

T.C.
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TRİNİTROTOLUENİN MEŞE PALAMUDU AKTİF
KARBONU İLE BİYOADSORPSİYONU VE DENEY
PARAMETRELERİNİN MODELLENMESİ**

Muammer AKGÜL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. İbrahim BİLİCİ

EKİM 2017

ÇORUM

Muammer AKGÜL tarafından hazırlanan ‘‘TRİNİTROTOLUENİN MEŞE PALAMUDU AKTİF KARBONU İLE BİYOADSORPSİYONU VE DENEY PARAMETRELERİNİN MODELLENMESİ’’ adlı tez çalışması 27/10/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği/ oy çokluğu ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr.Metin GÜRÜ

Doç. Dr.Abdurrahman ASAN

Yrd. Dç. Dr. İbrahim BİLİCİ



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 28/11/2017 tarih ve 2017/230 sayılı kararı ile Muammer AKGÜL’ün Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.



Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Muammer AKGÜL



TRİNİTROTOLUENİN MEŞE PALAMUDU AKTİF KARBONU İLE BİYOADSORPSİYONU VE DENEY PARAMETRELERİNİN MODELLENMESİ

Muammer AKGÜL

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ekim 2017

ÖZET

Askeri amaçlarla yaygın olarak kullanılan 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) patlayıcı ve toksik bir kimyasaldır. TNT'nin askeri faaliyetler için imalatı, kullanımı ve yok edilmesi toprak ve yeraltı sularını kirleterek birçok çevre sorununa neden olmaktadır.

Bu amaçla söz konusu tezde; TNT'nin atık sularda adsorbsiyonu incelenmiştir. 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) içeren çözeltide adsorbant olarak $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş meşe palamutu kabuğundan elde edilen $1082 \text{ m}^2/\text{g}$ BET yüzey alanına sahip aktif karbon kullanılmıştır.

2,4,6-trinitrotoluen (TNT) adsorpsiyonu için derişim, sıcaklık ve süre parametre olarak incelenmiş ve kinetik hız modelleri tespit edilmiştir. TNT adsorpsiyonun Pseudo 2. Derece Kinetik modele uygun olduğu tespit edilmiştir. Ek olarak, Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunlukları araştırılmış olup, Freundlich adsorpsiyon izotermine uygun olduğu belirlenmiştir. Statistica programı ile yapılan Pareto analizinde lineer kabul edildiğinde sürenin, nonlinear olduğu kabul edildiğinde ise sıcaklığın en etkili parametre olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Aktif Karbon, 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), Kinetik analiz, Matematiksel modelleme

BIOADSORPTION OF TRINITROTOLUEN WITH ACORN ACTIVATED CARBON AND MODELLING OF EXPERIMENTAL PARAMETERS

Muammer AKGÜL

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

October 2017

ABSTRACT

2,4,6-trinitrotoluen (TNT) is an explosive chemical widely used for military purposes. The production, use and elimination of TNT for military operations caused environmental problems such as soil and groundwater.

For this purpose TNT adsorption was investigated in wastewater in this thesis. Activated carbon used as adsorbent obtained from acorn shell activated with $ZnCl_2$ and BET surface area of activated carbon has $1082 \text{ m}^2/\text{g}$. Initial concentration, temperature and time were investigated as parameters and kinetic models were specified. TNT adsorption was determined to be much more realistic as a Pseudo 2nd degree kinetic model. Two different types of adsorption isotherm were investigated, Freundlich and Langmuir. However it was determined to fit Freundlich isotherms. According to Pareto analysis via Statistica, time is the active parameter in linear assumption and temperature is the most active parameter in nonlinear assumption.

Keywords: Adsorption, Activated Carbon, 2,4,6-trinitro toluene (TNT), Kinetic Analysis, Mathematical Modelling

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım süresince sağladığı bilimsel katkılarıyla kendilerine danıőma olanağı veren, çalıőmalarımın yönlendirilmesi, sonuçlandırılmasında değerli bilgi ve önerileriyle büyük katkısı olan, çalıőmalarım sırasında karşılaőtım sorunların çözümünde bütün olanakları sağlayan ve her türlü desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. İbrahim BİLİCİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalıőmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL'la, teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her konuda bana destek olan, sonsuz sevgi ve ilgisini esirgemeyen sevgili aileme yürekten teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
RESİMLER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. Patlayıcı Maddeler	2
2.1.1. Patlayıcı maddelerin sınıflandırılması	3
2.1.2. 2,4,6-Trinitrotoluen(TNT)	9
2.2. Adsorpsiyon	11
2.2.1. Adsorpsiyonun oluşum mekanizması	14
2.2.2. Adsorpsiyon türleri	15
2.2.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	17
2.2.4. Adsorpsiyon kinetiği, termodinamiği ve izotermi.....	19
2.2.5. Adsorbanlar.....	31
2.3. Aktif Karbon	32
2.3.1. Aktif karbonun genel özellikleri	32
2.3.2. Aktif karbon formları.....	37
2.3.3. Aktif karbon eldesi	39
2.3.4. Aktif karbonun kullanım alanları	40
2.4. Meşe Palamutu.....	41
3.METALYAL VE YÖNTEM	42

3.1. Deneyde Kullanılan Hammaddelerin Tanıtımı.....	42
3.1.1. 2,4,6-Trinitrotoluen (TNT)	42
3.1.2. Çalışmalarda kullanılan diğer malzemeler	43
3.2. Adsorban Hazırlanması	44
3.3. 2,4,6-Trinitrotoluen Çözeltilerinin Hazırlanması	44
3.1. Adsorpsiyon İşlemi	45
3.1. 2,4,6-Trinitrotoluen Çözeltisinin Analizi	45
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	46
4.1. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi	47
4.2. Sonuçların İzoterm Denklemlerine Uygulanması	51
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	58
KAYNAKLAR	60
EKLER	65
EK-1 SEM	69
EK-2 PSEUDO BİRİNCİ VE İKİNCİ DERECEDEKİ KİNİTİK MODELLERİ	70
EK-3 FREUNDLİCH VE LANGMUIR DENKLEMLERİ	73
EK-4 STOK ÇÖZELTİ HAZIRLAMA	75
EK-5 SEM GÖRÜNTÜLERİ	76
EK-6 HATALARIN TOPLAMI	77
ÖZGEÇMİŞ	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	16
Çizelge 2.2. Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı.....	34
Çizelge 3.1. 2,4,6-trinitrotoluen'nin genel özellikleri.....	43
Çizelge 4.1. Yalancı birinci derece kinetik grafikleri	47
Çizelge 4.2. Yalancı birinci dereceden kinetik verileri.....	48
Çizelge 4.3. Yalancı ikinci derece kinetik grafikleri.....	49
Çizelge 4.4. Yalancı ikinci dereceden kinetik verileri	50
Çizelge 4.5. İzoterm grafikleri	52
Çizelge 4.6. İzoterm verileri	52
Çizelge 4.7. % Ads'nun matematiksel modelleme deklemleri	54
Çizelge 4.8. %Qt'nin matematiksel modelleme deklemleri	55
Çizelge 4.9. Çalışmamızdaki toplam % hatalar	56
Çizelge 4.10. Statistica programı ile tespit edilen matematiksel modelleme verileri	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Nitrolama reaksiyonuna göre patlayıcı maddelerin sınıflandırılması.....	4
Şekil 2.2. Patlayıcıların yapısal formülleri	6
Şekil 2.3. TNT'nin yapısal formülü	9
Şekil 2.4. Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon olayı	11
Şekil 2.5. Adsorban içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu	14
Şekil 2.6. Adsorpsiyon izoterm tipleri	28
Şekil 2.7. Grafit kristallerinin yapısı	33
Şekil 2.8. Aktif karbonun sem ile alınan gözenek yapısı	35
Şekil 2.9. Aktif karbonun gözenek yapısı	35
Şekil 2.10. Aktif karbonun yapısındaki fonksiyonel gruplar	37
Şekil 2.11. Aktif karbonun üretim şeması.....	39
Şekil 2.12. Meşe palamutu	41
Şekil 3.1. 2,4,6-trinitrotoluen kimyasal yapısı	43
Şekil 4.1. % Ads-sıcaklık –konsantrasyon –süre grafikleri	66
Şekil 4.2. % Qt-sıcaklık –konsantrasyon –süre grafikleri	67
Şekil 4.3. Pareto analizi grafiği	68
Şekil 4.4. Observed ve predicted values analizi grafiği	69

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Meşe palamutundan elde edilen $ZnCl_2$ 'lü aktif karbonun sem görüntüleri a) adsorpsiyon öncesi b)adsorpsiyon sonrası	48

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	Derece Celcius
T	Mutlak sıcaklık (K)
L	Litre
mL	Mililitre
mg	Miligram
g	Gram
µm	Mikrometre
C ₀	Başlangıç derişimi
J	Joule
kJ	KiloJoule
mmol	Milimol
dak	Dakika
nm	Nanometre
%	Yüzde
E	Aktivasyon enerjisi
Å	Angstrom (10 ⁻¹⁰ m)
k	Hız sabiti

ΔH	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔG	Serbest entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS	Entropi değişimi (kJ/mol.K)
R	İdeal gaz sabiti (J/mol.K)
R^2	Regresyon kararlılık indeksi
B_i	Regresyon katsayısı
ϵ	Deneysel hata
DF	Serbestlik derecesi
Kısaltmalar	
<i>TNT</i>	2,4,6-trinitrotoluen
<i>PETN</i>	Pentaerythritol tetranitrate
<i>TMETN</i>	Trimetiloletan trinitrat
<i>RDX</i>	Siklotrimetilen-trinitramin
<i>HMX</i>	Siklotetrametilentetranitramin
<i>TNG</i>	Nitrogliserin

1.GİRİŞ

Patlayıcılar hem askeri amaçlarla hem de sivil endüstrilerde (madencilik, yüksek enerjili metal işleme, sivil mühendislik vb.) geniş bir ölçekte kullanılır. Patlayıcıların çevreye sızıntısı mühimmat üretim, depolama, nakliye ve kullanım (fabrikasyon, paketleme, yükleme ve dağıtım veya imha) basamaklarında meydana gelir. Patlayıcıların doğal kaynaklara karışması yüksek düzeyde çevre kirliliğine yol açar. Ayrıca toprak ve yüzey sularında en çok bulunan 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), yer altı sularının kirlenmesine de yol açar. Bu nedenle toprak ve su kaynaklarından TNT'nin uzaklaştırılması son derece önemlidir. Meşe palamutu doğada çok kolay yetişebilen hayvanlar içinde önemli bir besin kaynağı olarakta kullanılabilen bir türdür. Doğada kolayca yetişebildiği gibi temini'de oldukça kolaydır. İlaç endüstrisinde son derece önemli bir hammadde kaynağı olarakta kullanılır. Patlayıcı ile kirlenmiş toprak ve suların patlayıcı madde kalıntılarında temizlenmesi için araştırmalar yapılmıştır. Ancak literatürde, yapılan çalışmaya konu olan patlayıcı madde TNT'nin, meşe palamutundan elde edilen aktif karbon ile uzaklaştırılmasına yönelik yaygın çalışmaya rastlanılmadı.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Patlayıcı Maddeler

Patlayıcı madde, ısı, sarsıntı, sürtünme, tutuşturma veya şok etkisi gibi dış etkilere maruz kaldığında kimyasal değişikliğe uğrayıp; yüksek derecede ısı ve gaz etkisi ile çok yüksek basınç oluşturabilen; katı, sıvı veya gaz halindeki kimyasal maddedir (Cook, 2001). Patlayıcı maddeler, kararsız haldeki kimyasal madde veya madde karışımları olup, uygun şekilde tetiklendiğinde kendinden ilerlemeli ekzotermik ayrışma sonucu son derece hızlı kimyasal reaksiyonlarla kararlı bileşiklere dönüşürken yüksek ısı, ses, darbe etkisi ve gazlar ortaya çıkar. Oluşan sıcaklık 3000°C – 5000°C arasında olup, meydana gelen gaz miktarı ilk hacminden 12000-15000 kat daha fazladır (Agraval, 2010). Patlayıcıların yanma süresi süre kısa, süreç hızlı olur hızlı olduğundan yanma için gerekli oksijen havadan sağlanamayacağı için patlayıcı madde yapısında oksijen içeren madde bulunması gerekir (Anonim, 2010).

2.1.1. Patlayıcı maddelerin sınıflandırılması

Patlayıcı maddeler kimyasal yapılarına ve kullanım alanlarına göre ikiye ayrılmaktadır. Aşağıda patlayıcılar öncelikle kimyasal içeriklerine göre gruplandırılmıştır. Takip eden kısımda ise patlayıcıların kullanım alanlarına göre gruplandırılması yapılır.

a) Kimyasal yapılarına göre patlayıcılar

Kimyasal yapılarına göre patlayıcılar altı grupta incelenir.

- Nitroaromatik Grubu Patlayıcılar
TNT: 2,4,6-trinitrotoluen
- Nitratester Grubu Patlayıcılar
PETN: Pentaerythritol tetranitrate
TMETN: Trimetiloletan trinitrat
- Nitramin Grubu Patlayıcılar
RDX: Siklotrimetilen-trinitramin

HMX:Siklotetrametilentetranitramin

- Klorat ve Perklorat Asidi Grubu Patlayıcılar
- Azotürler (Azidler) Grubu Patlayıcılar
- Patlama Yatkınlığı Yüksek Maddeler (Fulminatlar, azotça zengin bileşikler (tetrasen), peroksitler ve ozon gibi bileşikler)

Nitroaromatik grubu patlayıcılar

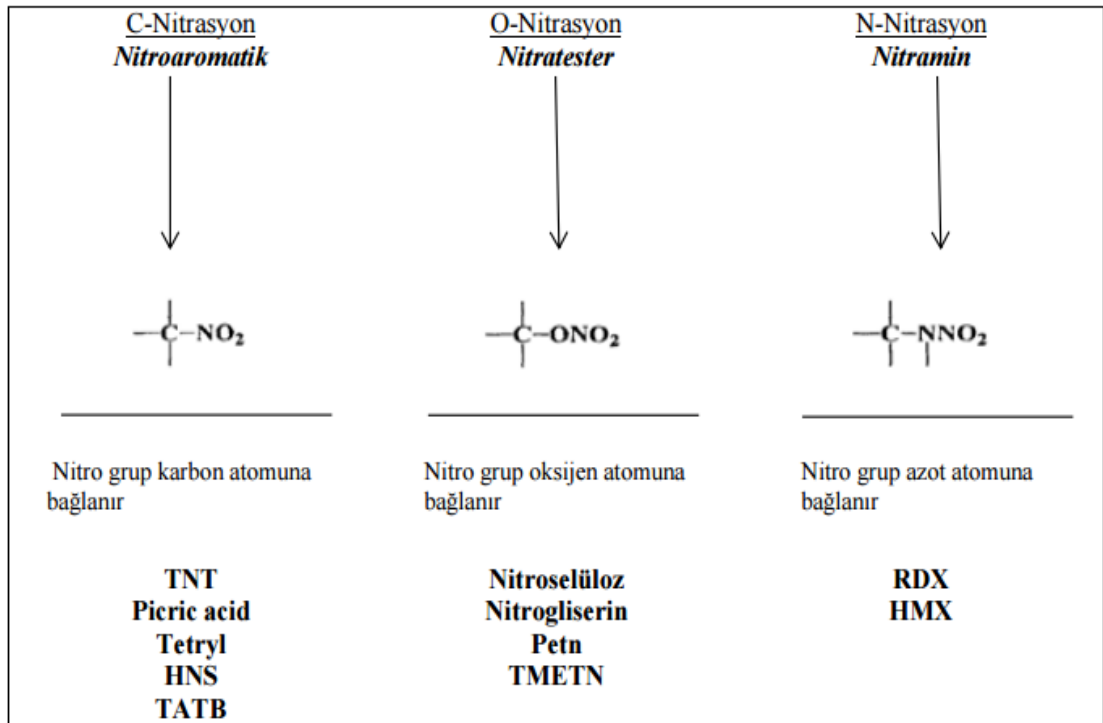
Nitroaromatik, “NO₂” nitro grubunun, aromatik halka üzerine karbon atomları ile bağlanmasıdır (Major ve ark., 1997). Moleküler yapılarında “-C-NO₂” bağları bulunur. Nitro bileşikleri termal olarak ayrıştığında oksidan gibi davranan NO₂ molekülleri oluşur. NO₂ molekülleri, hidrokarbon parçaları ile ekzotermik tepkimeye girip ve yüksek sıcaklık ile yüksek enerjinin çıkmasını sağlar. Nitroaromatik grubu patlayıcılar, patlayıcı maddelerin ana bileşeni olarak kullanılırken itici yakıt olarak kullanılmaz (Kubota, 2007). Nitroaromatik bileşikler oldukça toksik ve mutajeniktir ve birçoğu kanserojen ya da şüpheli kanserojen olarak tespit edilir (Ju ve Parales, 2010). Bu bileşikler genel olarak doğada uzun süre bozunmadan kalabildiklerinden dolayı insan, balıklar, algler ve mikroorganizmalar üzerinde toksik ve mutajenetkilerin oluşmasına sebep olan çevre kirliliği oluşturur TNT, TETRIL, PA, 2,6- DNT bu gruba dahil patlayıcılardır (Ju ve Parales, 2010).

Nitrat ester grubu patlayıcılar

Nitrat ester, “NO₂” nitro grubunun alifatik karbonu ile oksijen atomuna bağlanır (Major ve ark., 1997). Moleküler yapılarında “-O-NO₂” bağları bulunur. İtici yakıt ve patlayıcı olarak kullanılır. Nitroselüloz (NC) dışında, oda sıcaklığında sıvı haldedirler. Elastikiyet kazandırma özelliklerinden dolayı genelde patlayıcı yağı olarak isimlendirilir. Nitroaromatik ve Nitramin grubu patlayıcılara göre, zayıf oksijen ve nitrojen bağlarından dolayı darbe ve sürtünmeye karşı hassastırlar (Reich, 2001). PETN, TMETN bu gruba dâhil patlayıcılardır.

Nitramin grubu patlayıcılar

Nitramin, “NO₂” nitro grubu taşıyan alisiklik halka ile birlikte azot atomuna bağlanır (Major ve ark., 1997). Hidrokarbon yapıya eklenmiş “-N-NO₂” kimyasal bağı ile karakterize edilirler. Yüksek yoğunluğa ve büyük moleküle sahip oldukları için, gerçekleştirilebilir enerjiyi aynı yerde topladıklarından çok fazla güç açığa çıkarırlar (şekil 2.1.). N-N bağının kırılması oksidan olarak davranan NO₂'nin oluşmasına neden olur (Kubota, 2007). Savaş malzemelerinde kullanılan nitramin patlayıcılarından royal tahrip patlayıcıları (RDX, hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine) ve yüksek erime patlayıcıları (HMX, octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine)bu gruba dâhil olan patlayıcılardır (Lewis ve ark., 2004).



Şekil 2.1. Nitrolama reaksiyonuna göre patlayıcı maddelerin sınıflandırılması görülmektedir (Akhavan,2004)

b) Kullanım amaçlarına göre patlayıcılar

Patlayıcıları kullanım amaçlarına göre dört grupta incelenebilir:

- Tahrip edici patlayıcılar
- Ateşlemeye yarayan patlayıcılar (Detonatörler)
- Askeri patlayıcılar
- Fırlatıcı yakıt olarak kullanılan patlayıcılar-iticiler (Propellantlar)

Tahrip edici patlayıcılar

Bu çeşit patlayıcılar, kömür ocaklarında ve tünel inşaatlarında kullanılır. En iyi bilinen tahrip edici patlayıcı olan dinamit, temel olarak TNG, amonyum nitrat, sodyum nitrat ve talaş tozunun, silindir kutular içine yerleştirilen granüler bir maddedir. İçerisindeki malzemelerin miktarı ve oranı, istenilen etkiye göre değiştirilebilir. Özellikle jelatin dinamiti, granit tünelleri açmak ve sualtında tahribat yapmak için kullanılır. Ayrıca yeraltı metal madenciliğinde kullanımı önemli ölçüdedir. Bu çeşit dinamit yüksek güçte bir patlayıcı olup, nitroselülozla jelatinlenmiş %25 - %50 nitrogliserin içerir. Amonyum nitratı fazla olan ve içinde biraz sodyum klorür veya sodyum karbonat bulunan dinamit, az alev çıkardığından, metan (grizu) patlamalarına neden olmaz ve bu yüzden kömür ocaklarında güvenli bir şekilde kullanılır. Amonyum nitrat içeren patlayıcılar ucuz ve güvenli olduğundan, inşaatlarda ve yüzey maden ocaklarında kullanılır. Bunlardan başka bir de ANFO patlayıcıları vardır. Bunlar %95 amonyum nitrat %5 fueloil karışımından meydana gelir. Kayalarda açılan deliklere akıtılarak kolayca yerleştirilebildiğinden, taş ocaklarında kullanılır (Yücel, 2010).

Ateşlemeye yarayan patlayıcılar-Detonatörler

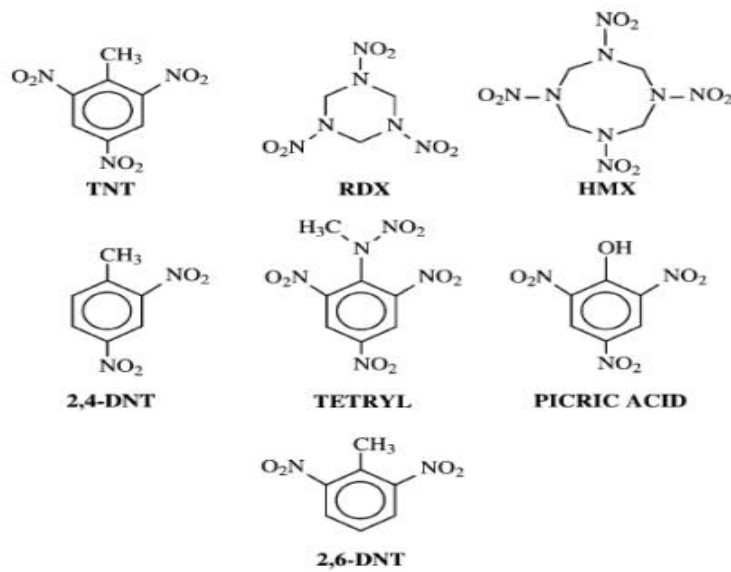
Patlayıcıların çoğu kendiliğinden kolayca patlamazlar. Bu yüzden, bir primer ya da ana patlayıcının ateşlenmesi için, patlamayı başlatmak için ateşleyici anlamına gelen detonatör adı verilen ağıta ihtiyaç vardır. Detonatör patlayıcılar, hassasiyeti düşük patlayıcılarla yakıt patlayıcılarını ateşlemek amacıyla kullanılır. Hassas patlayıcılar

oldukları için ufak bir sıkıştırma ile çabucak ateş alır. Detonatör olarak, civa fulminat ve 1930 yılından beri kurşun azotür kullanılır. Modern detonatörler 5-8 cm çapında bronz kapsüllere yerleştirilen kurşun azotür ($Pb(N_3)_2$) yapılıdır. Kurşun azotür ateşlenince ikinci bir detonatör bölgeyi tetikler. Bu bölgede bulunan azotür, PENT, RDX veya tetril ise mermiyi ateşler (Akhavan2004, Yücel, 2010).

Askeri patlayıcılar

Askeri patlayıcılar, patlayıcı ve patlayıcı bileşimlerinden oluşmakta ve bombalar, mermiler, torpidolar, el bombaları, askeri mühimmatta kullanılan füze veya roket savaşı başlığı gibi askeri mühimmat amaçlı kullanılır. Bu tip patlayıcılar, fiziksel ve kimyasal olarak geniş sıcaklık aralığında kararlı olmak zorundadır (Agrawal, 2010). Ayrıca savaş zamanında sıkıntı çekilmemesi için bu patlayıcıların hammaddelerinin de bol olması gerekir. Bu nedenlerle, en iyi askeri patlayıcı TNT'dir. Askeri patlayıcılardan olan pentolin (%50 PENT, %50 TNT) bazukalarda; amotol (%50 amonyum nitrat, %50 TNT) uçaktan atılan bombalarda; tritonal (%80 TNT, %20 alüminyum) torpidolarda kullanılır (Yücel, 2010, Şen, 2013).

Askeri mühimmat olarak kullanılan patlayıcıların yapısal formülleri, kısaltma isimleriyle Şekil 2.2 de gösterilir.



Şekil 2.2 Patlayıcıların yapısal formülleri (Lewis ve ark., 2004)

Fırlatıcı yakıt olarak kullanılan patlayıcılar-propellantlar

Bu tip patlayıcılar, mermi ve roketleri hedefe ulaştırmak için kullanılırlar. Yapısında patlama için gerekli oksitleyici maddeler içerir. Propellantlar sadece yanarlar ve bol miktarda gaz üretirler. Propellantlar, tek tabanlı (tek bileşenli; nitroselüloz esaslı), çift tabanlı (iki bileşenli; nitroselüloz ve nitrogliserin esaslı) veya üç tabanlı (üç bileşenli; nitroselüloz, nitrogliserin ve nitroguanidine esaslı) olarak gruplandırılır. Yeni nesil propellantlar daha düşük güvenlik açıkları bulunan polimer bağlayıcı ve kristal nitramin içerir (Yücel, 2010).

Güçlerine göre (Patlama hızına göre) patlayıcılar

Patlama sonrası yapmış olduğu etkiye göre sınıflandırılır. Güçlerine göre patlayıcılar iki grupta incelenir:

- Alçak patlayıcılar
- Yüksek patlayıcılar

a) Alçak (Düşük güçte) patlayıcılar

Alçak patlayıcılar, nispeten yavaş olarak patlar veya belirli bir dayanma süresinden sonra katı halden, yaklaşık 400 m/s hızla gaz haline dönüşür. Dumansız ve kara barutlar bu gruptandır.

b) Yüksek (Yüksek güçte) patlayıcılar

Bu tür patlayıcı maddelerde, gaz haline dönüşme hızı 3000 m/s ile 9000 m/s arasındadır. Patlama aniden meydana gelir. Genelde kartuş şeklinde hazırlanan ve kapsüle duyarlı patlayıcıdır. Kimyasal olarak da dengesiz olarak tanımlanır. TNT, C3 ve C4 bu gruptandır.

Üretim şekillerine göre patlayıcılar

Patlayıcıların üretim şekillerine göre iki grupta incelenirler:

- Fabrikasyon patlayıcılar

- El yapımı patlayıcılar

Fabrikasyon patlayıcılar

Patlama hızına (m/s olarak) ve parçalama etkisi özelliklerine bağlı olarak ikiye ayrılır.

- Ticari amaçlı
- Askeri amaçlı

Fabrikasyon patlayıcılar dört halde üretilebilir:

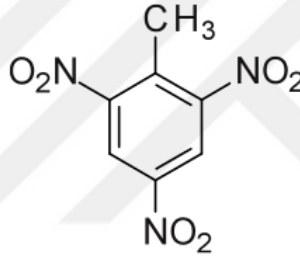
- i) Sıvı halde olanlar; TNG
TNG: Nitrogliserin
- ii) Katı halde olanlar; Dinamit, PETN, TETRIL, AMATOL TNT, C3, C4, COM-B, RDX
- iii) Gaz halde olanlar; Likit gazlar, buharlaşmış TNG

2.1.2. 2,4,6-Trinitrotoluen (TNT)

Dünyada askeri ve sivil amaçlı yaygın olarak kullanılan patlayıcılardan biri 2,4,6-trinitrotoluen (TNT)'dir (Ro ve ark., 1996). 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), düşük üretim maliyetleri, taşıma emniyeti, darbeye ve sürtünmeye karşı düşük hassasiyet ve oldukça yüksek bir patlayıcı gücü nedeniyle, askeri ve diğer uygulamalarda patlayıcı madde olarak yaygın bir şekilde kullanılır (Chusova, 2015). Sarı renkli, katı kristal yapıda olan TNT ilk kez 1863 yılında Alman kimyager Joseph Wilbrand tarafından sentezlenmiş ve ilk yıllarda boyar madde olarak kullanılır. Alman ordusunun 1902 yılında TNT'nin patlayıcı özelliğini keşfetmesinden sonra TNT fişeklerin, bombaların ve el bombalarının ana patlayıcı maddesi olarak Alman askeri sanayisinde önemli kullanım alanları bulundu (Yinon, 1990). Kullanılan en popüler kuvvetli askeri patlayıcılardan olan TNT, sülfürik asidin katalitik etkisinde, toluen ile nitrik asidin reaksiyonundan elde edilen, nitroaromatik bir bileşiktir (Perrett ve ark., 2008). TNT, diğer patlayıcılara göre kimyasal ve termal stabilite, basit ve ekonomik üretim, bomba olarak eritmeye ve kalıplar halinde döküme uygunluğu sayesinde kullanımını yaygın olan bir patlayıcıdır (Özcan ve ark.,2014).

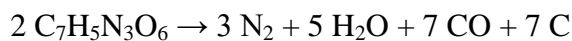
a) TNT'nin yapısı ve özellikleri

Polinitroaromatik bir bileşik olan TNT 2, 4, 6. pozisyonlardaki C atomuna bağlı oksitlenmiş 3 adet NO₂ gruplarından ve 1. pozisyondaki bir metil grubundan oluşmaktadır ve yapısal formülü Şekil 2.1.2 'de gösterilmiştir. (Esteve-Nuñez ve ark., 2001). Yüksek bir patlayıcı olan TNT oda sıcaklığında katı bir kristal olan tek halkalı nitroaromatik bir bileşiktir (Gök ve ark., 2016). TNT; toluenin nitrik ve sülfürik asit çözeltisi ile muamelesi sonucu elde edilmektedir (ATSDR, 1995). TNT, üç adımda sentezlendi. İlk olarak toluen, sülfürik-nitrik asit karışımı bir çözeltide nitrolanarak MNT (mononitrotoluen) sentezlenir. Sonrasında elde edilen MNT tekrar nitrolanarak dinitrotoluen (DNT) elde edilir ve son adımda üçüncü bir nitrolama ile oluşan DNT'lerden TNT elde edilir (Üzer, 2004, Gök ve ark., 2016).



Şekil 2.3. TNT'nin yapısal formülü (Esteve-Nuñez ve ark., 2001)

TNT kokusuz sarı renkli doğal olarak meydana gelmeyen katı bir maddedir. TNT 80,6 °C'de erimekte ve donduğunda iğne gibi renksiz kristallere dönüşmektedir. TNT'nin oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü oldukça düşüktür ama etanol, aseton ve metanol gibi çözücülerde iyi derecede çözülür. Patlama şiddeti ortalama olarak 6900 ms⁻¹ 'dir. TNT kararlı ve sudaki çözünürlüğü düşük olduğu için nem tutmayan bir bileşiktir ve sürtünme, darbe, şok ve elektrostatik enerji gibi uyarıcılara karşı hassas değildir (Üzer, 2004; Mercimek, 2011). Işığa maruz kalması ile birlikte azotunun bir kısmını kaybeder ve koyu renkli, asitle reaksiyon veren yüksek darbe hassasiyetine sahip bir maddeye dönüşür. Bu yüzden TNT uzun süre ve kuvvetli ışık etkisinden korunmalıdır (Şener, 2013). TNT'nin patlama tepkimesi aşağıdaki gibidir:



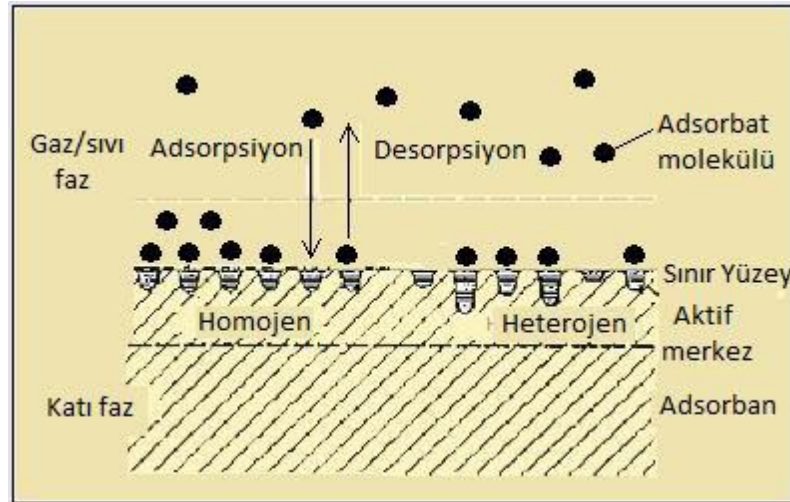
TNT'nin en önemli dezavantajı dinitritoluene ve trinitrotoluene izomerlerinin eksudasyona neden olmasıdır (Akhavan, 2004). TNT'nin eksudasyonu sonucunda, erken patlama ve yoğunluğunda düşüğe neden olan çatlak ve boşluklar oluşmaktadır. TNT, askeri patlayıcılar içinde amonyum pikrat, nitroguadinin ve amonyum nitratdan sonra en hassas patlayıcı maddedir (Vuono ve ark., 1990). Patlamadan sonra oksijen yetersizliğinden dolayı siyah bir duman bırakır. Oksijen eksikliğini karşılamak amacı ile amonyum nitrat veya sodyum nitrat ile karıştırılır (Anonim, 2010d).



2.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir akışkanın bileşenlerinin bir adsorbanın yüzeyinde fiziksel veya kimyasal kuvvetlerle yüzeye tutulması sonucu gerçekleşen kütle transfer işlemidir (Hinshaw et al., 1987). Bir başka ifade ile katı maddelerin, elektriksel veya kimyasal özelliklerine göre gaz veya sıvı fazında ya da herhangi bir çözültide bulunan çözülmüş maddelere ilişkin molekül, atom veya iyonları yüzeye çekerek bir veya birkaç molekül kalınlığında tabakalar halinde tutması olayına adsorpsiyon denilir (Akkaya, 2012). Bu tutunmanın gerçekleştiği yüzeyin homojen veya heterojen oluşuna göre değişkenlik gösterir (Şekil 2.4.).

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, maddeleri yüzeyinde tutan faza adsorplayıcı (adsorban), adsorpsiyona uğrayan maddeye yani katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorban) adı verilir. Yüzeyde tutunan maddenin katı içine yayılmasına ise absorpsiyon denilmektedir. Absorpsiyon ve adsorpsiyon aynı anda oluşuyorsa veya kısmen yüzey çökmesi oluyorsa bu da sorpsiyon olarak adlandırılır (Pattersen ve Murray 1970, Smith 1981).



Şekil 2.4. Katı adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon olayı (Baylan, 2013)

Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğu için, bir katı veya bir sıvının yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayı olarak da tanımlanır (Choy, 1999).

Adsorplayıcı katı, hem çözüneni hem de çözücüü adsorplayabilir. Yalnızca çözünenin adsorplandığı durumlarda yani yüzey derişiminin artması durumuna pozitif adsorpsiyon denir. Adsorplayıcı, katı çözücüü de adsorplayabilir. Bu durumda çözeltilinin derişimi artar yüzey derişiminde ise azalma söz konusu olacaktır, bu duruma da negatif adsorpsiyon denir (Kipling, 1965).

Yüzeydeki mikro çatlaklarda ve gözeneklerde sıvıların yoğunlaşmasına kılcal adsorpsiyon denir. Taneciklerin tüm yüzeylerinde ve kenar çizgileri üzerinde adsorpsiyon gerçekleşmesi halinde yüzey doymuştur. Gazlar için de aynı durum yüksek basınç ve düşük sıcaklık hallerinde görülür. Kılcal yoğunlaşma olmadığı zaman genellikle adsorpsiyon monomoleküllerdir. Belirli bir adsorpsiyondan sonra adsorplanan madde, etrafındaki ortamla bir dengeye ulaşır (Yıldırım, 2003).

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi, ΔG genellikle negatif işaretlidir (Partha ve Gupta 2017). Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi, ΔS de genellikle eksi işaretlidir. Adsorpsiyon (Gibbs) serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin genellikle eksi işaretli olması, $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi, $\Delta H'$ ın genellikle eksi işaretli olmasını gerektirmektedir (Erdik ve Sarıkaya 1999).

Bulut ve Aydın (2006), Buğday kabuğu ile sulu çözeltilerden metilen mavisini uzaklaştırılması için, pH, sıcaklık, farklı etkileşim zamanı, adsorbent miktarı ile lineer konsantrasyon incelediler. Adsorpsiyon izotermelerini Freundlich ve Langmuir izotermi ile açıklamışlardır. Langmuir izoterminin daha uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Bulut ve ark., (2007), Buğday kabuğu ile Blue 97 sulu çözeltilerden adsorpsiyonun denge ve kinetiğini incelemişlerdir. Başlangıç konsantrasyonu, adsorbent miktarı,

temas süresi, pH ve sıcaklık gibi parametreler kullanılarak incelemiştir. Yapılan çalışma sonucunda Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri arasında Langmuir eşitliğine daha uygun olduğunu tespit edilmiştir.

Subha ve Namasivayam (2008), 2,4,6- Triklorofenol'le yaptıkları çalışmada farklı derişim, sıcaklık ve pH'da , $ZnCl_2$ muamale edilmiş lif özünden elde edilen aktif karbon ile adsorbsiyon işlemini incelemiştir.

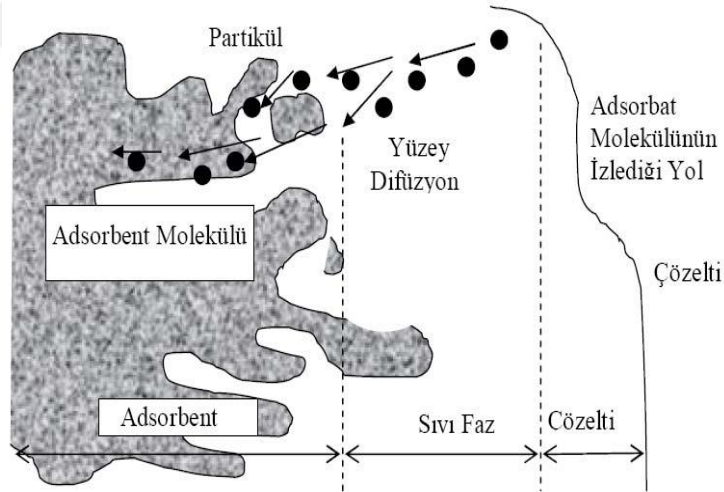
Hameed ve arkadaşları (2008), yaptıkları çalışmada, $30^{\circ}C$ 'de Hindistan cevizinden elde edilen aktif karbonu ile Methylene Blue boyar maddesinin adsorpsiyonunu incelemiştir. Yapılan deneyler ve alınan veriler sonucunda adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda Pseudo 2. Derece Kinetik modele daha uygun olduğunu belirtmişlerdir.

Hayashi ve diğ. (2002), badem, ceviz, Antep fıstığı, hurma ve Hindistan cevizi kabuklarından aktivatör olarak K_2CO_3 kullanarak değişik sıcaklıklarda ($500-900^{\circ}C$) kimyasal aktivasyonla aktif karbonlar elde etmişler, sıcaklık artışı ($800^{\circ}C$ 'ye kadar) ile yüzey alan değerlerinin arttığını saptamışlardır. Ancak $800^{\circ}C$ 'den daha yüksek sıcaklıklarda yüzey alanının azaldığını belirtmişlerdir.

Jae-Wook Lee ve ark.. (2006), yaptıkları çalışmada, TNT'ni çözeltisinde sıcaklık ve ph çalışması yapmışlardır. En uygun Ph'ı 3,8 olarak tespit etmiştir.

2.2.1. Adsorpsiyonun oluşum mekanizması

Adsorpsiyon sürecinde sıvı içerisinde çözülmüş halde bulunan moleküller (adsorbat), adsorban tarafından tutularak çözültiden uzaklaştırır. Adsorpsiyon işleminin ilk aşaması “bulk difüzyon” olarak adlandırılmakta ve sıvı faz içerisinde bulunan adsorbat moleküllerinin sıvı-katı ara yüzeyine doğru difüzyonu şeklinde tanımlanır. Film difüzyonu veya film taşınımı olarak adlandırılan ikinci aşamada, adsorbat molekülleri sıvı-katı ara yüzeyindeki durgun bölümden geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler. Üçüncü aşama olan gözenek difüzyonunda, adsorbatların kendi boyutlarına uygun çaplardaki gözeneklere taşınımı söz konusudur. Son aşama olan ve adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği “sorpsiyon” basamağında ise, taşınan adsorbat moleküllerinin uygun boyutlardaki gözeneklerde tutunması gerçekleşir (Weber, 1972, Singh, 2003, Beler, 2005).



Şekil 2.5. Adsorban içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu (Baran, 2012)

2.2.3. Adsorpsiyon türleri

Adsorban yüzeyi ile adsorbat molekülleri arasındaki etkili olan çekim kuvvetleri dikkate alındığında üç farklı adsorpsiyon tipi incelenir.

a) Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler ile adsorbat molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu; ancak, adsorbat ve adsorban arasında herhangi bir elektron alışverişi ya da elektron paylaşımının söz konusu olmadığı bir adsorpsiyon şeklidir (Başural, 1996, Dinçer, 2007). Çekim kuvvetleri zayıf olduğu için desorpsiyon daha kolay ve hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi düşük olarak karakterize edildiğinden genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olup, süreç çok çabuktur. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon genellikle azalır. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında (çok tabaka) da olabilir (Berkem ve Baykut 1984).

Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat, katı adsorbanın kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez; fakat yüzeyi tamamen kaplamaktadır. Bu yüzden fiziksel adsorpsiyon sonrası adsorban kolaylıkla ejenere edilerek bir sonraki kullanıma hazır hale gelmekte ayrıca ortamdaki uzaklaştırılan moleküllerin geri kazanımı da mümkün olabilmektedir. Tersinir olması ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi nedeniyle fiziksel adsorpsiyon işlemi endüstriyel uygulamalarda tercih edilen bir süreçtir (Başural, 1996, Dinçer, 2007).

b) Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine iyonik ya da kovalent bağlar ile bağlanmasıdır. Bu tür adsorpsiyonda kimyasal etkileşim söz konusu olduğu için daha güçlü desorpsiyon olur. Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal tepkimelerle gerçekleşip, kuvvetli bağlarla adsorban ve adsorbat moleküllerinin kimyasal yapılarını değiştirdiği için tersinmez bir işlemdir. Bu nedenle kullanılan adsorbanın ya da adsorbatın geri kazanımı söz konusu değildir (Sarıkaya, 2003).

Adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki bağ, kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir (Arıkan 1991, Yener 1997).

Çizelge 2.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması (Özer, 2004)

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Bütün Katılar	Bazı Katılar
Adsorbat	Kritik Sıcaklığın Altındaki	Kimyasal Olarak Reaktif
Sıcaklık Aralığı	Bütün Gazlar	Bazı Gazlar
Adsorpsiyon Isısı	Düşük Sıcaklıklar	Yüksek Sıcaklıklar
Aktivasyon Enerjisi	Düşük	Yüksek
Yüzey Örtme	Düşük	Non-Aktif : Düşük
Tersinirlik	Çok Tabakalı	Aktifleşmiş : Yüksek
Önemi	Yüksek Oranda Tersinir	Tek Tabakalı
	Gözenek Boyutu ve	Sıcaklıkla Tersinmez
	Yüzey Alanı Tayini	Aktif Merkez Alan Tayini
		Yüzey Reaksiyon

c) İyonik Adorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile seçimli olarak belli iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihlili olarak yüzeye tutulur (Tatlı, 2003). Genellikle sıcaklığa bağlı olarak değişebilen adsorpsiyon olayında, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon düşük sıcaklıklardakinden farklı olmaktadır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive

edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan Van der Waals adsorpsiyonudur ve bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etkileşimlerde meydana gelir (Babel 2003 ve Al-Ghouti, 2003).

2.2.4. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyon sürecini etkileyen faktörler aşağıda verilmiştir:

pH: Ortamın pH'sı birkaç nedenden dolayı adsorpsiyonun büyüklüğünü etkileyebilir; Hidronyum (H_3O^+) ve Hidroksit (OH^-) iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi, adsorpsiyonu etkiler. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerinde adsorpsiyon hızı artar. Ortamda fazlaca hidrojen veya hidroksil iyonu bulunursa bu iyonlar adsorplanan madde iyonları ile yüzeye tutunma yarışına girerler. Bu da yüzeyin adsorplanan madde molekülleri ile daha az kaplanmasına yani daha az adsorpsiyona neden olur (Grangusit ve Amero, 1948).

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermik yani ortama ısı aktaran tepkimelerdir. Azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Ancak reaksiyon endotermik yani ortamdaki ısı alan bir reaksiyon olduğunda adsorpsiyon, sıcaklığın artması ile artacaktır. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristallenme enerjisi mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi mertebesinde olduğu bilinmektedir. Sıcaklıktaki küçük değişimler ise adsorpsiyon sürecini önemli ölçüde etkilemez (Grangusit ve Amero, 1948).

Adsorban özellikleri: Adsorpsiyonun büyüklüğü, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorbanın geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih edilir (Grangusit ve Amero, 1948).

Adsorban ve çözücü özellikleri: Genellikle hidrofobik (suda az çözünebilir) yapıdaki adsorbanlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters ilişki

vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler hidrofilik (suda çözünebilen) yapılarından dolayı az adsorplanır, hidrofobik maddeler tercihi olarak adsorplanır. Adsorpsiyon olayında adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyon dengesini kontrol eder (Grangusit ve Amero, 1948).

Polarite: Adsorpsiyonda polaritenin etkisini açıklayan genel kural polar bir çözünenin daha polar olan bir adsorbanı tercih edeceğidir. Yani, polar maddeler polar olmayan bir çözücünden daha çok adsorlandı (Grangusit ve Amero, 1948).

Adsorban maddeler: Silikajel, gözenek boyutları büyük reçineler; bazik gözenek boyutları büyük iyon değiştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir. Bu adsorbanların farklı yüzey etkilerine göre farklı özellikler tesir eder (Grangusit ve Amero, 1948).

Adsorplayıcılarda gözeneklilik: Gözeneklilik 1 g katı içindeki boşlukların toplam hacminin adsorbanın görünür hacmine oranına denir . Gözenek hacmi ve gözeneklilik sıvı ile doyurma yöntemi, He-Hg yöntemi, Dubinin hacim dolma kuramı, kaynama noktası yükselmesi yöntemi, donma noktası düşmesi yöntemi ve kılcal yoğunlaşma yöntemi gibi farklı yöntemlerle belirlenebilir (Grangusit ve Amero, 1948).

Adsorplayıcılar içindeki boşluklara gözenek denir. Moleküler elek adı verilen sentetik zeolitlerde gözenek büyüklükleri birbirine çok yakındır. Fakat çeşitli adsorplayıcılarda gözenekler farklı boyutlara sahiptirler. Sınırlar kesin olmamakla beraber boyutlarına göre gözenekler üçe ayrılır:

1.Mikro (çok küçük) gözenekler: Bunların yarıçapları 15 Å' dan daha küçüktür. Bu tür gözenekleri içeren adsorplayıcılarda adsorpsiyon bir tabaka oluşumu şeklinde değil bir hacim doldurma şeklindedir.

2.Yarı mikro (küçük) gözenekler: Bu gözeneklerin yarıçapı 15-150 Å arasındadır. Bu adsorplayıcılarda gözeneklerin iç yüzeyleri önce tek tabaka sonra çok tabakalı olarak kaplanır. Sonra da küçük gözeneklerden büyüklere doğru kılcal yoğunlaşma olur.

3. *Makro (büyük) gözenekler:* Yarıçapları 150 Å' dan büyük olan gözeneklerdir. Yalnız bu tür gözenekleri içeren adsorplayıcıların yüzey alanları çok küçüktür.

2.2.5. Adsorpsiyon kinetiği, termodinamiği ve izotermi

2.2.5.1. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Adsorpsiyon kinetiğinin irdelenmesi adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Ho ve McKay, 1999). Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır (Chu ve Chen, 2002; Keskinan ve ark., 2003).

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (sınır tabakası difüzyonu) (boundary layer diffusion).

3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (parçacık içi difüzyon) (intraparticle diffusion).

4. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon). Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamaktır. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir (Basibuyuk ve Forster, 2003; Chu ve Chen, 2002a,b; Keskinan ve ark., 2003). Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğunu söylenir (Basibuyuk ve Forster, 2003). Bu nedenle

parçacık içi difüzyonun hız belirleyici ana basamak olduğu bildirilmektedir (Basıbuyuk ve Forster, 2003; Keskinan ve ark., 2004; Keskinan ve ark., 2003). Adsorpsiyon sürecini karakterize eden yani mekanizmanın ne tür bir rol oynadığını belirlemek için ileri sürülen çeşitli kinetik modeller vardır. Bu modeller; yalancı birinci derecen kinetik model (Pseudo-first order kinetik model), yalancı ikinci derecen kinetik model (pseudo-second order kinetik model) ve Elovich kinetik modeli olmak üzere üç sınıfta incelenir.

Pseudo birinci dereceden kinetik model:

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve genel olarak aşağıdaki gibi ifade edilir (Lagergren,1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1.1)$$

Burada k_1 (min^{-1}) adsorpsiyonun birinci derece hız sabiti; q_e , dengede adsorplanan madde miktarı ve q_t , t süre sonunda adsorplanan madde miktarını gösterir.

Eşitliğinin q_t , 0' dan q_t 'ye, zaman ise 0'dan t 'ye integrali alınarak düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir ve eşitlik (1.2)' ye dönüşür.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1.2)$$

Burada;

q_e ve q_t : Dengede ve t zamanında adsorbe edilen boyarmadde miktarı (mg/g)

k_1 : Birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (min^{-1}) olarak tanımlanır. $\log(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiğinin eğim ve kaymasından k_1 ve q_e bulunur.

Pseudo ikinci dereceden kinetik model: Genel olarak, aşağıdaki gibi ile ifade edilir

(Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.3)$$

Burada ;

k_2 : İkinci derece adsorpsiyon hız sabitidir (g/mg.min) . q_e , denge durumunda adsorplanan madde miktarı ve q_t , t süre sonunda adsorplanan madde miktarını gösterir.

Eşitlik 1.3' ün sınır değerleri arasında integrali alınarak lineer forma dönüştürülürse;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.4)$$

eşitliği elde edilir. $\frac{t}{q_t}$ ye karşı t grafiği çizilirse eğim ve kaymadan k_2 ve q_e hesaplanabilir.

Elovich hız eşitliği: Elovich denklemi, kimyasal adsorpsiyon kinetiklerini tanımlamak için kullanılır. Denklem aşağıdaki gibi ifade edilir (Elovich ve Larinov, 1962).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta \cdot q} t \quad (1.5)$$

Bu eşitliğin sınır değerleri arasında integrali alındığında ise lineer haldeki Elovich hız eşitliği elde edilmiş olur. Bu durum, eşitlik (1.6)'da gösterilmiştir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (1.6)$$

Burada; α , başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.dak), β ise yüzey alanının büyüklüğü ve kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi ile ilişkilendirilmiş sabit bir parametredir (g/mg). $\ln t$ ye karşı q_t grafiğinin eğim ve kaymasından bu sabitler bulunabilir. Adsorpsiyon sürecinin kinetik eşitliklerden hangisine uyduğu çizilen grafiklerin doğrusallığı yani R^2 ile belirlenir.

2.2.5.2. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon süreç'i için entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri denge sabiti yardımıyla belirlenebilir (Acemioğlu, 2004b).

Adsorpsiyon denge sabiti,

$$K_C = \frac{C_A}{C_B}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (1.7)$$

Burada;

K_C : Denge sabiti

C_A : Denge de adsorbe edilen boyarmadde miktarı (mol/L)

C_B : Denge de çözültide kalan (adsorbe edilmeyen) boyarmadde miktarı (mol/L) olarak tanımlanır (C_A ve C_B , deneysel veriler kullanılarak bulundu). ΔG^0 standart Gibbs serbest enerjisi, ΔH^0 standart entalpi ve ΔS^0 standart entropidir. ΔH^0 ve ΔS^0 sırasıyla, $\ln K_C$ 'ye karşı $1/T$ 'nin grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından hesaplanır.

2.2.5.3. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi veya basıncı arasındaki bağıntılara adsorpsiyon izotermi denilmektedir. Adsorpsiyon olayının incelenmesi için çeşitli izoterm modelleri geliştirilmiştir. Adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon dengesi ve termodinamiği esas alınarak farklı yöntemlerle türetmek mümkündür. Bu çalışmada, izoterm denklemlerinin grafiğe geçirilmesi ve korelasyon katsayılarının (R^2) hesaplanması için Excel programından faydalanılmıştır.

Literatürde çok sayıda adsorpsiyon izotermi vardır. Bu izotermeleri; Brunauer, Emet ve Teller beş sınıfta toplamıştır. Bu izotermelerden I. tipine kimyasal adsorpsiyonda rastlanır, fiziksel adsorpsiyonda ise her beş tipe de rastlanır (Atkins, 2013). Yapılan çalışmada en çok bilinen izotermelerden Langmuir, Freundlich izoterm eşitlikleri kullanılmıştır.

Langmuir izotermi: Langmuir izotermi, çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorplanan maddenin başlangıç derişimi ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorplanmış madde miktarı sabit kalmaktadır. Yüzey düzleminde göç etmeyen adsorbat ile adsorpsiyon enerjileri özdeş olan sınırlı sayıda adsorpsiyon bölgesi içeren bir yüzey üzerine adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu varsayar (Langmuir, 1918).

Gazların katı yüzeyinde adsorpsiyonu ile ilgili ilk kantitatif teorik bağıntı Langmuir tarafından önerilmiştir. Langmuir' in bu teorik yaklaşımı şu hususları kabul etmiştir.

- Adsorplanmış olan gaz mono molekülerdir.
- Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, yani bir zaman dilimi içinde adsorplanan gazın miktarı, katı yüzeyden ayrılan gazın miktarına eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyiyle; desorpsiyon hızı da, daha önce bir mono moleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzey ile orantılıdır.
- Adsorplanmış moleküller disosiyeye değildir, disosasyon halinde teori genelleştirilebilir.

Langmuir denklemi;

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.8) \text{ eşitliği ile verilir.}$$

Burada;

q_e (mg/g) : Denge halinde adsorban tarafından adsorplanan adsorbatın miktarı

C_e (mg/L) : Denge halinde çözeltideki adsorbatın konsantrasyonu

K_L (L/mg) : Langmuir izoterm sabiti

K_L (L/mg), q_{max} (mg/g), Langmuir sabitleri olarak adlandırılır. Bunlardan K_L adsorbatın adsorplana bilirliliğini, q_{max} ise adsorbanın tek tabaka kapasitesini tanımlar. Bu sabitlerin değerleri (1.9) eşitliği ile verilen lineer Langmuir izotermine grafiğinden belirlenir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (1.9)$$

Bunun için C_e ile C_e/q_e arasında grafik çizilir ve bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi ve kaymasından q_{max} ve K_L bulunur.

Langmuir izotermi 1. ve 2. tip izotermi açıklar ve çözeltilere uygulandığında ise olumlu sonuçlar verir (Panday ve ark., 1985). Ayrıca Langmuir izoterm verilerinden boyutsuz ayırma faktörü olan R_L bulunabilir, R_L adsorpsiyon sisteminin uygun olup olmadığı ile ilgili deneycinin tahminde bulunmasını sağlar (Ma ve ark., 2012).

R_L aşağıdaki eşitlikteki gibi tanımlanır;

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (1.10)$$

Burada;

C_0 (mg/L) : En yüksek başlangıç derişimi

Eşitlikten elde edilen sonuca göre;

$R_L > 1$ ise adsorpsiyon uygun değildir

$R_L = 1$ ise lineerdir

$0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon uygundur

$R_L = 0$ ise adsorpsiyon tersinmezdir.

Freundlich izotermi: Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880–1941) çözelti fazından çeşitli adsorplanan moleküllerinin adsorpsiyonunu açıklamak için matematiksel denklemi türetmiştir. Bu tip izotermde, belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı önce basınçla (veya derişimle) hızla artmakta ve daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleri ile doymasıyla daha yavaş bir artış gösterir. Freundlich izotermi, suda ve atık suyun işlenmesinde kullanılan adsorbanların adsorpsiyon karakteristiklerini tanımlamak için sıkça kullanılır. (Freundlich, 1906).

Freundlich denklemi;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.11)$$

şeklindedir.

Burada; K_F (L/g) ve n (birimsiz) Freundlich sabitleri, sırasıyla adsorbanın kapasitesi ve heterojenlik faktörüdür. K_F ve n sabitlerini bulmak için (1.11) eşitliğinin logaritması alınır ve (1.12) eşitliği ile verilen lineer Freundlich izotermi elde edilir.

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (1.12)$$

$\ln C_e$ ile $\ln q_e$ arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ ' i ve ordinatı kestiği nokta ise $\ln K_F$ ' yi verir.

Temkin izotermi: Bu izotermde, adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimler göz önüne alınır. Çözelti içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisi dikkate alınarak geliştirilmiştir. Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorban(adsorban) - adsorbat etkileşimlerinin adsorpsiyon üzerindeki dolaylı olan etkilerini ifade eden bir adsorpsiyon izotermidir. Temkin izotermine göre, tabakadaki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısı lineer olarak azalır. Temkin izotermi genel olarak eşitlik (1.13) de gösterilir (Temkin ve Pyzhev, 1940).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (1.13)$$

Temkin izoterminin doğrusal hale getirilmiş şekli de eşitlik (1.14) de verilmiştir.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (1.14)$$

Burada RT/b yerine B yazılır ve A ile B sabitleri ve $\ln C_e$ ' ye karşı q_e ' nin grafiğinden bulunur.

Burada;

R : Gaz sabiti ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : Ortamın sıcaklığıdır (K)

Dubin-Radushkevich izotermi: Dubin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi, yüksek derecede dikdörtgensel izoterm veren sistemleri analiz etmek için önerilmiş bir adsorpsiyon izotermidir (Dubin ve Radushkevich, 1947). Bu izoterm;

$$q_e = q_m e^{-B_D \varepsilon^2} \quad (1.15)$$

eşitliği ile ifade edilir ve bu bağıntının lineer şekli eşitlik (1.16) ile verilir.

$$\ln q_e = \ln q_m - B_D \varepsilon^2 \quad (1.16)$$

Burada, q_m (mg/g) Dubin-Radushkevich tek tabaka kapasitesi, B_D (mg^2/J^2) adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ve ε ise denge konsantrasyonu ile ilişkilendirilen poloni potansiyelidir (Hasany ve Chaudhary, 1996). Aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$\varepsilon = R T \ln \left(\frac{q}{C_e} + 1 \right) \quad (1.17)$$

Burada; R gaz sabiti ($J/\text{mol K}$), T sıcaklık (K) olarak tanımlanır. ε^2 'ye karşı $\ln q_e$ grafiğinden q_m ve B_D hesaplanabilir.

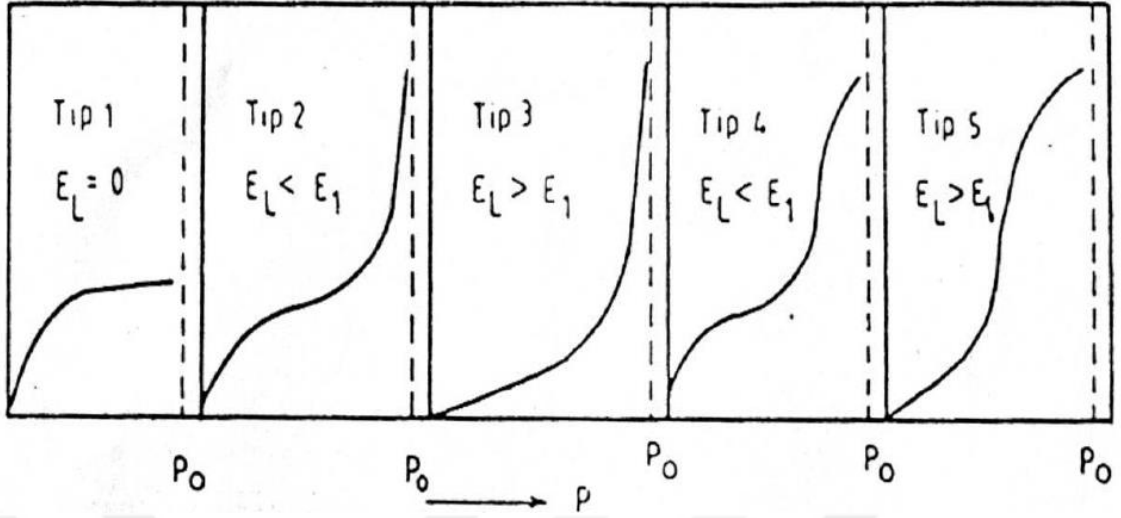
B_D (mg^2/J^2) sabiti adsorpsiyon enerjisini (E) bulmamızda yardımcı olur. Adsorpsiyon enerjisi adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal karakterli olduğu hakkında bilgi verir. E değeri aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad (1.18)$$

E'nin değeri 8–16 kJ/mol arasında ise adsorpsiyon mekanizması kimyasal iyon değişimidir. Dubinin-Radushkevich izoterminde adsorbatın molekülü başına ortalama adsorpsiyon enerjisini ifade eden E değeri adsorpsiyonun fiziksel ya da kimyasal olup olmadığı hakkında bilgi verir. E değeri 8 kJ/mol'den küçükse adsorpsiyon süreci fiziksel olarak meydana geldiği fakat 8 kJ/mol ve daha büyük bir değere sahipse adsorpsiyonun kimyasal olarak meydana geldiği söylenir (Tunalı ve ark., 2006).

Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izotermi: Fiziksel adsorpsiyon genellikle çok tabakalı olur. Fiziksel adsorpsiyonda daha çok kullanılan bu çok tabakalı adsorpsiyon BET izotermi, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiştir. Adsorplayıcının yüzeyi ile adsorplananın molekülleri arasındaki etkileşmeye bağlı olarak Şekil 2.6.'da görüldüğü gibi beş çeşit adsorpsiyon izotermine rastlanır (Girifiths ve Thomas, 1978).

Burada; E_1 , birinci tabaka için adsorpsiyon ısısı, E_L , adsorplananın yoğunlaşma ısısını, P_0 ise adsorplananın doymun buhar basıncını gösterir.



Şekil 2.6. Adsorpsiyon izoterm tipleri

Tip 1 izotermi tek tabakalı fiziksel veya kimyasal adsorpsiyonu belirtir. Yoğunlaşma ısısı sıfırdır. Adsorplanan miktar, basınçla orantılı olarak hızla artmakta ve doygunluk basıncında sabit bir değere ulaşır. Bu izoterm Langmuir denkleminde uyum sağlar.

Tip 2 izotermi çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonu belirtir ve sık sık rastlanılan bir izotermidir. Böyle izotermelerde birinci dönüm noktası yüzeyin tek tabaka halinde adsorplandığını gösterir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından büyüktür. İkinci, üçüncü ve daha sonraki tabakalar için adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısına eşittir.

Tip 3 izoterminde birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından azdır. Yani adsorplananla adsorplayıcı arasındaki kuvvet çok azdır, çok az rastlanan bir izotermidir.

Tip 4 izotermi gözenekli katılarda kılcal yoğunlaşmayı gösterir. En büyük adsorpsiyon sınırına toplam gözenekler dolduğunda ulaşılır.

Tip 5 izotermi de Tip 3'deki gibi adsorpsiyon ısısı birinci tabakada çok küçüktür. Düşük basınçlarda adsorplanan miktar çok azdır (Adam, 1941).

Fiziksel adsorpsiyonda etkin olan kuvvetlerin yoğunlaşmada etkin olan kuvvetlerle aynı (Van der Waals kuvvetleri) olması nedeniyle fiziksel adsorpsiyonun çok tabakalı olması doğaldır. Birinci tabakada açığa çıkan ısı (E_L) yoğunlaşma ısısına eşittir. Onun için birinci tabakadan sonra gelen adsorpsiyon tabakalarında moleküllerin davranışları sıvılardakinin aynı olmalıdır. Belli bir tabakada yerleşmiş moleküller arasında herhangi bir etkileşme yoktur. Yüzeyle direkt etkileştiği için birinci tabakadaki moleküllerin enerjisi diğer tabakalarındakinden farklıdır. İşte bütün bunları dikkate alarak yukarıdaki izotermi açıklayabilecek bir denklem Brunauer, Emmett ve Teller tarafından türetilmiştir (Grim, 1968).

B.E.T denklemi,

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cP}{(P-P_0)[1+(c-1)(P/P_0)]} \quad (1.18)$$

şeklinde verilmektedir.

Burada;

V_m : tek tabaka kapasitesi (yüzey monomoleküler kaplandığında tutulan gazın N.Ş.A. hacmi);

V : adsorplanan gazın N.Ş.A' daki hacmi;

P/P_0 : bağıl basınç (denge basıncının doymuş basınca oranı).

c : Adsorpsiyon ısısı ile ilgili bir sabit.

1.18 deki denklemde P/P_0 bağıl basıncına karşı $P/V(P_0-P)$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Doğrunun eğiminden $(C-1) / V_m.C$ ve kaymadan da $1/ V_m.C$ değerleri bulunur. Bulunan bu iki denklemin çözümünden V_m ve C değerleri bulunmuş olur.

Bu model Langmuir adsorpsiyon modelinin çok tabakaya genişletilmesinden elde edilmiştir ve gözenekli katıların spesifik yüzey alanlarının hesaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyonda tek tabaka kapasitesi, 0,05 – 0,35 bağıl

basınç aralığındadır ve bu basıncın üstünde ikinci adsorpsiyon tabakası oluşmaya başlar. Ancak yüzey alanı hesabında tek tabakalı adsorpsiyon göz önüne alınır. Denklem, gözenekli katıların spesifik yüzey alanlarının hesaplanmasında çok yaygın olarak kullanılır (Gregg ve Sing 1982).

Çok tabakalı adsorpsiyon genellikle adsorplananın kaynama noktasına yakın olan sıcaklıklarda meydana gelir. Bir adsorpsiyonda $c < 2$ ise adsorplananın yoğunlaşma ısısı, adsorpsiyon ısısından büyüktür. Böyle adsorpsiyon izotermi Tip 3 ve Tip 5'dir. $c > 2$ ise o zaman adsorplanan, adsorplayan arasındaki çekim kuvvetleri adsorplananın molekülleri arasındaki çekim kuvvetinden büyüktür. Tip 2 bu tür adsorpsiyon izotermi belirtir (Gregg ve Sing 1982).

BET denklemi çözeltiler için aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$q_e = \frac{kC_e q_m}{(C_o - C_e)[1 + (k-1)C_e/C_o]} \quad (1.19)$$

Burada;

k: Çözelti ve adsorplayıcı yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit

C_e : Adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonu (mol/L)

q_m : Tek tabaka kapasitesi (mol/g)

C_o : Çözeltideki adsorplanan maddenin doygunluk konsantrasyonu (mol/L)

q_e : Denge de adsorplayıcı yüzeyinde tutunan madde miktarı (mol/g)

k= Adsorpsiyonla ilgili bir sabit

E_1 : adsorpsiyon ısısı ve E_L : yoğunlaşma ısısıdır.

Denklem lineer formda yeniden düzenlenirse;

$$\frac{C_e}{[(C_o - C_e)q_e]} = \frac{1}{kq_m} + \frac{k-1}{kq_m} \cdot \frac{C_e}{C_o} \quad (1.20)$$

şeklini alır. Buradan hareketle C_e/C_o 'e karşı $C_e / [(C_o - C_e)q_e]$ grafiği çizildiğinde eğimi $(k-1)/kq_m$ olan ve kesim noktası $1/kq_m$ olan bir doğru elde edilir.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının uygun değerde olduğu) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Fakat bir adsorpsiyon için bir veya daha fazla izotermin uygun olduğu durumlar bulunabilir.

2.2.6. Adsorbanlar

Günümüzde adsorplayıcıları, doğal adsorplayıcılar ve yapay adsorplayıcılar olmak üzere iki ana grupta toplanabilir. Doğal adsorplayıcılar, kolay elde edilebilen, maliyeti düşük maddelerdir. Kömür, selüloz, kitosan, zeolit ve kil doğal adsorplayıcılardandır. Bu adsorbanların adsorplama kapasiteleri kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre değişiklik göstermekte olup adsorban olarak kullanımı ekonomik açıdan da oldukça yaygındır.

Yapay adsorplayıcılar ise maliyeti doğal adsorbanlara göre daha yüksek olan, ihtiyaca ve kullanım alanına göre istenilen yüzey özelliklerinde üretilebilen maddelerdir. Yapay adsorplayıcılardan en önemli olanları aktif karbon, silikajel, reçine, aktif alüminadır (Sawyer ve McCarty 1978, Küçükgül 2004).

Bir adsorplayıcının endüstriyel süreçlerde kullanılabilmesi için;

- Kolay bulunabilmesi,
- Ucuz olması,
- Tekrar kullanılabilir olması,
- Kimyasal tepkimelere girmemesi,
- Birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olması,
- Adsorpsiyonu istenen sıvılara ve gazlara karşı adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması,
- Ayrılması istenen maddeye karşı seçicilik göstermesi istenir.

2.3.Aktif Karbon

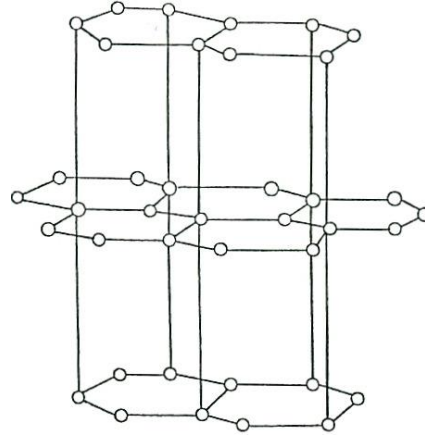
Aktif karbon'un net bir yapısal bir formülü olmadığı gibi kimyasal analizler ile karakterize edilemez, yüksek gözenek veya yüzey alanına sahip karbonlu adsorban malzeme şeklinde tanımlanabilir.

Aktif karbonlar, yüksek gözenekliliğe ve iyi bir adsorban olması özellikleri ile endüstride ve günlük hayatımızda, çevre kirliliğini kontrol, ağartma, koku giderme gibi çeşitli amaçlarla sıklıkla kullanılırlar. Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilen insan sağlığına zararsız maddelerdir.

2.3.1. Aktif karbonun genel özellikleri

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonun hem endüstride hem de güncel hayatta pek çok uygulamada yer almasını sağlayan fiziksel ve kimyasal özellikler bulunur.

Molekül ve kristal yapısı: Karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbonla, karbon siyahı arasındaki fark karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde edilir. Karbon siyahı ve aktif karbonun temel birim yapısı saf grafitin yapısına benzer. Karbon siyahı, boyama amacıyla kullanılan bir çeşit renk pigmentidir. Grafit kristalleri (Şekil 2.7.) birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3.354 \AA uzaklıkta zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlanır (Cheremisinoff, 1978, Orbak, 2009).



Şekil 2.7. Grafit kristallerinin yapısı (Cheremisinoff, 1978)

Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık 1.415 \AA 'dur. Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çift bağ oluşumunu sağlar. Bu, grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, bir çok aromatik çekirdek (grafittekine benzer) oluşur. X-ışını ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak, bağlanmış karbon atomlarını içeren mikro kristalin yapısında olduğunu gösterir. Düzlemlerin yarıçapı 150 \AA 'dur. Mikro kristaller arasındaki uzaklık $20-50 \text{ \AA}$ 'dur (Cheremisinoff, 1978).

Hazırlama metodundan ve safsızlıkların olmasından dolayı mikro kristalin yapıda bazı boşluklar oluşur. Hazırlama işlemi veya hammaddenin doğasından dolayı, düzlemin kenarındaki halka yapılar heterosiklidir. Heterosiklik gruplar, adsorpsiyon, desorpsiyon özelliklerini ve komşu düzlemin uzaklığını etkilerler.

Aktif karbonun yapısı, grafitte göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulur. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkaları, bazı molekül kırılmasına uğramış, rast gele sıralanmış, biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşur. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla 'turbo ince tabakalı' olarak belirtilir. Aktif karbonlardaki yüksek mertebeden yapısal bozukluklar nedeniyle, düzlemsel katmanların köşelerindeki karbon atomları için birçok reaksiyon olasılığı vardır. Sonuç olarak,

genellikle kırık grafitik halka sistemlerinin kenarlarında mevzilenmiş oksijen içeren organik fonksiyonel gruplar karbonun yüzeyinde bulunur (McDouGall,1991, Orbak, 2009).

Yüzey alanı: Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının en az 1000 m²/g olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür.

Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür. Literatürde bulunan aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler aşağıda verilmiştir.

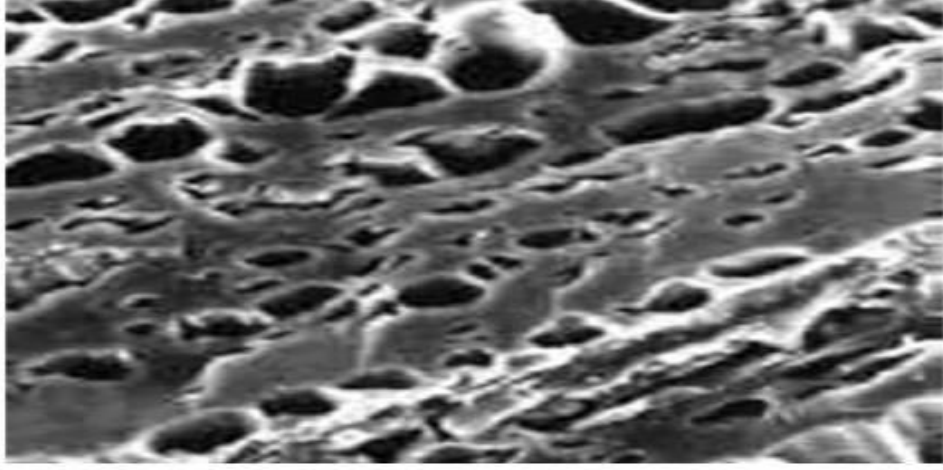
Çizelge 2.2. Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı (Akdeniz, 2016)

Yüzey alanı	400-1600 m ² /g (BET N ₂)
Gözenek hacmi	>30 m ³ /100g
Gözenek genişliği	0,3 nm-1000 nm

Gözenek büyüklüğü (Porozite): Aktif karbonun uygulama alanlarında tercih edilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür. Aktif karbon oluşumu sırasında; karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H₂O, CO₂, CH₄, CH₃OH gibi küçük moleküller uzaklaşmaktadır ve bu sırada çıkan küçük moleküllerin yerine mikro gözenekler oluşmaktadır. Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikro kanallar açarlar. Bu esnada çapraz bağlı selülozik ana yapı asla erimez.

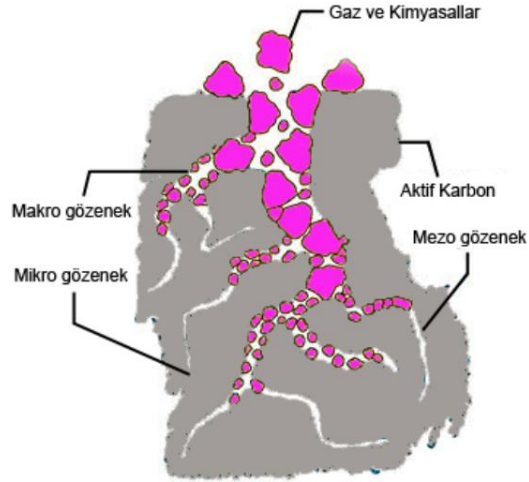
Sıcaklık artışı ile selüloz yapısı karbon yapısına dönüştüğünden karbon olmayan atomların sistematik olarak uzaklaştırılmasıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitik yapıya dönüşür. Fakat bu süreç mükemmellikten uzaktır ve

karbon yapısı ilk şekillendiğinde birçok hata içerir. Oluşan karbon yapısı tabakalı değildir ve bu yüzden paralelliği yoktur. Bundan dolayı aktif karbon yapısı modeline literatürde rastlanamamıştır (Akikol, 2005).



Şekil 2.8. Aktif karbonun SEM ile alınan gözenek yapısı (Akdeniz, 2016)

Adsorpsiyon ve desorpsiyon için önemli olan aktif karbon gözenek sistemi, Şekil 2.8. da şematik olarak görülür.

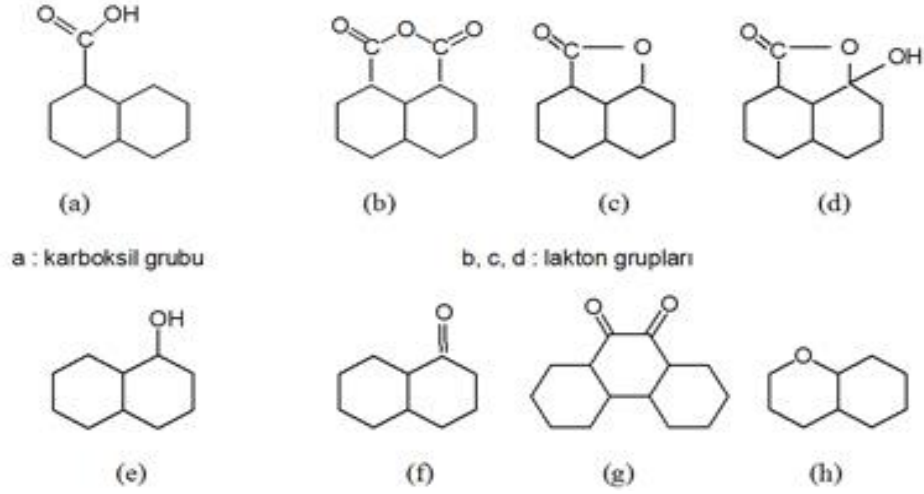


Şekil 2.9. Aktif karbonun gözenek yapısı (Cheremision ve Ellerbusch, 1980)

Yüksek sıcaklıklarda oksidasyon gazları ile gerçekleştirilen, aktivasyon sürecinde iki aşama gözlenir. Birincisi makro gözenekler, mikrokristalitin kenar gruplarının kütle azalımı (burn off) ile oluşur. İkincisi, mikro gözenekler, mikrokristalit düzlemin

kütle azalımı ile oluşur (Hartman, 1972, Çetinkaya, 2009).Aktif karbondaki makro gözeneklerin, büyük moleküllerin adsorpsiyonu dışında önemli bir görevi yoktur. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için karbon tanelerinin içlerine doğru moleküllerin ilerleye bileceği arterlerdir. Mezo gözenekler ise orta büyüklükteki moleküllerin adsorpsiyonunda rol oynarlar. Mikro gözenekler ise genellikle toplam yüzey alanının en az %95'ini oluşturur. Genellikle aktif karbonlarda her üç tip gözenek yapısı bulunur. Bu bir kuraldır. Makro gözenekler dış yüzeye doğrudan açılır. Mezo gözenekler, makro gözeneklerin; mikro gözenekler de mezo gözeneklerin birer dalıdır.

Kimyasal Özellikleri: Aktif karbonun adsorplama kapasitesi sadece gözenek yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal doğasıyla da tanımlanır. Aktif karbonun yapısındaki grafit kristalitlerinin kenar bölgelerinde, oksijen içerikli doymamış karbon grupları bağlıdır. Bu gruplar hem önemli reaksiyon merkezleri görevi yapmakta ve hem de aktif karbonu polar hale getirir. Bu yüzey oksitleri arasında en sık rastlananlar, karboksil grupları, fenolik gruplar, lakton halkaları, kinon türünden yapı taşları, siklik peroksitler ve karboksilik asit anhidritleridir. Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar Şekil 2.10.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar (Strelko 1999)

Serbest elektronların (özellikle polar veya polarize olabilen maddeler) varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini etkiler. Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle kimyasal bağ yapmış elementleri içerir. Bu elementler hammaddeden gelebilmekte veya ideal olarak gerçekleştirilemeyen karbonizasyon sonucunda ortaya çıkar ve aktivasyon süresince yüzeyle kimyasal bağ oluşturur. Mineral madde, oksijen ve hidrojen aktif karbonun özelliklerini etkiler. Mineral madde yapısı, aktif karbonun cinsine göre bileşimini değiştirmektedir. Elektrolit ve elektrolit olmayan çözeltilerin adsorpsiyonunda mineral maddenin küçük miktarları bile önem taşır (Cheremisinoff ve Ellerbusch, 1978).

2.3.2. Aktif karbon formları

Atık su işlemleri için günümüzde kullanılan en iyi aktif karbonlar çeşitli kömürlerden ve doğal materyallerden elde edilir. Bunlar; taş kömürü, mangal kömürü, turba, linyit, odun, kemik, hindistan cevizi, fındık, pirinç kabuğu, meyve çekirdekleri ve yağ ürünleridir. Bu materyallerden elde edilen aktif karbonlar genellikle sert ve yoğundur. Suda bozunmadan uzun süre kullanılabilirler. Aktif karbonlar değişik özelliklere sahip şekillerde üretilebilirler. Aktif karbon çeşitleri genel olarak dört grupta incelenebilir (Gryglewitz vd. 2002, Molina ve Rodriguez 2004).

Toz Aktif Karbon: 100 µm' den daha küçük tane boyutuna sahip aktif karbonlardır. Ortalama yarıçap 15-25 µm aralığında dağılım gösterir. Bu tip aktif karbonun geniş

yüzeş alanı ve küçük difüzyon mesafesi vardır. Çözelti fazı adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Kullanımı kolaydır. Karbon, çözeltiye eklenir, karıştırılır, kısa bir süre temas ettirilir (5-30 min.) ve filtrasyonla ayrılır. Bu gruba giren aktif karbonlar, tıbbi amaçlar ve renk giderme için kullanılır (Gryglewitz vd. 2002, Molina ve Rodriguez 2004).

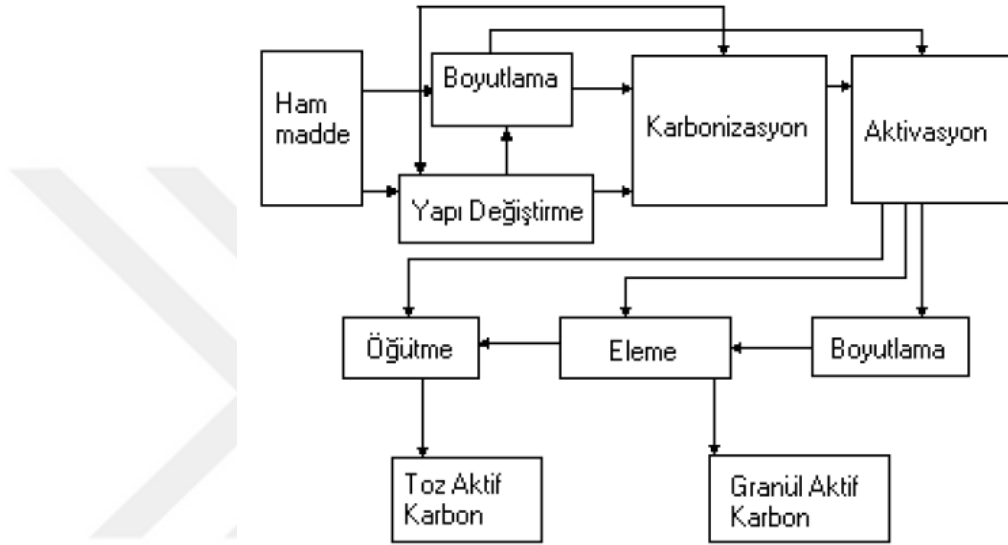
Granül aktif karbon: Toz aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutu ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptir. Genellikle fiziksel aktivasyon ile elde edilirler. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında tercih edilirler. Difüzyon hızı yüksektir. Karbon granüllerinin boyutu önemlidir. Adsorplanacak gaz aktif karbon yatağından geçirilir. Parçacık boyutu küçükse, yatak boyunca basınç düşüşü daha etkilidir ve gaz, karbon parçacıklarını sürükler. Parçacıkların boyutu, kullanılan yatağın yüksekliğine bağılı olarak seçilir. Yüksekliğin fazla olması, granüllerin de boyutunu artırır. Bu tip aktif karbonlar, suların saflaştırılmasında, renk giderme ve akış sistemlerinin bileşenlerinin ayırımında kullanılır.

Pellet Aktif Karbon (Pellet AC): Basınçla sıkıştırılmış ve 0,8-5 mm çapında silindirik yapıdadır. Genellikle fiziksel aktivasyon ile elde edilirler. Yüksek mekanik dayanıklılığı ve düşük toz içeriğinden dolayı, gaz fazı uygulamalarında tercih edilir. Yada elde edilen aktif karbonlardır.

Küresel aktif karbon: Katran, naftalin ve tetralin içerisinde eritilerek küreler elde edilir. Bu küreler çözücü ile temas ettirilerek ve naftalin ekstrakte edilir. Bu şekilde gözenek yapısı oluşturulur. Bu gözenekli küreler ağırlıkça % 30 oksijen içeren oksidasyon gazlarının varlığında 373-673 K arasındaki bir sıcaklığa ısıtılır. Katran küreler, oksijenin % 10'unu kimyasal olarak adsorplar. Okside küreler, amonyak ile 423-973 K sıcaklıkları arasında ısıtılır. Daha sonra CO₂ veya buharla aktive edilir. Bu karbonların yüksek mekanik dayanıklılığı vardır ve SO₂, NO₂ adsorpsiyon kapasitesi çok yüksektir. Aynı zamanda hava geçirgenliği de yüksektir (Gryglewitz vd. 2002, Molina ve Rodriguez 2004).

2.3.3. Aktif karbon eldesi

Aktif karbonların üretimi karbonlu malzemelerin pirolizi ve aktivasyonuna dayanır. Şekil 2.11. 'de aktif karbonun en genel üretim şeması verilmiştir.



Şekil 2.11. Aktif karbonun üretim şeması (Gür, 2004)

Piroliz: Organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak termal olarak parçalanması işlemine verilen isimdir. Piroliz işleminde, genellikle organik maddelerin 800°C'nin altındaki sıcaklıklarda sistemden N₂ veya He gibi inert gazların geçirilmesi ile aktif karbon elde edilmektedir. Elde edilecek ürünün miktar ve kalitesine ısıtma hızı, son sıcaklık, son sıcaklıkta bekleme süresi, hammaddenin yapısı ve tane boyutu etki etmektedir. Piroliz işlemi sonucunda kok (katı madde), sıvı ürün (su ve organik kimyasallar) ve gazlar oluşur.

Aktivasyon: Bu işlemin amacı, organize olmamış karbonu uzaklaştırmak, mikro gözenek yapı gelişimini ve miktarını artırmak ile yeni gözenekler oluşur. Kimyasal ve fiziksel aktivasyon olmak üzere iki tür aktivasyon çeşidi mevcuttur.

Kimyasal aktivasyon işlemi, genel olarak, kimyasal aktifleyici bir madde ile hammaddenin belirli bir sıcaklıkta bozun durulması esasına dayanır. Bu işlem ile

aktif karbon, genellikle turba ve odun kaynaklı ligno selülozik malzemelere çinko klorür, fosforik asit gibi kimyasal maddelerin emdirilmesi ve malzemelerin 500–800°C sıcaklıklarda piroliz edilmesiyle elde edilir. Kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonlar genellikle oldukça açık bir gözenek yapısı gösterirler ve daha çok büyük moleküllerin adsorpsiyonu için uygundur.

Genellikle kömür ve meyve artıklarından aktif karbon üretilmesi fiziksel aktivasyon işlemi ile gerçekleştirilir. Bu işlem yaklaşık 800-1100 °C' lerde buhar, karbon dioksit, hava veya bu gazların karışımından oluşan uygun okside edici bir gaz varlığında meydana gelir. Endüstriyel uygulamalarda buhar ve CO₂ en çok karşılaşılan fiziksel aktive edici maddelerdir.

2.3.4. Aktif karbonun kullanım alanları

Aktif karbonlar, başta kimya endüstrisi olmak üzere birçok alanda, spesifik özellikleri nedeniyle çeşitli amaçlarla uzun yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır.

Aşağıda, aktif karbonun başlıca kullanım alanları belirtilmiştir:

- Atık su arıtımı
- İstenmeyen tat, koku, renk giderimi
- Çözeltilerin ve gazların saflaştırılması
- Katalizör ve katalizör destek maddesi olarak
- Adsorpsiyon süreçleri
- Solunum aygıtları ve gaz maskeleri
- Uçucu çözücülerin geri kazanılmasında
- Tıp
- NBC (nükleer biyolojik kimyasal) koruyucu elbise ve filtreler

2.4. Meşe Palamutu

Şekil 2.4. gösterilen meşe Palamutu (ya da kısaca Palamut), Türkiye'de geniş bir coğrafyada yetişen meşe ağacının sap kısmı kapalı ve oval, diğer kısmı açık olan ve içinde pelit denilen kestane türleri olan yemiş sert ve tırnaklı bir meyvedir. Bazı türlerinin pelidi uzunca olup, kabuğundan dışarı çıkar ve fındığa benzer. Pelidin tatlıları olmakla birlikte genellikle acıdır ve hayvan yemi olarak kullanılır. Alakabak kuşu, baykuş, sincap, kirpi ve tavşan gibi kemirgen yabanıl hayvanların en önemli besin kaynağıdır. Palamut ise tanen bakımından zengindir ve sırası sepicilikte ve boya sanayiinde kullanılır (Akdeniz, 2016). Ağacının latince ismi *Quercus İthaburensis*'dir. Türkiye'nin batı ve kuzeybatı kesimlerinde daha çok rastlanır. Çalı türleri olduğu gibi kalın gövdeli, geniş ve yüksek türleri de vardır. Bu türleri yüzlerce yıl yaşar. Toprağa karışan ya da yabanıl hayvanların kışın yemek için toprağa gömdüğü pelitlerden ürer. Çok sert bir yapısı vardır. Keresteciliğin yanı sıra yüksek kalorili yakacak olarak da kullanılır (Akdeniz, 2016).



Şekil 2.4. Meşe Palamutu'nun görüntüsü (Akdeniz, 2016)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneylerde Kullanılan Hammaddelerin Tanıtımı

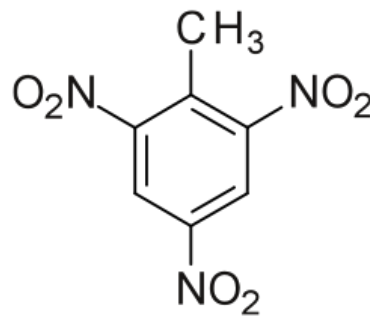
2,4,6-Trinitrotoluen (TNT)'nin üretim süreçlerinde son yıkama suyu, patlama sonrasında patlamamış mühümmatların suda çözünmesi sonucunda çevre kirliliğine sebep olmaktadır ve bunun sonucunda çevreden TNT'nin temizlenmesi ve tutulması gerekir. Bu tez çalışması kapsamında, TNT ile kirlenmiş çevrelerin ıslahı için, ülkemizde bol bulunan meşe palamutundan elde edilen aktif karbon kullanılarak, TNT'nin toprak ve yeraltı sularından uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Farklı derişimlerde asetonitril ortamında hazırlanan çözeltilerdeki adsorpsiyon deneyleri için $ZnCl_2$ ile modifiye edilmiş meşe palamutu kullanılmıştır. Böylelikle TNT'nin daha etkin ve güvenilir bir şekilde çevreden uzaklaştırılması için aktif karbon kullanılması ve bu yöntemin uygulanabilirliğinin laboratuvar ölçekli olarak test edilmesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon verileri ile farklı izoterm ve kinetik modeller uygulanmış, denge ve kinetik parametreleri hesaplanmış, adsorpsiyon sürecinin modellenmesi yapılmıştır. 2,4,6-trinitrotoluen (TNT)'nin çözelti ortamında adsorpsiyon grafikleri incelenmiştir. Aynı zamanda çalışılan meşe palamutlu aktif karbonunun TNT'yi giderim verimi incelenmiştir. 3 Farklı derişimlerde hazırlanacak TNT çözeltileriyle kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. (Ölçümlerde UV spektrofotometresi kullanılmıştır.) Adsorpsiyon deneyleri sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. En uygun başlangıç TNT derişimleri belirlenip, en uygun kütle miktarları belirlenmiştir. Yine en uygun pH değerleri belirlenmiş ve denge süresi belirlenmiştir. Daha sonra 3 farklı sıcaklık ve belirlenen koşullarda zamana karşı adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Ardından elde edilen denge verileri (Langmuir ve Freundlich) ve kinetik modellere (yakınlaştırılmış birinci derece ve yakınlaştırılmış ikinci derece) uygulanarak model parametreleri belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon sürecinin tarif eden termodinamik değerler de hesaplanmıştır.

3.1.1. 2,4,6-Trinitrotoluen (TNT)

Yapılan çalışmada kullanılan 2,4,6-Trinitrotoluen'nin genel özellikleri Çizelge 3.1'de, kimyasal yapısı ise Şekil 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. 2,4,6-Trinitrotoluen'nin Genel Özellikleri (Ayoub ve ark. 2010)

Moleküler Formülü	$C_7H_5N_3O_6$
Moleküler Ağırlığı	227,13 g/mol
Kristal Formu	TNT renksiz ortorombikkristallar ya da soluk sarı renkli monoklinik kristaller şeklinde mevcuttur.
Erime Noktası	80,65 °C
Kaynama Noktası	210 °C
Parlama Noktası	240 °C
Tutuşma Noktası	295 °C
Yoğunluk	1,65 g/mL
Çözünürlüğü	20 °C'de g/100 g çözücüde; suda 0,0130, etanolde 1,23, eterde 3,29, toluende 55, benzende 67, asetonda 109.
Patlama Şiddeti	6900 m/s



Şekil 3.1. 2,4,6-Trinitrotoluen Kimyasal Yapısı(Ayoub ve ark. 2010)

3.1.2. Çalışmalarda Kullanılan Diğer Malzemeler

Bu çalışmada aşağıda listelenen laboratuvar cihazlarından faydalanıldı. Deneyleerde Nüve markalı NS 103 modelden elde edilen 14 mS sertliğinde saf su kullanıldı. Ayrıca numunelerin morfolojik analizi için QUANTA FEG 45 model SEM cihazı kullanıldı.

3.2. Adsorban Hazırlaması

Deneysel çalışmalarda adsorban olarak kullanılan aktif karbon Meşe Palamutu'nun kimyasal aktivasyon işleminin ardından borusal reaktörde karbonizasyon işlemine tabi tutulmasıyla elde edilmiştir. Palamut kabuğu $ZnCl_2$ ile 1:1 oranında karıştırılarak 24 saat aktivasyon işlemine tabi tutulmasının ardından, borusal reaktörde ısıl işleme tabi tutulmuştur. Karbonizasyon işlemi, borusal reaktörde $10^{\circ}C/dak$ ısıtma hızı ve azot ortamında $750^{\circ}C$ 'ta 60 dak bekleme süresinin ardından yine azot ortamında soğutma ile tamamlanmıştır. Saf su cihazından alınan sıcak deiyonize su ile 4 defa yıkanmıştır. Yıkama işlemi aktif karbondaki Cl^{-} (Klorür) iyonu kalmadığından emin oluncaya kadar devam etmiştir. Aktif karbon içindeki Cl^{-} (Klorür) iyonunun kontrolü, yıkama işleminde süzülen suya $AgNO_3$ (Gümüşnitrat) damlatılarak yapılmıştır. Yıkama işlemi bittikten sonra aktif karbon, etüvde $105^{\circ}C$ ' de 24 saat süresince kurutulmuştur. Öğütme ve eleme işlemlerden sonra aktif karbon deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere desikatöre alınmıştır. BET cihazı ile yüzey ölçümü yapılan aktif karbonun toplam yüzey alanı $1073m^2/g$, toplam yüzey hacmi $0,4030cm^3/g$ ve BET yüzey alanı ise $1082m^2/g$ olarak ölçülmüştür.

3.3. 2,4,6-Trinitrotoluen Çözeltilerinin Hazırlanması

Yapılan çalışmada Ankara il Jandarma komutanlığı, kriminal laboratuvarından 2,4,6-Trinitrotoluen (TNT),(1 g/L) temin edildi. 1:3 asetonitril saf su homojen karışımıyla çözüldü ve stok çözeltisi olarak kullanıldı. İstenilen derişimlerdeki çözeltiler uygun şekilde stok çözeltimizde seyreltilerek kullanıldı. Çözelti için örnek hesaplama (EK-5)'te verilmiştir.

3.4. Adsorpsiyon İşlemi

Sıcaklığın ve karıştırma süresinin adsorpsiyon üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmada; 100 ppm stok çözeltilerden seyreltilerek 10 ppm, 15 ppm ve 20 ppm, olarak hazırlanan 50 mL'lik çözeltiler hazırlandı. 1 miligram aktif karbonun üzerine eklenerek, 100 mL'lik erlenme ve magnetik karıştırıcılı su banyosunda, 400 rpm karıştırma hızıyla 25°C, 35°C ve 45°C' de adsorbe edilmesi sağlandı. Adsorbanların çözeltilere eklendiği an, başlangıç anı 0. dakika olarak kabul edilmiş ve 2,4,6-Trinitrotoluen için 5, 15, 25, 35, 60, 90, ve 120. dakika zaman aralıklarıyla % Ads ölçümleri ve Q_t analizi gerçekleştirildi.

3.5. 2,4,6-Trinitrotoluen Çözeltisinin Analizi

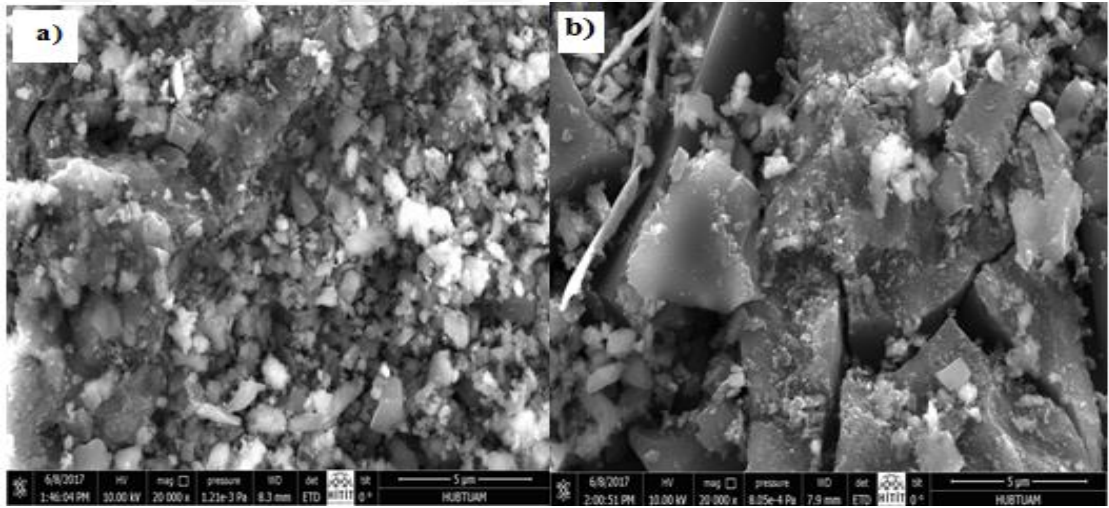
Deney süresince adsorplanmadan ortamda kalan 2,4,6-Trinitrotoluen'li çözelti derişimlerin spektrofotometrik olarak en yüksek pik boyu Genesys10s UV-VIS Model Thermo marka spektrofotometresi kullanılarak 254 nm olarak tespit edildi.

3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM)

Ham $ZnCl_2$ 'li aktif karbon ve yüklenmiş aktif karbon şekli ve yüzey yapıları hakkında bilgi edinmek için SEM (Scanning Electron Microscope) görüntüleri alındı. Bu analizler için QUANTA FEG 45 SEM cihazı kullanılmıştır. Yükleme sonrası makro gözenek boşlukların oluştuğunu gözlemlendi. SEM analizi ile ilgili farklı çözünürlükteki resimler (EK-5)'te verilmiştir.

4.ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

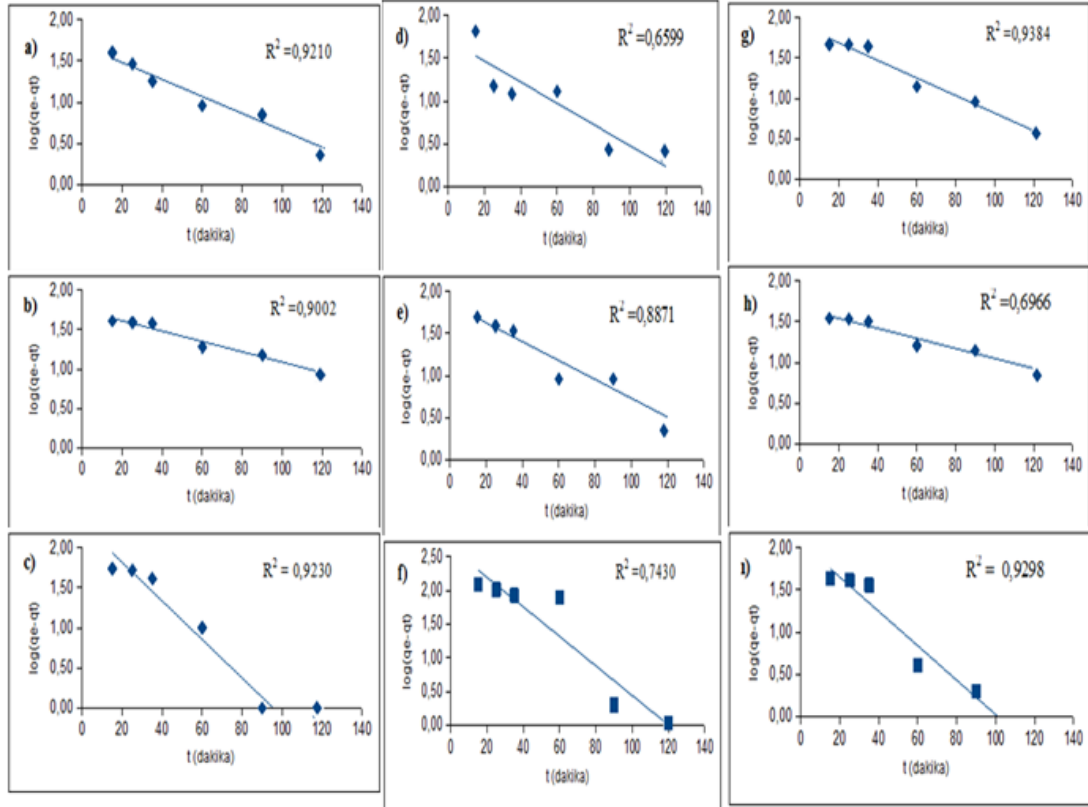
Yapılan çalışmada adsorban madde olarak meşe palmutundan elde edilen $ZnCl_2$ 'lü aktif karbonun, 2,4,6-Trinitrotoluen'nin derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelendi. Deneysel sonuçlar herhangi bir t anında ve dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan 2,4,6-Trinitrotoluen'nin miktarı (q , q_e) ve adsorplanmadan kalan 2,4,6-Trinitrotoluen'nin derişimi (C , C_e) cinsinden verildi. Elde edilen denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine (EK-3) uygunluğu araştırıldı. Ayrıca, 2,4,6-Trinitrotoluen'nin adsorpsiyon kinetiği modellenerek, derişim ve sıcaklığa bağılı olarak kinetik sabitler yine aynı yöntemle hesaplandı.



Resim 4.1. Meşe palamutundan elde edilen $ZnCl_2$ 'lü aktif karbonun SEM görüntüleri a) Adsorpsiyon öncesi b) Adsorpsiyon sonrası.

4.1. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Çizelge 4.1. Yalancı birinci derece grafikleri



Çizelge 4.1. 298, 308 ve 318 K'de Yalancı birinci dereceden kinetik modelleri a, b ve c 'de 10 mg/L, d, e ve f 'de 15 mg/L, ve (g, h ve i)'da 20 mg/L

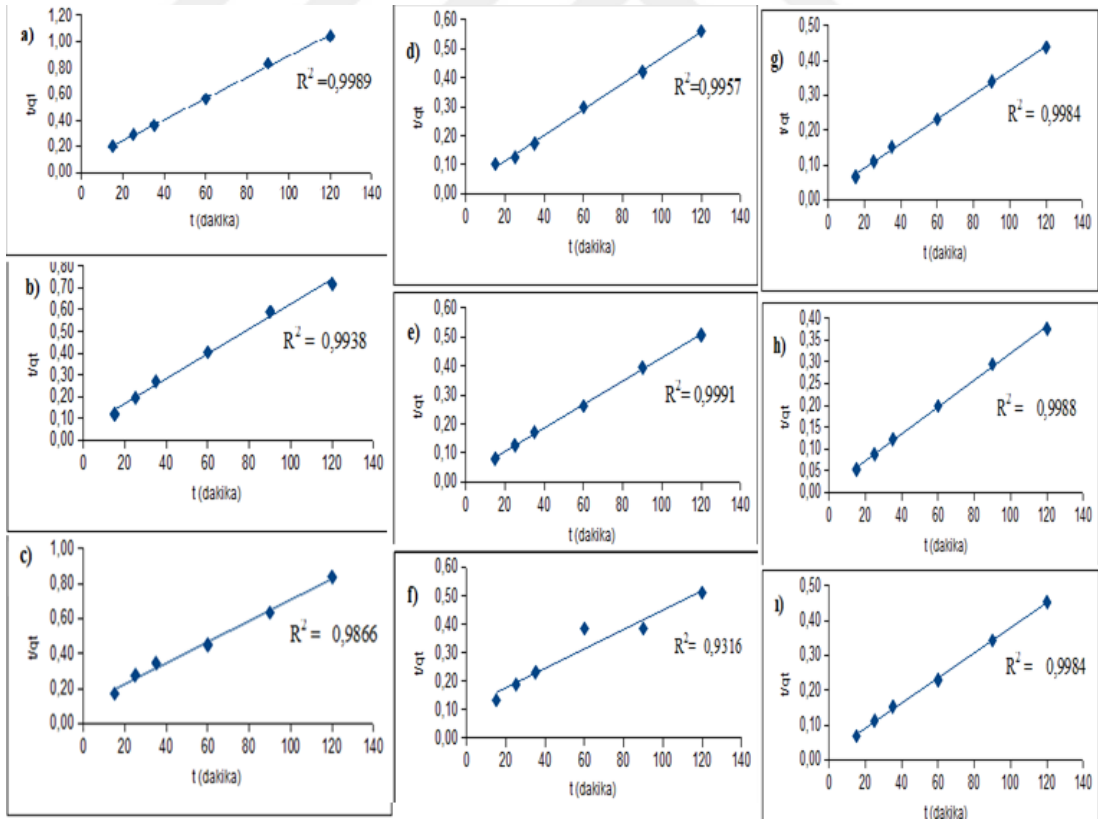
Çizelge 4.2. Yalancı birinci dereceden kinetik verileri

Yalancı Birinci Dereceden Kinetik						
	T (K)	k₁	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	% Deneysel Hata	R²
10 mg/L	298	0,0269	59,60	115,30	48,30	0,9210
	308	0,0181	66,70	167,30	60,12	0,9002
	318	0,0494	135,80	143,30	5,23	0,9230
15 mg/L	298	0,0438	100,78	214,30	48,31	0,6599
	308	0,0295	89,34	237,30	60,12	0,8871
	318	0,0440	283,25	235,30	5,23	0,7430
20 mg/L	298	0,0274	93,38	274,30	65,95	0,9384
	308	0,0230	80,43	319,30	74,81	0,6966
	318	0,0443	97,22	265,30	63,35	0,9298

Yapılan çalışmada başlangıç derişimi 10 mg/L olan TNT çözeltilisinde üç farklı sıcaklıkta sonucunda korelasyon değerleri 0,9210 ile 0,9230 arasında hesaplandı. 15 mg/L başlangıç derişiminde bu değerlerin 0,6599 ile 0,8871 arasında $R^2=1$ değerinden oldukça farklı olarak saptığı tespit edilmiştir. Bu sapma 20 mg/L başlangıç derişimine sahip TNT çözeltilisinde 0,6966 ile 0,9366 arasında hesaplandı. Çizelge 4.2.'de de tablo halinde verilen bu değerler istatistiki olarak R^2 değerinin

tutarsız, aynı zamanda anlamsız olduğunun göstergesidir. Dolayısıyla yapılan 10,15 ve 20 mg/L başlangıç derişimlerinde 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarda TNT adsorpsiyonu için Yalancı birinci derece kinetik model uygun değildir. Çizelge 4.1.1 de verilen diğer sonuçlardan deneysel olarak bulunan ve teorik olarak hesaplanan q_e değerleri de oldukça farklı çıkmıştır. Bu değerler içerisinde deneysel hata 10 mg/L için yaklaşık %5 ile %60 arasında değişmektedir. Aynı değerler 15 mg/L başlangıç derişiminde %20 daha az ve % 62 fazla olarak hesaplanmıştır. 20 mg/L başlangıç derişimlerinde ise %70 civarında bir sapma olduğu tespit edilmiştir. Bu sapmalar 10 ve 15 mg/L başlangıç derişimlerinde kararsız ve karmaşık olarak tespit edilmiştir. R^2 değerleri de yalancı birinci derece kinetik modelin uygun olmadığı destekleyerek bu sonuçların ortalama %70 lere varan deneysel hatalara yol açtığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. Yalancı ikinci derece kinetik grafikleri



Çizelge 4.4. 298, 308 ve 318 K’de Yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri a, b ve c ‘de 10 mg/L, d, e ve f ‘ de 15 mg/L, ve (g, h ve ı)’da 20 mg/L

Çizelge 4.4. Yalancı ikinci dereceden kinetik verileri

Yalancı ikinci dereceden kinetik						
	T (K)	k_2	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	% Deneysel Hata	R^2
10 mg/L	298	0,0009	122,76	115,30	6,47	0,9989
	308	0,0007	171,95	167,30	2,78	0,9938
	318	0,0005	157,98	143,30	10,24	0,9866
15 mg/L	298	0,0006	230,79	214,30	7,69	0,9957
	308	0,0007	245,87	237,30	3,61	0,9991
	318	0,0002	266,71	235,30	13,35	0,9316
20 mg/L	298	0,0007	282,52	274,30	2,99	0,9984
	308	0,0007	326,30	319,30	2,19	0,9988
	318	0,0009	273,75	265,30	3,18	0,9984

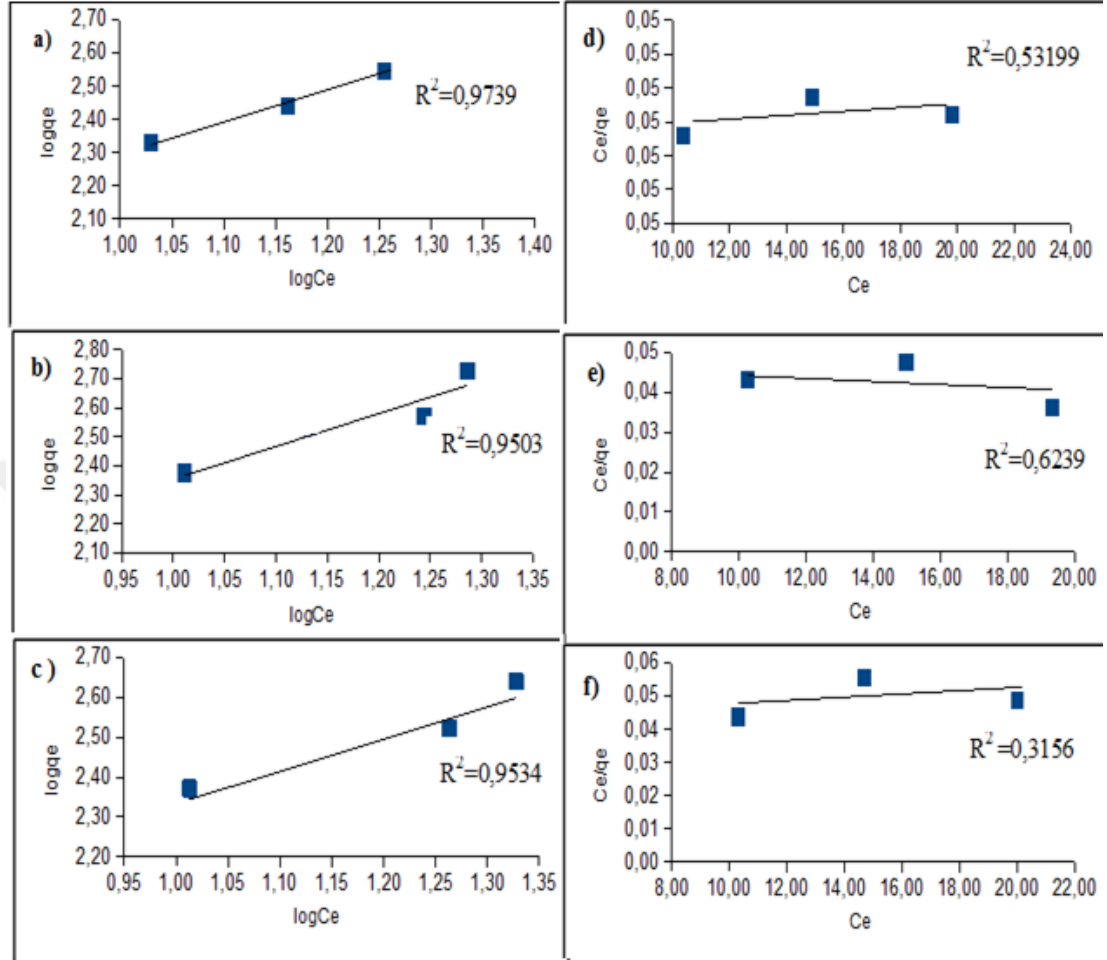
Yapılan çalışmada başlangıç derişimi 10 mg/L olan TNT çözeltilisinde üç farklı sıcaklıkta sonucunda korelasyon değerleri 0,9989 ile 0,9866 arasında, 15 mg/L başlangıç derişiminde bu değerlerin 0,9991 ile 0,9316 arasında, 20 mg/L başlangıç derişimine sahip TNT çözeltilisinde 0,9988 ile 0,9984 arasında olduğu hesaplandı. Aynı şekilde üç farklı derişimdede R^2 değerlerinin 1'e yakın olduğunu tespit edildi. Çizelge 4.4.'de de tablo halinde verilen bu değerler istatistiki olarak R^2 değerinin tutarlı, aynı zamanda anlamlı olduğunun göstergesidir. Dolayısıyla yapılan 10,15 ve 20 mg/L başlangıç derişimlerinde 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarda TNT adsorpsiyonu için Yalancı ikinci derece kinetik model uygundur. Çizelge 4.1.1 de

verilen diğ er sonuçlardan deneysel olarak bulunan ve teorik olarak hesaplanan qe değ erleri de oldukça yakın çı kmı ştır. Bu değ erler iç erisinde deneysel hata 10 mg/L iç in yaklaşık %2 ile %10 arasında deđ iş mektedir. Aynı değ erler 15 mg/L baş langı ç deriş iminde %3 daha az ve % 13 fazla olarak hesaplanmı ştır. 20 mg/L baş langı ç deriş imlerinde ise %3 civarında bir sapma olduğ u tespit edilmiş tir. Bu sapmalar 10, 15 ve 20 mg/L baş langı ç deriş imlerinde kararlı ve dű zğ ū n olarak tespit edilmiş tir. R² değ erleri de yalancı ikinci derece kinetik modelin uygun olduğ unu destekleyerek bu sonuçların ortalama %5' lere varan deneysel hatalara yol aç tığ ı belirlenmiş tir.

4.2. Sonuç ların İ zoterm Denklemlerine Uygulanması

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bađ ıntılarla ifade edilir. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin yorumlanabilmesi iç in önemlidir. Genel olarak adsorpsiyon izotermi adsorbanın, adsorbat ile nasıl etkileş tiđ ini tarif eder. 2,4,6-Trinitrotoluen'nin adsorpsiyonu iç in iki farklı adsorpsiyon izoterm denklemi (Freundlich ve Langmuir) uygulandı. Korelasyon sayısının 1'e yakı nlığ ı uygunluğ un ölç ū sű olarak kabul edilir (Chio ve Li, 2002; Bař ıbü yű k ve Forster, 2003). Bu iki denklemin lineer eđ rileri ç izelge 4.5.'de, elde edilen izoterm sabitleri ve korelasyon katsayı ları Ç izelge 4.6.'da verilmiş tir. Yapılan izoterm analizlerinde korelasyon katsayısı değ erleri Freundlich olduğ u tespit edildi. Farklı sıcaklı klar iç in Freundlich e uygun olan bu değ erlerin Langmuir iç in iç in uygun olmadığ ı tespit edildi.

Çizelge 4.5. İzoterm grafikleri



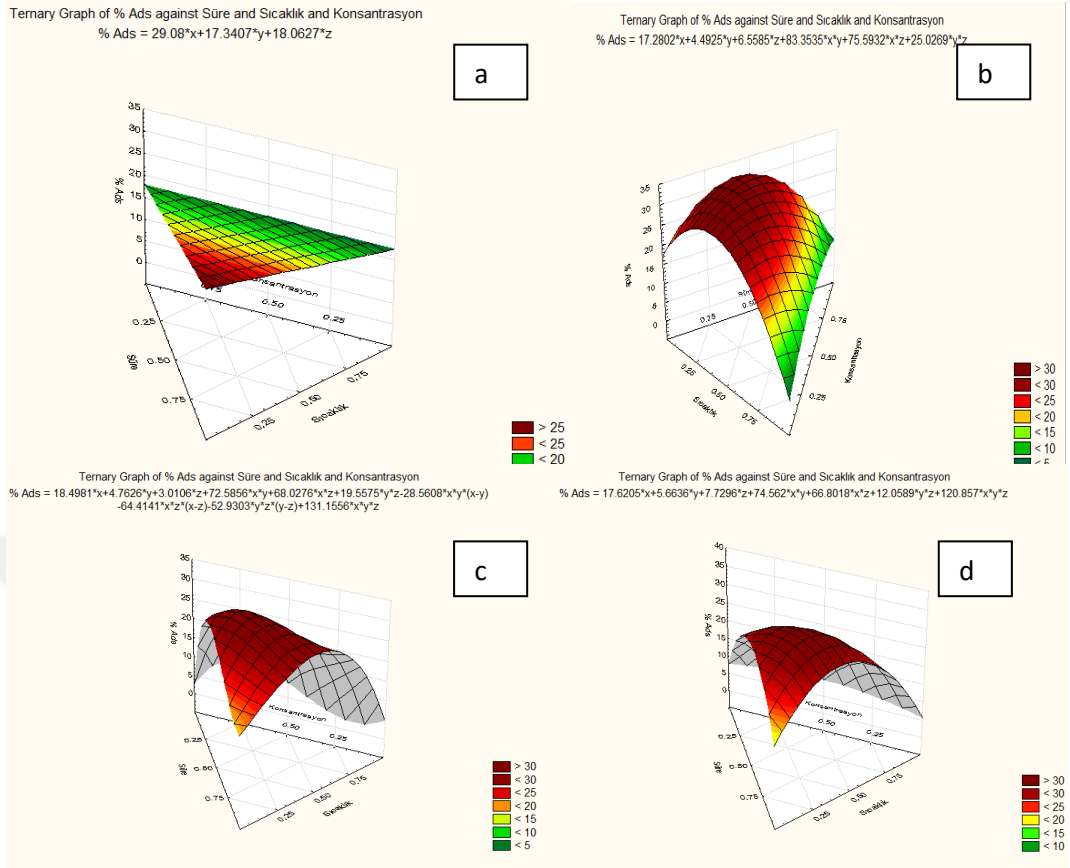
Çizelge 4.5. Üç farklı sıcaklıkta (298, 308 ve 318 K) Freundlich (a, b ve c) izoterm ve Langmuir (d, e ve f) izoterm grafiği.

Çizelge 4.6. İzoterm verileri

T (K)	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2	n	K_F (mg/g)	R^2
298	0,0246	524,1536	0,5319	0,8254	10,6475	0,9739
308	0,0111	2392,4748	0,6239	1,0072	24,4539	0,9503
318	0,0213	1161,1904	0,3156	1,0913	24,6689	0,9534

Statistica programı ile 3 boyutlu çizilen üçlü grafikte bağımsız parametre olarak sıcaklık, süre ve konsantrasyon, bağımlı parametre olarak da %Ads ve %Qt olarak değerlendirilmiştir. Bu grafikler şekil (4.1. ve 4.2.) verilmiştir. Yapılan analizlerde ayrıca dört farklı eşitliğe uygunluğu incelenmiştir. Bunlar sırasıyla lineer, ikinci derece, üçüncü derece ve statisticaprogramı tarafından önerilen özel üçüncü derece eşitliklerdir. Bu eşitliklere ait 1 moddelleme sonucu oluşan denklemler sırasıyla çizelge (4.8. ve 4.9.) da bunların üçlü diyagram grafikleri de Şekil 4.1. ve 4.2. de verilmiştir.



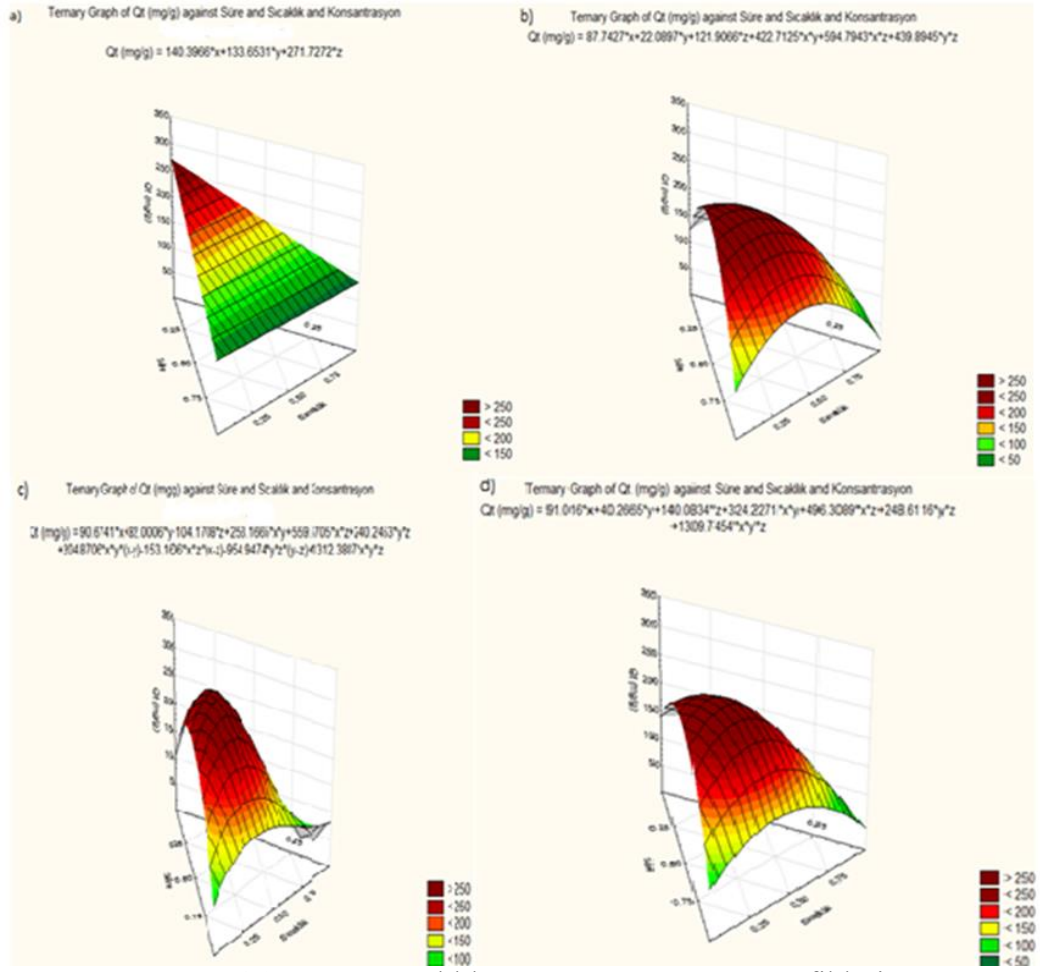


Şekil 4.1. % Ads –Sıcaklık-Konsantrasyon-Süre grafikleri

a) Lineer b) Quadratic c) Qubic d) Special Qubic

Çizelge 4.7. % Ads'nin matematiksel modelleme denklemleri

Ads	MATEMATİKSEL MODELLEME DENKLEMİ
Lineer	$29.08 \times x + 17.340 \times y + 18.0627 \times z$
Quadratic	$17.2802 \times x + 4.4925 \times y + 6.5585 \times z + 83.3535 \times x \times y + 75.5932 \times x \times z + 25.0269 \times y \times z$
Qubic	$18.4981 \times x + 4.7626 \times y + 3.0106 \times z + 72.5856 \times x \times y + 68.0276 \times x \times z + 19.5575 \times y \times z - 28.5608 \times x \times y \times (x-y) - 64.4141 \times x \times z \times (x-z) - 52.9303 \times y \times z \times (y-z) + 131.1556 \times x \times y \times z$
Özel Qubic	$17.6205 \times x + 5.6636 \times y + 7.7296 \times z + 74.562 \times x \times y + 66.8018 \times x \times z + 12.0589 \times y \times z + 120.857 \times x \times y \times z$



Şekil 4.2. % Qt –Sıcaklık-Konsantrasyon-Süre grafikleri

a) Lineer b) Quadratic c) Qubic d) Special Qubic

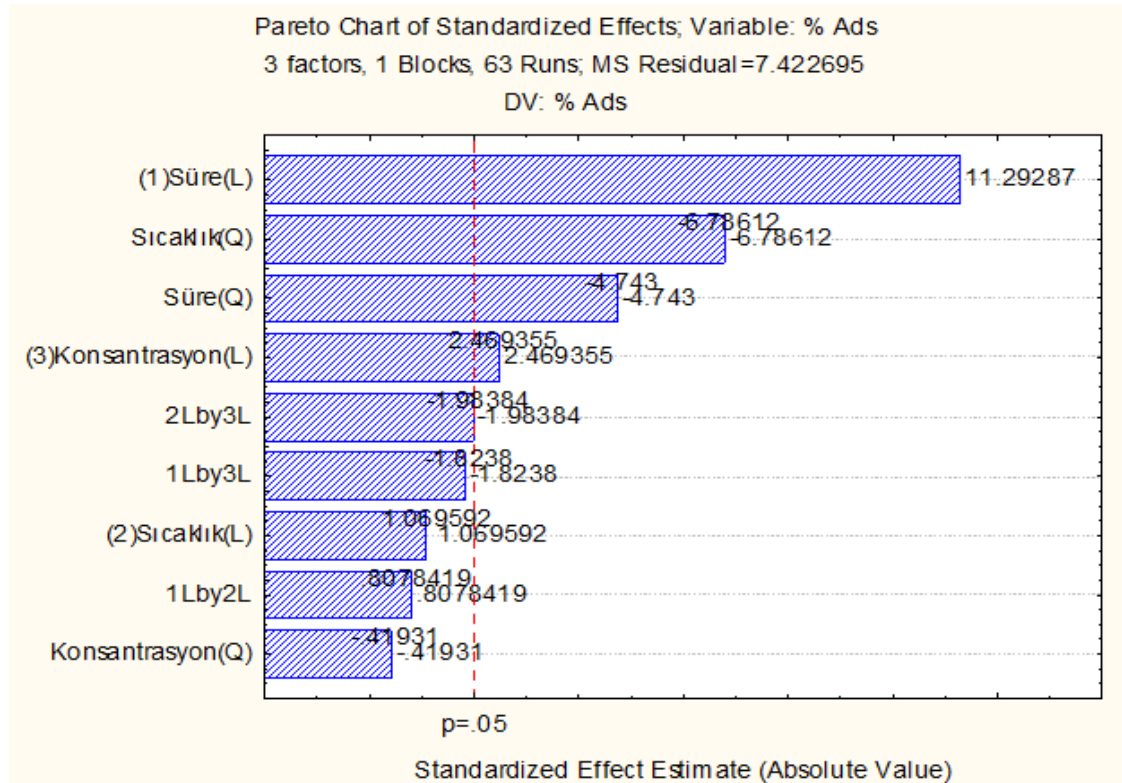
Çizelge 4.8. Qt'nin matematiksel modelleme denklemleri

Qt	MATEMATİKSEL MODELLEME DENKLEMİ
Lineer	$140,3966 \times x + 133,6531 \times y + 271,7272 \times z$
Quadratik	$87,7427 \times x + 22,0897 \times y + 121,9066 \times z + 422,7125 \times x \times y + 594,7943 \times x \times z + 439,8945 \times y \times z$
Qubic	$90,6741 \times x + 82,0006 \times y + 104,1708 \times z + 253,1665 \times x \times y + 559,4705 \times x \times z + 240,2453 \times y \times z + 204,8706 \times x^2 \times y + 153,1606 \times x^2 \times z - 954,9474 \times x \times y \times z + 1312,3887 \times x \times y \times z$
Özel Qubic	$91,016 \times x + 40,2665 \times y + 140,0834 \times z + 324,2271 \times x \times y + 496,3089 \times x \times z + 248,6116 \times y \times z + 1309,7454 \times x \times y \times z$

Çizelge 4.9. Çalışmamızdaki toplam % hatalar

Σ Hata	%Ads	%Qt
Lineer	54,37	54,25
Quadratik	49,69	48,07
Qubik	44,27	43,90
Special Qubik	45,68	43,86

Yapılan çalışmada verilerimizi Statistica programı yardımıyla matematiksel modellemesi sonucunda yapılan deneysel hatalarımızın değerlendirilmesi sonucunda toplam % Ads işlemi sonucunda en iyi matematiksel modellemesi 44,27 ile qubik sonucuna ulaşılmıştır. Program gereği sapmalar % 50 civarında rakamlarla gösteriliyor olsa da verilen her bir değer sıcaklık, konsantrasyon ve süre için 0-1 aralığında olduğundan denklemde yerine konulan ve bulunan bu değerler arasındaki farklar sıcaklıkların ve derişimlerin skaler büyüklüklerinden farklıdır. Dolayısıyla bu farklar toplamı sistemdeki 0-1 aralığındaki değerlerin sapma sonuçlarıdır. Bu sebeple % adsorpsiyon bakımından en iyi model Qubik, %Qt olarak da Qubik-Special Qubik olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.3. Pareto analizi grafiği

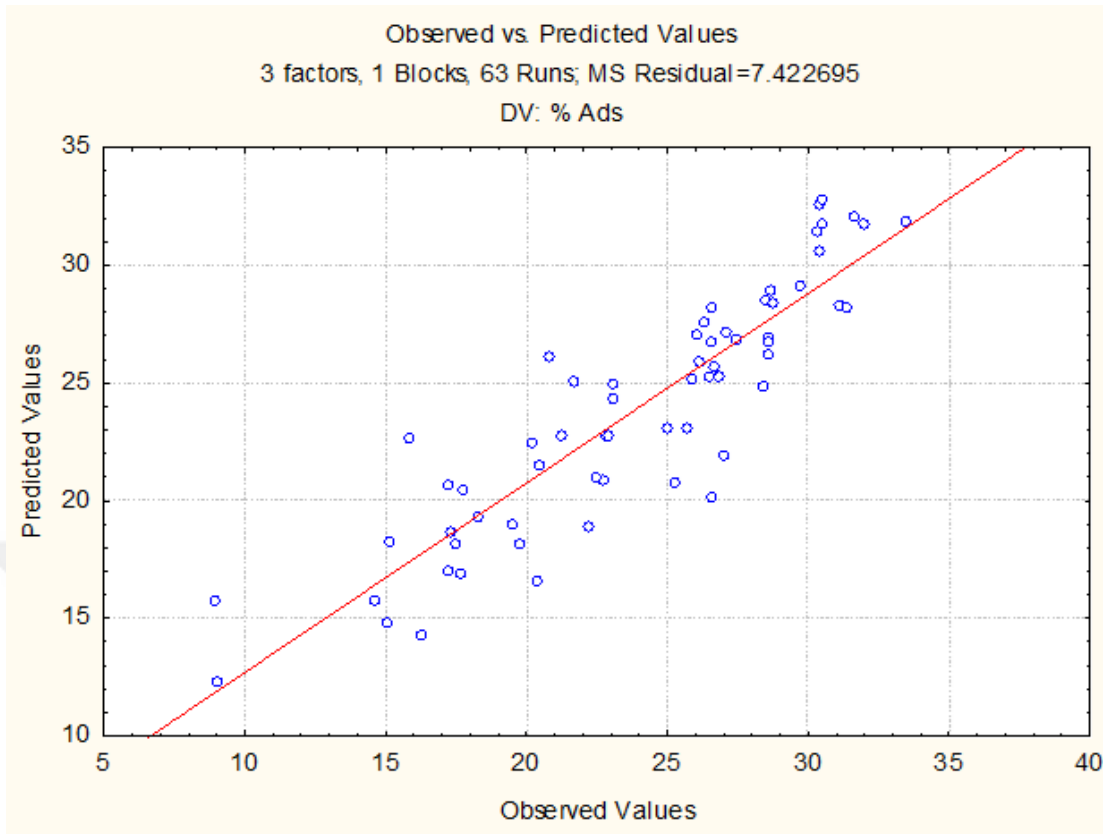
Aynı şekilde Statistica programı ile yapılan Pareto analizi en etkili parametrelerin Lineer değerler için sıcaklık ve zaman nonlinear için ise sürenin etkin bir parametre olduğu tespit edildi.

Çizelge 4.9. ve 4.10.'de verilen değerlere toplu olarak bakıldığında sistem modellemesi ile bulunan değerler ile deneysel verilerin karşılaştırıldığı programda dağılımın tatmin edici olduğu fakat modelin yetersiz olduğu tespit edilmiştir. Daha keskin ve kabul edilebilir sonuçlar için sınır değerler genişletilerek farklı model denemeleri de gerçekleştirilebilir.

Çizelge 4.10. Statistica programı ile tespit edilen matematiksel modelleme verileri

Test of SS Whole Model vs. SS Residual (Muammer veriler)											
Dependent Variable	Multiple R	Multiple R ²	Adjusted R ²	SS Model	df Model	MS Model	SS Residual	df Residual	MS Residual	F	p
Süre	0.720284	0.518809	0.502769	3.469534	2	1.734767	3.21797	60	0.053633	32.34528	0.000000
Sıcaklık	0.090838	0.008252	-0.024807	0.086642	2	0.043321	10.41336	60	0.173556	0.24961	0.779912
Konsantrasyon	0.222380	0.049453	0.017768	0.519256	2	0.259628	9.98074	60	0.166346	1.56077	0.218378

Effect Estimates; Var.:% Ads; R-sq= 80534; Adj.: 77229 (Muammer veriler)										
3 factors, 1 Blocks, 63 Runs; MS Residual=7.422695										
DV: % Ads										
Factor	Effect	Std. Err.	t(53)	p	-95. % Cnf. Limit	+95. % Cnf. Limit	Coeff.	Std. Err. Coeff.	-95. % Cnf. Limit	+95. % Cnf. Limit
Mean/Interc.	30.87958	0.909361	33.95747	0.000000	29.0556	32.70353	30.87958	0.909361	29.05564	32.70353
(1)Süre (L)	11.40987	1.010361	11.29287	0.000000	9.3833	13.43540	5.70494	0.505180	4.69167	6.71820
Süre (Q)	-8.92274	1.881243	-4.74300	0.000016	-12.6960	-5.14344	-4.46137	0.940622	-5.34802	-2.57472
(2)Sıcaklık(L)	0.94414	0.882714	1.06959	0.289650	-0.8264	2.71464	0.47207	0.441357	-0.41318	1.35732
Sıcaklık(Q)	-9.88254	1.456286	-6.78612	0.000000	-12.8035	-6.96160	-4.94127	0.728143	-5.40174	-3.48080
(3)Konsantrasyon(L)	2.17974	0.882714	2.46935	0.016792	0.4092	3.95024	1.08997	0.441357	0.20462	1.97512
Konsantrasyon(Q)	-0.61063	1.456286	-0.41931	0.676685	-3.5316	2.31031	-0.30532	0.728143	-1.76579	1.15515
1L by 2L	0.99894	1.236548	0.80784	0.422793	-1.4813	3.47914	0.49947	0.618274	-0.74063	1.73957
1L by 3L	-2.25522	1.236548	-1.82380	0.073823	-4.7354	0.22498	-1.12751	0.618274	-2.36771	0.11249
2L by 3L	-2.04286	1.029750	-1.98384	0.052464	-4.1083	0.02256	-1.02143	0.514875	-2.05414	0.01128



Şekil 4.4. Observed ve predicted values analizi grafiği

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Patlayıcılar hem askeri amaçlarla hem de sivil endüstrilerde (madencilik, yüksek enerjili metal işleme, sivil mühendislik vb.) geniş bir ölçekte kullanılmaktadır. Patlayıcıların çevreye salınması mühimmat üretim, depolama, nakliye ve kullanım (fabrikasyon, paketlenme, yükleme ve dağıtım veya imha) basamaklarında meydana gelebilmektedir. Patlayıcıların kullanımını yüksek düzeyde çevre kirliliğine yol açmaktadır. Toprak ve yüzey sularında en çok bulunan 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), yer altısularının kirlenmesine de yol açabilmektedir. Bu nedenle toprak ve su kaynaklarından TNT'nin uzaklaştırılması son derece önemlidir.

2,4,6trinitrotoluen (TNT) iyonlarının Aktif Karbon üzerinde ki adsorpsiyonu 25 °C, 35 °C, 45 °C sıcaklık ve (10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L) derişimlerde araştırıldı. (TNT) 2,4,6trinitrotoluen iyonlarının Aktif Karbon üzerindeki adsorpsiyonu zamanın fonksiyonu olarak değerlendirildiğinde, adsorplanan TNT miktarının sabit değere ulaşması için geçen süre denge süresidir ve yapılan deneylerde adsorpsiyonun yaklaşık 120 dakika gibi bir sürede dengeye ulaştığı tespit edildi. Sulu çözeltilerden (TNT) 2,4,6trinitrotoluen TNT iyonlarının Aktif Karbonun üzerindeki adsorpsiyonunu etkileyen parametreler incelenmiş ve optimum alım koşulları saptanmıştır. Adsorpsiyon veriminin TNT iyonlarının konsantrasyonu karıştırma süresi ve sıcaklıkla değiştiği gözlenmiştir. Aktif Karbon örneklerinin farklı TNT alım verimlilikleri ve dağılım katsayıları karşılaştırıldı.

Langmuir izoterm sabitlerinin hesaplanması için çizilen eğrilerde pH 4'de çalışılmıştır. (TNT) 2,4,6 trinitrotoluen iyonunun Aktif Karbon üzerindeki adsorpsiyonunun korelasyon faktörü sırasıyla $T_1 = 298 \text{ K}$ 'de $R^2 = 0,5319$; $T_2 = 308 \text{ K}$ 'de $R^2 = 0,6239$; $T_3 = 318 \text{ K}$ 'de $R^2 = 0,3156$ olarak hesaplanmıştır. Aynı şartlarda Freundlich izoterm sabitlerinin hesaplanmıştır. Çizilen eğrilerde (TNT) 2,4,6trinitrotoluen iyonlarının Aktif Karbon üzerindeki adsorpsiyonunun korelasyon faktörü sırasıyla $T_1 = 298 \text{ K}$ 'de $R^2 = 0,9739$; $T_2 = 308 \text{ K}$ 'de $R^2 = 0,9503$; $T_3 = 318 \text{ K}$ 'de $R^2 = 0,9534$ olarak hesaplanmıştır. Korelasyon faktörleri incelendiğinde (TNT), Aktif Karbon üzerindeki sorpsiyonunun lineer olmaması nedeniyle Freundlich adsorpsiyon izotermine daha iyi uyum sağladığı tespit edilmiştir.

Çözeltideki ağır metal iyon konsantrasyonunun artmasıyla iyon miktarlarının arttığı ve aynı zamanda ağır metal iyonlarının çözeltisinin Aktif Karbon ile temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon olayının arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyonun karışma zamanı ile doğru orantılı olarak arttığı ve bu artışın ilk dakikalarda üssel olarak daha sonra ise lineer bir şekilde arttığı ve üssel olarak azalarak dengeye ulaştığı tespit edilmiştir.

Kinetik parametreler incelendiğinde çalışmanın ikinci derece kinetik modellerinde iyi sonuçlar elde ettiği görülmüştür fakat kinetik modelinin uygunluğunu gösteren korelasyon faktörüne bakıldığında R^2 değerinin 15 mg/L ve 308 K için 0,9991 gibi yüksek bir değer elde edildiği görülmüştür. Bu da yapılan çalışma sonucunda ikinci derece kinetik modeline daha iyi uyum sağladığını ortaya çıkarmıştır.

Yapılan modelleme sonucunda 298, 308 ve 318 K sıcaklıkları arasında 10 ppm, 15 ppm ve 20 ppm derişimlerine en uygun denklem olarak $90,6741 \times x + 82,0006 \times y + 104,1708 \times z + 253,1665 \times x \times y + 559,4705 \times x \times z + 240,2453 \times y \times z + 204,8706 \times x \times y \times (x-y) - 153,1606 \times x \times z \times (x-z) - 954,9474 \times y \times z \times (y-z) + 1312,388 \times 7 \times x \times y \times z$ bulunmuştur.

Çalışma sırasında en çok üzerinde durulan konu çevresel etkenler olduğundan , elde edilen TNT adsorblanmış malzemenin bertarafı önem arzeder. Bu bertaraf atık olarak görüldüğü için gözeneklere hapsolmuş bu TNT'li aktif karbon ile yakılarak uzaklaştırılabilir. Adsorbantın yanabilmesi bu bakımandan avantaj sağlayan bir durumdur.

Çalışmada aktif karbon kaynağı olarak meşe palamutu kullanıldığından diğer bazı ekolojik ya da ekonomik kaynaklı aktif karbonlar da kullanılarak çalışmalarda kullanılabilir. Bu çalışmalarda adsorpsiyon kinetiği de incelenebileceği gibi sadece elde edilen aktif karbonun yapısı ve aktif karbonun özelliklerine etki eden parametreler incelenerek TNT üzerinde adsorpsiyonu daha detaylı olarak açıklanabilir. Aktif karbondan farklı olarak diğer bazı adsorbantlar da (sepiyolit, montromonolit, pomza gibi) incelenerek ekonomik analizler gerçekleştirilbilir. Fakat bu durum kirli adsorbantın bertarafı ve rejenerasyon sorununu ortaya çıkarabilir.

Yapılan çalışmalara ek olarak 3 farklı sıcaklık ve başlangıç derişimlerinde çalışılarak modellenmiş olduğundan matematiksel modellemenin daha kesin ve tutarlı sonuç vermesi için bu oranların u noktalarda denenebilir. Ek olarak farklı sıcaklık aralıklarında ve daha uzun süre ile pH çalışılabilir. Daha önce de açıklandığı gibi bu modelleme çalışmada bahsedilen 3 farklı sıcaklık ve başlangıç derişimi için geçerli olduğundan tüm sıcaklıklar ve sınır Őartları için u noktalar da kullanılarak daha farklı bir modelleme teknikleri (Support vector machine ya da Taguchi gibi) ile ağırlıklı etkin parametreler hesaplanabilir.



KAYNAKLAR

- Acemioğlu, B., 2004b. Removal of Fe (II) ions from aqueous solution by calabrian pinebark wastes. *Bioresource Technology* 93, 99-102.
- Adam, N. K. (1941). *The Physics and Chemistry of Surface*. 3rd Edition, Oxford.246-254.
- Agraval, P.,J.(2010) *High Energy Material*, Wiley-Vch Verlag Gmbh, Weinheim, Germany, ISBN: 978-3-527-32610-5
- Akdeniz, Z., 2016, Metilen mavisinin meşe palamutu kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonun incelenmesi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Van, 107 s.
- Akhavan, J.(2004) *The Chemistry of Explosives*, 2nd ed., The Royal Society of Chemistry, ISBN: 0-85404-640-2, 23.
- Akikol, İ., 2005, Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar ile Sudan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Akkaya, G., 2012, Sulu Çözeltiden Bazı Boyarmadde Ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu İçin Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması Ve Karakterize Edilmesi Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Diyarbakır.
- Anonim. 20010a. Web sitesi: <http://tr.wikipedia.org/wiki/Patlayıcı>, Erisim tarihi: 09.04.2017.
- Anonim. 2010d.Web sitesi: <http://tr.wikipedia.org/wiki/Trinitrotoluen>, Erisim tarihi: 09.04.2017.
- Arıkan, N. 1991. Sudaki Bazı Kirleticilerin Aktif Karbonla Giderilmesi. Yüksek lisans tezi, Uludağ Üniversitesi, 110 s., Bursa.
- Atkins, P., & De Paula, J. (2013). *Elements of physical chemistry*. Oxford University Press, USA.
- Atsdr. 1995. U.S. Agency For Toxic Substances And Disease Registry. Toxicological Profile For 2,4,6-Trinitrotoluene. Georgia, 1-208.
- Baran, E. (2012), Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamin B'nin Adsorpsiyonun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Basıbuyuk, M. And Forster, C. F., 2003. An Examination Of Adsorption Characteristics Of A Basic Dye (Maxilon Red Bl-N) On To Live Activated Sludge System. *Process Biochem.*, 38:1311-1316.
- Başural, Y. (1996). Çeşitli adsorbanlarla fosfat giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Baylan, N., Bentonit Ve Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonunun Tekli Ve Çoklu İyon Sistemlerindeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- Belir Baykal, B., Adsorption And Ion Exchange In Environmental Engineering, Environmental Sciences And Engineering Program, (Ders Notları) Istanbul Technical University, Istanbul.
- Benek, V., 2015. Van Bölgesindeki Bazı Doğal Pomza Taşının Bazı Ağır Metallerin Adsorpsiyonunda Kullanılması (Yükseklisans Tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fenbilimleri Enstitüsü. Van.
- Berkem, A.R. Ve Baykut, S. 1984. Fizikokimya- Adsorpsiyon, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, İstanbul.
- Brunauer, S. 1942. *The Adsorption Of Gases And Vapors*. Oxford University Pres, 1 : London.
- Bulut Y., Aydın H. (2006). *Desalination*, 194, 259–267.
- Bulut Y., Gözübenli N., Aydın H. (2007). *Journal of Hazardous Materials*, 144, 300-306.
- Cheremisinoff P.N. And Ellerbusch F., 1978. *Carbon Adsorption Handbook*, Ann Arbor Science Publishers, Inc., New York.
- Cheremision, P.N. And Ellerbusch, F. 1980. *Carbon Adsorption Handbook*. Publisher Inc.The Butter Worth Group Second Printing, Michigan 101
- Chu, H. C. And Chen, K. M., 2002. Reuse Of Activated Sludge Biomass: I. Removal Of Basic Dyes From Wastewater By Biomass. *Process Bio.*, 37:595-600.
- Chu, H. C. And Chen, K. M.,2002b. Reuse Of Activated Sludge Biomass: Ii. The Rate Processes For The Adsorption Of Basic Dyes On Biomass. *Process Bio.*,37 : 1129-1134.
- Chusova, Olga. Remediation Of Tnt-Contaminated Water By Using Industrial Low-Cost Residue Pine Bark. Diss. Mälardalen University, 2015
- Cook, J. R.(2001), *The Chemistry And Characteristics Of Explosive Materials*, Vantage Press, Inc., New York, ISBN:0-533-13533-8,1-71.

- Çetinkaya, E., Zeytin Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonun Baca Gazı Desülfürizasyonunda Kullanılması, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2009, 87 s.
- Dinçer, A. (2007). Sepiyolit ve genişmiş perlit üzerine katyonik poliakrilamid adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Dubin, M. M., Radushkevich, L.V. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chemisches Zentralblatt* 1: 875.
- Erdik, E., Sarıkaya, Y. 1999. Temel Üniversite Kimyası, Gazi Üniversitesi, 441, Ankara.
- Esteve-Nuñez, A., Caballero, A., Ramos, J.L. 2001. Biological Degradation of 2,4,6-Trinitrotoluene. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 65, 335-352. doi: 10.1128/MMBR.65.3.335-352.2001.
- Fil, B. A., et al. "Investigation of adsorption of the dyestuff astrazon red violet 3rn (basic violet 16) on montmorillonite clay." *Brazilian journal of chemical engineering* 31.1 (2014): 171-182
- Ghosal, Partha S., and Ashok K. Gupta. "Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited." *Journal of Molecular Liquids* 225 (2017): 137-146.
- Girifits P. J. F., Thomas, J. D. R. (1978). Calculation in Advanced Physical Chemistry. Sec. Edition, Edward Arnold Ltd. London. 119-127.
- Gök, Zehra Gün, Murat İnal, and Mustafa Yiğitoğlu. "2, 4, 6-Trinitrotoluen (TNT)'in Mikrobiyal Degradasyonu ve TNT ile Kirlenmiş Bölgelerin Biyoremediasyonu." *European Journal of Science and Technology* 4.7 (2016): 38-50.
- Granguist, W. T., Amero, R. C. (1948). Low Temperature Nitrogen Adsorption Studies Attapulgate. *J.Am. Chem. Soc.*,70: 3265-3270.
- Greg, S.J. and Sing, K.S.W. 1982. Adsorption. Surface Area and Porosity. 2 nd ed. Academic Pres, London
- Gür, N., 1994, Pestisitlerin bentonitle adsorpsiyonu, Bitirme Ödevi, İTÜ Kimya-Metalurji Fak., İstanbul.
- Hameed, B. H. (2008). *Journal of Hazardous Materials*, 154, 204–212.
- Hameed, B. H. , Mahmoud, D. K. , Ahmad, A. L. (2008). Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent:

Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 65-72.

- Hartman M., C., 1972. Oxidation of SO₂ in a trickle-bed reactor packed with carbon, *Chem. Eng. Sci.*, 27, 867-880.
- Hasany, S. M., Chaudhary M. H. (1996). Sorption potential of hare river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution. *Applied Radiation and Isotopes*, 47: 467.
- Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I. ve Muroyama, F. N. A. (2002). Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K₂CO₃, *Carbon*, 40, 2381-2386.
- Hinshaw, G.D., Fansk, C.B., Fiscus, D. E. and Sorenson, S.A. (1987). Granular activated carbon (GAC) system performance and capabilities and optimization, Report AMXTH-TE- GR87111, U.S. Army Toxic and Hazardous Materials Agency, Aberdeen Proving Ground, MD, U.S.
- Holt, D.B., Muir M.D., Grant, P.R., Boswarva I.M., 1974. Quantitative Scanning Elektron Microscopy. Academic Press, Newyork, 41-74 p.
- Ju, K.S., Parales, R.E. 2010. Nitroaromatic Compounds, from Synthesis to Biodegradation. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 74 (2), 250-272.
- Kayacan, S. (2007). Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması (Yüksek Lisans *Tezi*). Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.
- Keskinkan, O., Goksu, M. Z. L., Basıbuyuk, M., Forster, C. F., 2004. Heavy Metal Adsorption Properties Of A Submerged Aquatic Plant (*Ceratophyllum Demersum*). *Bioresource Technology*, 92(2):197-200.
- Keskinkan, O., Goksu, M. Z.L., Yuceer, A., Basıbuyuk, M., Forster, C.F., 2003. Heavy Metal Adsorption Characteristics Of A Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum Spicatum*). *Process Biochem.*, 39 (2):179-183.
- Kipling, I. I. 1965. Adsorption from solutions of Non – Electdytes, Academic Pres, N. Y., London.
- Kubota, N. (2007) *Propellants And Explosives*, 2nd ed., Wiley-Vch Verlag Gmbh, Weinheim, Germany, ISBN: 978-3-527-31424-9.
- Kul, A.R., 1999. Çözelti ortamında bulunan bazı organik maddelerin ticari aktif karbonlar üzerindeki adsorpsiyonlarının incelenmesi, (doktora tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Van.

- Küçükgül, E.Y. 2004. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi, 6(3), 41-56.
- Langmuir, I. (1918). Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40: 1361–1403.
- Lee, J.W., Yang, T.H., Shim, W.G., Kwon, T.O., Moon, I.S. (2006) Equilibria and Dynamics of liquid-phase trinitrotoluen adsorption on granular activated carbon: Effect of temperature and Ph. Seonam university, *Environmental and Chemical Engineering*, 590-711.
- Lewis, T.A., Newcombe, D.A., Crawford, R.L. 2004. Bioremediation of soils contaminated with explosives. *Journal of Environmental Management* 70, 291-307.
- Ma, X., Li, L., Yang, L., Su, C., Wang, K., Yuan, S., Zhou, J. (2012). Adsorption of heavymetal ions using hierarchical CaCO₃–maltose meso/macroporou hybridmaterials: Adsorption isotherms and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 209– 210: 467–477.
- Major, M. A., Griest, W. H., amos, J. C., And Palmer, W. G. (1997) Evidence For The Chemical Reduction And Binding Of TNT During Composting Of Contaminated Soils. *Toxicological Study No. 87-3012-95*, 1-25.
- McDouGall, G. J., 1991. The Physical Nature and Manufacture of Activated Carbon, *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 91, 109-120.
- Mercimek, H.A. 2011. 2,4,6-trinitrotoluen'in Mikrobiyal Biyodegradasyonu. Çukurova Üniversitesi, Doktora Tezi, 158s, Adana.
- Namasivayam, C. and Arasi, D.J.S.E. 1997. Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud. *Chemosphere*, 34 (2); 401-417.
- Özcan, Gülin, and İlter Türkdoğan. "Askeri Alanlardaki Kirliliklerin Gideriminde Biyoremediasyon Teknikleri." *Kahramanmaraş Sutcu Imam University Journal of Engineering Sciences* 17.1 (2014).
- Panday, K. K., Prasad, G., Singh, V. N. (1985). Copper(II) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Research*, 19: 869–873.
- Pattersen, S., Murray, H. 1970. *Clays, Industrial Minerals and Rocks*, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering, 185-200.
- Perrett, D., Marchese, S., Gentili, A., Curini, R., Terracciano, A., Bafile, E.(2008) LCMS/MS Determination of Stabilizers and Explosives Residues in Hand-Swabs, *Chromatographia*, 68:517-524.

- Reich F. R., (2001), Fundamentals and Applications of Atmospheric Pressure Chemical Ionization Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry for the Analysis of Explosives, Degree of Master of Science, University of Florida.
- Ro, K.S., Venugopal, A., Adrian, D.D., Constant, D., Qaisi, K., Valsaraj, K.T., Thibodeaux, L.J., Roy, D., Solubility of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in water, Chem. Eng. Data 41 (1996) 758–761.
- Sarıkaya, Y. (2003). Fizikokimya, Genişletilmiş 4. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara.
- Sawyer, C.N. and McCarty, P.L. 1978. Chemistry for environmental engineering, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, p.519.
- Singh, V. P., and Yadava, R. N. (2003). Wastewater Treatment and Waste Management, Allied Publishers, New Delhi.
- Strelko, V. 1999. Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Activated Carbons. PhD Thesis, Loughborough University, Loughborough, UK.
- Subha, R., Namasivayam, C. (2008). Modeling Of Adsorption Isotherms And Kinetics Of 2,4,6-Trichlorophenol Onto Microporous ZnCl₂ Activated Coir Pith Carbon. J. Environ. Eng. Manage., 18(14), 275-280.
- Şen, N., Azit Ve Nitro Grubu İçeren Organik Patlayıcı Maddelerin Termal Analiz Yöntemleri İle İncelenmesi Ve Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (Hplc) Kullanılarak Analiz Olanaklarının Araştırılması, Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi 2013, Ankara.
- Şener, H., Topraktan Nitramin, Nitroaromatik Ve Nitrat Ester Grubu Patlayıcıların Lc-Ms/Ms İle Tayini, İstanbul Üniversitesi, Adli Tıp Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2013, İstanbul.
- Temkin, M. J., Pyzhev, V. (1940). Acta Pysiochim. USSR Journal, 12: 217.
- Tunalı, S., Akar, T. (2006). Zn(II) biosorption properties of Botrytis cinerea biomass. Journal of Hazardous Materials, 131: 137-145.
- Üzer, A. 2004. Bazı Nitrofenollerin Temel ve Türev Spektrofotometrik Analizi. İstanbul Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 77s, İstanbul.
- Vuono, E., C., Sikora F., T. (1990) Military Explosive, Department of the Army Technical Manual, Washington, TM-9-1300-214
- Weber, W. J. (1972). Physicochemical Processes: For Water Quality Control, Wiley Interscience, NY. pp.199-255.

- Yener, J. 1997. Atık Sulardaki Fenol ve Klorofenollerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi, Yüksek lisans tezi. Hacettepe Üniversitesi, 108 s., Ankara.
- Yıldırım, E. (2003). Tekstil Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Yinon, J., 1990. Toxicity and Metabolism of Explosives. CRC Press, Florida.
- Yücel, A., Propellantların İçindeki 2-Nitro Difenil Amin'in Kromatografik Yöntemlerle Analizi , Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, 2010, Ankara.



Ekler

EK -1

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) Taramalı elektron mikroskobu, elektron tabancası ile ürettiği yüksek enerjili elektronları odaklanmış yoğun bir demet halinde numune yüzeyine çarptırır ve geri yansıyan elektronlar ile görüntü oluşturur. Numune ile ışının etkileşimi sonucunda numunenin etrafında ve yüzeyinde çok miktarda sinyaller meydana gelir. Bu etkileşimler ikincil elektron olarak adlandırılan düşük enerjili elektronları da kapsamaktadır. İkincil elektronların düşük enerjileri, onların SEM tarafından kolayca tutulmasını sağlar ve pozitif yüklü detektör sistemi tarafından çekilerek alınırlar. Elektronun sinyali, katot ışın tüpü üzerinde elektronik sinyal olarak dönüştürülür. Işının taraması ile katot ışın tüpünün (CRT) taraması, senkronize olarak çalışır. Bu şekilde numune üzerindeki noktalarla, CRT üzerindeki noktalar arasında bire bir ilişki ortaya çıkar. Yüzeyden emilen elektronlar, numune tarafından kısmen bloke edilir ve bu şekildeki yüzeyin görüntüsü, detektöre bakan yüzeyinkinden çok daha karanlık olarak görünür (Holt, Muir ve ark., 1974).

EK -2**Pseudo birinci dereceden kinetik model:**

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve genel olarak aşağıdaki gibi ifade edilir (Lagergren,1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1.1)$$

Burada k_1 (dak^{-1}) adsorpsiyonun birinci derece hız sabiti; q_e , dengede adsorplanan madde miktarı ve q_t , t süre sonunda adsorplanan madde miktarını ifade etmektedir.

Eşitliğin q_t , 0' dan q_t 'ye, zaman ise 0'dan t 'ye integrali alınarak düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir ve eşitlik (1.2)' ye dönüşür.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1.2)$$

Burada;

q_e ve q_t : Dengede ve t zamanında adsorbe edilen boyarmadde miktarı (mg/g)

k_1 : Birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1}) olarak tanımlanır.

$\log(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiğinin eğim ve kaymasından k_1 ve q_e bulunur.

Pseudo ikinci dereceden kinetik model: Genel olarak, aşağıdaki gibi ifade edilir

(Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (1.3)$$

Burada ;

k_2 : İkinci derece adsorpsiyon hız sabitidir (g/mg.dak) . q_e , denge durumunda adsorplanan madde miktarı ve q_t , t süre sonunda adsorplanan madde miktarını ifade etmektedir.

Eşitlik 1.3' ün sınır değerleri arasında integrali alınarak lineer forma dönüştürülürse;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.4)$$

eşitliği elde edilir. $\frac{t}{q_t}$ ye karşı t grafiği çizilirse eğim ve kaymadan k_2 ve q_e hesaplanabilir.

10mg/L çözeltilde, 318 K için Pseudo birinci dereceden kinetik modelinin hesaplama örneği:

$$y = -0,02145x + 2,1329$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

$$-\frac{k_1}{2.303} = -0,02145$$

$$k_1 = 0,0494$$

$$\log q_e = 2,1329$$

$$q_e = 135,80$$

$$q_t = 143,30$$

10mg/L çözeltilde, 308 K için Pseudo ikinci dereceden kinetik modelinin hesaplama örneği:

$$y = 0,005977x + 0,051039$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

$$\frac{1}{q_e} = 0,005977$$

$$q_e = 167,30$$

$$\frac{1}{k_2 q_e^2} = \mathbf{0,051039} \quad k_2 = 0,0007 \quad q_t = 171,95$$



EK-3**Freundlich denklemi;**

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.11)$$

şeklindedir.

Burada; K_F (L/g) ve n (birimsiz) Freundlich sabitleri, sırasıyla adsorban kapasitesi ve heterojenlik faktörüdür. K_F ve n sabitlerini bulmak için (1.11) eşitliğinin logaritması alınır ve (1.12) eşitliği ile verilen doğrusal Freundlich izotermi elde edilir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.12)$$

$\log C_e$ ile $\log q_e$ arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ ' i ve ordinatı kestiği nokta ise $\log K_F$ ' yi verir.

298 K' de Freundlich izotermi hesaplama örneği:

$$y = 1,21153x + 1,02724$$

$$\log K_F = 1,02724 \quad K_F = 10,6475$$

$$\frac{1}{n} = 1,21153 \quad n = 0,8254$$

Langmuir denklemi;

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.8) \quad \text{eşitliği ile verilir.}$$

Burada;

q_e (mg/g) : Denge halinde adsorban tarafından adsorplanan adsorbatın

C_e (mg/L) : Denge halinde çözültideki adsorbatın konsantrasyonu

K_L (L/mg) : Langmuir izoterm sabiti

K_L (L/mg), q_{max} (mg/g), Langmuir sabitleri olarak adlandırılır. Bunlardan K_L adsorbatın adsorplana birliğini, q_{max} ise adsorbanın tek tabaka kapasitesini tanımlar. Bu sabitlerin değerleri (1.9) eşitliği ile verilen lineer Langmuir izoterminin grafiğinden belirlenir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$$

Bunun için C_e ile C_e/q_e arasında grafik çizilir ve bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi ve kaymasından q_{max} ve K_L bulunur.

308 K için Langmuir hesaplaması örneği:

$$y=0,00041x +0,03765$$

$$\frac{1}{q_{max}} = 0,0004179 \quad q_{max} = 2392,47$$

$$\frac{1}{q_{max}K_L} = 0,03765 \quad K_L = 0,0111$$

Ek-4**Stok çözelti hazırlama**

Milyonda bir kısım (ppm)

ppm= 1mg/L

$$\text{ppm} = \frac{\text{ÇÖZÜNEN MADDEİNİN KÜTLESİ (mg)}}{\text{çözeltilinin kütlesi (kg veya L)}}$$

$$100\text{ppm} = \frac{100 \text{ mg TNT}}{1 \text{ L (1:3 safsu:asetonitril)}} \text{ stok TNT çözeltilimiz.}$$

10ppm çözelti hazırlama

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

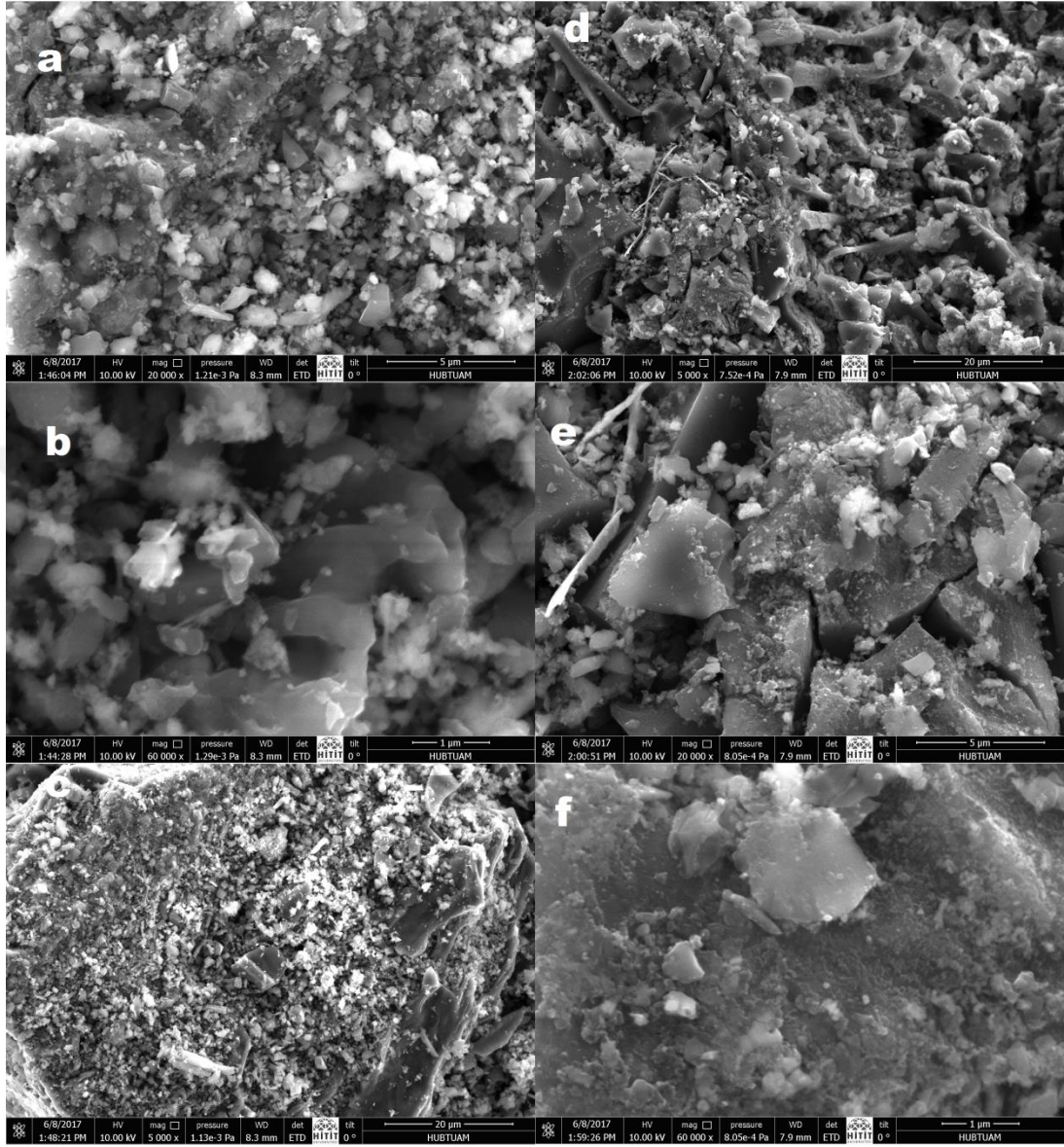
$$100\text{ppm} * V_1 = 10\text{ppm} * 50\text{mL}$$

$V_1 = 5 \text{ mL}$ stok çözeltilimizden al + 45 mL (1:3 safsu:asetonitril) çözeltisi ekle karıştır.

1 litre (1:3 safsu asetonitril) stok çözeltisi hazırlama

1 litrelik balon jopenin içersine 250 mL asetonitril + 750 mL saf su ekle homojen karışım oluncaya kadar çalkalanır.

Ek-5



Resim ek-5 Meşe palamutundan elde edilen $ZnCl_2$ 'lü aktif karbonun SEM görüntüleri a, b ve c 'de, adsorpsiyon öncesi; d, e ve f ' de adsorpsiyondan sonra

Ek-6

Hataların toplamı

ÜNİTER Adı

Regresyon İstatistikleri	
Çoklu R	0,425093462
R Kare	0,180703601
Ayarlı R Kare	0,16772513
Standart Hata	121,3535604
Gözetim	63

ANOVA					
	df	SS	MS	F	Anderson F
Regresyon	1	197808,3302	197808,3302	13,45412929	0,000515075
Hata	61	890847,981	14702,42592		
Toplam	62	1088656,32			

	Koefisyanlar	Standart Hata	t Test	P-değeri	Düşük NISS	Yüksek NISS	Düşük RS (%)
Kesim	25,05400723	66,1648859	0,378661535	0,706252066	-107,2507691	127,3589636	-107,2507691
X Değişkeni 1	8,893273294	2,697194143	3,266798709	0,000515075	4,499900273	15,28654631	4,499900273

FARE ÇIKIŞI

OLASILIK ÇIKIŞI

Gözetim	Öngörülen Y	Farklar	Standart Farklar	Hüsnülük	Y	
1	114,6871533	-108,8372949	-0,904928292	0,904928292	0,793650794	5,849858333
2	174,046793	-156,497218	-1,301196987	1,301196987	2,380952381	17,549575
3	195,8119943	-166,5627026	-1,384886515	1,384886515	2,968253968	29,34929167
4	217,5771955	-176,6281872	-1,468576042	1,468576042	3,555555556	40,94900833
5	239,3423968	-186,6936718	-1,552265569	1,552265569	4,142857143	52,548725
6	261,1075981	-196,7591564	-1,635955096	1,635955096	4,73015873	64,14844167
7	282,8727994	-206,824641	-1,719644623	1,719644623	5,31746032	75,74815833
8	304,6379999	-216,8901256	-1,80333415	1,80333415	5,90476191	87,347875
9	326,4032012	-226,9556102	-1,887023677	1,887023677	6,49206349	98,94759167
10	348,1684025	-237,0210948	-1,970713204	1,970713204	7,07936508	110,54730833
11	369,9336038	-247,0865794	-2,054402731	2,054402731	7,66666667	122,147025
12	391,6988051	-257,152064	-2,138092258	2,138092258	8,25396825	133,74674167
13	413,4640064	-267,2175486	-2,221781785	2,221781785	8,84126984	145,34645833
14	435,2292077	-277,2830332	-2,305471312	2,305471312	9,42857143	156,946175
15	456,994409	-287,3485178	-2,389160839	2,389160839	10,01587302	168,54589167
16	478,7596103	-297,4140024	-2,472850366	2,472850366	10,60317461	180,14560833
17	500,5248116	-307,479487	-2,556539893	2,556539893	11,1904762	191,745325
18	522,2900129	-317,5449716	-2,64022942	2,64022942	11,77777778	203,34504167
19	544,0552142	-327,6104562	-2,723918947	2,723918947	12,36507937	214,94475833
20	565,8204155	-337,6759408	-2,807608474	2,807608474	12,95238096	226,544475
21	587,5856168	-347,7414254	-2,891297999	2,891297999	13,53968255	238,14419167
22	609,3508181	-357,80691	-2,974987526	2,974987526	14,12698414	249,74390833
23	631,1160194	-367,8723946	-3,058677051	3,058677051	14,71428571	261,343625
24	652,8812207	-377,9378792	-3,142366576	3,142366576	15,3015873	272,94334167
25	674,646422	-387,9993638	-3,226056101	3,226056101	15,88888889	284,54305833
26	696,4116233	-398,0608484	-3,309745626	3,309745626	16,47619048	296,142775
27	718,1768246	-408,122333	-3,393435151	3,393435151	17,06349206	307,74249167
28	739,9420259	-418,1838176	-3,477124676	3,477124676	17,65079365	319,34220833
29	761,7072272	-428,2453022	-3,560814201	3,560814201	18,23809524	330,941925
30	783,4724285	-438,3067868	-3,644503726	3,644503726	18,82539683	342,54164167
31	805,2376298	-448,3682714	-3,728193251	3,728193251	19,41269842	354,14135833
32	827,0028311	-458,429756	-3,811882776	3,811882776	20,00000001	365,741075
33	848,7680324	-468,4912406	-3,895572301	3,895572301	20,5873016	377,34079167
34	870,5332337	-478,5527252	-3,979261826	3,979261826	21,17460319	388,94050833
35	892,298435	-488,6142098	-4,062951351	4,062951351	21,76190478	400,540225
36	914,0636363	-498,6756944	-4,146640876	4,146640876	22,34920637	412,13994167
37	935,8288376	-508,737179	-4,230330401	4,230330401	22,93650796	423,73965833
38	957,5940389	-518,7986636	-4,314019926	4,314019926	23,52380955	435,339375
39	979,3592402	-528,8601482	-4,397709451	4,397709451	24,11111114	446,93909167
40	1001,1244415	-538,9216328	-4,481398976	4,481398976	24,69841273	458,53880833
41	1022,8896428	-548,9831174	-4,565088501	4,565088501	25,28571432	470,138525
42	1044,6548441	-559,044602	-4,648778026	4,648778026	25,87301591	481,73824167
43	1066,4200454	-569,1060866	-4,732467551	4,732467551	26,4603175	493,33795833
44	1088,1852467	-579,1675712	-4,816157076	4,816157076	27,04761909	504,937675
45	1109,950448	-589,2290558	-4,899846601	4,899846601	27,63492068	516,53739167
46	1131,7156493	-599,2905404	-4,983536126	4,983536126	28,22222227	528,13710833
47	1153,4808506	-609,352025	-5,067225651	5,067225651	28,80952386	539,736825
48	1175,2460519	-619,4135096	-5,150915176	5,150915176	29,39682545	551,33654167
49	1197,0112532	-629,4749942	-5,234604701	5,234604701	29,98412698	562,93625833
50	1218,7764545	-639,5364788	-5,318294226	5,318294226	30,57142857	574,535975
51	1240,5416558	-649,5979634	-5,401983751	5,401983751	31,15873016	586,13569167
52	1262,3068571	-659,659448	-5,485673276	5,485673276	31,74603175	597,73540833
53	1284,0720584	-669,7209326	-5,569362801	5,569362801	32,33333334	609,335125
54	1305,8372597	-679,7824172	-5,653052326	5,653052326	32,92063493	620,93484167
55	1327,602461	-689,8439018	-5,736741851	5,736741851	33,50793652	632,53455833
56	1349,3676623	-699,9053864	-5,820431376	5,820431376	34,09523811	644,134275
57	1371,1328636	-709,966871	-5,904120901	5,904120901	34,6825397	655,73399167
58	1392,8980649	-720,0283556	-5,987810426	5,987810426	35,26984129	667,33370833
59	1414,6632662	-730,0898402	-6,071500951	6,071500951	35,85714288	678,933425
60	1436,4284675	-740,1513248	-6,155190476	6,155190476	36,44444447	690,53314167
61	1458,1936688	-750,2128094	-6,238880001	6,238880001	37,03174606	702,13285833
62	1480,0000001	-760,274294	-6,322569526	6,322569526	37,61904765	713,732575
63	1501,8064004	-770,3357786	-6,406259051	6,406259051	38,20634924	725,33229167

Mutlak Hata Toplamı 54,37873821

KADRATİK Ads

Regresyon İstatistikleri	
Çoklu R	0,470107
R Kare	0,221
Ayarlı R Kare	0,20823
Standart Hata	335,2087
Gözlem	63

ANOVA					
	df	SS	MS	F	Anlamlılık F
Regresyon	1	1944536,448	1944536,448	17,3055351	0,000101282
Fark	61	6854257,696	112364,8803		
Toplam	62	8798794,144			

	Katsayılar	Standart Hata	t Stat	P-değeri	Dögük %95	Yüksek %95	Dögük %5,0%	Yüksek %5,0%
Keskin	-309,852	182,9145971	-1,693973241	0,095371057	-675,6127751	55,90790959	-675,6127751	55,90790959
X Değişkeni 1	31,01885	7,456465261	4,159994412	0,000101282	16,10873024	45,92897823	16,10873024	45,92897823

FARE ÇIKIŞI

OLASILIK ÇIKIŞI

Gözlem	Değişken 1	Farklar	Standart Farklar	Farklar	F	
1	-26,8216	32,4775923	0,097678507	0,796520794	3,655945633	
2	157,2915	-146,3236745	-0,480278579	0,440078579	2,280952381	10,9678375
3	225,533	-207,2532621	-0,623328521	0,623328521	2,068253968	18,27972917
4	293,7745	-268,1828498	-0,806578483	0,806578483	5,555555556	23,50730625
5	346,6084	-305,7370582	-0,919525364	0,919525364	7,142857143	25,59162083
6	362,0159	-296,2089249	-0,890688843	0,890688843	8,73015873	43,35866667
7	405,4423	-317,6996459	-0,955503674	0,955503674	10,31746032	43,87135
8	231,7368	-208,2294559	-0,626264501	0,626264501	11,9047619	48,43221875
9	472,6838	-425,2516064	-1,278973639	1,278973639	13,49206349	65,807025
10	486,0914	-412,7342356	-1,24132678	1,24132678	15,07936508	73,35713125
11	480,2951	-394,013094	-1,185021651	1,185021651	16,66666667	77,00079375
12	610,1668	-449,5724588	-1,352120286	1,352120286	18,25396825	85,8966
13	634,9819	-399,6128047	-1,201863169	1,201863169	19,84126984	87,7427
14	728,0384	-417,8946299	-1,256847023	1,256847023	21,42857143	98,28204375
15	194,5141	-151,1554704	-0,454610539	0,454610539	23,01587302	109,0957813
16	237,9405	-152,043833	-0,457282652	0,457282652	24,6031746	128,4345333
17	256,5518	-128,1173122	-0,385321684	0,385321684	26,19047619	141,1907688
18	204,7933	-153,8208582	-0,462626877	0,462626877	27,77777778	150,3456417
19	517,1102	-239,7929211	-0,721193807	0,721193807	29,36507937	160,594325
20	572,9442	-168,0130587	-0,505310903	0,505310903	30,95238095	170,9724667
21	579,1479	-46,60302955	-0,140161837	0,140161837	32,53968254	173,2857563
22	-31,5099	108,5107078	0,326353464	0,326353464	34,12698413	206,8257792
23	303,4937	-194,2979304	-0,58466523	0,58466523	35,71428571	207,2272725
24	514,4219	-373,2311516	-1,122518521	1,122518521	37,3015873	235,3696625
25	536,8295	-353,5437058	-1,063307165	1,063307165	38,88888889	253,523225
26	522,0936	-209,1703896	-0,609548578	0,609548578	40,47619048	254,5337875
27	576,4596	-226,0514414	-0,681608997	0,681608997	42,06349206	264,1018083
28	576,4596	-130,3664789	-0,392086208	0,392086208	43,65079365	277,21173
29	224,9126	-18,08683505	-0,054397408	0,054397408	45,23809524	306,2417958
30	464,7918	-208,2579661	-0,626320247	0,626320247	46,82539683	310,1438
31	510,2861	-204,0442773	-0,613677287	0,613677287	48,41269841	320,9798917
32	530,9653	-175,0155051	-0,526371245	0,526371245	50,336	336,6507646
33	634,3615	-154,1416651	-0,462591726	0,462591726	51,58730159	349,8081875
34	634,3615	-5,017640086	-0,0150909	0,0150909	53,17460317	355,9498042
35	671,5841	106,8837598	0,321460305	0,321460305	54,76190476	390,1442521
36	140,1957	194,455095	0,584837157	0,584837157	56,34920635	403,9717938
37	158,7391	245,2327352	0,737554425	0,737554425	57,93650794	404,9311
38	241,456	229,8368198	0,691250143	0,691250143	59,52380952	446,09315
39	315,9013	222,7125988	0,669823556	0,669823556	61,11111111	463,1751
40	336,5805	370,3359255	1,113810958	1,113810958	62,6984127	464,6253563
41	605,0407	253,8387863	0,763437719	0,763437719	64,28571429	471,2928229
42	662,3124	447,5301793	1,345977989	1,345977989	65,87301587	480,219825
43	227,7043	-77,25860943	-0,232661553	0,232661553	67,46031746	532,5449
44	395,2061	-187,982399	-0,565370076	0,565370076	69,04761905	538,6138521
45	398,308	-134,206201	-0,403634439	0,403634439	70,63492063	539,1264604
46	404,5118	-83,53188856	-0,251227936	0,251227936	72,22222222	613,6175646
47	497,5683	-34,3924292	-0,103440059	0,103440059	73,80952381	629,34385
48	513,0778	120,73158	0,363108583	0,363108583	75,3968254	629,9420625
49	540,9947	263,4488612	0,792340584	0,792340584	76,98412698	633,83935
50	181,176	208,3682223	0,628486292	0,628486292	78,57142857	706,916425
51	572,0136	-107,2782268	-0,322947479	0,322947479	80,15873016	722,0469875
52	575,1155	-35,98901809	-0,108239463	0,108239463	81,74603175	778,467875
53	581,2192	32,29821523	0,097129419	0,097129419	83,33333333	799,845325
54	630,9494	168,8959089	0,507966136	0,507966136	84,92063492	804,4436
55	637,1532	386,1654505	1,16141932	1,16141932	86,50793651	814,1511125
56	680,5796	566,2132471	1,702922884	1,702922884	88,0952381	906,2552375
57	320,7609	309,1819887	0,929886231	0,929886231	89,68253968	908,8795125
58	379,6947	342,3502907	1,029642194	1,029642194	91,26984127	1023,318038
59	385,9005	428,2506448	1,287993455	1,287993455	92,85714286	1110,8426
60	401,4099	504,8453427	1,51835731	1,51835731	94,44444444	1136,51555
61	500,6702	635,8453217	1,912348814	1,912348814	96,03174603	1246,79195
62	506,874	905,9539258	2,724719136	2,724719136	97,61904762	1412,827925
63	513,0778	1176,06253	3,527089458	3,527089458	99,20634921	1689,1403

Mutlak Hata Toplamı 49,69120848

QUICK Adı

Regresyon İstatistikleri	
Çoklu R	0,45112829
R Kare	0,203516734
Ayarlı R Ka	0,190459631
Standart H	498,0594188
Gözlem	63

ANOVA

	df	SS	MS	F	Anlamlılık F
Regresyon	1	3866478,669	3866478,669	15,58666867	0,000206681
Fark	61	15131854,26	248063,1847		
Toplam	62	18998332,93			

	Estimasyon	Standart Hata	t Stat	P-Değeri	Düşük %95	Yüksek %95	Düşük 95,0%	Yüksek 95,0%
Katılım	-54,9763937	371,779544	-1,968431895	0,053567344	-1078,430001	8,477213769	-1078,430001	8,477213769
X Değişken	43,73967153	11,07895671	3,947995526	0,000206681	21,58592839	65,89341466	21,58592839	65,89341466

FARE ÇİREŞİ

Gözlem	Değişken 1	Farklar	Standart Farklar	Kümeleme	F
1	-138,4949957	142,4730572	0,288391538	0,288391538	3,7785875
2	123,7430594	-112,4087949	-0,227535974	0,227535974	2,380952381
3	219,9703268	-201,0798993	-0,407022511	0,407022511	3,968253968
4	216,1976142	-289,7510017	-0,586209047	0,586209047	5,555555556
5	394,9390229	-349,5919729	-0,707638123	0,707638123	7,142857143
6	412,4248915	-344,4192165	-0,697167772	0,697167772	8,73015873
7	473,6604316	-382,9863316	-0,775234416	0,775234416	10,21746032
8	228,7182711	-176,7092518	-0,357692063	0,357692063	11,9047619
9	589,887709	-496,9285856	-1,00874387	1,00874387	13,49206349
10	587,2835776	-494,8949625	-1,001762011	1,001762011	15,07936508
11	596,1315119	-485,5401176	-0,982822044	0,982822044	16,66666667
12	762,3422637	-612,7132887	-1,240243813	1,240243813	18,25396825
13	797,3340009	-612,5973072	-1,240009045	1,240009045	19,84126984
14	508,5530155	-721,5130155	-1,460474369	1,460474369	21,42857143
15	176,2306653	-71,7277673	-0,145180024	0,145180024	23,01587302
16	237,4662054	-90,07780853	-0,182333967	0,182333967	24,6031746
17	263,7100083	-76,28652811	-0,154417892	0,154417892	26,19047619
18	359,9372857	-135,3241471	-0,273920836	0,273920836	27,77777778
19	621,1232491	-325,9848991	-0,659852681	0,659852681	29,36507937
20	709,8546579	-331,5603704	-0,671138886	0,671138886	30,95238095
21	718,6025922	-292,7613922	-0,592602629	0,592602629	32,53968254
22	-142,4857412	211,4673352	0,428048582	0,428048582	34,12698413
23	329,9027112	-227,9264409	-0,461364823	0,461364823	35,71428571
24	627,3324776	-493,4251442	-0,996782785	0,996782785	37,3015873
25	644,2383462	-480,053569	-0,971716266	0,971716266	38,88888889
26	628,99629	-461,7043115	-0,913127088	0,913127088	40,47619048
27	714,8118207	-396,2782144	-0,808212168	0,808212168	42,06349206
28	714,8118207	-320,6072207	-0,669209511	0,669209511	43,65079365
29	219,0955434	-28,15107705	-0,056982931	0,056982931	45,23809524
30	557,3490032	-292,6744	-0,592420541	0,592420541	46,82539683
31	621,5005214	-285,5821092	-0,578070446	0,578070446	48,41269841
32	650,6603024	-245,984409	-0,497917455	0,497917455	50,315336063
33	796,4592075	-230,767295	-0,467115232	0,467115232	51,90730159
34	796,4592075	-58,06027625	-0,117524623	0,117524623	53,17460317
35	848,9468133	29,78218647	0,080526425	0,080526425	54,76190476
36	302,4564193	-24,01779309	-0,048616408	0,048616408	56,34920635
37	125,7842441	75,05625432	0,153142103	0,153142103	57,93650794
38	242,4233682	78,1099622	0,158108856	0,158108856	59,52380952
39	347,2985798	88,21854221	0,17877289	0,17877289	61,11111111
40	376,5583609	330,0161891	0,668013155	0,668013155	62,6984127
41	825,6189885	173,7948927	0,351671214	0,351671214	64,28571429
42	837,2829009	419,6689491	0,849486746	0,849486746	65,87301587
43	223,0321138	-85,0516742	-0,173383757	0,173383757	67,46031746
44	459,22624	-257,0355244	-0,520286935	0,520286935	69,04761905
45	463,6003072	-198,7218527	-0,402249393	0,402249393	70,63492063
46	472,3482415	-146,9093787	-0,297371465	0,297371465	72,22222222
47	603,5672561	-136,0340061	-0,27535772	0,27535772	73,80952381
48	625,4370918	-4,940229327	-0,009999928	0,009999928	75,396254
49	664,8027962	89,51280379	0,181189889	0,181189889	76,98412698
50	157,4226065	414,3851027	0,838791274	0,838791274	78,57142857
51	708,5424677	-3,845297422	-0,00777893	0,00777893	80,15873016
52	712,9164349	121,1248525	0,245178867	0,245178867	81,74603175
53	721,6642692	238,1687942	0,482097221	0,482097221	83,33333333
54	791,6478426	467,1340064	0,945564707	0,945564707	84,92063492
55	800,2957779	787,8374658	1,594727193	1,594727193	86,50793651
56	861,6313181	1024,102832	2,072973551	2,072973551	88,0952381
57	354,2511284	178,7827813	0,361889064	0,361889064	89,68253968
58	437,2955043	205,182332	0,617748886	0,617748886	91,26984127
59	446,1044386	500,9666711	1,014048211	1,014048211	92,85714286
60	467,9742743	678,056452	1,373724842	1,373724842	94,44444444
61	607,9412232	1015,833172	2,056232231	2,056232231	96,03174603
62	616,6891575	1538,633242	3,114475229	3,114475229	97,61904762
63	625,4370918	2016,479498	4,082128143	4,082128143	99,20634921

Mutlak Hata Toplamı 44,27385363

SPECIAL QUBUK Ads

Regresyon İstatistikleri	
Çoklu R	0,430142424
R Kare	0,185025205
Ayarlı R Kare	0,171662218
Standart Hata	487,8790251
Gözlem	63

ANOVA					
	df	SS	MS	F	Anlaşılabilir F
Regresyon	1	2296348,123	2296348,123	13,84889263	0,000433922
Fark	61	14519582,53	238025,9421		
Toplam	62	17815930,65			

	Katsayılar	Standart Hata	t Stat	P-değeri	Düğü 95%	Yüksek 95%	Düğü 95,0%	Yüksek 95,0%
Keskin	-466,320724	366,227807	-1,271618411	0,084865683	-998,6660751	66,02462715	-998,6660751	66,02462715
X Değişkeni 1	40,3863164	10,85250152	3,72138316	0,000433922	18,68539841	62,08723439	18,68539841	62,08723439

FARE ÇİREĞİ

FARE ÇİREĞİ				OLARLIK ÇİREĞİ			
Gözlem	Öngörülen F	Farklar	Standart Farklar	Yükseklik	F		
1	-100,4206974	104,2132027	0,21537962	0,21537962	0,794552794	3,792333333	
2	141,897201	-130,520201	-0,269709668	0,269709668	1,280652381	11,377	
3	230,7470971	-211,7854204	-0,437637834	0,437637834	1,948253968	18,96166667	
4	319,5969931	-293,0506398	-0,605566	0,605566	2,615855556	26,54633333	
5	392,2923627	-346,7843627	-0,716602445	0,716602445	3,142857143	30,68031458	
6	408,4468892	-340,1848892	-0,702905156	0,702905156	8,73015873	45,508	
7	464,9877322	-373,9717322	-0,772782993	0,772782993	10,31746032	51,77444375	
8	238,8243603	-208,1440458	-0,430113201	0,430113201	11,5047619	57,56829583	
9	553,8376283	-502,0631845	-1,037473844	1,037473844	13,49206349	68,262	
10	568,9921548	-497,1235819	-1,027266546	1,027266546	15,07936508	72,86857292	
11	578,0694181	-484,106716	-1,000368223	1,000368223	16,66666667	84,17802008	
12	731,5374204	-584,8393954	-1,208524334	1,208524334	18,25396325	91,016	
13	763,8464735	-553,866061	-1,144520389	1,144520389	19,84126984	92,1718875	
14	885,0054227	-611,7426227	-1,264117724	1,264117724	21,42857143	93,96270208	
15	190,3607807	-132,7924848	-0,274405162	0,274405162	23,01587202	112,4380063	
16	246,9016236	-154,7297361	-0,319736756	0,319736756	24,6031746	126,7754792	
17	271,1334135	-144,3579343	-0,298304249	0,298304249	26,19047619	140,7022104	
18	359,9833095	-198,6042387	-0,410399944	0,410399944	27,77777778	146,698025	
19	610,3784712	-362,4904212	-0,749057773	0,749057773	29,26507927	161,3790708	
20	683,0738407	-331,3750157	-0,684760249	0,684760249	30,95238095	164,5552708	
21	691,1511104	-325,611504	-0,486934522	0,486934522	32,53968254	168,9664146	
22	-103,9208448	188,0944649	0,388682704	0,388682704	34,12698412	186,8578646	
23	332,2513723	-219,813366	-0,454226928	0,454226928	35,71428571	209,9804125	
24	606,8783238	-466,1761134	-0,963316051	0,963316051	37,3015873	213,4990125	
25	623,0328504	-454,0664358	-0,328292236	0,328292236	38,88888889	239,626925	
26	617,6480082	-378,0210822	-0,781152657	0,781152657	40,47619048	247,88885	
27	687,6509566	-363,2314191	-0,752589986	0,752589986	42,06349206	255,9178938	
28	687,6509566	-378,4388066	-0,575271762	0,575271762	43,65079325	262,4427542	
29	229,9393707	-42,08150615	-0,089024524	0,089024524	45,23809524	274,2628	
30	542,2602176	-286,3423238	-0,591703755	0,591703755	46,82539683	289,5419271	
31	601,4934816	-276,5155587	-0,571397522	0,571397522	48,41269841	311,2864958	
32	628,4176925	-234,3797405	-0,484327188	0,484327188	50	324,4195375	
33	763,0387472	-196,3507222	-0,405743231	0,405743231	51,58730159	324,9779229	
34	763,0387472	10,82936529	0,022378026	0,022378026	53,17460317	343,0256146	
35	811,5023269	169,5458731	0,350353131	0,350353131	54,76190476	351,698825	
36	122,242527	167,2994001	0,345710972	0,345710972	56,34920635	394,0379521	
37	142,7818957	255,6158855	0,528210001	0,528210001	57,93650794	399,3977813	
38	251,4787395	257,7748959	0,532671425	0,532671425	59,52380952	409,21215	
39	348,4058988	270,7035907	0,55938755	0,55938755	61,11111111	433,74585	
40	375,3301098	518,4190152	1,071271874	1,071271874	62,6984127	455,5096	
41	789,9629581	433,3537294	0,895491192	0,895491192	64,28571429	460,0613438	
42	800,7326425	752,1516075	1,554261781	1,554261781	65,87301587	509,2526254	
43	233,5741392	-69,01886838	-0,14262203	0,14262203	67,46031746	521,5155583	
44	451,6602478	-238,1612353	-0,492141348	0,492141348	69,04761905	566,688025	
45	455,6988794	-193,2561252	-0,399348491	0,399348491	70,63492063	577,0872729	
46	463,7761427	-152,3896469	-0,314901147	0,314901147	72,22222222	580,577075	
47	584,9350919	-151,1892419	-0,312420605	0,312420605	73,80952381	619,1094896	
48	605,1282501	-24,55117509	-0,050733061	0,050733061	75,3968254	684,1132021	
49	643,4759348	85,9323615	0,177572433	0,177572433	76,98412698	706,623675	
50	172,9946646	170,04075	0,351375755	0,351375755	78,57142857	727,4083	
51	681,8622512	-231,8009075	-0,458334025	0,458334025	80,15873016	773,8681125	
52	685,9008829	-108,81361	-0,224854715	0,224854715	81,74603175	891,7317917	
53	693,9781462	0,13505915	0,000279082	0,000279082	83,33333333	893,749125	
54	758,5962524	228,0817726	0,471312936	0,471312936	84,92063492	981,0482	
55	766,6735157	571,0822968	1,180096378	1,180096378	86,50793651	986,678025	
56	823,2143586	865,6192414	1,788733668	1,788733668	88,0952381	1076,839908	
57	254,7330884	166,7824099	0,344642777	0,344642777	89,68253968	1223,316688	
58	431,4670896	275,1565854	0,568589311	0,568589311	91,26984127	1337,755813	
59	430,5443229	452,1874388	0,934409562	0,934409562	92,85714286	1530,6102	
60	458,7375111	617,1023973	1,275193274	1,275193274	94,44444444	1552,88425	
61	588,9737235	950,6364765	1,964415057	1,964415057	96,03174603	1688,8336	
62	597,0509868	1497,883543	3,09525786	3,09525786	97,61904762	2094,93455	
63	605,1282501	2045,13065	4,226100662	4,226100662	99,20634921	2020,2589	

Mutlak Hata Toplamı 45,68349079

Lineer Qi

Regresyon İstatistikleri	
Çoklu R	0,832522398
R Kare	0,693093493
Ayarlı R Kare	0,688062238
Standart Hata	74,21249376
Gözlem	63

ANOVA					
	df	SS	MS	F	Anlamlı F
Regresyon	1	75869,1722	75869,1722	137,757973	2,7402E-17
Fark	61	335957,148	5507,48723		
Toplam	62	3394656,32			

	Katsayılar	Standart Hata	t-Stat	P-değeri	Düşük %95	Yüksek %95	Düşük %9,0%	Yüksek %9,0%
Kesim	-34,95580261	36,11107917	-0,95755312	0,342968357	-77,16813234	27,25652712	-77,16813234	27,25652712
X Değişkeni 1	1,578846002	0,134518493	11,73701825	2,7402E-17	1,309859651	1,847832352	1,309859651	1,847832352

FARE ÇIĞI

FARE ÇIĞI				OLASILIK ÇIĞI			
Gözlem	Öngörülen F	Farklar	Standart Farklar	Hızlandırılmış	F	Hızlandırılmış	F
1	46,56592137	-40,7150294	-0,553120403	0,553120403	0,793550794	5,849958333	
2	93,92130133	-76,38172633	-1,037632036	1,037632036	2,389952381	17,549575	
3	111,2982073	-62,04915568	-1,114625219	1,114625219	2,98232968	29,2492967	
4	128,6659134	-47,71690504	-1,191618403	1,191618403	5,555555556	60,94900823	
5	142,8755274	-32,47727239	-0,987307083	0,987307083	7,142857143	70,1983	
6	146,032194	-16,73576939	-0,553388112	0,553388112	8,73015873	72,67640823	
7	157,0851414	-1,6885414	-0,226710838	0,226710838	10,31746032	84,376125	
8	112,8774534	-40,20104502	-0,546123977	0,546123977	11,9047619	96,07584167	
9	174,4524474	-90,0762242	-1,223670664	1,223670664	13,49206349	105,29745	
10	177,6101394	-81,53428776	-1,107628793	1,107628793	15,07936508	107,7755583	
11	179,1889854	-71,4134271	-0,970138583	0,970138583	16,66666667	107,02485	
12	206,1870595	-72,16220946	-0,980310657	0,980310657	18,25396825	130,5029983	
13	215,5024435	-63,7844347	-0,589288365	0,589288365	19,84120984	140,3966	
14	236,1851335	-31,9619835	-0,434197806	0,434197806	21,42857143	141,7134583	
15	103,4043773	36,09858999	0,49039274	0,49039274	23,01587302	151,202675	
16	114,4562994	36,74637565	0,499192914	0,499192914	24,6031746	153,413175	
17	119,1928374	43,70955431	0,593786446	0,593786446	26,19047619	162,9023917	
18	136,5601434	38,04196495	0,516793262	0,516793262	27,77777778	165,1128917	
19	185,5043094	18,34703056	0,249241115	0,249241115	29,36507937	172,124	
20	196,7139835	39,23656555	0,533021711	0,533021711	30,95238095	174,6021083	
21	201,2928295	73,75687055	0,988389021	0,988389021	32,53968254	176,8126083	
22	81,30053331	60,41292502	0,820988738	0,820988738	34,12698413	209,8514	
23	206,1870595	-55,77388446	-0,757678205	0,757678205	35,71428571	206,0619	
24	289,7082056	-124,5953139	-1,692604965	1,692604965	37,3015873	207,22315	
25	294,4447436	-117,4321352	-1,598011433	1,598011433	38,88888889	208,5400083	
26	292,8658976	-86,80399756	-1,179216719	1,179216719	40,47619048	220,239725	
27	313,2908956	-72,12984558	-0,981229481	0,981229481	42,06349206	221,9394417	
28	313,2908956	-37,13009558	-0,504412832	0,504412832	43,65079305	238,92055	
29	179,1889854	29,2510229	0,398728375	0,398728375	45,23809524	241,16105	
30	370,7620535	-50,52232853	-0,68633676	0,68633676	46,82539683	243,6391583	
31	288,1293596	-56,18991789	-0,763329944	0,763329944	48,41269841	277,88845	
32	296,0235896	-52,38443123	-0,711633091	0,711633091	50	274,0497	
33	335,4947396	-62,60628961	-0,850495202	0,850495202	51,58730159	275,3665583	
34	335,4947396	-27,50713961	-0,373679552	0,373679552	53,17460317	276,2602	
35	348,7043536	-6,61763627	-0,089889567	0,089889567	54,76190476	277,5770583	
36	147,6120654	127,7544929	1,735521845	1,735521845	56,34920635	287,066275	
37	153,9274494	133,1388256	1,808667037	1,808667037	57,93650794	288,276775	
38	185,5043094	113,2616222	1,538638799	1,538638799	59,52380952	298,7659917	
39	213,9235975	96,54211086	1,311507239	1,311507239	61,11111111	300,9764917	
40	221,8178275	117,8971725	1,601611917	1,601611917	62,6984127	307,9876	
41	343,3889696	31,42518038	0,426905432	0,426905432	64,28571429	310,4657083	
42	346,5466616	63,36663838	0,860824403	0,860824403	65,87301587	312,6762083	
43	248,6582095	28,91884882	0,392857368	0,392857368	67,46031746	339,715	
44	333,9158936	-64,62911861	-0,60641441	0,60641441	69,04761905	341,9255	
45	335,4947396	-34,51824794	-0,4689342	0,4689342	70,63492063	343,08675	
46	338,6524316	-25,97622928	-0,352882329	0,352882329	72,22222222	344,6396083	
47	386,0178117	-44,09231167	-0,59696126	0,59696126	73,80952381	356,103325	
48	393,9120417	-16,88739168	-0,229412183	0,229412183	75,3968254	367,8030417	
49	408,1216557	4,002144056	0,054368412	0,054368412	76,98412698	374,81415	
50	274,9751195	119,4280889	1,62240594	1,62240594	78,57142857	377,02465	
51	423,9101157	47,80679071	0,621143075	0,621143075	80,15873016	379,5027583	
52	425,4896417	-57,68592005	-0,783402865	0,783402865	81,74603175	408,75205	
53	428,6466527	-49,14399538	-0,667610994	0,667610994	83,33333333	409,9433	
54	452,9081897	-45,15613975	-0,613438049	0,613438049	84,92063492	411,2301583	
55	457,0658818	-13,21468175	-0,179519079	0,179519079	86,50793651	412,1238	
56	479,1697258	-0,219375777	-0,002980181	0,002980181	88,0952381	422,329875	
57	296,0235896	115,2065688	1,565006548	1,565006548	89,68253968	434,6295917	
58	326,0216636	96,9082114	1,316480649	1,316480649	91,26984127	443,8512	
59	329,1793556	105,4502361	1,43252252	1,43252252	92,85714286	446,3293083	
60	337,0735856	109,2557227	1,484219373	1,484219373	94,44444444	475,5796	
61	387,5966577	87,98194233	1,195218887	1,195218887	96,03174603	478,50205	
62	390,7543497	119,9234003	1,629137858	1,629137858	97,61904762	510,67775	
63	393,9120417	151,8648583	2,063056829	2,063056829	99,20634921	545,7769	

Mutlak Hata Toplamı 54,25850516

Quadratik Qi

Regresyon İstatistikleri	
Çoklu R	0,743848394
R Kare	0,553310433
Ayarlı R Kare	0,545987653
Standart Hata	253,8338668
Gözlem	63

ANOVA					
	df	SS	MS	F	Anlamlılık F
Regresyon	1	4868464,596	4868464,596	75,56016276	2,85618E-12
Fark	61	2930229,548	48036,22931		
Toplam	62	8798694,144			

	Katsayılar	Standart Hata	t Stat	P-Değeri	Düğümlük SS	Yükseklik SS	Düğümlük SS, %	Yükseklik SS, %
Kesim	-294,3357081	89,30943909	-3,295684209	0,001638991	-472,9209689	-115,7504474	-472,9209689	-115,7504474
X Değeri 1	3,999456473	0,460202436	8,692534887	2,85E-12	3,079424791	4,919488155	3,079424791	4,919488155

FARE ÇIKIŞI

Gözetim	Öngörülen F	Farklar	Standart Farklar
1	-113,1603299	116,8162757	0,463994663
2	6,823364275	4,144473225	0,016460791
3	50,81728548	-32,53705631	-0,129231275
4	94,81140668	-69,21978585	-0,274923341
5	130,8065149	-46,93516494	-0,34528431
6	138,8054279	-71,98840288	-0,289931044
7	166,8016232	-79,05892319	-0,314001886
8	54,81684195	-31,3095267	-0,124353493
9	210,7956444	-162,3634256	-0,64486613
10	218,7945573	-145,4374261	-0,577640375
11	222,7940138	-124,5119701	-0,494529799
12	298,7836968	-138,1893618	-0,548852912
13	314,7815127	-79,41245019	-0,315406005
14	374,7733598	-64,62955979	-0,256692133
15	30,82010311	13,53856255	0,049799978
16	58,81629842	27,08030158	0,107556053
17	70,81466784	57,61986549	0,228851415
18	114,8086889	56,16377742	0,223068205
19	238,7918397	38,52546029	0,153013306
20	274,789948	130,144152	0,51689939
21	278,7864044	253,7894956	1,007864045
22	-25,17228751	102,1730813	0,405805428
23	298,7836968	-189,6879056	-0,753391998
24	502,7559669	-361,5651982	-1,436044782
25	514,7543363	-341,4685805	-1,356226138
26	510,7548799	-257,2316549	-1,021658549
27	562,747814	-212,3396265	-0,845741905
28	562,747814	-116,654664	-0,463322583
29	222,7940138	-15,96823465	-0,063421757
30	454,7624892	-198,2287017	-0,787313862
31	498,7565105	-192,5147146	-0,764619362
32	518,7537928	-162,8039886	-0,646615934
33	618,7402046	-138,5203796	-0,55016763
34	618,7402046	10,60364536	0,042114976
35	654,7353129	123,7325621	0,491434189
36	142,8048844	193,8458802	0,769066413
37	158,8027102	245,1690835	0,973749091
38	238,7918397	232,5099832	0,923434626
39	210,7820562	227,8317959	0,904889805
40	330,7793386	376,1370864	1,493920606
41	638,737487	270,1420255	1,072935249
42	646,7364	464,1062	1,843311497
43	298,7709986	-248,424457	-0,986678604
44	614,7407482	-407,5170232	-1,618553714
45	618,7402046	-354,6383963	-1,408533291
46	626,7391176	-306,7592259	-1,214397688
47	746,7228118	-283,5477118	-1,126179217
48	766,7200941	-132,9107441	-0,527887588
49	802,7153024	1,728397651	0,006864755
50	738,7782515	51,36600355	0,204012658
51	842,7097871	-378,0744109	-1,501615165
52	846,7092236	-307,5827632	-1,221640313
53	854,7081365	-241,090572	-0,957520283
54	918,6994401	-118,8541151	-0,472058242
55	926,6983531	96,4208444	0,383751135
56	982,6907437	264,1012063	1,048942056
57	518,7537928	111,1890697	0,441614636
58	594,7434658	127,3035217	0,505617131
59	602,7423787	211,4087338	0,839661589
60	622,7396611	283,5155764	1,126051584
61	750,7222682	385,7932818	1,532272552
62	758,7211812	654,1067438	2,597945214
63	766,7200941	922,4202059	3,663617875

Mutlak Hata Toplamı 48,07866262

OLASILIK ÇIKIŞI

Hüsnübirlik	F
0,793550794	3,655945833
2,380952381	10,9478375
3,968233968	18,27972917
5,555555556	23,50730625
7,142857143	25,59142083
8,73015873	43,25866667
10,31746032	43,87135
11,9047619	48,43221875
13,49206349	65,807025
15,07936508	73,35713125
16,66666667	77,00079375
18,25396825	85,8966
19,84126984	87,7427
21,42857143	98,28204375
23,01587302	109,065713
24,6031746	128,4345333
26,19047619	141,1907688
27,77777778	150,3456417
29,36507937	180,594325
30,95238095	170,9746667
32,53968254	173,2857563
34,12698413	206,8257792
35,71428571	207,223725
37,3015873	235,3696625
38,88888889	251,523225
40,47619048	256,5337875
42,06349206	264,1018083
43,65079365	277,31173
45,23809524	306,2417958
46,82539683	310,1438
48,41269841	320,9798917
50	336,6507646
51,99920159	349,8081875
53,57460317	355,5498042
54,76190476	390,1442521
56,34920635	403,9717938
57,93650794	404,93111
59,52380952	446,09315
61,11111111	463,1751
62,6984127	464,625363
64,28571429	471,2928229
65,87301587	480,219825
67,46031746	532,5449
69,04761905	538,6138521
70,63492063	539,1264604
72,22222222	613,6175646
73,80952381	629,34385
75,3968254	629,9428625
76,98412698	633,80935
78,57142857	736,916425
80,15873016	722,0469875
81,74603175	778,467875
83,33333333	799,845325
84,93063492	804,4436
86,52793651	814,1511125
88,1262381	906,2552375
89,7253968	908,8795125
91,32460317	1023,218638
92,92374286	1110,8426
94,52289684	1136,51555
96,12204843	1246,79195
97,72119702	1412,827925
99,32034861	1869,1403

QUKİK Çı

Regresyon İstatistikleri	
Çoklu R	0,731920383
R Kare	0,535707447
Ayarlı R Kare	0,528096094
Standart Hata	380,2670436
Gözetim	63

ANOVA

	df	SS	MS	F	Anlamda F
Regresyon	1	10177548,44	10177548,44	70,38268031	9,42737E-12
Fark	61	8820784,492	144603,0245		
Toplam	62	18998332,93			

	Katsayılar	Standart Hata	t-Stat	P-değeri	Düşük %95	Yüksek %95	Düşük %9,0%	Yüksek %9,0%
Keskin	-539,0155642	133,7939527	-4,034699005	0,00015787	-806,5531076	-271,4792208	-806,5531076	-271,4792208
X Değişkeni 1	5,782645321	0,68927579	8,389438617	9,42737E-12	4,404351195	7,160939447	4,404351195	7,160939447

FARE ÇIKIŞI

Gözetim	Öngörülen Y	Farklar	Standart Farklar
1	-177,0617311	380,8398186	0,744520295
2	-103,5823715	114,916634	0,304666803
3	-39,9732797	58,86371047	0,116269279
4	23,63582556	2,81078094	0,007451954
5	75,67963345	-30,34258345	-0,080444211
6	87,24492409	-18,23934909	-0,051007333
7	127,7234413	-37,04934134	-0,0982325157
8	-34,19062705	86,19954692	0,328532106
9	191,3325399	-118,3734164	-0,313831419
10	202,8978305	-110,4112154	-0,292722044
11	208,6804758	-98,0998157	-0,200053622
12	218,5507369	-168,9217619	-0,467945115
13	241,6813182	-156,9446245	-0,416091347
14	428,420998	-221,380998	-0,586934961
15	-68,88649958	173,3943881	0,459702935
16	-28,40798233	175,7962792	0,46607109
17	-11,08004637	198,483266	0,52621922
18	52,54905217	172,0640864	0,456176041
19	231,8110571	73,3749288	0,194405736
20	283,8548605	94,43942249	0,250377652
21	289,6375103	136,2036897	0,361103012
22	-149,8435341	218,825128	0,580148843
23	218,5507369	-216,5744666	-0,574181893
24	613,4656483	-479,5583169	-1,271404272
25	630,8135943	-466,538807	-1,235361368
26	625,020939	-387,749864	-1,027977982
27	706,2053281	-384,6717219	-1,019841077
28	706,2053281	-316,0007281	-0,827780664
29	208,6804758	-17,73609152	-0,047021681
30	544,0739045	-279,2993013	-0,740742998
31	607,683003	-271,7645908	-0,720921865
32	636,5962296	-231,5203362	-0,614866838
33	781,1623626	-215,4704501	-0,571254926
34	781,1623626	-42,76343139	-0,113374343
35	833,2061705	55,52282947	0,14720204
36	93,02756941	-14,5889402	-0,08878184
37	116,1581507	85,28234774	0,226100429
38	231,8110571	88,72227326	0,235220354
39	335,896729	99,81844914	0,264628519
40	364,8118995	341,7626505	0,906080613
41	810,0755892	189,278292	0,501814316
42	821,6408799	435,2109701	1,154095774
43	463,11687	-225,7499238	-0,862038236
44	775,3797173	-573,1889017	-1,519627534
45	781,1623626	-516,2839081	-1,368771103
46	792,7276533	-467,2897904	-1,238875322
47	966,2070129	-498,6737629	-1,322083113
48	995,1202395	-374,623377	-0,993200921
49	1047,164947	-292,8486474	-0,776399883
50	376,3771902	195,430519	0,518125091
51	1104,909201	-400,2910303	-1,063250963
52	1110,773146	-376,7318576	-0,732471075
53	1122,328437	-162,5052732	-0,43082373
54	1214,860762	43,92108827	0,116443522
55	1226,420952	361,8071914	0,959222669
56	1307,283087	578,2520631	1,5333261
57	636,5962296	-103,5623199	-0,274564263
58	746,4664907	-1,92765209	-0,010412988
59	758,0317814	189,0392284	0,501180776
60	786,945008	359,6857184	0,953982223
61	971,9896582	651,7847418	1,728010704
62	983,5549489	1171,767451	3,106588063
63	995,1202395	1646,99626	4,366513951

Mutlak Hata Toplamı

OLASILIK ÇIKIŞI

Hüsnübirlik	F
0,793550794	3,7792875
2,389952381	11,2342625
2,968232968	18,8904275
5,555555556	26,4466125
7,142857143	45,33705
8,73015873	52,00891927
10,31746032	68,005575
11,9047619	68,98159992
13,49206349	72,95912344
15,07936508	78,43862622
16,66666667	90,6741
18,25396825	92,4866151
19,84126984	101,9762703
21,42857143	104,5078885
23,01587302	110,5913943
24,6031746	133,9073314
26,19047619	137,7759462
27,77777778	147,3882969
29,36507937	149,628975
30,95238095	164,7747773
32,53968254	184,7366938
34,12698413	187,4234802
35,71428571	190,9444663
37,3015873	201,4404984
38,88888889	202,1908156
40,47619048	207,04
42,06349206	224,6131285
43,65079365	227,290075
45,23809524	264,6746031
46,82539683	264,874545
48,41269841	305,13855
50	315,5336063
51,58730159	320,5333304
53,17460317	325,4388628
54,76190476	335,9184122
56,34920635	378,2942875
57,93650794	384,2046
59,52380952	404,6758934
61,11111111	425,8412
62,6984127	435,717122
64,28571429	467,53325
65,87301587	533,0339097
67,46031746	565,6919125
69,04761905	571,8077092
70,63492063	620,4968625
72,22222222	704,6994703
73,80952381	706,57455
75,3968254	738,3989213
76,98412698	742,5388375
78,57142857	754,2154
80,15873016	834,0412884
81,74603175	888,729
83,33333333	947,071097
84,92063492	959,831634
86,50793651	999,2538813
88,0952381	1146,620726
89,68253968	1256,95185
91,26984127	1258,78185
92,85714286	1588,232244
94,44444444	1623,7744
96,03174603	1885,73515
97,61904762	2155,3224
99,20634921	2642,1165

SPECIAL QUBUK Çe

Regresyon İstatistikleri	
Çoklu R	0,67765388
R Kare	0,459365921
Ayarlı R Kare	0,450503067
Standart Hata	297,3663145
Gözlem	63

ANOVA

	df	SS	MS	F	Anlamlılık F
Regresyon	1	8184031,389	8184031,389	51,83047508	1,05243E-09
Fark	61	9631899,263	157899,9879		
Toplam	62	17815930,65			

	Katsayılar	Standart Hata	t Stat	P-değeri	Düşük %95	Yüksek %95	Düşük 95.0%	Yüksek 95.0%
Kesim	-442,1695258	139,810196	-3,162641484	0,00436737	-721,7372911	-162,6017605	-721,7372911	-162,6017605
X Değişkeni 1	5,185475776	0,730271142	7,199238517	1,05243E-09	3,745204613	6,625746939	3,745204613	6,625746939

FARE ÇİREĞİ

Gözlem	Öngörülen Y	Farklar	Standart Farklar	Küresellik	F	
1	-207,2674731	211,0598065	0,535482663	0,535482663	0,793650794	3,792333333
2	-51,70319985	63,08019985	0,16004162	0,16004162	2,380952381	11,377
3	5,337033686	13,43463298	0,034567239	0,034567239	2,968253968	18,96166667
4	62,37726722	-35,83093389	-0,090907142	0,090907142	5,555555556	26,54633333
5	109,0465492	-63,5385492	-0,161204505	0,161204505	7,142857143	30,68031458
6	119,4175008	-51,15550075	-0,129787306	0,129787306	8,73015873	45,508
7	155,7158312	-64,69883119	-0,164150809	0,164150809	10,21746032	51,77444375
8	10,52250946	20,15780512	0,051143637	0,051143637	11,9047619	57,56829583
9	212,7560647	-160,981621	-0,408438627	0,408438627	13,49206349	68,262
10	223,1270163	-150,2584434	-0,38122271	0,38122271	15,07936508	72,86857292
11	228,212492	-134,34979	-0,340860652	0,340860652	16,66666667	84,17380208
12	226,8365318	-180,1385068	-0,457031819	0,457031819	18,25398225	91,016
13	147,5784349	-137,5980224	-0,349101786	0,349101786	19,84120984	92,1718875
14	425,3605715	-152,0977715	-0,385889294	0,385889294	21,42857143	93,96270208
15	-20,59034519	78,15864103	0,198297335	0,198297335	23,01587302	112,4380063
16	15,70798524	76,46390226	0,193997591	0,193997591	24,6031746	126,7754792
17	31,26441257	95,5110664	0,242322407	0,242322407	26,19047619	140,7022104
18	88,3046461	73,07442473	0,185398102	0,185398102	27,77777778	146,698025
19	249,0543952	-1,16634515	-0,00295915	0,00295915	29,36507937	161,3790708
20	295,7236771	55,97514787	0,142015298	0,142015298	30,95238095	164,5552708
21	300,9091529	154,6004471	0,392238866	0,392238866	32,53968254	168,9664146
22	-60,18700605	177,3638081	0,449964483	0,449964483	34,12698413	186,8578646
23	226,8365318	-214,3985255	-0,543953372	0,543953372	35,71438571	209,9804125
24	591,2957964	-450,5935859	-1,143207024	1,143207024	37,3055873	213,4996125
25	606,8522237	-437,8858391	-1,110965953	1,110965953	38,89888889	239,626925
26	601,6967479	-362,0398229	-0,918526086	0,918526086	40,47619048	247,88805
27	609,077933	-344,6583955	-0,874437433	0,874437433	42,06349206	255,9179938
28	609,077933	-259,805783	-0,65930896	0,65930896	43,65079365	262,4427542
29	228,212492	-41,45462746	-0,105175091	0,105175091	45,23809524	273,2628
30	529,070087	-273,1521933	-0,693018089	0,693018089	46,82539683	289,5419271
31	586,1103206	-261,1323977	-0,662525205	0,662525205	48,41269841	311,3864958
32	612,0376995	-217,9997474	-0,55309008	0,55309008	50	324,4195375
33	741,6745939	-174,9865689	-0,442960768	0,442960768	51,58730159	324,9779229
34	741,6745939	32,19351805	0,081678608	0,081678608	53,17460317	343,0354146
35	788,3438758	192,7043242	0,488912723	0,488912723	54,76190476	351,698825
36	124,6029705	164,9389506	0,418468821	0,418468821	56,34920635	394,0379521
37	145,3448796	254,0529016	0,644561021	0,644561021	57,93650794	399,3977813
38	249,0543952	260,1992403	0,660154979	0,660154979	59,52380952	409,21215
39	342,3929591	276,7165305	0,702061217	0,702061217	61,11111111	433,74585
40	368,320338	525,428787	1,333072416	1,333072416	62,6984127	455,5096
41	767,6019727	455,7147148	1,156199909	1,156199909	64,28571429	460,0613438
42	777,9729243	774,9113257	1,966037907	1,966037907	65,87301587	509,2536254
43	456,4734262	-291,9181554	-0,740629463	0,740629463	67,46031746	521,5155583
44	736,4891181	-522,9901056	-1,326885204	1,326885204	69,04761905	566,688025
45	741,6745939	-479,2318397	-1,215865522	1,215865522	70,63492063	577,0872729
46	752,0455454	-440,6590496	-1,118001979	1,118001979	72,22222222	580,577075
47	907,6098187	-473,8639687	-1,202246624	1,202246624	73,80952381	619,1094896
48	933,5371976	-352,9605226	-0,895499856	0,895499856	75,3968254	694,1132021
49	980,2064795	-252,7981795	-0,641377648	0,641377648	76,98412698	706,623675
50	378,6912895	-35,65587496	-0,090462998	0,090462998	78,57142857	727,4983
51	1020,061237	-371,9999936	-1,451228594	1,451228594	80,15873016	773,6081125
52	1037,246713	-460,1594402	-1,167476681	1,167476681	81,74603175	891,7317917
53	1047,617605	-352,5044625	-0,894689098	0,894689098	83,33333333	893,749125
54	1130,585277	-143,907252	-0,365109017	0,365109017	84,92063492	981,0482
55	1140,956229	196,7995839	0,499302861	0,499302861	86,50793651	986,678025
56	1213,552889	475,2807105	1,205841059	1,205841059	88,0952381	1076,839908
57	612,0376995	-90,52214113	-0,229664937	0,229664937	89,68253968	1223,310588
58	710,5617392	-3,9380642	-0,009961315	0,009961315	91,26984127	1337,755813
59	720,9326908	170,7991009	0,433336687	0,433336687	92,85714286	1539,6102
60	746,8000696	329,9798387	0,83719627	0,83719627	94,44444444	1552,88425
61	912,7952945	626,8149055	1,590300495	1,590300495	96,03174603	1688,8336
62	923,166246	1171,768304	2,972909064	2,972909064	97,61904762	2094,93455
63	933,5371976	1716,721702	4,355517633	4,355517633	99,20634921	2050,2589

CLASE K ÇİREĞİ

Mutlak Hata Toplamı 43,86207982

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : AKGÜL, Muammer

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 09.08.1990 / Amasya

Medeni hali : Bekar

Telefon : 0 (536) 298 48 28

e-mail : muammerakgul05@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Hitit Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2015
Lise	Amasya Lisesi	2007

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2015-2016	Amasya Şeker Fabrikası A.Ş	Üretim-Kalite Kontrol Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Tenis, Bilgisayar, Futbol, Sinema

