



**METİLEN MAVİSİ TEKSTİL
BOYAR MADDESİNİN DOĞAL SARI KİL
KULLANILARAK ADSORPSİYON PROSESİ
İLE ARITIMININ İNCELENMESİ**

Abdullah GÜNEŞ

**Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Teknolojileri Bilim Dalı
Dr. Öğr. Üyesi Serkan BAYAR
2019**

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**METİLEN MAVİSİ TEKSTİL BOYAR MADDESİNİN DOĞAL
SARI KİL KULLANILARAK ADSORPSİYON PROSESİ İLE
ARITIMININ İNCELENMESİ**

Abdullah GÜNEŞ

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Çevre Teknolojileri Bilim Dalı**

**ERZURUM
2019**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ ONAY FORMU



**METİLEN MAVİSİ TEKSTİL BOYAR MADDESİNİN DOĞAL SARI KİL
KULLANILARAK ADSORPSİYON PROSESİ ile ARITIMININ İNCELENMESİ**

Dr. Öğretim Üyesi Serkan BAYAR danışmanlığında, Abdullah GÜNEŞ tarafından hazırlanan bu çalışma, 17/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı – Çevre Teknolojileri Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** /oy çokluğu (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Doç.Dr. Beyhan KOCADAĞISTAN

İmza :

Üye : Dr.Öğretim Üyesi Serkan BAYAR

İmza :

Üye : Dr.Öğretim Üyesi İbrahim CENGİZ

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 26.09.2019 tarih ve 38. / ... 79 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

METİLEN MAVİSİ TEKSTİL BOYAR MADDESİNİN DOĞAL SARI KİL KULLANILARAK ADSORPSİYON PROSESİ ile ARITIMININ İNCELENMESİ

Abdullah GÜNEŞ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Teknolojileri Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Serkan BAYAR

Bu çalışmada metilen mavisi boyar maddesinin Doğu Anadolu Bölgesi Erzurum-Narman havzasından temin edilip kullanılan sarı kil ile adsorpsiyon sisteminde giderimi araştırılmıştır. Sarı kil ile yapılan kesikli araştırmalarda boyar madde başlangıç konsantrasyonu (25-500 mg/L), temas süresi (0-60 dk), pH değerleri (3-8), adsorbent miktarı (0,025-0,100 g/L), karıştırma hızı (100-400 rpm) ve sıcaklık etkisi (20-60°C) arasında değiştirilerek kullanılan parametrelerin giderim verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Freundlich, Langmuir, Elovich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich gibi izoterm modellerine uygunluğu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen deneysel verilerin Langmuir izotermi ile uyum gösterdiği görülmüştür. Metilen mavisi gideriminde elde edilen deneysel sonuçlar yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, Elovich ve İntra-Partikül kinetik modellerine uygunluğu incelenmiş ve verilerin yalancı ikinci derece kinetik modelle uyumlu olduğu gözlenmiştir. Metilen mavisi boyar maddesinin giderimi için yapılan termodinamik çalışmalarda E_a aktivasyon enerjisi 11,462 kJ/mol, ΔH^* entalpi 9,0473 kJ/mol, ΔS^* entropi -0,1523 kJ/mol ve ΔG^* Gibbs serbest enerjisi 20°C için 53,666 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu parametreler ile kil yüzeyinde metilen mavisi boyar madde adsorpsiyonu, fiziksel adsorpsiyonun baskın ve adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu gösterilmiştir.

2019, 83 sayfa

Anahtar Kelimeler: Metilen Blue, Adsorpsiyon, Adsorpsiyon kinetiği, Adsorpsiyon izoterm, Termodinamik parametreler, kil

ABSTRACT

Master's Thesis

INVESTIGATION OF TREATMENT OF METHYLENE BLUE TEXTILE DYES WITH ADSORPTION PROCESS BY USING NATURAL YELLOW CLAY

Abdullah GÜNEŞ

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering
Department of Environmental Technology

Advisor: Dr. Instructor Serkan BAYAR

In this study, removal of methylene blue dye in adsorption system with yellow clay obtained from Erzurum-Narman Basin in eastern Anatolia region was investigated. Initial dye made with yellow clay research in discrete concentrations (25-500 mg/l), contact time (0-60 min), pH values (3-8), amount of adsorbent 0.025-0,100 g/L), mixing speed (100-400 rpm) and the effect of temperature (20-60°C) between the effects on yield by changing the parameters that are used to of the go were investigated. The experimental data obtained examined the suitability of isotherm models such as Freundlich, Langmuir, Elovich, Temkin and Dubinin-Radushkevich. Experimental data obtained as a result of adsorption studies have been shown to be compatible with Langmuir isotherm. The experimental results obtained in methylene blue removal were examined for the compatibility of pseudo-first degree, pseudo-second degree, Elovich and Intra-particle kinetic models and the data were observed to be compatible with pseudo-second degree kinetic model. Thermodynamic studies for the removal of methylene blue dyes 11,462 activation energy E_a kJ/mol ΔH^* 9,0473 enthalpy kJ/mol, ΔS^* entropy -0,1523 kJ/mol ΔG^* Gibbs free energy at 20°C to 53,666 kJ/mol was calculated. With these calculated parameters, methylene blue dyestuff adsorption on clay surface is shown to be the dominant and adsorption process of physical adsorption is endothermic.

2019, 83 pages

Keywords: Methylene Blue, Adsorption kinetics, Adsorption isotherm, Thermodynamic parameters, clay

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimi hazırlarken bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, her türlü desteğini benden esirgemeyen, samimi yaklaşım içerisinde bana destek olan çok değerli hocam ve danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Serkan BAYAR’a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında bilgi, tecrübe ve becerisiyle her türlü konuda bana yardımcı olan Sayın Dr. Öğr. Üyesi İbrahim CENGİZ hocama teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında bana yol gösteren ve her konuda destek olan çok değerli aileme teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Abdullah GÜNEŞ

Ağustos, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Tekstil Endüstrisi.....	3
2.2. Tekstil Endüstrisi İmalat Aşamaları	3
2.2.1. Haşılama.....	4
2.2.2. Haşıl sökme ve yıkama.....	4
2.2.3. Ağartma	4
2.2.4. Merserizasyon	5
2.2.5. Boyama.....	5
2.2.6. Apreleme	5
2.3. Tekstil Endüstrisinin Sınıflandırılması.....	6
2.3.1. Pamuklu tekstil endüstrisi	6
2.3.2. Yünlü tekstil endüstrisi.....	6
2.3.3. Sentetik tekstil endüstrisi.....	6
2.4. Boyar Maddeler	7
2.4.1. Kimyasal yapılarına göre boyar maddelerin sınıflandırılması	8
2.4.1.a. Azo boyar maddeler.....	8
2.4.1.b. Kinon boyar maddeler	8
2.4.1.c. İndigo boyar maddeler.....	9
2.4.1.d. Nitro ve nitrozo boyar maddeler	10
2.4.1.e. Reaktif boyar maddeler	10

2.4.1.f. Mordan boyar maddeler	11
2.4.2. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre Üzerindeki Etkisi.....	11
2.4.3. Boyar Madde İçeren Atıksuların Arıtma Yöntemleri.....	13
2.4.3.a. Fiziksel arıtma yöntemleri	13
2.4.3.b. Kimyasal arıtma yöntemleri	14
2.4.3.c. Biyolojik arıtma yöntemleri.....	15
2.5. Adsorpsiyon.....	16
2.5.1. Adsorpsiyon türleri.....	18
2.5.1.a. Fiziksel adsorpsiyon	18
2.5.1.b. Kimyasal adsorpsiyon	18
2.5.1.c. Değişim adsorpsiyonu	19
2.5.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler	20
2.5.2.a. Adsorbanın yüzey alanı	20
2.5.2.b. Adsorbent partikül boyutunun etkisi	20
2.5.2.c. Adsorbat molekülünün büyüklüğünün etkisi.....	21
2.5.2.d. Adsorbatın çözünürlük etkisi.....	21
2.5.2.e. pH etkisi.....	21
2.5.2.f. Sıcaklık etkisi	22
2.5.2.g. Karıştırma hızının etkisi	22
2.5.2.h. Temas süresi etkisi	23
2.5.2.i. Başlangıç adsorbent derişim etkisi	23
2.5.3. Adsorpsiyon izotermi.....	24
2.5.3.a. Langmuir izoterm denklemi	25
2.5.3.b. Freundlich izoterm denklemi.....	26
2.5.3.c. Temkin izoterm denklemi.....	27
2.5.3.d. Dubinin-Radushkevich izoterm denklemi.....	27
2.5.3.e. Redlich-Peterson izoterm denklemi.....	28
2.5.4. Adsorpsiyon kinetiği	29
2.5.4.a. Yalancı birinci dereceden kinetik model	29
2.5.4.b. Yalancı ikinci dereceden kinetik model	30
2.5.4.c. Elovich reaksiyon kinetiği	30

2.5.4.d. İnter-partikül difüzyon modeli.....	31
2.5.5. Adsorpsiyon termodinamiği	31
2.6. Adsorpsiyona Ait Literatür Çalışmaları	32
3. MATERYAL ve METOD.....	35
3.1. Materyal.....	35
3.1.1. Adsorpsiyonda kullanılan adsorbent	35
3.1.2. Kullanılan Boyar Madde	38
3.2. Adsorpsiyon Çalışmaları	39
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	41
4.1. Sarı Kil Yüzeyinde Metilen Mavisi Adsorpsiyonu	41
4.2. Adsorpsiyon İzotermi.....	42
4.2.1. Freundlich izotermi	43
4.2.2. Langmuir izotermi	44
4.2.3. Temkin izotermi	45
4.2.4. Elovich izotermi	46
4.2.5. Dubinin–Radushkevich izotermi	47
4.3. Adsorpsiyon Kinetiği	49
4.3.1. Birinci derece yalancı reaksiyon kinetiği	49
4.3.2. Yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği	52
4.3.3. Elovich reaksiyon kinetiği.....	57
4.3.4. İnter-Partikül reaksiyon kinetiği.....	60
4.4. Metilen Mavisi Boyar Maddesinin Sarı Kil Yüzeyinde Adsorpsiyon Kinetiği ..	63
4.4.1. Karıştırma hızının etkisi	63
4.4.2. Süspansiyon içindeki adsorbent miktarının etkisi	65
4.4.3. Başlangıç pH'sının etkisi.....	67
4.4.4. Elektrolit konsantrasyonu etkisi	70
4.4.5. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu etkisi.....	72
4.4.6. Sıcaklığın etkisi	74
4.5. Aktivasyon Enerjisi ve Termodinamik Parametreler	76
4.5.1. Aktivasyon Enerjisi	76
4.5.2. Termodinamik Parametreler	77

5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	79
KAYNAKÇA.....	81
ÖZGEÇMİŞ	84



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AKM	Askıda Katı Madde
AB	Avrupa Birliği
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
C_e	t Anında atıksuda kalan kirletici konsantrasyonunu (mg L^{-1})
C_0	Başlangıçta atıksudaki kirletici Konsantrasyonunu (mg L^{-1})
C_0	Başlangıçtaki boyar madde konsantrasyonu
C_t	t zamanında çözeltideki boyar madde konsantrasyonu
K	Langmuir denge sabiti. (L.mg^{-1})
k_0	Arrhenius faktörü, $\text{g.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
k_1	Lagergren birinci mertebe kinetiği hız sabiti, dak^{-1}
k_2	Yalancı ikinci mertebe hız sabiti, $\text{g mg}^{-1} \text{dak}^{-1}$
K_E	Elovich denge sabiti, L.mg^{-1}
K_F	Freundlich denge sabiti, $\text{mg.g}^{-1}/(\text{mg.L}^{-1})^{1/n}$
K_T	Temkin denge sabiti, L.mg^{-1}
KH	Karıştırma Hızı
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
L	Litre
m	Adsorbent miktarı, g
mg	Miligram
ml	Mililitre
nm	Nano Metre
OH^-	Hidroksil Radikali
q_e	Denge anında birim adsorbent yüzeyinde tutunma boya miktarı, mg.g^{-1}
q_m	Tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi, mol.g^{-1}
q_t	t anında birim adsorbent yüzeyinde tutunma boya miktarı, mg.g^{-1}
R	Gaz sabiti, $8,314 \times 10^3 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
R^2	Korelasyon Katsayısı
rpm	Dakikadaki devir sayısı (rounds per minute)
t	Zaman

T	Sıcaklık, °C
V	Çözelti hacmi, L
α	Elovich eşitliği başlangıç adsorpsiyon hızı, mg.g ⁻¹ .dak ⁻¹
β	Elovich eşitliği desorpsiyon hızı, g.mg ⁻¹
ε	Polanyi potansiyeli
ΔG°	Gibbs serbest enerjisi, kJ.mol ⁻¹
ΔH°	Entalpi, kJ.mol ⁻¹
ΔS°	Entropi, kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹
1/n	Freundlich heterojenite faktörü
[I]	İyon şiddeti konsantrasyonu (mol.L ⁻¹ NaCl)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Flavonoidin ve Antrakinonun kimyasal yapıları	7
Şekil 2.2. Azo grubu içeren asit kırmızısı.....	8
Şekil 2.3. Kinon grubu içeren asit mavisi	9
Şekil 2.4. İndigonun kimyasal yapısı.....	10
Şekil 2.5. Nitro grubu 2,4-Dinitro-phenylhydrazono	10
Şekil 2.6. Alıcı ortamda boyar madde	12
Şekil 2.7. Alıcı ortamda boyar madde	12
Şekil 2.8. Katı faz üzerinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri	17
Şekil 3.1. Erzurum-Narman havzası sarı kil formasyonları.....	35
Şekil 3.2. Öğütülerek elde edilmiş olan sarı kil numunesi	36
Şekil 3.3. Kil mineraline ait XRD analiz sonuçları	38
Şekil 3.4. Metilen mavisi molekül yapısı.	38
Şekil 4.1. Birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı.....	42
Şekil 4.2. Farklı başlangıç boya konsantrasyonları ile elde edilen Freundlich izotermi	44
Şekil 4.3. Farklı başlangıç boya konsantrasyonları ile elde edilen Langmuir izotermi	45
Şekil 4.4. Farklı başlangıç boya konsantrasyonları ile elde edilen Temkin izotermi	46
Şekil 4.5. Farklı başlangıç boya konsantrasyonları ile elde edilen Elovich izotermi	47
Şekil 4.6. Farklı başlangıç boya konsantrasyonları ile elde edilen Dubinin– Radushkevich izotermi	48
Şekil 4.7. Sarı kil süspansiyonlarının değişik başlangıç boya konsantrasyonlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait birinci mertebe kinetik modeli	50
Şekil 4.8. Sarı kil süspansiyonlarının değişik katı-sıvı oranlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait birinci mertebe kinetik modeli	50
Şekil 4.9. Sarı kil süspansiyonlarının değişik karıştırma hızlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait birinci mertebe kinetik modeli	51
Şekil 4.10. Sarı kil süspansiyonlarının değişik iyon şiddetlerinde boyar madde adsorpsiyonuna ait birinci mertebe kinetik modeli	510
Şekil 4.11. Sarı kil süspansiyonlarının değişik sıcaklıklarda boyar madde adsorpsiyonuna ait birinci mertebe kinetik modeli	520

Şekil 4.12. Sarı kil süspansiyonlarının değişik çözelti pH'larında boyar madde adsorpsiyonuna ait birinci merteye kinetik modeli	521
Şekil 4.13. Sarı kil süspansiyonlarının değişik katı-sıvı oranlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli	53
Şekil 4.14. Sarı kil süspansiyonlarının değişik çözelti pH'larında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli	54
Şekil 4.15. Sarı kil süspansiyonlarının değişik iyonik şiddetlerinde boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli	54
Şekil 4.16. Sarı kil süspansiyonlarının değişik boyar madde konsantrasyonlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli	55
Şekil 4.17. Sarı kil süspansiyonlarının değişik çözelti sıcaklıklarında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli	55
Şekil 4.18. Sarı kil süspansiyonlarının değişik karıştırma hızlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli	56
Şekil 4.19. Sarı kil süspansiyonlarının değişik karıştırma hızlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli	57
Şekil 4.20. Sarı kil süspansiyonlarının değişik katı-sıvı oranlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli	58
Şekil 4.21. Sarı kil süspansiyonlarının değişik çözelti pH'larında boyar madde adsorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli	58
Şekil 4.22. Sarı kil süspansiyonlarının değişik iyonik şiddetlerinde boyar madde adsorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli	59
Şekil 4.23. Sarı kil süspansiyonlarının değişik boyar madde konsantrasyonlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli	59
Şekil 4.24. Sarı kil süspansiyonlarının değişik çözelti sıcaklıklarında boyar madde adsorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli	60
Şekil 4.25. Sarı kil süspansiyonlarının değişik karıştırma hızlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait İntra-Partikül kinetik modeli	59
Şekil 4.26. Sarı kil süspansiyonlarının değişik katı-sıvı oranlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı İntra-Partikül kinetik modeli	59
Şekil 4.27. Sarı kil süspansiyonlarının değişik çözelti pH'larında boyar madde	

adsorpsiyonuna ait İnter-Partikül kinetik modeli	62
Şekil 4.28. Sarı kil süspansiyonlarının değişik iyonik şiddetlerinde boyar madde adsorpsiyonuna ait İnter-Partikül kinetik modeli	62
Şekil 4.29. Sarı kil süspansiyonlarının değişik boyar madde konsantrasyonlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait İnter-Partikül kinetik modeli	63
Şekil 4.30. Sarı kil süspansiyonlarının değişik çözelti sıcaklıklarında boyar madde adsorpsiyonuna ait İnter-Partikül kinetik modeli	63
Şekil 4.31. Adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi	64
Şekil 4.32. Adsorpsiyon hızına adsorbent dozajının etkisi	66
Şekil 4.33. Adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi	68
Şekil 4.34. Adsorpsiyon hızına elektrolit konsantrasyonunun etkisi	70
Şekil 4.35. Adsorpsiyon hızına başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi	72
Şekil 4.36. Adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi	755
Şekil 4.37. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonu için Arrhenius eğrisi ...	75
Şekil 4.38. Metilen mavisinin adsorpsiyonu için $\ln(k_2/T)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	19
Çizelge 2.2. R_L dağılma değeri ve izotermi.....	26
Çizelge 3.1. Kil numunesinin tüm kayaç analizleri	36
Çizelge 3.2. Kil numunesinin mineral analizleri	36
Çizelge 3.3. Kil numunesi kimyasal bileşenleri.....	376
Çizelge 4.1. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında C_e ve q_e değerlerindeki değişim.....	41
Çizelge 4.2. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu için Freundlich izotermi	43
Çizelge 4.3. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu için Langmuir izotermi	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Çizelge 4.4. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu için Temkin izotermi	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Çizelge 4.5. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu için Elovich izotermi	47
Çizelge 4.6. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu için Dubinin–Radushkevich izotermi	48
Çizelge 4.7. İzoterm modelleri için elde edilen katsayılar.....	48
Çizelge 4.8. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi için hesaplanan kinetik katsayılar	62
Çizelge 4.9. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi	64
Çizelge 4.10. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon hızına adsorbent miktarının etkisi.....	666
Çizelge 4.11. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon hızına pH etkisi.....	68
Çizelge 4.12. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon hızına elektrolit konsantrasyonunun etkisi	71
Çizelge 4.13. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon hızına başlangıç boya madde konsantrasyonunun etkisi.....	73
Çizelge 4.14. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon	

hızına sıcaklığın etkisi	75
--------------------------------	----



1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun artmasından dolayı insanların yaşamsal faaliyetleri birçok endüstrinin gelişmesini de beraberinde getirmiştir. İnsanlar yaşam standartlarını iyileştirmek ve yükseltmek için geliştirmiş veya geliştirmekte olduğu endüstriyel faaliyetlerin sonucunda, doğal dengeyi de önemli ölçüde olumsuz etkileyerek çevre kirliliğine neden olan atıkları ortaya çıkarmıştır. Ortaya çıkan bu kirlilik oluşturan maddelerin bir kısmı ağır metaller ve boyar maddelerdir.

Tekstil endüstrisi insan yaşamının büyük bir bölümünde yer alan ama faaliyetleri sonucu çevreye bıraktığı boyar maddeler ile arıtılması içinde gerekli prosesleri beraberinde getirmiştir. Boyar madde içeren atık sular kimyasal, fiziksel ve biyolojik temelli arıtma yöntemleri ile giderilmektedirler. Atık sulardaki renk giderimin verimi boyar madde cinsine bağlı olması atık suyun artımı için seçilecek olan en uygun yöntemin karar verilmesini zorlaştırmaktadır. Arıtma için kimyasal yöntem seçilecek olunursa renk giderimin sonrasında, su içerisinde yüksek oranda oluşan çamur kimyasal arıtma yöntemleri için dezavantaj oluşturmaktadır. Ultrafiltrasyon, fenton, klorlama, elektrokimyasal, ozon gibi arıtma yöntemleri yüksek renk giderimi vermesine rağmen oldukça pahalıdır.

Boyar madde giderim yöntemlerinde biri ise adsorpsiyondur. Bu fiziksel arıtma yöntemi atık suda bulunan boyar madde moleküllerinin adsorbent katı yüzeyine tutunarak ortamdan uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır. Meydana gelen bu tutunma işlemi adsorpsiyonun fiziksel ve karakteristik özellikleri ile açıklanabilir. En çok kullanılan adsorbentlerden olan aktif karbonun tercih edilmesi, sahip olduğu yüksek yüzey alanı, adsorplama kapasitesi ve mikroporoz yapısından dolayıdır. Ancak kullanım sonucu bazı problemler ortaya çıkmaktadır. Pahalı olan aktif karbonun ve rejenerasyon işlemi sonrasında kullanılan solisyonlardan dolayı atıksu oluşumu, aktif karbonun tutma kapasitesinde ki kayıpların oluşması tesisin işletim maliyetlerinin artmasına neden

olmaktadır. Bu nedenle adsorpsiyon ile boyar madde giderimin de kolay ulaşılabilir ve daha ucuz adsorbent arayışı ortaya çıkmıştır.

Yapılan bu çalışma ülke ekonomisine yüksek maddi gider meydana getirmeden atıksu arıtımında maksimum verimi elde edip minimum maliyet ile arıtım teknolojilerinin araştırılıp, geliştirilmesi ve kullanılması sonucu çevre mühendisliğinde çokça kullanılmakta olan aktif karbonun alternatifi olabilecek daha az maliyete sahip adsorbentin araştırılması amaçlanmıştır.

Yapılan bu çalışmada, tekstil endüstrisinde kullan metilen mavisi boyar maddesinin Erzurum-Narman havzasında bulunan Sarı Kil ile farklı adsorbent miktarı, konsantrasyon, sıcaklık, pH, karıştırma hızı, NaCl kullanımı ile metilen mavisi adsorpsiyonun amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Tekstil Endüstrisi

Yün, pamuk, örme ve sentetik kumaşların üretiminde kullanılan liflerden, kumaş veya farklı bir tekstil ürünün elde edildiği sanayi dalı tekstil endüstrisi olarak tanımlanmaktadır. İnsanların günlük hayatta gereksinim duydukları en temel sektörlerden birisi tekstildir. Tekstil, günlük yaşamımızda evdeki perdeden üstümüzdeki giysiye bir çok alanda yer almaktadır (Üzüm 2018).

Türkiye ihracatında önemli rol oynayan en önemli sektörlerden birisi tekstildir. Üretimin sürekli artması ve ihtiyaçların karşılanması için gelişen teknolojinin de sürekli takip edilmesini gerektirir. Türkiye tekstilde Avrupanın tekstil ve konfeksiyon üreticisi konumunda bulunmaktadır. AB ülkeleri tedarikçileri içerisinde tekstil ürünlerini karşılamada ilk sırada, Çin'den sonra da hazır giyimde ikinci sırada bulunmaktadır. Bu ihtiyaçların giderilmesinde tekstil endüstrisinde kendi içinde birçok prosese ayrılmış durumdadır. Tekstil endüstrisi bu proseslerde çok fazla miktarda su kullandığından atıksu miktarı da fazladır. Atıksuyun içerisinde tekstilde kullanılan kimyasal ve boyarmaddeler genellikle insan ve çevre sağlığına olumsuz etki etmektedir. Tüketilen su miktarının azaltılması ve oluşturduğu kirliliği önlemek büyük önem taşımaktadır (Yurtsever 2016).

2.2. Tekstil Endüstrisi İmalat Aşamaları

Tekstil endüstrisinde kullanılan ana işlemler; haşıllama, haşıl sökme ve yıkama, ağartma, mersevizasyon, boyama ve apreleme işlemleridir.

2.2.1. Haşılama

Çok ince iplikler kullanılarak ince kumaşların dokunma işlemi gerçekleştirilir. Ancak dokuma esnasında ince ipliklerin uğrayacağı gerilim kopmalarına neden olur. Bu durumda ince ipliklerin geçici olarak sağlamlaştırılarak kopmaya karşı daha dirençli hale getirilmesi istenmektedir. Yapılan bu işleme haşılama denir. Haşıl maddesi dokuma işlemi esnasında çözgü ipliklerinde meydana gelebilecek kopma ve aşınmaları önlemek için uygulanır. Lifler böylece maruz kalacakları mekanik zorlanmalara karşı birbirlerine yapışarak daha sağlam, daha kapalı ve kayganlıklarının arttırılması ile dokuma performansı arttırılmış olur. Çoğunlukla haşıl maddeleri modifiye selülozlar, doğal nişastalar ve sentetiklerdir. Sentetik ipliklerin haşılama işleminde nişasta bileşikleri yerine poliakrilik asit, polivinil alkol ve karboksi metil selüloz gibi maddelerin kullanılması biyolojik oksijen ihtiyancını arttırmaktadır. Bu atık sularda ayrıca askıda katı madde ve kimyasal oksijen ihtiyacı da yüksektir (Bahadır 2012).

2.2.2. Haşıl sökme ve yıkama

Boyama ve apreleme işlemi için kumaşın haşılama işleminden kaynaklanan haşıl maddesinin giderilmesi gerekmektedir. Tekstil atıksularındaki kirlilik yükünün yaklaşık olarak %50'si bu işlem sonrasında oluşur. Boyama ve apreleme işlemi için kumaş hazırlanması amacıyla silikatlar, klor, sodyum hidroksit, deterjanlar ve sodyum bisülfid, nişastanın hidrolizi için enzimler ve asitler kullanılır. Uygulanan bu işlem elyafın cinsine göre; su sıcaklığı, kullanılacak kimyasal ve temas süreleri değişir. Yıkama işlemi oluşan atık yükünün %30 artmasına sebep olur. Haşıl maddelerinin giderilmesi boyama işleminden önce yapılması önemlidir. Aksi durumda haşıl maddeleri boyanın rengini değiştirir, boyanın elyafa nüfuz etmesini engeller (Birgöl 2006).

2.2.3. Ağartma

Ağartma işlemi tekstil ürününde istenmeyen kirlilikler ve renklerin kimyasallar yardımıyla giderilerek daha parlak ve iyi bir görünümün elde edilmesi işlemidir. Bu

işlemede enzimler, hidrojen peroksit ve çoğunlukla %30'luk sodyum hipoklorit kullanılmaktadır. Birçok ülkede aktif klorlu ağartma maddeleri yasaklanmıştır. Kullanılan kimyasallara göre yüksek konsantrasyonlarda peroksit ve klorür içerip, inhibisyon problemine ayrıca atıksuların yüksek pH'lara çıkmasına neden olabilmektedir. Bu aşamada atıksular bazı kimyasallar içermekte, yüksek miktarda katı madde ve düşük BOİ içermektedir (Yurtsever 2016).

2.2.4. Merсерizasyon

Merсерizasyon işlemi pamuk parlaklığını geliştirmek için kullanılır. Bu işlem neticesinde kumaşın mukavemeti ve boya afinitesi artar. Bu işlemede pamuklu iplik sodyum hidroksit çözeltisine daldırılır ve alkalinitesini gidermek için çalkalanır. Bu işlem sayesinde kumaşın boya tutması kolaylaşmış olur. Bu işlem sonunda çıkan atık suyun pH'sı yüksek, biyolojik oksijen ihtiyacı ve askıda katı madde miktarı düşüktür (Özyurt 2018).

2.2.5. Boyama

Tekstil malzemesine renk verme işlemidir. Farklı kimyasallar ve çok miktarda suyun kullanıldığı işlem sonunda da renk kirliliğinin meydana geldiği procestir. Tekstil malzemesine boyanın daha iyi tutunması amacıyla sürfaktanlar, farklı tuzlar ve metaller kullanılmaktadır. Bu proceste boyar maddenin tamamı tekstil malzemesine tutunamaz ve procesten atıksu ile sistemden uzaklaşmaktadır. Bu aşamada boyar madde ile birlikte kullanılan metaller ve tuzların neredeyse tamamının proses atıksuyu içerisinde olduğu görölmektedir. Tekstil endüstrisi atık suyunda bulunan metallerin ve tuzların %75'i ayrıca boyanın tamamına yakını bu procesten kaynaklanmaktadır (Yurtsever 2016).

2.2.6. Apreleme

Tekstil malzemesinin kullanım amacına göre fiziksel veya kimyasal özelliğinin; sağlamlığı, görünümü, pürüzsüzlüğü, yumuşaklık ve parlaklığının iyileştirildiği

işlemdir. Kullanılan ürünler; sentetik reçineler, çinko klorit ve amonyum, sentetik ve doğal balmumu, nişasta (kola) ve desktrin kolası, yumuşatıcı maddeler ve farklı kimyasallardır. Uygulanan bu kimyasallar ile aşınma kalitesi düzelir, yanmama, küflenmeme ve su geçirmeme gibi özellikler sağlanır (Bahadır 2012).

2.3. Tekstil Endüstrisinin Sınıflandırılması

2.3.1. Pamuklu tekstil endüstrisi

Pamuktan 3 aşamada elyaf üretimi gerçekleştirilir bunlar; iplik yapma, dokumaya hazırlık ve ürünlerin terbiyesidir. İplik yapma işlemi; pamukların açılması, temizlenmesi, tarama, çekme, eğirme ve bobinlenmesidir. Bu işlemlerde genellikle su kullanılmadığından kuru işlemlerdir. Dokuma hazırlık işlemi; bobin ve çile hazırlanma, çözgüler, haşılama ve dokumayı kapsayan bu işlemde de su kullanılmaz. Su kullanımı terbiye işlemindedir. Terbiye işlemi başlıca; haşıl sökme ve yıkama, pişirme, merserizasyon işlemi, boyama ve bitirme işlemidir (Aydoğdu 2012).

2.3.2. Yünlü tekstil endüstrisi

Yünün yıkanması dışında pamuklu tekstil işlemleri ile arasında hiç fark yoktur. Yıkama işleminde oluşan yağlı atıksu çok kirli yapıdadır. İlk olarak yüne; taraklama, kamgam veya strayhgam iplik şeklinde bobinlere sarılır. Terbiye işlemine geçildiğinde karbonizasyon, yıkama ve boyama son olarak apreleme uygulanır. Boyamada ise asit, mordant ve metalize boyalar kullanılıp sonrasında ise sıcak su veya çeşitli kimyasallar ile fiksaj yapılır (Aydoğdu 2012).

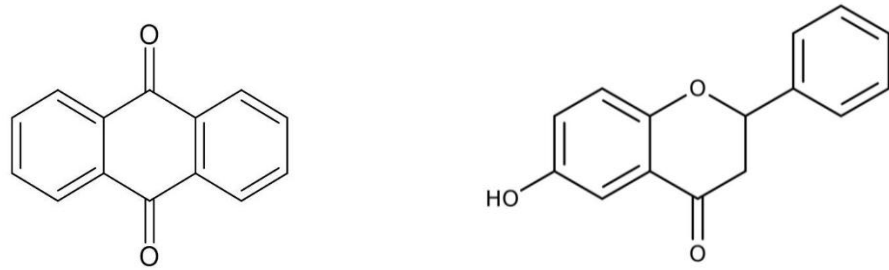
2.3.3. Sentetik tekstil endüstrisi

Selülozik ve organik polimerlerin elyaflarından, yünlüler ve pamuklular ile karıştırılıp veya ayrı şekilde iplikleri hazırlama, haşıl sökme, boyama ve apreleme işlemlerinden

geçirilir. Boyama işlemi ise asit, naftol, bazik ve dispers boya çeşitleri kullanılır (Erdoğan 2018).

2.4. Boyar Maddeler

Uygulanan cismin yüzeyini fiziksel ve kimyasal maruz kalacağı etkilerden koruması, cismin kullanışlı ve güzel bir görüntü kazandırılması için kullanılan maddelere boya adı verilir. Cisimlerin renklendirilmesi için kullanılan maddelere de boyar madde adı verilir. Boyar maddeler sentetik ve doğal boyar madde olmak üzere ikiye ayrılır. Petrokimya endüstrisinin önemli rol aldığı sentetik boyar madde temininde kömür katranı bileşikleri kullanılmaktadır. Doğal boyar maddelerin temini ise boya ve pigment olarak kullanım alanlarına göre bitki ve böceklerin ihtiva ettiği antrakınon, flavon, indigotin ve flavonol bileşikleri ile elde edilmektedir. En önemli grupları antrakınon ve flavonoid olarak doğal boyar maddeler Şekil 2.1 ile gösterilmiştir. Bu bileşikler etkin metal kelatlarıdır ve metallerle etkileşim yapabilirler. Demir, alüminyum, kalay ve kalsiyum gibi metallerle oluşan kompleks yapılar doğal pigment yapı oluşturmaktadır. Doğal boyar maddeler sentetik boyar maddelere kıyasla, az alerjenik ve toksik ayrıca çevre kirliliği meydana getirmemektedir (Kütük 2019).



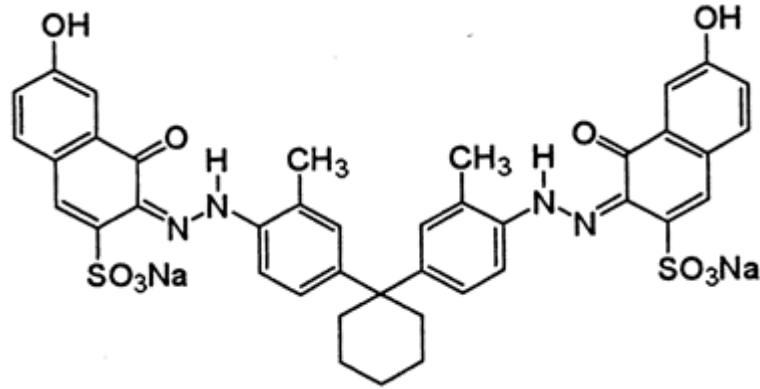
Şekil 2.1. Flavonoidin ve Antrakınonun kimyasal yapıları

2.4.1. Kimyasal yapılarına göre boyar maddelerin sınıflandırılması

Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler azo, kinon, indigo, nitro, poliolefin ve mordon boyar maddelerdir.

2.4.1.a. Azo boyar maddeler

Yapısında oksijen veya amino grup olan asidik veya bazik özellik gösteren boyar maddeler azo boyar maddelerdir. Azo boyar maddeler moleküllerinde sülfü grupları barınmaz. Bu özelliğinden dolayı çoğunlukla çözünen azo boyalar, baryum tuzları ve kalsiyum kullanılmaktadır. İçerisinde sülfü grubu ve karboksil grup olmayan azo boyar maddeler suda çözünmez ve pigment sınıfında bulunmaktadır. Azo boyar maddeler tüm renkli boyar maddeleri kapsamaktadır. Kırmızı, mor, yeşil, sarı, kahverengi ve mavi gibi renklerin tamamı kimyasal yapı itibarıyla azo boyar maddeler ile ilişkili olduğu belirlenmiştir. Azo grupları aromatik halkalar ile bağlıdır (Ertürk 2018). Şekil 2.2’de bu yapı gösterilmektedir.

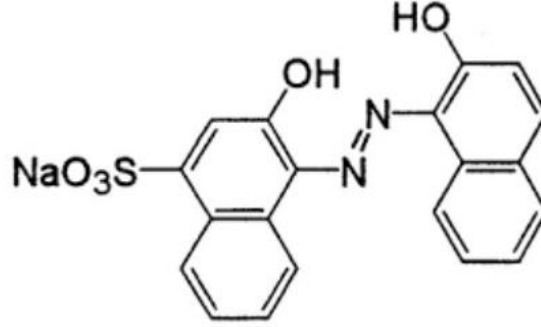


Şekil 2.2. Azo grubu içeren asit kırmızısı

2.4.1.b. Kinon boyar maddeler

Kinon boyar maddenin temel yapısı polisklik ve aromatik monosiklik bileşikten oluşan doymamış yapıda bulunan siklik keton bulunmaktadır. Bundan dolayı kinonlar yapısal

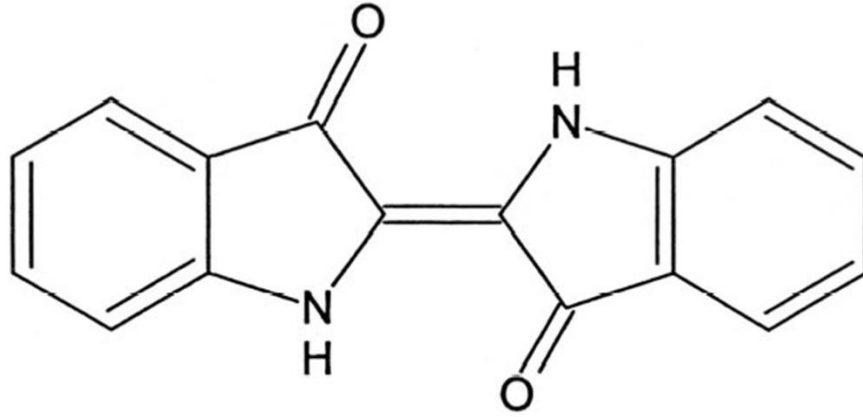
olarak diğ er sınıflara büyüklük göstermektedir. Benzokinon, antrakinonlar ve napakinon bu sınıfta bulunmaktadır (Kütük 2019). Şekil 2.3’de kinon grubu bulunduran boyar madde gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Kinon grubu içeren asit mavisi (Kütük 2019)

2.4.1.c. İndigo boyar maddeler

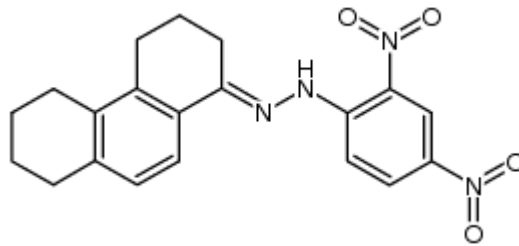
İndigo boyar maddesi mavi tonda elde edilen boyar maddedir. Bu boyar maddenin elde edilmesinde kullanılan *Indigofera tinctoria* bitkisi içerik olarak aromatik bileşikler bulundurmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan indigo boyar madde ayrıca kanser, ülser, kanama, iltihaplanma gibi hastalıkları önlemede ve kozmetik sanayisinde kullanılmaktadır (Kütük 2019). İndigonun kimyasal yapısı Şekil 2.4’de gösterilmektedir.



Şekil 2.4. İndigonun kimyasal yapısı

2.4.1.d. Nitro ve nitrozo boyar maddeler

Kimyasal yapılarında nitro grubu veya nitrozo grubu içeren organik bileşiklerdir. Yalnız başlarına hiçbir boyar madde özelliği taşımazlar. Ucuzluk ve donuk renge sahip olması askeri kamuflaj için boyar madde olarak kullanılmaktadırlar (Zeyrek 2019). Örnek bir nitro grubu içeren kimyasal yapı Şekil 2.4’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Nitro Grubu 2,4-Dinitro-phenylhydrazono

2.4.1.e. Reaktif boyar maddeler

Boyar maddeler içindeki en önemli gruplardan biri olan reaktif boyar maddeler selülozik elyafın baskı ve boyama işleminde kullanılmaktadır. Yapısındaki reaktif grup yün, ipek, selüloz ve elyaf gibi türler ile reaksiyona girebilmesinden dolayı bu elyaf

türlerinin boyanmasında kullanılmaktadırlar. Dünyada pamuklu maddelerin boyanmasında çokça kullanılan reaktif boyar maddeler renk çeşitliliği olarak en büyük sınıfı oluşturmaktadırlar. Aerobik şartlarda parçalanmayıp, anaerobik şartlarda ise renksiz fakat toksik ve kanserojen aromatik aminler haline dönüştürülebilmektedirler (Ertürk 2018).

2.4.1.f. Mordan boyar maddeler

Mordan kelimesi boyar maddenin elyafa yerleşmesini sağlayan madde anlamına gelmektedir (Yılmaz 2018). Bu boyar maddeler naylon ve ipek boyamada kullanılmalarının yanında başlıca yünün boyanmasında kullanılmaktadır. Genellikle krom, alüminyum, kobalt, nikel, bakır ve demir tuzlarıyla kuvvetli reaksiyona giren ve renkli metal komplekslerin meydana geldiği ligand içermektedir. Mordan boyar maddeler günümüzde oluşturduğu toksik metal tuzlar sebebiyle Amerika'da çok az kullanılmaktadır (Erdoğan 2018).

2.4.2. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre Üzerindeki Etkisi

İçerisinde boyar madde bulunan tekstil atık suların doğrudan alıcı ortama verilmesi yalnız alıcı ortamın estetik bozunmasına sebep olmamakla beraber aynı zamanda su içerisine oksijenin girmesini engeller ve su ortamında oluşacak toksik yan ürünler su yaşamı için ciddi bir problem oluşturmaktadır (Eren 2009).

Belirli derişimin üzerinde ki boyar maddeler, içerdği klorür ve metal iyonları nedeniyle su ortamında bulunan canlıların toksik etkiden zarar görmelerine neden olmaktadır. Bundan dolayı tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık suların kontrolsüz şekilde çevreye verilmesi hem ekosistem için hem de insan sağlığı için tehlikelidir. Bu olumsuz doğal ortamın fauna ve florasının değişmesine sebep olur. Su ortamına verilen atık renkli sular ortamın ışık geçirgenliğini azaltarak aynı zamanda fotosentetik aktivitenin olumsuz etkilenmesine neden olur. Şekil 2.6 ve Şekil 2.7'de alıcı ortamda boyar maddeye örnek verilmiştir. Boyar madde giderimin de en yaygın yöntem olarak

kullanılan adsorpsiyon ve bu işlemde kullanılan yüksek maliyete sahip aktif karbona alternatif olarak düşük maliyete sahip adsorbent arayışını ön plana çıkarmaktadır (Mıdık 2011).



Şekil 2.6. Alıcı ortamda boyar madde (Balcı 2007)



Şekil 2.7. Alıcı ortamda boyar madde (Balcı 2007)

2.4.3. Boyar Madde İçeren Atıksuların Arıtma Yöntemleri

Fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma olarak 3 başlık altında boyar madde içeren atık suların arıtımı incelenecektir.

2.4.3.a. Fiziksel arıtma yöntemleri

Başlıca fiziksel arıtma yöntemleri iyon değişimi, membran filtrasyonu ve adsorpsiyondur. Atık su arıtımında bu yöntemler rahatlıkla uygulanabilir.

İyon değişimi

Bir elektrolit çözelti ve belirli katıların arasındaki iyonların iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. Bu yöntemde kat yüzeye tutunan iyonların elektrostatik çekim kuvvetinin etkili olması ile açıklanır. İyon değişimi ile elde edilen sonuçlar ve genel teknikler adsorpsiyon yöntemine göre daha karmaşık halde olmasına rağmen birbirine benzemektedir. Ancak bu yöntem yaygın olarak kullanılmamaktadır. Buna neden olarak olumlu sonuç alınabilen boyar maddelerin kısıtlı olmasıdır. Avantajları ise, rejenerasyon ile adsorbent kaybının olmaması, etkin bir şekilde çözünen boyar maddenin giderilmesi ve çözücü maddenin kullanılmasında sonra iyileştirilmesidir (Öztürk 2016).

Membran filtrasyonu

Sürekli olarak boyanın arıtılması, sudan ayrılıp konsantre elimesini mümkün kılar. Sistemin diğer yöntemlere karşı en büyük özelliği sıcaklık, beklenmeyen bir kimyasalın çevreye ve mikrobiyal etkilere direnç göstermesidir. Ters osmoz membranları %90'nın üzerinde verim göstererek yüksek geçirim verimi sağlamaktadır. Boya banyo çıkışındaki suların içerdiği boya ve yardımcı kimyasalların tek seferde giderilmesini sağlamış olur. Ancak ters osmoz yüksek osmotik basıttan dolayı sınırlıdır. Nanofiltrasyon membranları yüzeyinde bulunan negatif yüklerden dolayı seçicidir. Çok

değerlikli anyonlar membrana sıkı tutunurken tek değerlikli anyonlar daha az tutunmaktadır. Membranların bu karaktersitik yapısından dolayı boya atık sularında ki kimyasal membrandan geçmektedir. Tekstil endüstrilerinde membran filtrasyonu sayesinde suyun geri kazanımının mümkün olduğu gözükmemektedir. Ancak bu durum suda çözünmüş olan katı maddenin içeriğini düşürmemektedir. Membran teknolojilerinin dezavantajı ise yüksek yatırım maliyeti, membranın tıkanma ihtimali, yenilenme ihtiyacı ve arıtmadan kaynaklı oluşan atığın bertaraf problemi (Aytepe 2015).

Adsorpsiyon

Ekonomik açıdan uygun bir yöntem olan adsorpsiyon yüksek kaliteli ürün oluşmasını sağlar. Adsorpsiyon, solvent / boya etkileşimi, adsorbanın yüzeyinin sahip olduğu alan, tanecik büyüklüğü, pH, temas süresi, sıcaklık vb. Fiziksel ve kimyasal faktörün etkisindedir. Renk giderimi için en tercih edilen adsorpsiyon yöntemi aktif karbondur. Aktif karbon ile renk giderim işlemi genellikle katyonik, asit boyalar ve mordant için etkilidir. Renk giderimi direkt, dispers, reaktif boyalar ve vat pigment için düşüktür. Renk giderimi %100 çok nadir görülür. Aktif karbon yönteminde kullanılan karbon tipi ve atık su karakteristiği metot performansını etkilemektedir.

2.4.3.b. Kimyasal arıtma yöntemleri

Kimyasal arıtma yöntemleri; flokülasyon, koagülasyon, fotokimyasal oksidasyon ve elektrokimyasal oksidasyon yöntemleridir.

Flokülasyon ve koagülasyon

Flokülasyon yöntemi atık suyun yavaş karıştırılmasıyla pıhtı ve küçük tanelerin birbirleriyle birleşerek büyümesi ve yumaklaşarak floklar oluşturmaktır. Koagülasyon işleminde ise atıksuya koagülant ilave edilir ve hızlı karıştırılır. Bu işlem atıksudaki

koagülantın kolloidal maddeler ve askıda bulunan katı maddelerin birleşip flok oluşturturduğu prosestir (Balık 2013).

Fotokimyasal ve elektrokimyasal oksidasyon

Fotokimyasal oksidasyon yöntemi kirletici maddeleri zararsız bileşenler haline getirip tamamen mineralize ederek basit bileşiklere dönüştürür. Oksidasyon tekniklerinin diğerlerinde olduğu gibi bu yöntemin amacı hidroksil radikal ve türevlerini oluşturup organik maddenin parçalanmasıdır. Elektrokimyasal oksidasyonda aktif rol elektrot anotundadır. Bu yöntemin ana prensibi çözünmeyen kararlı ve maliyeti düşük elektrotların tasarlanıp oksidasyon işleminin sağlanmasıdır (Ateş 2018).

2.4.3.c. Biyolojik arıtma yöntemleri

Biyolojik yöntemler aerobik, anaerobik arıtım ve biyosorpsiyon olarak üç kısma ayrılır.

Aerobik arıtım

Aerobik arıtım yöntemi, suda çözünmüş halde bulunan oksijenin mikroorganizmalar tarafından yaşamlarını sürdürebilmesi için ortamdaki inorganik ve organik maddeleri oksitleyerek ortamın stabil hale getirmeleridir. Mikroorganizmalar oksijenli ortamda, karbolu bileşikler parçalayıp CO_2 ve H_2O 'ya dönüştürürler. Azotlu bileşikler ise ilk olarak amoyağa, sonrasında nitrat formuna dönüşürler. Aerobik proseslerde tekstil endüstrisinden kaynaklanan renk biyolojik olarak indirgenmemektedir. Rengin giderilmesi boyarmaddenin oksidasyon yerine bakteri üzerine adsorplanmasıyla olduğundan yeterli değildir (Üzüm 2018).

Anaerobik arıtım

Anaerobik arıtım yöntemi, organik maddelerin mikroorganizmalar ile hidrolize olup asitleştirilmesi ile CO₂ ve CH₄ haline dönüştürmesidir. Anaerobik arıtımın ilk aşaması, katı haldeki organik maddelerin bakterilerin salgıladıkları enzimler tarafından çözünebilir basit organik maddeler haline getirilmesidir. Oluşan bu ürünler daha sonrasında bakteriler tarafından kullanılarak moleküler hidrojen, asetik asit ve karbondioksit açığa çıkarır. Anaerobik işlemin sonlandırılması ise karbondioksit ve asetik asitin metan gazı haline dönüşüp ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Bu arıtma yöntemi, genel olarak yüksek organik kirlilikteki atıksuları arıtmada kullanılır (Aydoğdu 2012).

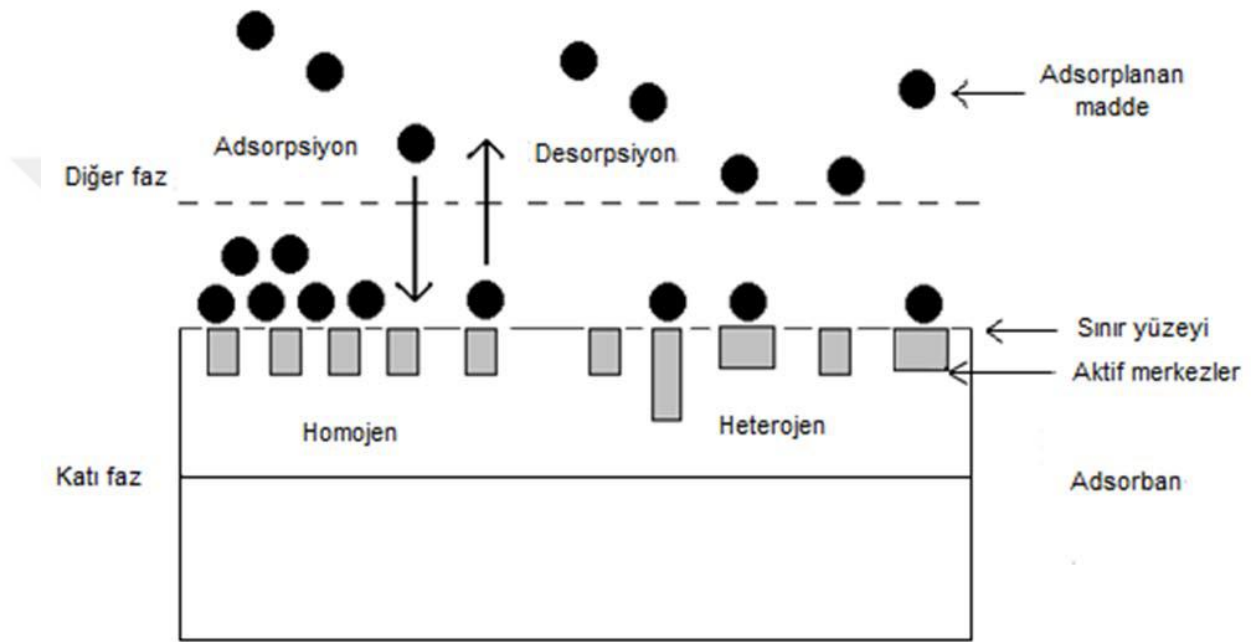
Biyosorpsiyon yöntemi

Geleneksel arıtma yöntemlerine alternatif olarak incelenen biyosorpsiyon, adsorbenti biyolojik malzeme olan bir süreçtir. Suda bulunan kirletici maddeleri uzaklaştırmak için biyolojik malzemelerin kullanılıp ortamdan uzaklaştırılması işlemine biyosorpsiyon denilmektedir. Bu yöntemde kullanılan malzemeye biyosorbent denilmektedir. Biyosorbent canlı yada cansız olabilmektedir. Canlı biyosorbentin toksik etkilere etkilenmesi ve besin ihtiyacı olmaktadır. Cansız biyosorbentde ise böyle durumlar ile karşılaşılmadığından daha avantajlıdır (Korkmaz 2019).

2.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon iyon, molekül veya atomların bir yüzey veya kesit üzerinde tutunmasına denir. Adsorpsiyon işleminde yüzeye tutunan maddelere adsorbat, adsorpsiyon işleminde kullanılan katı yüzeye adsorbent, katı yüzeyde ki maddenin geri verilmesine desorpsiyon denir (Kadızoğlu 2019). Şekil 2.8’de adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemi gösterilmiştir. Bir sıvı veya gazın etkileşime girdiği yüzeye girmesine absorpsiyon, yüzeyin üzerinde kalmasına adsorpsiyon denir. Sorpsiyon ise adsorpsiyon ve absorpsiyon işlemlerinin beraber gerçekleşmesi olayıdır (Güler 2019). Yüzey üzerinde

sıvı kalıyorsa konsantrasyon, yüzey üzerinde gaz kalıyor ise basınç değişir. Adsorpsiyon'un konsantrasyonu artıyorsa pozitif, azalıyorsa negatif adsorpsiyon'u oluşturur. Kolay uygulanabilir olması, ekonomik olması ve çoğunlukla doğal adsorbanların kullanılabilmesi gibi nedenlerden dolayı atık su artımında en yaygın kullanılan yöntemlerden birisidir.



Şekil 2.8. Katı faz üzerinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri (Gök 2011)

Adsorpsiyon, elektriksel çekim veya yüzey geriliminde meydana gelen değişiklikler ile olabilir. Çözeltinin içinde bulunan maddenin içindeki ve maddenin dağılımı farklıdır. İki faz ilişkisi halinde olursa bundan kaynaklanan elektriksel potansiyel fark oluşur. Bundan dolayı yüzeyin bir tarafı negatif, diğer tarafı pozitif yüklenerek yük uzlaşması oluşur. Bu taraflardan birisi sıvı diğer tarafı katı ise fazla olan kısım da çift tabaka oluşabilir. Katı yüzey ve çözelti içinde bulunan iyonların arasında ki çekim gücü çift tabakanın yapısı hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Bu durum da katı ve sıvı etkileşime girerse elektriksel yük kazanılır (Kadıozade 2019).

2.5.1. Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyon Çeşitleri fiziksel, kimyasal ve değişim adsorpsiyonu olarak üç kısım da incelenir.

2.5.1.a. Fiziksel adsorpsiyon

Katı yüzey ve adsorplanan madde arasında oluşan zayıf kuvvetler Wan der Waals kuvvetleriyle oluşan adsorpsiyon türüdür. Wan der Waals bağları tersinir ve zayıf bağlardır. Moleküller ortak elektron kullanmaz ve elektronları arasında alış veriş olmaz (Belen 2019). Fiziksel adsorpsiyon işlemine fizisorpsiyon da denir. Sıcaklık artarsa fiziksel adsorpsiyon azalacaktır. Fiziksel adsorpsiyon da adsorban katı yüzeyin kristal yapısına girmez ve çözünmez ancak yüzeyi kaplamaktadır.

2.5.1.b. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyona kemisorpsiyon da denir. Atomlar genellikle kovalent bağlarla yüzey kesitine tutunurlar. Fiziksel adsorpsiyondan daha kuvvetli bir adsorpsiyon türüdür. Kimyasal adsorpsiyon da tersinme oranı çok düşüktür. Fiziksel adsorpsiyondan daha yavaş gerçekleşir (Kadıızade 2019). Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt edebilmek için iki unsur vardır. Birincisi entalpi değişiminin büyüklüğü ikincisi sürecin oluşma hızıdır. Kimyasal adsorpsiyon da entalpi değişimi daha büyükken fiziksel adsorpsiyon da işlem daha hızlı gerçekleşir. Kimyasal maddelerle moleküllerin arasındaki bağın oluşmasıyla oluşur. Moleküller arasında elektron alışverişi ve ortaklaşması bulunur. Kimyasal adsorpsiyon da ortaya çıkan ısı kadar enerji açığa çıkar. Kimyasal adsorpsiyonda meydana gelen ısı fiziksel adsorpsiyondan çok daha fazladır. Çizelge 2.1’de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Dilci 2011)

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbent	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar, çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, çözünmüş katılar
Sıcaklık	Düşük sıcaklık	Genellikle yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Geri dönüşüm (Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Genelde geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik, yoğunlaşma ısıları mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik, reaksiyon ısıları mertebesinde

2.5.1.c. Değişim adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu maddede ki iyonların elektrostatik çekim kuvvetiyle yüzeye tutunmasına denir. Küçük çaplı ve elektrik yükü fazla olan iyonlar da adsorpsiyon daha iyi gerçekleşir. Elektrolit çözelti ve katıda ki iyonların tersinir olmasına iyon değişimi denir (Kılıç 2018). Çapı küçük ve elektrik yükü fazla olan iyonlar da değişim adsorpsiyonu daha iyi gerçekleşir.

2.5.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler

2.5.2.a. Adsorbanın yüzey alanı

Adsorpsiyon yüzeyde meydana gelmekte olan bir olay olmasından dolayı, maksimum adsorplama miktarı için spesifik yüzey alanı ile doğru orantıdadır. Spesifik yüzey alanı, adsorpsiyonda kullanılan toplam yüzey alanı olarak adlandırılır. Bundan dolayı gözenek hacminin fazla olması ve çok fazla tanecikli yapıya sahip katı adsorbanların kullanılması adsorpsiyon kapasitesinin artmasını sağlar. Bu yüzden adsorpsiyon veriminin maksimum seviyeye ulaşması için genellikle katı adsorbanlar toz haline getirilmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi gözenekleri olmayan adsorbanın partikül çap genişliği ile ters orantılı olması, çok gözenekli sahip olan bir adsorbanın ise adsorpsiyon kapasitesi partikül çapından bağımsızdır.

Adsorban yüzey alanı, adsorban birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı sayesinde belirlenir. Sonuç olarak, adsorpsiyon kapasitesi adsorbanın yüzey alanının artması ile artmaktadır (Uysal 2010).

2.5.2.b. Adsorbentin partikül boyutunun etkisi

Adsorpsiyon hızını etkileyen faktörlerden biri olan adsorbent partikül boyutu parçacık boyutunun küçülmesiyle adsorpsiyon hızını arttırmaktadır. Adsorpsiyonda kullanılan adsorbent parçacık boyutu küçüldükçe yüzey alanı artar ve bundan dolayı adsorpsiyon miktarının da artması sağlanmış olur. Yani adsorpsiyon işlemi kullanılan maddenin partikül boyutu düşük adsorbent ile adsorpsiyon hızı, büyük partikül boyutuna sahip adsorbentin adsorplama hızından büyüktür (Öztürk 2016).

2.5.2.c. Adsorbat molekülünün büyüklüğünün etkisi

Adsorbentin parçacık boyutu ve gözenekli yapısının önemli olması gibi, adsorbatın da boyutu önemlidir. Adsorbat molekülünün ne kadar çok küçük boyuta sahip olması o kadar kolaylıkla adsorbe edilmesini sağlar. Tanecik boyutu büyük olan maddeler adsorbentin gözeneklerinde tıkamaya sebep olabilir ve küçük boyuttaki taneciklerin gözeneklere girişini engelleyebilir. Bunda dolayı adsorpsiyon miktarının azalmasına neden olmaktadır. Fakat çok küçük boyutlu parçacıklar diğer parçacıklardan daha hızlı hareket edebileceğinden büyük boyutta olan parçacıkların giremediği gözeneklere girebilmektedirler (Öztürk 2016).

2.5.2.d. Adsorbatın çözünürlük etkisi

Adsorpsiyona etki eden en önemli faktörlerden birisi ise adsorpsiyon dengesinin kontrolünü eden adsorplanan maddenin çözünürlüğüdür. Genel ifadeyle bir maddenin adsorpsiyon miktarı adsorbanın adsorpsiyonun meydana geleceği ortamda çözünürlüğü ile arasında ters ilişki vardır (Berkan 2010). Çözünürlüğün artması çözücü-çözünen arasındaki bağı kuvvetlendirir ve adsorpsiyon derecesinin azalmasına neden olur. Polar bir madde adsorpsiyon işleminde polar bir adsorban ile polar olmayan çözelti içerisinde daha kuvvetli bir şekilde adsorplanır. Asimetrik bileşikler polar yapıda olabilir. Fakat fonksiyonel grupların artışı yüksek bir polariteye sebep olur. Organik bileşiklerin yapısındaki zincir uzunluğundaki artış bileşikteki karbon atom sayısını arttırdığından dolayı çözünürlük azalır ve Traube's olarak bilinen bu kural adsorpsiyonu olumlu şekilde etkiler. Çözücüler için çözünür bileşikler kuvvetli çekiciliğe sahiptir. Bundan dolayı fazla çözünürlüğe sahip bileşikler de adsorpsiyonun gerçekleşmesi daha güçtür (Uysal 2010).

2.5.2.e. pH etkisi

Adsorpsiyonun etkilenmesindeki en önemli faktör pH' dır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği çözeltinin pH değeri adsorplamayı büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorplama işleminin

meydana geldiği ortamın asidik ya da bazikliği; (H^+) hidrojen ve (OH^-) hidroksil iyonlarının kuvvetli şekilde yüzeye tutunmasından dolayı, başka iyonların adsorplanması çözeltinin sahip olduğu pH' dan etkilenmektedir. Adsorpsiyonda farklı iyonlar farklı pH değerlerinde de adsorbe olabilmektedirler. Örnek olarak katyonik iyonlar yüksek pH değerlerde, anyonik iyonların da düşük pH'da adsorbe olmaları beklenmektedir. Buna sebep olan durum adsorbent yüzeyinin pozitif veya negatif yüklenmesidir. Genel itibariyle adsorplanan organik kirleticiler pH değerinin azalması ile artmaktadır. pH etkisi, adsorplanan iyonların cinsine, adsorplayıcının cinsine ve çözeltideki davranışına göre değişmektedir. Ortam pH değeri adsorbatın oksidasyonunu belirlemekle beraber yüzey ile olan ilişkisini etkilediğinden dolayı belirli bir aralık ya da noktadaki değerde etkin sonucun elde edilmesi mümkündür (Ersoy 2011).

2.5.2.f. Sıcaklık etkisi

Adsorpsiyon sürecinin önemli parametrelerinden olan sıcaklık, adsorpsiyonu karakterize etmektedir. Adsorpsiyonun meydana gelmesinde sıcaklığın etkisi, adsorpsiyon sürecinin endotermik veya ekzotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik ise, sıcaklık artması ile adsorplanan madde miktarı ya da adsorban miktarının adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına sebep olur. Eğer adsorpsiyon endotermik ise, sıcaklıktaki artış adsorplanan madde miktarının artmasına neden olur. Sıcaklık artışı ile adsorplanan madde miktarı artar ayrıca adsorbanın gözenek yapısında değişmelere, adsorplanan iyonların ya da moleküllerin difüzyon hızının artmasına, adsorplanan türün çözünürlüğüne de bağlıdır. Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermik bir reaksiyon olduğundan dolayı çalışmada ki sıcaklık genellikle oda sıcaklığı olarak seçilmektedir (Uzunosmanoğlu 2010).

2.5.2.g. Karıştırma hızının etkisi

Adsorpsiyon hızını kontrol eden gözenek ve film difüzyonu, karıştırma hızına bağlıdır. Adsorpsiyon işleminde karıştırma hızının düşük olduğu işlemde, film difüzyonunun baskın olması durumunda adsorbentin etrafında bulunan yüzey film kalınlığı artar, bu

durumda difüzyona direnci arttırır. Karıştırma hızının iyi olduğu bir sistem gözenek difüzyonunu tetikler. Adsorpsiyon hızı sistemde ki karıştırma hızına bağlı olarak ya por difüzyonu ya da film difüzyonu ile kontrol edilir. Karıştırma hızının düşük olduğu durumlarda tanecik etrafında bulunan sıvı film kalınlığı fazla olup film difüzyon hızı adsorpsiyonu sınırlayan etken olacaktır. Ancak yeterli bir karışımın sağlandığı durumda film difüzyon hızı, hız sınırlandıran etmenlerden olan por difüzyonu noktasına doğru artacaktır. Por difüzyon hızı genelde yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyonun hızını sınırlayan etmen olabilmektedir (Ersoy 2011).

2.5.2.h. Temas süresi etkisi

Adsorpsiyona etki eden en önemli etkenlerden birisi olan temas süresi, adsoplama ile ilişkisi ele alındığında başlangıçtaki mevcut yüksek yüzey alanından dolayı adsoplama miktarında artış beklenmektedir. Temas süresi arttıkça yüzey alanında meydana gelen azalmadan dolayı diğer bir değişle adsorbat miktarındaki azalmaya bağlı adsorplama oranında düşmenin başlaması gerekmektedir. Adsorplama doygunluk değerine gelmesiyle birlikte dış yüzeyin yerine adsorplanma adsorbentin gözeneklerine oluşur ve bundan dolayı iç yüzeydeki alanın daha az olması temas süresinin artmasının adsorpsiyonu olumsuz etkileyerek adsorplamanın azalmasına neden olmaktadır. Gözeneksiz adsorbentlerde denge noktasına çok hızlı ulaşıldığından dolayı zamanla adsorplama hızı hızla düşmektedir. Gözenek sayısı çok ya da büyük gözenek boyutuna sahip adsorbentlerde denge noktasına çok daha geç ulaşılmaktadır (Ersoy 2011).

2.5.2.i. Başlangıç adsorbent derişim etkisi

Adsorpsiyon miktarı ve hızı çözelti içerisinde bulunan adsorbatın derişimine bağlı olarak değişmektedir. Birim hacimdeki adsorbat miktarı derişim değerlerindeki değişikliklerle değişeceğinden dolayı buna bağlı olarak adsorblanan molekül miktarının da değişeceği görülecektir. Asorplama işleminin ilerlemesi ile çözeltideki azalan adsobat miktarından dolayı adsorblamada yavaşlamanın olması beklenmektedir. Başlangıç derişimin etkisi farklı adsorbat ve adsorbent kullanıldığında da değişmektedir. Örnek

olarak, adsorpsiyona yüksek metal derişimleri uygun olmamaktadır. Genel olarak sulu çözeltide metal iyonlarının adsorplama yüzdeleri metal iyonu derişiminin artması ile azalmaktadır (Öztürk 2016).

2.5.3. Adsorpsiyon izotermi

Matematiksel modeller ile adsorpsiyon prosesinin yorumlanması işlemi adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Adsorpsiyon çalışmalarında az maliyetli ve daha aktif adsorbentin kullanılması ve ayrıca düşük maliyet ve yenilebilir adsorbent elde edilmeye çalışılmaktadır. Adsorpsiyon yapısının anlaşılması öngörülen bu yollardan birisidir. Adsorpsiyon işlemlerinin performans ölçümü için başvurulan yöntem de izoterm çalışmalarıdır. Adsorplanabilen maddenin dozu, çözelti içerisindeki maddenin sıcaklığının ve konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Adsorplanan maddenin miktarı genellikle sabit sıcaklık konsantrasyonunun işlevi olarak kabul edilmektedir. Bu işlev adsorpsiyon izotermidir (Kadızoade 2019).

- Adsorpsiyon izotermiilerinin kullanım nedenleri;
- Atıksudaki kirleticinin adsorplanma kapasitesi hakkında genel bilgi elde edilmesi.
- Adsorbanın kullanılacağı atıksuyun arıtımında verimin olup olmayacağını görölmesi.
- Adsorplanacak maksimum kirletici miktarının hesaplanması.
- Kalan adsorban ile adsorpsiyon kapasitesinin bilinmesi amacıyla adsorpsiyon izoterm modellerinin uygulanmasıdır (Balçık 2018).

Adsorpsiyon izotermiilerinin matematiksel formüllerle ifade edilmesini sağlayan yaklaşımlar;

- Langmuir İzoterm Denklemi
- Freundlich İzoterm Denklemi

- Temkin İzoterm Denklemi
- Dubinin-Radushkevich İzoterm Denklemi

2.5.3.a. Langmuir izoterm denklemi

Adsorpsiyon için türetilen bu izoterm denklemi, tek tabaka homojen adsorpsiyonun açıklanması için kullanılır. Bu izoterm üç varsayımla açıklanabilir;

1. Adsorpsiyon işlemi tek tabakanın kaplanması ile tamamlanır.
2. Adsorpsiyonda bütün bölgeler eşdeğer ve yüzeyi mikroskobik yapıda mükemmel bir şekilde düzgündür.
3. Adsorplanacak molekülün tutunma özelliği bulunduğu yöredeki boşluk ya da dolulukla molekülün tutunmasının bir bağılılığı yoktur.

Langmuir izotermi şu denklemlerle ifade edebilir (Korkut 2018).

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2.1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2.2)$$

q_e : Dengede adsorplanmış olan çözünen miktarı (mg/g)

C_e : Dengede sıvı çözelti derişimi (mg/L)

$q_{\max}$: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

K_L : Langmuir sabiti (L/mg)

Adsorpsiyon prosesinde izotermin boyutsuz olan R_L ayırma faktörüyle değerlendirilebilir (Kılıç 2018).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (2.3)$$

R_L : Ayırma faktörü

C_0 : Başlangıçtaki boya konsantrasyonu (mg/L)

Adsorpsiyon prosesi hakkında yapılacak değerlendirmeler için R_L değerinin büyüklüğüne göre aşağıdaki gibi yapılır.

Çizelge 2.2. R_L dağılma değer ve izotermi

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Uygun değil
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

2.5.3.b. Freundlich izoterm denklemi

Adsorpsiyon prosesini ifade etmek için Freundlich 1926 yılında bir ampirik denklem geliştirmiştir. Bu denklemde Freundlich izotermin ana fikrini Langmuir izotermini izleyerek, matematiksel ifadesi için bazı varsayım ve geliştirmeler yapmıştır. Freundlich'in Langmuir izoterminde adsorbanın homojen yüzey alanı sahip olmasının aksine heterojen yüzeye sahiptir (Onaran 2018). Matematiksel olarak Freundlich izotermi;

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

q_e : Dengede adsorplanmış olan çözünen miktarı (mg/g)

C_e : Dengede sıvı çözelti derişimi (mg/L)

K_f : Adsorban ile adsorbant arasındaki ilişki büyüklüğü

Freundlich izoterminin sabitleri olan n ve K_f 'nin hesaplanabilmesi için denklemin doğrusal formda olması gerekir. Bunun için denklemin her iki tarafının logaritması alınır.

$$\log(q_e) = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot (\log C_e) \quad (2.5)$$

$1/n$ değeri genellikle 0 ile 1 arasında değer almaktadır. Bu değer 0'a yaklaşırsa, adsorbent yüzeyi daha heterojen kabul edilir (Güler 2019).

2.5.3.c. Temkin izoterm denklemi

Bir diğer adsorpsiyon izotermi olan temkin izotermi adsorbat ile adsorban arasındaki etkileşimi izler. Bu izoterm adsorpsiyon ısısının logaritmik düşüşü yerine lineer düşüş gösteren sistemleri için uygundur (Balçık 2018). Bu model için matematiksel eşitlik aşağıda ifade edilmiştir;

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b} \times \ln(a_t \cdot C_e) \quad (2.6)$$

Eşitlik lineerleştirilip RT/b ifadesi yerine K_t yazılır ise;

$$q_e = K_t \cdot \ln(a_t) + K_t \cdot \ln(C_e) \quad (2.7)$$

R: ideal gaz sabiti (8,314 J/molK)

T: ortam sıcaklığı (K)

K_t : izoterm sabiti (L/g)

a_t : toth sabiti (dm^3/g)

2.5.3.d. Dubinin-Radushkevich izoterm denklemi

Bu izotermin genel olarak çalışma mekanizması heterojen yüzeydeki potansiyel değişim olarak açıklanmıştır (Alzein 2019). Bu izoterm denklemi;

$$q_e = q_m \cdot \exp(-K_{DR} \cdot \varepsilon^2)$$

(2.8)

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

(2.9)

q_e : Adsorbanın birim kütle başına adsorbe edilen miktarı (mg/g)

q_m : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_e : Dengede sıvı çözelti derişimi (mg/L)

R : ideal gaz sabiti (8,314 J/molK)

K_{DR} : Adsorpsiyon enerji sabiti (mol²/kJ²)

T : sıcaklık (K)

Denklem doğrusallaştırıldığında;

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \cdot \varepsilon^2$$

(2.10)

İfadesi elde edilir. $\ln q_e$ 'ye karşı ε^2 grafiğı düz çizgi verir. q_m ve K_{DR} değerleri ise y ekseninin kesim noktası ve eğimden hesaplanır. ε değeri 8 ile 16 kJ/mol arasında bir değer alırsa adsorpsiyon iyon değıştirme ile açıklanabilir. Eğer ε 8 kJ/mol'den düşük bir değer ise adsorsiyon fizikseldir açıklaması yapılır (Alzein 2019).

2.5.3.e. Redlich-Peterson izoterm denkemi

Redlich-Peterson izoterm denklemi doğrusallaştırılıp aşağıda verilen şekildedir.

$$\log \left[\left(\frac{K_R \cdot C_e}{q_e} \right) - 1 \right] = \beta \cdot \log C_e + \log(a \cdot R)$$

(2.11)

$$K_R = q_0 \cdot K_L$$

(2.12)

q_e : Adsorbanın birim kütle başına adsorbe edilen miktarı (mg/g)

C_e : Denge de sıvı çözelti derişimi (mg/L)

R: ideal gaz sabiti (8,314 J/molK)

β : Redlich-Peterson İzoterm üssü

2.5.4. Adsorpsiyon kinetiğı

Adsorpsiyon kinetiğı, adsorpsiyon sisteminin incelendikten sonra kullanılacak adsorbanın diğ er bir değış le alıkonma süresinin anlaşılması içindir. Adsorpsiyon kinetiğı, adsorpsiyon işleminin başlangıcından dengeye gelmesine kadar ki geçen sürenin fonksiyonu olarak incelenmektedir. Kullanılan bu modeller sonunda elde edilen verilerden adsorplayıcı performansı, sürecin ilerleyişı ve adsorplama oranı hakkında bilgi vermektedir (Özdemir 2016).

2.5.4.a. Yalancı birinci dereceden kinetik model

Adsorpsiyon proseslerinin reaksiyon derecelerini belirlenmesi iç in kullanılan birçok kinetik modellerden biri Lagergren tarafından geliştirilen yalancı birinci dereceden kinetik model denklemdir. Elde edilen bu eşitlik:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2,303}\right) \cdot t \quad (2.13)$$

ile ifade edilir.

Verilen eşitlikte q_e , dengede adsorbentin gram başına adsorplanmış madde miktarını (mg/g), k_1 hız sabiti (dk^{-1}), t temas süresini ifade etmektedir. Hız sabiti k_1 , $\log(q_e - q_t)$

nin t 'ye karşı çizilen grafik eğiminden, q_e değeri ise grafik kesişim noktasından hesaplanır (Yıldız 2019).

2.5.4.b. Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Geliştirilmiş olan bu kinetik modelde hızın zamana ve katı fazda adsorpsiyon kapasitesine bağlı olduğu, adsorbat konsantrasyonundan bağımsız olduğunu göstermiştir. Elde edilen eşitlik:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (2.14)$$

şeklinde yazılabilir. Denklemin $t=0$ 'da t ve $q_t=0$ 'da q_t integrali alındığında:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \right) + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (2.15)$$

İfadesi elde edilir. Burada k_2 ifadesi yalancı ikinci derece hız sabitidir ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$) ve başlangıçta adsorpsiyon hızı $h=k_2 \cdot q_e^2$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$).

Verilen denklemde t/q_t değerlerine karşılık t grafiği çizildiğinde doğruların eğiminden k_1 ve q_e değerleri hesaplanır. Deneysel verilerin buradaki denklemlerde kullanılmasıyla en uygun adsorpsiyon hız mertebesi ve adsorpsiyon izotermi bulunabilir (Elkoca 2011).

2.5.4.c. Elovich reaksiyon kinetiği

Elovich kinetiği katılar üzerindeki gaz adsorpsiyon ve desorpsiyonu belirlemek için kullanılır (Özdemir 2016). Bu kinetik model herhangi bir kinetik mekanizmanın tam tahminini yapmaz ancak yüksek heterojen adsorbentler üzerindeki adsorpsiyon verilerinin modellenmesine uygundur. Elovich kinetiği:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (2.16)$$

şeklindedir. Denklem çözümülemesi yapıldıktan sonra:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (2.17)$$

Denklemleri ile q_t 'ye karşı $\ln(t)$ grafiğinin verdiği düz doğruya eğim $1/\beta$ ve kesim noktası $1/\beta \ln(\alpha\beta)$ ile elde edilir. α değeri başlangıçta adsorpsiyon hızı ($\text{mg.g}^{-1}.\text{dk}^{-1}$) ve β ise desorpsiyon sabitidir (g.mg^{-1}).

2.5.4.d. İntra-partikül difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından önerilmiş olan teoride adsorbatın çözeltinin partikül yüzeyine taşınmasında meydana gelen difüzyon mekanizmasının tanımlanmasında kullanılmaktadır. Adsorbent içindeki adsorbat moleküllerinin difüzyonu hızın sınırlandığı adım olduğunda, adsorpsiyon verilerinin model denklemi ile incelenmesi:

$$q_t = k_i t^{1/2} + Q \quad (2.18)$$

şeklindedir. Burada, q_t herhangi bir t anında adsorbentin gram başına adsorplanmış madde miktarı (mg/g), k_i partikül içi meydana gelen difüzyon hızı sabiti ve Q adsorbat ile adsorbent arasında oluşan tabaka kalınlığını veren sabittir. q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen grafik eğiminden k_i , Q değeri ise kesim noktası ile bulunur (Güler 2019).

2.5.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiğindeki veriler, adsorpsiyon işleminin elverişliliğini yansıtmaktadır. ΔG^* gibbs serbest enerji değişim, ΔH^* entalpi değişimi ve ΔS^* entropi değişimi parametreleri, sıcaklıkla denge sabitlerinin değişimi aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanabilir.

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \cdot \Delta S^* \quad (2.19)$$

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (2.20)$$

Denklemden K_c adsorpsiyon denge sabiti, C_a (mg/g) adsorbent birim kütlesinde tutulan madde miktarı ve C_e denge durumunda çözelti içinde adsorplanmadan kalan boyar madde miktarıdır (mg/L). Bulunan K_c değeri ile aşağıdaki denklemde ΔG^* Gibbs serbest enerji değeri bulunur.

$$\Delta G^* = -R \cdot T \cdot \ln(K_c) \quad (2.21)$$

$$\ln(K_c) = \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (2.22)$$

Eşitlik 2.22' den yararlanarak $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ grafiğinden elde edilen doğrunun eğimi ΔH^* adsorpsiyon entalpisini ve kesişim noktası ΔS^* adsorpsiyon entropisini vermektedir. Adsorpsiyonun kendiliğinden olduğu ΔG^* değerinin negatif değerlere sahip olmasıyla anlaşılır (Yücekutlu 2019).

2.6. Adsorpsiyona Ait Literatür Çalışmaları

Literatür incelendiğinde son zamanlarda adsorpsiyon prosesi ile tekstil boyar maddelerinin arıtımı üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Bu literatürlerden çalışma konusuna yakın olanlar burada sunulmuştur.

Ceyhan ve Baytar tarafından 2018 yılında yapılan çalışmada, $NiFe_2O_4$ nano parçacıkların ticari aktif karbon yüzeyine tutturulmasıyla sentezlenen manyetik $NiFe_2O_4$ /aktif karbon nanokompoziti ile sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında; çözelti başlangıç pH değeri, metilen mavisi başlangıç derişimi, adsorbent miktarı ve çözelti ortam sıcaklığı parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin çözelti başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve reaksiyon süresinin artmasıyla birlikte arttığı tespit edilmiş

maksimum adsorpsiyon kapasitesi Q_{max} , 167,45 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine ve adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir (Ceyhan ve Baytar 2018)

Türkyılmaz tarafından 2018 yılında yapılan çalışmada, sulu çözeltilerden metilen mavisinin mineralojik formülü, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ olan sentetik halosit nano kil yüzeyine adsorpsiyonu pH ve sıcaklık gibi parametreler kullanılarak incelenmiştir. Yapılan çalışmada adsorpsiyon prosesinin 24 saat içinde dengeye ulaştığı ve halosit nano kil yüzeyinde metilen mavisinin absorbanmış miktarının artan pH ve sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir. Elde edilen deneysel verilerden yapılan adsorpsiyon izoterm çalışmaları sonucu çalışmanın Langmuir izotermi (R^2 : 0,998) ile oldukça iyi bir uyum gösterdiği, adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğu, adsorpsiyon prosesinde halosit ve metilen mavisi arasındaki etkileşimlerin fiziksel olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışmada Q_{max} ; 13.1x10⁵ mol g⁻¹ ve K; 44.25x10⁻⁵ L mol⁻¹ olarak hesaplanmış olup ayrıca metilen mavisi için reaksiyon kinetiği deneyleri yapılmış ve reaksiyon kinetiğinin 2. Derece kinetiğe uyduğu bulunmuştur (Türkyılmaz 2018).

Tang ve arkadaşları 2019 yılında yaptıkları çalışmada H₃PO₄ ile modifiye edilmiş mısır saplarına (P-CS) dayalı yeni bir biyo-adsorban sentezlemişler ve bu yeni biyo adsorbanı sulu çözeltilerden metilen mavisini adsorbe etmek için kullanmışlardır. Ayrıca çalışmada, P-CS'lerin adsorpsiyon performansı ve adsorpsiyon mekanizmasında incelenmiştir. Bu yeni biyo-adsorbanın, performansı pH 6.0~9.0'lık denenmiştir. Elektrostatik çekim kuvveti ve iyon değişimi, modifiye edilmiş mısır saplarının metilen mavisinin adsorpsiyonunda rol oynadığı gözlenmiştir. Ayrıca, metilen mavisinin P-CS'ler tarafından adsorpsiyonu, Langmuir izoterm modeline ($R^2 = 0.997-0.999$) ve yalancı ikinci dereceli kinetik modeline ($R^2 = 0.999$) mükemmel bir şekilde uyduğu görülmüştür. Denge anında 308 K'de P-CS'nin adsorban kapasitesi 129 mg/g olarak bulunmuş ve termodinamik çalışmalar Metilen mavisi adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşen bir ekzotermik süreç olduğunu göstermiştir. Ayrıca yapılan rejenerasyon çalışmalarında bu yeni biyo-adsorbanın, metilen mavisinin etkili bir şekilde giderimi

için 4 ve daha fazla adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü tekrar kullanılabilir olduğunu göstermiştir (Tang *et al.* 2019)

Youcefa ve arkadaşları 2019 yılında yaptıkları çalışmada Cezayir tortul kilini metilen mavisinin adsorpsiyonu için incelemişlerdir. Çalışmalarda temas süresi, karıştırma hızı, başlangıç boyası konsantrasyonu ve adsorban kütesinin adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkileri çalışılmış ayrıca kinetik deneylerde yapılmıştır. Kimyasal testler sonucunda adsorban madde içeriği Palygorskite bakımından zengin olan malzeme, az miktarda dolomit (% 5), illit (% 2) ve kuvars (% 2) içeren bu lifli kilden (% 72) ve kalsitten (% 19) oluştuğu görülmüştür. 50 mg adsorban kullanılarak yapılan çalışmada, oda sıcaklığında 5 dakika temas süresinden sonra, 10 ppm metilen mavisi içeren sulu çözeltiden %97 giderim verimi elde edilmiştir. Çalışmalar sıcaklığın metilen mavisinin adsorpsiyonunda etkili bir parametre olmadığını göstermiştir. Adsorpsiyon izoterm çalışmaları, çalışmanın Langmuir izoterm modeline uyduğunu göstermiş ve max adsorban kapasitesi 57.47 mg.g^{-1} olarak bulunmuştur (Youcefa *et al.* 2019).

El Hajam ve arkadaşlarının 2019 yılında yaptıkları çalışmada, tekstil atıklarının adsorpsiyon prosesi ile arıtılmasında yeni bir yaklaşım olarak gördükleri temiz, biyolojik olarak parçalanabilen ve ucuz bir biyosorban olarak endüstriyel odun atıklarından (Sedir ve Maun) faydalanmışlardır. Çalışmalar sentetik olarak hazırlanan metilen mavisi boyar çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. pH=4'te ve oda sıcaklığında Sedir talaşında % 98, Maun üzerinde % 96'lık adsorpsiyon oranlarına ulaşılmıştır. Yapılan kinetik çalışmalar, adsorpsiyon işleminin, iki adsorban içinde yalancı ikinci dereceden modele uyduğunu göstermiş; izoterm çalışmaları, Langmuir izoterm modeli (Sedir için $R^2 = 0.9541$; Maun için $R^2 = 0.9509$) ile uyumlu olduğu olup ayrıca Langmuir modelinin adsorpsiyon kapasitesi, Sedir için $217,39 \text{ mg g}^{-1}$ ve Maun için $149,25 \text{ mg g}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Hajama *et al.* 2019).

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Materyal

Bu çalışma, metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyonla gideriminde Erzurum-Narman Yöresinde çıkartılan sarı kil kullanılmıştır.

3.1.1. Adsorpsiyonda kullanılan adsorbent

Yapılan çalışmada kullanılan kil minerali, TÜBİTAK ve ÇAYDAG tarafından desteklenen 107Y295 numaralı proje tarafından Doğu Anadolu Bölgesi Erzurum-Narman havzasından temin edilip kullanılan sarı kildir.



Şekil 3.1. Erzurum-Narman havzası sarı kil formasyonları



Şekil 3.2. Öğütülerek elde edilmiş olan sarı kil numunesi

Araziden örnek olarak getirdikleri doğal killeri 105 °C de etüvde kurutup sonra öğütücüde yeterli süre öğütülmüş daha sonra öğütülmüş olan kilden yeterli miktarda alınarak su ile karıştırılarak kil süspansiyonu hazırlanmış. Stokes yasasına göre kil süspansiyonu çöktürülüp çöken malzeme süspansiyondan uzaklaştırılmış. Kullanılan doğal sarı kil numunesi içinde; Smektit, Kaolin, İllit kil mineralleri mevcuttur. Sarı kil numunesi üzerinde yapılan analizler sonucunda Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de kil bünyesinde bulunan kayaç ve mineral analizleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kil numunesinin tüm kayaç analizleri

	Doğal Sarı Kil
Kil %	93
Kalsit %	-
Feldispat %	3
Kuars %	4
Analsim	-

Çizelge 3.2. Kil numunesinin mineral analizleri

	Doğal Sarı Kil
Smektit %	60
Kaolin %	37
İllit %	3
Klorit %	-

Kil numuneleri üzerinde yaptırılmış olan XRF analizi sonucu Çizelge 3.3'te kimyasal bileşenleri verilmiştir.

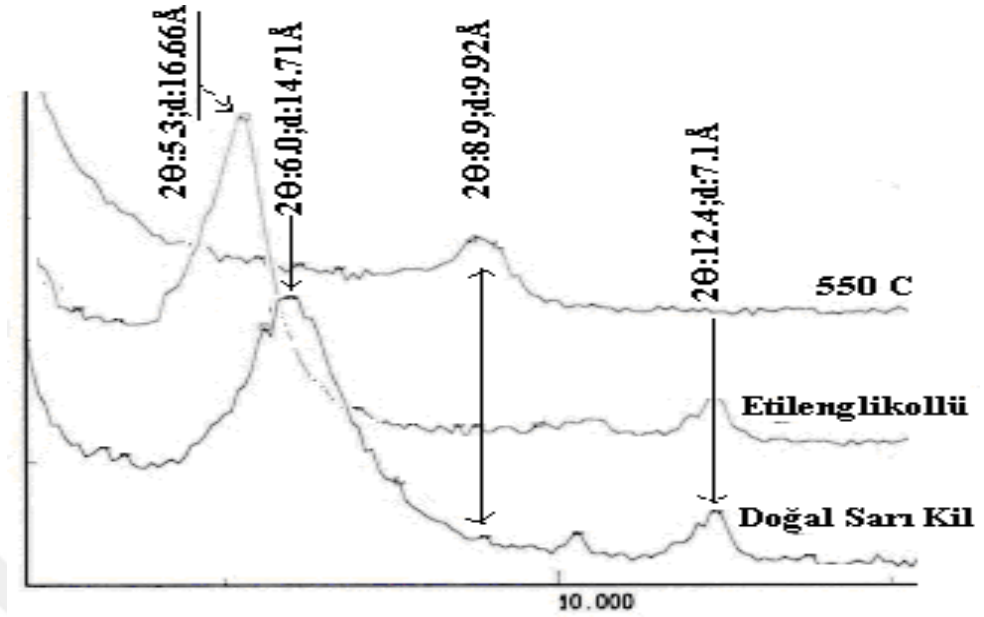
Çizelge 3.3. Kil numunesi kimyasal bileşenleri

Sembol	Sarı Kil (%)
Na ₂ O	0,02
MgO	2,82
Al ₂ O ₃	20,67
SiO ₂	53,28
K ₂ O	0,82
CaO	1,71
TiO ₂	0,63
Fe ₂ O ₃	6,13

Çizelge 3.3. (devam)

LOI	14
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,57
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	8,69
SiO ₂ /MgO	18,89

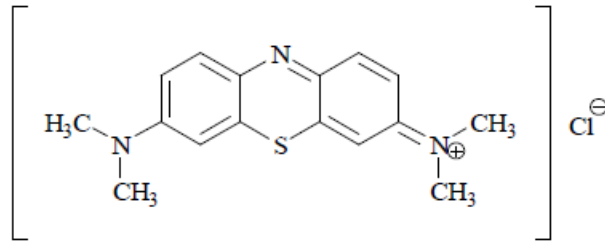
K₂O oranı kil örneğinde bulunan İllit mineralinin miktarını, MgO miktarı kildeki Klorit mineralinin miktarını ve 2/1 oranından büyük SiO₂/Al₂O₃ kilin Kaolin dışındaki Smektit, İllit ve Klorit minerallerini temsil eder. Kil numunesi üzerinde yapılan XRD analizleri Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Kil mineraline ait XRD analiz sonuçları

3.1.2. Kullanılan Boyar Madde

Çalışmada boyar madde olarak metilen mavisi kullanılmıştır. Boyar maddenin kimyasal formülü $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ olup 373,9 g/mol molekül ağırlığına sahiptir. Katyonik olan bu boyar madde 663 nm dalga boyunda maksimum absorbans gösterir (Fil 2007). Metilen mavisi boyar maddesinin açık şekil yapısı Şekil 3.4’ de verilmektedir.



Şekil 3.4. Metilen mavisi molekül yapısı (Alan 2019).

3.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon deneyleri metilen mavisi boyasının 100 mL sulu çözeltisinin 0,075 gram doğal sarı kil örneği ile farklı iyon şiddeti, pH, boya konsantrasyonu, dozaj, sıcaklık ve karıştırma hızı ile 60 dakika çalkalanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Çalkalama işlemi için çalkalamalı inkübatör kullanılmıştır. Deneyler 100 mg/L boyanın stok çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilip çözelti pH değeri yaklaşık 5,95 olduğu belirlenmiştir. Yapılan denemelerin pH denemesi dışında tüm çalışmalara doğal pH değeri olan yaklaşık 5,95’de çalışılmıştır. İyon şiddeti inlemelerinde çözeltinin iyon şiddeti NaCl ile ayarlanmıştır. Doğal sarı kil örnekleri için metilen mavisi çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları 25-500 mg/L aralığında değiştirilmiştir. Çözelti pH’sı HCl ve NaOH çözeltileriyle ayarlanmıştır. Çözeltilerden alınan 5mL’lik örnekler 1 dakika boyunca 4000 rpm’de santrifüj edilerek buradan alınan 1mL’lik metilen mavisi çözeltileri belirli oranda seyreltilip derişimleri spektrofotometre ile tayin edilmiştir.

Ölçümler metilen mavisi için spektrum taraması yapılarak maksimum absorbansa karşılık gelen 663 nm dalga boylarında ölçüldü. Dengede sarı kil yüzeyinde adsorplanmış boyar maddelerin miktarları aşağıdaki kütle denkliği kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (3.1)$$

Her bir deneysel sonuç birbirinden bağımsız iki deneyin ortalaması olarak alınmıştır. Kinetik çalışmaların adsorpsiyon kapasitesi için ise aşağıdaki denklem kullanılmıştır;

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (3.2)$$

Burada C_0 boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu ve C_t herhangi bir t anındaki sıvı faz konsantrasyonu (mg/L), V boyar madde çözeltisi hacmi (L) ve m kullanılmış sarı kil örneğinin kütlesidir (g).



4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Sarı Kil Yüzeyinde Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

Çalışmanın bu bölümünde sarı kil süspansiyonlarında metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon davranışı incelenmiştir. Çalışmada 100 mL derişik başlangıç boyar madde konsantrasyonlarındaki 0,075 g doğal sarı kil ilave edilerek adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar madde denge konsantrasyonu C_e 'ye, denge anında absorblanan boya konsantrasyonuna göre q_e hesaplanmıştır.

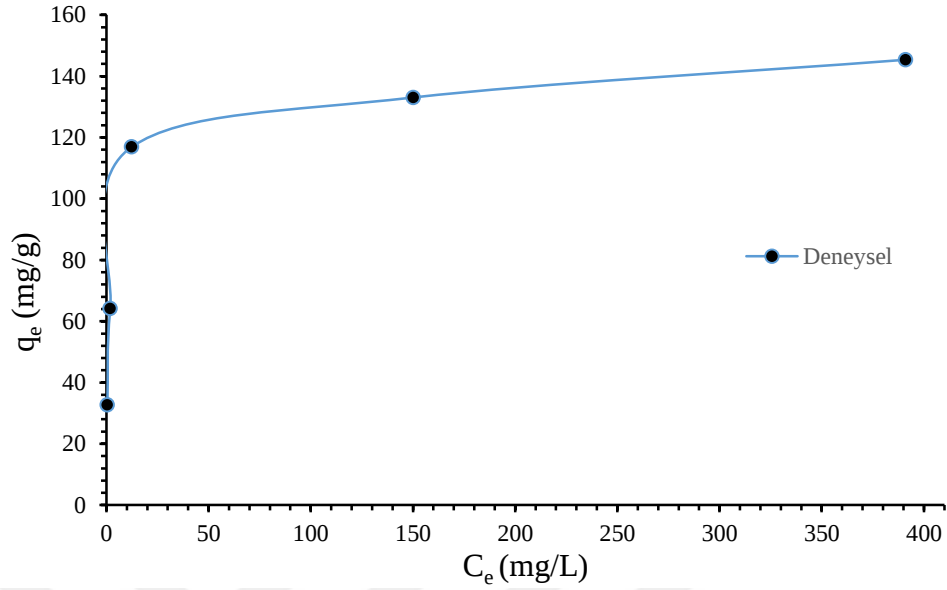
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (3.1)$$

Çizelge 4.1. Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında C_e ve q_e değerlerindeki değişim

Deneysel şartlar: m:0,075 g/L, pH=6,0, T=20°C, Karıştırma Hızı: 250 rpm, t=60 dakika

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	$(C_0 - C_e)$ (mg/L)	m (g)	V (L)	$q_e = (C_0 - C_e)V/m$ (mg/g)
25	0,47	24,53	0,075	0,1	32,71
50	1,89	48,11	0,075	0,1	64,15
100	12,34	87,66	0,075	0,1	116,88
250	150,21	99,79	0,075	0,1	133,05
500	390,98	109,02	0,075	0,1	145,36

Boya adsorpsiyon dengesi, konsantrasyonun fonksiyonu olarak çalışmaktadır. Adsorbe olan boya miktarının (q_e) denge anındaki konsantrasyonuna (C_e) karşı çizilen grafiği Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı

Başlangıçta, boya moleküllerinin adsorpsiyon izotermi görülmektedir. Aynı miktarda adsorbent olan çözeltilerde adsorbent yüzeyinde tutulan boya miktarı konsantrasyonun artmasıyla artmakta ve belli aşamadan sonra denge durumuna gelmektedir. Bu durum adsorbent yüzeyinde tutulan maddenin maksimum tutunma kapasitesi olarak bilinmektedir. Şekil 4.1’de görüleceği gibi sarı kil yüzeyinde katyonik boyar maddenin maksimum adsorpsiyonu 145,36 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Boyaların başlangıç boya madde konsantrasyonu artmasına bağlı denge adsorpsiyonu artmaktadır. Bu durum adsorpsiyon prosesinin başlangıç konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir (Elkoca 2011).

4.2. Adsorpsiyon İzotermi

Sentetik çözeltilerin içerdiği boya madde moleküllerinin arıtılması için en uygun denge eğrileri araştırılmıştır. Deneyel şartlar pH: 5,95, karıştırma hızı 250 rpm, sıcaklık 20°C, adsorbent miktarı 0,075 g, 100 ml çözelti içinde dengeye gelene kadar Edmund Bühler GmbH marka sıcaklık ayarı olan çalkalayıcı ile karıştırılmıştır. Ön denemeler sonucu 60

dakikalık karıştırma zamanının yeterli olduğu görülmüştür. 60 dakika sonunda çözelti içerisinde kalan boyar madde spektrofotometrik olarak ölçülerek deneysel verilerin elde edilmesi sağlanmıştır. Bulunan deneysel veriler Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich ve Dubinin-Raduskevich izoterm modellerine uygulanmıştır.

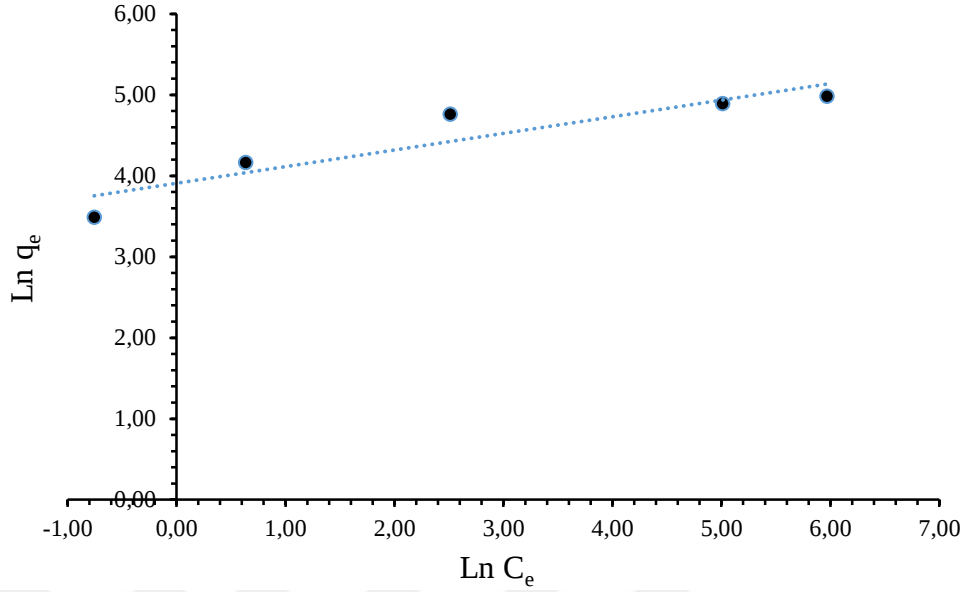
4.2.1. Freundlich izotermi

Şekil 4.2 ve Çizelge 4.2’de metilen mavisi boyar maddesinin sarı kil üzerinde adsorpsiyonu ölçülerek deneysel veriler Freundlich izoterm anazli sonuçları gösterilmektedir. Ayrıca Çizelge 4.7’de Freundlich izotermine ait katsayıların ve kolerasyon katsayısı değerleri verilmiştir. Freundlich izotermi için bulunan kolerasyon katsayısı 0,858 olup 1’den küçük olması Freundlich izotermine, deneysel sonuçlara iyi bir uyum sağlamadığını göstermektedir.

Çizelge 4.2. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

Deneysel şartlar: m:0,075 g/L, pH=6,0, T=20°C, Karıştırma Hızı: 250 rpm, t=60 dakika

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	(C_0-C_e) (mg/L)	q_e (mg/g)	$\ln C_e$	$\ln q_e$
25	0,47	24,53	32,71	-0,76	3,49
50	1,89	48,11	64,15	0,64	4,16
100	12,34	87,66	116,88	2,51	4,76
250	150,21	99,79	133,05	5,01	4,89
500	390,98	109,02	145,36	5,97	4,98



Şekil 4.2. Farklı başlangıç boya konsantrasyonları ile elde edilen Freundlich izotermi

4.2.2. Langmuir izotermi

Bu izoterm modelinde, adsorbent yüzeyi enerji açısından benzer olduğu varsayımına dayanarak tek tabakalı homojen adsorpsiyonun açıklanması için kullanılmaktadır. Bu izotermin açıklanması için birçok kaynak mevcuttur. Kaynaklarda verilen terimsel ifadeler farklılık gösterebilir işaret ettikleri sonuç aynıdır. Bu nedenle karşılaştırmanın daha iyi yapılabilmesi için, iki farklı kaynağa göre izotermin ifadesi açıklanmıştır. C_e/q_e değerinin C_e değerine göre derişim grafiği ile ortaya çıkan doğrunun kesim noktası ve eğimi sırasıyla $1/q_m$ ve $1/q_m K$ sabitlerinin değerini verecektir. Burada q_m ifadesi adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesini vermektedir. Langmuir izotermi, tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinin denge durumunu net bir şekilde açıklayamaz. Adsorpsiyon elverişliliği boyutsuz RL sabitinin hesaplanmasıyla bulunur.

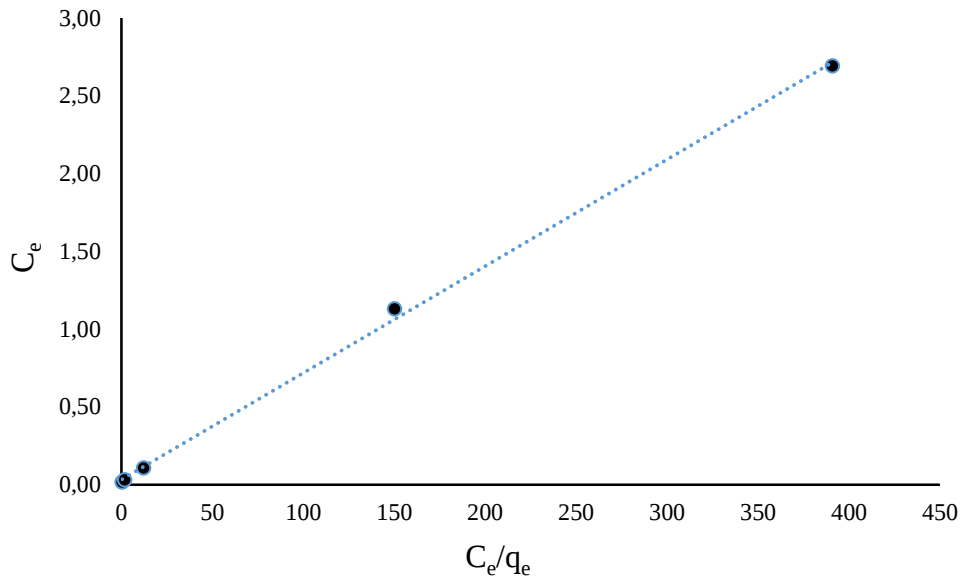
Çizelge 4.7’de elde edilen Langmuir izoterm katsayıları ve kolerasyon katsayısı verilmektedir. Şekil 4.3’de Langmuir izotermine ait grafik gösterilmiştir. Şekil ve

çizelgeden görüldüğü gibi kolerasyon katsayısı 0,998 olarak bulunmuş ve deneysel veriler Langmuir izotermi ile en iyi uyumu gösterdiği görülebilir.

Çizelge 4.3. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

Deneysel şartlar: m:0,075 g/L, pH=6,0, T=20°C, Karıştırma Hızı: 250 rpm, t=60 dakika

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	(C_0-C_e) (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e/q_e	C_0 (mg/L)
25	0,47	24,53	32,71	0,01	25
50	1,89	48,11	64,15	0,03	50
100	12,34	87,66	116,88	0,11	100
250	150,21	99,79	133,05	1,13	250
500	390,98	109,02	145,36	2,69	500



Şekil 4.3. Farklı başlangıç boya konsantrasyonları ile elde edilen Langmuir izotermi

4.2.3. Temkin izotermi

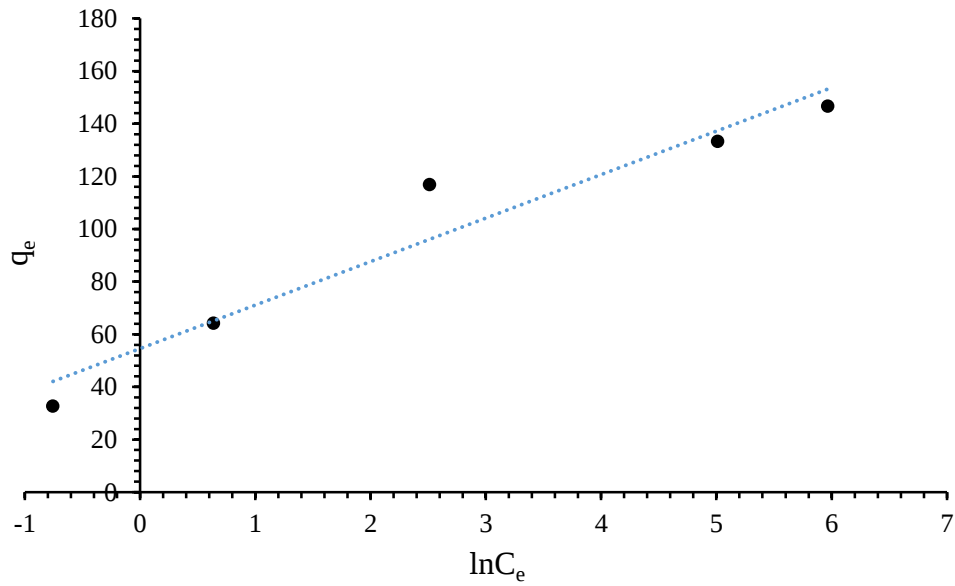
Temkin izotermi için $\ln C_e$ 'ye karşılık q_e grafiğinden veriler elde edilmektedir. Çizelge 4.4'de Temkin izotermi ile ilgili deneysel veriler, Şekil 4.4'de izoterm grafiği verilmekte ve Çizelge 4.7'de izoterm sabitleri verilmektedir. Şekil 4.4 ve Çizelge

4.7'den anlaşılabacağı gibi düşük korelasyon katsayıları Temkin izotermi ile uyum sağlamadığı görülmüştür.

Çizelge 4.4. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu için Temkin izotermi

Deneysel şartlar: m:0,075 g/L, pH=6,0, T=20°C, Karıştırma Hızı: 250 rpm, t=60 dakika

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	(C_0-C_e) (mg/L)	q_e (mg/g)	$\ln C_e$	C_0 (mg/L)
25	0,47	24,53	32,71	-0,76	25
50	1,89	48,11	64,15	0,64	50
100	12,34	87,66	116,88	2,51	100
250	150,21	99,79	133,05	5,01	250
500	390,98	109,02	145,36	5,97	500



Şekil 4.4. Farklı başlangıç boya konsantrasyonları ile elde edilen Temkin izotermi

4.2.4. Elovich izotermi

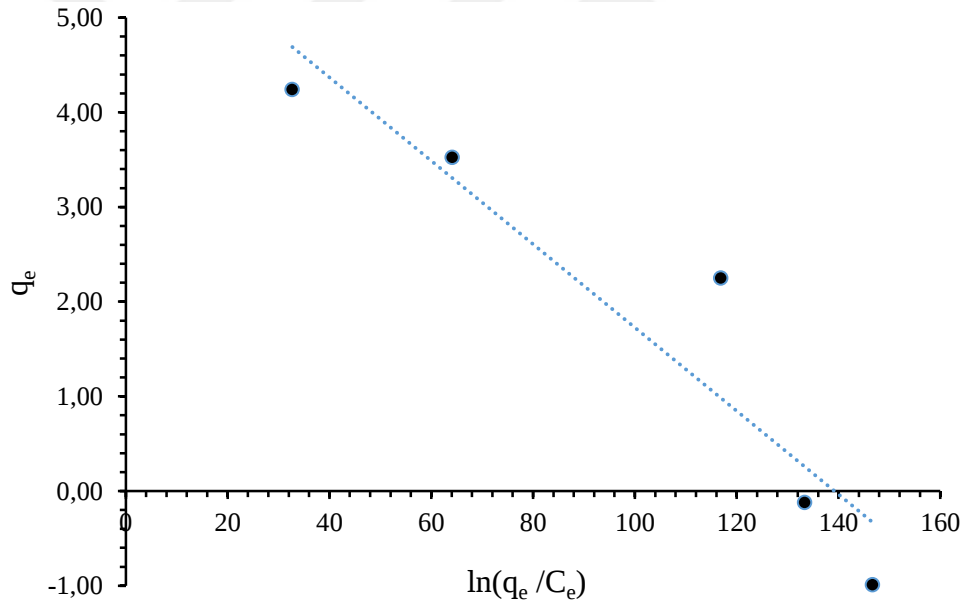
Elovich izotermi için q_e 'nin $\ln(q_e/C_e)$ 'ye karşılık grafiğinden veriler elde edilmektedir. Çizelge 4.5'de Elovich izotermi ile ilgili deneysel veriler, Şekil 4.5'de izoterm grafiği verilmekte ve Çizelge 4.7'de izoterm sabitleri verilmektedir. Şekil 4.5 ve Çizelge

4.7'den anlaşılabacağı gibi düşük korelasyon katsayıları Temkin izotermi ile uyum sağlamadığı görülmüştür.

Çizelge 4.5. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu için Elovich izotermi

Deneysel şartlar: m:0,075 g/L, pH=6,0, T=20°C, Karıştırma Hızı: 250 rpm, t=60 dakika

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	(C_0-C_e) (mg/L)	q_e (mg/g)	$\ln(q_e/C_e)$	C_0 (mg/L)
25	0,47	24,53	32,71	4,24	25
50	1,89	48,11	64,15	3,52	50
100	12,34	87,66	116,88	2,25	100
250	150,21	99,79	133,05	-0,12	250
500	390,98	109,02	145,36	-0,99	500



Şekil 4.5. Farklı başlangıç boya konsantrasyonları ile elde edilen Elovich izotermi

4.2.5. Dubinin–Radushkevich izotermi

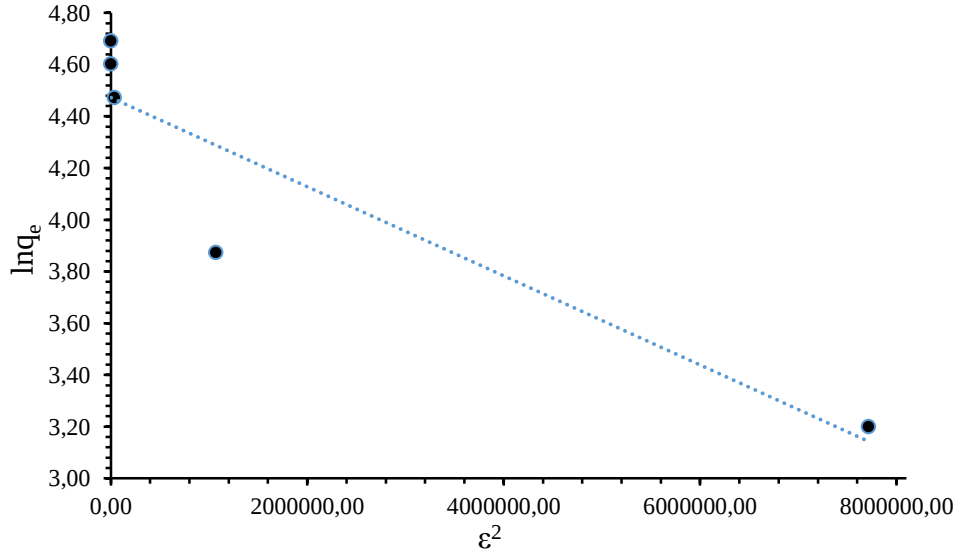
Dubinin–Radushkevich izotermi için $\ln q_e$ 'nin ε^2 'ye karşılık grafiğinden veriler elde edilmektedir. Çizelge 4.6'da Dubinin–Radushkevich izotermi ile ilgili deneysel veriler, Şekil 4.6'da izoterm grafiği verilmekte ve Çizelge 4.7'de izoterm sabitleri

verilmektedir. Şekil 4.6 ve Çizelge 4.7’den anlaşılabacağı gibi düşük korelasyon katsayıları Dubinin–Radushkevich izotermi ile uyum sağlamadığı görülmüştür.

Çizelge 4.6. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu için Dubinin–Radushkevich izotermi

Deneysel şartlar: m:0,075 g/L, pH=6,0, T=20°C, Karıştırma Hızı: 250 rpm, t=60 dakika

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	(C_0-C_e) (mg/L)	ε^2	$\ln q_e$	C_0 (mg/L)
25	0,47	24,53	7715820,09	3,20	25
50	1,89	48,11	1070232,73	3,87	50
100	12,34	87,66	36030,02	4,47	100
250	150,21	99,79	261,26	4,60	250
500	390,98	109,02	38,72	4,69	500



Şekil 4.6. Farklı başlangıç boya konsantrasyonları ile elde edilen Dubinin–Radushkevich izotermi

Çizelge 4.7. İzoterm modelleri için elde edilen katsayılar

Langmuir izotermi	Freundlich izotermi	Temkin izotermi	Elovich izotermi	D-R izotermi
-------------------	---------------------	-----------------	------------------	--------------

K_L	0,229	K_F	49,78	K_T	1,3537	q_m	22,7272	q_m	87,567
q_m	144,927	n	4,878	b	147,431	KE	1,3095	B	2^{-7}
R^2	0,998	R^2	0,858	R^2	0,938	R^2	0,8821	R^2	0,848

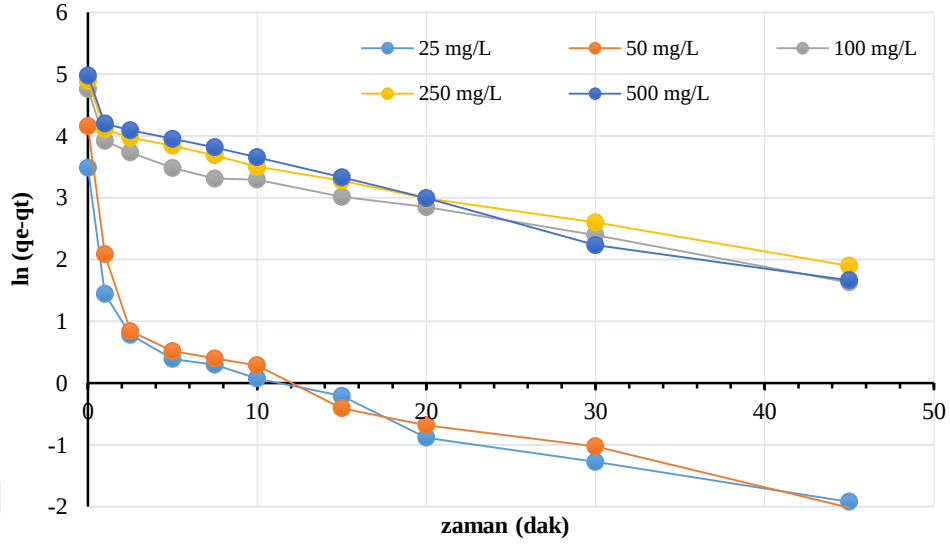
4.3. Adsorpsiyon Kinetiği

4.3.1. Birinci derece yalancı reaksiyon kinetiği

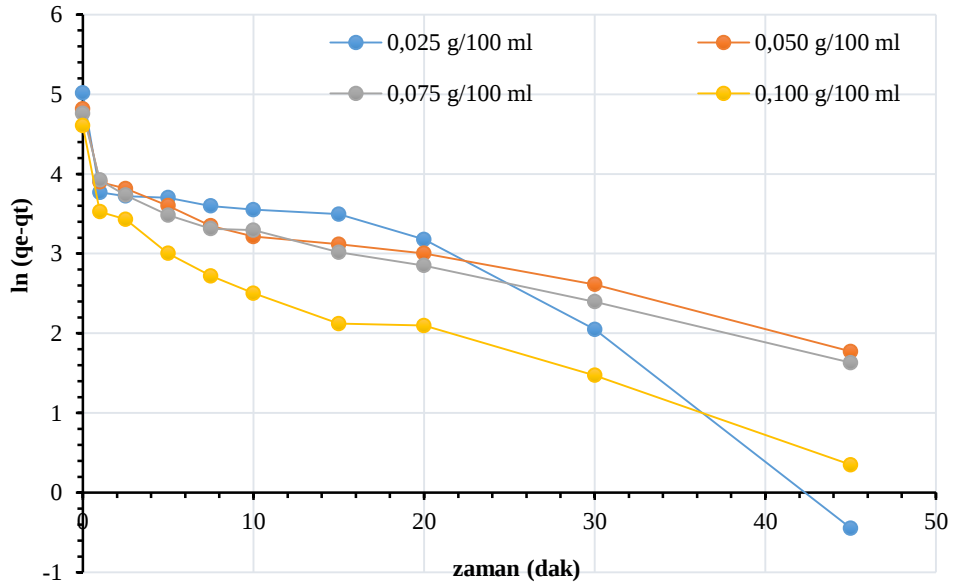
Lagergren eşitliği olarak da bilinen birinci derece reaksiyon kinetiği:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2,303}\right) \cdot t \quad (2.13)$$

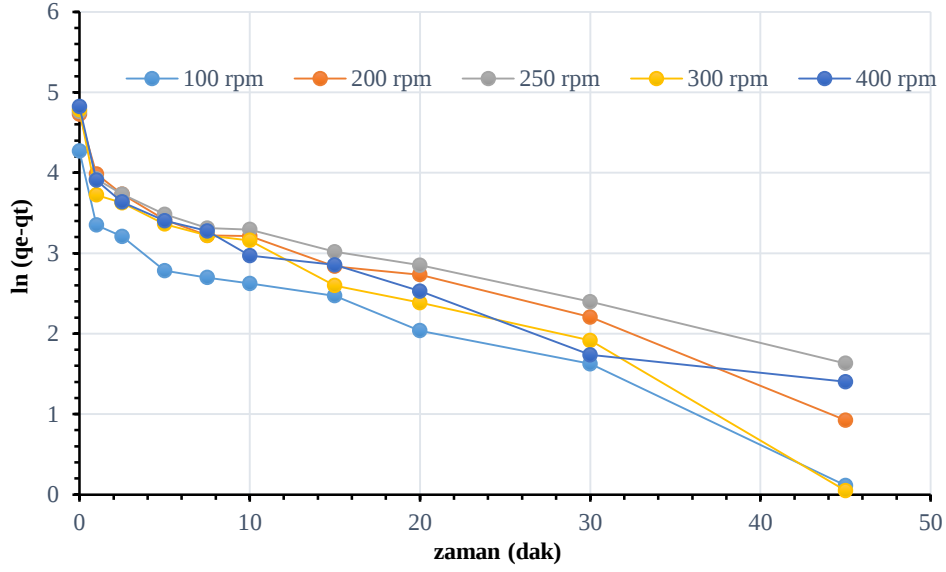
Denklemden q_t , t zamanında adsorplanan boyar madde miktarı (mol/g) ve k_1 değeri adsorpsiyon hız sabitidir (dak^{-1}). Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonu, adsorbent miktarı, karıştırma hızı, elektrolit konsantrasyonu, pH değeri ve sıcaklıklar için yapılmış olan kinetik denemeler sonucu elde edilen q_e ve q_t miktarlarından hesaplanan $\ln(q_e - q_t)$ değerine karşılık t grafikleri elde edilmiştir. Şekil 4.7’de konsantrasyon için elde edilen grafik gösterilmektedir ve Çizelge 4.8’de bu kinetik model için hesaplanmış korelasyon katsayıları verilmiştir. Elde edilen grafiklerde korelasyon katsayılarının 0,7103-0,9415 arasında olması, sarı kilin yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu birinci derece yalancı hız eşitliğine göre olmadığını göstermiştir.



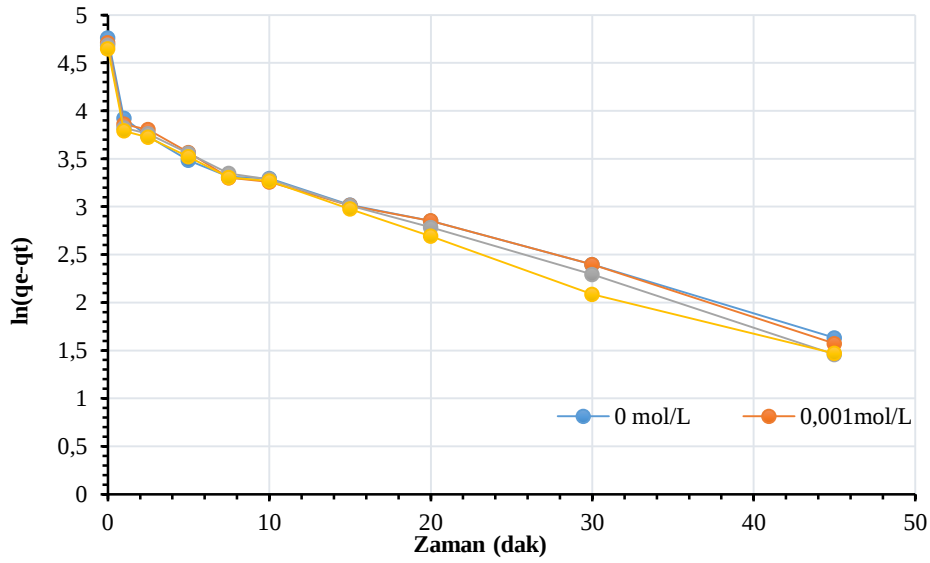
Şekil 4.7. Sarı kil süspansiyonlarının değişik başlangıç boya konsantrasyonlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait birinci mertbe kinetik modeli



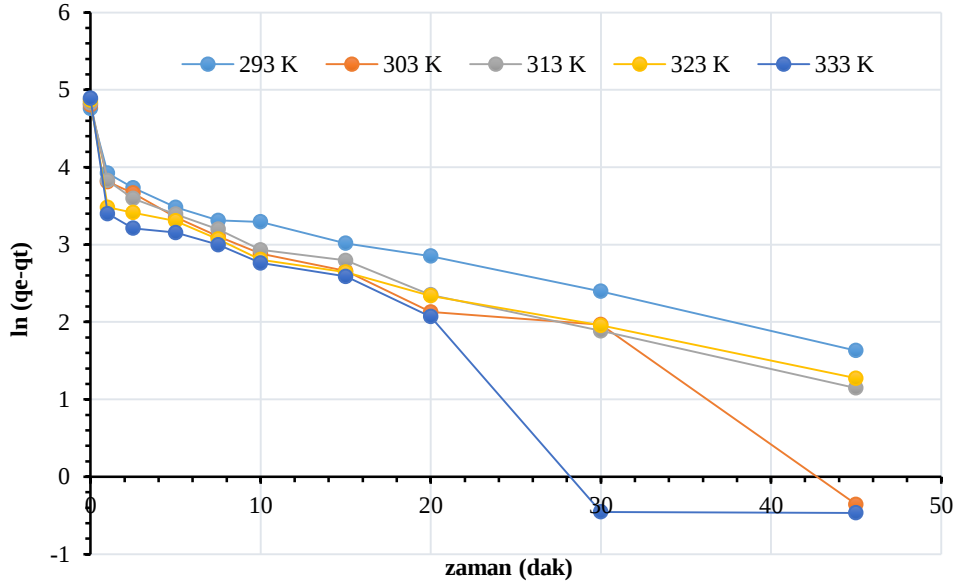
Şekil 4.8. Sarı kil süspansiyonlarının değişik katı-sıvı oranlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait birinci mertbe kinetik modeli



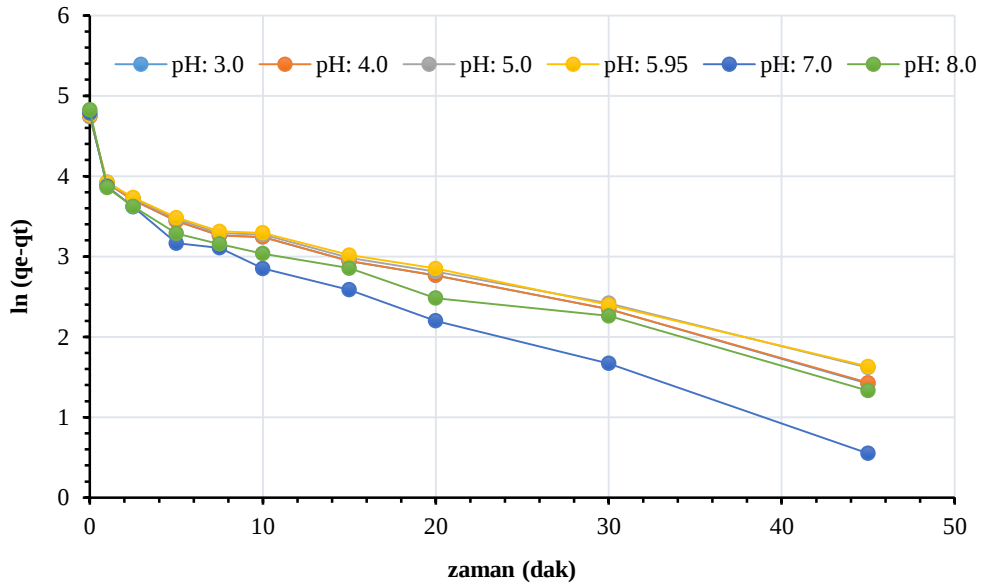
Şekil 4.9. Sarı kil süspansiyonlarının değişik karıştırma hızlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait birinci mertbe kinetik modeli



Şekil 4.10. Sarı kil süspansiyonlarının değişik iyon şiddetlerinde boyar madde adsorpsiyonuna ait birinci mertbe kinetik modeli



Şekil 4.11. Sarı kil süspansiyonlarının değişik sıcaklıklarda boyar madde adsorpsiyonuna ait birinci merteye kinetik modeli



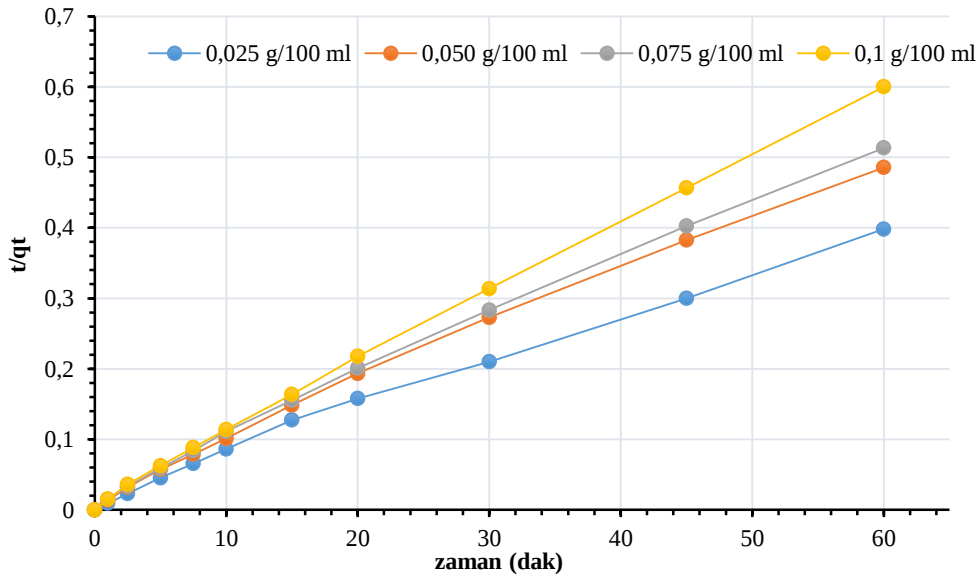
Şekil 4.12. Sarı kil süspansiyonlarının değişik çözelti pH'larında boyar madde adsorpsiyonuna ait birinci merteye kinetik modeli

4.3.2. Yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği

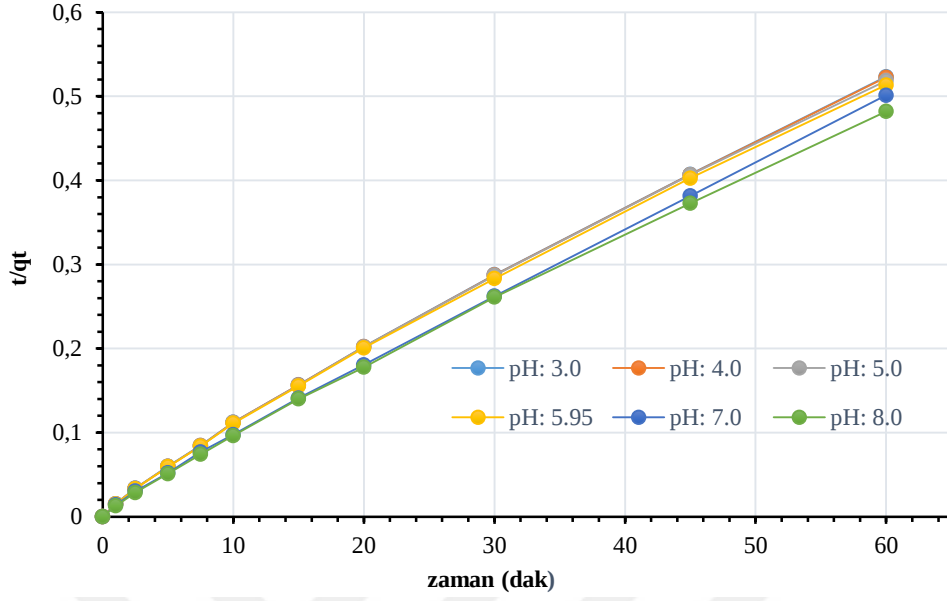
Yalancı ikinci derece kinetik için:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \right) + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (2.15)$$

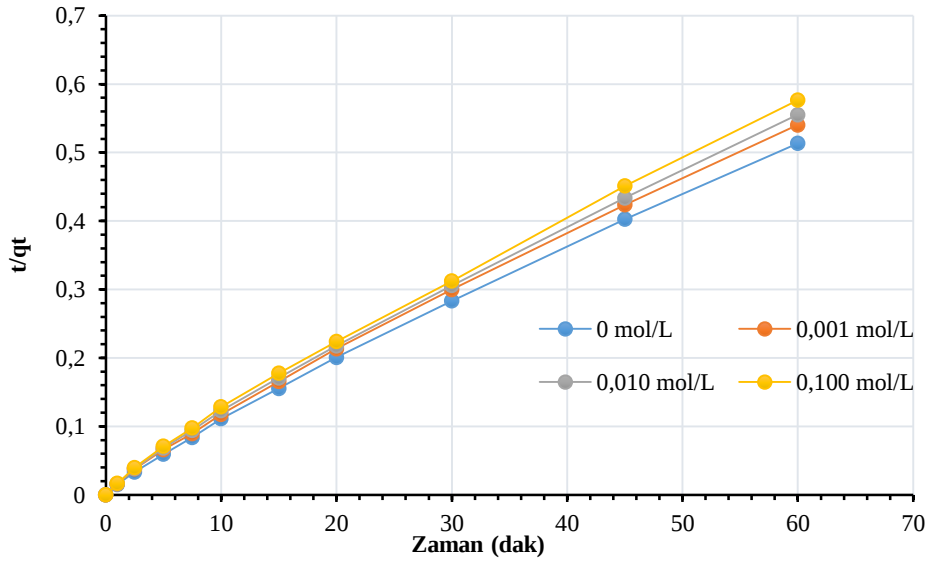
Denklemini kullanılmaktadır. Denklemden k_2 hız sabiti ve $h=k_2q_e^2$ başlangıç adsorpsiyon hızıdır. Adsorpsiyon kinetiği için bu kinetik model uygulanabilirse; t/q_t değerine karşı t grafiğinde düz bir doğru elde edilecektir. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen t/q_t ye karşı t grafiğinin doğruların eğiminden ve kaymalarından q_e ve k_2 değerleri hesaplanabilir. Farklı parametre değerleri ile gerçekleştirilmiş olan deneysel sonuçların tamamı yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği eşitliğine uyarlanmış olup elde edilen sonuçlar yüksek korelasyon katsayıları olan doğrular elde etmemizi sağlamıştır. Elde edilen bu grafiklere ait korelasyon katsayıları Çizelge 4.8’de gösterilmiştir. Bu sonuçlardan hareketle sarı kil yüzeyinde metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon prosesine ait en iyi kinetik model olarak temsil edebileceği söylenebilir. Bu kinetik model için korelasyon katsayıları 0,9948-1 olarak hesaplanmıştır.



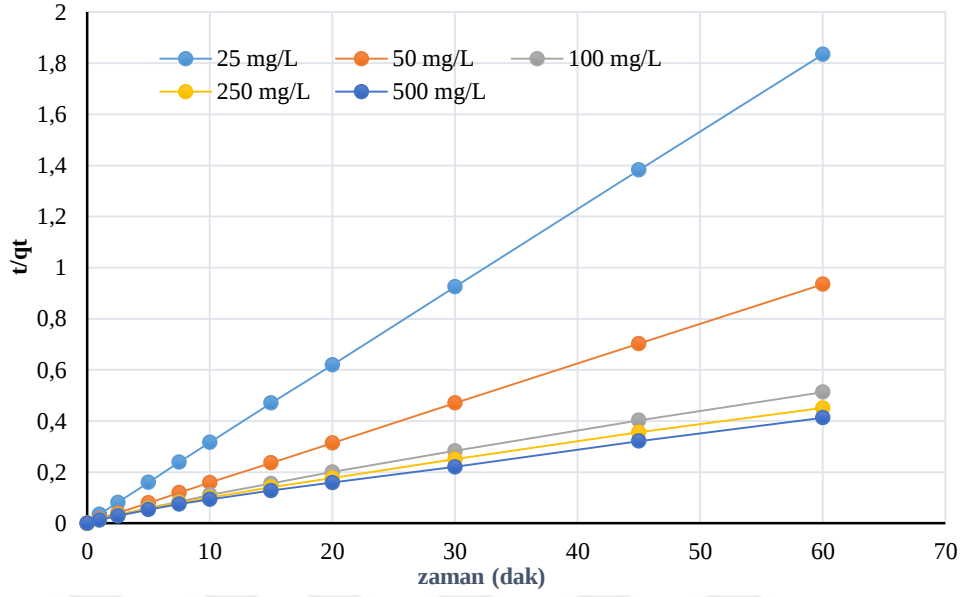
Şekil 4.13. Sarı kil süspansiyonlarının değişik katı-sıvı oranlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebeye kinetik modeli



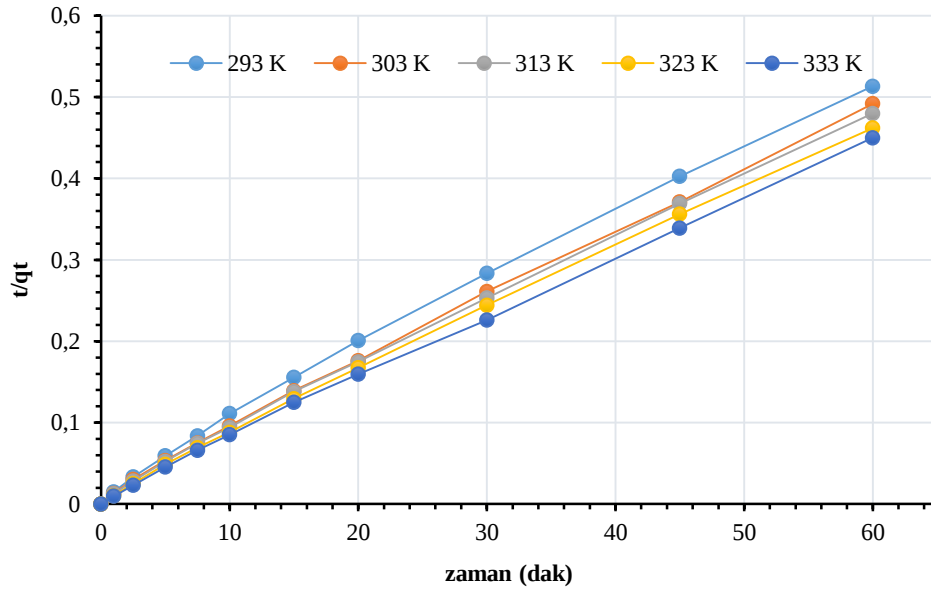
Şekil 4.14. Sarı kil süspansiyonlarının değişik çözelti pH'larında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertbe kinetik modeli



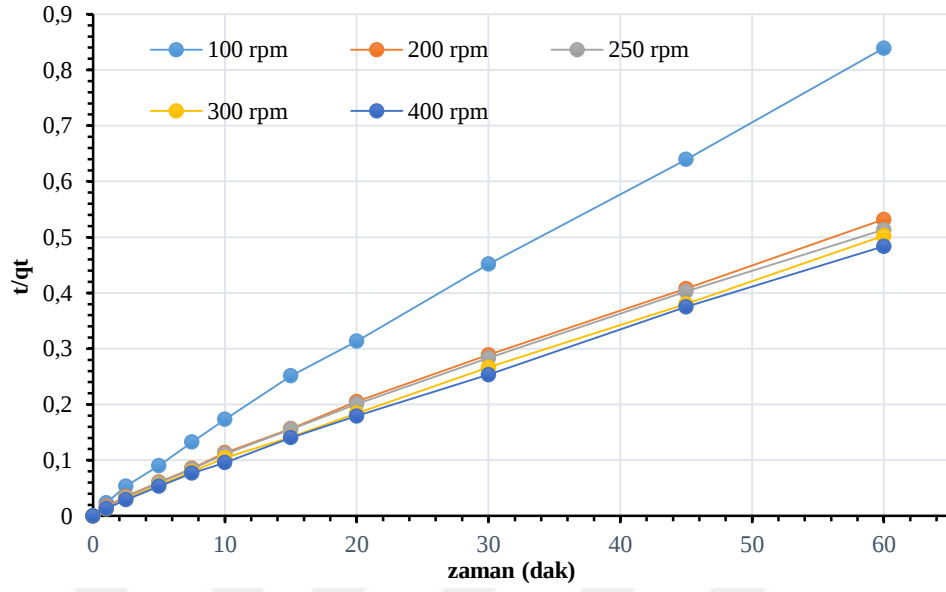
Şekil 4.15. Sarı kil süspansiyonlarının değişik iyonik şiddetlerinde boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertbe kinetik modeli



Şekil 4.16. Sarı kil süspansiyonlarının değişik boyar madde konsantrasyonlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik modeli



Şekil 4.17. Sarı kil süspansiyonlarının değişik çözelti sıcaklıklarında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik modeli



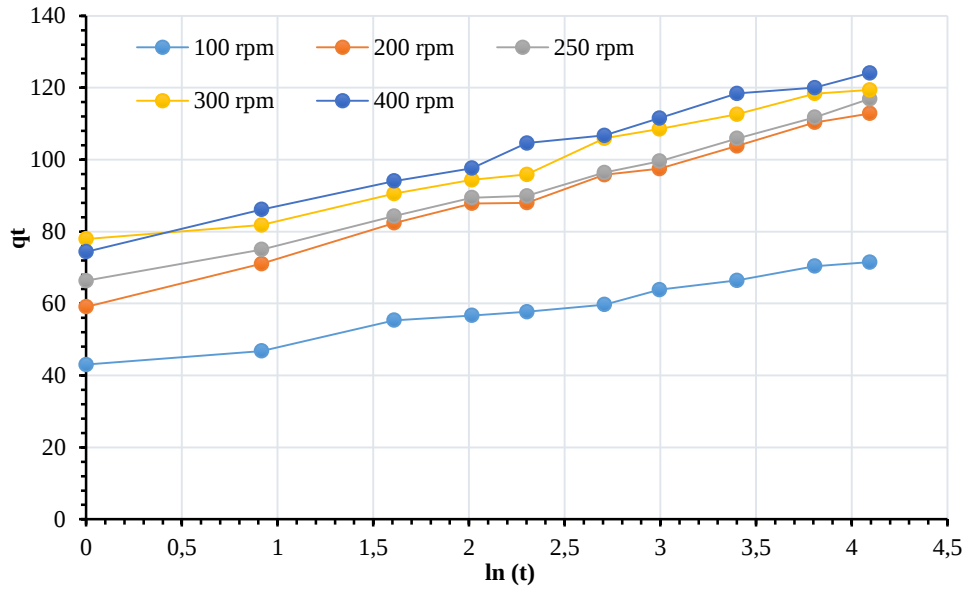
Şekil 4.18. Sarı kil süspansiyonlarının değişik karıştırma hızlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik modeli

4.3.3. Elovich reaksiyon kinetiği

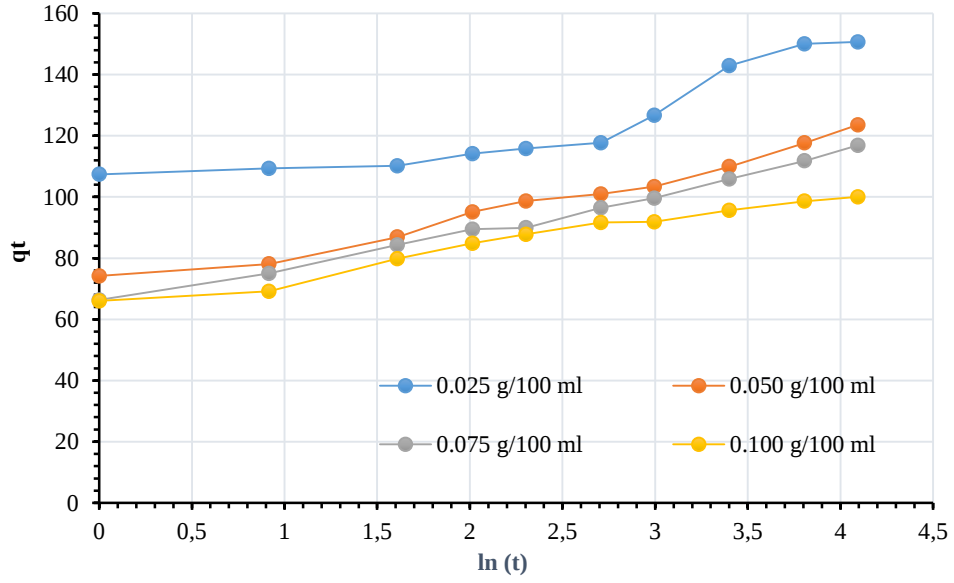
Elovich kinetik model denklemi:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (2.17)$$

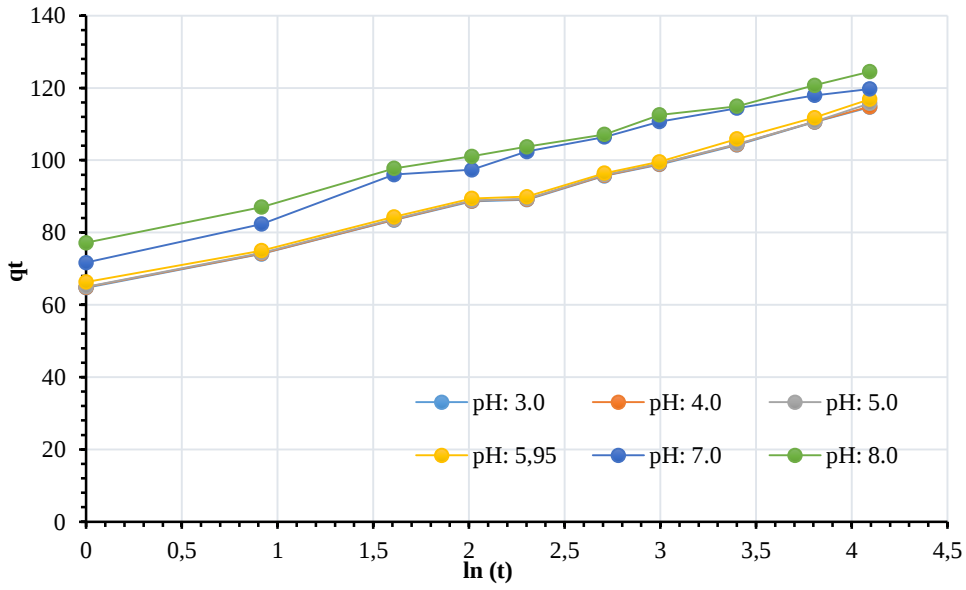
ile ifade edilmektedir. Denklemden q_t ye karşı t grafiği düz bir doğru vermektedir. $1/\beta$ ifadesi doğrunun kesim noktasından, $1/\beta \ln(\alpha\beta)$ ise eğimden hesaplanır. Başlangıç adsorpsiyon hızı α ($\text{mg.g}^{-1}.\text{dak}^{-1}$) ve desorpsiyon sabiti β (g.mg^{-1}) ve korelasyon katsayıları R^2 , Çizelge 4.8’de verilmiştir. Elovich kinetik modeli çizelgeden görüleceği gibi deneysel sonuçlarla iyi bir uyum göstermemektedir.



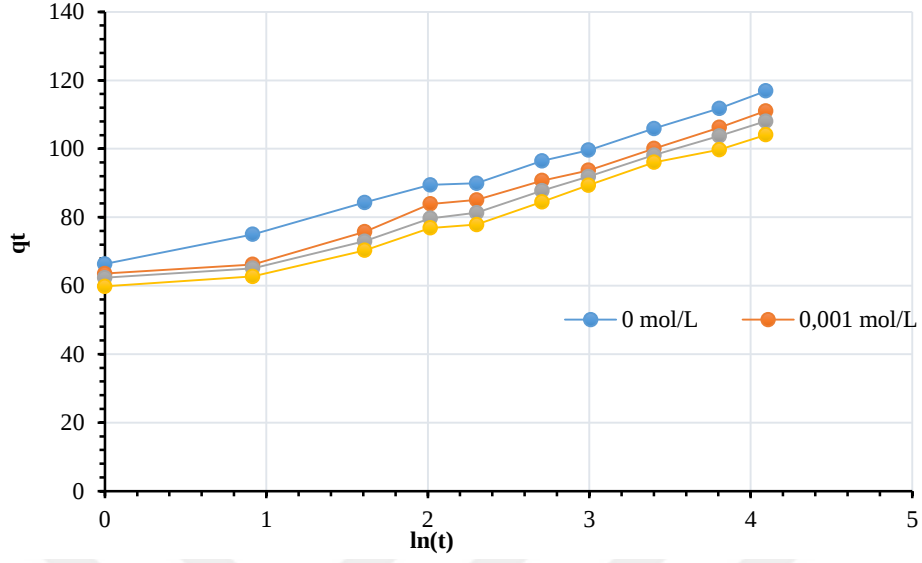
Şekil 4.19. Sarı kil süspansiyonlarının değişik karıştırma hızlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli



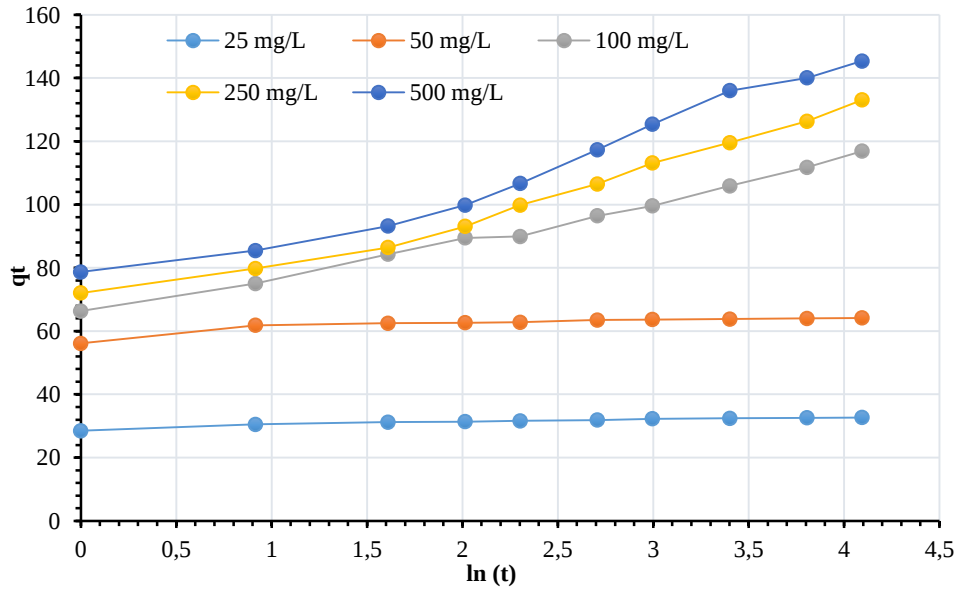
Şekil 4.20. Sarı kil süspansiyonlarının değişik katı-sıvı oranlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli



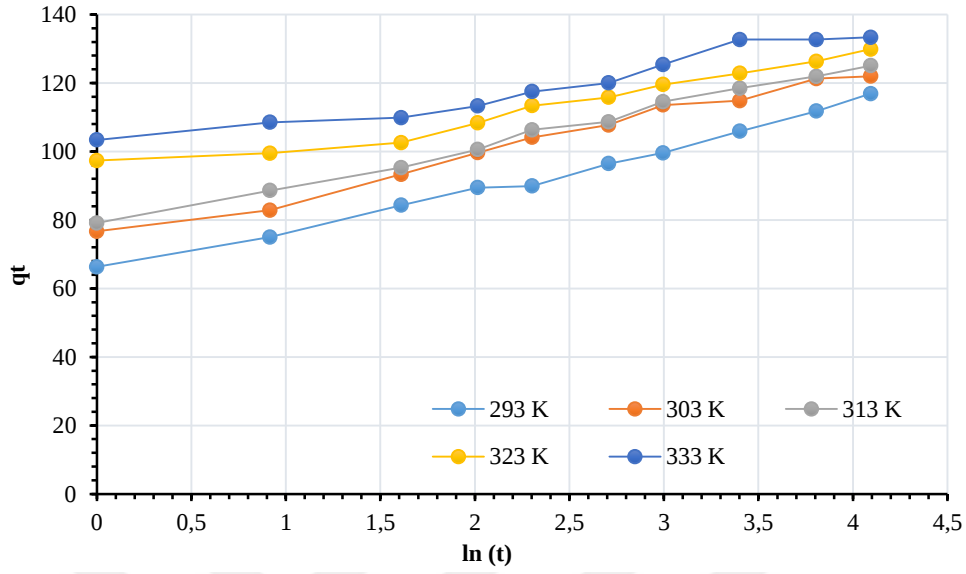
Şekil 4.21. Sarı kil süspansiyonlarının değişik çözelti pH'larında boyar madde adsorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli



Şekil 4.22. Sarı kil süspansiyonlarının değişik iyonik şiddetlerinde boyar madde adsorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli



Şekil 4.23. Sarı kil süspansiyonlarının değişik boyar madde konsantrasyonlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli



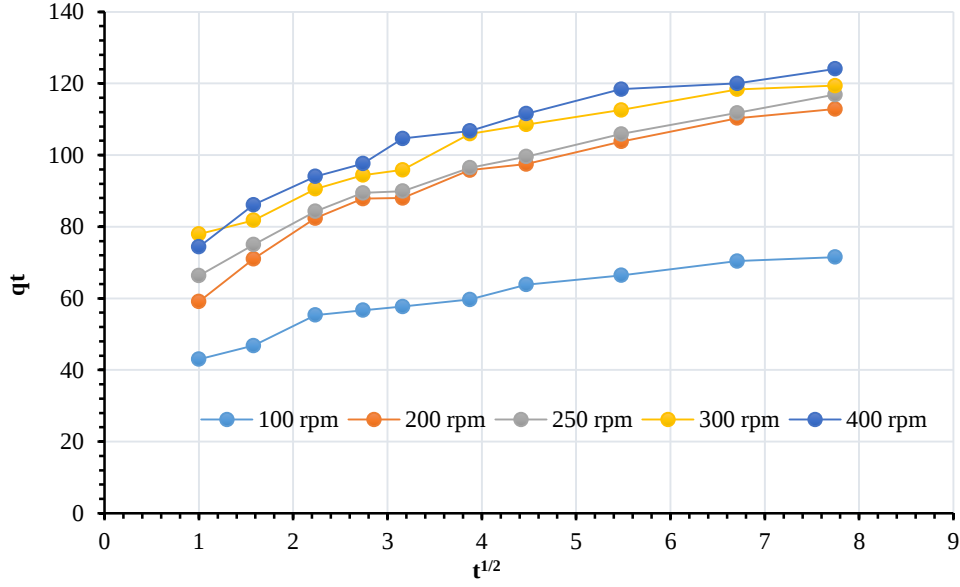
Şekil 4.24. Sarı kil süspansiyonlarının değişik çözelti sıcaklıklarında boyar madde adsorpsiyonuna ait Elovich kinetik modeli

4.3.4. İntra-Partikül reaksiyon kinetiği

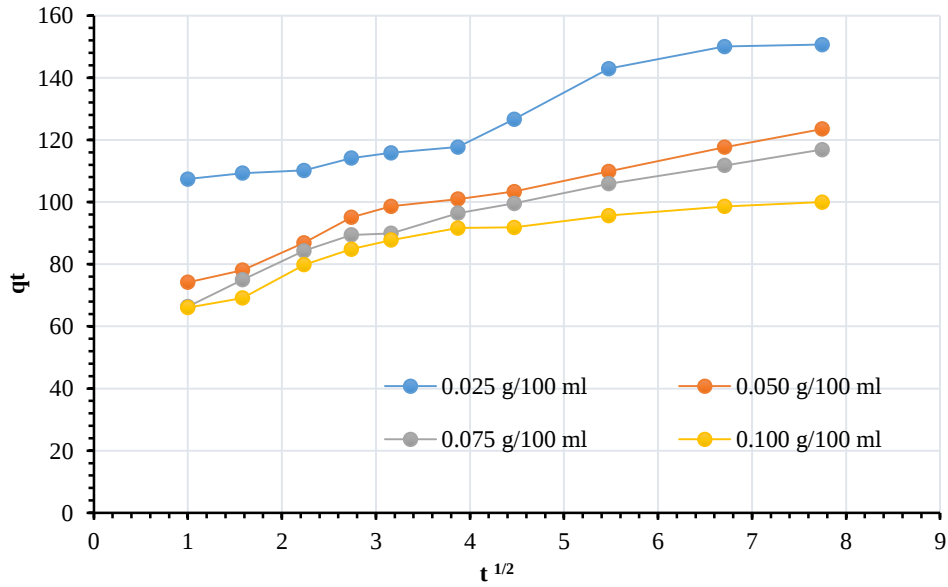
Partikül içi difüzyon modelinin hız sabitlerini:

$$q_t = k_i t^{1/2} + Q \quad (2.18)$$

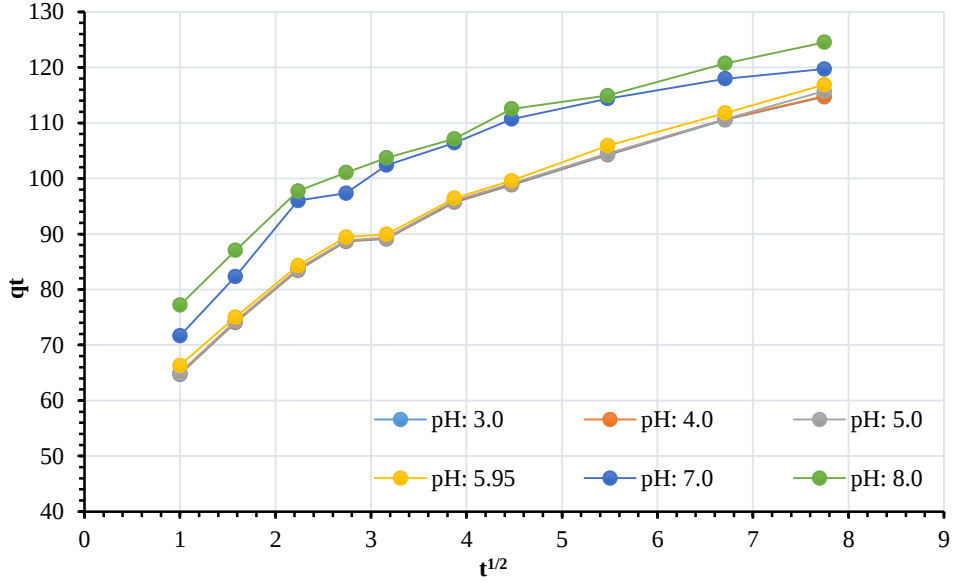
Denklemini kullanarak bulabiliriz. Bu kinetik model için q_t 'ye karşı $t^{1/2}$ değerleri kullanılarak grafik elde edilir. İlgili korelasyon katsayıları ve sabitler Çizelge 4.8'de verilmiştir.



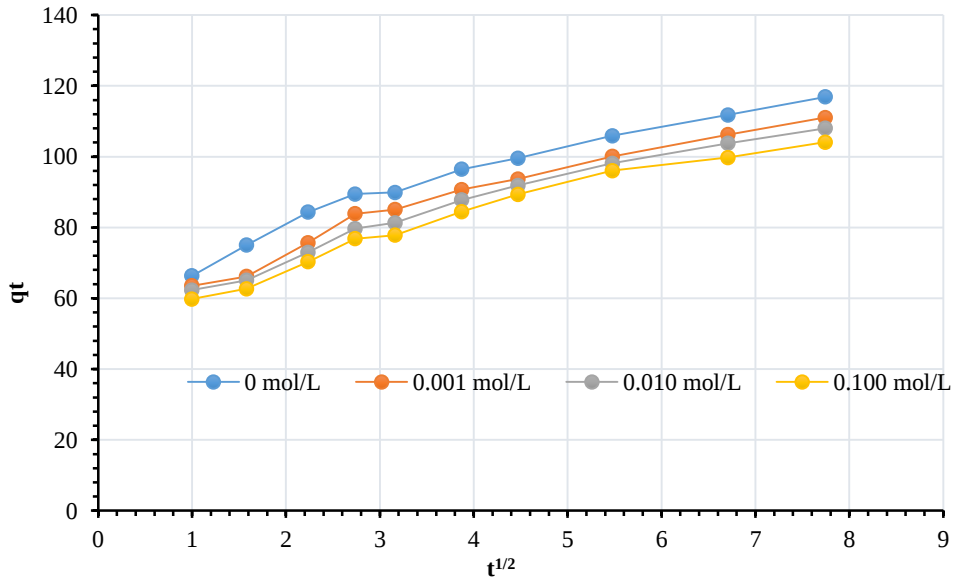
Şekil 4.25. Sarı kil süspansiyonlarının değişik karıştırma hızlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait İntra-Partikül kinetik modeli



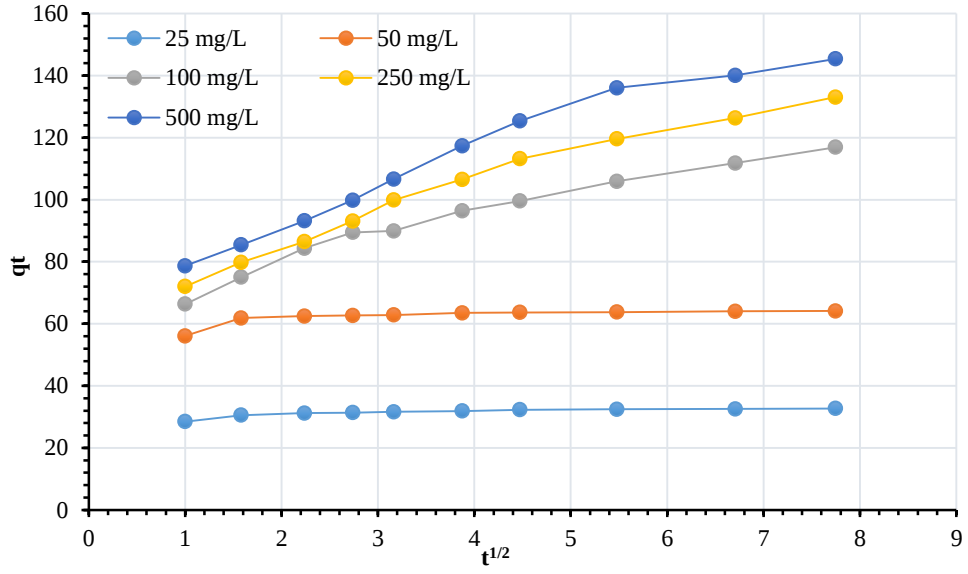
Şekil 4.26. Sarı kil süspansiyonlarının değişik katı-sıvı oranlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı İntra-Partikül kinetik modeli



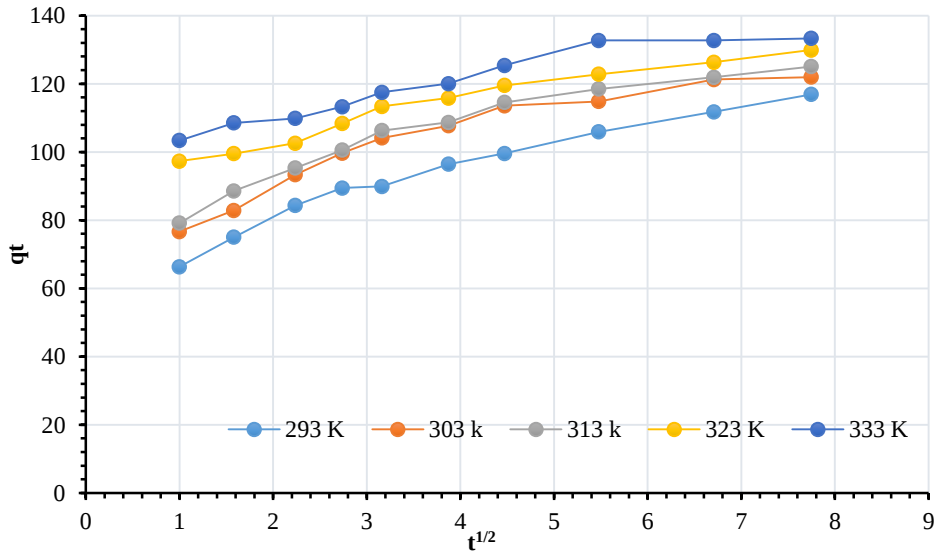
Şekil 4.27. Sarı kil süspansiyonlarının değişik çözelti pH'larında boyar madde adsorpsiyonuna ait İntra-Partikül kinetik modeli



Şekil 4.28. Sarı kil süspansiyonlarının değişik iyonik şiddetlerinde boyar madde adsorpsiyonuna ait İntra-Partikül kinetik modeli



Şekil 4.29. Sarı kil süspansiyonlarının değişik boyar madde konsantrasyonlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait İntra-Partikül kinetik modeli



Şekil 4.30. Sarı kil süspansiyonlarının değişik çözelti sıcaklıklarında boyar madde adsorpsiyonuna ait İntra-Partikül kinetik modeli

Çizelge 4.8. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi için hesaplanan kinetik katsayılar

Kinetik modeller															
Elektrolit konsantrasyonu (mol/L NaCl)	Adsorbent dozajı (g/100 ml)	Sıcaklık (K)	Başlangıç boya konsantrasyonu (mg L ⁻¹)	pH	Karıştırma hızı (rpm)	Elovich kinetiği			Yalancı birinci mertebe		Yalancı ikinci mertebe			İntra-partikül kinetiği	
						α mg g ⁻¹ dak ⁻¹	β g mg ⁻¹	R ²	k ₁ dak ⁻¹	R ²	$h=k_2X$ q _e ²	k ₂ x10 ³	R ²	k _i	R ²
0,000	0,075	303	100	5,95	250	6053,505	0,08295	0,9885	0,0754	0,9059	86,207	0,0080	0,9984	6,7222	0,8979
0,000	0,075	313	100	5,95	250	10092,450	0,08650	0,9945	0,0673	0,8806	90,909	0,0079	0,9985	6,4789	0,9123
0,000	0,075	323	100	5,95	250	419023,245	0,11604	0,9593	0,0606	0,8081	116,279	0,0077	0,9988	5,0231	0,952
0,000	0,075	333	100	5,95	250	1514327,172	0,12120	0,9361	0,1089	0,88	142,857	0,0074	0,9991	4,8102	0,9324
0,000	0,075	293	25	5,95	250	3,85057E+13	1,07066	0,9054	0,0883	0,7103	136,986	0,0305	1	0,4805	0,7001
0,000	0,075	293	50	5,95	250	3,38669E+16	0,64008	0,7259	0,098	0,6748	454,545	0,0156	1	0,7516	0,4907
0,000	0,075	293	100	5,95	250	2359,423	0,08173	0,9908	0,0554	0,8796	58,824	0,0085	0,9959	7,0199	0,9526
0,000	0,075	293	250	5,95	250	1088,369	0,06443	0,9743	0,0553	0,9099	55,556	0,0075	0,9948	9,0591	0,9695
0,000	0,075	293	500	5,95	250	900,633	0,05588	0,9589	0,0655	0,9415	59,880	0,0067	0,9954	10,469	0,9582
0,000	0,025	293	100	5,95	250	38765,568	0,08396	0,7953	0,0946	0,8847	75,188	0,0065	0,9941	7,5085	0,9391
0,000	0,050	293	100	5,95	250	3690,387	0,08192	0,9715	0,0518	0,8525	61,350	0,0081	0,9951	7,0969	0,9591
0,000	0,075	293	100	5,95	250	2359,423	0,08173	0,9908	0,0554	0,8796	58,824	0,0085	0,9959	7,0199	0,9526
0,000	0,100	293	100	5,95	250	13161,926	0,11186	0,9724	0,0768	0,8862	88,496	0,0029	0,9991	4,8908	0,8501
0,000	0,075	293	100	5,95	100	2472,244	0,13909	0,9843	0,0736	0,9164	42,553	0,0138	0,9974	4,0727	0,9225
0,000	0,075	293	100	5,95	200	1249,262	0,07642	0,9949	0,0688	0,921	59,172	0,0088	0,9969	7,3074	0,9062
0,000	0,075	293	100	5,95	250	2359,423	0,08173	0,9908	0,0554	0,8796	58,824	0,0085	0,9959	7,0199	0,9526
0,000	0,075	293	100	5,95	300	8254,448	0,08941	0,9738	0,0849	0,9327	78,740	0,0083	0,9981	6,4214	0,9376
0,000	0,075	293	100	3	250	2272,263	0,08245	0,9943	0,0589	0,8902	59,880	0,0087	0,9964	6,9047	0,9413
0,000	0,075	293	100	4	250	2301,486	0,08248	0,9943	0,0587	0,8893	59,880	0,0087	0,9964	6,9021	0,9412
0,000	0,075	293	100	5	250	2246,969	0,08197	0,9932	0,0553	0,8752	58,824	0,0086	0,996	6,9617	0,9446
0,000	0,075	293	100	7	250	5550,482	0,08368	0,9857	0,0784	0,9131	93,458	0,0083	0,9989	6,5053	0,8532
0,000	0,075	293	100	8	250	10442,165	0,08798	0,9953	0,0604	0,8481	86,207	0,008	0,9979	6,3489	0,9072
0,000	0,075	293	100	5,95	250	2359,423	0,08173	0,9908	0,0554	0,8796	58,824	0,0085	0,9959	7,0199	0,9526
0,001	0,075	293	100	5,95	250	1269,531	0,07871	0,9752	0,0563	0,8973	51,282	0,0090	0,9955	6,0766	0,9575
0,010	0,075	293	100	5,95	250	1379,672	0,08385	0,9694	0,0588	0,9159	48,543	0,0092	0,9955	6,9799	0,97
0,100	0,075	293	100	5,95	250	1238,856	0,08587	0,9685	0,0597	0,9156	47,393	0,0095	0,9958	6,7986	0,9642

4.4. Metilen Mavisi Boyar Maddesinin Sarı Kil Yüzeyinde Adsorpsiyon Kinetiği

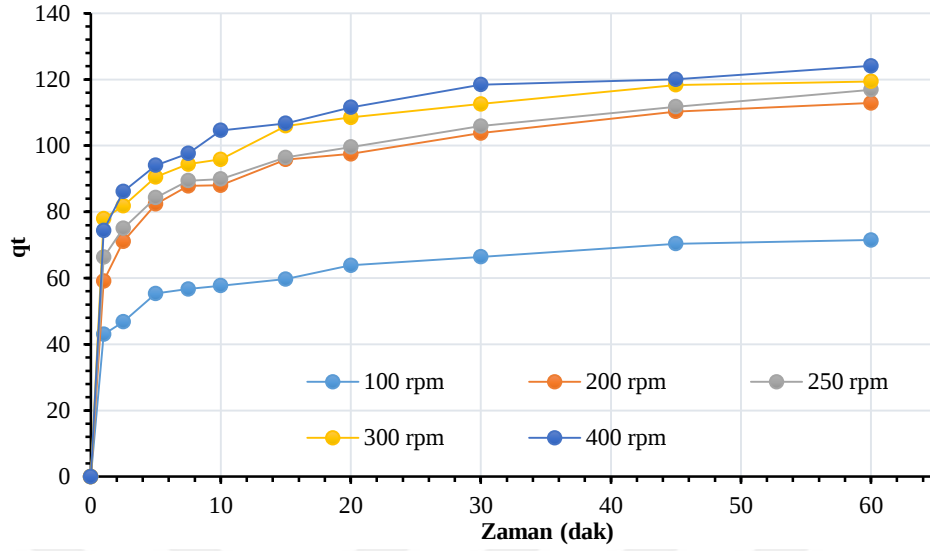
Metilen mavisi boyasının sarı kil yüzeyine adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon hızının belirlenmesi için;

- Karıştırma hızı,
- Süspansiyon içindeki adsorbent miktarı,
- pH,
- Elektrolit konsantrasyonu,
- Başlangıç boyar madde konsantrasyonu,
- Sıcaklık,

parametreleri seçilmiştir.

4.4.1. Karıştırma hızının etkisi

Metilen mavisi boyar maddesinin sarı kil örnekleri ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında kil yüzeyinde adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi; 100 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda, 20°C sıcaklıkta, pH: 5,95, 0,075 g/L adsorbent miktarında, 100, 200, 250, 300 ve 400 rpm karıştırma hızlarında incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 4.9'da verilmiş olup Şekil 4.31'de grafik edilmiştir. Deneysel sonuçlardan görüleceği gibi karıştırma hızının artması ile adsorpsiyon hızının arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.31. Adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi

Çizelge 4.9. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi

DeneySEL şartlar: C_0 : 100 mg/L; T: 20°C; [I]: 0 mol.L ⁻¹ ; K/S: 0,075 g.L ⁻¹ ; pH: 5,95			
Zaman, t (dk)	Karıştırma Hızı (rpm)	q_t (mg.g ⁻¹)	t/q_t (dk.g.mg ⁻¹)
0	100	0	0
1		43,011	0,023
2,5		46,792	0,053
5		55,333	0,090
7,5		56,680	0,132
10		57,714	0,173
15		59,680	0,251
20		63,840	0,313
30		66,427	0,452
45		70,387	0,639
60		71,506	0,839
0	200	0	0
1		59,093	0,017
2,5		71,040	0,035
5		82,387	0,061
7,5		87,840	0,085
10		88,027	0,114
15		95,787	0,157
20		97,493	0,205
30		103,787	0,289
45		110,333	0,408
60		112,853	0,532

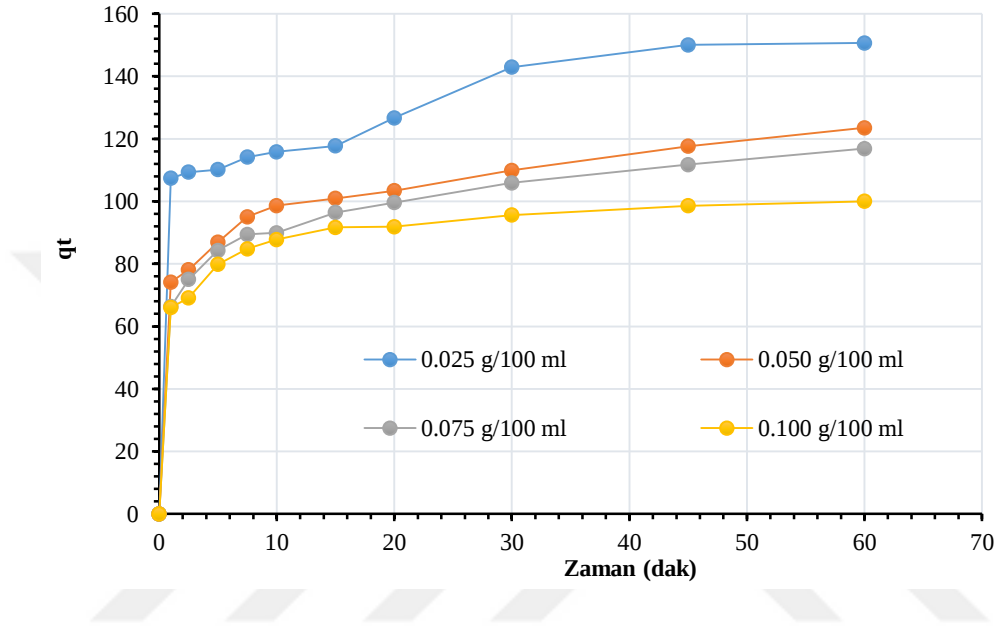
Çizelge 4.9. (devam)

0	250	0	0
1		66,333	0,015
2,5		75,013	0,033
5		84,320	0,059
7,5		89,440	0,084
10		89,920	0,111
15		96,440	0,156
20		99,587	0,201
30		105,893	0,283
45		111,773	0,403
60		116,880	0,513
0	300	0	0
1		77,948	0,013
2,5		81,798	0,031
5		90,550	0,055
7,5		94,387	0,079
10		95,871	0,104
15		105,953	0,142
20		108,543	0,184
30		112,604	0,266
45		118,345	0,380
60		119,396	0,503
0	400	0	0
1		74,377	0,013
2,5		86,139	0,029
5		94,051	0,053
7,5		97,621	0,077
10		104,623	0,096
15		106,723	0,141
20		111,554	0,179
30		118,415	0,253
45		120,026	0,375
60		124,086	0,484

4.4.2. Süspansiyon içindeki adsorbent miktarının etkisi

Metilen mavisi boyar maddesinin sarı kil örnekleri ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında sarı kil yüzeyinde adsorpsiyon hızına adsorbent miktarının etkisi; 100 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda, 20°C sıcaklıkta, pH: 5,95, 250 rpm karıştırma hızında 0,025, 0,050, 0,075 ve 0,1 g/L'lik katı-sıvı oranlarında incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 4.10'da verilmiş olup Şekil 4.32'de grafik edilmiştir. Deneysel sonuçlardan görüleceği gibi adsorbent miktarının artması ile adsorpsiyon hız

ve miktarının azaldığı gözlenmiştir. Şekilden görüleceği üzere artan adsorbent miktarı ile % renk gideriminde artış meydana gelmektedir. Ancak sorpsiyon yoğunluğu azalmakta ve dengeye ulaşmaktadır.



Şekil 4.32. Adsorpsiyon hızına adsorbent dozajının etkisi

Çizelge 4.10. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon hızına adsorbent miktarının etkisi

Deneysel şartlar: K.H.: 250 rpm; C _o : 100 mg/L; T: 20°C; [I]: 0 mol.L ⁻¹ ; pH: 5,95			
Zaman, t (dk)	Katı-sıvı oranı (g.L ⁻¹)	q _t (mg.g ⁻¹)	t/q _t (dk.g.mg ⁻¹)
0	0,025	0	0
1		107,400	0,009
2,5		109,320	0,023
5		110,160	0,045
7,5		114,160	0,066
10		115,840	0,086
15		117,720	0,127
20		126,680	0,158
30		142,920	0,210
45		150,040	0,300
60		150,680	0,398

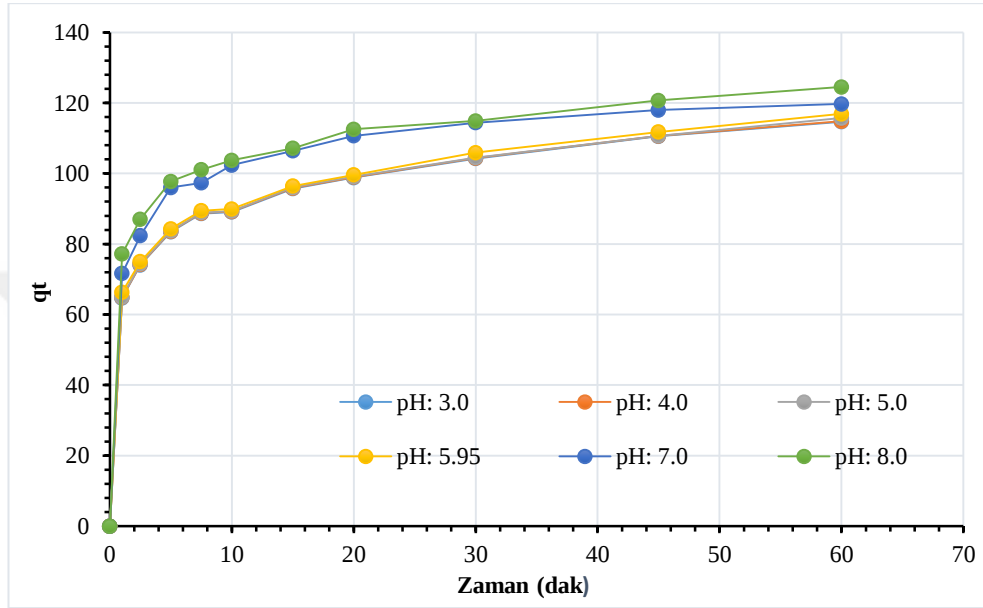
Çizelge 4.10. (devam)

0	0,050	0	0
1		74,180	0,013
2,5		78,080	0,032
5		86,900	0,058
7,5		95,080	0,079
10		98,660	0,101
15		100,960	0,149
20		103,380	0,193
30		109,900	0,273
45		117,660	0,382
60		123,540	0,486
0	0,075	0	0
1		66,333	0,015
2,5		75,013	0,033
5		84,320	0,059
7,5		89,440	0,084
10		89,920	0,111
15		96,440	0,156
20		99,587	0,201
30		105,893	0,283
45		111,773	0,403
60		116,880	0,513
0	0,1	0	0
1		66,030	0,015
2,5		69,130	0,036
5		79,840	0,063
7,5		84,830	0,088
10		87,770	0,114
15		91,650	0,164
20		91,860	0,218
30		95,640	0,314
45		98,580	0,456
60		100,000	0,600

4.4.3. Başlangıç pH'sının etkisi

Metilen mavisi boyar maddesinin sarı kil örnekleri ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında sarı kil yüzeyinde adsorpsiyon hızına pH etkisi; 100 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda, 20°C sıcaklıkta, 250 rpm karıştırma hızında, 0,075 g/L'lik adsorbent miktarı ve başlangıç pH değerleri 3, 4, 5, 5,95, 7 ve 8 olan çözeltiler ile incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 4.11'de verilmiş olup Şekil 4.33'de grafik edilmiştir. Deneysel sonuçlardan görüleceği gibi pH artması ile adsorpsiyon hızında

artış gözlenmiştir. Çözelti pH değeri adsorbent yüzey yükünü etkilemekte, hidrojen ve hidroksil iyonlarında oldukça güçlü adsorbe olur. Bundan dolayı çözelti içindeki başka iyonların adsorplanması çözeltinin pH'sından etkilenir.



Şekil 4.33. Adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi

Çizelge 4.11. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon hızına pH etkisi

Deneysel şartlar: K.H: 250 rpm; C ₀ : 100 mg/L; T: 20°C; [I]: 0 mol.L ⁻¹ ; K/S: 0,075 g.L ⁻¹			
Zaman, t (dk)	pH	q _t (mg.g ⁻¹)	t/q _t (dk.g.mg ⁻¹)
0	3,0	0	0
1		64,720	0,015
2,5		74,053	0,034
5		83,453	0,060
7,5		88,627	0,085
10		89,093	0,112
15		95,693	0,157
20		98,813	0,202
30		104,227	0,288
45		110,547	0,407
60		114,680	0,523

Çizelge 4.11. (devam)

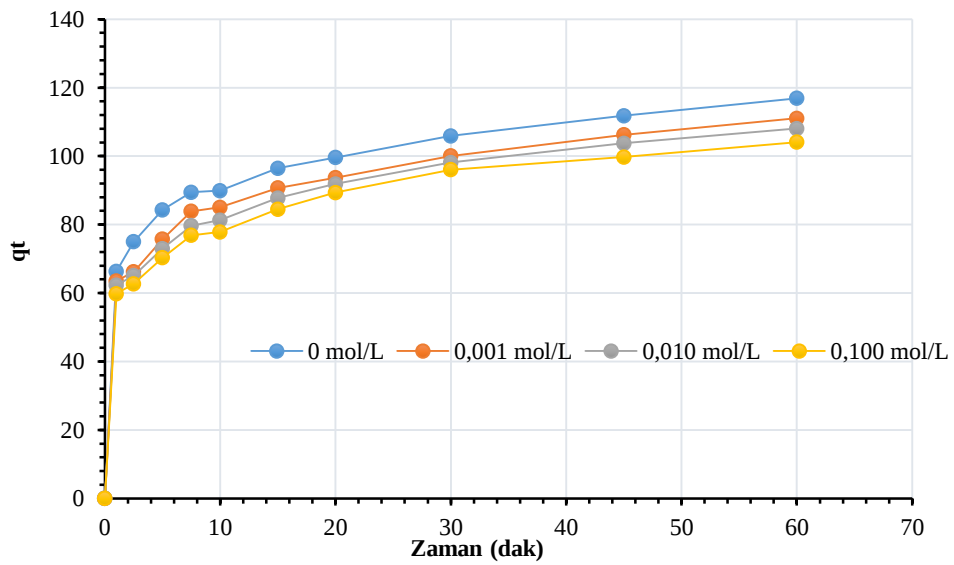
0	4,0	0	0
1		64,853	0,015
2,5		74,187	0,034
5		83,587	0,060
7,5		88,760	0,084
10		89,227	0,112
15		95,827	0,157
20		98,847	0,202
30		104,360	0,287
45		110,640	0,407
60		114,813	0,523
0	5,0	0	0
1		64,987	0,015
2,5		74,360	0,034
5		83,720	0,060
7,5		88,893	0,084
10		89,360	0,112
15		96,000	0,156
20		99,080	0,202
30		104,493	0,287
45		110,680	0,407
60		115,720	0,518
0	5,95	0	0
1		66,333	0,015
2,5		75,013	0,033
5		84,320	0,059
7,5		89,440	0,084
10		89,920	0,111
15		96,440	0,156
20		99,587	0,201
30		105,893	0,283
45		111,773	0,403
60		116,880	0,513
0	7,0	0	0
1		71,667	0,014
2,5		82,360	0,030
5		96,013	0,052
7,5		97,333	0,077
10		102,387	0,098
15		106,427	0,141
20		110,680	0,181
30		114,387	0,262
45		117,960	0,381
60		119,693	0,501

Çizelge 4.11. (devam)

0	8,0	0	0
1		77,178	0,013
2,5		87,049	0,029
5		97,747	0,051
7,5		101,053	0,074
10		103,713	0,096
15		107,143	0,140
20		112,534	0,178
30		114,915	0,261
45		120,726	0,373
60		124,507	0,482

4.4.4. Elektrolit konsantrasyonu etkisi

Metilen mavisi boyar maddesinin sarı kil örnekleri ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında sarı kil yüzeyinde adsorpsiyon hızına elektrolit konsantrasyonunun etkisi; 100 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda, 20°C sıcaklıkta, 250 rpm karıştırma hızında, 0,075 g/L'lik adsorbent miktarı, pH 5,95, 0 M, 1x10⁻¹ M, 1x10⁻² ve 1x10⁻³ NaCl çözeltileri ile incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 4.12'de verilmiş olup Şekil 4.34'de grafik edilmiştir. Deneysel sonuçlardan görüleceği gibi elektrolit konsantrasyonu artması ile adsorpsiyon hızında azalma gözlemlenmiştir.



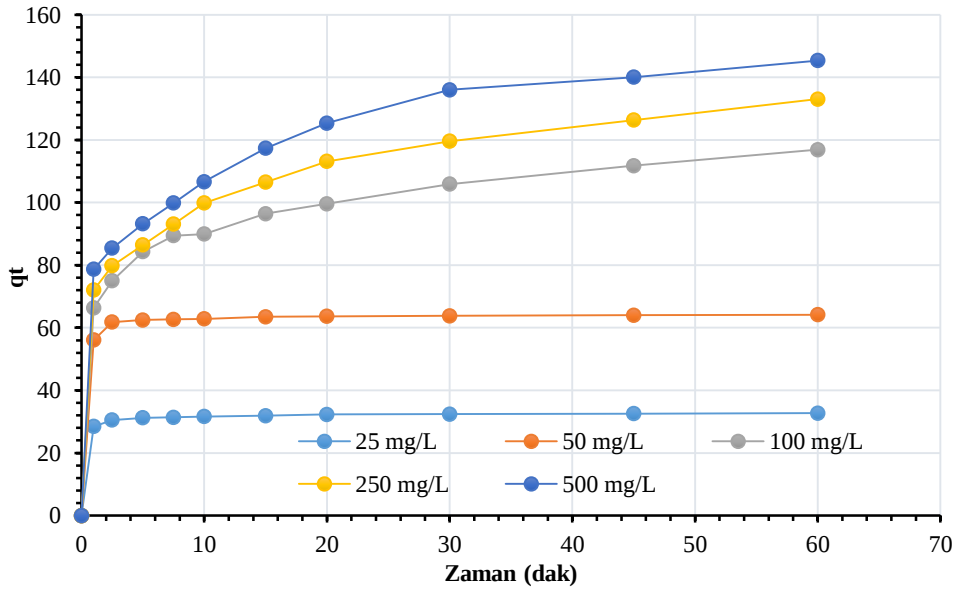
Şekil 4.34. Adsorpsiyon hızına elektrolit konsantrasyonunun etkisi

Çizelge 4.12. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon hızına elektrolit konsantrasyonunun etkisi

Deneysel şartlar: K.H.: 250 rpm; C ₀ : 100 mg/L; T: 20°C; ; K/S: 0,075 g.L ⁻¹ ; pH: 5,95			
Zaman, t (dk)	[I] (mol.L ⁻¹)	q _t (mg.g ⁻¹)	t/q _t (dk.g.mg ⁻¹)
0	0	0	0
1		66,333	0,015
2,5		75,013	0,033
5		84,320	0,059
7,5		89,440	0,084
10		89,920	0,111
15		96,440	0,156
20		99,587	0,201
30		105,893	0,283
45		111,773	0,403
60		116,880	0,513
0	0,001	0	0
1		71,667	0,016
2,5		92,020	0,038
5		97,907	0,066
7,5		105,253	0,089
10		108,123	0,118
15		111,764	0,165
20		117,015	0,213
30		122,333	0,300
45		123,456	0,424
60		126,747	0,540
0	0,010	0	0
1		74,333	0,016
2,5		93,771	0,038
5		105,133	0,068
7,5		107,703	0,094
10		110,854	0,123
15		114,985	0,171
20		119,115	0,218
30		123,587	0,306
45		127,727	0,434
60		129,968	0,555
0	0,100	0	0
1		77,000	0,017
2,5		104,273	0,040
5		109,804	0,071
7,5		116,455	0,098
10		120,726	0,128
15		122,966	0,178
20		124,717	0,224
30		129,197	0,312
45		131,578	0,451
60		132,978	0,576

4.4.5. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu etkisi

Metilen mavisi boyar maddesinin sarı kil örnekleri ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında sarı kil yüzeyinde adsorpsiyon hızına başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi; 25, 50, 100, 250 ve 500 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında, 20°C sıcaklıkta, 250 rpm karıştırma hızında, 0,075 g/L'lik adsorbent miktarı ve doğal pH değerinde çözeltiler ile incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 4.13'te verilmiş olup Şekil 4.35'Te grafik edilmiştir. Deneysel sonuçlardan görüleceği gibi boyar madde miktarının artması ile adsorpsiyon hızında artış gözlenmiştir.



Şekil 4.35. Adsorpsiyon hızına başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi

Çizelge 4.13. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon hızına başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi

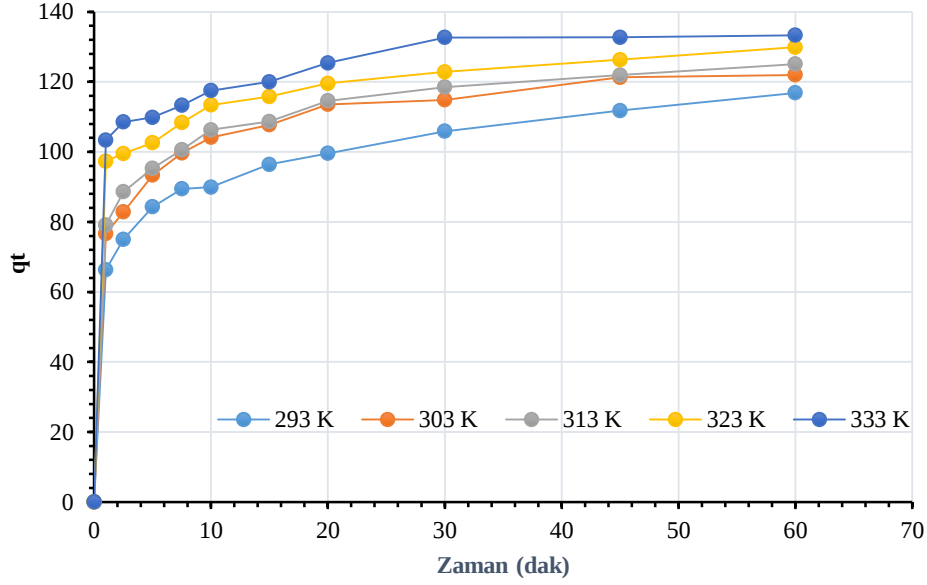
Deneysel şartlar: K.H: 250 rpm; C ₀ : 100 mg/L; T: 20°C; [I]: 0 mol.L ⁻¹ ; K/S: 0,075 g.L ⁻¹			
Zaman, t (dk)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	q _t (mg.g ⁻¹)	t/q _t (dk.g.mg ⁻¹)
0	25	0	0
1		28,467	0,035
2,5		30,520	0,082
5		31,227	0,160
7,5		31,360	0,239
10		31,627	0,316
15		31,893	0,470
20		32,293	0,619
30		32,427	0,925
45		32,560	1,382
60		32,707	1,834
0	50	0	0
1		56,090	0,018
2,5		61,831	0,040
5		62,467	0,080
7,5		62,653	0,120
10		62,813	0,159
15		63,480	0,236
20		63,640	0,314
30		63,787	0,470
45		64,013	0,703
60		64,147	0,935
0	100	0	0
1		66,333	0,015
2,5		75,013	0,033
5		84,320	0,059
7,5		89,440	0,084
10		89,920	0,111
15		96,440	0,156
20		99,587	0,201
30		105,893	0,283
45		111,773	0,403
60		116,880	0,513
0	250	0	0
1		72,027	0,014
2,5		79,787	0,031
5		86,440	0,058
7,5		93,093	0,081
10		99,853	0,100
15		106,507	0,141
20		113,160	0,177
30		119,573	0,251
45		126,360	0,356
60		133,053	0,451

Çizelge 4.11. (devam)

0	500	0	0
1		78,693	0,013
2,5		85,440	0,029
5		93,187	0,054
7,5		99,840	0,075
10		106,653	0,094
15		117,347	0,128
20		125,360	0,160
30		136,013	0,221
45		140,067	0,321
60		145,360	0,413

4.4.6. Sıcaklığın etkisi

Metilen mavisi boyar maddesinin sarı kil örnekleri ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında sarı kil yüzeyinde adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi; 100 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda, 250 rpm karıştırma hızında, 0,075 g/L'lik adsorbent miktarı, doğal pH değerinde ve 20, 30, 40, 50 ve 60°C sıcaklıklarda incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 4.14'de verilmiş olup Şekil 4.36'da grafik edilmiştir. Deneysel sonuçlardan görüleceği gibi sıcaklık artması ile adsorpsiyon hızında artış gözlenmiş ve adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.36. Adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi

Çizelge 4.14. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi

Deneysel şartlar: K.H: 250 rpm; C ₀ : 100 mg/L; pH: 5,95; [I]: 0 mol.L ⁻¹ ; K/S: 0,075 g.L ⁻¹			
Zaman, t (dk)	Sıcaklık (°C)	q _t (mg.g ⁻¹)	t/q _t (dk.g.mg ⁻¹)
0	20	0	0
1		66,333	0,015
2,5		75,013	0,033
5		84,320	0,059
7,5		89,440	0,084
10		89,920	0,111
15		96,440	0,156
20		99,587	0,201
30		105,893	0,283
45		111,773	0,403
60		116,880	0,513
0	30	0	0
1		76,687	0,013
2,5		82,849	0,030
5		93,351	0,054
7,5		99,652	0,075
10		104,133	0,096
15		107,703	0,139
20		113,584	0,176
30		114,845	0,261
45		121,286	0,371
60		123,093	0,492

Çizelge 4.14. (devam)

0	40	0	0
1		79,138	0,013
2,5		88,590	0,028
5		95,311	0,052
7,5		100,562	0,075
10		106,303	0,094
15		108,684	0,138
20		114,565	0,175
30		118,485	0,253
45		121,916	0,369
60		125,067	0,480
0	50	0	0
1		97,341	0,010
2,5		99,512	0,025
5		102,592	0,049
7,5		108,333	0,069
10		113,374	0,088
15		115,825	0,130
20		119,536	0,167
30		122,826	0,244
45		126,327	0,356
60		129,898	0,462
0	60	0	0
1		103,362	0,010
2,5		108,543	0,023
5		109,874	0,046
7,5		113,304	0,066
10		117,505	0,085
15		120,026	0,125
20		125,417	0,159
30		132,698	0,226
45		132,707	0,339
60		133,333	0,450

4.5. Aktivasyon Enerjisi ve Termodinamik Parametreler

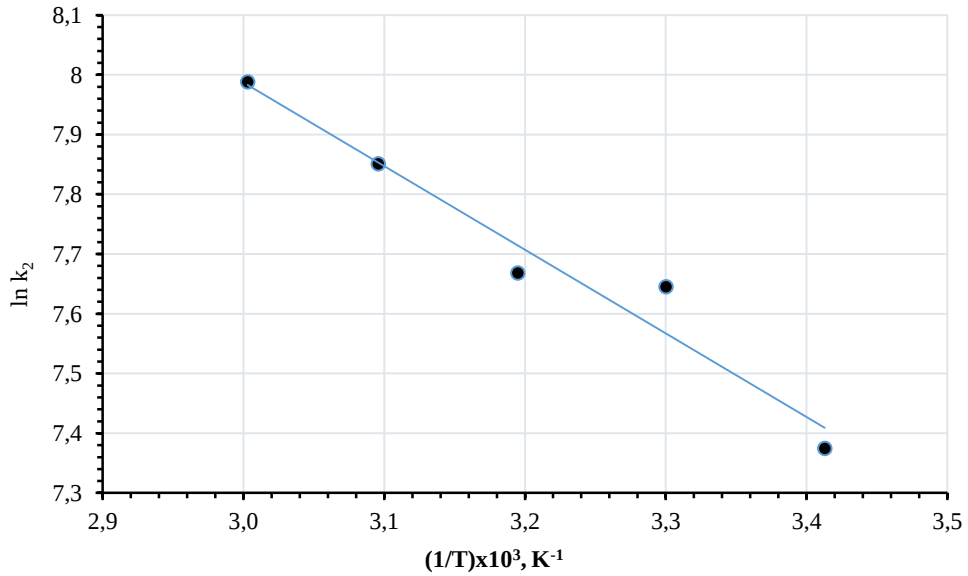
4.5.1. Aktivasyon Enerjisi

Sıcaklığa bağlı adsorpsiyon hız sabiti:

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{R_g} \cdot \frac{1}{T}$$

(4.1)

Bu denklemde E_a aktivasyon enerjii (kJ/mol) ve k_0 Arrhenius sabitini ifade etmektedir. Farklı sıcaklıklarda hız sabitleri olan k_0 ve E_a değerlerinin hesaplanabilmesi için $\ln k_2$ 'nin $1/T$ 'ye karşı çizilen grafikte doğrunun eğimi elde edilir ve k_0 ile E_a değerleri ekstrapolasyondan hesaplanabilir. Şekil 4.37'de $\ln k_2$ 'nin $1/T$ 'ye karşı çizilen düz bir doğru verilmektedir. Sulu çözeltilerden doğal kil yüzeyine metilen mavisinin adsorpsiyonu için aktivasyon enerjisi 11.462 kJ/mol olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi adsorpsiyonun kimyasal veya fiziksel olup olmadığı hakkında bilgi vermektedir. Adsorpsiyon enerjisinin fiziksel karakterde olmasını (0-88 kJ/mol), yüksek aktivasyon enerjisi (88-400 kJ/mol) kimyasal adsorpsiyon olduğunu önermektedir (Elkoca 2011).



Şekil 4.37. Sarı kil yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonu için Arrhenius eğrisi

4.5.2. Termodinamik Parametreler

Termodinamik parametreler olan ΔG^* Gibbs serbest enerjisi, ΔH^* entalpi ve ΔS^* entropi derişimleri aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanabilir:

$$\ln \frac{k_2}{T} = \left[\ln \frac{k_b}{h} + \frac{\Delta S^*}{R_g} \right] - \frac{\Delta H^*}{R_g} \cdot \frac{1}{T}$$

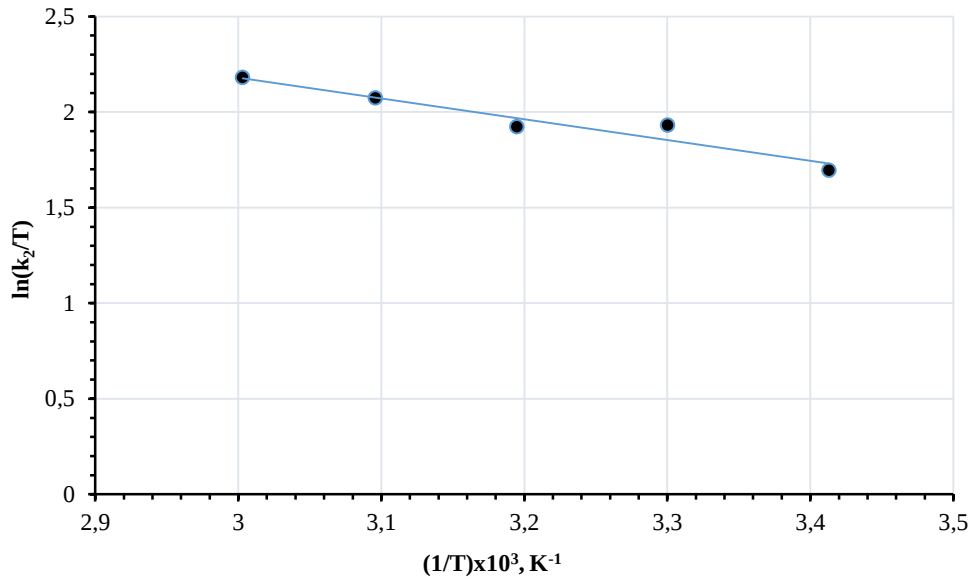
(4.2)

Denklemde h ve k_b , Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ joule.s) ve Boltzmann (R_g/N , $1,38 \cdot 10^{-23}$ joule/mol.K) sabitleridir. Verilen eşitlikte $\ln(k_2/T)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisinde kayma $[\ln(k_b/h) + (\Delta S^*/R_g)]$ ve eğimi $-(\Delta H^*/R_g)$ olan bir doğru verecektir. Aktivasyon entropi, entalpi ve Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki denklemle elde edilebilir:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \cdot \Delta S^*$$

(4.3)

Eşitlik 4.2'den görüleceği üzere entalpi ΔH^* ve entropinin ΔS^* değerleri sırasıyla 9,0473 kJ/mol ve -0,1523 kJ/mol.K olarak bulunmuş ve metilen mavisinin Gibbs serbest enerjisi ΔG^* Eşitlik 4.3'ten 20°C için 53,666 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



4.38. Metilen mavisinin adsorpsiyonu için $\ln(k_2/T)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Doğu Anadolu Bölgesi Erzurum-Narman havzasından temin edilip kullanılan sarı kil ile adsorpsiyon sistemine ait çalışmalardan şu sonuçlar elde edilmiştir;

Yapılan adsorpsiyon kinetik çalışmalarında 60 dakikalık reaksiyon süresinin sistemin dengeye ulaşması için yeterli olduğu,

Gerçekleştirilen adsorpsiyon denge denemelerinden maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 145,36 mg/g olarak hesaplandığı,

Adsorpsiyon izoterm çalışmaları çeşitli modellere uygulanmış ve deneysel verilerin en çok Langmuir izotermine uyum sağladığı görülmüştür. Karıştırma hızının artmasıyla adsorpsiyon hızında artış gözlenmiştir.

Adsorpsiyon kinetik modelleri birçok modele uygulanmış deneysel verilerin en çok yalancı ikinci derece kinetiğe uyduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon kapasitesinin artan pH, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, karıştırma hızı ve sıcaklıkla arttığı,

Elektrolit konsantrasyonunun ve adsorbent dozajının artması ile adsorpsiyon hızında azalma olduğu sonucuna ulaşılabilir.

Sulu çözeltilerden sarı kil yüzeyine metilen mavisinin adsorpsiyonu için aktivasyon enerjisi 11,462 kJ/mol olarak hesaplandığı,

Termodinamik çalışmalardan entalpi (ΔH^*) değerinin 9,0473 kJ/mol olarak hesaplandığı ve bulunan bu değer göre sistemin endotermik olduğu,

Termodinamik çalışmalardan hesaplanan entropi (ΔS^*) değerinin -0,1523 kJ/mol. K olarak hesaplandığı ve bulunan bu değere göre sistemdeki düzensizliğin azaldığı,

Hesaplanan Gibbs serbest enerjisi değerinin (ΔG^*) 20°C için 53,666 kJ/mol olarak hesaplandığı ve bu değere göre adsorpsiyon sisteminin kendiliğinden olduğu,

Sulu zeltilerden boyar madde giderimi için kullanılan doğal Narman sarı kilinin adsorpsiyon sistemleri için kullanılabileceği söylenebilir.



KAYNAKÇA

- Alzein, M., 2019. Asidik ve Bazik Boyar Maddelerden Kaynaklanan Rengin Doğal ve Aktivite Edilmiş Fıstık Kabuğu ile Adsorpsiyonu. Y.Lisans Tezi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Ateş, S., 2018. Fotokimyasal ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Atık Sulardaki Organik Maddelerin Oksidasyonu, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Aydoğdu, G., 2012. Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularında Renk Gideriminin Entegre Arıtım Yaklaşımıyla İncelenmesi. Y.Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aytepe, Y., 2015. Foto-Katalitik ve Foto-Fenton Prosesleriyle Boyar Madde İçeren Sulu Çözeltilerde Renk ve KOİ Gideriminin İncelenmesi. Y.Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Bahadır, E.B., 2012. Tekstil Endüstrisi Arıtılmış Atıksularında Renk ve Öncelikli Kirleticilerin Ozon Teknolojisi ile Gideriminin Araştırılması. Y.Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Balcı, B., 2007. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi. Y.Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Adana.
- Balçık, B., 2018. Atık Lastiklerden Aktif Karbon Eldesi ve Boyar Madde Gideriminde Kullanılması. Y.Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Balık, Ö.Y., 2013. Boya Endüstrisi Atıksuyunun Koagülasyon ile Ön Arıtımı. Y.Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Belen, S.N., 2019. Çay Atığı ve Kahve Telvesiyle Aktif Karbon Üretimi, Üretilen Adsorbentin Ağır Metal Adsorpsiyonu Proseslerinde İncelenmesi. Y.Lisans Tezi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Birgül, A., 2006. Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı. Y.Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Ceylan, A.A., Baytar, O., 2018. Metilen Mavisinin Magnetik NiFe₂O₄/Aktif Karbon Nanokompoziti ile Adsorpsiyonu: Kinetik ve İzoterm. S.Ü. Müh. Bilim Ve Tekn. Derg., C.6, S.2, Ss. 227-241.
- Dilci, Y., 2011. Amidoksim Destekli Poliester Liflerle Metal Adsorpsiyonu. Y.Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat.
- Elkoca, M.T., 2011. Astrazon Kırmızısı (ASTRAZON RED 3RN) Boyar Maddesinin Montmorillonit Kili ile Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Y.Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Erdoğan, M., 2018. Sulu Çözeltilerden Reaktif Red 45 Boyar Maddesinin Fenton, Fenton Benzeri ve Elektrofenton Prosesleri ile Arıtımının İncelenmesi, Y.Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Eren, Z., 2009. İleri Oksidasyon Prosesleri İle Tekstil Boyar Maddelerinin ve Tekstil Atıksularının Arıtılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum.

- Ersoy, M., 2011. Ayçekirdeği Kabukları ile Sentetik Atıksulardan bakır (II) ve Kobalt (II) Adsorpsiyonu. Y.Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Ertürk, S., 2018. Düzenli Yapıda Mezogözenekli Karbonların Üretilmesi ve Kullanım Alanının İncelenmesi. Y.Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Fil, B.A., 2007. Montmorillonit'in Tekstil Boyar Maddesi (Metilen Mavisi) Gideriminde Kullanımının Araştırılması. Y.Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Balıkesir.
- Gök, Ö., 2011. Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Doğal ve Modifiye Bentonitler ile Benzoik ve Salisilik Asitlerin Adsorpsiyonu ve Desorpsiyonu. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Güler, M., 2019. Düşük Maliyetli Çevre Dostu Bir Adsorbent Olarak Tarçın Kabuğu ile Sulu Çözeltilerden Anyonik ve Katyonik Boyaların Giderilmesi için Adsorpsiyon Yöntemlerinin Optimizasyonu. Y.Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Hajama, M. E., Kandrib, N. I., Harracha, A., Khomsia, A. E, Zeroulea, A., 2019. Adsorption of Methylene Blue on industrial softwood waste "Cedar" and hardwood waste "Mahogany": comparative study. Proceedings 13 (2019) 812–821.
- Kadızoğlu, G., 2019. Mikroplastikler Üzerine Ağır Metal Adsorpsiyonu Araştırılması. Y.Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Kılıç, A., 2018. Kayısı Çekirdeği ve Badem Kabuğu Karışımından Aktif Karbon Üretimi ve Sulu Ortamlardan Boyar Madde Giderimi. Y.Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Korkmaz, K., 2019. Yeni Bir Gıda Atığı Kullanarak Sulu Çözeltiden Biyosorpsiyon Metoduyla Bazı Kirliliklerin Giderimi. Y.Lisans Tezi, Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Batman.
- Korkut, İ., 2018. İğde Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi ve Boyar Madde Adsorpsiyonu. Y.Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Anabilim Dalı Kimya Eğitimi Bilim Dalı, Van.
- Kütük, E., 2019. Fındık Kabuğundan Doğal Toz Boyar Madde Elde Edilmesi. Y.Lisans Tezi, Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce.
- Mıdık, F., 2011. Reaktif Sarı 145 Azo Boyar Maddesinin ve 2,4-Diklorofenoksiasetik Asit Pestisitinin Yüksüz Nano Demir, Fenton ve Foto-Fenton Prosesleri ile Karşılaştırılmalı Giderilmesi. Y.Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Onaran, M., 2018. Demir ile Kaplanmış Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi. Y.Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Özdemir, O., 2016. Organik Tabanlı Gaz Sensörlerinde Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi. Y.Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Öztürk, A., 2016. Sürekli ve Kesikli Adsorpsiyon Sistemlerinde Basic Yellow 2 Gideriminin İncelenmesi. Y.Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri

- Enstitüsü, Erzurum.
- Özyurt, A., 2018. Tekstil Endüstrisi Atıksuyunun Elektrokoagülasyon ve Kimyasal Koagülasyon Yöntemleriyle Arıtılabilirliğinin Karşılaştırılması olarak İncelenmesi. Y.Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Tang, Y., Zhao, Y., Lin, T., Li, Y., Zhou, R., Peng, Y., 2019. Adsorption Performance and Mechanism of Methylene Blue by H_3PO_4 - Modified Corn Stalks. S2213-3437(19)30521-4 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103398>
- Türkyılmaz, A., 2018. Sulu Çözeltilerden Nano Kil (Halosit) Yüzeyine Metilen Mavisi Adsorpsiyonu ve Kinetiği. J. BAUN Inst. Sci. Technol., 20(2), 413-424.
- Uysal, R., 2010. Suku Ortamlardan Asit Kırmızısı 88 (AK88) Boyarmaddesinin Giderimi İçin Montmorillonit Türü Kil Mineralinin Adsorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması. Y.Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Uzunosmanoğlu, O., 2010. Ağır Metal İyonlarının Çevresel Örneklerden Uzaklaştırılmasında Zeytin Ağacı Budama Atıklarının Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Y.Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Üzüm, B.Ç., 2018. Hidrolik Bekletme Süresinin ve Anaerobik-Aerobik Reaksiyon Süresinin Tekstil Atıksularının Renk Giderim Performansına Etkisi. Y.Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Yıldız, M.R., 2019. Katyonik Boyaların Ham ve Modifiye Haldeki Çam Talaş ile Adsorpsiyonu. Y.Lisans Tezi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Yılmaz, D., 2018. Tekstil Boyar Maddelerinin Elektrokimyasal ve Spektroskopik Karakterizasyonu. Y.Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Youcefa, L. D., Belarouia, L. S., López, A., 2019. Adsorption of A Cationic Methylene Blue Dye on An Algerian Palygorskite. Galindo Applied Clay Science 179 (2019) 105145.
- Yurtsever, A., 2016. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Anaerobik ve Aerobik Membran Biyoreaktörlerle Arıtılabilirliği ve Tıkanma Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yücekutlu, A.Y., 2019. Tekstil Boyalarının Doğal Adsorbentler Kullanılarak Giderimi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Zeyrek, A., 2019. Elma (Van) Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon ile Boyar Maddelerin Giderilmesi. Y.Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Van.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lisse öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2009 yılında lisans öğrenimine Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde başladı ve 2014 yılında mezun oldu. 2015 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı ve halen devam etmektedir.

