

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**MARDİN-DERİK KİLİ ÜZERİNE BAZI TEKSTİL BOYAR
MADDELERİNİN ADSORPSİYON DENGE ÇALIŞMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Mustafa GÜZEL
DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL

VAN-2018

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**MARDİN-DERİK KİLİ ÜZERİNE BAZI TEKSTİL BOYAR
MADDELERİNİN ADSORPSİYON DENGE ÇALIŞMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Mustafa GÜZEL

VAN-2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL danışmanlığında, Mustafa GÜZEL tarafından sunulan “**Mardin-Derik Kili Üzerine Bazı Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyon Denge Çalışmaları**” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 13/12/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi İhsan ALACABEY

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21/12/2018 tarih ve 2018/64-I sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza
Prof. Dr. Suat ŞENSOY
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Mustafa GÜZEL

ÖZET

MARDİN-DERİK KİLİ ÜZERİNE BAZI TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN ADSORPSİYON DENGE ÇALIŞMALARI

GÜZEL, Mustafa
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL
Aralık 2018, 84 sayfa

Hızla artan endüstriyel faaliyetler sonucu su, toprak, hava ortamındaki kirletici madde miktarları her geçen gün artmaktadır. Doğal sulak alanlarda kontrolsüz endüstriyel atıkların sonucu olarak karşımıza çıkan tekstil boyaları yalnızca su kütlesinde değil, sulak alanların yapısında da birikebilir.

Killer çok geniş alanda kullanılması ile beraber sahip olduğu geniş yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı, fazla sorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi bu adsorbanı adsorpsiyon çalışmalarında cazip kılmaktadır.

Adsorpsiyon çalışmaları, Mardin'in Derik ilçesinden alınan kil ile yapılmıştır. Yapılan çalışmada adsorpsiyon mekanizması üzerinde değişen boya konsantrasyonlarının ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Böylelikle tekstil boyası ile Mardin – Derik kili arasında farklı adsorpsiyon davranışları olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, İzoterm, Kil, Tekstil boyası, Termodinamik

ABSTRACT

ADSORPTION BALANCE STUDIES OF SOME TEXTILE DYE PRODUCTS ON MARDİN-DERİK CLAY

GÜZEL, Mustafa
M.Sc. Thesis, Chemistry
Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ali Rıza KUL
December 2018, 84 page

As a result of industrial activities in the nature, but rapidly increasing the amount of water, soil, air environment, increasing the amount of textile paint due to toxic effects and damage to the environment is important. Textile paints which are the result of uncontrolled industrial wastes in natural wetlands can accumulate not only in water body but also in the structure of wetlands.

With its wide surface area, the microporous structure, high adsorption capacity and surface reactivity make this adsorbent attractive in adsorption studies.

Adsorption studies were performed with clay from Derik district of Mardin. In this study, the effect of dye concentrations and temperature on the adsorption mechanism was investigated. Thus, different adsorption behaviors between textile dye and Mardin - Derik clay were observed.

Keywords: Adsorption, Isotherm, Clay, Textile dye, Thermodynamics

ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca yüksek lisans süreci boyunca bana her türlü desteklerini sunan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hasan ERGE hocama teşekkür ederim.

Lisans eğitimimde de hocam olan ve yüksek lisans döneminde bana maddi ve manevi tüm desteklerini sunan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK hocama çok teşekkür ederim. Deneylerimi yapmamda bana yardımcı olan ve tez yazım aşamasında benden da desteğini esirgemeyen Sayın Veysel BENEK arkadaşşıma çok teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren annem, babam ve özellikle de abim Namık GÜZEL' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca manevi desteğini benden esirgemeyen, beni destekleyen eşime ve çocuklarıma çok teşekkür ederim.

2018

Mustafa GÜZEL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Boyarmadde	3
1.1.1. Boyarmadde hakkında genel bilgi.....	3
1.1.2. Boyarmaddelerin sınıflandırılması.....	4
1.1.2.1. Çözünürlüklerine göre sınıflandırma	4
a) Suda çözünen boyarmaddeler	4
b) Suda çözünmeyen boyarmaddeler	4
1.1.2.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma	5
1.1.2.3. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma	5
1.2. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler	5
1.2.1. Adsorpsiyon türleri	7
1.2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	7
1.2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	7
1.2.1.3. İyonik adsorpsiyon.....	8
1.2.2. Adsorplayıcıların genel özellikleri.....	9
a) Doğal adsorplayıcılar:	9
b) Yapay adsorplayıcılar:.....	9
1.2.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	10
1.2.4. Adsorplayıcılarda gözeneklilik	11
1.2.5. Adsorpsiyon termodinamiği.....	11
1.2.6. Adsorpsiyon kinetiği	12
1.2.6.1. Psödo birinci dereceden kinetik denklemi	12

	Sayfa
1.2.6.2. Psödo ikinci dereceden kinetik denklemi.....	14
1.2.7. Adsorpsiyon izotermi.....	15
1.2.8. Adsorpsiyon denklemleri	18
1.2.8.1. Freundlich adsorpsiyon denklemi	18
1.2.8.2. Langmuir adsorpsiyon denklemi.....	19
1.2.9. Adsorpsiyon uygulamaları	19
1.3. Killer Hakkında Genel Bilgiler	20
1.3.1.Killer ve bileşimleri	20
1.3.2. Killeri tanıma vasıtaları.....	20
1.3.3. Killere tesir eden faktörler	21
1.3.4. Hammadde teknolojisi	22
1.3.4.1. Killerin kimyasal bileşimleri.....	22
1.3.4.2. Killerin minerolojik bileşimleri.....	23
1.3.4.3. Killerin plastisite özelliği	23
1.3.4.4. Kuruma ve pişme küçülmesi.....	23
1.3.4.5. Killerin termik özellikleri.....	24
1.3.5. Kil türleri.....	24
1.3.5.1.Kaba seramik killer	24
1.3.5.2. İnce seramik killeri.....	24
1.3.5.3. Refrakter killer	24
1.3.5.4. Bağlayıcı killer	24
1.3.5.5. Tuğla-Kiremit killeri	25
1.3.5.6. Çimento killeri	25
1.3.6. Kil minerallerinin sınıflandırılması.....	25
1.3.6.1. Klorit	27
1.3.6.2. Montmorillonit.....	28
1.3.6.3. İllit kil mineralleri.....	28
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
3.1. Materyal.....	35
3.1.1. Mardin/Derik kili	35

	Sayfa
3.1.2. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler	35
3.1.3. Deneylerde kullanılan boyar maddeler ve cihazlar	35
3.1.3.1. Kristal violet.....	35
3.1.3.2. Kullanılan cihazlar:	36
3.1.4. Kullanılan çözeltilerin hazırlanması	36
3.2. Yöntem.....	36
4. BULGULAR	37
4.1. Kristal Violet Çözeltilerinin Mardin/Derik Kili Üzerine Adsorpsiyonuna Ait Değişimin İncelenmesi	37
4.2. Ham Kil Analiz Sonuçları.....	38
4.3. Adsorpsiyon İzotermi	39
4.4. Sorpsiyon Kinetiği	43
4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	49
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	55
6. KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ.....	61

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4. 1. Ham kilin içinde bulunan bileşik ve yüzdeleri.....	38
Çizelge 4. 2. BET yüzey alan sonucu.....	399
Çizelge 4. 3. Mardin/Derik kili üzerine Kristal Violetin adsorpsiyonunda hesaplanan Langmuir ve Freundlich verileri	40
Çizelge 4. 4. Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan Psödo birinci dereceden kinetik parametreleri (50 mg/L)	444
Çizelge 4. 5. Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan Psödo birinci dereceden kinetik parametreleri (75 mg/L)	466
Çizelge 4. 6. Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan Psödo birinci dereceden kinetik parametreleri (100 mg/L)	46
Çizelge 4. 7. Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan Psödo birincidereceden kinetik parametreleri (125 mg/L)	46
Çizelge 4. 8. Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan Psödo birinci dereceden kinetik parametreleri (150 mg/L)	46
Çizelge 4. 9. Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan Psödo birincidereceden kinetik parametreleri (175 mg/L)	46
Çizelge 4. 10. Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan Psödo ikinci dereceden kinetik parametreleri (50 mg/L).....	477
Çizelge 4. 11. Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan Psödo ikincidereceden kinetik parametreleri (75 mg/L).....	48
Çizelge 4. 12. Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan Psödo ikinci dereceden kinetik parametreleri (100 mg/L).....	488
Çizelge 4. 13. Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan Psödo ikincidereceden kinetik parametreleri (125 mg/L).....	48
Çizelge 4. 14. Mardin/Derik kili tarafından adsorplanan Kristal Violet için hesaplanan termodinamik parametreler(150 mg/L).....	499
Çizelge 4.15. Mardin/Derik kili tarafından adsorplanan Kristal Violet için hesaplanan termodinamik parametreler(175 mg/L).....	499

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4. 16. Mardin/Derik kili tarafından adsorplanan Kristal Violet için hesaplanan termodinamik parametreler (50 ppm)	51
Çizelge 4. 17. Mardin/Derik kili tarafından adsorplanan Kristal Violet için hesaplanan termodinamik parametreler (75 ppm)	51
Çizelge 4. 18. Mardin/Derik kili tarafından adsorplanan Kristal Violet için hesaplanan termodinamik parametreler (100 ppm)	52
Çizelge 4. 19. Mardin/Derik kili tarafından adsorplanan Kristal Violet için hesaplanan termodinamik parametreler (125 ppm)	53

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1. 1. Lagergen denkleminin çizgisel şekli	13
Şekil 1. 2. Arrhenius denkleminin çizgisel şekli	14
Şekil 1. 3. Ho-McKay denkleminin çizgisel şekli (Weber ve Morris, 1963)	15
Şekil 1. 4. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi.....	16
Şekil 1. 5. Freundlich izoterminin grafik değerlendirmesi (Yıldız, 1995)	18
Şekil 1. 6. a)Tetrahedral birim b)Silikat tabakası (Grim, 1968)	25
Şekil 1. 7. Klorit örneği	27
Şekil 3. 1. Kristal Violet tekstil boyasının açık gösterimi	355
Şekil 4. 1. $T_1= 303$ K için zamana karşı adsorplanan madde miktarı (50 ppm).....	377
Şekil 4. 2. $T_2=313$ K için zamana karşı adsorplanan madde miktarı (50 ppm).....	377
Şekil 4. 3. $T_3= 323$ K için zamana karşı adsorplanan madde miktarı (50 ppm).....	388
Şekil 4. 4. 303 K sıcaklıkta çizilen Langmuir grafiği.....	41
Şekil 4. 5. $T_2=313$ K sıcaklıkta çizilen Langmuir grafiği	41
Şekil 4. 6. Şekil4.6: $T_3=323$ K sıcaklıkta çizilen Langmuir grafiği.....	422
Şekil 4. 7. $T_1=303$ K sıcaklıkta çizilen Freundlich izoterm grafiği	422
Şekil 4. 8. $T_2= 313$ K sıcaklıkta çizilen Freundlich izoterm grafiği	433
Şekil 4. 9. $T_3= 323$ K sıcaklıkta çizilen Freundlich izoterm grafiği	433
Şekil 4.10. Kristal Violet için Psödo birinci dereceden kinetik grafik (303 K).....	45
Şekil 4.11. Kristal Violet için Psödo birinci dereceden kinetik grafik (313 K).....	45
Şekil 4.12. Kristal Violet için Psödo birinci dereceden kinetik grafik (323K)	45
Şekil 4.13. Kristal Violet için Psödo ikinci dereceden kinetik grafik (303K).....	47
Şekil 4.14. Kristal Violet için Psödo ikinci dereceden kinetik grafik (313K).....	47

Şekil	Sayfa
Şekil 4.15. Kristal Violet için Psödo ikinci dereceden kinetik grafik (323K).....	48
Şekil 4.16. Kristal Violet için çizilen termodinamik grafik (50 mg/L).....	50
Şekil 4.17. Kristal Violet için çizilen termodinamik grafik (75 mg/L).....	51
Şekil 4.18. Kristal Violet için çizilen termodinamik grafik (100 mg/L).....	52
Şekil 4.19. Kristal Violet için çizilen termodinamik grafik (125 mg/L).....	52

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
ΔG^0	Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH^0	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS^0	Entropi değişimi (kJ/mol K)
β	Absorbantın bir molü başına adsorpsiyon ortalama serbest enerjisi ile ilgili bir sabit(mol^2/J^2)
ε	Polonyi potansiyeli (J/mol)
A	Toplam yüzey
B	Adsorplayıcıya bağlı bir sabiti
C_e	Adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonu (mol/L)
E	Ortalama serbest enerji (kJ/mol)
g	Entropi faktörü
K_c	Adsorpsiyon denge sabiti (L/mol)
k_f	Freundlich izotermi sabiti (mol/g)
n	Freundlich izotermi sabiti (birimsiz)
q_e	Dengede adsorplayıcı yüzeyinde tutunan madde miktarı (mol/g)
q_m	Tek tabaka kapasitesi ya da doygunluk kapasitesi (mol/g)
R	Gaz sabiti (8.314 J/mol K)
T	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
V	Adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanmış gazın (N.Ş.A.) hacmini

1. GİRİŞ

Tekstil boyası içeren atık suları, fazla miktarda zehirli madde içerebilen atık sular olarak tanımlanmaktadır. Parçalanması zor olan boyarmaddeler ve toksik bileşikler içirme ihtimalinin yüksek olması, diğer sular yönünden risk oluşturma potansiyelini de beraberinde getirmektedir. İçme sularında çok az derişimlerde boyarmadde bulunması bile estetik açıdan istenmeyen bir durumdur. Bu yüzden boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atık sularından renk giderim prosesleri ekolojik açıdan önemlidir. Adsorpsiyon teknikleri bu yönden etkili olduğu için önem arz etmektedir. Adsorpsiyon parasal açıdan uygun bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Endüstrinin gelişmesiyle tekstil sularında çözünen boyarmaddelerin kirlilik oluşturmaları sonucu bu maddelerin sudan uzaklaştırılmasına yönelik adsorbent olarak kullanılacak materyallerin arayışı da hız kazanmıştır (Özdemir, 2012).

Boya gideriminde adsorpsiyon işleminin kullanılması daha kullanışlı ve ekonomik yöntemlerden biridir. Adsorbentler inorganik, organik ve silis içeren gözenekli hibrit maddeler olabilir. Bentonit kili her yerde çok miktarda bulunabilen ve ekonomik olarak elde edilebilen ve kirliticilerin uzaklaştırılmasında adsorbent olarak çok fazla kullanılan bir mineraldir. Killer; Si, Fe, Al, Mn iyonları ile O atomları ve OH gruplarından meydana gelen yapılardır (Tanyol, 2017).

Atık sularda var olan boyar madde miktarının çevre sularına verilmeden önce minimum düzeye indirilmesi için arıtma tesislerinde hem ucuz hem de uygun arıtım yönteminin belirlenmesi gerekmektedir. Boyarmadde uzaklaştırılmasında kullanılan bazı yöntemler; flokülasyon/koagülasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, ters osmoz, filtrasyon, kimyasal oksidasyon ve aerobik/anaerobik arıtım gibi fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerdir. Önemli olan konu atık suların fazla miktarda boyar madde içermesidir. Boyarmadde içeren atık suların arıtılmasında biyolojik, fiziksel ve kimyasal esaslı yöntemlerin arasında adsorpsiyon; derişim değişikliklerinden daha az etkilenme, zehirleyici kimyasallardan etkilenmeme, tasarım ve operasyonlarda geniş esneklik, organik maddelerin uzaklaştırılma verimlerinin yüksek olması, düşük maliyet, kimyasal veya biyolojik çamurun azaltılması, başlangıç maliyeti açısından uygunluk ve adsorbentin yeniden kullanılabilmesi gibi avantajlara sahip bir denge ayırma prosesidir ve su arıtım uygulamaları için etkili bir yöntemdir (Uzunoğlu, 2015).

Nüfusta meydana gelen artış ve teknolojinin hızlı gelişimine paralel olarak endüstriyel faaliyetlerde de hızlı bir artış gözlenmiştir. Bu faaliyetler sonucunda oluşan atık maddeler, canlı hayatı ve çevre için büyük bir sorun haline gelmiştir. Bu durum, çevre kirliliği ile daha kapsamlı bir biçimde mücadele etmeyi zorunlu hale getirmiştir. Özellikle sanayi tesislerinden çevreye dolaylı ve dolaysız olarak aktarılan atık maddeler nedeniyle su kaynakları olumsuz etkilenmektedir. Bu sebepten dolayı son zamanlarda yapılan bilimsel çalışma ve araştırmalar, su kaynaklarının kirlenmesinin önüne geçilmesi ve var olan su kirliliği yükünün azaltılması konusuna dikkat çekilmektedir. Sentetik boyalar tekstil sanayinde çok fazla kullanılmakta olup tekstil atık suları; renk, yüksek KOİ, pH ve toksik katı madde içeren endüstriyel atık sular olarak önemli bir çevresel sorun teşkil etmektedir. Fazla miktarda organik kirlilik barındıran bu tip atık suların arıtımı, karmaşık yapıdaki boyarmaddelerin yüksek konsantrasyonlarda olmaları ve bu organik bileşiklerin karmaşık ve kararlı kimyasal yapılara sahip olmalarından dolayı zor ve problemlidir. Bu yüzden ileri arıtma teknikleri kullanılarak boyarmadde ihtiva eden atık suların arıtımı gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, en çok kullanılan ve arıtma performansı en yüksek olan yöntemlerden bir tanesidir. Tekstil boyarmaddelerinden dispers boyarmaddeler oda sıcaklığında suda çözünmeyen, non-iyonik yapıda ve liflere küçük tanecikli dispersiyonlar halinde uygulanan boyarmaddelerdir.

Kısmen de olsa çözünebilir olduklarından, boyama sırasında banyoda eser miktarda çözünmüş halde bulunurlar. Bu boyarmaddelerin sudaki az miktardaki çözünürlükleri; moleküllerindeki iyonik olmayan, fakat su ile hidrojen bağı yapabilen $-OH$ veya $-NH_2$ gibi grupların bulunmasından ileri kaynaklanmaktadır. Özellikle polyester dokuma için en önemli boyarmadde sınıfını temsil eden dispers boyarmaddeler monoazo, diazo ve antrakinin gibi kimyasal yapılara sahiptir. Bunlardan azo boyarmaddeler endüstriyel olarak en çok tercih edilen ve birçok boyarmaddenin temelini oluşturan yapılardır. Azo boyarmaddelerin çok tercih edilmesinin sebebi, ucuz başlangıç maddelerinden kolay üretilebilir oluşu, yüksek boyama etkinlikleri ve tüm renk aralığını kapsamalarıdır. Özellikle düşük molekül ağırlıklı ve non-iyonik yapıda olan monoazo boyarmaddeler, dispers azo boyarmaddelerin yaklaşık %50' sini oluşturmaktadır. Dispers mavi 106 ve dispers mavi 124 boyarmaddeleri monoazo yapıda olup, tekstil sanayinde kumaşların görünümlerini arttırmak için tercih edilen ürünlerdendir. Bunların haricinde emniyet

kemerinden, çocuk bezine kadar birçok üründe yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu çalışmada, bu boyarmaddelerin suların giderimi için ceviz kabuğu ve fındık kabuğu gibi düşük maliyetli ve doğal bulunabilen adsorbanların kullanımı araştırılmıştır. pH' ın, adsorban türünün, tanecik büyüklüğünün ve miktarının, farklı konsantrasyonlarda boyarmadde ihtiva eden sularındaki adsorpsiyon prosesi üzerine etkileri incelenmiştir (Kaya 2011).

1.1. Boyarmadde

1.1.1. Boyarmadde hakkında genel bilgi

Cisimlerin renklendirilme işlemi boyamak kelimesi ile dile getirilir. Cisimlerin yüzeyinin dış tesirlerden korunması veya yüzeylerinin güzel bir görünüme sahip olmaları için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere “Boya” denir.

Günlük konuşmada çoğu zaman boya ve boyarmadde kelimelerini birbirine yerine kullanırız. Bu iki sözcük eş anlamlı değildir. Boyalar bir bağlayıcı ile karışmış ancak çözünmemiş karışımlardır. Boya bir yüzeye kuruyan yağ ile birlikte fırça veya boyama tabancaları ile kaplanır. Bu işlem gerçekte bir boyama değil, bir örtme işlemidir. Boya kelimesinden sanatkar, ressam, badanacı vb. faydalanır. Boyalar genellikle anorganik yapıdadır. Fakat organik yapıda olanları da vardır. Uygulandıkları yüzeyde herhangi bir değişikliğe neden olmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler. Cisimleri (kumaş, elyaf vb.) renkli hale getirme işleminde kullanılan maddelere ise “Boyarmadde” denir. Fakat her renk veren veya renkli olan maddelere boyarmadde diyemeyiz. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme işlemi ile boyalarla yapılan renklendirme işlemi birbirinden farklıdır. Boyarmaddelerin hepsi organik bileşiklerdir. Boyarmadde boyanacak cisimler ile dayanıklı bir şekilde bir araya gelerek cismin yüzeyini yapı yönünden değiştirirler. Genellikle boyarmadde, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşir. Boyanan yüzey fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz hale gelemez (İnanıcı, 1990).

Boyarmadde gideriminde adsorpsiyon yönteminin kullanılabilmesi için boyarmaddenin aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir:

Boyarmadde adsorbent katılar tarafından adsorplanabilmesi için polar olmalıdır.

- Polar olmayan katılar tarafından adsorplanabilmesi için hidrofobik yapıda olmalıdır.

- Küçük moleküllü olmalıdır.
- Tercihen molekül eksenin yüzeye dik olması gerekmektedir.
- Yüzey çok aktif olmamalıdır.
- Renkli olması analizleri kolaylaştırır.
- Suda çözünebilir olmalıdır.

Tüm bu özellikleri sahip olan tek bir madde yoktur. Adsorplanan madde olarak boyarmadde kullanılmasının boyarmaddenin tek molekülünün özelliklerinin bilinmesi ve kolayca saflaştırılabilmesi, molekül yapısının incelenmiş olması ve boyarmaddenin derişiminin spektrofotometrik metotlarla kolayca hesaplanabilmesi açısından avantajları vardır (Kayıkçı, 1989).

1.1.2. Boyarmaddelerin sınıflandırılması

Boyarmaddeler farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Sınıflandırmada çözünebilirlik kimyasal yapı, boyanma özellikleri, kullanılış yerleri gibi çeşitli karakteristikler göz önüne alınabilir (İnanıcı, 1990).

1.1.2.1. Çözünebilirliklerine göre sınıflandırma

a) Suda çözünen boyarmaddeler

1. Anyonik suda çözünen boyarmaddeler
2. Katyonik suda çözünen boyarmaddeler
3. Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler

b) Suda çözünmeyen boyarmaddeler

1. Substratta çözünen boyarmaddeler
2. Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler
3. Geçici çözünebilirliği olan boyarmaddeler
4. Polikondenzasyon boyarmaddeleri
5. Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler
6. Pigmentler

1.1.2.2. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma

Genellikle boyama uygulayıcıları (boyacılar), boyarmaddenin kimyasal yapısı ile değil, onun hangi yöntemle elyafı boyayabileceğine bakarlar. Bu nedenle bu yöntemlere göre boyarmaddeleri şu şekilde sınıflandırılırlar (İnanıcı, 1990).

- Bazik (Katyonik) boyarmaddeler
- Asit boyarmaddeler
- Direkt boyarmaddeler (Substantif boyarmaddeler)
- Mordan boyarmaddeler
- Reaktif boyarmaddeler
- Küpe boyarmaddeler
- İnkişaf boyarmaddeleri
- Metal-Kompleks boyarmaddeleri
- Dispersiyon boyarmaddeleri
- Pigment boyarmaddeleri

1.1.2.3. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma

Boyarmaddeleri yapı bakımından sınıflandırırken, molekülün temel yapısı veya molekülün kromojen ve renk verici özellikleri esas alınabilir. Aşağıda boyarmaddelerin sentez ve pratik uygulamalarının göz önüne alındığı bir kimyasal sınıflandırma verilmiştir (İnanıcı 1990).

- Azo boyarmaddeleri
- Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri
- Polimetin boyarmaddeleri
- Arilmetin boyarmaddeleri
- Aza annulen boyarmaddeleri
- Karbonil boyarmaddeleri
- Kükürt boyarmaddeleri

1.2. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler

Gaz veya sıvılardaki çözünen birim maddelerin katı adsorplayıcıların yüzeyinde toplanmasına adsorpsiyon denir. Katı yüzeydeki moleküller arasındaki kuvvetlerin

denkleşmemiş olması nedeniyle sıvı içindeki moleküllerle katı yüzeyindeki moleküllerin etkileşmesiyle adsorpsiyon olayı gerçekleşir. Ters durumda yani kütle aktarımı katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru gerçekleşiyorsa, bu olaya da desorpsiyon adı verilir (Erkut, 2008). Burada gaz veya çözünen madde “adsorbat”, bunları adsorplayan katı veya sıvı da “adsorbent” olarak adlandırılır (Güzel, 2005).

Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında A.Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerinde ilk sistematik araştırmayı ise 1814 yılında Saussure yapmıştır. Adsorpsiyon terimini ise 1881 yılında Kayser ileri sürmüştür (Güven, 2008).

Amerikalı fizikçi G.Gibbs 19.yy’ın sonlarına doğru adsorpsiyonun genel termodinamik kuramını çalışmıştır. 20.yy’da adsorpsiyon olayı I.Langmuir, M.Polanyi, J.de Boer, L.Gurvich, N.Shilov, M.Dubin, A.Kiseyev, S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller, J.J.Kipling, C.H. Giles ve diğerleri tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Lowitz 1785’te çözeltilerde adsorpsiyon olayını incelemiş ve kısa süre sonra, rafinerizasyon işleminde şekerden renk giderimi için uygulamıştır (Güzel, 2005). 19.yy’ın ikinci yarısından sonra, Amerika’da su arıtım tesislerinde aktifleştirilmemiş odun kömürü filtreler kullanılmıştır. I. Dünya Savaşı’nın yaşandığı yıllarda gaz maskelerinde kullanmak için küçük miktarlarda granül aktif karbon üretilmiştir. 1920’lerde toz aktif karbon (PAC) klorofenolle kirlenen su kaynaklarında tat ve koku kontrolü için kullanılmıştır.1929’da Almanya Hamm’da ve 1930’da Michigan Bay City’de su kaynaklarının arıtımında kullanılan ilk GAC birimleri inşa edilmiştir. PAC ilk kez evsel atık su arıtımında; 1930 yılında NewMilford kullanılmış, sonraki birkaç yıl içerisinde öncelikle tat ve koku kontrolünde kullanımı yaygınlaşmıştır (Erkut, 2008).

Difüzyon kinetiğine bağlı olarak katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi gerçekleşmektedir. Derişim değişimine bağlı olarak gerçekleşen difüzyon işlemi iki şekilde gerçekleşmektedir;

Film Difüzyonu: Adsorbent (katı) yüzeyinde oluşan ince sıvı filmi içinde bulunan adsorbatın (sıvı fazdaki moleküller) adsorbent yüzeyine difüzyonudur.

Por Difüzyonu: Adsorbat molekülünün çapına, derişimine vb. diğer şartlara bağlı olarak adsorbent yüzeydeki gözeneklerin içerisine doğru difüzyonudur (Tantekin, 2006).

1.2.1. Adsorpsiyon türleri

1.2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon; moleküller arası Van Der Waals kuvvetleri etkisi ile gaz moleküllerinin birden fazla molekül tabakası olarak katı yüzeyde tutulması olayıdır. Eğer gaz ile katı molekülleri arasındaki çekim kuvveti, gaz moleküllerinin kendi aralarındaki çekim kuvvetinden büyükse; katı yüzeyindeki gözeneklerde gaz yoğunlaşır. Katı maddeler çözelti içindeki çözünen maddeleri de adsorbe edebilirler. Genellikle adsorplanan madde, katının kristal yapısına işlemez, yüzeyinde tutulur. Düzgün bir yüzey üzerinde adsorplanan tabaka, birkaç molekül kalınlığından daha fazla değildir. Ancak, poröz bir katının kapilerinde bu yüzey adsorpsiyonuna ek olarak kapiler yoğunlaşma olayı da gerçekleştiği için adsorplanan toplam miktar, düz yüzeylere oranla önemli miktarda artar. Süreç, yoğunlaşma olayı gibi tersinir ve ekzotermiktir (2-20 kJ/mol). Ekonomik sistemlerde, adsorbant gazın veya adsorbent katının tekrar kazanılmasında tersinirlikten yararlanılmaktadır. Sıcaklık artırılarak veya basınç düşürülerek tekrar ayrılma (desorpsiyon) sağlanır. Tersinir karakterinden dolayı kullanılmış adsorbentler rejenere edilerek yeniden kullanılabilir.

1.2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile adsorbent yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorbant ile adsorbent arasında kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısıları düzeyinde enerji açığa çıkar. Çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyondan 10-20 kat fazladır (20-400 kJ/mol). Kimyasal adsorpsiyona maruz kalan bir molekülün aktivitesi, bu ısı nedeniyle artar. Dolayısıyla, diğer bir bileşen ile gaz fazındaki reaksiyonunda gerekli olan aktivasyon enerjisinde reaksiyon gerçekleşebilir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle sıcaklıkla değişmektedir; buna "aktif kemisorpsiyon" da denilir. Kimyasal adsorpsiyonda katı adsorbent üzerine gaz fazından gelen adsorbant, bir molekül tabakası şeklinde yapışabilmektedir. Kemisorpsiyon genellikle tersinmez süreçlerdir. Bu nedenle kemisorpsiyon daha ziyade katalitik etkinin önemli olduğu süreçler için kullanılmaktadır.

Çizelge 1. 1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması (Özer, 2004)

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

1.2.1.3. İyonik adsorpsiyon

Yüzeydeki yüklü bölgelere elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile çözültideki iyonik karakterli adsorplananların çekilmesi sonucu iyonik adsorpsiyon oluşur. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. Yüzeye tutulan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi olayına iyon değişimi adı verilir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan iyon tercihi olarak yüzeye tutulur. Pek çok farklı özelliklerine rağmen çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, kimi kez birlikte veya art arda oluşurlar (Catalfamo, ve ark. 2005).

1.2.2. Adsorplayıcıların genel özellikleri

Adsorplayıcı madde atom, molekül veya iyonları adsorplayabilecek olan katıdır. Adsorplayıcılar doğal veya yapay olabilir. En önemli doğal adsorplayıcılar chitosan, kil ve zeolitlerdir. En önemli yapay adsorplayıcılar ise aktif karbon, aktif alümina, silikajel vs. Hemen hemen bütün katılar sıvı ve gazları adsorplayabilirler ancak adsorplayıcı olarak kullanılanların adsorpsiyon yetenekleri diğer katılardan daha yüksektir (Pattersen ve Murray 1970). Adsorplayıcı olarak genellikle bol miktarda bulunan doğal maddeler ya da düşük maliyetli atık ürünler kullanılır (Özcan, 2004).

Adsorplayıcıların Genel Özellikleri;

- Zehirsiz olmalı
- Çevre için zararsız olmalı
- Kolayca geri kazanılabilmeli
- Ucuz ve kolay elde edilebilir olmalı
- Suda çözünmemeli
- Adsorplanacak taneciklerle etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar

bulundurmalı

• İyi bir adsorplayıcının temel özelliği ise; birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır.

Adsorplayıcılar iki çeşittir;

a) Doğal adsorplayıcılar:

- Kolay elde edilebilen maddelerdir.
- Ön işlem gerektirmeyen ve üretimi kolay adsorplayıcı türüdür.
- Maliyeti azdır ve bu yüzden daha çok tercih edilirler.
- Çok fazla atık çıkarmazlar ve bu nedenle çevreye zararı azdır.
- En çok kullanılan doğal adsorplayıcılar chitosan, zeolit, kil vs.
- Dezavantajı her materyale uygulanamayışıdır.

b) Yapay adsorplayıcılar:

- Fabrikalarda üretilen maddelerdir.
- Üretimi zordur.

- Maliyeti yüksektir.
- Zehirli olabilirler.
- Sağlığa zararlı olabilirler.
- Avantajı istenilen özellikte oluşturulabilirler.
- En çok kullanılan yapay adsorplayıcılar aktif karbon ve silikajeldir.

1.2.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler şunlardır:

Sıcaklık: Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir kriter olup, adsorpsiyonun da tipini karakterize eder.

Adsorbanın parçacık boyutu: Parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin arttığı belirtilmiştir (Weber ve Moris, 1964).

Ortamın pH değeri: Adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplanma kapasiteleri yüksektir. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması spesifik pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise düşük pH değerlerinde gerçekleşerek hemen hemen % 100 iyon giderme verimine sahip olabilmektedirler.

Adsorbanın yüzey alanı: Adsorbanın yüzey alanını tayin etmek güç olduğundan adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı esas alınır. Adsorbanın yüzeyi genişledikçe adsorplanan madde miktarı artar.

Başlangıç adsorban konsantrasyonu: Adsorpsiyon hızı çözünen adsorban konsantrasyonu ile doğru orantılıdır.

Denge süresi: Adsorbanın adsorplama işlemini en iyi yaptığı zaman aralığı denge süresini ortaya çıkarır.

Nem: Adsorplayıcı yüzeyinde tutunmuş olan su molekülleridir. Yüzey alanını azalttıkları için adsorpsiyonu da azaltırlar.

Modifikasyon: Adsorplayıcı yüzeyine farklı türler bağlayarak adsorplayıcı yüzeyinin yapısını değiştirme işlemidir. Bu işlem sonucunda adsorpsiyon artırılabilir veya azaltılabilir.

Çalkalama hızı: Çalkalama hızı arttıkça adsorplayıcı ve adsorplanan moleküllerinin çarpışma olasılığı artacağından adsorpsiyon hızı da artar.

Çalkalama süresi: Çalkalama süresi arttıkça adsorplayıcı ve adsorplanan moleküllerinin çarpışma süresi artacağından dolayı adsorpsiyon artar ve bir süre sonra dengeye ulaşılır (Ardalı, 1990).

1.2.4. Adsorplayıcılarda gözeneklilik

1g katı içindeki boşlukların toplam hacminin adsorplananın görünür hacmine oranına gözeneklilik denir. Gözenek hacmi ve gözeneklilik farklı tekniklerle belirlenebilmektedir. Bu teknikler; He-Hg yöntemi, sıvı ile doyurma yöntemi, Dubinin hacim dolma kuramı, kaynama noktası yükselmesi yöntemi, donma noktası düşmesi yöntemi ve kılcal yoğunlaşma yöntemi olarak sınıflandırılabilir (Grangusit ve Amero, 1948). Adsorplayıcılar içindeki boşluklara gözenek denir. Moleküler elek adı verilen sentetik zeolitlerde gözenek büyüklükleri birbirine çok yakındır. Fakat çeşitli adsorplayıcılarda gözenekler farklı boyutlara sahiptirler. Sınırlar kesin olmamakla beraber boyutlarına göre gözenekler üçe ayrılır:

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

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

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

1.2.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorplanan, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (1.1)$$

ΔG° : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi(kJ/mol K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_c \quad (1.2)$$

Eşitliğinden faydalanılır.

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

R: Gaz sabiti (8.314 J/mol K)

K_c: Adsorpsiyon denge sabiti (adsorpsiyon enerjisi ile ilgili) (1.3)

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Başka bir ifadeyle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir.

1.2.6. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon olayı, zamana bağlı bir süreçtir. Adsorpsiyon dinamiğinin aydınlatılmasında, çözeltilen adsorpsiyon sisteminde adsorplayıcı – adsorplanan denge temas süresi mevcuttur ve adsorplayıcı–adsorplanan sistemi ve diğer etkin parametrelere bağlı olarak değişir.

Adsorplayıcının adsorplanan ile doyduğu ana kadar geçen süre yani denge temas süresi adsorpsiyon hızı ile orantılı bir büyüklüktür. Çözeltilen adsorpsiyon tekniği ile safsızlıkların giderilmesinde etkin adsorplayıcı seçilirken adsorplama hızı önemli bir parametredir. Çözeltilen adsorpsiyonda adsorpsiyon hız sabitleri belirlenirken psödo birinci dereceden (Lagergren, 1898) ve psödo ikinci dereceden (Mckay, 1999) kinetik denklemler deneysel verilere uygulanmaktadır.

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads,1} (q_e - q) \quad (1.4)$$

1.2.6.1. Psödo birinci dereceden kinetik denklemi

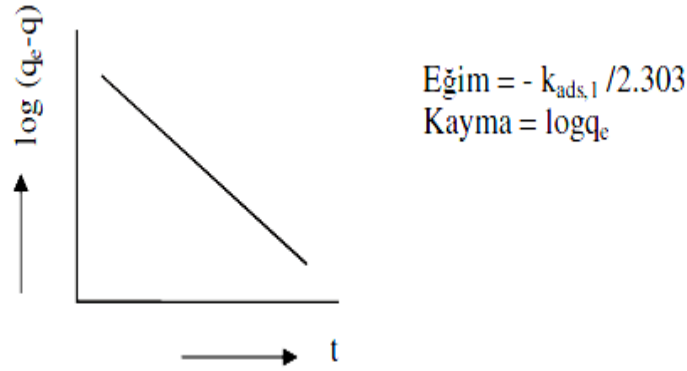
Adsorpsiyon sistemini tayin etmede kullanılan birden çok yöntem vardır. Genel olarak kullanılan kinetik model Lagergren tarafından geliştirilen psödo birinci dereceden reaksiyon denklemidir (Wang, 2004). Bu denklem Lagergren denklemi olarak da bilinmektedir ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_m - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (1.5)$$

Burada q_e dengede adsorplanmış madde miktarı (mg/g), q herhangi bir t anında adsorplanmış madde miktarı (mg/g), $k_{ads,1}$ (dak-1) adsorpsiyon hız sabitidir. Denklem $t = 0-t$ ve $q = 0-q$ aralığında belirli integrali alınırsa yeniden düzenlendiğinde;

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{ads,1}}{2.303} t \quad (1.6)$$

Eşitliği elde edilir. t değerlerine karşılık $\log(q_e - q)$ değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil.1) elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon hız sabiti ($k_{ads,1}$) ve kayma değerinden denge anında adsorplanan miktar (q_e) bulunur:



Şekil 1. 1. Lagergen denkleminin çizgisel şekli.

Lagergen denkleminin deneysel verilere uygulanabilmesi için denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) mutlaka bilinmelidir. q_e 'nin bilinmediği (ya da belirlenmediği) bazı durumlarda adsorpsiyon hızı ölçülemeyecek derecede yavaştır. Ayrıca q_e herhangi bir t anında adsorplanmış madde miktarı olan q 'dan büyük olmalıdır. Bu nedenle gerçek denge adsorpsiyon kapasitesi $t = \infty$ için deneysel verilerin ekstrapolasyonu yada deneme-yanılma metodu ile belirlenir. Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($k_{ads,1}$) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Arrhenius denkleminde kullanıldığında adsorpsiyon olayına ait aktivasyon enerjisi hesaplanabilir:

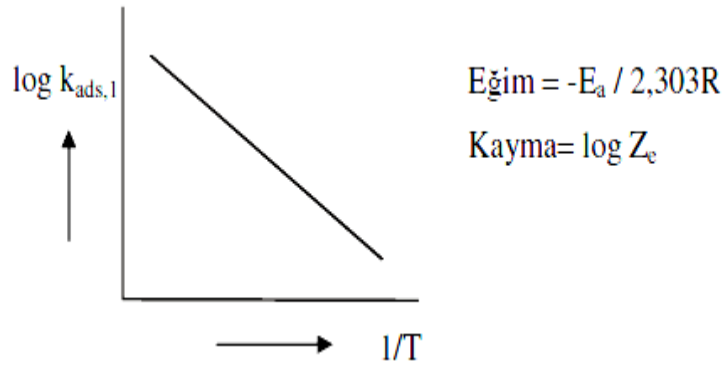
$$k_{ads,1} = Z_e \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.7)$$

Z_e adsorpsiyon olayının frekans faktörü, R evrensel gaz sabiti (8.314 j/mol K), T mutlak sıcaklık (K) ve E_a ise adsorpsiyon olayına ilişkin aktivasyon enerjisidir.

Arrhenius denkleminin çizgisel şekli:

$$\log k_{ads,1} = \log Z_e - \frac{E_a}{2.303} \frac{1}{T} \quad (1.8)$$

olup, $1/T$ değerleri $\log k_{ads,1}$ değerlerine karşılık grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden adsorplanan maddenin adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) belirlenir.



Şekil 1.2. Arrhenius denkleminin çizgisel şekli.

Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü, adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olduğu hakkında bilgi verir. Fiziksel adsorpsiyonda dengeye kısa sürede ulaşılır ve olay tersinirdir, çünkü adsorplayıcı adsorplanan arasındaki kuvvetler zayıf ve böylece adsorplanabilme enerjisine karşılık gelen aktivasyon enerjisi (E_a) düşüktür (Genellikle 4.2 kJ/mol- den daha küçüktür). Kimyasal adsorpsiyon ise spesifik bir olay olup, adsorplayıcı – adsorplanan arasındaki etkileşimler kuvvetlidir, bu nedenle kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi yüksektir ve genellikle kimyasal tepkime ısı seviyesindedir (8.4 kJ/mol – 83.7 kJ/mol). Ayrıca aktivasyon enerjisinin büyüklüğü sıcaklığa bağlı olarak değişir (McgraVw Hill, 1987).

1.2.6.2. Psödo ikinci dereceden kinetik denklemi

Birçok adsorpsiyon olayında psödo birinci dereceden hız denklemi dengeye gelene kadar geçen sürenin tüm zaman aralıklarına uygulanmaz ve genellikle denge

temas süresinin ilk 20-30 dakikasına tam olarak uyar. Fakat psödo ikinci dereceden hız denklemi (yani Ho–McKay denklemi) denge temas süresinin tümü için uygulanabilir.

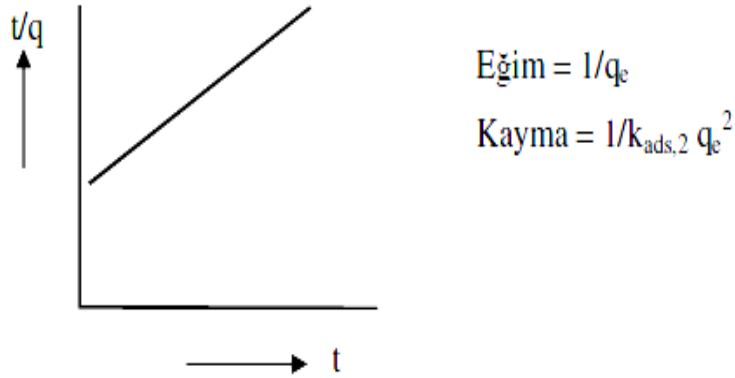
Psödo ikinci derece hız denklemine göre; adsorpsiyon kapasitesi adsorplayıcı üzerinde bulunan aktif bölgelerin sayısı ile orantılıdır ve kinetik hız yasası şöyle ifade edilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads,2}(q_e - q)^2 \quad (1.9)$$

Burada $k_{ads,2}$ adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dak), q_e denge anında adsorplanan madde miktarı(mg/g) ve q ise herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g) dır. Denklem, $t = 0-t$ ve $q= 0-q$ aralığında belirli integrali alınıp yeniden düzenlendiğinde;

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{ads,2} q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.10)$$

eşitliği elde edilir. t değerlerine karşılık t/q değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 1.3) elde edilen doğrunun eğiminden denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve kayma değerinden adsorpsiyon hız sabiti ($k_{ads,2}$) bulunur:

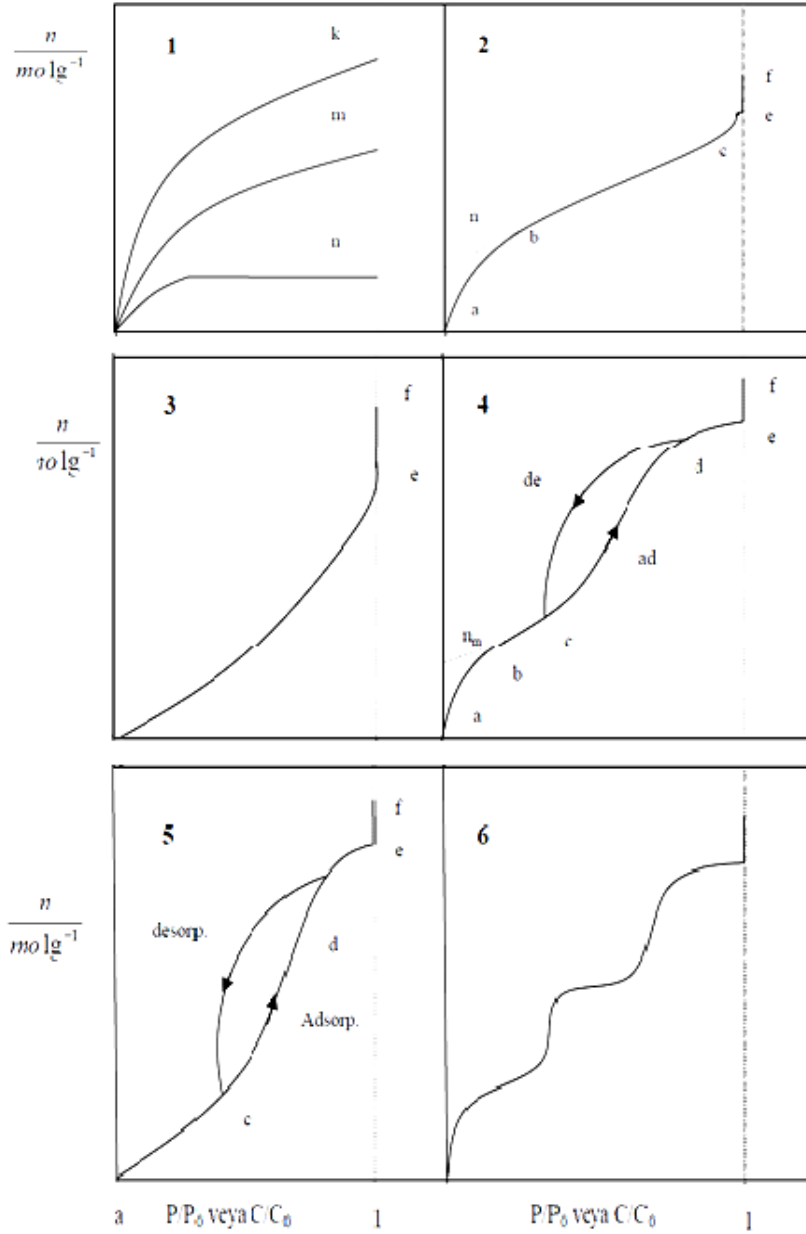


Şekil 1.3. Ho-McKay denkleminin çizgisel şekli (Weber ve Morris, 1963).

1.2.7. Adsorpsiyon izotermi

Adsorplayıcı, adsorplanan ve sıcaklık sabit tutulduğunda, gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınçla, çözültiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir.

Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermi (Şekil 1.4.) şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha fazla benzemektedir. Daha ziyade buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermi bazıları çözeltiden adsorpsiyon içinde geçerlidir.



Şekil 1.4. Adsorpsiyon izotermi tipinin 6 karakteristik tipini göstermektedir.

Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi (Sarıkaya, 2004) şekildeki P/P_0 bağıl denge basıncını, C/C_0 ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki P_0 doygun buhar basıncını, C_0 ise doygun çözeltinin derişimini yani çözünürlüğü göstermektedir. Aynı izotermeler P/P_0 yerine P denge basıncı ve C/C_0 yerine C denge derişimi alınarak çizilebilir.

Şekildeki $P/P_0 = 1$ ya da C/C_0 değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir.

I. İzoterm monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi gösterir. Mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermeleri k , n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

II. İzoterm birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermelerini gösterir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından nm tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

III. İzoterm birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermelerini gösterir.

IV. İzoterm birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermelerini gösterir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermeleri bu tipe uymaktadır.

V. İzoterm birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermelerini gösterir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd

boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü düşük mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzer.

VI. İzoterm mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi gösterir (Sarıkaya, 2004).

1.2.8. Adsorpsiyon denklemleri

1.2.8.1. Freundlich adsorpsiyon denklemi

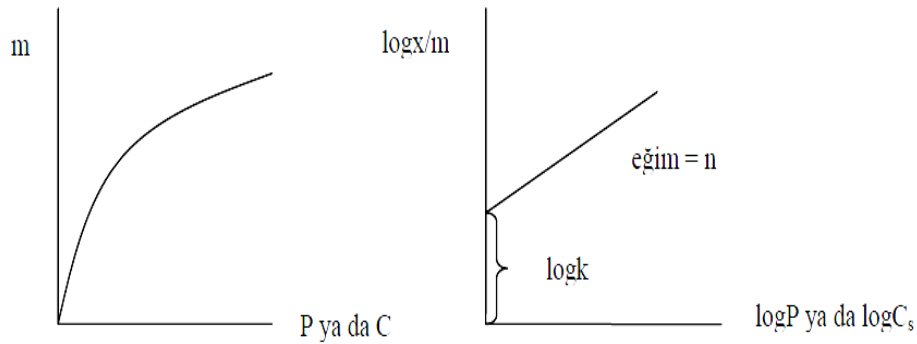
Adsorplanan gazın miktarı, gazın basıncı ile artmaktadır ve bunun ifadesi:

$$\frac{x}{m} = k \cdot P^n \quad (1.11)$$

eşitliği ile verilir. Burada x, m gram adsorban tarafından adsorplanan adsorbat miktarı, P adsorplanan gazın kısmi basıncı, k ve n Langmuir sabitleridir. k ve n' i bulmak için 1.11 denkleminin logaritması alınır,

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log P \quad (1.12)$$

Elde edilir, log P arasında grafik çizilir ve bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi n' ye, ordinatı kestiği nokta ise log k' ya eşittir. Freundlich adsorpsiyon izotermi I.tip izotermi açıklar fakat adsorplanan maddenin bir limite erişmesi olayını açıklayamaz. Freundlich izotermi, basınç yerine konsantrasyon alınarak çözümlerden adsorpsiyona uygulanabilmektedir (İmamoğlu, 1996).



Şekil 1. 5. Freundlich izotermi için grafik değerlendirme (Yıldız, 1995).

1.2.8.2. Langmuir adsorpsiyon denklemi

Langmuir'in gazların katı yüzeyinde adsorpsiyonu ile teorik yaklaşım aşağıdaki ilkelere dayanır.

- Katı yüzeyi belli sayıda adsorpsiyon merkezi içerir
- Her bir adsorpsiyon merkezine bir molekül tutunabilir
- Adsorpsiyon ısısı bütün adsorpsiyon merkezleri için aynıdır
- Farklı merkezlere bağlanmış moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur.

Langmuir denkleminde adsorplanan madde ile adsorplanmış madde molekülleri arasında dinamik bir denge oluşur. Langmuir denklemi;

$$\frac{P}{x/m} = \frac{1}{K X_m} + \left(\frac{1}{X_m}\right) P \quad (1.13)$$

eşitliği ile verilir. Buradaki P: dengede iken gazın basıncı

x/m: m gram adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı

X_m: adsorbe olan maddenin maksimum miktarı ile ilgili sabit

K: adsorbe olan maddenin bağlanma enerjisi ile ilgili olan sabit

K ve X_m sabitlerini bulmak için P/(x/m) ile P arasında grafik çizilir ve bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi 1/(X_m)'ye, ordinatı kestiği nokta 1/(K X_m)'ye eşittir. Langmuir I.ve II. izotermi açıklar. Langmuir denklemi çözümlere uygulandığında olumlu sonuçlar vermektedir. Çözümlere uygulanması halinde langmuir denklemi

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{K X_m} + \left(\frac{1}{X_m}\right) C \text{ şeklinde yazılır (İmamoğlu, 1996).} \quad (1.14)$$

1.2.9. Adsorpsiyon uygulamaları

Yüksek oranda saflaştırma gerçekleştirdiğinden dolayı adsorpsiyon prosesi arıtımın en son basamağında sıklıkla kullanılmaktadır (Noll ve ark., 1992). Adsorpsiyonun kullanıldığı prosesler, aşağıda maddeler halinde verilmiştir (Özer, 2004).

- *Gazların gazlardan ayrılması,
- *Buharların gazlardan ayrılması,
- *Sıvıların renginin giderilmesi ve saydamlaştırılması,
- *Suyun sertliğinin giderilmesi,
- *Sıvılarda çözülmüş gazların ve kolloidal taneciklerin ayrılması,

*Tıpta sıvılarda çözülmüş olan zehirli maddelerin ayrılması,

*Fraksiyonlama işlemlerinde kullanılır.

1.3. Killer Hakkında Genel Bilgiler

1.3.1.Killer ve bileşimleri

Kil deyimi, bir kayaç terimi olarak, sedimenter kayaçların ve toprakların mekaniksel analizlerinde tane iriliğini ifade eden bir terim olarak kullanılmaktadır. Tane büyüklüğü 4 mikrondan (1/256 mm) daha küçük taneciklere kil denmesi Wentworth tarafından 1922 de önerilmiştir. Kil terimi hem sedimantasyon yoluyla çökelmiş malzemeler için hem de hidrotermal faaliyetin sebep olduğu bozunma mahsulleri için kullanılır.

Genel olarak kil kristal yapıya sahip, doğal, toprağımsı, ince taneli ve yeterince su katıldığı zaman plastikliği artan bir malzemedir. Son zamanlarda geliştirilen yeni teknikler sayesinde yapılan yoğun araştırmalar sonucu killerin, başlıca kil minerali olarak bilinen bir mineral grubunun bir veya birden fazla üyesinin son derece küçük, kristal yapısına sahip parçacıklarından meydana gelmiş olduğu anlaşılmıştır. Kil mineralleri esas itibariyle alüminyum hidrosilikatlarıdır. Bazı minerallerde alüminyumun yerini tamamen veya kısmen Fe veya Mg alır. Alkali mineraller veya alkali metaller kil minerallerinin esas bileşenleri olarak bulunurlar. Bazı killer tek bir kil mineralinden oluşmuştur. Fakat çoğu kil birkaç mineralin karışımıdır. Killer içinde kil mineralleri dışında kuars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller kil olmayan malzeme olarak bulunurlar. Birçok kil malzemeleri de organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları ihtiva ederler.

1.3.2. Killeri tanıma vasıtaları

Killerin tanınmasında son zamanlarda geliştirilen yeni tekniklerin yanında başlıca tanıma vasıtaları şunlardır:

X Işınları difraksiyonu; hızlı sonuç veren hassas bir metot olduğundan en çok başvurulan araçtır. Bu yöntemle, kil içindeki kil mineralleri ve kuars, kalsit, pirit, feldspat gibi yabancı maddeler de tespit edilebilir.

Diferansiyel termik analiz (DTA); Bir madde içinde bulunan termik değişimlerin tespiti temeline dayanır. Kil malzemesi 1000 dereceye kadar düzenli olarak artan bir ısıyla ısıtılır. Isınma sırasında meydana gelen buharlaşma, kristallenme ve modifikasyon değişimi, bozulma ve erime gibi dehidratasyon, oksidasyon reaksiyonları veya şebeke yapısının neden olduğu termal reaksiyonlar ve malzemede bulunan diğer elemanlara bağlı reaksiyonlar kaydedilir.

Elektron mikrografları; Elektron mikroskoplarıyla yapılan çalışmalar sonucu kil minerallerinin çoğunun bunların tayinine yardımcı olacak morfolojik şekillere sahip olduğu tespit edilmiştir. Meselâ, kaolinitlerin heksagonal şekli, alfa sepiolitlerin lifi şekilleri gibi. Elektron mikrograflarından bu şekillerin yardımıyla kil mineralinin cinsi tayin edilmektedir.

Petrografik mikroskop; Çok fazla başvurulmaz fakat değerli bir yardımcı alettir.

Boyama yöntemi; Kaolinit gibi bazı kil minerallerinin düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları ve bu sebeple boyama deneylerinde az veya hiç renk vermedikleri tespit edilmiştir. Bunun yanında montmorillonit gibi yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip minerallerin benzidin ile güzel renk reaksiyonları verdiği ispatlanmıştır.

XRF; Numune yapısı bozulmadan kilin elementel bileşimi belirlenir.

1.3.3. Killere tesir eden faktörler

Aşağıda beş grupta toplanan faktörler killerin hususiyetlerine tesir eder:

1. Kil minerali bileşimi
2. Kil olmayan mineral bileşimi
3. Organik maddeler
4. Yer değiştiren iyonlar ve çözülebilen tuzların bulunması
5. Doku

Bir kil mineralini tanımlanmadan önce yukarıdaki faktörlerin bilinmesi gerekir. Kili meydana getiren kil minerallerinin cinsi ve bileşimi kil malzemesinin hususiyetlerine tesiri bakımından son derece önemlidir. Kildeki montmorillonitin az miktarı bile çok kuvvetli bir etki meydana getirir. Her kil çeşidinin farklı özellikleri bunların yapı ve bileşimine bağlıdır. Kil olmayan mineral bileşimi bazı kil malzemelerinde önemli olabilir. Mesela, kalsit ve pirit parçacıkları seramik killlerinde

zararlı maddelerdir. Kuars ve diğer aşındırma özelliğine sahip mineraller kâğıt endüstrisinde kaplama boyası olarak kullanılan kaolinlerde zararlı maddelerdir. Organik maddeler münferit parçacıklar halinde killerin içinde bulunabilir veya kil mineralleri parçacıklarının satırlarında adsorbe edilmiş halde olabilir. Bunların miktarı DTA ile kabaca hesaplanabilir. Organik malzemenin az miktarı dahi geniş ölçüde boya tesiri yapabilir. Kil malzemesinde çözünebilir tuzların ve yer değiştirebilir iyonların varlığı, büyük ölçüde, killerin kullanılma sahalarına tesir ederler. Bazı tuzlar kil taneciklerini birbirlerine yapıştırırlar. Hâlbuki bazı endüstriyel kullanmalarda taneciklerin birbirinden ayrı olmaları lâzımdır. Kil malzemesinin plastisite, kuruma ve pişme özellikleri kil içinde bulunan yer değiştirebilir iyonlar tarafından değişime uğratılabilir. Bazı kil malzemesinin özellikleri muayyen bazı çözünebilir tuzlar ve yer değiştirebilir iyonların varlığıyla açıklanabilir. Doku da kil malzemesinin hususiyetlerine tesir eden önemli bir etkidir. Killerde tanelerin tanelerle olan ilişkisi şeklinde ifade edilebilen doku, tane iriliğinin dağılışına, tanelerin şekline ve taneciklerin yönelmesine işaret eder. Tane iriliği seramikte, kâğıt, kaplamada, dolguda önemlidir ve tane iriliğinin dağılışındaki bir değişiklik kilin hususiyetlerine tesir eder.

1.3.4. Hammadde teknolojisi

1.3.4.1. Killerin kimyasal bileşimleri

Kimyasal analizlerde killerin genellikle Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , K_2O ve Na_2O yüzdeleri tespit edilir. Al_2O_3 değeri % 20-40 arasında değişir, bu tenor ince seramik killerinde düşük, refrakter killerde yüksektir. % 20 den daha düşük değerler fazla kumlu killerde, % 40 tan daha yüksek değerler ise boksitleşmeye başlayan kil ve kaolinlerde görülür. Fe_2O_3 oranı ince seramik killerinde % 1 in, diğer killerde ise % 3 ün altında olmalıdır, aksi halde killerin pişme rengi ve ateşe dayanıklılığı bundan zarar görebilir. Bu konuda en önemli husus Fe_2O_3 tenöründen ziyade bunun homojen bir halde bütün kilin bünyesine dağılmış olmasıdır. Fe_2O_3 tenörü son derece düşük olan beyaz kaolinitik killer içlerine dağılmış olan az miktarda pirit kristalleri yüzünden kullanılmaz hale gelebilirler. SiO_2 tenörünün çok yüksek olması kilde serbest kuvars bulunduğunu gösterir. Bu durumda kuvarsın ince veya iri taneli oluşu önemlidir. SiO_2 tenörü refrakter killerde ve boksitleşme gösteren kaolin ve kaolinitik killerde çok

düşüktür. Toprak alkali–oksitlerin oranı %1 in altında olmalıdır. Fazlası kalker, dolomit, anortit ve montmorillonit grubu kil minerali bulunduğu işaret eder. Alkali oksitlerin oranında %51' in altında olmalıdır. Fazlası killerde mika, feldispat, alkali tuz bulunduğunu gösterir. Buda ateşe dayanıklılığı azaltır ve killerin filtreli preslerde süzme işlemini güçleştirir fakat kil mikalarının plastisiteyi arttırmak gibi faydalı tarafları da vardır.

1.3.4.2. Killerin minerolojik bileşimleri

Killer plastik olan ve olmayan unsurlar içerirler. Plastik olanlar kaolinit ve montmorillonit grubu kil mineralleri, plastik olmayanlar ise kalsit, kuvars, feldispat ve mika gibi belirli minerallerdir. Birinci gruba girenler ateşe dayanıklı, ikinci gruba girenler ise eritken özelliktedir. Seramik hamurlarında terkip sorununu çözmek için killerin minerolojik bileşim yüzdesini bilmek gerekir. Bazı hallerde plastik olan ve olmayan unsurların özel metotlarla birbirinden ayrılmaları gerekebilir. Özellikle kil mikalarının pres altında dizilişi, kuruma ve pişme zayıflığını arttıran en önemli etkidir.

1.3.4.3. Killerin plastisite özelliği

Killerin bu özelliğe sahip olmalarından dolayı sanayide geniş ölçüde kullanılırlar. Su ile şekillenme özelliği kil minerallerinin yapısına, kolloid unsurların yüzdesinin, killerin tane inceliğinin, kuvars miktarına bağlıdır. Bastırıldığında parmak izlerini açıkça gösteren fakat ele yapışmayan kil normal plastik hale geldiği anlamına gelir. Kurutulmuş kilin bu hale gelinceye kadar aldığı su miktarı yüzdesine plastisite sayısı denir. Seramik killeri genelde az plastik, bağlayıcı killer ise çok plastiktir. Killerin plastisite suyu genellikle %15 ten az ve % 40 tan fazla olmamalıdır.

1.3.4.4. Kuruma ve pişme küçülmesi

Kuruma küçülmesi fazla olan killer ince taneli çok plastik killerdir. Kurumaya karşı çok hassas olduklarından çatlamalara neden olurlar. Kuruma ve pişme küçülmeleri toplamı refraktör killerden % 12 nin altındadır. Kuruma küçülmesi % 6 dolayındadır. İnce seramik killerde yapılarındaki kuvarstan dolayı pişme küçülmesi % 2-3 e kadar düşebilir.

1.3.4.5. Killerin termik özellikleri

Killerin pişmesi sırasında yapılarında meydana gelen endoterm ve egzoterm tepkimeler diferansiyel termik analizlerle tayin edilir. Hacim değişimleri ise dilatometri analizleri ile grafik olarak gösterilebilir. Dilatometri ve DTA eğrileri killerin minerolojik bileşimleri hakkında bilgi verdikleri gibi onların hangi dereceler arasında kurumaya ve pişmeye karşı hassas olduklarını da gösterir.

1.3.5. Kil türleri

1.3.5.1.Kaba seramik killer

Bu killerin Fe_2O_3 tenörü % 1 civarında, kuruma küçülmesi 110 °C de % 6, pişme küçülmesi de 1350 °C de % 5-6 oranında, plastisite 30-40 arasında bulunmalı, en az 1250 °C ye kadar deformasyon görülmemelidir. Kuvars çok ince taneli olmalıdır. Al_2O_3 tenörü genellikle % 25-35 arasındadır ve ateş zaiyatı % 10-13 olmalıdır.

1.3.5.2. İnce seramik killeri

Fe_2O_3 tenörü % 5 kuruma küçülmesi 110 °C de % 5-6 pişme küçülmesi %3-4, pişme rengi beyaz, plastisite 20-30 Al_2O_3 tenörü % 20-30 olmalı, en az 1500 °C kadar ateşe dayanıklılık bulunmalıdır. Ateş zaiyatı % 10 civarında olmalıdır.

1.3.5.3. Refrakter killer

Ateşe dayanıklılık 1580 °C den fazla Fe_2O_3 tenoru % 3 ten az Al_2O_3 tenörü % 35 den fazla, kuruma ve pişme küçülmesi ise % 12 nin altında olmalıdır, bu tip killerde plastisite suyu genellikle % 35-40 arasındadır. Ateş zaiyatı % 15 i geçmemelidir.

1.3.5.4. Bağlayıcı killer

Bu killerin Al_2O_3 tenörü genellikle % 32-35 arasındadır. Fe_2O_3 tenörü % 1-2 arasında bulunur. En az 1500 °C' ye kadar ateşe dayanıklılık aranır. Plastisite suyu % 35-45 arasında değişir.

1.3.5.5. Tuğla-Kiremit killeri

Kuvars, alkali, kalker, demir bileşikleri, montmorillonit, mika, feldispat gibi eritkenleri bol olan 950–1050 °C arasında sinterleşen, pişme rengi kırmızı olan, ateş zayıyatı genellikle % 20' nin üzerinde bulunur (Akıncı, 1967).

1.3.5.6. Çimento killeri

Çimento sanayisinde büyük oranda kullanılan killer karbonat miktarı fazla olan marn ve marnlı killerdir. Bunlarda yukarıda sözü edilen plastiside, pişme ve kuruma küçülmesi, pişme rengi ve kuru bağlama mukavemeti gibi özellikler aranmaz. Bu killerin jeolojik ve teknolojik etüdü kendine ait özellikler gösterir, ancak seramik killeri kadar ayrıntı etüde ihtiyaç yoktur; kullanılan kil, killi marn, marn ve marnlı killer birçok hallerde denizel oluşumludur.

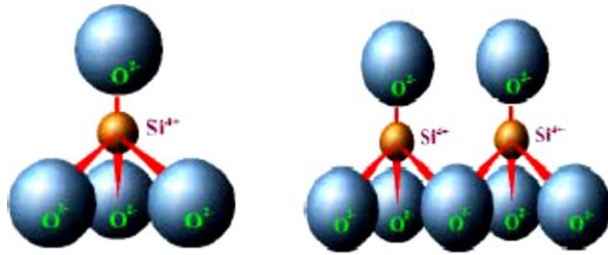
1.3.6. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Killer kristalin yapılarına, kimyasal bileşimlerine, buldukları ortamlarına göre sınıflandırılmıştır.

A. İki tabakalı tipler (levhali yapılar bir adet silis tetrahedral tabakası ile bir adet alüminyum oktahedral tabakasından ibarettir).

1. Eş boyutlu olanlar: Kaolin grubu; kaolinit, dikit, nakrit.
2. Uzamış olanlar; Halloyisit grubu

B. Üç tabakalı tipler (levhavi yapılar 2 silis tetrahedral tabakasıyla 1 adet Merkezidioktahedral veya trioktahedral tabakadan ibarettir.)



Şekil 1. 6. a)Tetrahedral birim b)Silikat tabakası (Grim, 1968).

Tetrahedral dizilim sonucunda oksijen atomlarının ortasında 0.55 Å çapında bir boşluk oluşur. Çapı 0.5Å olan Si atomu için bu boşluk çok uygun bir büyüklüktedir.

Tetrahedral oksijenlerinin diğerk tetrahedral birimler tarafından paylaşılmasından silikat yapıları oluşur.

1. Genişleyen şebeke yapılı olanlar:

a) Eş boyutlu olanlar; Montmorillonit grubu: montmorillonit, sasonit, vb.

b) Uzamış olanlar; Montmorillonit grubu: montronit, saponit, hektorit.

2. Genişlemeyen şebeke yapılı olanlar; illit grubu

C. Düzenli karışık tabakalı tipler (farklı tiplerin münavebeli tabakalarının düzenli istifleri) Klorit grubu

D. Zincir yapılı tipler; Atapuljit, sepiolit, paligorsikit (Grim, 1953).

Bates, killeri dört grupta toplamıştır.

Kaolin grubu: kaolinit, halloyisit, allofan, dikit.

Serpantin grubu: krizotil, antigorit, pikrolit, Yu Yem stone.

İllit grubu: illit, glokonit.

Montmorillonit grubu: montmorillonit, hektorit, atapuljit, sepiolit (Bates, 1962).

H. Reis; ise killeri aşağıdaki şekilde sınıflar:

A. Kalıntı killeri:

1. Kaolinler:

a) Damarlar, damarların ayrışmasıyla;

b) Battaniye şeklinde damarlar, magmatik veya metamorfik sahalardaki ayrışma sonucu;

c) Replâsman (ornatma) yatakları;

d) Tabakalı yataklar, feldspatik kum taşlarından türerler.

2. Kırmızı pişen killer, çeşitli kayaçlardan türerler.

B. Kolloidal killer, heyelan kitleleridir.

C. Taşınma sonucu meydana gelen killer;

1. Sedimenter olanlar

a) Denizel, gölsel

b) Alüvyon ovaları

c) Haliç, delta

2. Buzul killeri.

3. Rüzgâr sürüklemesinin meydana getirdiği killer, lös killeri (Reis, 2001)

1.3.6.1. Klorit

Bu gruba giren kil minerallerinde strüktürel ünite bir mika benzeri (2:1) tabaka ile bir brusit tabakasından oluşmuştur. Bu yüzden strüktürel ünite 2:1:1 veya 2.2 şeklinde gösterilmektedir. Topraklarda fazla bulunan klorit mineralleri sedimentler, bazaltik, serpantin kayaların parçalanmasıyla ortaya çıktığı gibi toprakta da var olabilir.



Şekil 1. 7. Klorit örneği (Anonim, 2018).

Kimyasal Bilesimi: $(Mg, Fe, Al)_6 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_8$

Kristal Sistemi: Monoklinik

Kristal Biçimi: Kristalleri levhamsı, pseudo-hegzagonal, bazen prizmatik; masif, toprağımsı

Sertlik: 2 - 3

Özgül Ağırlık: 2.6 – 3.3 mg/cm^3

Dilinim: {001} mükemmel

Renk ve Şeffaflık: Yeşil; sarı, kahverengi

Parlaklık: Camsı

Ayırıcı Özellikleri: Tipik yeşil rengi, dilinimi, elastik olmayan yapraklanması

Bulunuşu: Klorit, magmatik kayalarda, piroksen, amfibol ve mika minerallerinin alterasyonu ile oluşur. Metamorfik kayalarda yaygın olarak bulunan ve yeşil-sist fasiyesini karakterize eden bir mineraldir.

1.3.6.2. Montmorillonit

Bu minerallerde birim yapı üç tabakadan meydana gelmiştir. İki silisyum tetrahedron tabakası arasında bir alüminyum oktahedron tabakası bulunur.. Bu nedenle montmorillonit grubu kil minerallerine 2.1 tipide denir. Bütün tetrahedronların uçları aynı istikamette ve ünitenin merkezine doğrudur. Her bir silisyum tetrahedronun uç atomu ve oktahedron tabakasındaki hidroksiller ortak bir tabaka meydana getirir. Oksijen oktahedron ve tetrahedron tabakalarına ait ortak atomdur. Ünitelerin üst üste yığılmaları esnasında, bu üniteler arasındaki oksijen-oksijen bağlarının zayıflığı kil minerallerinin birbirinden ayrılmasını kolay hale getirir..

Su, polar moleküller ile katyonlar kristal ünitelerin arasına kolaylıkla girebilirler. Üniteler arasındaki mesafe katyonun veya organik molekülün cinsine göre değişim gösterir. Örneğin; tabakalar arası mesafe Mg saturasyonunda 14 Å, Mg-Gliseron saturasyonunda 18 Å ve K saturasyonunda 12.5 Å'dır (Akıncı, 1967). Oktahedron tabakasındaki Al' nin bir kısmı Mg ile yer değiştirebilir. Bu yer değiştirme oranı % 15'e kadar çıkabilir. Strüktürel ünite yük bakımından dengelenmiştir. Montmorillonit parçacıkları 0.1 mikrondan daha küçüktür. Büzülme ve su tutma özellikleri oldukça yüksektir. Montmorillonit ismi, hidrat olabilen kil grubunu belirtmek üzere kullanıldığı gibi grup içerisindeki montmorilloniti ifade etmek üzere de kullanılmaktadır.

1.3.6.3. İllit kil mineralleri

İllit terimi, mika tipi kil minerallerini dile getirmek için kullanılan bir terimdir. Hidratemika teriminin kapsamı ise illitten daha geniştir. Muskuvitte Si iyonlarının % 25'i Al ile yer değiştirmiştir. İllit minerallerinde oktahedron tabakasındaki Al'un bir kısmı Mg ile yer değişikliğini meydana getirebilir. İllit muskuvite göre daha az K⁺ iyonu içerir. Bu gruba giren minerallerde esas strüktür montmorillitte olduğu gibi silisyum tetrahedron tabakasından oluşmuştur. Ünitenin montmorillonitten farkı Si atomları yerine Al atomlarının geçmesiyle meydana gelen negatif yükün K⁺ iyonları tarafından doyurulmasıdır. İllitte Si levhasındaki tetrahedronların merkezinde var olan Si atomlarının yaklaşık % 15 nin yerini Al almıştır. Strüktürel üniteler arasına yerleşmiş olan K atomlarının bağlayıcı etkisinden dolayı illit minerallerinde ünitelerin genişlemesi oldukça zordur. İllit tabakaları arasındaki mesafe doyurulan katyonun türüne bağlı

olmaksızın daima $10 A^0$ 'dur. Minerallerin katyon değişim kapasiteleri orta derecededir. İllit mineralleri K ve NH_4 fiksasyonunda önemli rol oynar.

İllit iki kısma ayrılabilir mika ve mika olmayan. Mika olmayan illitler primer minerallerin koloit ve iyonlar halinde ayrışmasıyla meydana gelen maddelerin tekrar birleşmesiyle oluşurlar. Mika olan illitler ise, mika tabakaları arasındaki K^+ iyonlarının azalmaları sonucu oluşurlar. İllit mineralleri toprakta zamanla parçalanır. Bu durumda K^+ iyonları H^+ iyonlarıyla yer değiştirir ve bağların zayıflaması sonucu kristal şişebilir. Bu mineraller toprakta K kaynağı olarak önem taşır.

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Gürkan ve Çoruh (2017), Atık Döküm Kumu İle Katyonik Boyarmaddelerin Adsorpsiyon Çalışmaları adlı çalışmalarında bazı boyarmaddelerin uzaklaştırılmasını denemişlerdir. Çalışma sonucunda Metilen mavisi, Malahit Yeşili ve Kristal viole için Qm değerlerini sırasıyla 12.38; 23.44; 8.31 şeklinde elde etmişlerdir ve bu çalışma sonucunda en yüksek korelasyon katsayısını 0.99 olarak hesaplamışlardır.

Günay ve ark. (2015), Bazik Mavi-16 Boyarmaddesinin Kil Üzerine Adsorpsiyonu adlı çalışma sonucunda bazik Mavi-16 boyarmaddesini uzaklaştırmayı denemiş ve çalışmalarının Freundlich izotermine daha uygun olduğunu ayrıca termodinamik verilerde de prosesin kendiliğinden gerçekleştiğini ve endotermik olduğunu hesaplamışlardır.

Köylü ve ark. (2015), Asidik Boyarmadde İçeren Tekstil Endüstrisi Atık sularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Renk Giderilmesi isimli çalışmalarında AB-29 boyarmaddesini uzaklaştırmayı denemişlerdir. Adsorpsiyonun dengeye 15-20 dakikada ulaştığını gözlemlemişler ayrıca yüksek korelasyon katsayısının Langmuirde bulunması nedeniyle çalışmalarının bu izoterme uygun olduğunu bildirmişlerdir.

Bozkan (2012), Azo Boyalarının Zeytin Atığı (pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu İle Giderimi isimli tez çalışmasında Azo boyalarının uzaklaştırılmasını çalışmıştır. Çalışmasında denge süresine 60. dakikada ulaştığını belirten Bozkan kullandığı Zeytin Atığı ile % 61 oranında verim elde etmiştir. Kinetik açıdan incelendiğinde; Kristal Violet ve Metilen Mavisinin Yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyum sağladığı gözlemlemiştir ayrıca Termodinamik açıdan incelendiğinde; Metilen Mavisi için düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon spontane iken konsantrasyon yükseldikçe bu özelliğini kaybettiğini görmüştür. Kristal Violet için ise hesaplanan ΔG^0 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane (kendiliğinden) olduğunu hesaplamıştır.

Özdemir ve ark. (2012), Aktifleştirilmiş Doğal Zeolit ile Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Adsorplanması adlı çalışmasında tekstil boyasının atık sulardan uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. 25 °C – 55 °C sıcaklık ve 2 -8 pH aralığında yaptıkları çalışmanın 2 saatlik bir süre sonunda dengeye ulaştığını bildirmişlerdir ayrıca

verimin yüksek pH değerlerinde daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu çalışmanın kinetik II. Derece modele uygunluğu da ayrıca belirtilmiştir.

Demiral (2016), Kabak Çekirdeği Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltiden Boyarmadde Gideriminde Değerlendirilmesi adlı çalışmasında kabak çekirdeği kabuğundan elde ettiği aktif karbon ile atık sulardan Asit Mavi 193 boyarmaddesini uzaklaştırmaya çalışmıştır. Demiral; 1.42-8.6 pH aralığında ve 25-35-45 °C sıcaklıklarda, 25-250 mg/L başlangıç boya derişiminde çalışmalarını gerçekleştirmiştir. Bu çalışmasının sonucunda şu verilere ulaşmıştır. Kinetik hesaplama sonucunda çalışmanın II. Mertebe kinetik modele uygun olduğunu gözlemlemiştir. Denge verilerini Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulamış ve Langmuir eşitliğine daha uygun olduğunu belirlemiştir.

Türkyılmaz (2018), Sulu çözeltilerden nano kil (halosit) yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonu ve kinetiği adlı çalışmasında adsorpsiyon prosesinin 24 saatte dengeye ulaştığını ve ayrıca pH ve sıcaklığın artmasıyla nano kil yüzeyinde metilen mavisi boyar maddesinin adsorplanma miktarının arttığını belirtmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermine analizini yapıp sonuçların Langmuir izotermine daha uygun olduğunu belirtmiştir, ayrıca reaksiyon kinetiğinin 2. derece kinetiğe uygun olduğunu vurgulamıştır.

Tanyıldızı ve ark. (2016), Çam Kozalağıyla Bazik Mavi 3 Adsorpsiyonu adlı çalışmalarında maksimum adsorpsiyon kapasitesi başlangıç pH'sı 9, başlangıç konsantrasyonu 150 ppm ve temas süresinin 600 dk olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları analizler sonucunda adsorpsiyon datasına en uygun kinetik modelin 1. derece model olduğunu belirtmişlerdir.

Ceyhan ve ark. (2013), Formaldehit ile Modifiye Edilmiş İğde Çekirdeği kullanılarak Sulu Çözeltilerden Malahit Yeşilinin Uzaklaştırılması isimli çalışmalarında, adsorpsiyon üzerine ortam pH'sı, boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent miktarı ve sıcaklık gibi parametreleri incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda maksimum adsorplanan boyarmadde miktarının 28.33 mg/g olduğunu, denge süresini 60 dk, adsorpsiyon hızının ikinci derece kinetik modele uygun olduğunu, ayrıca deney verilerinin Langmuir izotermine daha iyi uyduğunu belirtmişlerdir.

Eren ve Anış (2006), çalışmalarında tekstil atıksularının ozonlama yöntemi ile renk giderimini incelemişlerdir, çalışmalarında düşük ve yüksek pH'larda nötr ortama göre daha yüksek verim alındığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca

mekanik karıştırmanın kütle transferini artırarak verimi arttırdığını, ozon dozundaki artışın etkinliği artırdığını, yüksek sıcaklıkta ise ozon çözünürlüğünün azalmasına karşın reaksiyon hızının arttığı ve verimin çok fazla değişmediğini gözlemlemişlerdir.

Kapdan ve Kargı (2000)'nin, yapmış oldukları çalışmalarda toz aktif karbona alternatif olabilecek ucuz adsorbanların renk giderim kapasiteleri incelenmiş, odun külünün PAC'a alternatif adsorban olabileceğini gözlemlemişlerdir.

Nas (2006), sepiyolit, uçucu kül ve alumina gibi adsorbentler kullanarak Remazol Turkuaz Mavisi G-133 (RTM) boyası üzerine giderim verimlerini araştırmış ve Remazol Turkuaz Mavisi boyasının gideriminde kullanılan adsorbentlerin adsorplama kapasitelerinin değerlerini literatürdeki değerlerle karşılaştırmış ve bu adsorbentlerin iyi bir potansiyele sahip olduğunu görmüştür.

Kalıpçı (2013), Ultrasonik Aktifleştirilmiş Aktif Karbon ile Krom (VI) Adsorpsiyonu adlı çalışmasında temas süresini ve çözelti pH'ının etkinliğini incelemiştir. Ayrıca adsorpsiyon sürecinin Freundlich ve Langmuir izotermine uygulamalarını incelemiştir. İnceleme sonucunda temas süresinin 120 dakika, uygun pH'ın 2 olarak belirtmiştir. Sonrasında yaptığı çalışmanın Langmuir izotermine uygun olduğunu belirtmiştir.

Gökkuş ve ark. (2013), Dispers Sarı 119 ve Dispers Kırmızı 167 İçeren Atıksuların Fenton Oksidasyon Prosesi ile Renk ve KOI Giderimlerinin İncelenmesi adlı çalışmalarında pH, Fe^{+2} , H_2O_2 konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma süresi gibi parametreleri incelemişlerdir. Bu çalışmalarının sonucunda Fenton prosesi için renk ve KOI giderimi açısından düşük pH değerlerinin uygun olduğunu gözlemlemişlerdir. pH=3 değerinde K 167 için optimum 50 mg/l Fe^{+2} konsantrasyonunda max renk giderimi >%97 ve KOI gideriminin >%94 olduğunu, S119 için renk giderimi >%99 ve KOI gideriminin de >%92 olduğunu gözlemlemişlerdir. Karıştırma süresi K 167 için 25 dk S119 için de 10 dk nın uygun olduğunu, ayrıca sıcaklığın da S119 için 30 °C K167 için de 60 °C olduğunu belirtmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Mardin/Derik kili

Deneyleerde kullanılan kil Mardin'in Derik ilçesinden elde edilmiş ve kullanılmadan önce yıkanarak 230 mesh elekten geçirilmiştir. Yıkama sırasında birçok safsızlık giderilmiş ayrıca herhangi bir aktifleştirme işlemine tabi tutulmadan doğal pH aralığında kullanılmak üzere saklanmıştır.

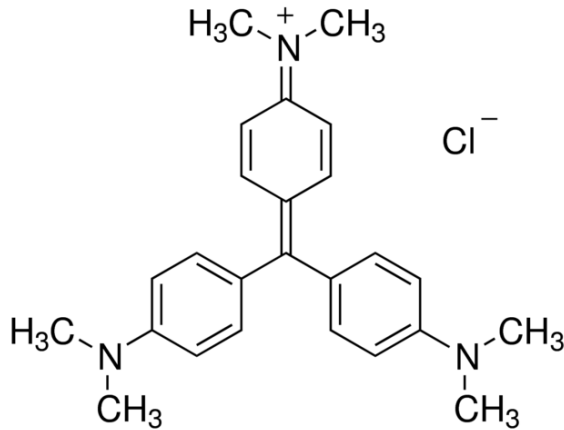
3.1.2. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler

Deneyleerde kullanılan sodyum hidroksit (NaOH), hidroklorik asit (HCl) ve Kristal Violet, analitik saflıkta olup Merck firmasından elde edilmiştir.

3.1.3. Deneyleerde kullanılan boyar maddeler ve cihazlar

3.1.3.1. Kristal violet

Kristal Violet genellikle oksit yüzeyleri ile etkileşime girer. 407.98 g/mol molekül ağırlığına sahip olan Kristal Violet'in molekül formülü $C_{25}H_{30}N_3Cl$ şeklindedir. Asidik karakterli olup 590 nm dalga boyunda maksimum absorbanans gösterir. Şekil 3.1' de Kristal Violetin açık gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.1. Kristal Violet tekstil boyasının açık gösterimi.

3.1.3.2. Kullanılan cihazlar:

Elektronik Terazı (Radwag): Maddelerin hassas bir şekilde tartılmasında kullanıldı.

UV Spektroskopisi (T80+): Boyar maddenin maksimum dalga boyundaki absorpsiyonunu okumak için kullanıldı.

pH metre: Boya çözeltilerin pH'sının ayarlanmasında kullanıldı.

Sıcaklık Kontrollü Çalkalamalı Su Banyosu: Adsorpsiyon çalışmalarının gerçekleştirilmesinde kullanıldı.

Cam Malzemeler: Çeşitli ebatlarda pipet, balon joje, mezürler, erlen, beher, huniler ve santrifüj tüpleri.

3.1.4. Kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Deneilerde kullanılan Kristal Violet için stok çözeltiler hazırlandı. Daha sonra gerekli seyreltmeler yapılarak 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L, 125 mg/L, 150 mg/L ve 175 mg/L olan çözeltileri hazırlandı.

3.2. Yöntem

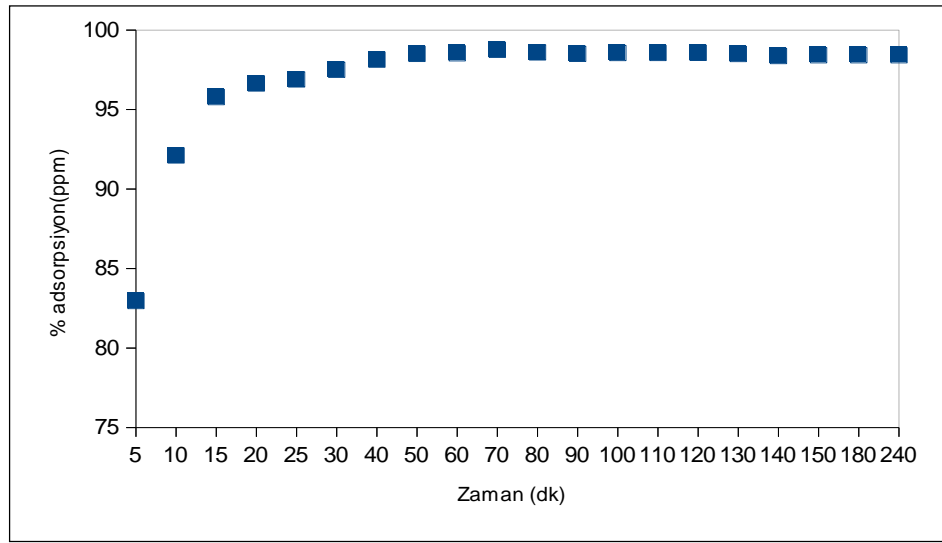
Adsorpsiyon deneyleri 1 gr Mardin/Derik kili ile 500 ml boya çözeltilerinin 600 d/d karıştırılma hızında sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirildi. Daha sonra belirlenen zaman aralıklarında bu karışımlardan 10'ar mililitrelik numuneler alındı ve bunlar 4100 rpm'de 3dk santrifüjlendi. Bu numunelerin maksimum absorpsiyonları, UV-visiblespektrofotometre cihazında maksimum dalga boyunda (λ_{max}) Kristal Violet için 590 nm'de ölçüldü. Mardin/Derik kili üzerine adsorplanan boyar madde miktarları, boyanın başlangıç konsantrasyonundan son konsantrasyonun çıkarılarak hesaplandı. Adsorpsiyon üzerine konsantrasyon, sıcaklık ve temas süresi gibi parametrelerin etkisi incelendi.

Adsorpsiyon üzerine konsantrasyonun etkisini incelemek için deneyler, 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L, 125 mg/L, 150 mg/L ve 175 mg/L'lik boyar madde çözeltileri kullanılarak yapıldı. Kristal Violetin Mardin/Derik kili ile adsorpsiyonunun her bir derişim için 303 K, 313 K ve 323 K'de Kristal Violet için doğal pH'de gerçekleştirildi.

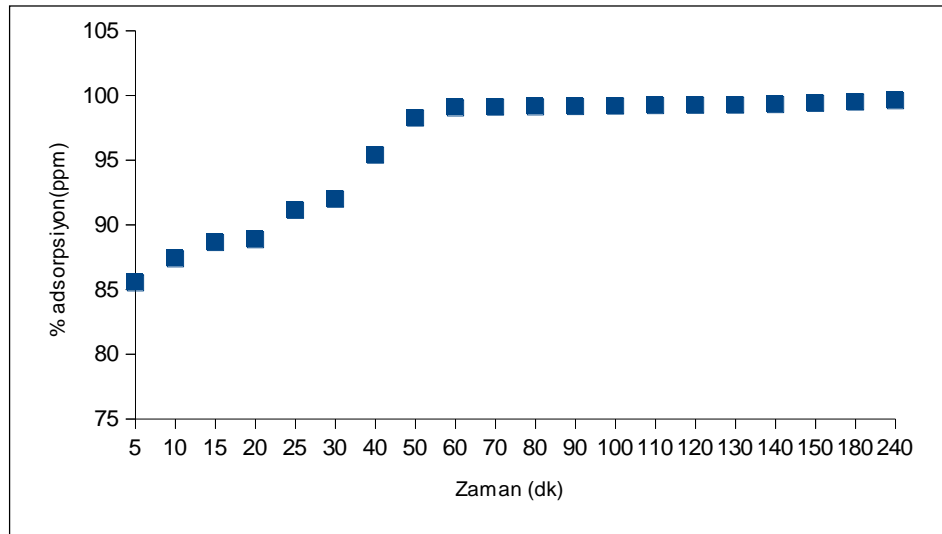
4. BULGULAR

4.1. Kristal Violet Çözeltilerinin Mardin/Derik Kili Üzerine Adsorpsiyonuna Ait Derişimin İncelenmesi

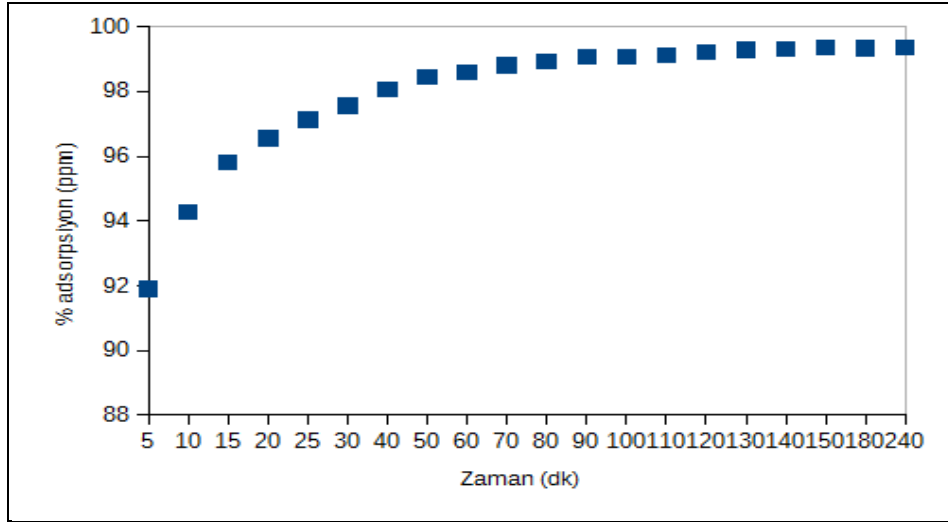
Mardin/Derik kili adsorpsiyon kapasitesine derişimin etkisini belirlemek için; 50, 75, 100, 125, 150 ve 175 ppm değerlerinde çözeltiler kullanılmıştır. Mardin/Derik kilinin Kristal Violet adsorpsiyonunun derişim ile değişimi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.1. $T_1= 303$ K sıcaklık için zamana karşı adsorplanan madde miktarı (50 ppm)



Şekil 4.2. $T_2=313$ K sıcaklık için zamana karşı adsorplanan madde miktarı (50 ppm)



Şekil 4.3. T₃= 323 K sıcaklık için zamana karşı adsorplanan madde miktarı (50 ppm)

Yukarıda üç sıcaklık için 50 ppm derişimdeki yüzde adsorpsiyon – zaman grafikleri verilmiştir. Grafiklere bakıldığında 50. dakikadan sonra işlemin dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir.

4.2. Ham Kil Analiz Sonuçları

XRF analiz sonucuna göre, ham kil içinde bulunan bileşikler ve bulunma yüzdeleri aşağıdaki tabloda verilmiştir (Önal 2013).

Çizelge 4.1. Ham kilin içinde bulunan bileşik ve yüzdeleri

Bileşikler	Yüzdeler (%)
Fe ₂ O ₃	3.043
MgO	4.459
Al ₂ O ₃	8.461
SiO ₂	46.49
K ₂ O	4.279
CaO	17.09
TiO ₂	0.6489
CaCO ₃	15.22

BET analiz sonucuna göre, ham kilin yüzey alanı ve adsorpsiyon ortalama gözenek boyutu, yani d_p değeri aşağıda verilmiştir(Önal 2013).

$$\text{BET deklemleri} = 4V/A \quad (4.1)$$

Çizelge 4.2. BET yüzey alan sonucu

Gözeneklilik	Yüzey alanı (m ² /g)
Mikro	1.3879
Mezo	10.921
Toplam	12.3201
d_p (Ortalama Gözenek Boyutu)	6.4283 (nm)

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sorpsiyon denge süresine vardığı zaman, adsorbe edilen maddelerin katı-sıvı faz arasındaki dağılımın davranışlarını belirlemek üzere sorpsiyon izotermi kullanılır. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen verilerle en uygun izotermi belirlemek için sorpsiyon proseslerinin dizaynı için önem arz eden çalışmadır (Balcı 2016).

Adsorpsiyonun denge süresini belirlemek amacıyla aynı sıcaklıktaki çözeltide kalan madde derişimine karşı adsorbanın birim miktarının adsorpladığı maddenin adsorplanan miktarına karşı grafiğe aktarılır. Söz konusu eğriler sorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Sorpsiyon prosesinde kullanılması zorunlu olan adsorban, adsorplanan miktarlarının önceden tayin edilmesinde ve prosesin kapasitesinin ve fizibilitesinin ortaya çıkarılmasında deneysel izotermi büyük önem göstermektedir. Bunun yanı sıra bu tip izotermi kuramsal modellemenin belirlenmesi ve termodinamik verilerin hesaplanmasında önemlidir. Belirlenen analizlerin yapılabilmesi amacıyla, sorpsiyon izotermi tanımlayan farklı denge modelleri öne sürülmüştür (Atalay, 2007). Fakat bahsedilen modeller bir deneysel veriye tamamıyla uyabildiği gibi, başka bir deneysel veriye uymayabilmektedir (Voice ve Weber (1983)). Genel olarak uygulanabilecek bir model halen geliştirilememiştir.

Bu çalışmalarda Mardin/Derik kili kullanılmış olup, farklı konsantrasyonlardaki Kristal Violet $T_1=303$ K, $T_2=313$ K, $T_3= 323$ K deki sıcaklıklarda çözeltiden

adsorpsiyonu ayrı ayrı deneylerle incelenmiştir. Her bir deneme için 1 g Mardin/Derik kili numuneleri ve 500 ml çözelti çalışılmıştır.

Sorpsiyon çalışmalarının yapılması için, adsorbentın kapasitesini ve özellikle adsorbentın yüzey özelliklerinin belirlenmesinde sorpsiyon izoterm sabitlerinin tayini gereklidir.

Deneysel parametreler ile Langmuir ve Freundlich sorpsiyon modelleriyle değerlendirilmiş olup, formül (4.2) ve (4.3)'den yararlanılarak Langmuir ve Freundlich verileri belirlenmiştir. Her iki modelden hangisinin deneysel verilere daha fazla uyum gösterdiği incelenmiştir.

Langmuir bağıntısının lineer formu olarak;

$$C_{eq}/q_e = 1/(q_m \cdot b) + C_{eq}/q_m \quad (4.2)$$

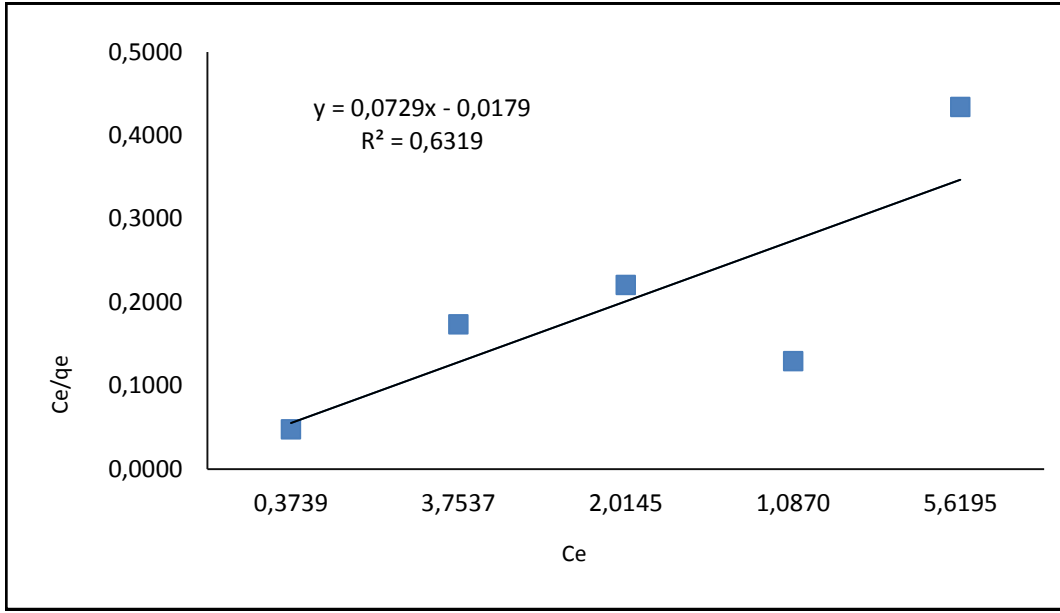
Freundlich bağıntısının lineer formu olarak;

$$\log q_e = \log k_f + n \log C_e \quad (4.3)$$

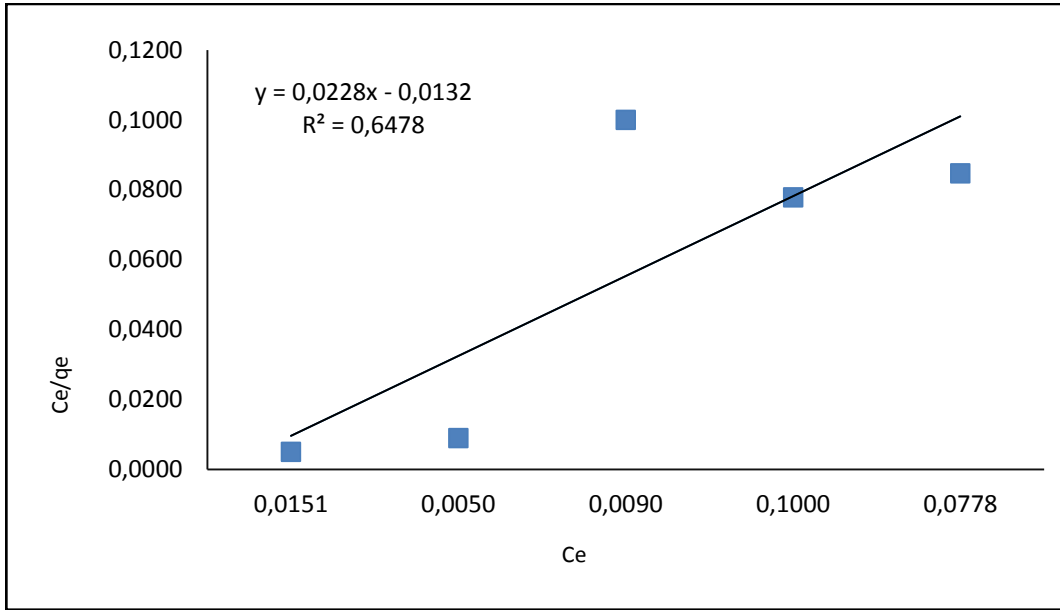
- C_e : Çözeltinin denge derişimi (mg/L)
 q_e : Dengede adsorbent yüzeyinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)
 q_m : Langmuir sabiti; dengede adsorbent yüzeyinde tutunan maksimum madde miktarı (mg/g)
 b : Langmuir sabiti; adsorpsiyon denge sabiti (L/mg)
 n : Freundlich sabiti
 K_F : Freundlich denge sabiti (mg/g)

Çizelge 4.3.Mardin/Derik kili üzerine Kristal Violetin adsorpsiyonunda hesaplanan Langmuir ve Freundlich verileri

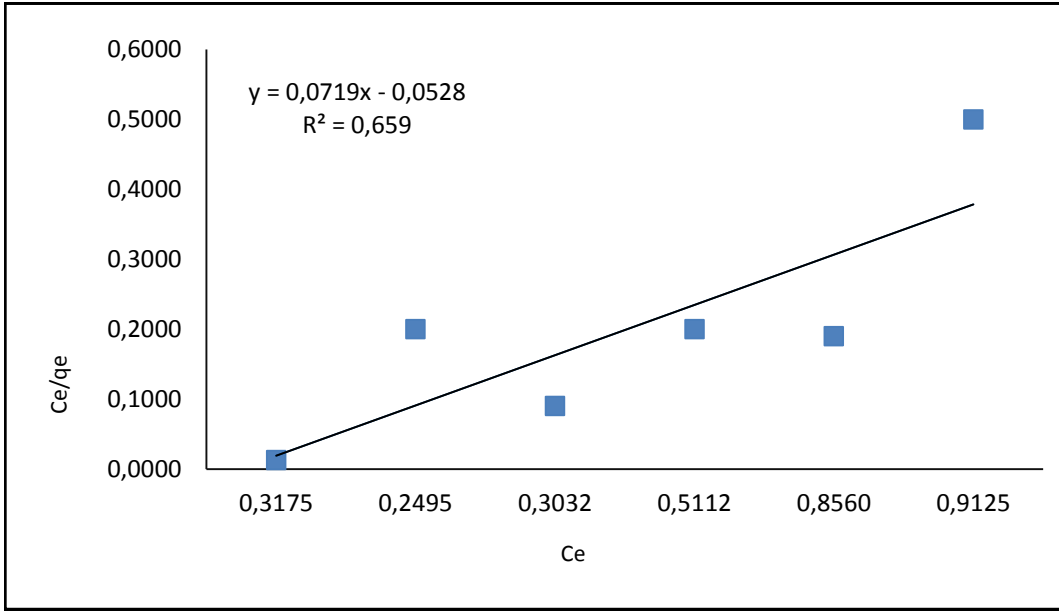
T (K)	Langmuir			Freundlich		
	b (L/mg)	qm (mg/g)	R ²	n	K _F (mg/g)	R ²
303	-4.0726	13.7174	0.6319	10.718	22.5113	0.9441
313	-1.7272	43.8596	0.6478	9.5419	21.6272	0.9660
323	-1.3617	13.9082	0.6590	9.4073	21.8776	0.9667



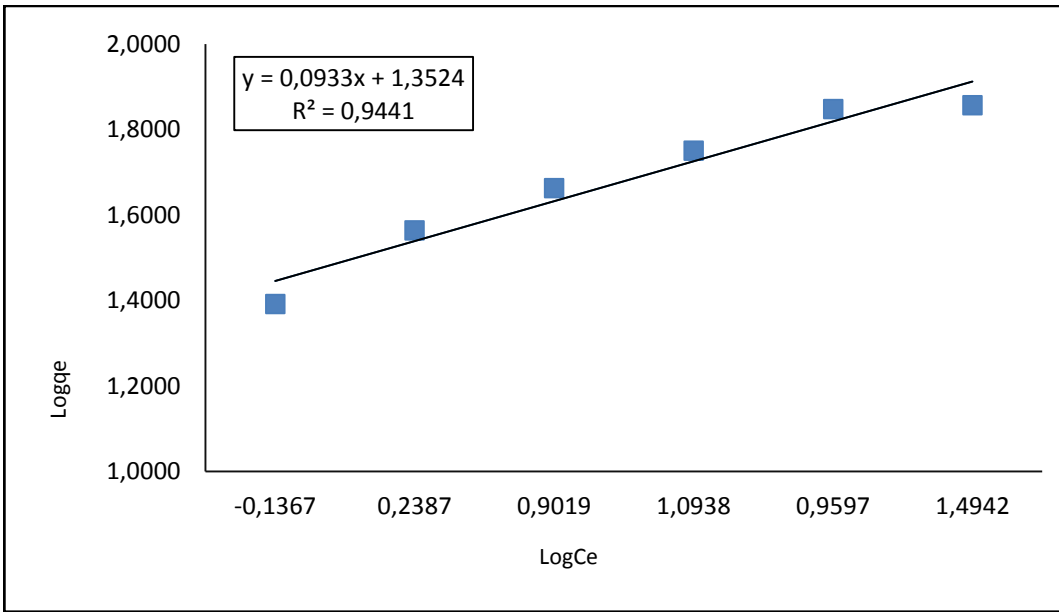
Şekil 4.4. $T_2=303$ K sıcaklıkta çizilen Langmuir grafiği



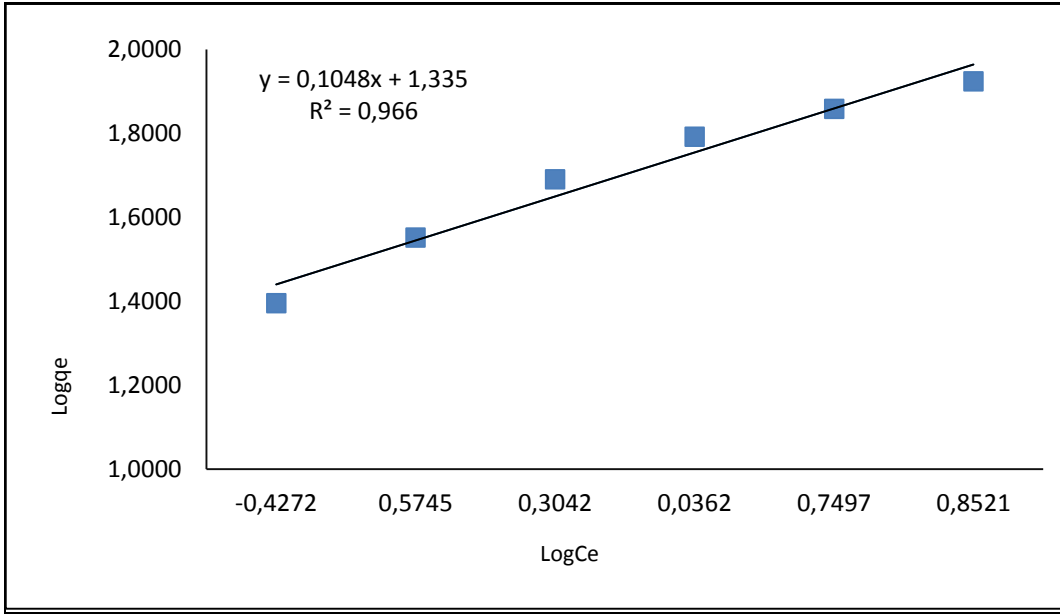
Şekil 4.5. $T_2=313$ K sıcaklıkta çizilen Langmuir grafiği



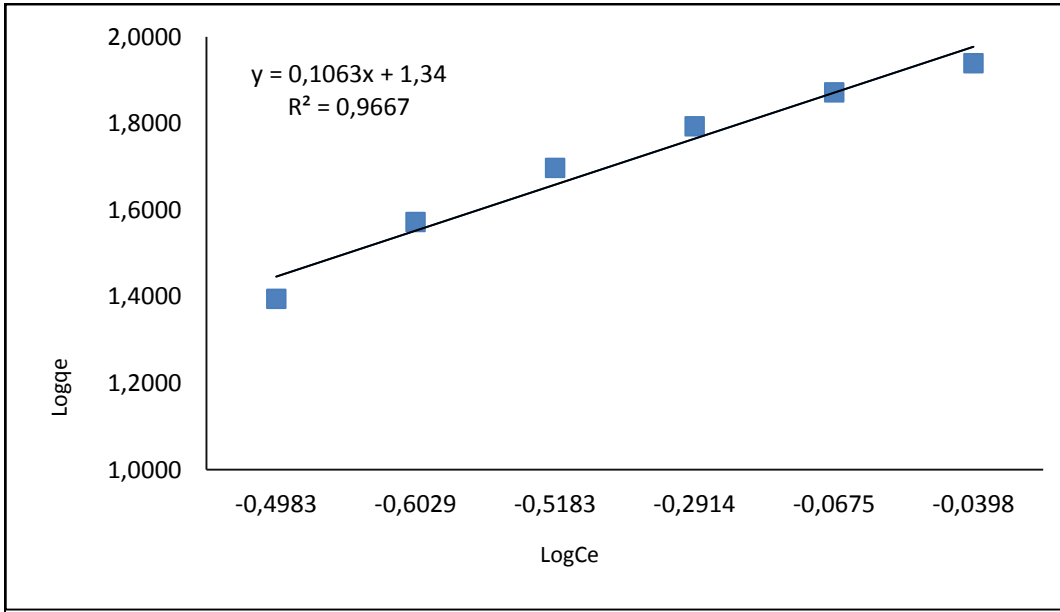
Şekil 4.6. $T_3=323$ K sıcaklıkta çizilen Langmuir grafiği



Şekil 4.7. $T_1=303$ K sıcaklıkta çizilen Freundlich izoterm grafiği



Şekil 4.8. $T_2 = 313$ K sıcaklıkta çizilen Freundlich izoterm grafiği



Şekil 4.9. $T_3 = 323$ K sıcaklıkta çizilen Freundlich izoterm grafiği

4.4. Sorpsiyon Kinetiği

Bir hareketin işleyişinin belirlenmesi ve buna eşdeğer olarak düzenlenecek süreçler için deneysel parametrelerin yorumlanması önem arz etmektedir. Bu işlem için de hareketin hız belirleme süreç basamağının belirlenmesi gereklidir. Sorpsiyon

kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbant-adsorban etki süresi elde edilir. Kinetik, sorpsiyon sürecini etkileyen adsorpsiyon aşamalarının belirlenmesi için önemli bir parametredir.

Sorpsiyon hızını tayin etmek için kullanılan denklemler aşağıdaki gibidir:

- Psödo birinci dereceden reaksiyon hız eşitliği, Lagergren eşitliği:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 / 2.303) t \quad (4.4)$$

Yukarıdaki eşitliği deneysel çalışmalardan varılan bulgularda kullanabilmek için, deneysel değerlerin $t \rightarrow \infty$ için ekstrapolasyonu hesaplanarak q_e değeri daha önceden tespit edilmelidir.

- Psödo ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği, Ho-McKay eşitliği:

$$t / q_t = [1 / k_2 q_e^2] + (1 / q_e) t \quad (4.5)$$

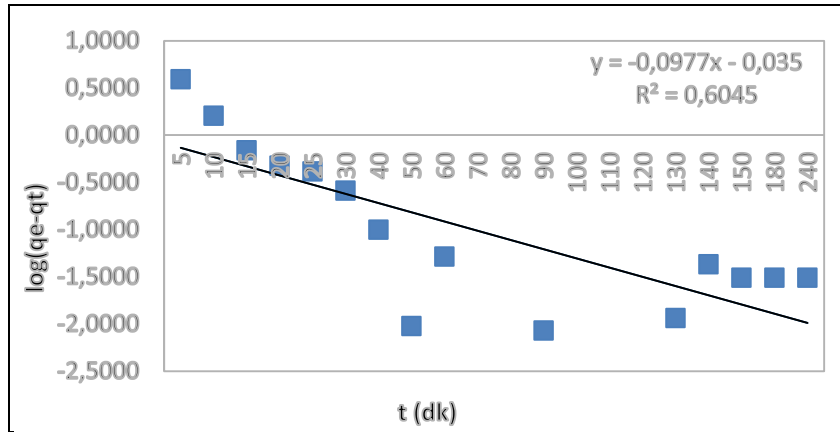
k_1 Lagergren, yalancı 1. dereceden, adsorpsiyon hız sabiti (min^{-1}) k_2 Psödo ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk).

q_e Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g) q_t , t zamanda adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g).

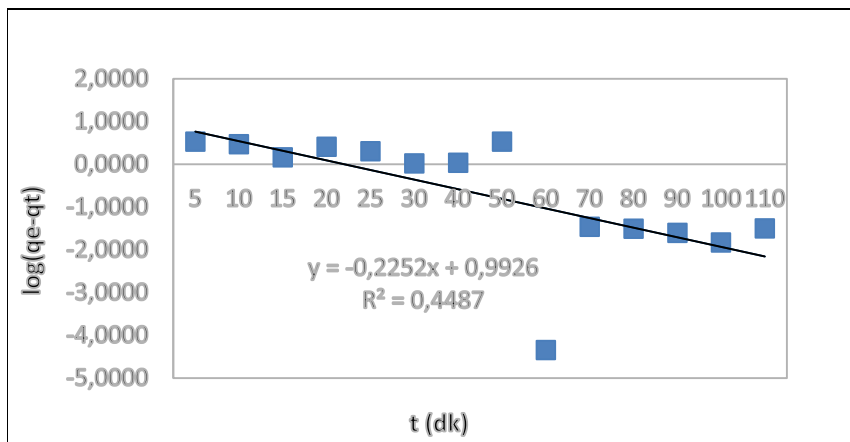
$\log (q_e - q_t)$ değerlerinin t 'ye karşı ve t / q_t nin t değerine karşı farklı şekillerde grafiğe konulmasıyla k_1 ve k_2 değerleri hesaplanır (Kayacan, 2007).

Çizelge 4.4. Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan Psödo birinci dereceden kinetik parametreleri (50 mg/L)

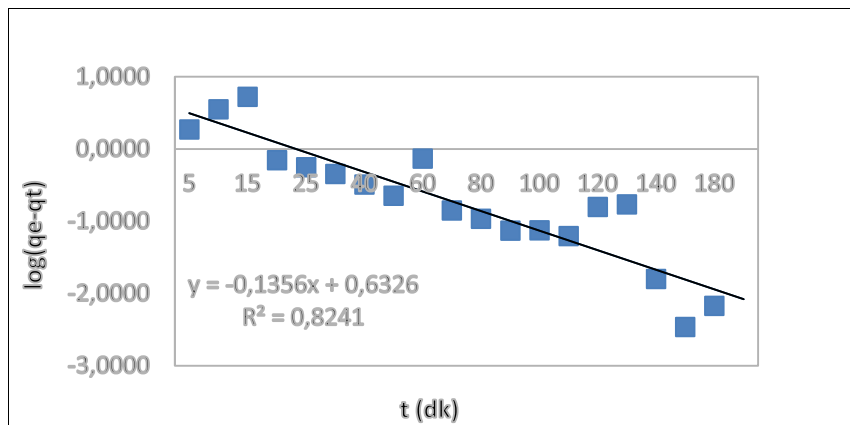
T (K)	k_1	q_e (Teorik) (mg/g)	q_e (Deneysel) (mg/g)	R^2
303	0.2250	0.9226	24.6350	0.6045
313	0.5186	9.8311	24.8131	0.4487
323	0.3123	4.2914	24.8413	0.8241



Şekil 4.10. Kristal Violet için Psödo birinci dereceden kinetik grafik (50 mg/L, 303K)



Şekil 4.11. Kristal Violet için Psödo birinci dereceden kinetik grafik (50 mg/L, 313K)



Şekil 4.12. Kristal Violet için Psödo birinci dereceden kinetik grafik (50 mg/L, 323K)

Çizelge 4.5. Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan Psödo birinci dereceden kinetik parametreleri (75 mg/L)

T (K)	k_1	$q_e(\text{Teorik})$ (mg/g)	$q_e(\text{Deneysel})$ (mg/g)	R^2
303	0.0110	2.9904	36.6338	0.9373
313	0.0099	5.2829	35.6232	0.8892
323	0.0230	0.5511	37.3753	0.8337

Çizelge 4.6. Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan Psödo birinci dereceden kinetik parametreleri (100 mg/L)

T (K)	k_1	$q_e(\text{Teorik})$ (mg/g)	$q_e(\text{Deneysel})$ (mg/g)	R^2
303	0.0172	5.0531	46.0105	0.8130
313	0.0192	5.3571	48.9928	0.9622
323	0.0239	3.1191	49.8484	0.9678

Çizelge 4.7. Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan Psödo birinci dereceden kinetik parametreleri (125 mg/L)

T (K)	k_1	$q_e(\text{Teorik})$ (mg/g)	$q_e(\text{Deneysel})$ (mg/g)	R^2
303	0.0223	5.9791	56.2943	0.9106
313	0.0178	5.2942	61.9565	0.9872
323	0.0283	7.3477	62.2444	0.9813

Çizelge 4.8. Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan Psödo birinci dereceden kinetik parametreleri (150 mg/L)

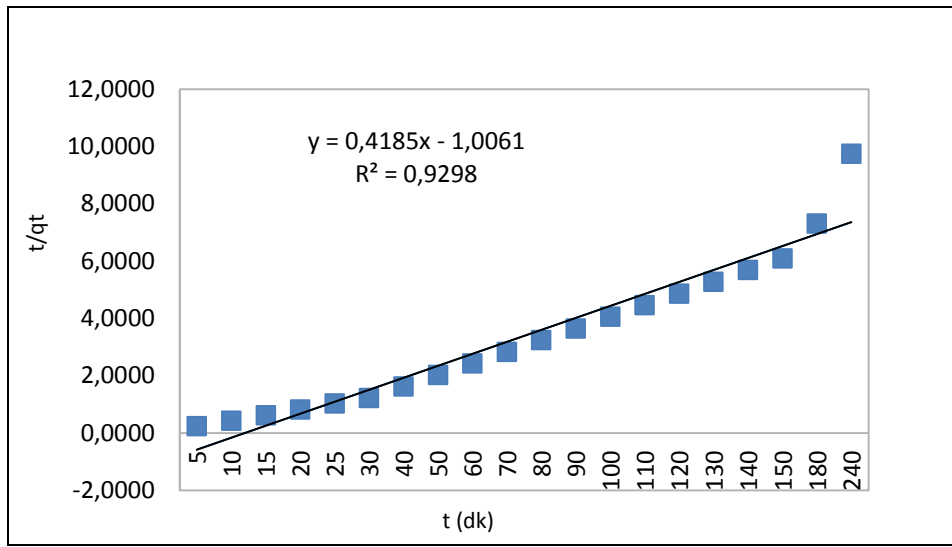
T (K)	k_1	$q_e(\text{Teorik})$ (mg/g)	$q_e(\text{Deneysel})$ (mg/g)	R^2
303	0.0056	12.9393	70.4433	0.6161
313	0.0100	11.2900	72.1903	0.9852
323	0.0212	11.5655	74.5720	0.9900

Çizelge 4.9. Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan Psödo birinci dereceden kinetik parametreleri (175 mg/L)

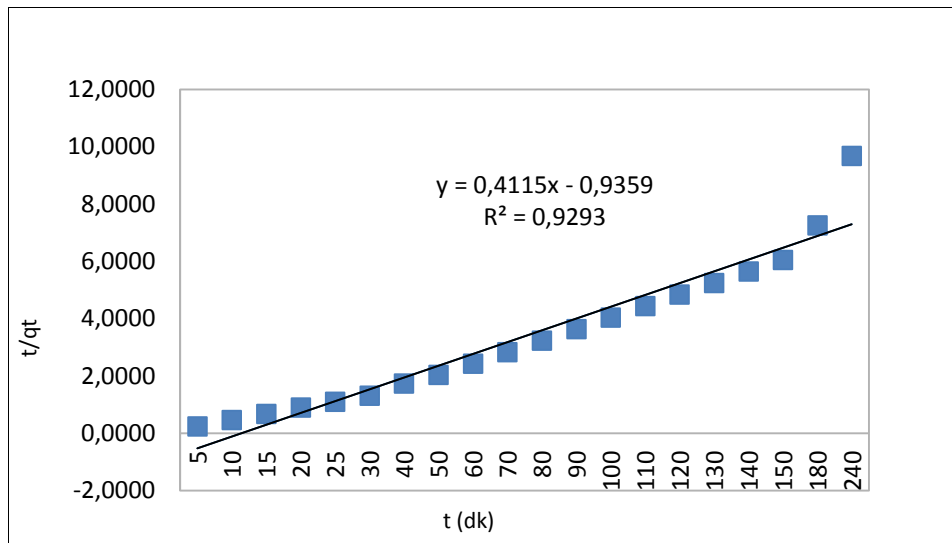
T (K)	k_1	$q_e(\text{Teorik})$ (mg/g)	$q_e(\text{Deneysel})$ (mg/g)	R^2
303	0.0255	17.8503	71.8985	0.8469
313	0.0109	11.2345	83.9435	0.9913
323	0.0223	17.5014	87.0438	0.9926

Çizelge 4.10. Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan Psödo ikinci dereceden kinetik parametreleri (50 mg/L)

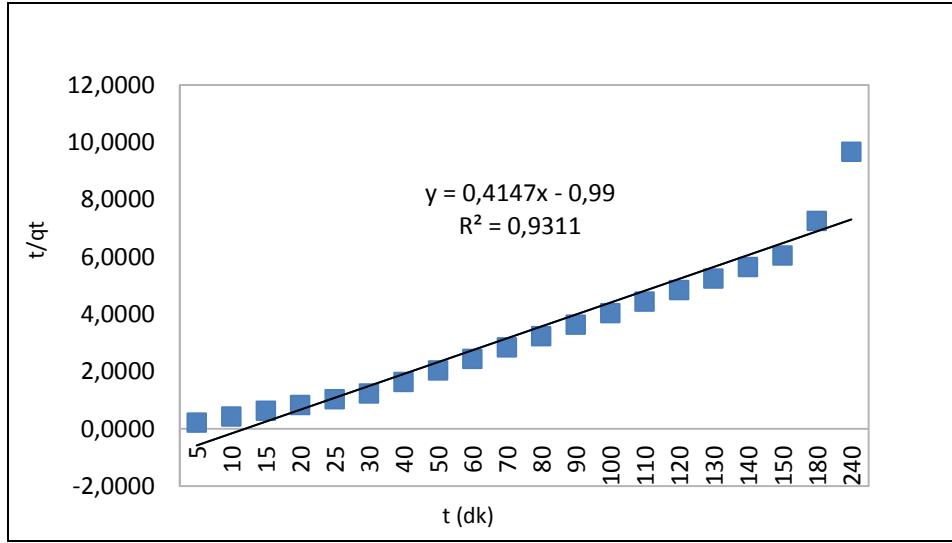
T (K)	k_2	q_e (Teorik) (mg/g)	q_e (Deneysel) (mg/g)	R^2
303	-0.1741	2.3895	24.6350	0.9298
313	-0.1809	2.4301	24.8131	0.9293
323	-0.1737	2.4114	24.8413	0.9311



Şekil 4.13. Kristal Violet için Psödo ikinci dereceden kinetik grafik (50 mg/L, 303K)



Şekil 4.14. Kristal Violet için Psödo ikinci dereceden kinetik grafik (50 mg/L, 313K)



Şekil 4.15. Kristal Violet için Psödo ikinci dereceden kinetik grafik (50 mg/L, 323K)

Çizelge 4.11. Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan Psödo ikinci dereceden kinetik parametreleri (75 mg/L)

T (K)	k_2	$q_e(\text{Teorik})$ (mg/g)	$q_e(\text{Deneysel})$ (mg/g)	R^2
303	0.0124	36.7642	36.6338	0.9996
313	0.0069	35.4809	35.6232	0.9986
323	0.1267	37.4071	37.3753	0.9999

Çizelge 4.12. Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan Psödo ikinci dereceden kinetik parametreleri (100 mg/L)

T (K)	k_2	$q_e(\text{Teorik})$ (mg/g)	$q_e(\text{Deneysel})$ (mg/g)	R^2
303	0.0061	47.3576	46.0105	0.9990
313	0.0109	49.2413	48.9928	0.9999
323	0.0235	50.0176	49.8484	0.9999

Çizelge 4.13. Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan Psödo ikinci dereceden kinetik parametreleri (125 mg/L)

T (K)	k_2	$q_e(\text{Teorik})$ (mg/g)	$q_e(\text{Deneysel})$ (mg/g)	R^2
303	0.0068	57.6163	24.6350	0.9997
313	0.0107	62.1572	24.8131	0.9999
323	0.0103	62.7290	24.8413	0.9999

Çizelge 4.14. Mardin/Derik kili tarafından adsorplanan Kristal Violet için hesaplanan Psödo ikinci dereceden kinetik parametreleri (150 mg/L)

T (K)	k ₂	q _e (Teorik) (mg/g)	q _e (Deneysel) (mg/g)	R ²
303	0.0026	68.1096	70.4433	0.9938
313	0.0036	71.7585	72.1903	0.9991
323	0.0053	75.2155	74.5720	0.9999

Çizelge 4.15. Mardin/Derik kili tarafından adsorplanan Kristal Violet için hesaplanan Psödo ikinci dereceden kinetik parametreleri (175 mg/L)

T (K)	k ₂	q _e (Teorik) (mg/g)	q _e (Deneysel) (mg/g)	R ²
303	0.0027	74.0481	71.8985	0.9986
313	0.0037	83.7171	83.9435	0.9995
323	0.0034	88.1309	87.0438	0.9998

4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon çeşidinin tespit edilmesinde ΔG^0 , ΔS^0 ve ΔH^0 değerleri önem arz eder. Bu nicelikler aşağıda verilen denklem (4.6), (4.7), (4.8), (4.9)'de faydalanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (4.6)$$

ΔG° : Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirlenen sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için ilk olarak denge sabiti olan K_c , eşitlik 4.6 vasıtasıyla elde edilir.

$$K_c = C_{ads} / C_e \quad (4.7)$$

K_c : Denge sabiti

C_{ads} : Adsorban tarafından hapsolunan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

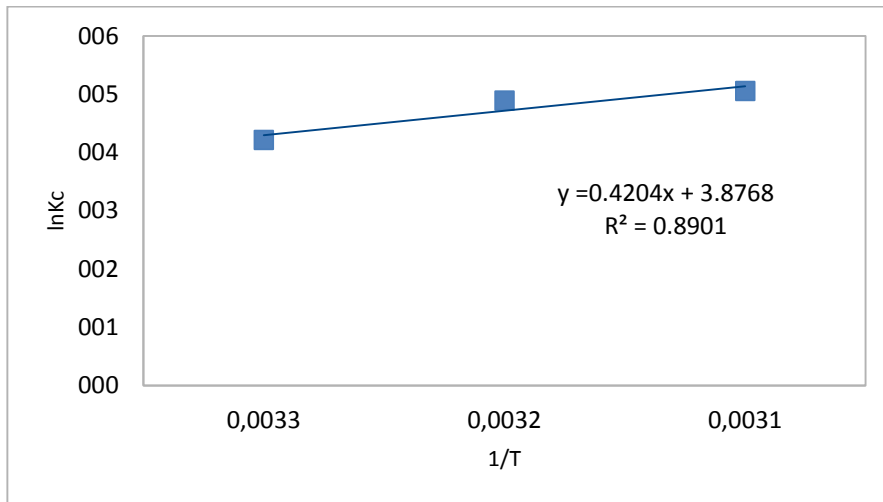
Formül 4.6 vasıtasıyla elde edilen K_c 'nin ilk baştaki madde konsantrasyonlarına (C_0) karşı çizilen grafikten doğrunun kesim noktasından bulunan (K_c), formül 4.7'de yerine konulursa adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi belirlenmiş olur.

$$\Delta G^0 = -R T \ln K_c \quad (4.8)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R.T} \quad (4.9)$$

R: İdeal Gaz sabiti (8.314 J/mol K)

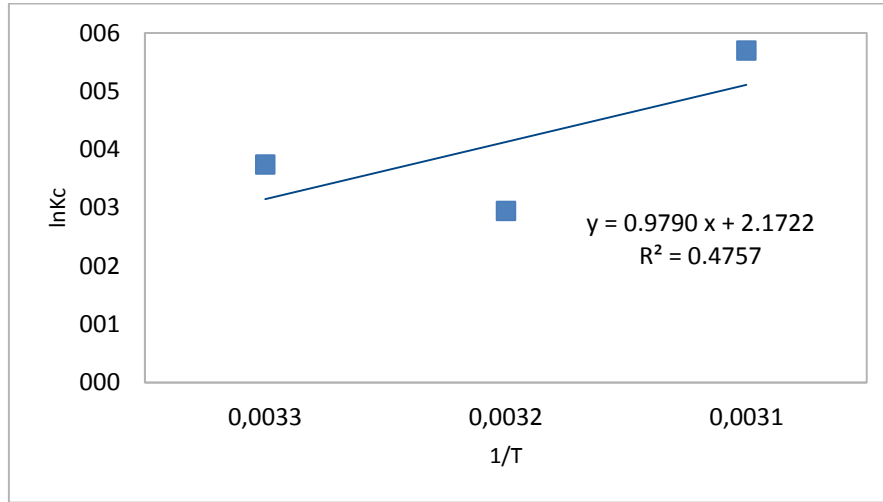
$\Delta G^0 = -RT \ln K_c$ eşitliği vasıtasıyla, $\ln K_c$ değerinin $1/T$ değerine karşı gelen verinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden entalpi değişimi ve kesim noktasından ise entropi değişimi hesaplanır. Sorpsiyonun endotermik olduğunu entalpi değişiminin pozitif verileri belirlemektedir. Gibbs serbest enerjisinin negatif verileri desorpsiyonun kendiliğinden oluştuğunu işaret etmektedir. Başka bir ifadeyle sorpsiyon işleminin geçerliliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile belirlenir. Entropi değişiminin pozitif verileri ise katı ile çözelti ara yüzeyindeki karşılaşılma olasılığının artışı belirtmektedir (Kabak, 2008).



Şekil 4.16. Kristal Violet için çizilen termodinamik grafik (50 mg/L)

Çizelge 4.16. Mardin/Derik kili tarafından adsorplanan Kristal Violet için hesaplanan termodinamik parametreler (50 ppm)

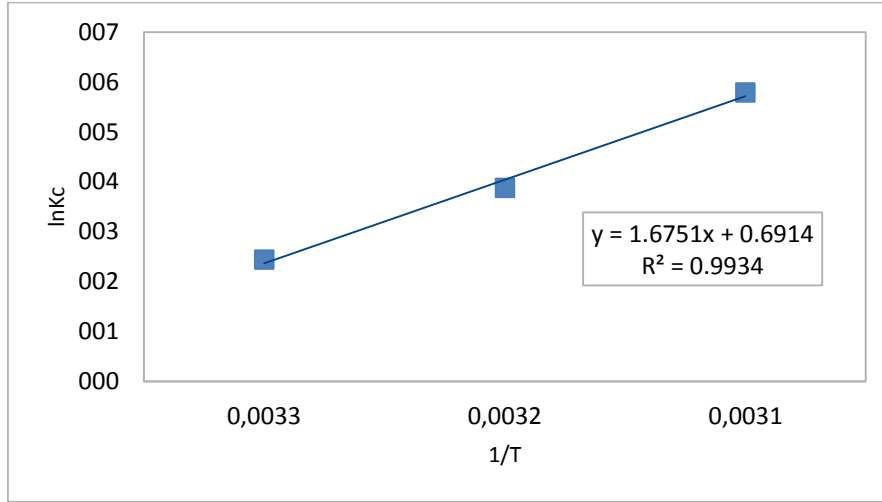
T (Kelvin)	Kc	ΔG° , J/mol	ΔH° , J/mol	ΔS° , J/mol.K
303	65.9344	-0.0038		
313	132.7256	-0.0018	353.8183	1.5228
323	156.4803	-0.0015		



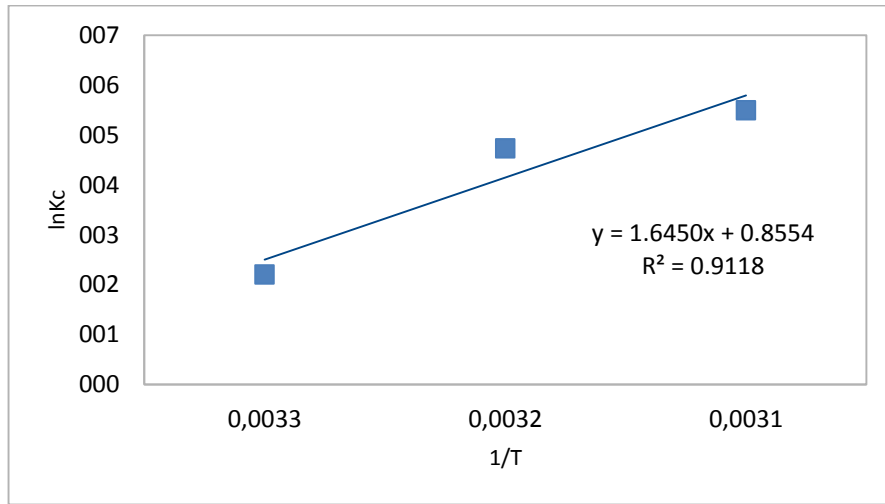
Şekil 4.17. Kristal Violet için çizilen termodinamik grafik (75 mg/L)

Çizelge 4.17. Mardin/Derik kili tarafından adsorplanan Kristal Violet için hesaplanan termodinamik parametreler (75 ppm)

T (K)	Kc	ΔG° , J/mol	ΔH° , J/mol	ΔS° , J/mol.K
303	42.2900	-0.0085		
313	18.9803	-0.0179	780.8641	2.8399
323	299.6012	-0.0012		



Şekil 4.18. Kristal Violet için çizilen termodinamik grafik (100 mg/L)



Şekil 4.19. Kristal Violet için çizilen termodinamik grafik (125 mg/L)

Çizelge 4.18. Mardin/Derik kili tarafından adsorplanan Kristal Violet için hesaplanan termodinamik parametreler (100 ppm)

T (K)	Kc	ΔG° , J/mol	ΔH° , J/mol	ΔS° , J/mol.K
303	11.5329	-0.0393		
313	48.6401	-0.0096	1360.5307	4.6857
323	328.8153	-0.0014		

Çizelge 4.19. Mardin/Derik kili tarafından adsorplanan Kristal Violet için hesaplanan termodinamik parametreler (125 ppm)

T (K)	Kc	ΔG° , J/mol	ΔH° , J/mol	ΔS° , J/mol.K
303	9.0713	-0.0611		
313	113.9954	-0.0052	1345.7662	4.6472
323	243.5227	-0.0024		

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Mardin/Derik kili tarafından Kristal Violetin adsorpsiyonu farklı sıcaklık ve derişimlerdeki davranışı araştırılmıştır. Kristal Violetin boyarmaddesinin Mardin/Derik kili üzerindeki adsorpsiyonunun zamana bağılı olarak değerlendirildiğinde ise adsorplanan boya miktarının sabit kaldığı değer denge süresini verir. Yaptığımız deneysel çalışmalarda adsorpsiyonun yaklaşık 50. dakikadan sonra dengeye ulaştığı gözlenmiştir. Sulu ortamdan Kristal Violetin Mardin/Derik kilinin üzerindeki adsorpsiyonuna etki eden parametreler incelenmiş ve optimum alım koşulları tespit edilmiştir. Kristal Violetin konsantrasyonu karıştırma süresi ve sıcaklıkla adsorpsiyon veriminin değiştığı saptanmıştır.

Çizilen eğrilerde Freundlich izoterm sabitlerinin hesaplanması için doğal pH'sı 6,75'de çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerindeki adsorpsiyonunun korelasyon faktörü Freundlich izotermi için sırasıyla $T_1 = 303 \text{ K}$ 'de $R^2 = 0.9441$; $T_2 = 313 \text{ K}$ 'de $R^2 = 0.9660$; $T_3 = 323 \text{ K}$ 'de $R^2 = 0.9667$ ve Langmuir izotermi için $T_1 = 303 \text{ K}$ 'de $R^2 = 0.6319$; $T_2 = 313 \text{ K}$ 'de $R^2 = 0.6478$; $T_3 = 323 \text{ K}$ 'de $R^2 = 0.6590$ verileri elde edilmiştir. Korelasyon faktörleri incelendiğinde Kristal Violetin, Mardin/Derik kili üzerindeki sorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon izotermine daha çok uyum sağladığı gözlemlenmiştir.

Kristal Violetin Mardin/Derik kili üzerine adsorpsiyonu için hesaplanan ΔH° değerinin pozitif olması prosesin endotermik olduğunu göstermektedir. Ayrıca Gibbs serbest enerjisinin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

Sorpsiyon sırasında Kristal Violet çözeltisi ve Mardin/Derik kili arayüzeyinde düzensizliğin arttığını ΔS° 'nin pozitif değerlerinden anlaşılmaktadır. Entalpik ve entropik katkılarla sorpsiyon prosesleri oluşur ve bu durum tepkimenin kendiliğinden olup olmadığını gösterir.

Sorpsiyon olayının arttığı; çözeltideki Kristal Violet çözeltisinin Mardin/Derik kili ile temas süresinin artmasıyla doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyonun karıştırma zamanı ile eşdeğer olarak fazlaştığı ve bunun başlangıçta hızlı bir şekilde daha sonra ise giderek azaldığı tespit edilmiştir. Böylece sorpsiyon olayında karşılaşılabilecek bir sonucun gerçekleştiği görülmüştür. Taranan çalışmalardaki veriler

yaptığımız çalışmadaki sonuçları destekler mahiyettedir. (Kul, 1999; Akyüz ve ark., 2001; Abollino ve ark., 2003; Çokadar ve ark., 2003; Çalışkan ve ark., 2005; Koyuncu ve ark., 2005).

Mardin/Derik kili üzerindeki Kristal Violetin farklı sıcaklık değerleri için sorpsiyon kinetiğinin Psödo ikinci dereceden modele daha iyi uyum sağladığı kanısına varılmıştır. Korelasyon faktörü ise R^2 0.99 olarak bulunmuştur. Literatür kısmında belirtilen çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiş ve yaptığımız çalışmayı destekler mahiyetindedir. (Bozkan 2012, Özdemir 2012, Ceyhan 2013, Demiral 2016, Türkyılmaz 2018).

Sorpsiyon proseslerinde ortamın pH'ı oldukça önemli bir etkidir. Bunun nedeni pH'ın sorbentin yüzey yüküne ve adsorbantın iyonlaşma derecesine etki etmesine bağlanabilir. Yaptığımız deneysel çalışmada Mardin/Derik kili üzerine Kristal Violet boyar maddesinin sorpsiyonuna pH'ın etkisi olarak 6.75'deki değeri incelenmiştir. Deneysel çalışmalar farklı pH değerlerinde tekrar edilerek sorpsiyon olaylarının mekanizmasının aydınlatılmasında önemli bir rol alabilir.

6. KAYNAKLAR

- Akıncı, Ö., 1967. Eskisehir-L24-C1 Paftasının jeolojisi ve tabakalı lületaşı zuhurları.
- Anonim, 2018. <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/klorit>.
- Ardalı, Y., 1990. *Endüstriyel Atıksulardan Ağır Metallerin Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması*, 19 Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 118s
- Bağdat Yaşar, S, Özcan, M. 2004. Kristal violetin çözücü ekstraksiyonu ile sulu çözeltilerden geri kazanımı. Balıkesir Üniversitesi *Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **6** (2), 50-58.
- Balcı, B., Erkurt, F.E., Güner, E.D., Turan, E.S. 2016. Atık kuvarsitin sulu çözeltilerden kristal violet gideriminde adsorbent olarak denenmesi. Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği. *IMUCO*. **25**.
- Başer, İ., İnanıcı, Y., 1990. *Boyar Madde Kimyası*, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Yayınları No:482, İstanbul, 214 S.
- Bates, A. N., Spencer, D. Wain, R. 1962. Investigations on Fungicides. *Annals of Applied Biology*, **50**: 21-32.
- Bozkan, H. (2012). *Azo boyalarının zeytin atığı (pirina) kullanılarak adsorpsiyon metodu ile giderimi* (Doctoral dissertation, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Catalfamo P., Arrigo I., Primerano P., Corigliano F., 2006. Efficiency of zeolitized pumice waste as a low-cost heavy metals adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, **134**(1-3):140-143.
- Ceyhan, A , Baytar, O , Güngör, A , Saygılı, E , Söylemez, C . "Formaldehit ile modifiye edilmiş iğde çekirdeği kullanılarak sulu çözeltilerden malahit yeşilinin uzaklaştırılması". Selçuk Üniversitesi Mühendislik, *Bilim Ve Teknoloji Dergisi* 1 2013: 1-8.
- Çalışkan, E., 2005. *Asi Nehri'nde Su, Sediment ve Karabalık (Clarias gariepinus burchell, 1822)'ta Ağır Metal Birikiminin Araştırılması* (yüksek lisans tezi). Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- Çokadar, H., İleri, R., Ateş, A., & İzgi, B. (2003). Nikel (II) iyonunun sulu ortamdan granül aktif karbon (GAK) ile giderilmesi. *Ekoloji çevre dergisi*, **46**, 38-42.
- Demiral, İ. 2016. Kabak çekirdeği kabuğundan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden boyarmadde gideriminde değerlendirilmesi. AKÜ *FEMÜBİD* **16** Özel Sayı (212-217)
- Eren, H.A., Anış, P., 2006. Tekstil boyama atıksularının ozonlama ile renk giderimi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt **11**, Sayı **1**.
- Erkut, E., 2008. *Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Ersoy, B , Dikmen, S , Günay, A , Evcin, A . 2015. "Bazik mavi-16 boyarmaddesinin kil üzerine adsorpsiyonu". *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi* **1**: 29-38.
- Gökkuş, Ö , Çiner, F. 2013. "Dispers sarı 119 ve dispers kırmızı 167 içeren atık suların fenton oksidasyon prosesi ile renk ve koi giderimlerinin incelenmesi". *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi* **25**.
- Granguist, W.T., Amero, R.C., 1948. Low temperature nitrogen adsorption studies on attapulgit. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**: 3265-3270.
- Grim, R. E. (1953) *Clay mineralogy*: McGraw-Hill Book Co., Inc., 384 pp.

- Grim, R.E. (1968) *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, New York.
- Gürkan, E., Çoruh, S. 2017. "Atık döküm kumu ile katyonik boyarmaddelerin adsorpsiyon çalışmaları". Celal Bayar Üniversitesi *Fen Bilimleri Dergisi* **13**: 515-521.
- Güven, M., 2008. *Sivrihisar Yöresi Sepiyoliti'nin Su Adsorpsiyon Özelliklerini İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Güzel, B., 2005. *Bazı Yöresel Killerin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Ho, Y. S., Wang, C. C., 2004. pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion ontotree fern. *Process Biochem.*, **39**:759-763.
- İmamoğlu, M., 1996. "*Pirinç kabuğundan yapılmış aktif karbon üzerinde cu(ii) ve cd(ii) iyonlarının sulu çözeltilerinden adsorpsiyonla uzaklaştırılması*", (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- İnanıcı Y. 1990. Boyar madde Kimyası. Marmara Üniversitesi: Teknik Eğitim Fakültesi, Marmara Üniversitesi Yayınları İstanbul Üniversitesi *Fen Bilimleri Dergisi* **3**: 1-19.
- Kabak, H., 2008. *Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi* (doktora tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana.
- Kalıpcı, E., Şahinkaya, S., Aras, S., Öztürk, M. 2013. Ultrasonik aktifleştirilmiş aktif karbon ile krom (VI) adsorpsiyonu. *Neşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü dergisi Cilt II (1)*. 20-25.
- Karapınar Kapdan, İ., Kargı, F., 2000. Atıksulardan tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi, *Tübitak Turk J Engin Environ Sci*, **24**: 161-169.
- Kaya, N., Yücel, A. T., Konkan, A., Mocur, D., Gültekin, M. 2011. Ceviz kabuğu ve fındık kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden dispers azo boyaların giderimi. *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Dergisi. Cilt 26, No 3*, 509-514.
- Kayacan, S., 2007. *Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden boyar maddelerin Uzaklaştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Ü., Fen Bil. Ens., Ankara.
- Kayıkçı, N., 1989. *Eskisehir yöresi bentonitlerinin yağ ağırtma kapasitelerinin belirlenmesi ve boyarmadde adsorpsiyonlarının incelenmesi*, Doktora Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Eskişehir.
- Koyuncu, H., Kul, A.R., Ceylan, H., Yıldız, N., Çalimli, A., 2005. 3-hidroksibenzaldehitin doğal ve aktive edilmiş bentonit üzerindeki adsorpsiyon denge çalışmaları. *12.Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri*. 05-09 Eylül 2005, Van. 243-244.
- Köylü, E, Gonen, F, Önalın, F. 2015. "Asidik boyarmadde içeren tekstil endüstrisi atıksularından adsorpsiyon yöntemiyle renk giderilmesi". *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A - Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik* **16**: 145-153.
- Kul, A.R., 1999. *Çözelti Ortamında Bulunan Bazı Organik Maddelerin Ticari Aktif Karbonlar Üzerindeki Adsorpsiyonlarının İncelenmesi*, (Doktora Tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Lagergren, 1898. S. Zur theorie der sogennanten adsorption gdöster stoffe.

- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Nas, M.Z., 2006. *Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi*, (Yüksek Lisans Tezi), Gebze Teknik Üniversitesi, Gebze.
- Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W. 1992. Adsorption Techonology For Airand Water Pollution Control. *Lewis Publishers Inc*, Michigan, 347s.
- Önal, G. 2013. *Ham Kil ve Ticari Kil ile Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Uzaklaştırılması* (Yüksek Lisans Tezi).Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü ilköğretim Anabilim Dalı, Van.
- Özcan, A.S., Özcan, A., 2004. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **276**: 39–46.
- Özdemir, N., Bağrıaçık, M., Yılgin, M., Biçer, A., Kar, F., 2012. Aktifleştirilmiş doğal zeolit ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin adsorplanması. *Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, 3-6 Eylül 2012, Koç Üniversitesi. İstanbul
- Özer, A., 2004. Mersin Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, *Adsorpsiyon Kinetikleri Ders Notları*.
- Patterson S., Murray H., 1970. *Clays*, Industrial Minerals And Rocks, American Institute of Mining, Metallurgical And Petroleum Engineering 185- 200.
- Reis, R. A., Rodrigues, L. R. D. A., Resende, K. T. D., Pereira, J. R. A., & Ruggieri, A. C. (2001). Evaluation of ammonia sources to tropical grasses hays treatment. 1. Cell wall contents, buffer capacity and urease activity. *Revista Brasileira de Zootecnia*, 30(3), 674-681.
- Sarıkaya, Y., “*Fizikokimya*”, 5. Baskı, Baran Ofset, Ankara, 2004.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C., 1987. *Chemical Engineering Kinetics*, Third edition, Singapore; McGraw Hill.
- Tantekin, T., 2006. *Malatya Tekstil Fabrikalarından Kullanılan Çesitli Boyaların Atık Kayısından Elde Edilen Aktif Karbon İle Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Malatya.
- Tanyıldızı, M, Uygut, M. 2016. "Çam kozalağıyla bazik mavi 3 adsorpsiyonu". *Fırat Üniversitesi Mühendisli Bilimleri Dergisi* **28**: 169-174.
- Tanyol, M . "Ham ve modifiye edilmiş bentonit kullanılarak sulu çözeltilerden remazol Brilliant Blue R giderimi". *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* **9** (2017): 46-52.
- Türkyılmaz, A. 2018. "Sulu çözeltilerden nano kil (halosit) yüzeyine metilen mavisini adsorpsiyonu ve kinetiği". *Balikesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 1-12.
- Uzunoğlu, D., Özer, A., Özdemir, Z., 2015. Basic Red 46 boyar maddesinin montmorillonitli kireç taşına adsorpsiyonu. *Anadolu Üniv. Bilim ve Tek. Der. - A - Uyg. Bil. ve Müh.* **16** (2).
- Voice, T. C.,& Weber, W. J. 1983. Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids-I. theory and background. *Water Research*, 17(10), 1433-1441.
- Yıldız, S.,1995. *Fizikokimya*.1.Baskı.Bizim Büro Basımevi, Konya.
- Weber, W.J. Ve Morris, J.C., 1964. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J.San. Engt. Div.*, **89**: 31-39.

ÖZ GEÇMİŞ

Mustafa GÜZEL, 1979 yılında Hakkari’de doğdu. İlkokulu Hakkari’de, ortaokulu Erzincan’da, Lise öğrenimini Hakkari’de tamamladı. 1998 yılında girdiği Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölümünü 2004 yılında bitirdi. 2015 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı.

T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 20/12/2018

Tez Başlığı / Konusu: Mardin-Derik Kili Üzerine Bazı Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyon Denge Çalışmaları


Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 21 sayfalık kısmına ilişkin, 20/12/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 14 (On Dört) tür.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.


Mustafa GÜZEL
20/12/2018

Adı Soyadı: Mustafa GÜZEL

Öğrenci No:159102134

Anabilim Dalı: KİMYA

Programı: Fizikokimya

Statüsü: Y. Lisans

Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR


Dr.Öğr.Üyesi Ali Rıza KUL

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR


Prof. Dr. Suat ŞENSOY
Enstitü Müdürü