon sonucu

Constraints

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
pH	is in range	6	10	1	1	3
Dozaj	is in range	0.05	0.2	1	1	3
Sicaklik	is in range	30	70	1	1	3
% Adsopsiyon	maximiz	37.82	93.47	1	1	3

Solutions

Number	pH	Dozaj	Sicaklik	% Adsopsiyon	Desirability
1	<u>9.92</u>	<u>0.16</u>	<u>68.07</u>	<u>94.6317</u>	<u>1.000</u> <u>Selected</u>
2	9.85	0.19	63.76	93.4856	1.000
3	9.85	0.18	66.31	94.352	1.000
4	9.98	0.15	67.41	94.4892	1.000
5	10.00	0.14	67.36	93.7167	1.000
6	10.00	0.20	70.00	96.1452	1.000
7	9.93	0.19	64.60	94.0509	1.000
8	9.55	0.18	68.15	93.8132	1.000
9	9.93	0.13	69.40	93.6946	1.000
10	9.88	0.14	68.14	93.8005	1.000
11	9.80	0.18	66.81	94.3176	1.000
12	9.90	0.19	68.46	95.3234	1.000
13	9.88	0.20	69.40	95.5263	1.000
14	9.60	0.18	67.41	93.7117	1.000
15	9.75	0.20	68.63	94.754	1.000
16	9.46	0.20	69.79	93.9626	1.000

17	9.93	0.13	69.61	93.5766	1.000
18	9.77	0.19	68.63	94.8962	1.000
19	9.91	0.13	69.56	93.8186	1.000
20	9.81	0.20	69.38	95.2774	1.000
21	9.91	0.19	67.57	95.0354	1.000
22	9.83	0.18	65.12	93.7734	1.000
23	9.92	0.19	69.49	95.7405	1.000
24	9.69	0.16	68.61	93.9503	1.000
25	9.73	0.19	68.30	94.643	1.000
26	9.75	0.15	67.77	93.5945	1.000
27	9.53	0.19	69.26	94.1511	1.000
28	9.69	0.18	66.63	93.8526	1.000
29	9.74	0.18	68.94	94.844	1.000
30	9.91	0.19	65.65	94.3386	1.000
31	9.93	0.18	63.92	93.7943	1.000
32	9.83	0.16	68.79	94.7924	1.000
33	9.85	0.15	69.14	94.2936	1.000
34	9.84	0.14	68.01	93.6417	1.000
35	9.72	0.14	68.78	93.6172	1.000
36	9.94	0.16	67.79	94.6837	1.000
37	9.12	0.17	70.00	92.2937	0.979
38	10.00	0.08	70.00	89.3975	0.927
39	10.00	0.20	43.13	86.5215	0.875

39 Solutions found

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : RADHA, Morad
 Uyuğu : Irak
 Doğum tarihi ve yeri : 01.01.1982 Kerkük
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0546 297 86 66
 e-mail : rizamorad@yahoo.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Müh. Bölümü	2008
Lisans	Kerkük Üniversitesi/ Yakıt ve enerji Müh. Bölümü	2003
Lise	Halit Bin Valit Lisesi	1998

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
Mayıs 2002- Ekim 2002	Kuzey Petrol Şirketi, Kerkük- Irak	araştırmacı Müh.
Mayıs 2003- Ekim 2003	Kuzey Gaz Şirketi, Kerkük- Irak	araştırmacı Müh.

Yabancı Dil

İngilizce