



**SÜREKLİ VE KESİKLİ
ADSORPSİYON SİSTEMLERİNDE
BASİC YELLOW 2 GİDERİMİNİN
İNCELENMESİ**

Akif ÖZTÜRK

**Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Bilimleri Bilim Dalı
Prof. Dr. Emine MALKOÇ
2016
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SÜREKLİ VE KESİKLİ ADSORPSİYON SİSTEMLERİNDE
BASİC YELLOW 2 GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

Akif ÖZTÜRK

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

**ERZURUM
2016**

Her hakkı saklıdır



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



SÜREKLİ VE KESİKLİ ADSORPSİYON SİSTEMLERİNDE
BASİC YELLOW 2 GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Prof. Dr. Emine MALKOÇ danışmanlığında, Akif ÖZTÜRK tarafından hazırlanan bu çalışma 05/02/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı – Çevre Bilimleri Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Filiz Nuran ACAR

İmza : 

Üye : Prof. Dr. Emine MALKOÇ

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Necla BARLIK

İmza : 

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 10.03/2016 tarih ve 11/28 nolu kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Ertan YILDIRIM
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No:2012/445

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SÜREKLİ ve KESİKLİ ADSORPSİYON SİSTEMLERİNDE BASIC YELLOW 2 GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Akif ÖZTÜRK

Atatürk Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Bilimleri Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Emine MALKOÇ

Bu çalışmada Basic Yellow 2 (BY2) boyar maddesinin hayvan gübresi olan tezek külü ve kil üzerinde sürekli ve kesikli adsorpsiyon sistemlerinde giderimi araştırılmıştır. Tezek külü ile yapılan kesikli çalışmalarda boyar madde başlangıç konsantrasyonu (10-150 mg/L), temas süresi (0-150 dk) pH değerleri (3-8) adsorbent dozu (0.1-4 g/L), karıştırma hızı (80-220 rpm) sıcaklık etkisi (25-45°C), kil adsorbenti ile yapılan kesikli çalışmalarda boya madde başlangıç konsantrasyonu (25-300 mg/L), temas süresi (0-120 dk) pH değerleri (3-8) adsorbent dozu (0.1-2 g/L), karıştırma hızı (180-300 rpm) sıcaklık etkisi (25-45°C) arasında değiştirilerek giderim verimi üzerinde etkileri incelenmiştir. Tezek külü ve kil üzerine BY2'nin gideriminde elde edilen sonuçların izoterm çalışmalarında; deneysel verilerin Freundlich izotermi, Langmuir izotermi, Temkin izotermi ve Dubinin-Radushkevich izotermi modellerine uygunluğu incelenmiştir. Elde edilen deneysel verilerin tüm sıcaklıklarda her iki adsorbent içinde Freundlich izotermine daha çok uygunluk gösterdiği görülmüştür. Tezek külü ve kil üzerine BY2'nin gideriminde elde edilen sonuçların kinetik çalışmalarında; deneysel verilerin yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modellerine uygunluğu incelenmiştir. Her iki adsorbentle yapılan adsorpsiyon denemelerinden elde edilen verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumlu olduğu gözlenmiştir. BY2 boyar maddesinin giderimi üzerine; termodinamik çalışmalar yapılmış hem tezek külünde hemde kilde standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) değerleri negatif olarak bulunmuştur. Kül ile yapılan çalışmada standart entalpi değişimi (ΔH°) ve standart entropi (ΔS°) değerleri de pozitif iken kil ile yapılan çalışmada standart entalpi değişimi (ΔH°) ve standart entropi (ΔS°) değerleri negatif bulunmuştur.

Sürekli sistemlerde tezek külü ile boyar madde gideriminde giriş BY2 konsantrasyonu (100-300 mg/L) kolon yüksekliği (1.5-6 cm), kil ile yapılan denemelerde ise giriş boya konsantrasyonu (100-400 mg/L) kolon yüksekliği (1.5-4.5 cm) değiştirilerek etkileri incelemiştir.

2016, 84 sayfa

Anahtar Kelimeler: Basic Yellow 2, Adsorpsiyon Kinetiği, Kil, Adsorpsiyon izoterm, Tezek külü

ABSTRACT

MS Thesis

INVESTIGATION OF BASIC YELLOW 2 IN THE DISCRETE AND CONTINUOUS ADSORPTION SYSTEMS REMOVAL

Akif ÖZTÜRK

Atatürk University
Engineering Faculty
Department of Environmental Engineering
Department of Environmental Sciences

Supervisor: Prof. Dr. Emine MALKOÇ

In this study, Basic Yellow 2 (BY2) dyes adsorption on clay and dung with the dung of continuous and batch systems have been investigated for the removal of ash. Made with dung ash discrete studies, initial concentration of dye (10-150 mg/L), contact time (0-150 min) pH (3-8) adsorbent dose (0.1-4 g/L) stirring speed (80-220 rpm) effect of temperature (25-45°C); on the other hand, in discrete studies performed with adsorbent clay, by taking the dye initial concentration (25-300 mg/L), contact time (0-120 min) pH (3-8) adsorbent dose (0.1-2 g/L), stirring speed (180-300 rpm), the effect of temperature (25-45°C) the impact on the removal efficiency was investigated by switching the values between above. In isotherm study results obtained from the removal of BY2 onto dung ash and clay; the suitability of the experimental data to the models Freundlich isotherm, and the Langmuir isotherm, and Temkin isotherm and the Dubinin-Radushkevich isotherm were examined. The obtained experimental data in all temperature for both adsorbents, has been shown more in conformity to Freundlich isotherm. In kinetic study results obtained from the removal of BY2 onto dung ash and clay, the conformity of experimental data to the pseudo first order, the pseudo second-order, and the intra-particle diffusion kinetic models were examined. It was observed that the data obtained from adsorption experiments in both adsorbents is compatible with pseudo-second-order kinetic model. On the removal of the (BY2) dyes; the standard Gibbs free energy and thermodynamic studies made in ashes and dung in the hair change (ΔG°) were found as negative values. With the ash of the study standard enthalpy change (ΔH°) and standard entropy (ΔS°) values are positive, while in studies with clay standard enthalpy (ΔH°) and standard entropy (ΔS°) values are negative

BY2 concentration entry in the removal of dyes with dung ash continuous systems (100-300 mg/L) column height (1.5-6 cm), and in trials with clay inlet dye concentration (100-400 mg/L) column height (1.5-4.5 cm) examined the effects of changing

2016, 84 pages

Keywords: Basic Yellow 2, adsorption kinetics, clay, adsorption isotherms Turg ash

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezimin her aşamasında desteğini ve sabrını hiç esirgemeyen, bilgi ve tecrübesini paylaşan Sayın hocam Prof. Dr. Emine MALKOÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yürüttüğüm çalışma süresince maddi manevi desteğini eksik etmeyen çok Değerli Aileme saygı ve sevgilerimi sunarım.

Akif ÖZTÜRK

Ocak, 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Boyar Madde İçeren Atıksuların Arıtma Yöntemleri.....	3
2.1.1. Fiziksel arıtma yöntemleri.....	3
2.1.2. Kimyasal yöntemler.....	4
2.1.3. Biyolojik yöntemler.....	5
2.2. Adsorpsiyon.....	6
2.2.1. Adsorpsiyon türleri.....	7
2.2.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler.....	9
2.2.3. Adsorpsiyon izotermi.....	13
2.2.4. Adsorpsiyon kinetiği.....	16
3. MATERYAL ve METOD.....	18
3.1. Materyal.....	18
3.1.1. Adsorpsiyondan kullanılan adsorbentler maddeler.....	18
3.1.2. Deneyde çalışılan boyanın özellikleri.....	19
3.2. Metod.....	20
3.2.1. Adsorbentlerin adsorpsiyon işlemine hazırlanması.....	20
3.2.2. Adsorbat çözeltisinin hazırlanması.....	20
3.2.3. Deney sistemi.....	21
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	24
4.1. Tezek Külü ve Kilin Karakterizasyonu.....	24
4.1.1. FTIR.....	24
4.1.2. Tem analizi.....	28

4.1.3. BET yüzey alanı analizi	29
4.1.4. Boyut dağılımı analizi	32
4.2. Kesikli Çalışmalar	34
4.2.1. Tezek külü ve kil ile BY2 giderimine başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi	34
4.2.2. Tezek külü ve kil ile BY2 gideriminde pH'nın etkisi	37
4.2.3. Tezek külü ve kil ile BY2 giderimine adsorbent konsantrasyonun etkisi	40
4.2.4. Tezek külü ve kil ile BY2 giderimine karıştırma hızının etkisi	42
4.2.5. Tezek külü ve kil ile BY2 gideriminde sıcaklığın etkisi	44
4.3. Adsorpsiyon İzotermi	46
4.3.1. Tezek külü ile BY2 gideriminde izoterm çalışmaları	46
4.3.2. Kil ile BY2 gideriminde izoterm çalışmaları	51
4.4. Tezek Külü ve Kil ile BY2 Gideriminde Kinetik Çalışmalar	56
4.5. Tezek Külü ve Kil ile BY2 Gideriminde Termodinamik Çalışmalar	66
4.6. Sürekli Adsorpsiyon Çalışmaları	69
4.6.1. Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda BY2 giderimi	69
4.6.2. Tezek külü ve kil ile BY2 giderimine besleme boyar madde konsantrasyonunun etkisi	70
4.6.3. Tezek külü ve kil ile BY2 gideriminde kolon yüksekliğinin etkisi	73
5. SONUÇLAR	77
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ	85

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

a_L	Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg)
b	Birim adsorbent üzerinde tutulan maksimum madde ağırlığı
C	Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir
C_{ads}	Denge anında adsorblanan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)
C_e	Denge anında çözelti ortamında kalan boyar maddenin konsantrasyonudur (mg/L)
C_o	Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/L)
C_s	Çözeltinin doyunluk konsantrasyonu (mg/L)
C_t	Her bir temas zamanında çözültide kalan adsorbat derişimi (mg/L)
k	D-R izotermi sabiti
K	Enerji ile ilgili sabit (L/mg)
k	İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg. dakika)
K_1	Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (1/dak)
k_2	Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg. dakika)
K_F	Adsorblama kapasitesi
k_i	Partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g. Min ²)
K_L	Adsorbentte bağlı sabit (L/g)
k_p	Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g min ^{0.5})
n	Adsorpsiyon yoğunluğu
q_e	Birim adsorbent üzerine adsorblanan madde miktarı (mg/g)
q_{eq}	Hesaplanan, adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
q_m	Adsorbentin maksimum kapasitesi(mg/g)
Q_{max}	Tek tabakalı adsorbent kapasitesi (mg/L)
q_t	t zamanında birim adsorbent üzerine adsorblanan adsorbat miktarı (mg/g)
R	Gaz sabiti (8,314 J/mol K)
T	Mutlak sıcaklık (Kelvin)

t	Zaman (dakika)
α	Başlangıç sorpsiyon hızı (mg/gmin)
β	Kemisorbsiyon için aktivasyon enerjisi ve adsorbent yüzeyinin boyutuyla ilgili parametre (g/mg)
ΔG°	Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH°	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS°	Entropi değişimi (kJ/mol K)
ε	Polanyi potansiyeli

Kısaltmalar

BY2	Basic Yellow 2
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
PSD	Boyut Dağılımı Analizi
K.H	Karıştırma Hızı
Kons.	Konsantrasyon
Ads.	Adsorpsiyon

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Adsorpsiyon mekanizması.....	7
Şekil 3.1. Basic Yellow 2'nin Molekül Yapısı	19
Şekil 3.2. Yukarı akışlı sabit yataklı sürekli adsorpsiyon kolonu.....	23
Şekil 3.3. BY2 tayininde kullanılan kalibrasyon eğrisi	23
Şekil 4.1. BY2 adsorpsiyondan önce tezek külünün FTIR spectrumu	24
Şekil 4.2. BY2 adsorpsiyondan sonra tezek külünün FTIR spectrumu	25
Şekil 4.3. BY2 adsorpsiyondan önce kilin FTIR spectrumu	26
Şekil 4.4. BY2 adsorpsiyondan sonra kilin FTIR spectrumu	27
Şekil 4.5. (a) Tezek külü BY2 adsorpsiyondan önce (b) BY2 adsorpsiyondan	28
Şekil 4.6. (a) Kil BY2 adsorpsiyondan önce (b) kil BY2 adsorpsiyondan	29
Şekil 4.7. (a) Tezek külünün BY2 adsorpsiyonundan önce BET yüzey alanı (b) BY2 adsorpsiyonundan sonra BET yüzey alanı	30
Şekil 4.8. Kilin (a) BY2 adsorpsiyonundan önce BET yüzey alanı (b) BY2 adsorpsiyonundan sonra BET yüzey alanı	31
Şekil 4.9. Adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyon sırasında tezek külünün parçacık boyut dağılımı (adsorbent kons: 0.1 gr/L pH:7.0 karıştırma hızı: 240 rpm başlangıç BY2 kons: 100 mg/L)	32
Şekil 4.10. Adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyon sırasında kilin parçacık boyut dağılımı.....	33
Şekil 4.11. Tezek külü ile BY2 gideriminde boya konsantrasyonunun giderme verimi üzerine etkisi (Adsorbent Kons: 0.1 g/L; Karıştırma hızı (K.H.): 240 rpm; Sıcaklık: 25°C; pH: 5.12)	35
Şekil 4.12. Kil ile BY2 gideriminde boya konsantrasyonunun giderme verimi üzerine etkisi (Adsorbent kons: 0.1 g/L; Karıştırma hızı (K.H.): 240 rpm; Sıcaklık: 25°C; pH: 5.12).....	36
Şekil 4.13. Tezek Külü ile BY2 giderimine pH'ın etkisi (Adsorbent kons: 1 g/L; K.H.: 240 rpm; Sıcaklık: 25°C; Boya konst. 50 mg/L).....	38
Şekil 4.14. Kil ile BY2 giderimine pH'ın etkisi (Adsorbent kons: 1 g/L; K.H.: 240 rpm; Sıcaklık: 25°C; Boya Konst. 200 mg/L).....	39

Şekil 4.15. Tezek Külü ile BY2 giderimine adsorbent konsantrasyonunun etkisi (K.H.: 240 rpm; Sıcaklık: 25°C; Boya konst. 100 mg/L; pH: 5.12)	40
Şekil 4.16. Kil ile BY2 giderimine adsorbentin konsantrasyonunun etkisi (K.H.: 240 rpm; Sıcaklık: 25°C; Boya konst. 300 mg/L; pH: 5.12)	41
Şekil 4.17. Tezek külü ile BY2 giderimine karıştırma hızının etkisi (Adsorbent miktarı: 0.1 g/L; Sıcaklık: 25°C; Boya konst. 50 mg/L; pH: 5.12).....	42
Şekil 4.18. Kil ile BY2 giderimine karıştırma hızının etkisi (Adsorbent miktarı: 0.1 g/L; Sıcaklık: 25°C; Boya konst. 50 mg/L; pH: 5.12)	43
Şekil 4.19. Tezek Külü ile BY2 giderimine sıcaklığın etkisi (Adsorbent miktarı: 0.1 g/L; pH: 5.12; K.H. 240 rpm).....	44
Şekil 4.20. Kil ile BY2 giderimine sıcaklığın etkisi (Adsorbent miktarı.: 0.1 g/L; pH: 5.12; K.H.240 rpm)	45
Şekil 4.21. 25°C’de tezek külü ile BY2 gideriminde adsorpsiyon izotermleri (a) Langmuir izotermi b) Freundlich izotermi c) Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi d) Temkin izotermi).....	47
Şekil 4.22. 35°C’de tezek külü ile BY2 gideriminde adsorpsiyon izotermleri (a) Langmuir izotermi b) Freundlich izotermi c) Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi d) Temkin izotermi).....	48
Şekil 4.23. 45°C’de tezek külü ile BY2 gideriminde adsorpsiyon izotermleri (a) Langmuir izotermi b) Freundlich izotermi c) Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi d) Temkin izotermleri).....	49
Şekil 4.24. 25°C’de kil ile BY2 gideriminde adsorpsiyon izotermleri (a) Langmuir izotermi b) Freundlich izotermi c) Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi d) Temkin izotermleri).....	52
Şekil 4.25. 35°C’de kil ile BY2 gideriminde adsorpsiyon izotermleri (a) Langmuir izotermi b) Freundlich izotermi c) Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi d) Temkin izotermleri).....	53
Şekil 4.26. 45°C’de kil ile BY2 gideriminde adsorpsiyon izotermleri (a) Langmuir izotermi b) Freundlich izotermi c) Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi d) Temkin izotermleri).....	54

Şekil 4.27. 25°C’de tezek külü ile BY2 gideriminde adsorpsiyon kinetikleri (a) Yalancı birinci dereceden kinetik b) Yalancı ikinci dereceden kinetik c) Partikül içi difüzyon kinetik)	57
Şekil 4.28. 35°C’de tezek külü ile BY2 gideriminde adsorpsiyon kinetikleri a) Yalancı birinci dereceden kinetik b) Yalancı ikinci dereceden kinetik c) Partikül içi difüzyon kinetik)	58
Şekil 4.29. 45°C’de tezek külü ile BY2 gideriminde adsorpsiyon kinetikleri (a) Yalancı birinci dereceden kinetik b) Yalancı ikinci dereceden kinetik c) Partikül içi difüzyon kinetik)	59
Şekil 4.30. 25°C’de kil ile BY2 gideriminde adsorpsiyon kinetikleri (a) Yalancı birinci dereceden kinetik b) Yalancı ikinci dereceden kinetik c) Partikül içi difüzyon kinetik)	62
Şekil 4.31. 35°C’de kil ile BY2 gideriminde adsorpsiyon kinetikleri (a) Yalancı birinci dereceden kinetik b) Yalancı ikinci dereceden kinetik c) Partikül içi difüzyon kinetik)	63
Şekil 4.32. 45°C’de kil ile BY2 gideriminde adsorpsiyonun kinetikleri (a) Yalancı birinci dereceden kinetik b) Yalancı ikinci dereceden kinetik c) Partikül içi difüzyon kinetik)	64
Şekil 4.33. Tezek külü ile BY2 adsorpsiyonunda termodinamik grafiği.....	66
Şekil 4.34. Kil ile BY2 adsorpsiyonunda termodinamik grafiği	68
Şekil 4.35. Tezek külü ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı besleme konsantrasyonlarda BY2 atılım eğrisi (pH:7.0 Akış debisi:1.8 ml/dk. Yatak yüksekliği: 4.5 cm Sıcaklık 25°C).....	71
Şekil 4.36. Kil ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı besleme konsantrasyonlarda BY2 atılım eğrisi (pH:5.12 Akış debisi:5 ml/dk. Yatak yüksekliği: 3 cm Sıcaklık 25°C).....	72
Şekil 4.37. Tezek külü ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı kolon yüksekliklerinde BY2 atılım eğrisi (pH:7.0 Akış debisi:7 ml/dk. C ₀ :300 mg/L Sıcaklık 25°C).....	74
Şekil 4.38. Kil ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı kolon yüksekliklerinde BY2 atılım eğrisi (pH:5.12 Akış debisi:5ml/dk. C ₀ :400 mg/L Sıcaklık 25°C)	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu karşılaştırması.....	8
Çizelge 3.1. BY2 boyar maddesinin fiziksel özellikleri	20
Çizelge 4.1. Tezek külü ile BY2 gideriminde elde edilen izoterm sabitleri	49
Çizelge 4.2. Kil ile BY2 gideriminde farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm sabitleri.....	55
Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda ve boyar madde konsantrasyonlarında tezek külü ile BY2 adsorpsiyonundan hesaplanan kinetik katsayılar	60
Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda ve konsantrasyonlarda kil ile BY2 adsorpsiyondan elde edilen kinetik sabitler	65
Çizelge 4.5. Tezek külü ile BY2 gideriminde farklı sıcaklıklarda hesaplanan termodinamik değerler	67
Çizelge 4.6. Kil ile BY2 gideriminde farklı sıcaklıklarda hesaplanan termodinamik değerler	68

1. GİRİŞ

Dünyada nüfusun artmasına bağlı olarak artan birçok yaşamsal faaliyetler, beraberinde endüstriyel gelişmeleri de getirmiştir. İnsanların yaşam standartlarını yükseltmek ve iyileştirmek amacıyla gerçekleştirilen endüstriyel faaliyetler sonucunda, çevre dengesine önemli ölçüde zarar veren kirliliklerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu kirliliklerin bir kısmını zehirli ağır metaller ve tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler oluşturmaktadır.

Boyar madde kullanılan sanayi atık suların arıtılması için fizik, kimyasal ve biyolojik esaslı birçok arıtım yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntemlerle elde edilen renk giderim veriminin atıksu içindeki boyar madde cinsine bağlı olarak değişiklik göstermesi, atıksulardan renk giderimi için en uygun yöntemin seçimini daha da zorlaştırmaktadır. Kimyasal yöntemlerle renk gideriminin de özellikle arıtma sonrasında, su içeriği yüksek oranda çamurun oluşması kimyasal yöntemler için bir dezavantaj teşkil etmektedir. Hidrojen peroksit (H_2O_2), ozon, UV/ H_2O_2 , ultrafiltrasyon, klorlama, fenton, elektrokimyasal gibi yöntemler ile renk giderim verimi yüksek olmasına rağmen, bu yöntemler oldukça pahalı yöntemlerdir.

Boyar madde içeren atıksuların, arıtım yöntemlerinden biri olan adsorpsiyon yönteminde, atıksu içerisinde bulunan boyar madde moleküllerinin bir katı adsorbent yüzeyine bağlanması esastır. Bu etkileşim; adsorpsiyon yönteminin karakteristikleri ve fiziksel özellikler ile açıklanabilir. Adsorbent olarak kullanılan aktif karbon, yüksek adsorplama kapasitesi, yüksek yüzey alanı, mikroporoz yapısı ile en çok kullanılan adsorbenttir. Fakat kullanımı ile ilgili bazı problemler oluşmaktadır. Aktif karbonun pahalı ve rejenerasyon için kullanılan solüsyonların atıksu oluşumuna neden olması, rejenerasyonu sırasında adsorbentin tutma kapasitesinde kayıplar oluşması işletim maliyetini artırmaktadır. Bu durum, Boyar maddelerin adsorpsiyonu için daha ucuz ve kolay erişilebilir, adsorbentlerin araştırılması sonucunu doğurmuştur.

Bu çalışmada, ülkemizin kısıtlı imkânları göz önüne alındığında, atık su arıtımı konusunda minimum maliyet ile maksimum verimin elde edilebileceği arıtım teknolojilerinin araştırılması, geliştirilmesi, kullanılması ve evre mühendisliğinde yaygın olarak kullanılan pahalı bir adsorbent olan aktif karbona alternatif adsorbent araştırılması amaçlanmıştır. Çevreye atık olarak atılan materyallerin, atık su arıtımında kullanılarak değerlendirilmesi ülke ekonomisine de büyük ölçüde katkıda bulunacaktır. Bu maddelerin adsorpsiyon işleminde adsorbent olarak kullanılması ile hem bu maddelerin geri kazanımı sağlanmakta hem de kullanılacak adsorbentlerin atık olarak bırakılan ortamlarda meydana getirdiği evre kirliliğinin oluşması önlenmektedir.

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde kullanılan bir boyar madde olan Basic Yellow 2 (BY2)'nin adsorpsiyon yöntemi ile arıtılması için adsorbent olarak hayvan gübresi tezek külü ve kil kullanılmıştır. Bu alışmada BY2 boyar maddenin kesikli ve sürekli sistemde giderilmesi, sonuçların adsorpsiyon izotermlerine uygunluğunun incelenmesi ve matematiksel modeller çıkarılarak sürekli sistemde uygulanabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon mekanizması kinetik ve termodinamik olarakta incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Boyar Madde İçeren Atıksuların Arıtma Yöntemleri

2.1.1. Fiziksel arıtma yöntemleri

Fiziksel arıtım yöntemleri başlıca adsorpsiyon, iyon değişimi, membran filtrasyonudur. Bu metotlar atık su arıtımında kolayca uygulanabilmektedir.

Membran Filtrasyonu

Bu metod atıksularda boyar maddelerin arıtılmasında en çok tercih edilen fiziksel yöntemlerden biridir (Kocaer ve Alkan 2002). Membran filtrasyonu, arıtma işleminde çıkan suyun yeniden kullanımı ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı için bir yöntem olarak sayabiliriz (Cing 2001). Bu yöntemin, diğer fiziksel yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığı, mikrobiyal faaliyetlere ve beklenmedik bir kimyasal çevreye karşı dirençli olmasıdır (Kocaer ve Alkan 2002). Bu yöntemin kullanıldığı sistemlerde yoğunlaşan maddenin uzaklaştırılması problemi ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle renk gideriminde tek başına kullanılmamaktadır (Cing 2001).

İyon Değişimi

İyon değişimi, belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine denir. Bu yöntem iyonların katı yüzeyine tutunması elektrostatik çekim kuvvetlerin etkili olmasıyla açıklanmaktadır. İyon değişimi adsorpsiyondan daha karmaşık olsa da, elde edilen sonuçlar ve genel teknikler benzemektedir (Weber 1972). Boyar madde içeren atıksuların arıtılmasında bu yöntemin kullanılması yeterince yaygın değildir. Bunun nedeni ise, bu yöntemle arıtılarak olumlu sonuç alınan boyar maddelerin kısıtlı olmasıdır. İyon değişimi avantajları, çözücünün kullanıldıktan sonra

iyileştirilmesi, çözüne bilir boyar maddelerin etkin bir şekilde giderilmesi ve rejenerasyonla adsorbent kaybının olmamasıdır (Robinson *et al* 2001).

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, atıksuda çözülmüş boyar madde moleküllerin çözücüyü reddetme veya adsorbentte olan ilgisi veya her ikisinin kombinasyonu sonucu adsorbent yüzey üzerinde birikimi işlemidir. Atıksuların arıtılmasında adsorpsiyon yöntemi hem etkili ve hem de ucuz olması nedeniyle yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca adsorpsiyon yöntemi endüstriyel atık suların arıtılmasında birçok uygulama alanlarına sahip olması nedeniyle Çevre mühendisliğinde kullanılan önemli bir arıtım tekniğidir. Ancak adsorpsiyon olayında kullanılacak adsorbent maddenin etkili ve ekonomik olması gerekmektedir (Genç 2005).

2.1.2. Kimyasal yöntemler

Başlıca kimyasal yöntemler; koagülasyon, fotokimyasal, flokülasyon ve elektrokimyasal arıtma gibi yöntemleridir.

Kimyasal Flokülasyon ve Koagülasyon Yöntemi

Bu yöntem, kimyasal maddeler kullanılarak floklaşma ve koagülasyon oluşturma ile gerçekleştirilir. Bu yöntemde kullanılan başlıca kimyasallar $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireçtir (Kocaer ve Alkan 2002). Katyonik boyar maddelerin kimyasal yapılarından dolayı zayıf veya hiç koagüle olmaması ve asit, direkt ve reaktif boyar maddelerin koagüle olmakla beraber oluşan flokların kalitesinin çok zayıf olması ortama flokülant ilavesi ile çökeltme verimini arttırmamaktadır. Dispers boyar maddelerde flokülasyon ve koagülasyon yöntemleri ile tam bir renk giderimi elde edilememektedir (Robinson *et al* 2001).

Fotokimyasal Arıtım

Fotokimyasal arıtım yöntemi, boyar maddelerin moleküllerini hidrojen peroksit ile UV radyasyonu ile CO₂ ve H₂O'a dönüştürmektedir. Parçalama olayı yüksek konsantrasyondaki hidroksil radikalleri oluşması ile gerçekleşmektedir. UV ışığı; hidrojen peroksiti aktive iki hidroksil radikaline parçalanmasını sağlayarak, organik maddenin kimyasal oksidasyonunu gerçekleştirilir (Kocaer ve Alkan 2002).

Elektrokimyasal Yöntem

Bu yöntem, demir ve alüminyum bileşiklerini oluşturmak için demir veya alüminyum elektrot kullanılması prensibine dayanmaktadır. Elektrokimyasal yöntem asidik boyar maddelerin gideriminde kullanılmaktadır. Bu yöntemde oluşan floklar kendiliğinden çökelmekte ve bu çökeltme, ortama inorganik maddelerin ilave edilmesi ile oluşan çökeltmeden daha iyi bir şekilde meydana gelmektedir (Cing 2001). Ayrıca bu yöntem; toplam organik karbon, askıda katı madde, renk ve ağır metallerin atıksularda uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Bu yöntemde arıtım sırasında oluşan kloroorganik bileşiklerinin miktarının yüksek olması bu yöntem için dezavantajdır (Naumczyk *et al* 1996).

2.1.3. Biyolojik yöntemler

Biyolojik yöntemler biyosorpsiyon aerobik, ve anaerobik olmak üzere üçe ayrılırlar.

Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, çeşitli bileşiklerin biyolojik kökenli malzemeler tarafından ortam pH'sına bağlı olarak pasif ve aktif alınımı olarak tanımlanır. Aktif alınım, yüzey çöktürme, kirleticinin hücre içine alınması, redoks reaksiyonlar, kovalent bağ oluşumu hücre zarında sitoplazmaya taşınım ve sitoplazmadaki protein, lipit gibi yapılara

bağlanma şeklinde oluşmaktadır. Pasif alınımla, biyosorbent yüzeyindeki aktif merkezlere yüzey adsorpsiyonu karmaşık mekanizmalarla gerçekleşmektedir. Bu yöntem ile arıtımda; ölü bakteriler, mantarlar ve maya kullanılmaktadır. Boyar madde içeren atıksu çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır (Kertmen 2006).

Aerobik Arıtım

Boyar madde içeren atıksuların aerobik arıtılmasında kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için, birçok boya bileşiği biyolojik olarak indirgenmeye karşı dirençlidir. Bu yöntem ile boyar maddeler bakteriler üzerine adsorbe edilerek giderilmektedir. Aerobik arıtım ile atıksuda çözülmüş halde bulunan bazı, bazı azo ve direkt boyar maddeler mikroorganizmalar tarafından indirgenmemektedir. (Willmott *et al* 1998).

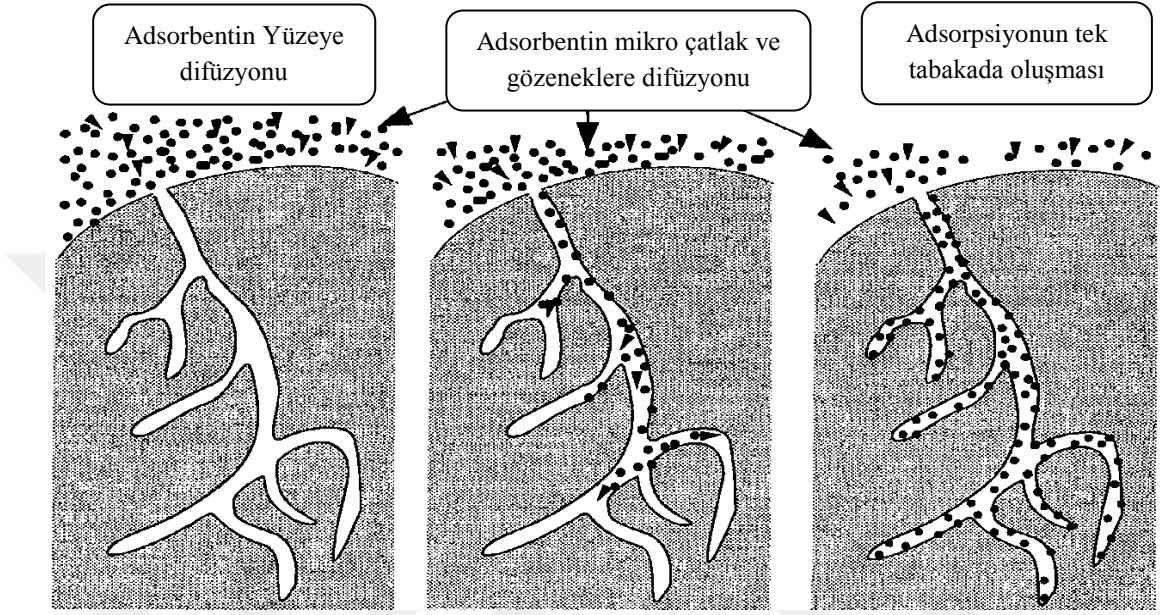
Anaerobik Arıtım

Özellikle aerobik ortamda parçalanamayan reaktif azo boyar maddelerin gideriminde anaerobik arıtım etkili olmaktadır. Anaerobik olarak renk gideriminin olabilmesi için fazladan karbon kaynağına ihtiyaç vardır. Karbonun metan ve karbondioksit dönüşmesi sonucunda elektronlar açığa çıkar. Açığa çıkan bu elektronlar son elektron alıcısı olarak reaktif boyayı kullanır ve azo bağının indirgenmesini sağlar. Bu işlem oksijenin varlığında gerçekleşmemektedir. Bu nedenle aerobik prosesden önce anaerobik şartlarda azo bağının kırılması sağlanmalıdır (Robinson *et al.* 2001).

2.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; bir iyonun veya bir molekülün, farklı bir katını yüzeyinde ya da boşluklarında yoğunlaşması, birikmesi olayına denir. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya da adsorbent denir. İyon ve molekülün bu katının yüzeyindeki mikro çatlaklarda ve gözeneklerde birikmesi olayına da kılcal adsorpsiyon denir (Karaboyacı 2010). Adsorpsiyonda adsorbat molekülleri ilk önce adsorbent

yüzeyine difüzyon olmaktadır. Adsorpsiyon devam ettikçe adsorbat molekülleri adsorbent kılcallarına difüze olarak kılcal adsorpsiyonu oluşturmaktadır. Bu mekanizma Şekil 2.1’de görülmektedir.



Şekil 2.1. Adsorpsiyon mekanizması

2.2.1. Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyon türünün belirlenmesinde elektriksel çekim, Van der Waals etkileşmesi ve kimyasal yapı etkili dikkate alırız. Adsorbent ve adsorbat arasındaki etkileşmeye bakarak, kimyasal adsorpsiyon, değişim veya fiziksel adsorpsiyon olduğu sonucuna varılabilir (Öztürk 2006).

Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon işleminde adsorbent ile adsorbat arasında kimyasal bir bağ oluşur ve bu bağ genelde kovalent bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda meydana gelir ve adsorpsiyon adsorbent yüzeyinde bağlanacağı yer kalmayınca

kadar devam etmektedir. Çizelge 2.1’de kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon karşılaştırması verilmiştir (Özer 2004).

Çizelge 2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu karşılaştırması

Karşılaştırma	Kimyasal Adsorpsiyon	Fiziksel Adsorpsiyon
Adsorbent	Bazı katılar	Tüm katılar
Adsorbat	Kimyasal olarak reaktif bazı gazlar	Kritik sıcaklığın altındaki bütün gazlar
Adsorpsiyon Sıcaklık	Yüksek sıcaklıklarda	Düşük sıcaklıklarda
Adsorpsiyon Isısı	Yüksek	Düşük
Etkileyen Kuvvetler	Kimyasal bağ kuvvetleri	Van der Waals kuvvetler
Yüzey Örtme	Tek tabakalı	Çok tabakalı
Tersinirlik	Çok zor tersinir	Yüksek oranda tersinir
Önemi	Aktif merkez alan tayini,	Gözenek boyutu ve yüzey alanı tayini

Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon; adsorblanan madde ile adsorplayan madde arasındaki Van der Waals etkileşmesinden oluşan adsorpsiyon türüdür. Van der Waals kuvveti, birbiri ile kimyasal reaksiyona girmeyen atomlar için çekici bir kuvvettir. Bu kuvvetler uzun mesafede etkili olmalarına rağmen zayıftırlar. Bu adsorpsiyonda adsorblanan moleküller, adsorbent yüzeyinde hareketli durumdadırlar. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbent yüzeyine bağlanan molekülün ya da iyonun yapısı değişmediğinden adsorplama geri dönüşümlüdür (Smith 1981).

Değişim Adsorpsiyonu

Bu adsorpsiyon türü iyon değiştirmeye dayanan bir adsorpsiyon türüdür. Yani bir maddenin iyonlarının, diğer maddenin yüzeyindeki yüklü alanlara doğru elektrostatik çekim sonucu birikmesi olayına denir. Değişim adsorpsiyonu, elektriksel çekim kuvvetinden dolayı gerçekleştiği için elektrik yükü fazla olan iyonlarda, küçük boyutlu iyonlardan daha fazla görülmektedir (Smith 1981).

2.2.2. Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyon üzerinde etkili olan başlıca parametreler, yüzey alanı, adsorbentın yapısı ve parçacık boyutu, adsorbat çözünürlüğü ve molekül büyüklüğü, karıştırma hızı, adsorbat yapısı, pH değeri, temas süresi ve sıcaklıktır (Kılıç 2004).

Adsorbentın Yüzey Alanının Etkisi

Adsorpsiyon, adsorbentın yüzeyinde ve adsorbentın yüzey boşluklar arasında gerçekleşen bir olaydır. Adsorpsiyon olayı adsorbentın yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Adsorbentın yüzey alanı arttıkça adsorblama miktarı da artmaktadır. Spesifik yüzey alanı; adsorbentın toplam yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılan kısmı olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon, adsorbentın birim yüzey alanı ve çok gözenekli olması ile artış göstermektedir. Adsorbentın yüzey alanı genişledikçe adsorblanan madde miktarı da artmaktadır (Humphrey 1973).

Adsorbentın Partikül Boyutunun Etkisi

Adsorbentın partikül boyutunda adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Parçacık boyutu küçüldükçe adsorpsiyon hızı artmaktadır. Adsorpsiyon olayında kullanılan adsorbentın parçacık boyutu küçüldükçe, yüzey alanında artacak ve bu nedenle adsorpsiyon miktarı da artacaktır. Yani adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan düşük partikül boyutuna sahip

adsorbentin adsorblama hızı, yüksek partikül boyutuna sahip adsorbentin adsorblama hızından daha büyüktür (Keskinler 1994).

Adsorbat Molekülünün Büyüklüğünün Etkisi

Adsorbentin gözenekli yapıda ve parçacık boyutu önemli olduğu gibi, adsorbat maddenin boyutu da önemlidir. Adsorbat molekülü ne kadar küçük boyutlu olursa o kadar kolay adsorbe edilebilir. Büyük boyutlu tanecikler, adsorbentin gözeneklerini tıkayabilir ve küçük boyutlu taneciklerin bu gözeneklere girişini engelleyebilir. Bu nedenle adsorpsiyon miktarında azalmalara neden olmaktadır. Ama küçük boyutlu parçacıklar, diğer parçacıklara göre daha hızlı hareket edeceklerinden, büyük boyutlu parçacıkların giremeyeceği gözeneklere girebilmektedirler (Kumar and Parkodi 2006).

Adsorbatın Çözünürlüğünün Etkisi

Adsorpsiyon olayında en önemli faktörlerden birisi de adsorbatın çözünürlüğüdür. Adsorpsiyon verimi ile adsorbat çözünürlüğü arasında ters bir oran vardır. Yani, çözünürlük ne kadar yüksek olursa adsorbat ile çözünürlüğün gerçekleştiği çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli olmaktadır. Bu nedenle adsorpsiyon miktarıda o kadar düşük olmaktadır. Bunun yanında, iyonlaşan moleküller ele alındığında, nötr moleküllerin, yüklü moleküllere göre daha iyi adsorblandığı görülmektedir (Öztürk 2007).

pH Etkisi

Adsorpsiyon olayını etkileyen en önemli faktör pH'dır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği çözeltinin pH değeri, adsorpsiyon veriminde büyük oranda etkilemektedir. Adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği ortamın asidik ya da bazik olması; hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde yüzeye tutunmalarından dolayı, diğer iyonların adsorblanması, çözeltinin pH değerinden etkilenmektedir. Adsorpsiyonda işleminde farklı iyonlar farklı pH değerlerinde adsorbe olabilmektedir. Katyonik iyonlar yüksek

pH değerlerinde adsorbe olurken, anyonik iyonlar düşük pH değerlerinde adsorbe olurlar. Bunun nedeni; adsorbentin yüzeyinin negatif veya pozitif yüklenmesi ile ilgilidir. pH etkisi, adsorbent türüne, adsorbent türünün çözeltideki davranışına ve adsorblanan iyonların türüne göre de değişmektedir (Tchobanoglous 1991).

Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon işlemi endotermik veya ekzotermik olarak değişir. Genellikle sıcaklık artmasıyla reaksiyon hızının da arttığı bilinmektedir. Adsorpsiyon işleminde sıcaklık adsorblama hızını ve miktarını etkilemektedir. Sabit basınç altında gerçekleşen reaksiyonlardan entalpi değişimi (ΔH°), sistemin adsorblandığı ısıya eşittir. Reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı adsorbluyorsa, (ΔH°) pozitif ve reaksiyon endotermik ve (ΔH°) negatifse ekzotermiktir. Adsorblamanın Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki eşitlik ile belirlenir (Yadava 1991).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_c) \quad (2.1)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.2)$$

$$\ln K_c = - \Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R \quad (2.3)$$

Adsorpsiyon denge sabiti ise,

$$K_c = C_{ads}/ C_e \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilir (Yadava *et al.* 1991; Acemioğlu ve Alma 2001).

ΔH° ve ΔS° sırasıyla, $\ln K_c$ 'ye karşı $1/T$ 'nin grafiğinin eğiminden ve kesişim noktasından hesaplanır

Karıştırma Hızının Etkisi

Adsorpsiyon hızı, adsorpsiyon olayının gerçekleştiği ortamın karıştırma hızına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Adsorpsiyon hızı, çözelti içinde hareket eden ve yayılan moleküllerin hızına, adsorbentın gözeneklerine erişebilen moleküllerin hızına bağlı olarak değişmektedir. Adsorpsiyon işleminde düşük karıştırma hızı, çözelti içerisindeki adsorbentın çökmesine yol açabilir ve adsorpsiyon hızını ve miktarını azaltabilir. Yüksek hızda ve devamlı olarak karıştırılan çözeltinin içerisindeki moleküllerin adsorbentın yüzeyine temas etme oranı daha fazla ve gözeneklerine girme olasılığı daha yüksektir (Paul 1999).

Temas Süresi Etkisi

Adsorpsiyon olayında, adsorpsiyon hızına ve miktarına etki eden etkenlerden birisi de temas süresidir. Adsorpsiyon çalışmalarında; temas süresi kısa olmasına rağmen, başlangıçta mevcut olan yüksek yüzey alanının, nedeniyle adsorblama miktarında bir artış olmaktadır. Temas süresinin artması ile yüzey alanının, azalması ve adsorbat miktarının azalması adsorpsiyon miktarını da azaltacaktır.

Doygunluk değerine ulaşılmasıyla birlikte adsorpsiyon dış yüzey yerine adsorbentın gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle, artan temas süresi, adsorblamanın azalmasına yol açmaktadır. Gözeneksiz olan adsorbentlarda denge noktasına kısa bir sürede ulaşılmakta ve adsorpsiyon hızı zamanla hızla düşmektedir. Gözenek boyutu büyük ya da çok olan adsorbentlarda ise, denge noktasına daha geç ulaşılmaktadır (Yu 2000).

Başlangıç Adsorbat Derişiminin Etkisi

Çözeltinin içerisinde bulunan adsorbatın derişimine bağlı olarak adsorpsiyon hızı ve miktarı değişecektir. Değişik derişim değerlerinde birim hacimdeki adsorbat miktarı değişeceği için buna bağlı olarak, adsorbat tarafından adsorblanan molekül miktarı da

değişecektir. Adsorblama ilerledikçe çözelti içerisindeki adsorbat miktarı azalacağından, adsorblamanın da yavaşlanması beklenmektedir. Farklı adsorbent ve adsorbatlar kullanıldığında başlangıç derişiminin etkisi de değişmektedir. Örneğin, yüksek metal derişimler adsorpsiyon için uygun olmamaktadır. Genel olarak metal iyonlarının adsorblama yüzdeleri sulu çözeltide metal iyonu derişimi arttıkça azalmaktadır (Erdem 2004).

2.2.3. Adsorpsiyon izotermi

Bir maddenin sabit sıcaklıkta yüzeye bağlanmış miktarının, o maddenin gaz fazı ve çözeltideki konsantrasyonuyla ilişkisini gösteren denkleme adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon işlemi çözeltili ile adsorbent temas ettirildiğinde, adsorblanan maddenin konsantrasyonu, adsorbent üzerindeki konsantrasyonla dengeye gelinceye kadar azalmaya devam eder. Dengeye ulaşılması halinde adsorblanan maddenin çözeltili içindeki konsantrasyonu sabit kalır. Sabit sıcaklıkta dengeye ulaşan çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonuna karşı, birim adsorbent başına adsorblanan madde miktarı grafiği çizilerek izoterm fonksiyonları elde edilir (Kılıç 2004).

Freundlich İzotermi

Freundlich izotermine göre bir adsorbentin yüzeyi üzerinde bulunan adsorblama alanları heterojen ve farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşmaktadır. Bu model aşağıdaki eşitliklerde türetilmiştir (Dinçtürk 2007).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.5)$$

Eşitliğin her iki tarafın logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.6)$$

$\log q_e$ 'nin $\log C_e$ 'ye karşı grafiğe çizilirse K_F ve n sabitleri bulunur.

Langmuir İzotermi

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma Langmuir modeline göre, adsorblanan moleküller adsorbent yüzeyinde doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorblanan adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izotermi katı yüzeyler üzerinde gerçekleşen tutulmanın kimyasal veya fiziksel adsorpsiyon olup olmadığını diğer modellere göre daha iyi açıklamaktadır. Ayrıca, adsorpsiyon hızı, adsorblanan maddenin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Langmuir modeli şu eşitliklerle ifade edilir (Moral 2006).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max}} \quad (2.7)$$

C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe çizilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/b Q_{\max}$ ve $1/Q_{\max}$ sabitlerinin değerini verir. Langmuir izotermi adsorpsiyon işlemine uyumunu bulmak için boyutsuz R_L sabiti hesaplanır ve bu değer 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığını göstermektedir.

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (2.8)$$

Temkin İzotermi

Temkin izotermi, adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri göz önüne almaktadır. Ayrıca çözelti içerisindeki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiştir. Bu modeli ifade eden eşitlikler aşağıda gösterildiği gibidir (Choy *et al* 1999).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad (2.9)$$

Eşitliği doğrusal hale getirirsek;

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} C_e \quad (2.10)$$

Bu eşitlikte; $\frac{RT}{b} = B$ yazılırsa,

$$q_e = B \ln A + BC_e \quad (2.11)$$

eşitliği elde edilir.

q_e değerleri, $\ln C_e$ 'ye göre grafiği çizilirse elde edilen doğrudan A ve B sabitleri bulunur.

Dubin- Radushkevich İzotermi

D-R izoterminden hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar (Dabrowski 2001).

D-R izotermi homojen bir yüzey ve sabit bir adsorpsiyon potansiyeli temeline dayanmaz. Bu izoterm aynı tip gözenekli yapılarda gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerini açıklamada kullanılmaktadır. Matematiksel olarak aşağıda gösterildiği gibi ifade edilir (Ho 1999).

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (2.12)$$

Denklemden;

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.13)$$

$\ln q_e$ 'ye karşılık ε^2 grafiği çizilirse, k ve qm değerleri hesaplanabilir.

Bu izotermden elde ile k sabiti kullanılarak ortalama adsorblama enerjisi bulunabilir.

$$E = (2K)^{1/2} \quad (2.14)$$

Elde edilen enerji değerinin 8-16 kJ/mol arasında olması adsorpsiyon işleminin iyon değişimi, ile enerji değerinin 8 kJ/ mol' den küçük olması adsorpsiyonun fiziksel etkileşme ile olduğunu gösterir. Eğer enerji değeri 16 kJ/ mol' den büyük ise adsorpsiyon işlemi kimyasal etkileşmeler ile açıklanabilir (Kurtoğlu 2006).

2.2.4. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının için önemli bir adımdır. (Ho and McKay 1999). Farklı kinetik eşitlikler mevcut olmakla birlikte deneysel verilerle kinetik modeller arasındaki uygunluk korelasyon çarpanlarının (R^2) 1'e yakın ya da eşit olup olmaması ile değerlendirilir. Nispeten yüksek değerler (R^2) modelin adsorpsiyon kinetiğini başarılı bir şekilde temsil ettiğini gösterir..

Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Acemioğlu 2004).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2.15)$$

$\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle k_1 ve q_e değerleri hesaplanır.

Yalancı İkinci Derecen Kinetik Model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model Y.S. Ho tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Ho and McKay 1999). Bu model,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.16)$$

$$h = k_2 q_e^2 \quad (2.17)$$

t/q_t ve değerlerinin t değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle k_2 ve q_e değerleri hesaplanır.

Partikül İçi Difüzyon Modeli

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki gibi ifade edilir (Weber 1963; Doğan ve Alkan 2003).

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

Hız sabiti k_i , q_t 'nin $t^{1/2}$ karşı çizilen grafiğinin eğiminden hesaplanır. C ise kesişim noktasıdır.

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Materyal

Bu çalışmada, Basic Yellow 2 boyar maddesinin gideriminde kırsal kesimlerde yakıt olarak kullanılan hayvan gübresi (tezek) külü ile kil kullanılmıştır.

3.1.1. Adsorpsiyondan kullanılan adsorbentler maddeler

Hayvan Gübresi (tezek) Külü

Doğu Anadolu Bölgesinde geçim kaynağı hayvancılığa dayanmaktadır. Hayvancılıkla geçimini sağlayan köylerde hayvan gübresi olan tezek ısınma amaçlı yakıt olarak kullanılmaktadır. Yakma sonucu oluşan kül ise çevreye atılmaktadır. Oluşan atıklarda hiçbir şekilde değerlendirmemektedir. Yapılan çalışmada, Ardahan ilinden temin edilen tezek külü kullanılacaktır.

Kil

Deneyde kullanılan kil Erzurum İli Hasankale ilçesinden temin edilmiştir.

Kül ve kil adsorbentlerinin karakterizasyonunu anlamak için FTIR (Fourier Transform Infrared), TEM(Taramalı Elektron Mikroskobu), BET(Brunauer-Emmett-Teller), yüzey alanı, PSD (Boyut Dağılımı Analizi) analizleri yapılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasını anlayabilmek için her iki adsorbentte, FTIR, TEM, BET, PSD analizleri boya adsorpsiyonundan önce ve sonra yapılmıştır.

FTIR analizi Perkin- Elmer Spectrum One model cihaz kullanılarak yapılmıştır. FTIR analizi ile adsorbent yüzeyinde BY2'nin bağlandığı fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.

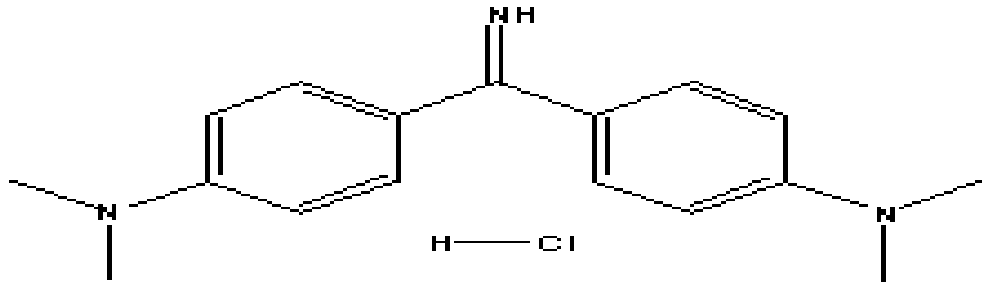
Tem analizleri; JEM-100S elektron mikroskopu kullanılarak yapılmıştır.

BET yüzey alanı analizi; Micromeritics Gemini VI markalı cihaz kullanılarak belirlenmiştir. Adsorblanan gaz olarak %99.999 saflıkta azot gazı kullanılmıştır. Yüzey alanı ölçüm işlemi iki ana basamaktan oluşmaktadır. Bunlardan ilki gaz uzaklaştırma işlemidir. Yeterli miktarda örnek ölçüm hücresine koyularak, vakumda 423°K’de en az 6 saat süreyle gaz uzaklaştırma işlemi yapılmıştır. Böylece katı yüzeyinde ve açık gözeneklerde bulunan nem ve gazlar uzaklaştırılmıştır. Ardından cihazın uygun istasyonuna yerleştirilen gazı uzaklaştırılmış hücre içindeki katı örneğin adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için tamamen otomatik olan sistemin bilgi giriş tuşlarından gerekli veriler girilmiştir. Adsorpsiyon/desorpsiyon süreci boyunca elde edilen ölçüm verileri, doğrudan bilgisayara kaydedilmiştir.

PSD boyut dağılımı analizi; Malvern Mastersize 2000 marka cihazda yapılmıştır.

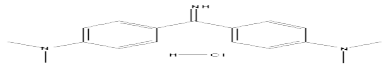
3.1.2. Deneyde çalışılan boyanın özellikleri

Çalışmada kullanılan BY2 boyar maddesi Auramine-O marka olup fiziksel özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Basic Yellow 2'nin Molekül Yapısı

Çizelge 3.1. BY2 boyar maddesinin fiziksel özellikleri

Boyanın Adı	Basic Yellow 2
Molekül Yapısı	
Moleküller Formülü	C ₁₇ H ₂₂ CIN ₃
Molekül Ağırlığı	303,8297
Erime noktası	>250°C
Kaynama Noktası	406,2°C at 760 mmHg
Alevlenme Noktası	199,4°C
Tehlike Sembollü	Toksik
pH	5,12

3.2. Metod

3.2.1. Adsorbentlerin adsorpsiyon işlemine hazırlanması

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan tezek külü ve kil herhangi bir işleme tabi tutulmadan saf halleri ile kullanılmıştır. Her iki adsorbent farklı gözenek çaplarına sahip eleklerde elenerek hazırlanmıştır.

3.2.2. Adsorbat çözeltisinin hazırlanması

Çalışmada kullanılan BY2 boyar madde çözeltisinin 1g/L'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra istenen konsantrasyonlardaki boya çözeltileri stok çözeltilerden saf su ile gerekli seyreltmeler yapılarak kullanılmıştır.

3.2.3. Deney sistemi

Kesikli adsorpsiyon çalışması

Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent olarak tezek külü ve kil kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları, 250 ml'lik çalışma hacmine sahip erlenlerde yürütülmüştür. Çalışmalarda sıcaklık ve karıştırma hızı ayarlı Heidolph MR 3004 satety marka magnetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Kesikli yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, adsorbentin boya çözeltisine eklendiği andaki zaman $t=0$ anı olarak kabul edilerek belirli zaman aralıklarında örnekler alınmıştır. Alınan örnekler, (103 slow) marka $\Phi 125$ mm çapına sahip filtre kâğıdında, süzülerek süzüntüde kalan boya konsantrasyonları UV-180A markalı spektrofotometrede Şekil 3.2'deki kalibrasyon eğrisine göre tayin edilmiştir. Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında, her iki adsorbent ile BY2 boyar maddesinin gideriminde denenen parametreler aşağıda özetlenmiştir.

Kesikli Sistemde Çalışılan Parametreler

-Tezek Külü için;

- pH (3. 0-8. 0)
- Başlangıç boya konsantrasyonu (10-150 mg/L)
- Adsorbent konsantrasyonu (0.1–4.0 g/L)
- Sıcaklık (25-45°C)
- Temas süresi (0-150 dk.)
- Karıştırma hızı (80- 220 rpm)

- Kil için;

- pH (3.0-8.0)
- Başlangıç konsantrasyonu (25-300 mg/L)
- Adsorbent konsantrasyonu (0.1-2.0 g/L)
- Sıcaklık (25-45°C)
- Temas süresi (0-120 dk.)
- Karıştırma hızı (180-300 rpm)

Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda adsorpsiyon çalışmaları

Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda yürütülen adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent olarak tezek külü ve kil kullanılmıştır. Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda her iki adsorbent ile BY2 boyar madde giderimleri incelenirken başlangıç konsantrasyonu ve kolon yüksekliğinin etkileri araştırılmıştır.

Kolon deneyleri, 30 cm yükseklikte, 2 cm iç çapa sahip kolonda yürütülmüştür. (Şekil 3. 1) Kolon peristatik pompa ile yukarı akışlı olarak beslenmiştir. Örnekler belirli aralıklarla çıkıştan alınmış ve deneylere başlangıç boyar madde konsantrasyonunun %90'ı çıkıştan elde edilinceye kadar devam edilmiştir. Sabit yatak adsorpsiyon kolonunda, her iki adsorbent ile boyar madde gideriminde incelenen parametreler aşağıda özetlenmiştir.

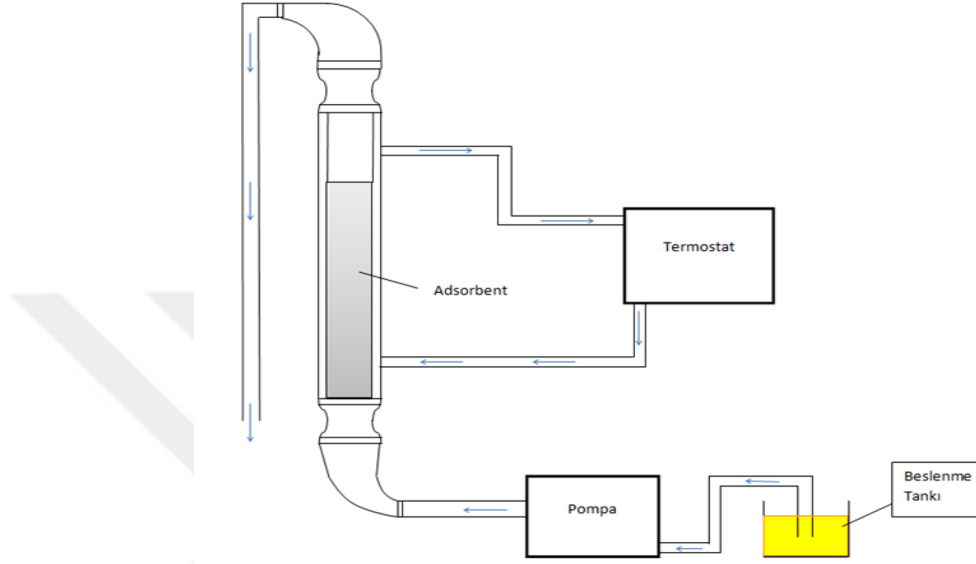
Sürekli Sistemlerde Çalışılan Parametreler

-Tezek külü için;

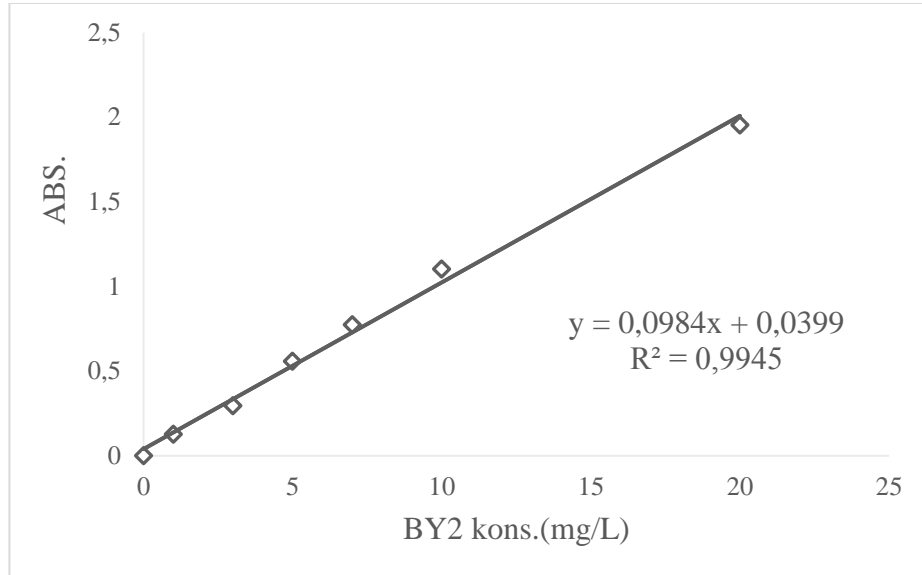
- Giriş boya konsantrasyonu (100-300 mg/L)
- Kolon yüksekliği (1.5-6 cm)

-Kil için;

- Giriş boya konsantrasyonu (100-400 mg/L)
- Kolon yüksekliği (1.5–4.5 cm)



Şekil 3.2. Yukarı akışlı sabit yataklı sürekli adsorpsiyon kolonu



Şekil 3.3. BY2 tayininde kullanılan kalibrasyon eğrisi

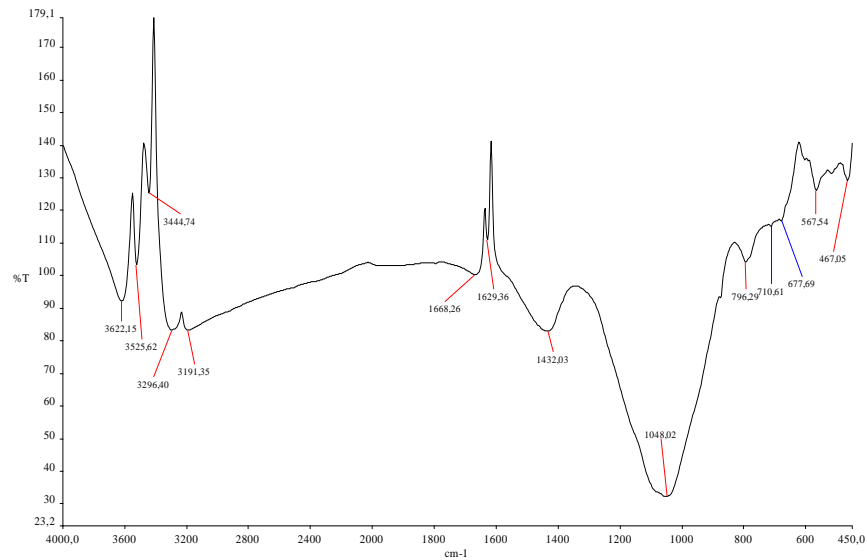
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Tezek Külü ve Kilin Karakterizasyonu

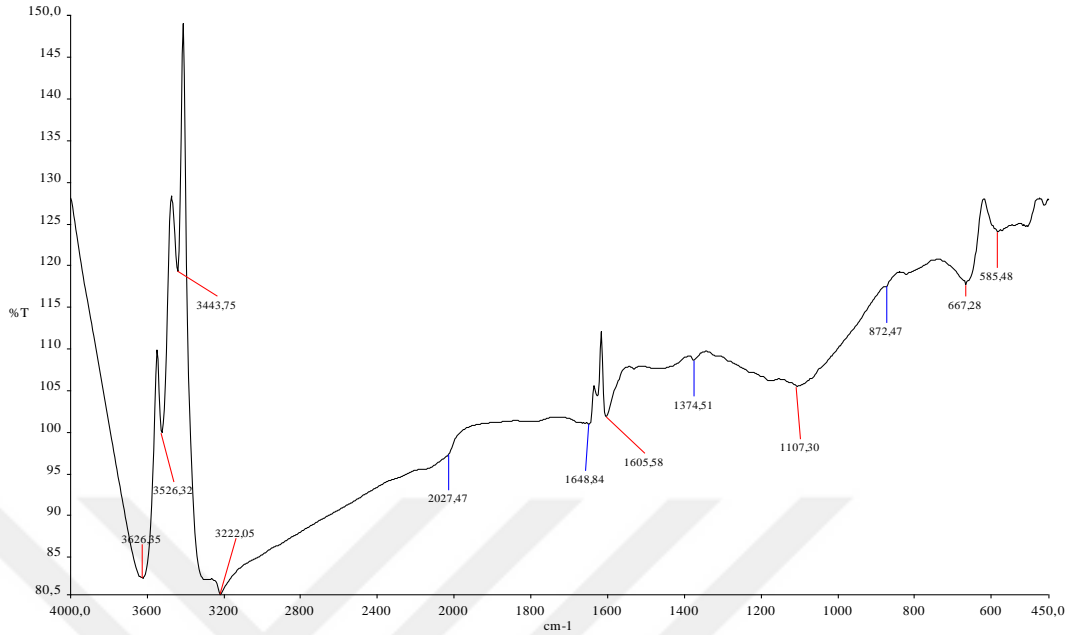
Deneylerde kullanılan adsorbentlerin karakterizasyonunu anlayabilmek için; her iki adsorbent için FTIR, TEM, PSD ve BET analizleri yapılmıştır. Kesikli sistem çalışmalarında boyar madde gideriminden önce ve sonra örnekler alınarak adsorpsiyon mekanizması incelenmiştir.

4.1.1. FTIR

Boyar maddenin adsorbent yüzeyinde bağlandığı fonksiyonel gruplar ve bağlanma şeklini belirlemek ve gözenekli katıların adsorbent olarak kullanıldığı deneylerin sonucunda yapısında meydana gelen değişimleri anlamak amacıyla FTIR analizleri yapılmıştır. FTIR analizleri her iki adsorbent için BY2 adsorpsiyondan önce ve BY2 adsorpsiyondan sonra yapılarak etkili olan fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar tezek külü için Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de kil için Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’te verilmiştir.



Şekil 4.1. BY2 adsorpsiyondan önce tezek külünün FTIR spectrumu



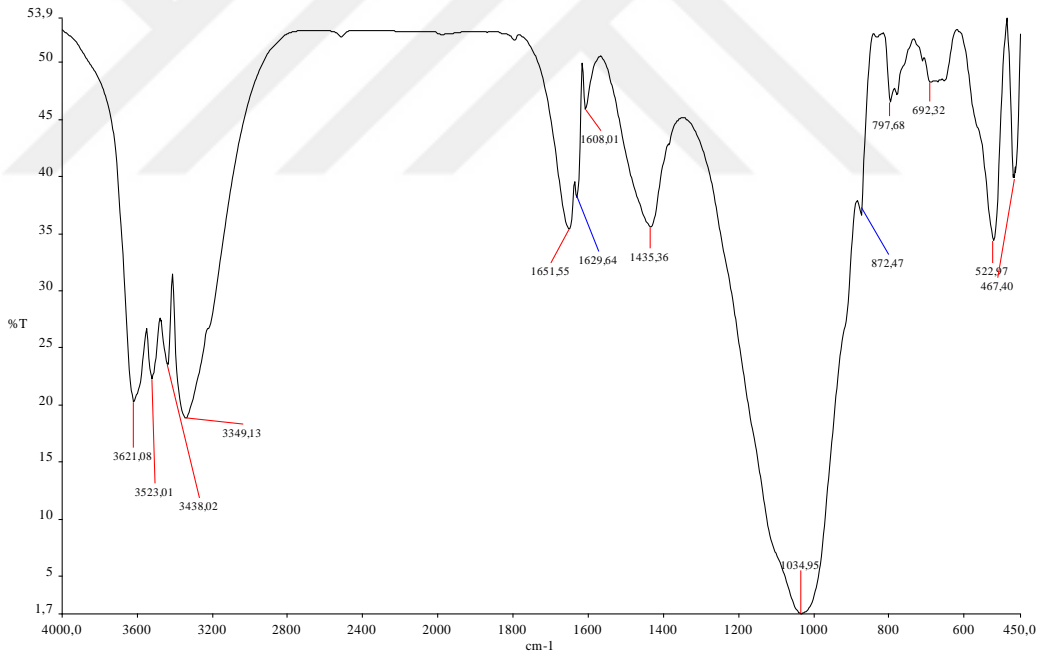
Şekil 4.2. BY2 adsorpsiyondan sonra tezek külünün FTIR spectrumu

FTIR spektrumu BY2'nin adsorpsiyon süresince dahil olan fonksiyonel ana grupları belirlemek için yapılmıştır. FTIR spektrumu 4000- 450 cm⁻¹ arasında kaydedilmiştir. Bu aralık tezek külünün karmaşık yapısını anlamaya yeterlidir. Şekil 4.2'de grldği gibi 1668 cm⁻¹ -1760 cm⁻¹ bandı aralığında karboksil grupları gözlenmiştir. 1600 cm⁻¹ civarı bandı epoksi grupların varlığına işaret eder. Şekil 4.2'de grldği gibi BY2 adsorpsiyondan sonra karboksil grubunun olduğu pik 1648 cm⁻¹'e kaymıştır. Yani BY2 adsorpsiyonu bazı karboksil gruplarının miktarını değiştirmiştir (Gohani *et al.* 2013).

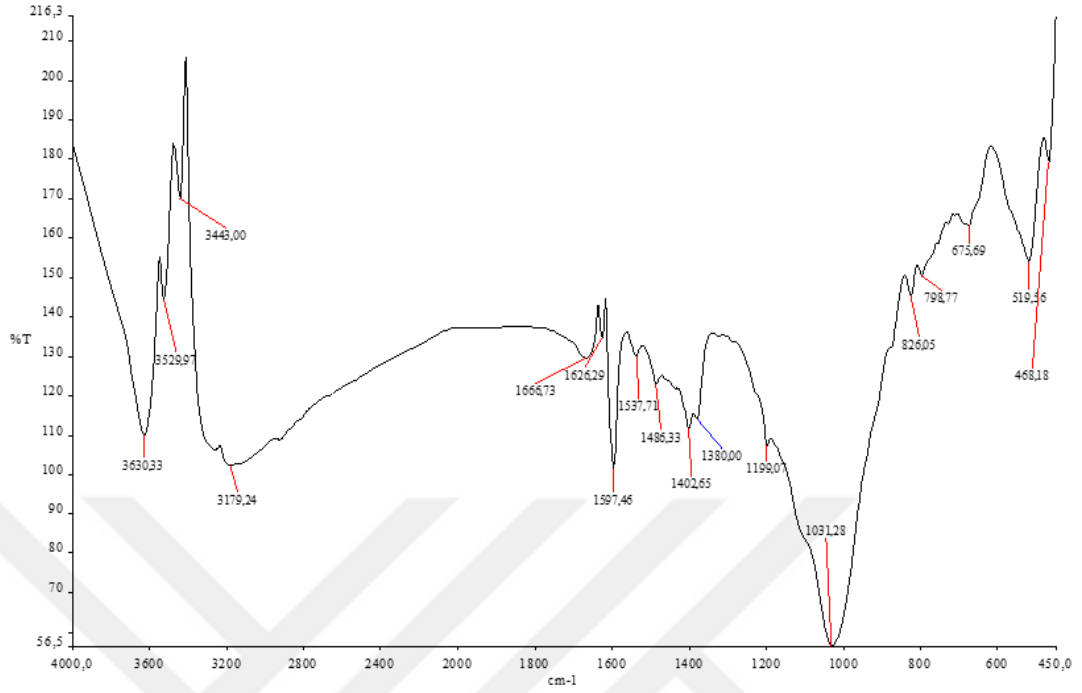
2200-3800 cm⁻¹ arasında geniş bandı (BY2 adsorpsiyondan önce 3622, 3525, 3444, 3191 cm⁻¹ iken BY2 adsorpsiyondan sonra 3626, 3526, 3443, 3222 cm⁻¹ O-H gruplarına (alkoller, fenoller ve karboksil asitler) karşılık gelmektedir (Travlou *et al.* 2013). 1629 cm⁻¹ bandın da, iyonik karboksil grupları görülmektedir (Torab- Mostaedi *et al.* 2013). Alkan grupların gözlendiği 1432 cm⁻¹ deki bandın, (şekil 4.1) adsorpsiyon işleminde sonra 1374 cm⁻¹'e kaydđı Şekil 4.2'den görülmektedir. 1000-1300 cm⁻¹ arası bantlarda (adsorpsiyondan önce 1048 ve adsorpsiyondan sonra 1107 cm⁻¹), O-H birincil ve ikincil

alkol titreşimleri, alifatik eterlerin $-SO_3$ gerinimleri ve $COOH$ 'nın $C-O$ gerinimleri görülmektedir (Gohani *et al.* 2013).

700 ile 900 cm^{-1} arasında gözlenen keskin bantlar S-OR esterlerin varlığını göstermektedir. Bu bantlarda adsorpsiyon işleminden sonra 796 cm^{-1} 'den 872 cm^{-1} 'e kayma görülmektedir. 677 cm^{-1} civarında ve 667 cm^{-1} bantlarda ise N-H gerinimleri (birincil ve ikincil aminler) görülmektedir. Sonuç olarak, tezek külü ile BY2 adsorpsiyondan, özellikle O-H grupları, karboksil grupları, alkol grupları, S-OR esterler, N-H gerinimleri, $-SO_3$, C-O ve $-CN$ gerinimlerinin etkili olduğu gözlenmiştir. Bu durumda, adsorpsiyon işleminin bu gruplar ile boya molekülleri arasında elektrostatik etkileşime bağlı olarak gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 4.3. BY2 adsorpsiyondan önce kilin FTIR spectrumu



Şekil 4.4. BY2 adsorpsiyondan sonra kilin FTIR spectrumu

Kil yüzey karakteristiklerinin incelemek için, 4000- 400 cm^{-1} aralığında BY2 adsorpsiyondan önce ve sonra FTIR çalışmaları yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verilmiştir. Şekil 4.3'de görüldüğü gibi 3000- 4000 cm^{-1} arasındaki geniş bandı, adsorpsiyondan önemli olan serbest $-\text{OH}$ gruplarına bağlı olan hidrojeni göstermektedir. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'den, hidroksil gruplarının oluşturduğu 3349 cm^{-1} bandının adsorpsiyondan sonra 3179 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir. Bu dalga numarasındaki azalma BY2 adsorpsiyondan sonra hidroksil grubunun etkili olduğunu göstermektedir.

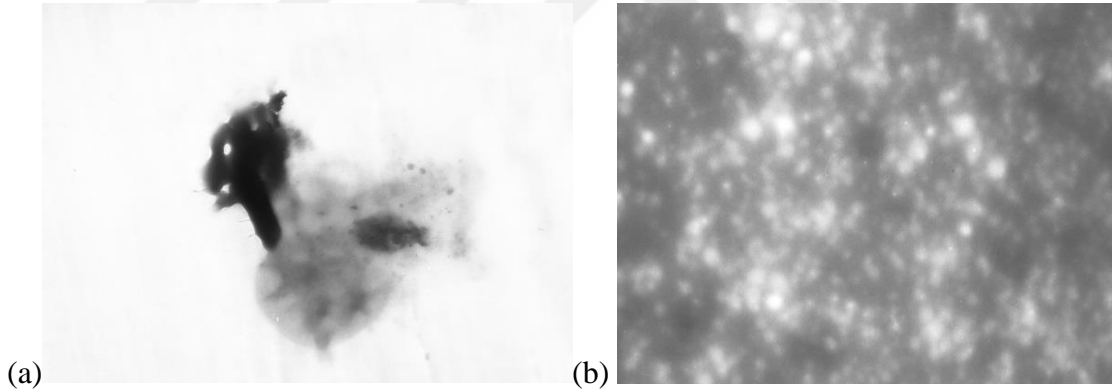
1649 cm^{-1} civarındaki bantlar, $-\text{NH}$ titreşimine karşılık gelmektedir (Gou *et al.* 2012) Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de 1435 ve 1608 cm^{-1} 'deki bantların sırasıyla 1486 ve 1599 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir. Adsorpsiyondan sonra 1380 cm^{-1} ($-\text{COO}$ grupları) ve 1402 cm^{-1} (hetero Ti-O-Sn) noktalarında yeni bantlar oluşmuştur (Dursun ve Tepe 2011). 1631 cm^{-1} bandı asimetrik karboksilat, 1000- 500 cm^{-1} bant aralığı ise C-H ve C-C titreşimi ve halojenli bileşiklerin (C-X) titreşimine karşılık gelmektedir. FTIR spektrumunda BY2 adsorpsiyondan önce var olan bazı bantların BY2 adsorpsiyondan

sonra kaybolduğu, kaymalar meydana geldiği veya yeni bantların oluştuğu görülmektedir.

FTIR analizi sonucunda, kil ile BY2 adsorpsiyondan 3621, 3349, 1651, 1608, 1435 ve 872 cm^{-1} olmak üzere 6 önemli bandın etkili olduğu görülmektedir.

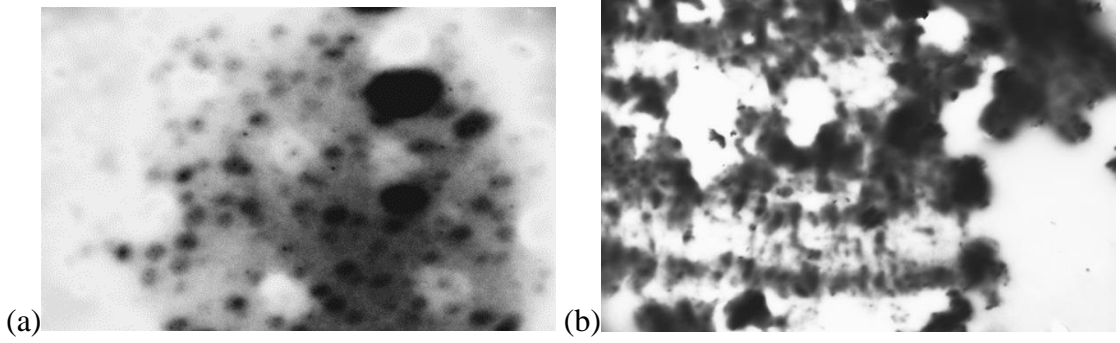
4.1.2. TEM analizi

Tezek külü ve kilin BY2 adsorpsiyondan önce ve BY2 adsorpsiyondan sonra yapılarındaki değişiklikleri gözleyebilmek için TEM analizleri yapılmıştır. Boyar madde gideriminden önce ve sonra tezek klndeki değişimler Şekil 4.5'te (a) ve (b)'de kildeki değişimler Şekil 4.6 (a) ve (b)'de verilmiştir.



Şekil 4.5. (a) Tezek külü BY2 adsorpsiyondan önce (b) BY2 adsorpsiyondan

Adsorpsiyondan önce tezek külü yapısında mezopor şeklinde bozukluk ve belirsiz bir yapı görülmektedir. BY2 adsorpsiyondan sonra, gözenekli yapının daha net bir şekilde ortaya çıktığı görülmektedir (Şekil 4.5 (b)).

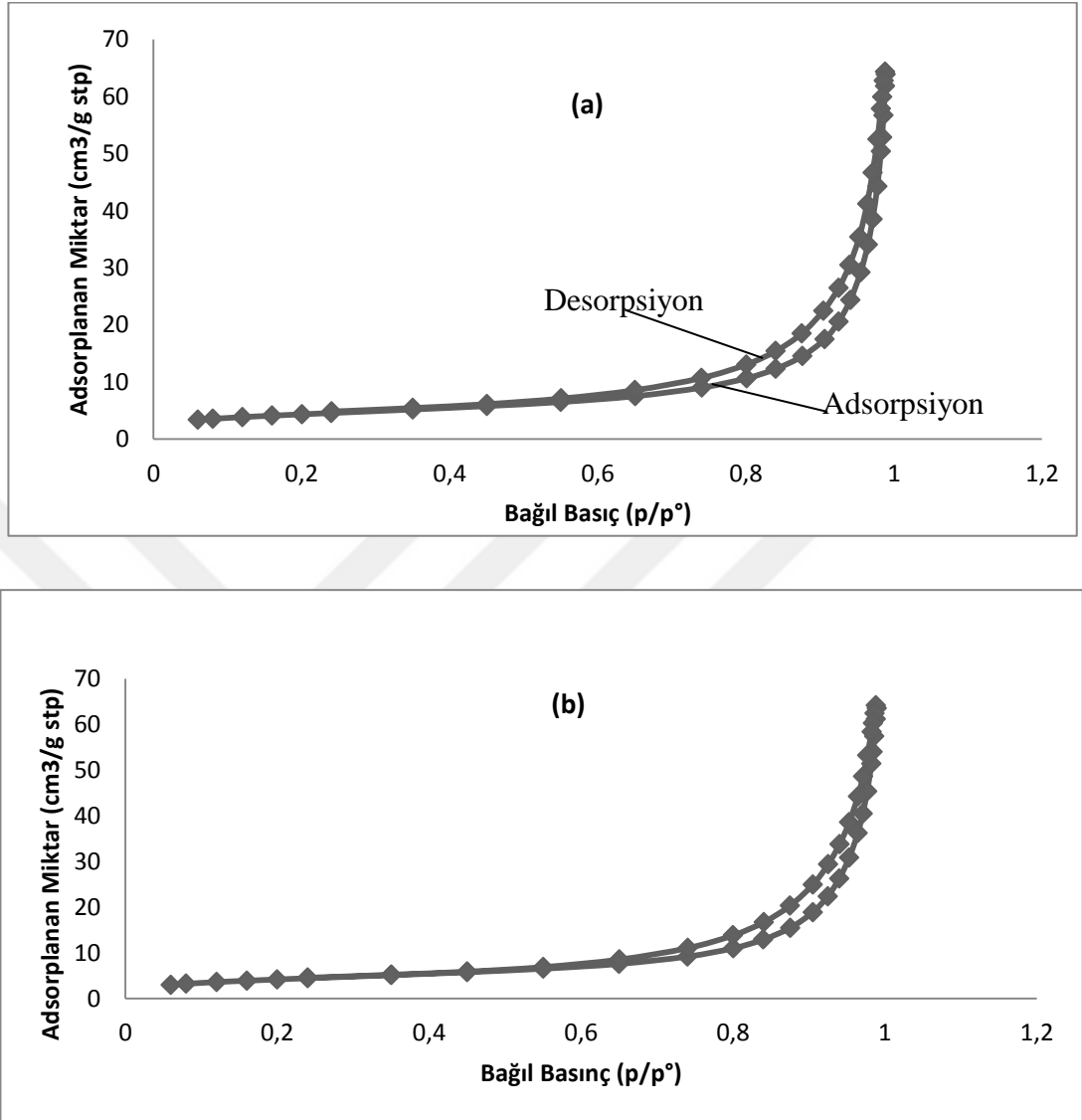


Şekil 4.6. (a) Kil BY2 adsorpsiyondan önce (b) kil BY2 adsorpsiyondan

Şekil 4.6 (a)'da kil yüzeyinde farklı büyüklükte gözeneklerin olduğu açıkça görülmektedir. BY2 adsorpsiyondan sonra TEM görüntülerinden mezopor şeklindeki gözeneklerin yapısında büyük bozukluklar olduğu görülmektedir. Bu durum Şekil 4.6 (b) porlar içinde boya moleküllerinin dağıldığını göstermektedir.

4.1.3. BET yüzey alanı analizi

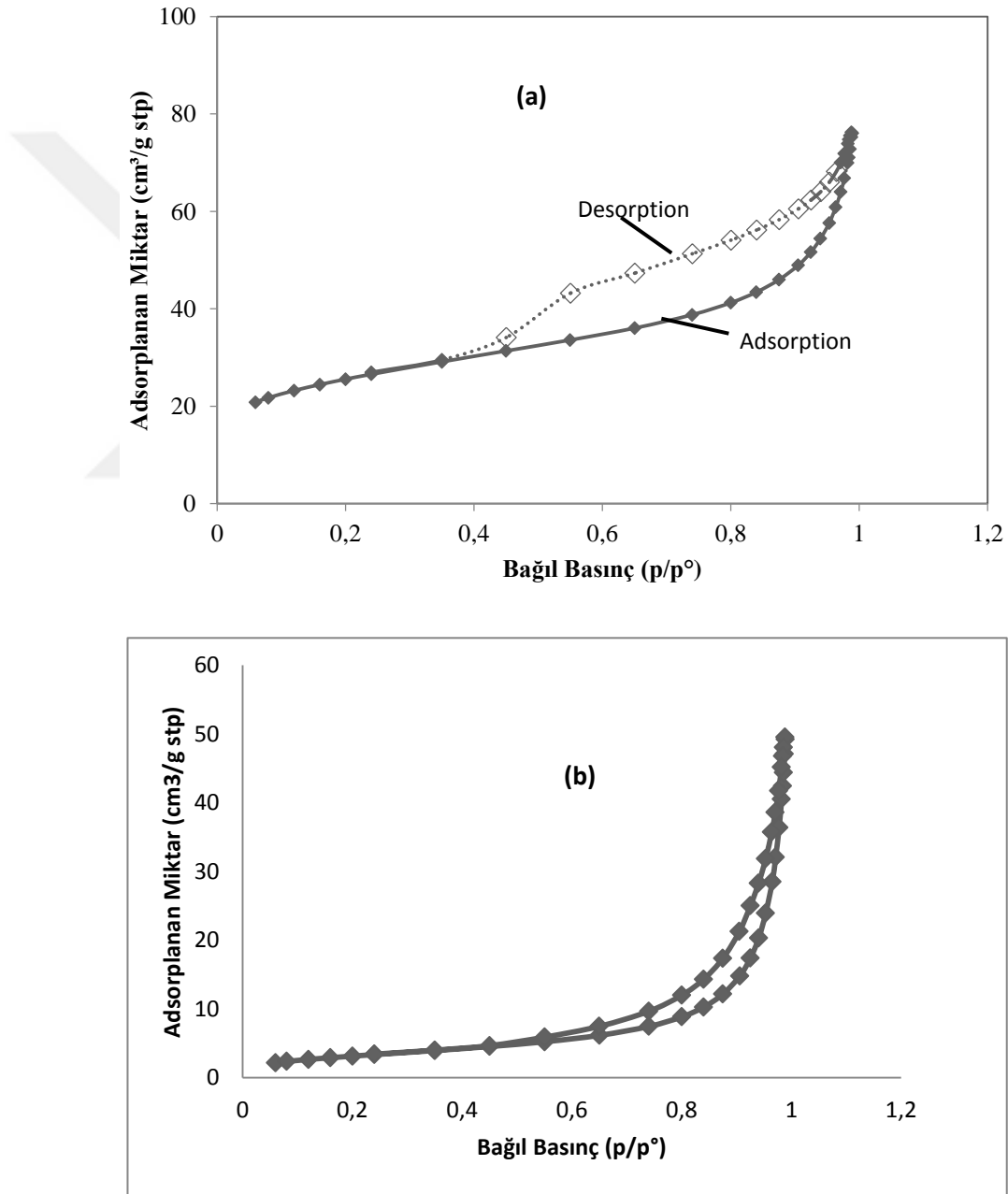
Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan adsorbentlerin yüzey alanı analiz sonuçları, kül için Şekil 4.7, kil için Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.7. (a) Tezek külünün BY2 adsorpsiyonundan önce BET yüzey alanı (b) BY2 adsorpsiyonundan sonra BET yüzey alanı

Tezek külü ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde, adsorbentin gözenek alanı, hacim ve genişliği gibi parametrelerin tespiti azot gazı ile yürütülen adsorpsiyon- desorpsiyon yöntemi ile belirlenmiştir. Şekil 4.7’de görüldüğü gibi, adsorpsiyon işlemi 6 tip adsorpsiyon izoterminde tip II izoterm davranışı sergilemektedir. Bu tip izotermere çoğunlukla poroz olmayan veya mikroporoz olmayan katılarla ulaşılır. İzoterm büküm noktası genellikle ilk adsorblanmış tabakanın tamamlanmasıyla ortaya çıkar ve relatif basıncın artmasıyla ikinci veya daha çok tabaka, doygunlukta adsorblanmış tabakaların sayısı sonsuz oluncaya kadar tamamlanabilir (Koçer 2013). Uluslararası Temel ve

Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC)'nın yapmış olduğu tanımlamaya dayanarak gözenekler boyutlarına göre; a) Mikro gözenekler; çapı 2 nm'den küçük olan gözenekler b) Mezo gözenekler; çapı 2nm-50nm arasında olan gözenekler c) Makro gözenekler; çapı 50nm'den büyük olan gözenekler olarak sınıflandırılırlar (Wang *et al.* 2010). Şekil 4.7'de görüldüğü gibi; tezek külü çoğunlukla mezo gözenekli yapıdadır.

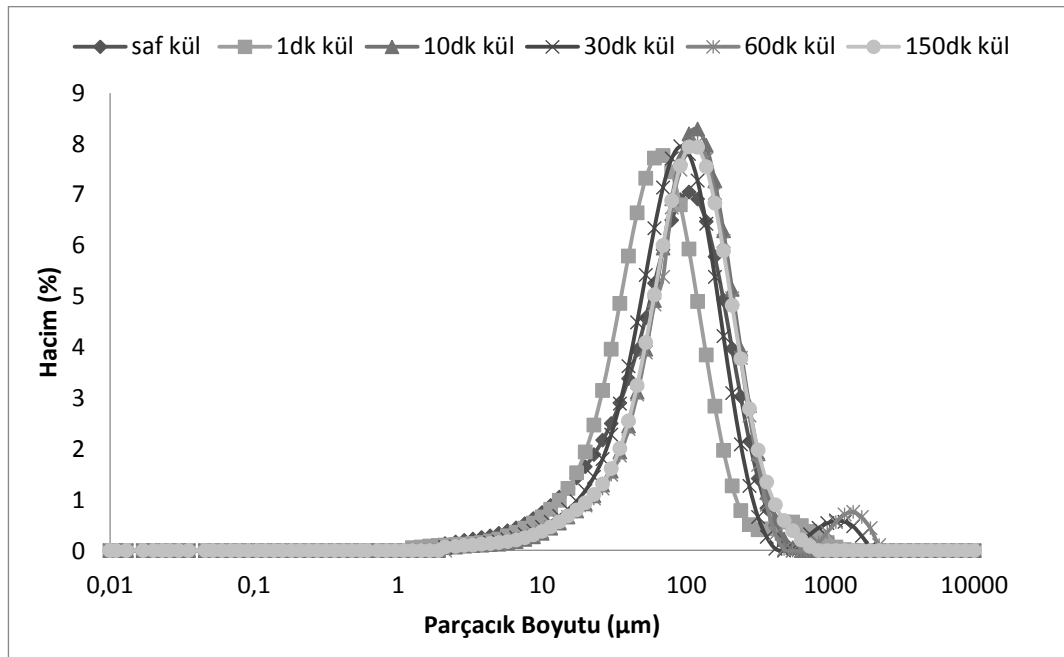


Şekil 4.8. Kilin (a) BY2 adsorpsiyonundan önce BET yüzey alanı (b) BY2 adsorpsiyonundan sonra BET yüzey alanı

Şekil 4.8’de görüldüğü gibi; kil ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde sonuçlar Tip VI izoterm davranışı göstermektedir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekil 4.8’de görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Bu durum dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır (Koçer 2013). (IUPAC)’nın yapmış olduğu tanımlamaya göre, kilin mezopor yapıda olduğu görülmektedir.

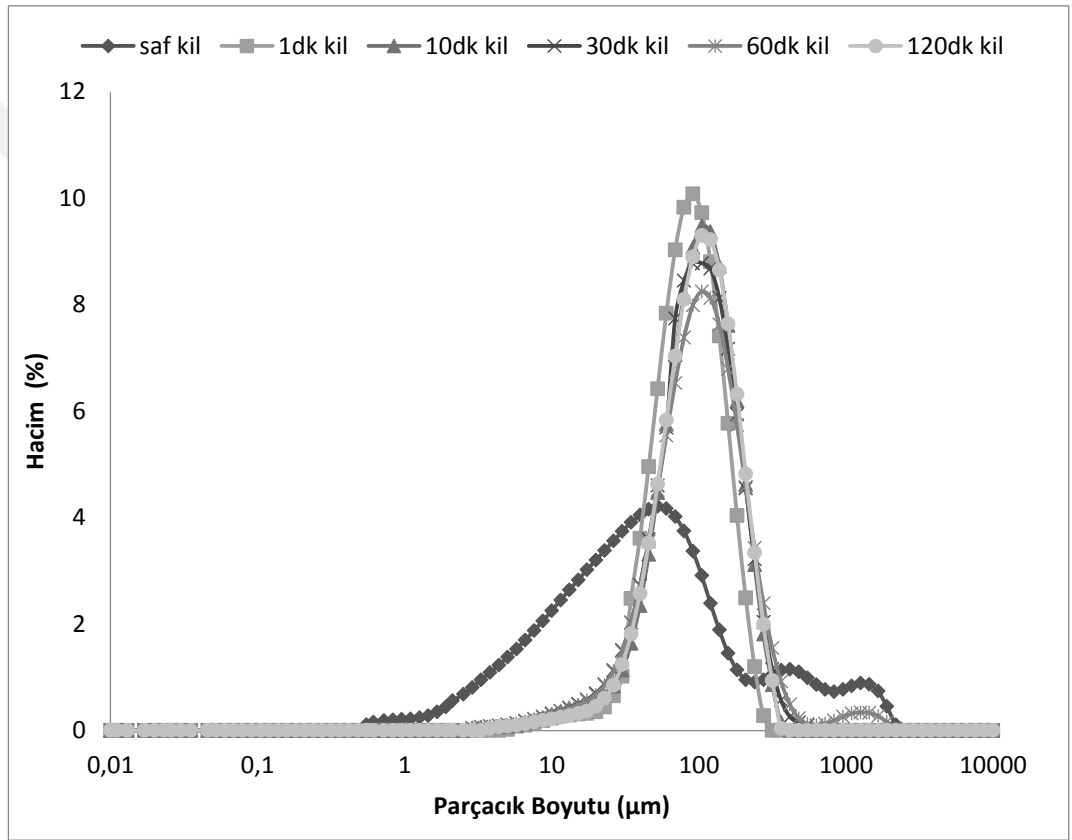
4.1.4. Boyut dağılımı analizi

Adsorpsiyondan kullanılan tezek külü ve kilin boyut dağılım analiz sonuçları Şekil 4.9 ve Şekil 4.9’da verilmiştir. Boyut dağılımındaki değişimleri izlemek için, boyar madde gideriminden önce ve boyar madde gideriminin 1., 10., 30., 60., ve 150. dakikalarında boyut dağılım analizi yapılmıştır.



Şekil 4.9. Adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyon sırasında tezek külünün parçacık boyut dağılımı (adsorbent kons: 0.1gr/L pH:7.0 karıştırma hızı: 240 rpm başlangıç BY2 kons: 100 mg/L)

Şekil 4.9'da da görüldüğü gibi, tezek külü ile yapılan çalışmalarda 1.dk'da elde edilen partikül boyut özellikleri ile 150.dk'daki partikül boyutlarının hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre tezek külünün yüzde ellisinin boyutunun $79.552\mu\text{m}$ 'den daha az olduğu ve adsorpsiyon sırasında alınan örneklerde ise bu değer 1, 10, 30, 60, 150 dk'larda sırasıyla 100.901, 97.492, 91.266, 99.451 ve $96.144\mu\text{m}$ olduğu görülmektedir.



Şekil 4.10. Adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyon sırasında kilin parçacık boyut dağılımı (Adsorbent Kons: 0.1gr/L pH:5.12 Karıştırma hızı: 240 rpm Başlangıç BY2 kons: 100 mg/L)

Kil ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde ise, adsorpsiyondan sonra partikül boyutlarında ciddi değişimler olduğu Şekil 4.10'da görülmektedir. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi; kilin partikül boyutu dağılımı 3.311 ve $2511.886\mu\text{m}$ aralığında değişmektedir. BY2 adsorpsiyondan sonra ise partikül dağılımı kil parçacık boyut dağılımı 22.909 ve $316.228\mu\text{m}$ arasında değişmiştir. Kil ile BY2 adsorpsiyondan, BY2

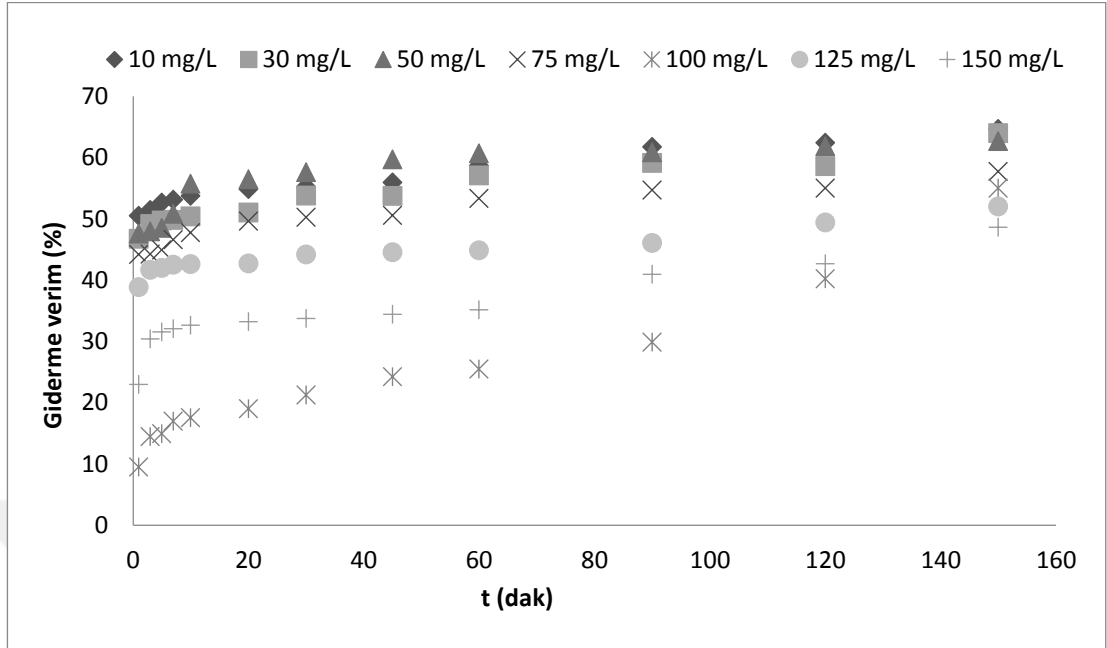
boyar maddesinin kilin partikül boyutunu önemli bir şekilde artırdığı sonucuna varılmıştır.

4.2. Kesikli Çalışmalar

Tezek külü ve kil ile BY2 boyar maddesinin adsorpsiyon ile giderilmesinde; başlangıç boyar madde konsantrasyonu, adsorbent konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve karıştırma hızı etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon dengesini tanımlamak için; elde edilen verilerin Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin- Radushkevich izotermine uygunluğu araştırılmıştır. Ayrıca her iki adsorbent için adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

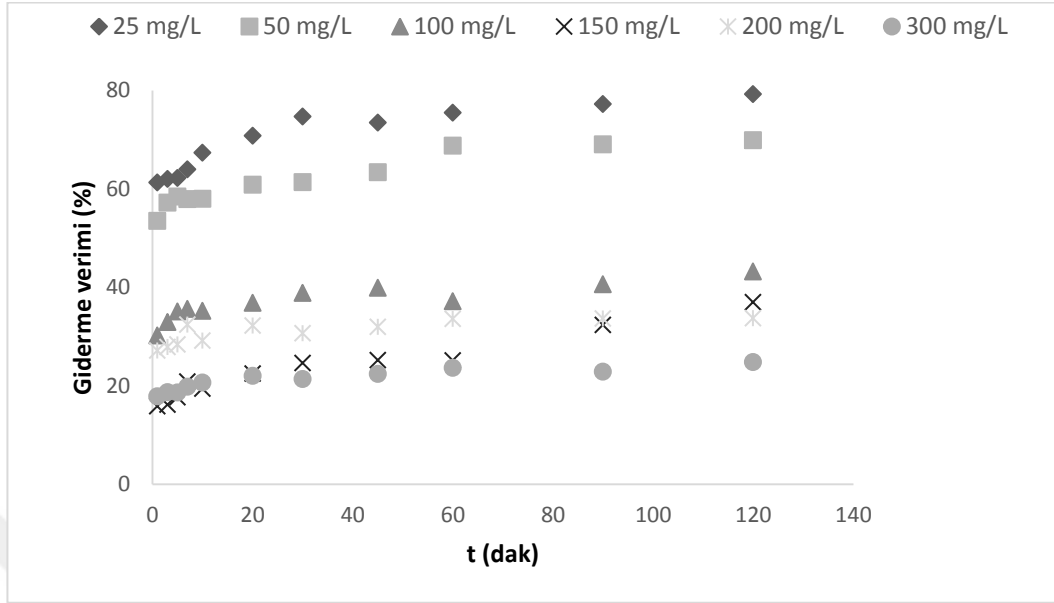
4.2.1. Tezek külü ve kil ile BY2 giderimine başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi

Tezek külü ile BY2 boyar maddesinin giderimine başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi incelenirken; boya konsantrasyonu 10, 30, 50, 75, 100, 125, 150 mg/L olarak denenmiştir. Deneyler oda sıcaklığında, 240 rpm karıştırma hızı ve 0.1 g/L adsorbent konsantrasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar şekil 4.11'de verilmiştir. Kil ile yapılan denemelerde ise boya konsantrasyonu 25, 50, 100, 150, 200, 300 mg/L olarak değiştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları oda sıcaklığında, 240 rpm karıştırma hızında ve 0.1 g/L adsorbent konsantrasyonu ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Tezek külü ile BY2 gideriminde boya konsantrasyonunun giderme verimi üzerine etkisi (Adsorbent Kons: 0.1 g/L; Karıştırma hızı (K.H.): 240 rpm; Sıcaklık: 25°C; pH: 5.12)

BY2 boyar maddesinin giderim verimi artan boya konsantrasyonu ile yükselirken, birim adsorbent başına adsorblanan boya miktarı azalmaktadır. Şekil 4.11’de görüldüğü gibi 10 mg/L BY2 boyar maddesi %64.68 oranında giderilirken 150 mg/L BY2 %48.61 oranında giderilmektedir. Birim adsorbent başına adsorblanan boya miktarı 10 mg/L için 64.78 mg BY2/g ads. iken 150 mg/L için bu değer 729.15 mg BY2 /g ads. değerine yükselmiştir.



Şekil 4.12. Kil ile BY2 gideriminde boya konsantrasyonunun giderme verimi üzerine etkisi (Adsorbent kons: 0.1 g/L; Karıştırma hızı (K.H.): 240 rpm; Sıcaklık: 25°C; pH: 5.12)

25 mg/L BY2 boyar maddesi kil ile %79.22 oranında giderilirken 300 mg/L BY2 %24.83 oranında giderildiği şekil 4.12’de görülmektedir. Birim adsorbent başına adsorblanan boya konsantrasyonu 25 mg/L için 198.04 mg BY2 /g ads. iken 300 mg/L boya konsantrasyonu için bu değer 744.8 mg BY2 /g ads. değerindedir.

Elde edilen sonuçlara göre; boya konsantrasyonunun artmasıyla birim adsorbent başına adsorblanan boya miktarında artışlar gözlenmektedir. Bunun nedeni; boya konsantrasyonunun artmasıyla adsorbent partikülleri adsorbatın çarpışma olasılığının artmasıdır (Nuhoglu vd 2002).

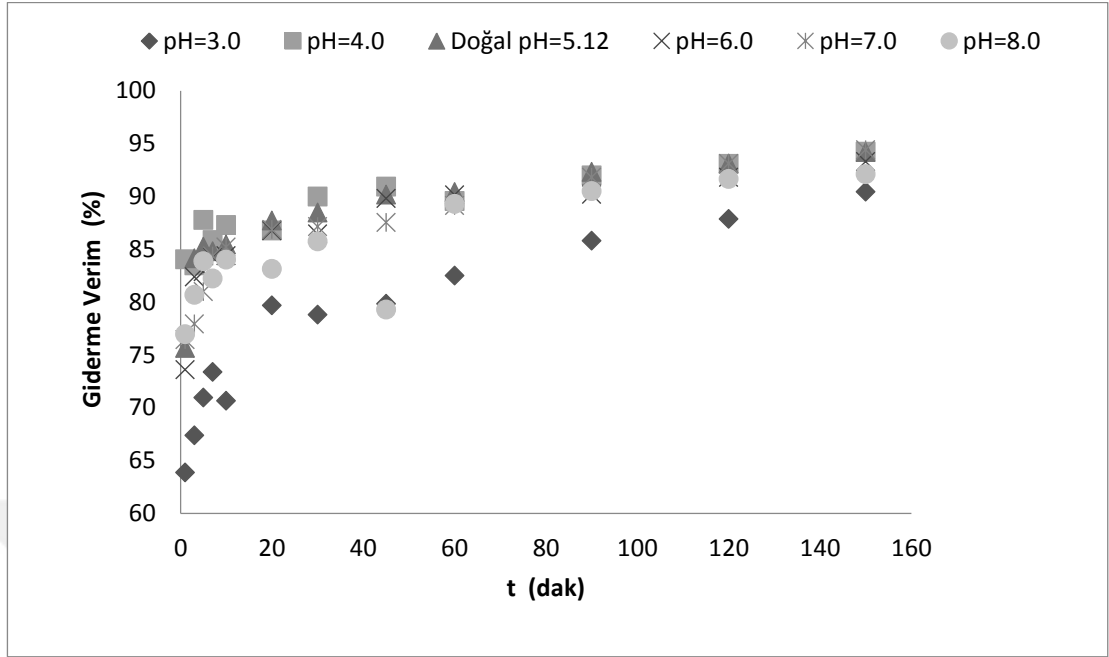
Farklı adsorbentlerle yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Yer fıstığı kabuğundan üretilen poliüretan tipi köpük Modifiye köpük tarafından safraninin adsorpsiyonu üzerine adsorbat konsantrasyonunun etkisi incelenirken 10, 20, 50, 75, 100 ve 150 mg/L’lik farklı başlangıç konsantrasyonları çalışılmıştır. 10 ve 20 mg/L’lik konsantrasyonlar için maksimum adsorpsiyon miktarı ve verimi sırasıyla 30. dakikada 1.00 mg/g (%100) ve 1.93 mg/g (%100) iken, 50 mg/L’lik konsantrasyon için maksimum adsorpsiyon 60. dakikada 4.77 mg/g (%95.50), 75 mg/L’lik konsantrasyon

için 100. dakikada 6.32 mg/g (%84.39), 100 ve 150 mg/L'lik konsantrasyonlar için ise 150.dakikada 8.24 mg/g (%82.43), 8.42 mg/g (%56.19) olarak belirlenmiştir (Bilir 2009).

Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisini belirlemek için zeolit üzerine Rhodamine B'nin 20, 40, 60, 80, 100, 120 ve 140 mg/L'lik konsantrasyonlar çalışmıştır. Rhodamine B'nin adsorpsiyonu düşük konsantrasyonlarda kısa sürede tamamlandığı, konsantrasyonun artmasıyla adsorpsiyonu daha uzun sürelerde tamamlandığı sonucunu elde etmiştir. Örneğin, 20 ve 40 mg/L'lik konsantrasyonlar için maksimum adsorpsiyonla sırasıyla 15. dakikada 9.997 mg/g (%99.97) ve 19.935 mg/g (%99.68), 60 mg/L, 80 mg/L, 100 mg/L, 120 mg/L ve 140 mg/L için 180.dakikada sırasıyla 28.55 mg/g (%95.16), 34.88 mg/g (%87.21), 39.13 mg/g (%78.25), 43.29 mg/g (%71.97) ve 44.25 mg/g (%63.21) olarak belirlenmiştir (Baran 2012).

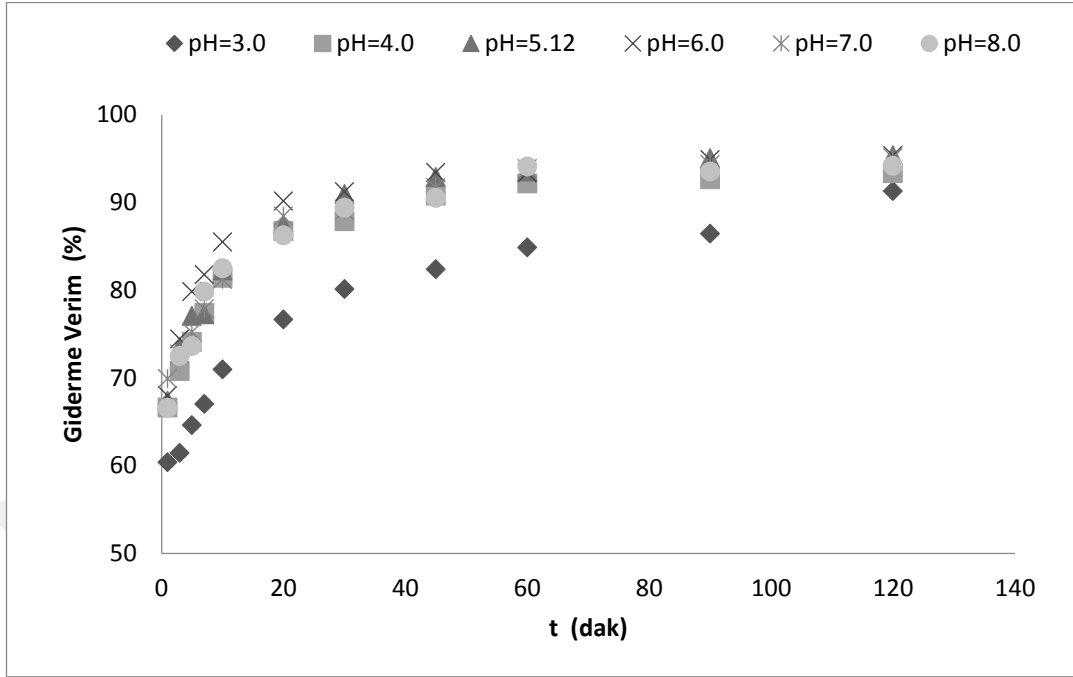
4.2.2. Tezek külü ve kil ile BY2 gideriminde pH'nın etkisi

Tezek külü ve kil ile BY2 boyar maddesinin giderilmesinde pH'ın etkisini incelemek için pH değerleri 3.0, 4.0, 5.12 (doğal pH), 6.0, 7.0 ve 8.0 olarak değiştirilmiştir. Farklı pH değerlerinde tezek külü ile BY2 giderimi şekil 4.13'te, kil ile BY2 gideriminin zamanla değişimi ise Şekil 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.13. Tezek Külü ile BY2 giderimine pH'nin etkisi (Adsorbent kons: 1 g/L; K.H.: 240 rpm; Sıcaklık: 25°C; Boya konst. 50 mg/L)

Şekil 4.13'de görüldüğü gibi; tezek külü ile BY2 gideriminde en yüksek giderme verim pH=7'te elde edilmiştir. pH=7 gideme verimi %94.42 iken doğal pH=5.12'de bu değer %93.13 olarak görülmüştür. pH=3'te giderme verimi %90.45 olarak düşüşler gözlenmiş ve pH=8'de de %92.11 oranına düşmüştür. pH=7'te birim adsorbent başına adsorblanan boya konst. 47.21 mg/g iken pH=5.12 birim adsorbent başına adsorblanan boya konst. 47.09 mg/g dır. Yüzde giderme verimlerinin yakın olmasından dolayı bütün deneylerde doğal pH kullanılmıştır. Optimum pH olarak doğal pH seçilmiştir.



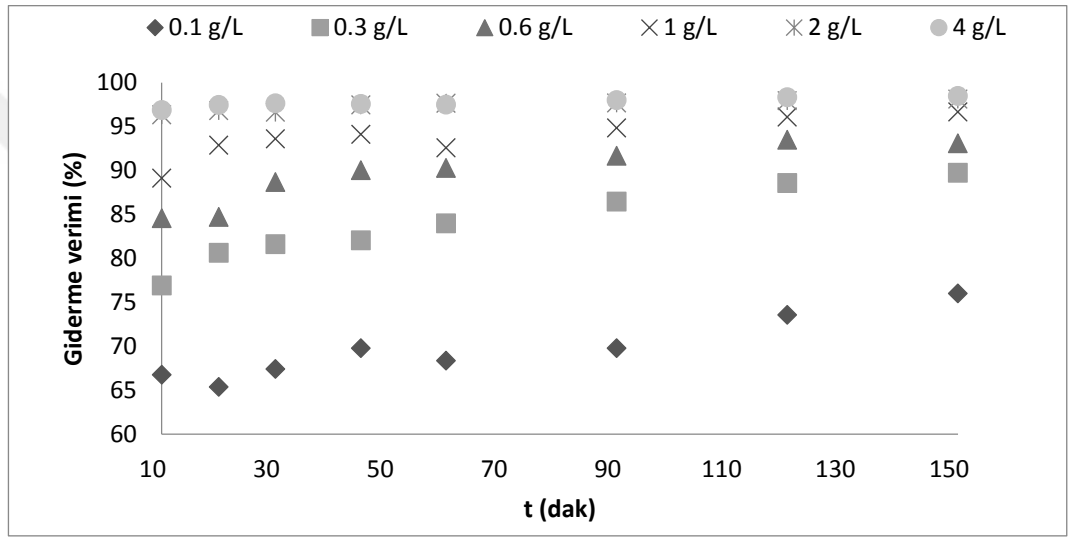
Şekil 4.14. Kil ile BY2 giderimine pH'ın etkisi (Adsorbent kons: 1 g/L; K.H.: 240 rpm; Sıcaklık: 25°C; Boya Konst. 200 mg/L)

En yüksek giderme verim pH=7'de elde edilmiş ve bu değer Şekil 4.14'te görüldüğü gibi %95.39 iken doğal pH=5.12 bu değer %95.03 olduğu görülmektedir. pH=8 de bu değer 94.34 iken pH=6'da %95.34'e düştüğüler gözlenmiştir. pH=7'de birim adsorbent başına adsorplanan boya miktarı 190.78 mg/g ve pH=5.12'de birim adsorbent başına adsorplanan boya miktarı 190.14 mg/g dir.

Basic Red 46'nın montmorillonitli kireç taşı'na adsorpsiyonuna pH'sının etkisi, başlangıç BR 46 derişimi (100 mg/L), sıcaklık (25 °C), adsorbent derişimi (1,0 g/L) ve temas süresi (180 min) sabit tutulup; pH değerleri 6,0-10,0 arasında değiştirilerek araştırılmıştır. BR 46'nin MKT'na adsorpsiyonunda 180 dakikalık adsorpsiyon süresi sonunda birim adsorbent kütleinde adsorplanan BR 46 miktarlarının (q_e , mg/g) pH değerleri ile değişimi yaklaşık olarak pH=6'da (76 mg/g) ve pH=8'de (80 mg/g) pH=10'de (76 mg/g) olarak belirlenmiştir (Uzunoğlu vd 2015).

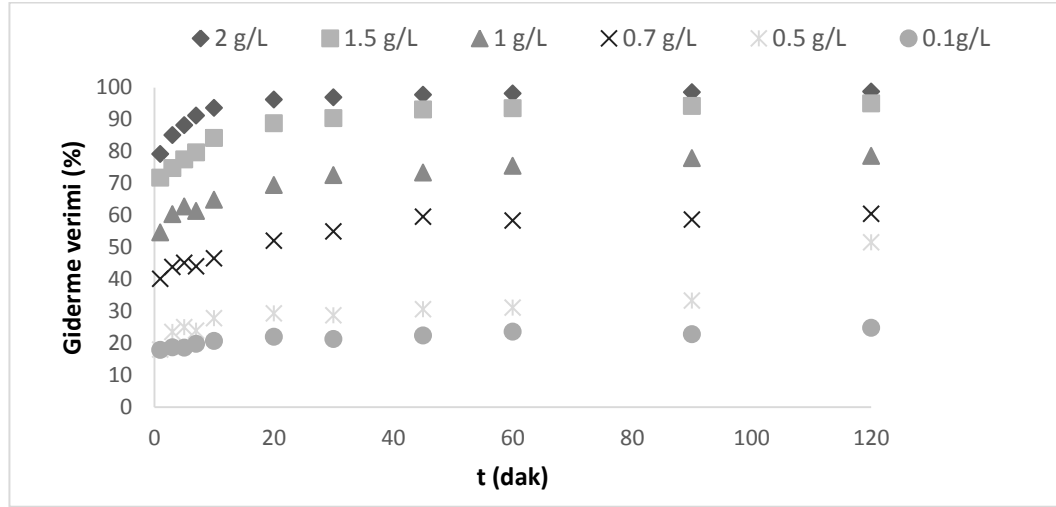
4.2.3. Tezek külü ve kil ile BY2 giderimine adsorbent konsantrasyonunun etkisi

Tezek külü ve kil ile BY2 boyar maddesinin giderimine adsorbent konsantrasyonunun etkisi incelenirken adsorbent konsantrasyonu tezek külü için 0.1, 0.3, 0.6, 1.0, 2.0 ve 4.0 g/L, kil için ise 0.1, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0 g/L olarak değiştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 4.15 ve 4.16 verilmiştir.



Şekil 4.15. Tezek Külü ile BY2 giderimine adsorbent konsantrasyonunun etkisi (K.H.: 240 rpm; Sıcaklık: 25°C; Boya konst. 100 mg/L; pH: 5.12)

Şekil 4.15 incelendiğinde adsorbent konsantrasyonu 0.1 g/L iken giderme verimi %75.99 ve birim adsorbent başına adsorblanan boya miktarı 759.94 mg BY2/g ads.dir. Adsorbent konsantrasyonu 4 g/L olduğunda ise giderme verimi %98.49 ve birim adsorbent başına adsorblanan boya konsantrasyonu 24.62 mg BY2/g.ads olduğu görülmektedir. Adsorbent konsantrasyonu arttıkça giderme verimine de artış olduğu, buna karşılık adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.16. Kil ile BY2 giderimine adsorbent konsantrasyonunun etkisi (K.H.: 240 rpm; Sıcaklık: 25°C; Boya konst. 300 mg/L; pH: 5.12)

Adsorbent konsantrasyonu 0.1 g/L iken giderme verimi %24.83, adsorpsiyon kapasitesi 744.8 mg BY2/g ads. olduğu şekil 4.16’ da görülmektedir. Adsorbent konsantrasyonu 2 g/L’ye çıkarıldığında giderme verimi %98.76’ya yükselirken adsorpsiyon kapasitesi 148.14 mg BY2/g ads. değerine düşmüştür.

Yapılan bir çalışmada Remazol Turkuaz Mavisi G-133 boyar maddesinin giderimi üzeri adsorbent miktarın etkisi incelenmiştir. Adsorbent miktarının azalmasıyla (0.2–0.05 g/L) adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir. Artış uçucu külde 41 mg/g’dan 88 mg/g’a, sepiyolitte 36 mg/g’dan 39 mg/g’a ve alüminada ise 43 mg/g’dan 72 mg/g. Adsorbent konsantrasyonu 0.05 g/L’den 0.2 g/L’ye yükseltildiğinde giderme verimi uçucu külde %31’den %66’ya, sepiyolitte %15’den %60’a ve alüminada ise %29’den %70’e çıkmıştır (Nas 2006).

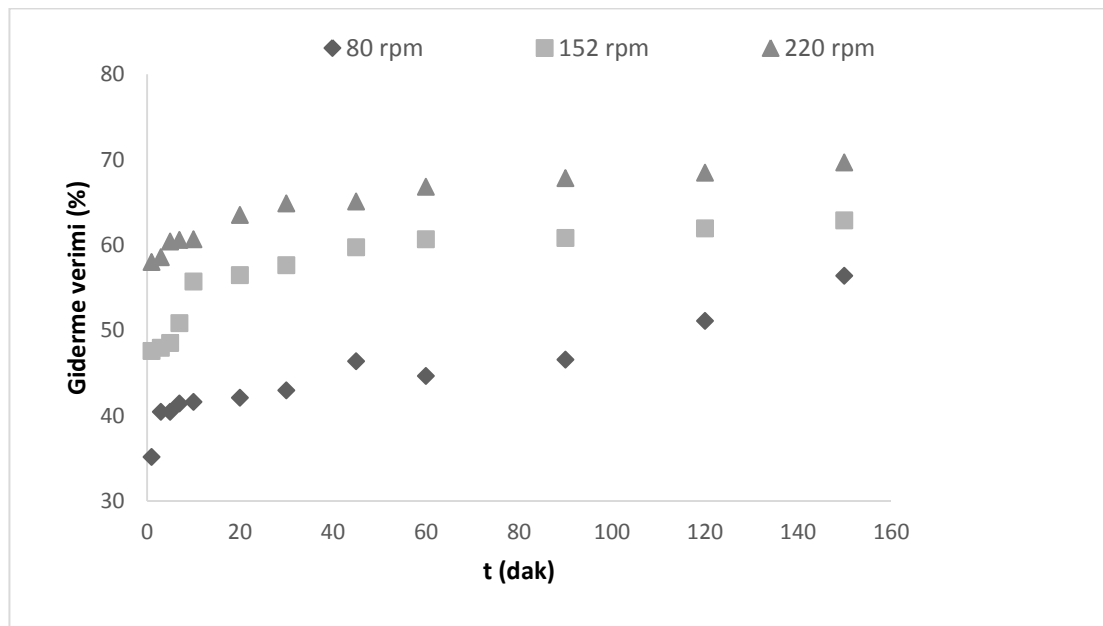
Reactive Blue 19 boyarmaddesinin soya küspesi ile adsorblama verimi üzerine adsorbent konsantrasyonunun etkisi incelenirken (başlangıç konsantrasyonu pH’ın 2.0; 350 mg/L) adsorbent konsantrasyonu 0.5, 0.75, 1.0, 1.5 ve 2.0 g/L olarak değiştirilmiştir. Yapılan çalışmada Soya küspesinin dozunun arttırılmasıyla Reactive

Blue 19 boyarmaddesinin adsorpsiyon giderme veriminde artış gözlenmiştir (Selen ve Özer 2012).

Adsorbent dozunun arttırılmasıyla adsorpsiyon veriminin artması; boyarmadde molekülleri ile adsorbent temas yüzey alanının artmasıyla açıklanabilir. Buna karşılık adsorbentin birim kütlesi tarafından adsorblanan madde miktarı adsorbent dozunun artışı ile azalmaktadır. Bu durum, yüksek dozlarda adsorbent taneciklerinin etkileşimi ve yumaklaşmasının bir sonucu olarak adsorbentin toplam yüzey alanında bir azalma ile difüzyon yolu uzunluğunda bir artışın meydana gelmesi ile açıklanabilir (Malkoç 2005).

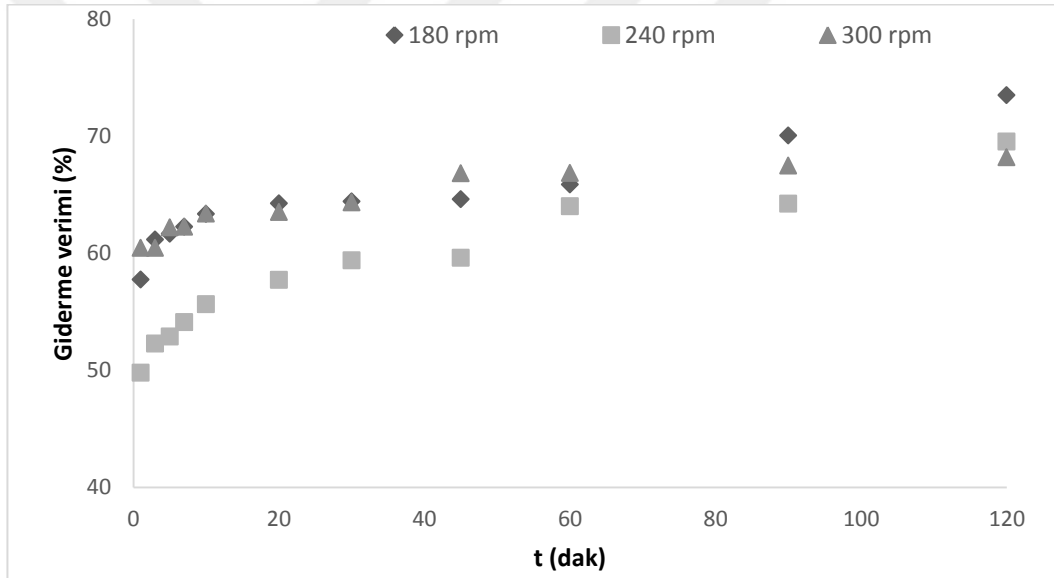
4.2.4. Tezek külü ve kil ile BY2 giderimine karıştırma hızının etkisi

Tezek külü ile yapılan çalışmalarda, karıştırma hızı 80, 152, 220 rpm olarak değiştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.17’de verilmiştir. Kil ile yapılan çalışmalarda ise karıştırma hızı 180, 240, 300 rpm olarak değiştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.17. Tezek külü ile BY2 giderimine karıştırma hızının etkisi (Adsorbent miktarı: 0.1 g/L; Sıcaklık: 25°C; Boya konst. 50 mg/L; pH: 5.12)

Şekil 4.17’de görüldüğü gibi; 50 mg/L BY2 boyar maddesinin gideriminde 80 rpm karıştırma hızında giderme verimi %60.38 iken 152 rpm karıştırma hızında bu oran %62.60’a ve 220 rpm karıştırma hızında ise %69.68 olduğu gözlenmiştir. Karıştırma hızı artmasıyla boyanın giderim veriminde artışlar gözlenmiştir. Karıştırma hızının artmasıyla boya molekülleri ile adsorbent partüküllerinin arasında yüzey teması artmakta ve adsorpsiyon miktarı etkilenmektedir. Çok yüksek karıştırma hızlarında adsorbent yüzeyine tutunan bazı moleküllerin kopması söz konusu iken neden olurken çok düşük karıştırma hızlarında ise adsorbentlerin çökmesine neden olmaktadır (Malkoç 2005).



Şekil 4.18. Kil ile BY2 giderimine karıştırma hızının etkisi (Adsorbent miktarı: 0.1 g/L; Sıcaklık: 25°C; Boya konst. 50 mg/L; pH: 5.12)

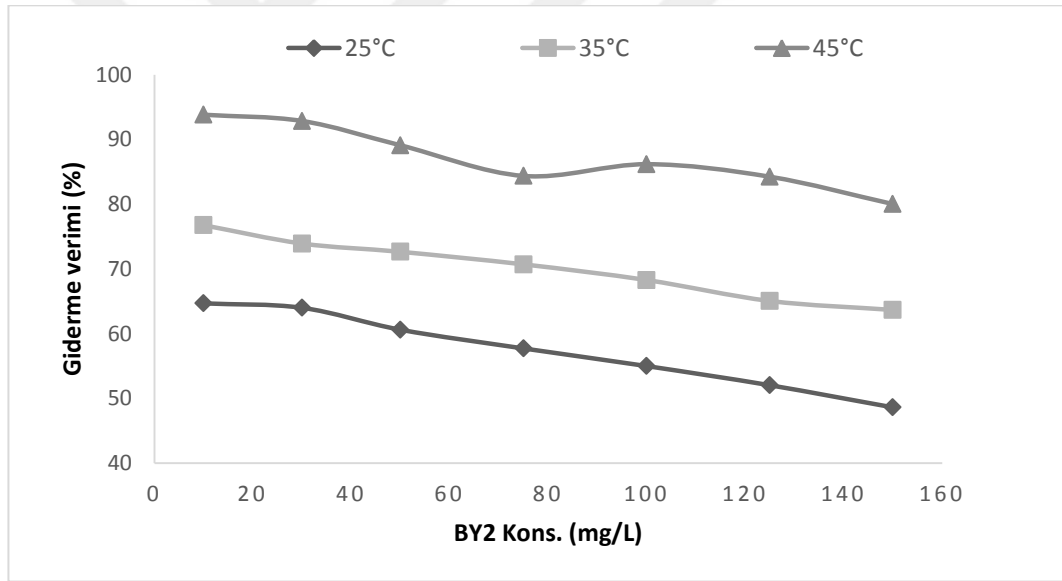
Kil ile BY2 gideriminde, 180 rpm karıştırma hızında giderim verimi % 73.49 iken 240 rpm de bu oran %69.54 ve 300 rpm karıştırma hızında %68.81 olduğu görülmektedir. Buna göre karıştırma hızının azalması ile BY2 giderim veriminin arttığı gözlenmiştir.

Metilen Mavisi 'nin fındık kabuğu yüzeyinde adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi doğal başlangıç çözelti pH'sında, 30°C ve 1×10^{-4} mol/L başlangıç boyar madde konsantrasyonunda 200, 300 ve 400 rpm karıştırma hızlarında incelenmiştir. Karıştırma

hızının adsorblanan madde miktarı ve adsorpsiyon hızında önemli bir değişme meydana getirmediği gözlenmiştir. Bu nedenle, adsorpsiyon kinetiği deneylerinde karıştırma hızı 200 rpm olarak sabit tutulmuştur (Abak 2008).

4.2.5. Tezek külü ve kil ile BY2 giderimine sıcaklığın etkisi

Tezek külü ile BY2 giderimine sıcaklığın etkisini araştırırken; 0.1 g/L adsorbent konsantrasyonunda 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıklarda boyar madde konsantrasyonu 10, 30, 50, 75, 100, 125 ve 150 mg/L olarak alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.19'da verilmiştir.

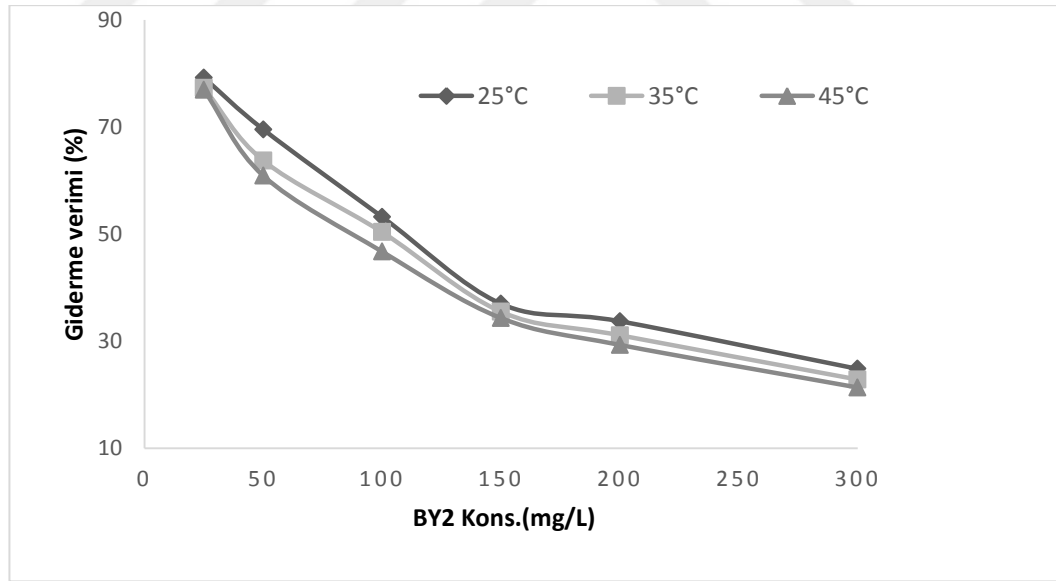


Şekil 4.19. Tezek Külü ile BY2 giderimine sıcaklığın etkisi (Adsorbent miktarı: 0.1 g/L; pH: 5.12; K.H. 240 rpm)

Şekil 4.19'de görüldüğü gibi; tezek külü ile BY2 gideriminde sıcaklık artmasıyla boya gideriminde artış olmuştur. 100 mg/L boya konsantrasyonu için 25°C'de giderme verimi %54.99 iken 35°C'de verim %68.28 ve 45°C'de verim %86.18 olmuştur. Aynı şekilde sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır. 100 mg/L boya konsantrasyonunda 25°C'de adsorpsiyon kapasitesi 549.96 mg BY2/g ads. iken bu değer 35°C'de 674.80 mg BY2/g ads. ve 45°C'de 878.7 mg BY2/g ads.' yükselmiştir.

Yapılan bir çalışmada; zeolit ile Rhodamine B ve Malachite green boyar maddelerinin adsorpsiyonu çalışılmış ve sıcaklığın adsorpsiyona etkisi 20, 30, 40 ve 50°C’de incelenmiştir. Rhodamine B’nin zeolit tarafından adsorpsiyonu üzerine sıcaklığın etkisi ilk dakikalardan itibaren yüksek oranda meydana gelmiş ve zamanın ilerlemesiyle adsorpsiyon maksimum düzeye ulaşmıştır. 30°C’de maksimum adsorpsiyon kapasitesi 240. dakikada 35.098 mg/g iken 50°C’de 240. dakikada 36.25 mg/g, 40°C’de maksimum adsorpsiyon 120. dakikada 35.81 mg/g olarak belirlenmiştir. Az da olsa artan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesindeki artış adsorpsiyon olayının endotermik olduğuna işaret etmektedir (Baran 2012).

Kil ile yapılan adsorpsiyon denemelerinde 0.1 g/L adsorbent kullanılarak 25°C, 35°C, ve 45°C sıcaklıklarda 25, 50, 100, 150, 200 ve 300 mg/L konsantrasyonlarında BY2 giderimi incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.20. Kil ile BY2 giderimine sıcaklığın etkisi (Adsorbent miktarı.: 0.1 g/L; pH: 5.12; K.H.240 rpm)

Şekil 4.20’de görüldüğü gibi; kilin adsorbent olarak kullanıldığı deneylerde sıcaklığın artmasıyla BY2 gideriminde azalma olmuştur. 100 mg/L boya konsantrasyonu için

25°C’de verim %53.2 ve adsorpsiyon kapasitesi 532.04 mg BY2/g ads. iken 45°C’de giderme verimi %46.72 ve adsorpsiyon kapasitesi 467.28 mg BY2/g ads. dır.

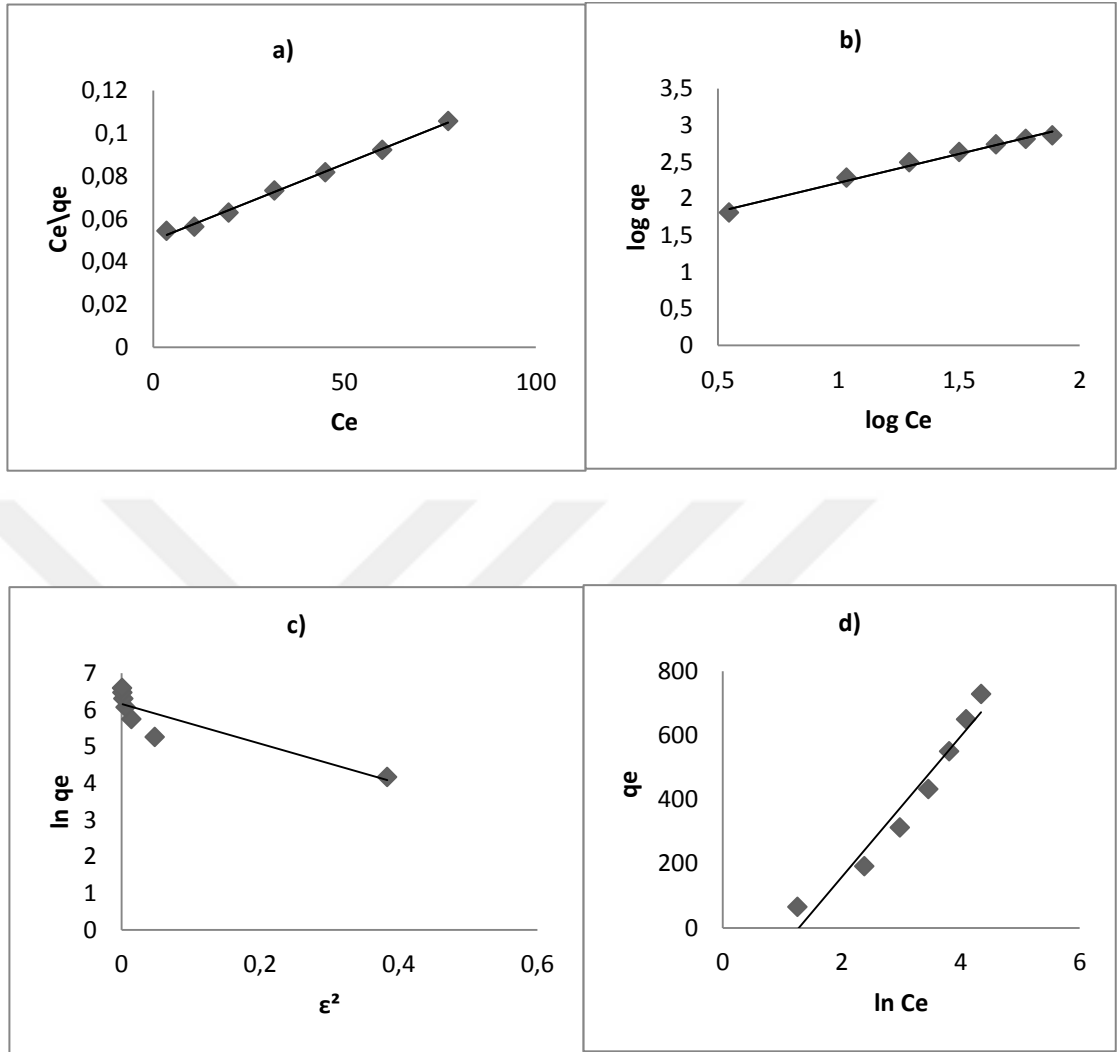
Yapılan bir çalışmada; sıcaklığın adsorpsiyona etkisi, 0.05 g glisidil trimetil amonyum klorür (GTMACl) sodyum montmorillonitin (Na MMT) ile sabit pH’da (pH=5.40) 40 mg/L derişimli metilen mavisi çözeltilerinde 30, 40 ve 50°C sıcaklıkları arasında incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitelerini yaklaşık olarak 30°C’de adsorpsiyon kapasitesi 140 mg /g iken 40°C’de adsorpsiyon kapasitesi 120 mg /g ve 50°C adsorpsiyon kapasitesi 85 mg /g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışması sonucunda en büyük q_e değeri 30°C’de sıcaklıkta tesbit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda adsorplanan moleküllerin enerjilerinin artması sonucunda, yüzeye tutunma eğilimleri azaldığından, sıcaklıktaki artış metilen mavisinin adsorplama kapasitesinde düşüşe karşılık gelmiştir. Adsorpsiyon olayları genelde ekzotermik bir süreçte gerçekleşmektedir (Bektaş 2009).

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

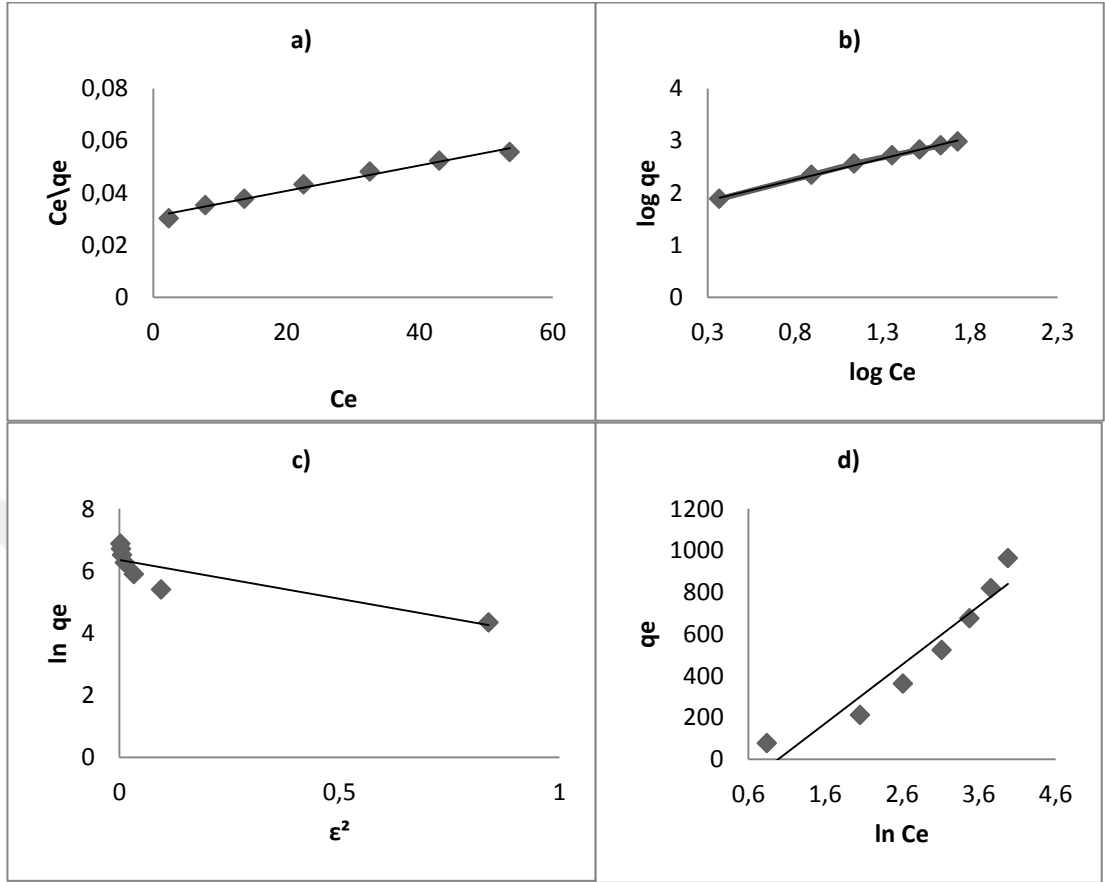
Tezek külü ve kil ile BY2 boya maddesinin gideriminde farklı sıcaklıklarda izoterm çalışması yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Temkin adsorpsiyon izotermlerine uygunluğu incelenmiştir.

4.3.1. Tezek külü ile BY2 gideriminde izoterm çalışmaları

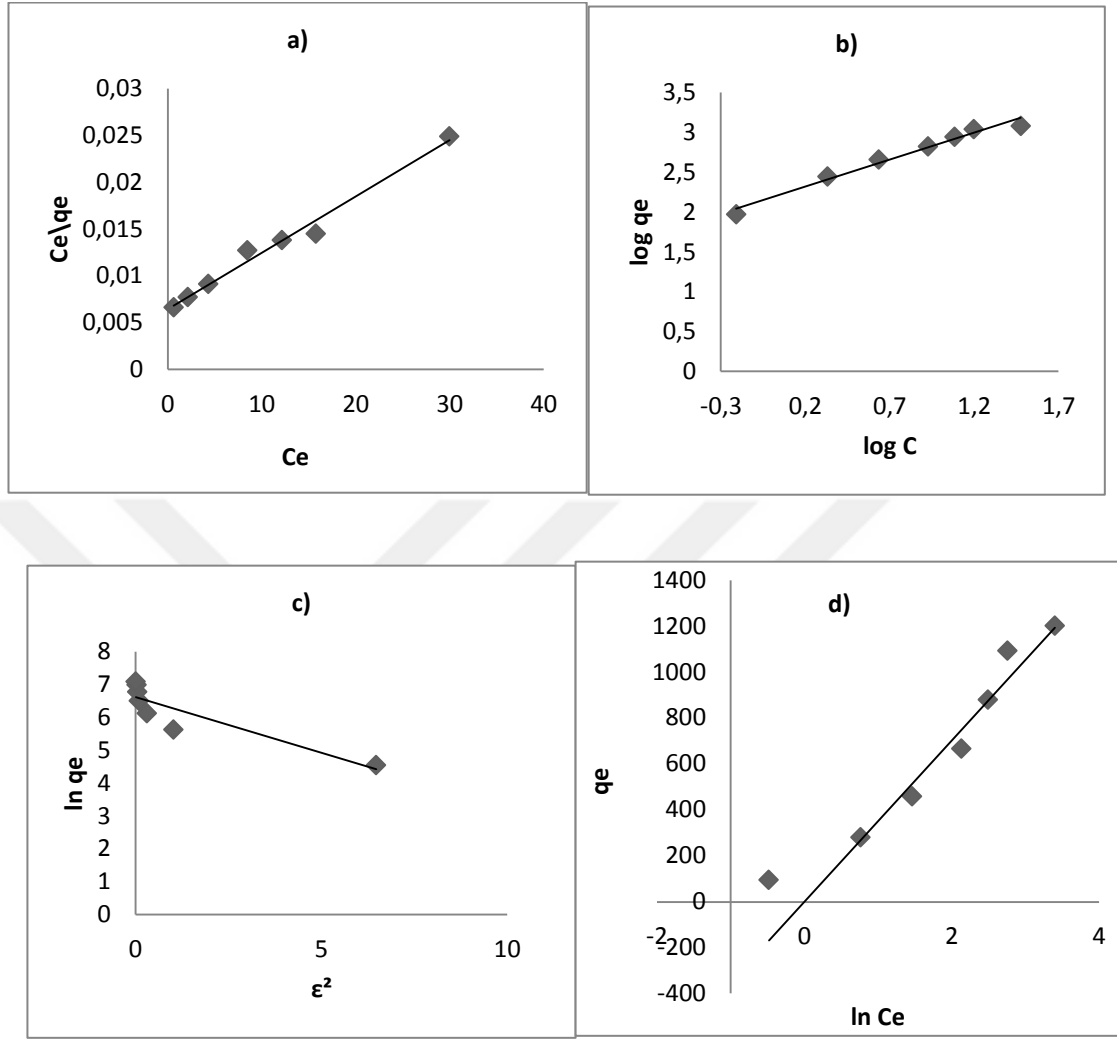
Tezek külü ile BY2 boyar maddesinin gideriminde, farklı sıcaklıklarda çizilen adsorpsiyon izotermi Şekil 4.21, 4.22 ve 4.23’te verilmiştir. Elde edilen izoterm sabitleri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.21. 25°C'de tezok külü ile BY2 gideriminde adsorpsiyon izotermi (a) Langmuir izotermi b) Freundlich izotermi c) Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi d) Temkin izotermi)



Şekil 4.22. 35°C’de tezok külü ile BY2 gideriminde adsorpsiyon izotermi (a) Langmuir izotermi b) Freundlich izotermi c) Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi d) Temkin izotermi)



Şekil 4.23. 45°C’de tezok küllü ile BY2 gideriminde adsorpsiyon izotermi (a) Langmuir izotermi b) Freundlich izotermi c) Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi d) Temkin izotermi

Çizelge 4.1. Tezok küllü ile BY2 gideriminde elde edilen izoterm sabitleri

Sıcaklık	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi			Temkin izotermi			Dubinin-Radushkevich			
	R^2	Q_{max}	b	R^2	K_f	$1/n$	R^2	B	A	R^2	q_m	k	E
		(mg/g)	(L/g)		(L/g)			(L/g)			(mg/g)	(mol ² /kJ ²)	
25	0.9971	1428.6	0.014	0.9897	27.15	0.7833	0.9478	219.32	0.277	0.7976	469.54	5.10^{-5}	1.00
35	0.9721	2000	0.017	0.9893	44.72	0.7841	0.9271	275.78	2.520	0.8046	590.39	3.10^{-6}	0.41
45	0.9370	1666.7	0.08	0.9856	144.91	0.6564	0.9138	289.62	1.460	0.7928	744.79	3.10^{-7}	1.29

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi BY2’nin kül üzerine adsorpsiyonundan; Langmuir izotermi için 25°C sıcaklıkta 0.9971, 35°C sıcaklıkta 0.9721 ve 45°C sıcaklıkta 0.9370’lik korelasyon değerleri elde edilmiştir. Bu yüksek korelasyon değerinden dolayı Langmuir izotermine uyum olduğu söylenebilir. Langmuir izotermine uyum adsorbent yüzeyinin homojen olduğuna ve yüzeyin tek tabaka ile kaplandığına işaret etmektedir (Alkan vd 2004). Langmuir sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Q_{max} değeri, 25°C sıcaklıkta 1428.6 mg/g, 35°C sıcaklıkta 2000 mg/g ve 45°C sıcaklıkta 1666.7 mg/g olarak hesaplanmış ve adsorpsiyon enerjisine işaret eden b değeri ise, 25°C sıcaklıkta $b=0.014$ L/g, 35°C sıcaklıkta $b=0.017$ L/g, 45°C sıcaklıkta $b=0.08$ L/g olarak bulunmuştur. Langmuir izoterm parametreleri incelendiğinde Q_{max} değerlerinin artan sıcaklık değerleri ile arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda BY2’nin kül üzerine adsorpsiyondan Freundlich izoterm için 25°C sıcaklıkta 0.9897, 35°C sıcaklıkta 0.9893, 45°C sıcaklıkta 0.9856 korelasyon değerleri elde edilmiştir. Freundlich izoterm modelinin parametreleri incelendiğinde adsorpsiyon kapasitesini ifade eden K_f değerlerinin artan sıcaklık değerleri ile arttığı görülmektedir. Freundlich izotermi daha çok heterojen sistemlerin tanımlanmasında kullanılabilir.

Freundlich denklemindeki “n” sabiti de yüzeyin heterojenliği veya adsorpsiyon yoğunluğunun bir ölçüsüdür. Genel olarak $1/n$; 0 ve 1 arasında değerler alır ve sıfıra yaklaştıkça yüzey heterojenliği veya adsorpsiyon yoğunluğunun arttığı bilinir (Doğan ve Alkan 2003; Demirbaş vd. 2004) Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden K_f değerleri, 25°C sıcaklıkta 27.15 L/g, 35°C sıcaklıkta 44.72 L/g ve 45°C sıcaklıkta 144.91 L/g iken aynı sıcaklıklarda $1/n$ değerleri 25°C sıcaklıkta 0.7833, 35°C sıcaklıkta 0.7841 ve 45°C sıcaklıkta 0.6564 olarak hesaplanmıştır. Tüm sıcaklık değerlerinde $1/n < 1.0$ olma koşulunu sağlamıştır. Bu yüksek korelasyon değerinden tüm sıcaklıklarda ki $1/n$ değerini sağlamış olmasından dolayı Freundlich izotermine uyum olduğu söylenebilir.

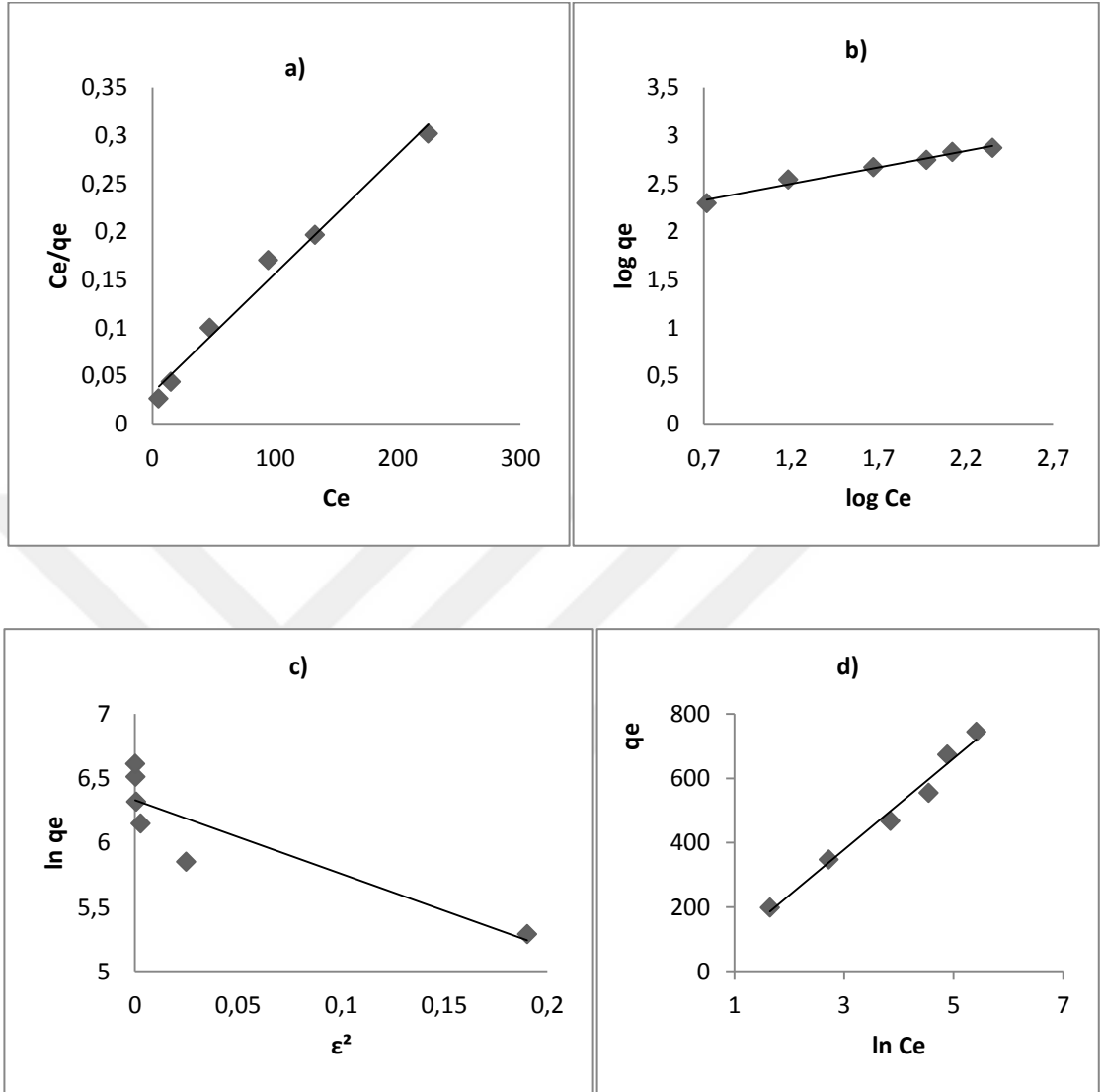
Farklı sıcaklıklarda BY2'nin tezek külü üzerine adsorpsiyondan; Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm için 25°C sıcaklıkta 0.7976, 35°C sıcaklıkta 0.8046, 45°C sıcaklıkta 0.7928'lik korelasyon değerleri elde edilmiştir.

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelinin parametreleri incelendiğinde adsorpsiyon kapasitesini ifade eden q_m değerlerinin artan sıcaklık değerleri ile arttığı görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden q_m değerleri, 25°C sıcaklıkta 469.51 mg/g, 35°C sıcaklıkta 590.39 mg/g ve 45°C sıcaklıkta 744.79 mg/g iken aynı sıcaklıklarda k değerleri 25°C sıcaklıkta $5 \cdot 10^{-5}$, 35°C sıcaklıkta $3 \cdot 10^{-6}$, 45°C sıcaklıkta $3 \cdot 10^{-7}$ olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi değerleri tüm sıcaklıklarda 8 kJ/mol'den küçüktür. Bu durumda, adsorpsiyonu fiziksel etkileşmeler ile olduğunu söyleyebiliriz.

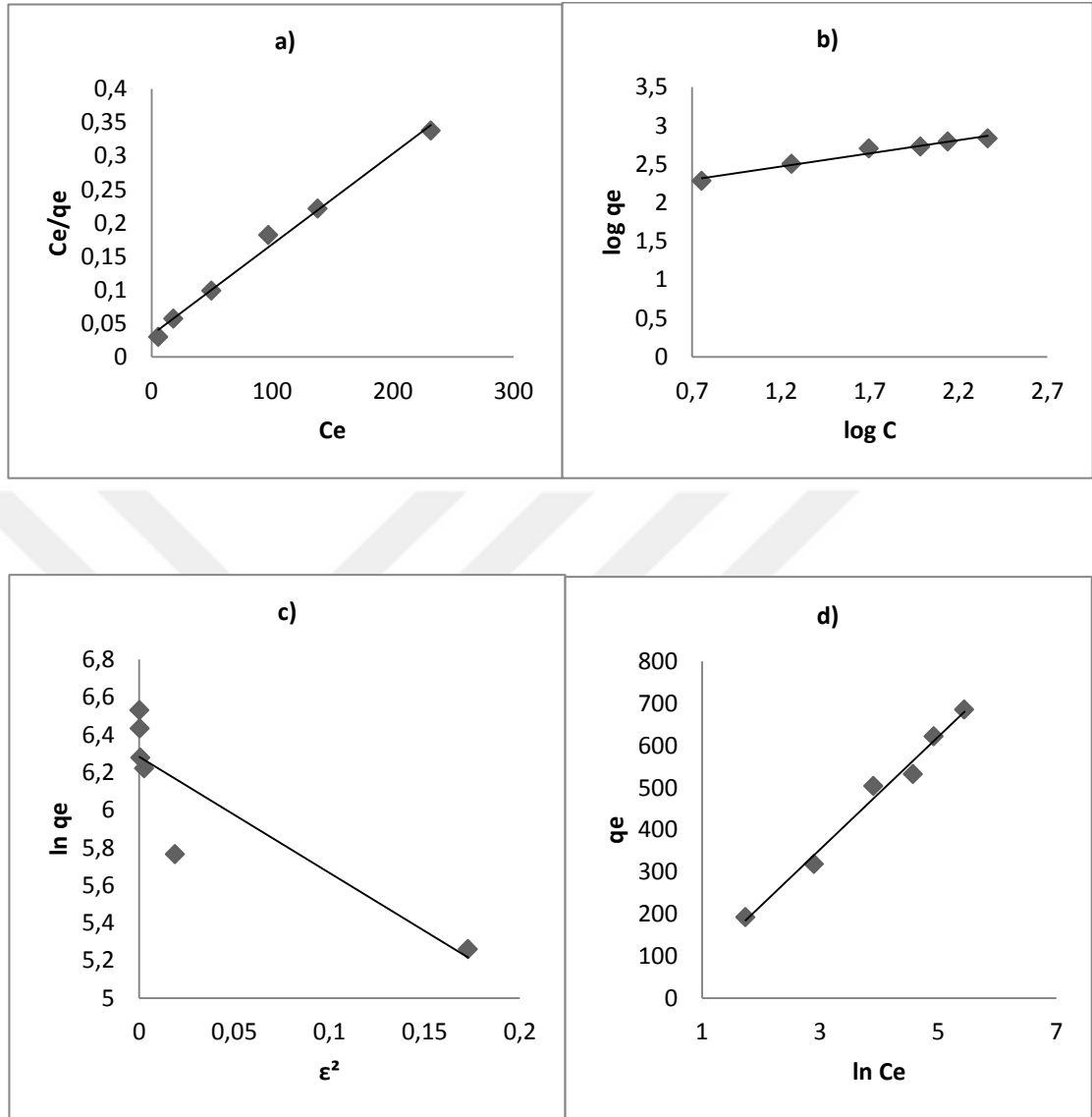
Farklı sıcaklıklarda BY2'nin külün üzerine adsorpsiyondan; Temkin adsorpsiyon izoterminde 25°C sıcaklıkta 0.9478, 35°C sıcaklıkta 0.9271, 45°C sıcaklıkta 0.9138'lik korelasyon değerleri elde edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden B değerleri, 25°C sıcaklıkta 219.32 mg/g, 35°C sıcaklıkta 275.78 mg/g ve 45°C sıcaklıkta 289.62 mg/g iken aynı sıcaklıklarda A değerleri 25°C sıcaklıkta 0.277, 35°C sıcaklıkta 2.52 ve 45°C sıcaklıkta 1.46 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlardan B değerinin artan sıcaklık değerleri ile arttığı görülmektedir.

4.3.2. Kil ile BY2 gideriminde izoterm çalışmaları

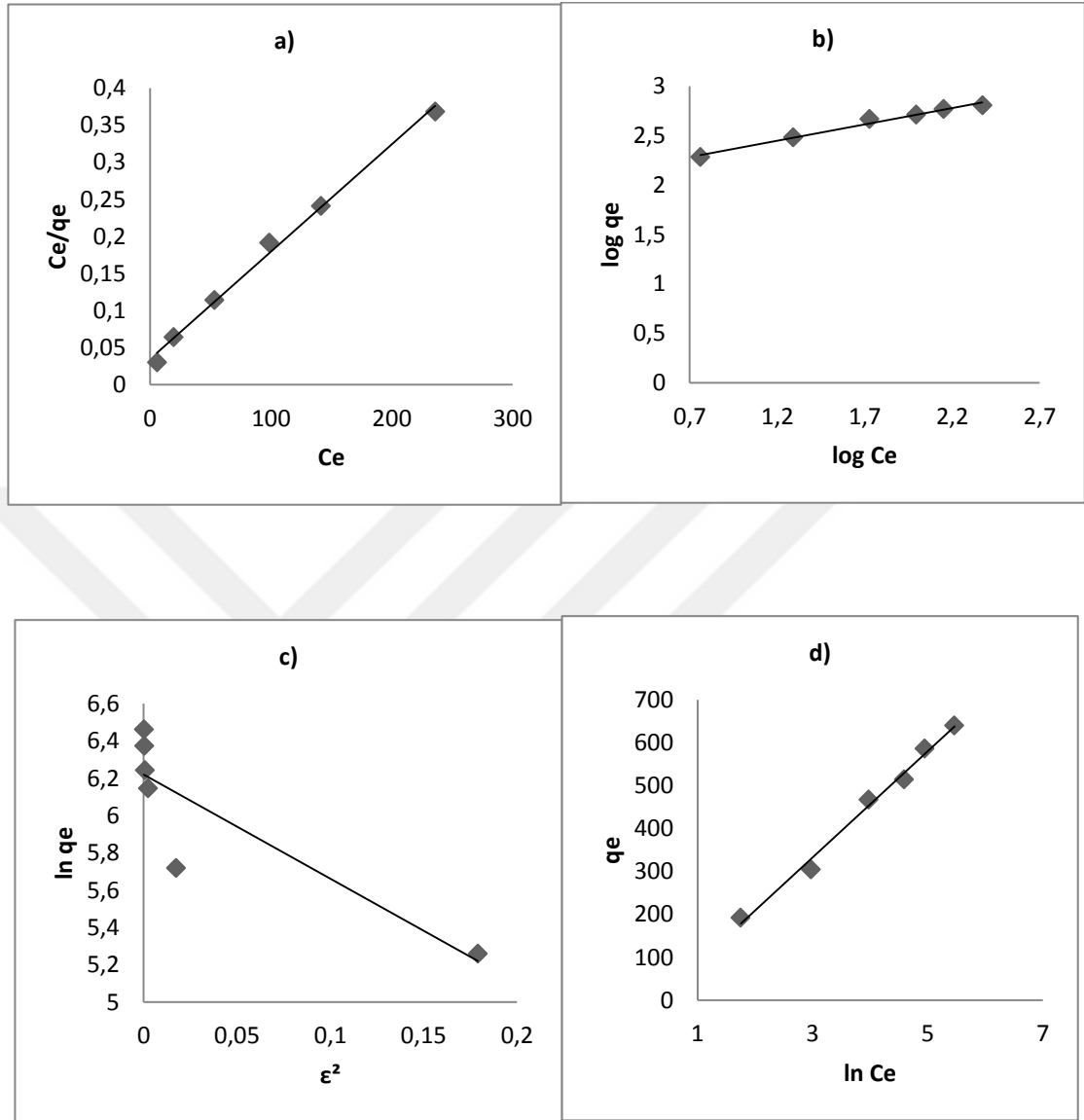
Kil ile BY2 boyar madde giderimi farklı sıcaklıklarda farklı boyar madde konsantrasyonlarında yapılarak elde edilen verilerle adsorpsiyon izotermi çizilmiş ve Şekil 4.24, 4.25 ve 4.26'de verilmiştir.



Şekil 4.24. 25°C’de kil ile BY2 gideriminde adsorpsiyon izotermi (a) Langmuir izotermi (b) Freundlich izotermi (c) Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi (d) Temkin izotermi)



Şekil 4.25. 35°C'de kil ile BY2 gideriminde adsorpsiyon izotermi (a) Langmuir izotermi b) Freundlich izotermi c) Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi d) Temkin izotermi)



Şekil 4.26. 45°C’de kil ile BY2 gideriminde adsorpsiyon izotermi (a) Langmuir izotermi b) Freundlich izotermi c) Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi d) Temkin izotermi)

Adsorpsiyon izotermlerinden elde edilen izoterm sabitleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kil ile BY2 gideriminde farklı sıcaklıklarda elde edilen izoterm sabitleri

Sıcaklık	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi			Temkin izotermi			Dubinin-Radushkevich			
	R ²	Q _{max} (mg/g)	b (L/g)	R ²	K _f (L/g)	n	R ²	B (L/g)	A	R ²	q _m (mg/g)	k	E (mol ² /kJ ²)
25	0.9848	833.33	0.037	0.9788	123.00	2.93	0.9791	142	0.71	0.785	561.83	5.724	0.295
35	0.9923	714.28	0.043	0.9707	114.27	2.91	0.9857	133.96	0.69	0.784	534.85	6.176	0.284
45	0.9944	714.28	0.041	0.9825	113.12	3.02	0.9906	123.83	0.73	0.760	502.90	5.589	0.299

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi; 25°C sıcaklıkta 0.9848, 35°C sıcaklıkta 0.9923, 45°C sıcaklıkta 0.9944’lük bir korelasyon değerleri elde edilmiştir. Langmuir sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden Q_{max} değeri, 25°C sıcaklıkta 833.33 mg BY2/g ads. 35°C sıcaklıkta 714.28 mg BY2/g ads. 45°C sıcaklıkta 714.28 mg BY2/g ads. olarak hesaplanmış ve adsorpsiyon enerjisine işaret eden b değeri ise, 25°C sıcaklıkta b=0.037 L/g, 35°C sıcaklıkta b=0.043 L/g, 45°C sıcaklıkta b=0.041 L/g, olarak bulunmuştur. Langmuir izoterm parametreleri incelendiğinde Q_{max} değerlerinin artan sıcaklık değerleri ile azaldığı görülmektedir.

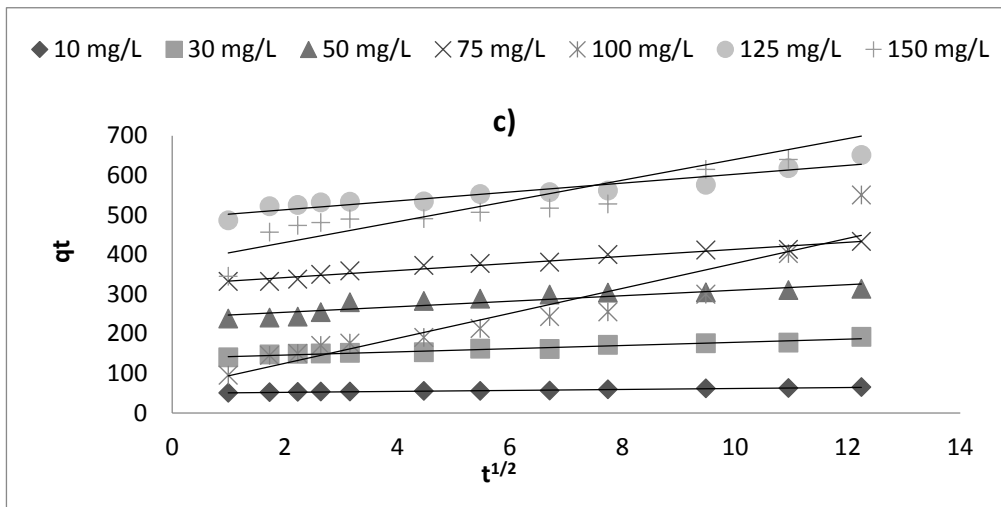
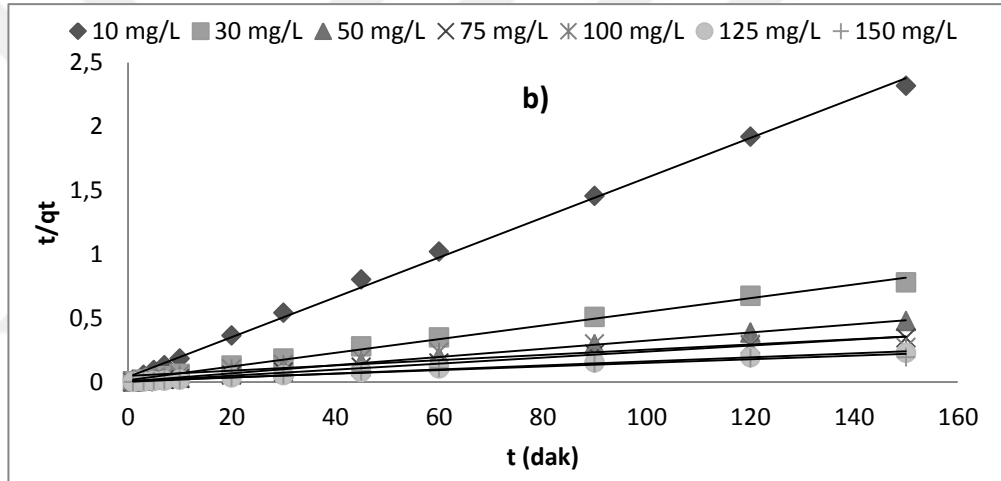
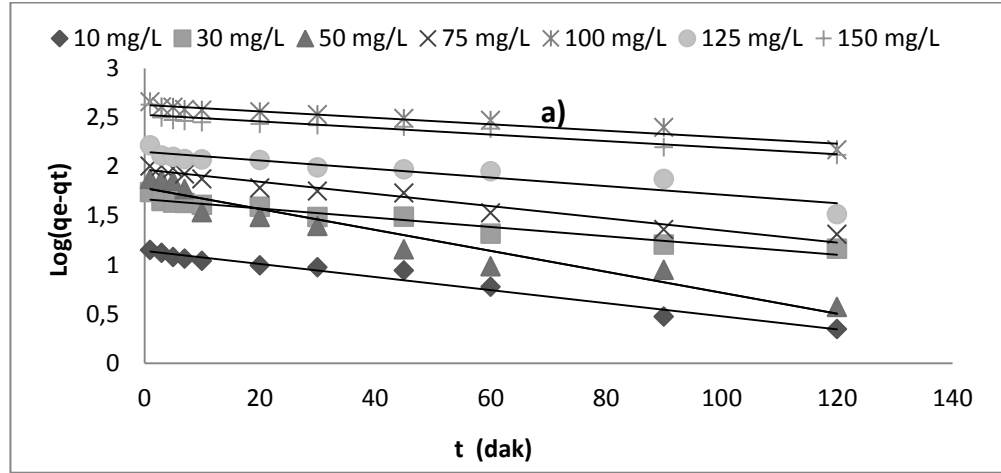
Çizelge 4.2’de farklı sıcaklıklarda BY2’nin kil üzerine adsorpsiyondan Freundlich izoterm için 25°C sıcaklıkta 0.978, 35°C sıcaklıkta 0.970 ve 45°C sıcaklıkta 0.982’lik korelasyon değerleri elde edilmiştir. Elde edilen bu yüksek korelasyon değerleri kil üzerine BY2’nin adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğuna işaret etmektedir. Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden K_f değerleri, 25°C sıcaklıkta 123.026 L/g, 35°C sıcaklıkta 114.287 L/g, 45°C sıcaklıkta 113.136 L/g iken aynı sıcaklıklarda n değerleri 25°C sıcaklıkta 2.935, 35°C sıcaklıkta 2.915, 45°C sıcaklıkta 3.025 olarak hesaplanmıştır. Freundlich izoterm modelinin parametreleri incelendiğinde adsorpsiyon kapasitesini ifade eden K_f değerlerinin artan sıcaklık değerleri ile azaldığı görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda hesaplanan n değerinin 1’den büyük olması kil tarafında BY2’nin adsorplamada elverişli olduğunu göstermektedir.

Farklı sıcaklıklarda Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelinin parametreleri incelendiğinde; adsorpsiyon kapasitesini ifade eden q_m değerlerinin artan sıcaklık değerleri ile azaldığı görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden q_m değerleri, 25°C sıcaklıkta 561.83 mg BY2/g ads., 35°C sıcaklıkta 534.85 mg BY2/g ads, 45°C sıcaklıkta 502.94 mg BY2/g ads iken aynı sıcaklıklarda k değerleri 25°C sıcaklıkta 5.724, 35°C sıcaklıkta 6.176, 45°C sıcaklıkta 5.589 olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi değerleri tüm sıcaklıklarda 8 kJ/ mol’den küçük olduğundan adsorpsiyonun fiziksel etkileşmelerle olduğu söylenebilir.

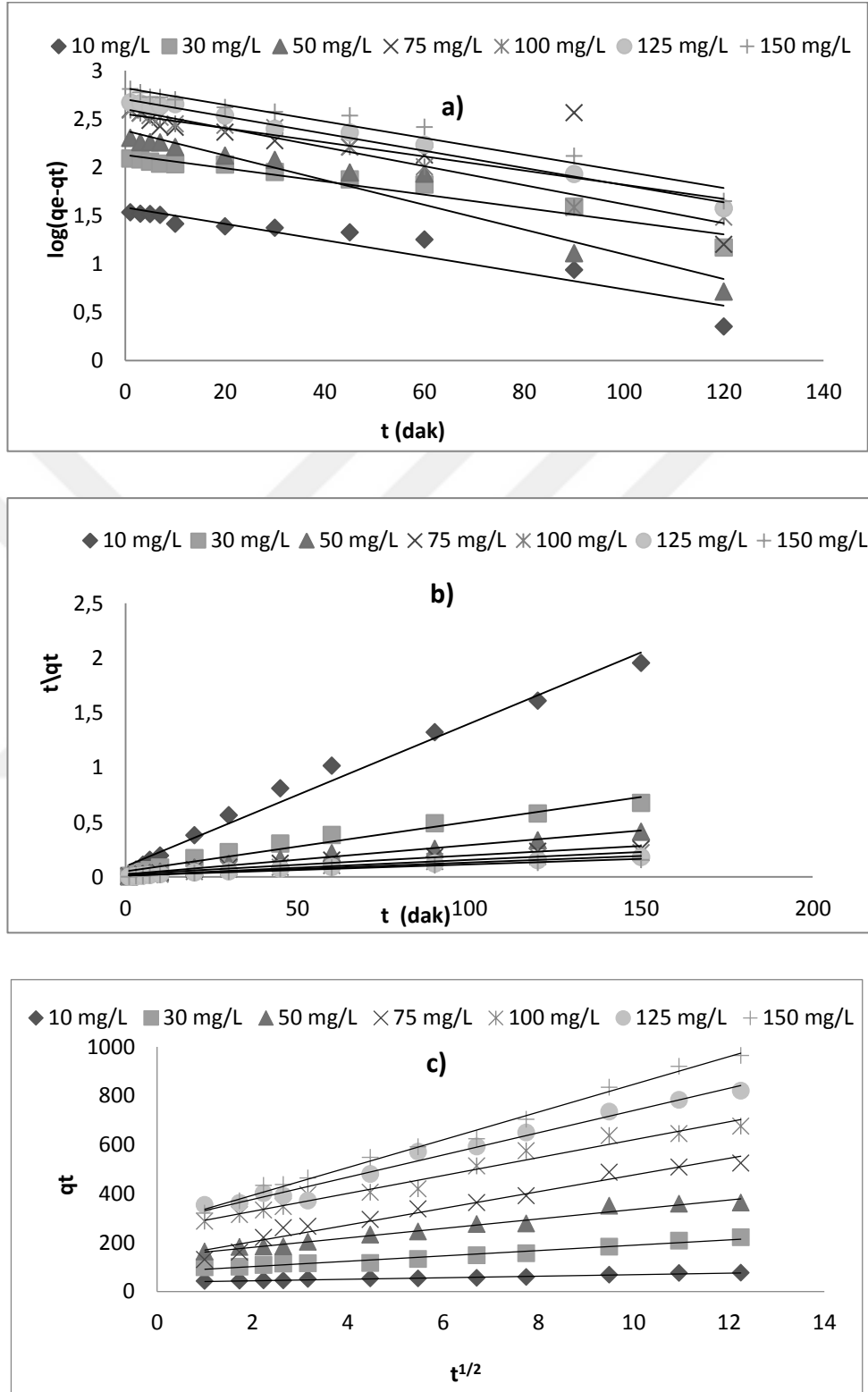
BY2’nin farklı sıcaklıklarda kil üzerine adsorpsiyondan Temkin izotermi için 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıktaki korelasyon değerleri sırasıyla 0.979, 0.985, 0.990’ dır. Adsorpsiyon kapasitesini ifade eden B değerleri, 25°C sıcaklıkta 142 L/g, 35°C sıcaklıkta 133.98 L/g, 45°C sıcaklıkta 123.83 L/g iken aynı sıcaklıklarda A değerleri 25°C sıcaklıkta 0.713, 35°C sıcaklıkta 0.696, 45°C sıcaklıkta 0.734 olarak hesaplanmıştır.

4.4. Tezek Külü ve Kil İle BY2 Gideriminde Kinetik Çalışmalar

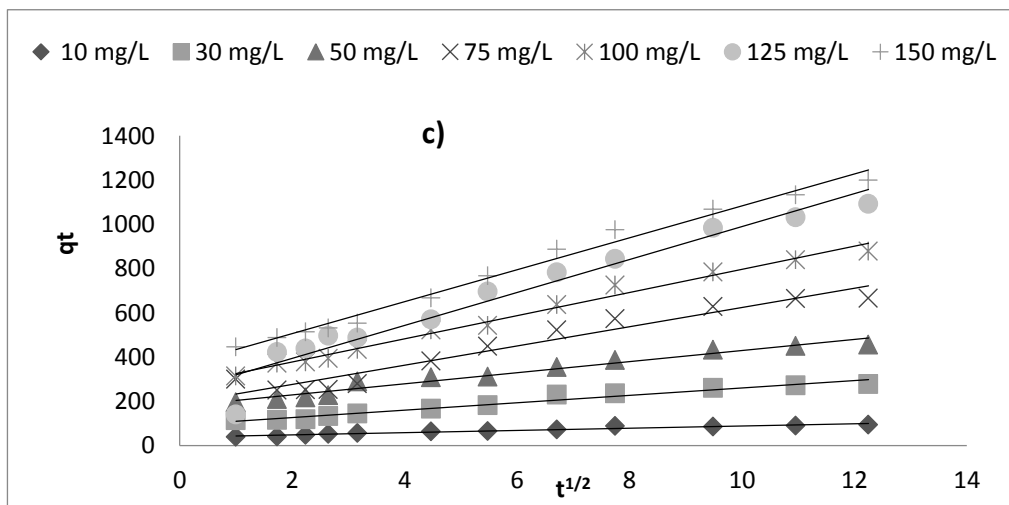
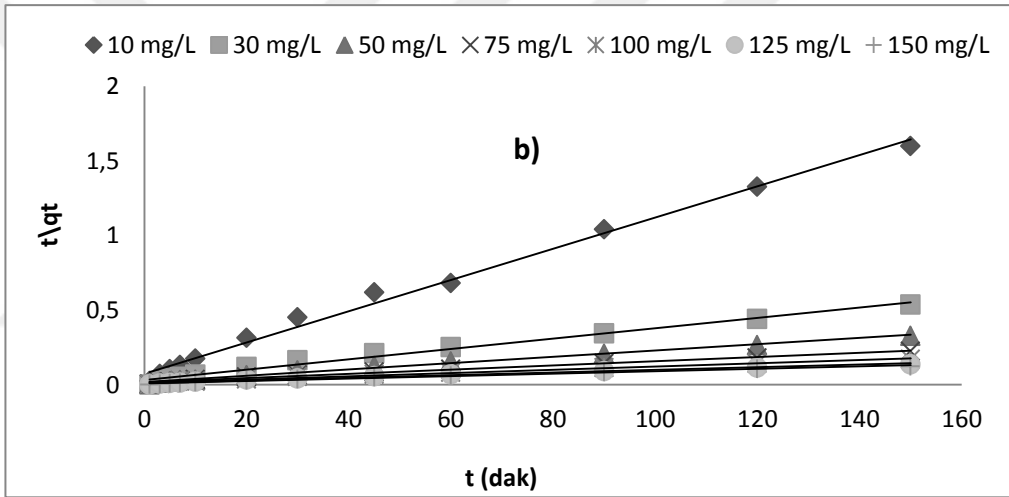
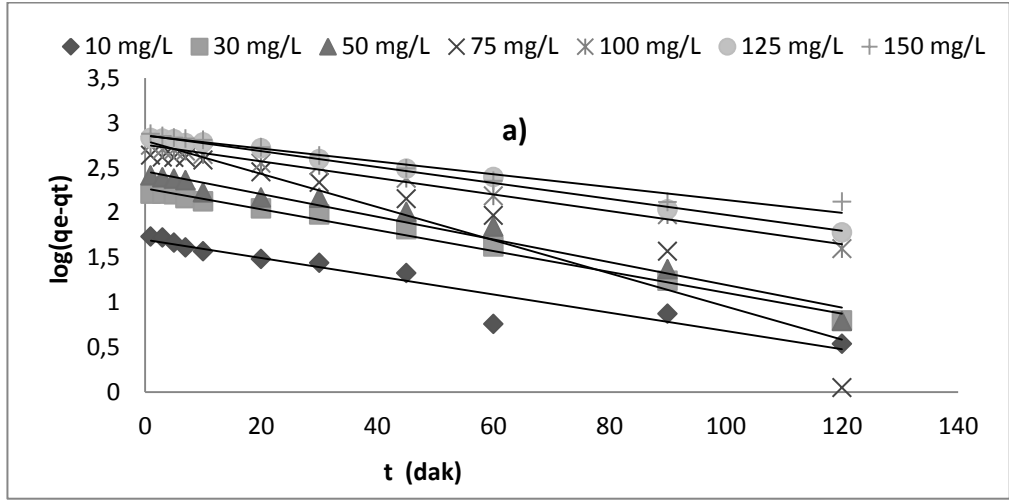
Adsorpsiyon, adsorbatın sıvı fazdan adsorbent yüzeyine kütle transferini içeren bir fizikokimyasal işlemdir. Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, prosesin verimliliği için önemli olan adsorpsiyon mekanizması hakkında önemli bilgiler verir (Engineering 2003). Yapılan çalışmada; zamana bağlı olarak sulu çözeltilerden tezek külü ve kil adsorbentlerinin yüzeyine BY2’nin adsorpsiyon kinetiği Yalancı birinci dereceden (Pseudo First-order), Yalancı ikinci dereceden (Pseudo second-order) ve Partikül içi difüzyon (Intra-particle diffusion) modellerine göre incelenmiştir. En uygun model lineer korelasyon katsayısı, R^2 değerleri esas alınarak seçilmiştir. Tezek külü ile yapılan, kinetik çalışmalar 25°C, 35°C ve 45°C’de, pH:7.0’de 10, 30, 50, 75, 100, 125 ve 150 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında yürütülmüştür. Farklı sıcaklıklarda çizilen adsorpsiyon kinetikleri Şekil 4.27, Şekil 4.28 ve Şekil 4.29’da verilmiştir. Hesaplanan kinetik katsayılar ise Çizelge 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.27. 25°C'de tezek küllü ile BY2 gideriminde adsorpsiyon kinetikleri (a) Yalancı birinci dereceden kinetik b) Yalancı ikinci dereceden kinetik c) Partikül içi difüzyon kinetik)



Şekil 4.28. 35°C’de tezcek küllü ile BY2 gideriminde adsorpsiyon kinetikleri a) Yalancı birinci dereceden kinetik b) Yalancı ikinci dereceden kinetik c) Partikül içi difüzyon kinetik)



Şekil 4.29. 45°C'de tezek külü ile BY2 gideriminde adsorpsiyon kinetikleri (a) Yalancı birinci dereceden kinetik b) Yalancı ikinci dereceden kinetik c) Partikül içi difüzyon kinetik)

Çizelge 4.3. Farklı sıcaklıklarda ve boyar madde konsantrasyonlarında tezek külü ile BY2 adsorpsiyonundan hesaplanan kinetik katsayılar

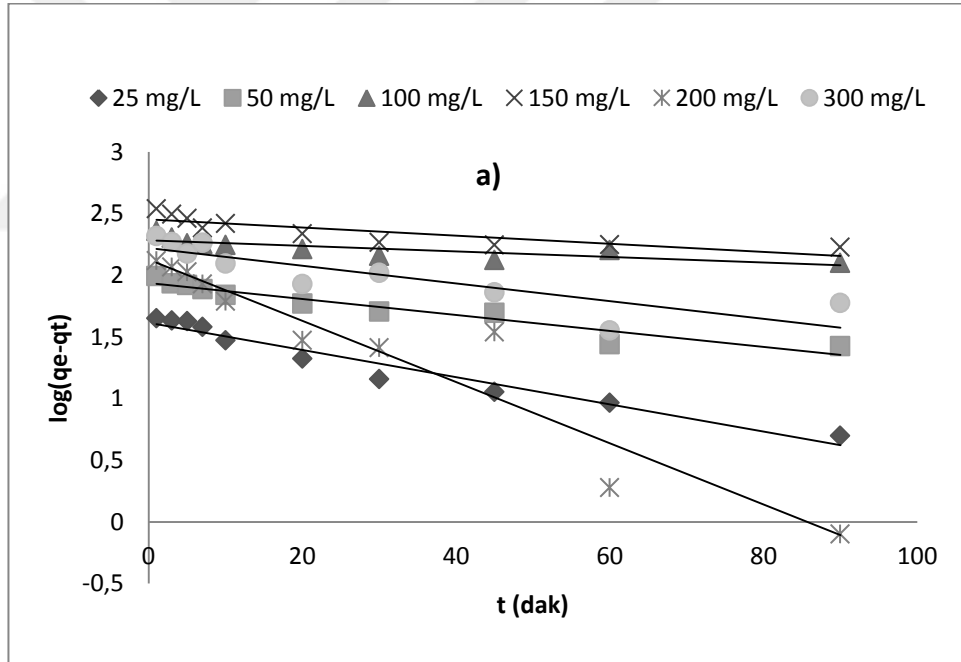
Sıcaklık	Kons	Deneysel Verileri	Yalancı Birinci Dereceden Kinetik			Yalancı İkinci Dereceden Kinetik			Partikül İçi Difüzyon Kinetik		
			q_e	q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2	C	K_t
°C	mg/L	(mg/g)	(mg/g)	(1/dak)		(mg/g)	(g/ mg. dak)		(mg/g)	(g/ mg.dak)	
25	10	64.78	13.84	0,015	0.9712	64.10	0.006	0.9979	49.42	1.2079	0.9793
	30	191.99	45.81	0.011	0.9220	185.2	0.0018	0.9958	138.25	3.9866	0.9592
	50	313.02	60.62	0.025	0.9281	312.5	0.002	0.9997	240.04	6.9488	0.8486
	75	432.84	95.96	0015	0.9481	434.78	0.0009	0.9982	320.57	9.2129	0.9582
	100	549.96	425.4	0.008	0.9302	476.2	0.00009	0,8363	61.91	31.552	0.8847
	125	650.36	141.1	0.010	0.8804	625	0.0005	0.9950	490.09	11.234	0.9084
	150	729.15	296.8	0.009	0.8956	714.29	0.0002	0.9796	384.77	24.408	0.8744
35	10	76.75	38.22	0.019	0.9029	72.99	0.0023	0.9818	37.96	3.1028	0.9704
	30	261.77	133.9	0.016	0.9400	204.08	0.00056	0.9693	79.50	10.981	0.9711
	50	363.18	239.2	0.029	0.9356	370.37	0.00032	0.9758	141.97	19.31	0.9790
	75	524.08	382.7	0.029	0.9612	526.32	0.00018	0.9746	136.05	34.071	0.9653
	100	674.80	398.0	0.022	0.9747	666.67	0.00019	0.9838	254.74	36.618	0.9734
	125	820.10	504.3	0.020	0.9865	769.23	0.00016	0.9843	285.75	45.411	0.9796
	150	964.26	656.6	0.020	0.9558	909.1	0.00011	0.9704	280.12	56.678	0.9928
45	10	93.82	49.98	0.023	0.9223	92.59	0.0017	0.9916	38.182	5.0309	0.9540
	30	278.55	186.1	0.027	0.9903	285.7	0.0004	0.9861	92.796	16.598	0.9784
	50	456.85	288.3	0.029	0.9684	454.55	0.0003	0.9881	178.71	25.036	0.9651
	75	665.44	633.2	0.043	0.8936	714.28	0.00012	0.9847	171.88	45.512	0.9605
	100	878.7	570.5	0.021	0.9921	833.33	0.00014	0.9836	272.42	52.349	0.9884
	125	1092.44	732.8	0.021	0.9923	1111.1	0.00009	0.9799	313.28	66.36	0.9875
	150	1200.3	776.2	0.020	0.9990	1250	0.0001	0,9852	361.42	72.112	0.9880

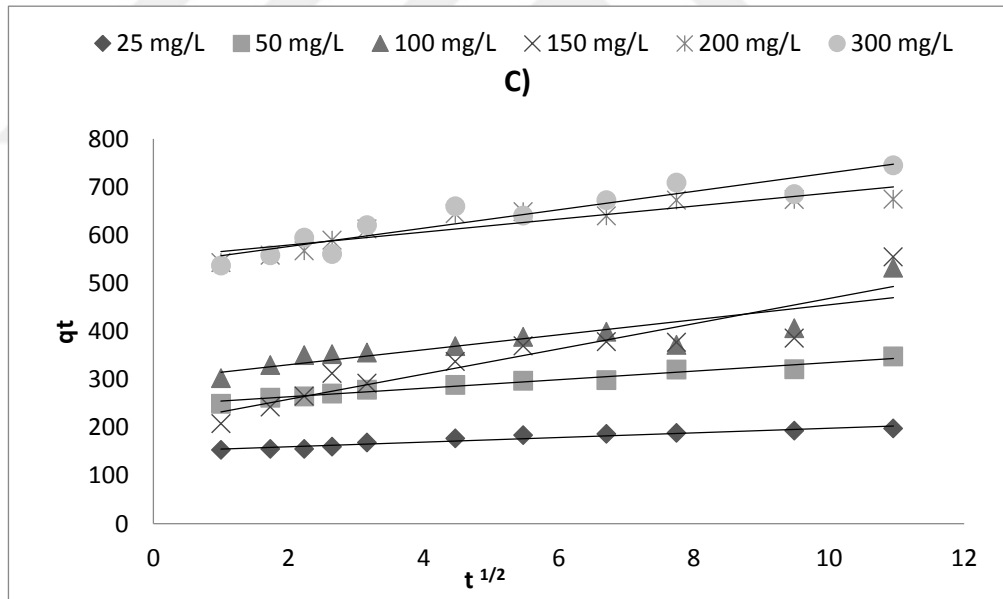
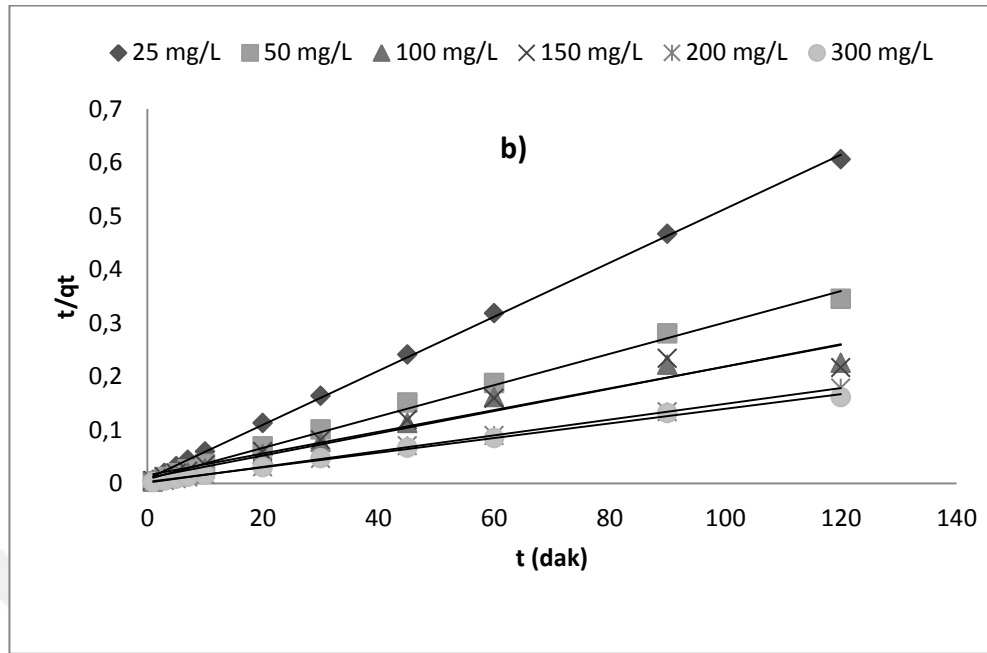
Tezek külü ile BY2 adsorpsiyonundan yapılan kinetik hesaplamalarda korelasyon değerleri göz önünde bulundurulduğunda, yalancı birinci derece kinetik modele ait korelasyon değerlerinin (0.8936-0.9932) arasında değiştiği görülmektedir. Yalancı birinci dereceden kinetik modele uygunluktan bahsedebilmek için kinetik modelden elde edilen q_e değerlerinin deneysel q_e değerleri ile uyumlu olması gerekir. Ancak q_e değerlerinde herhangi bir uyum söz konusu değildir.

Çizelge 4.3'e dikkat edilirse; yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait korelasyon değerlerinin (0.9749-0.997) arasında değişmekte ve 1'e yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca kinetik modelden elde edilen q_e değerleri deneysel q_e değerlerine çok yakın

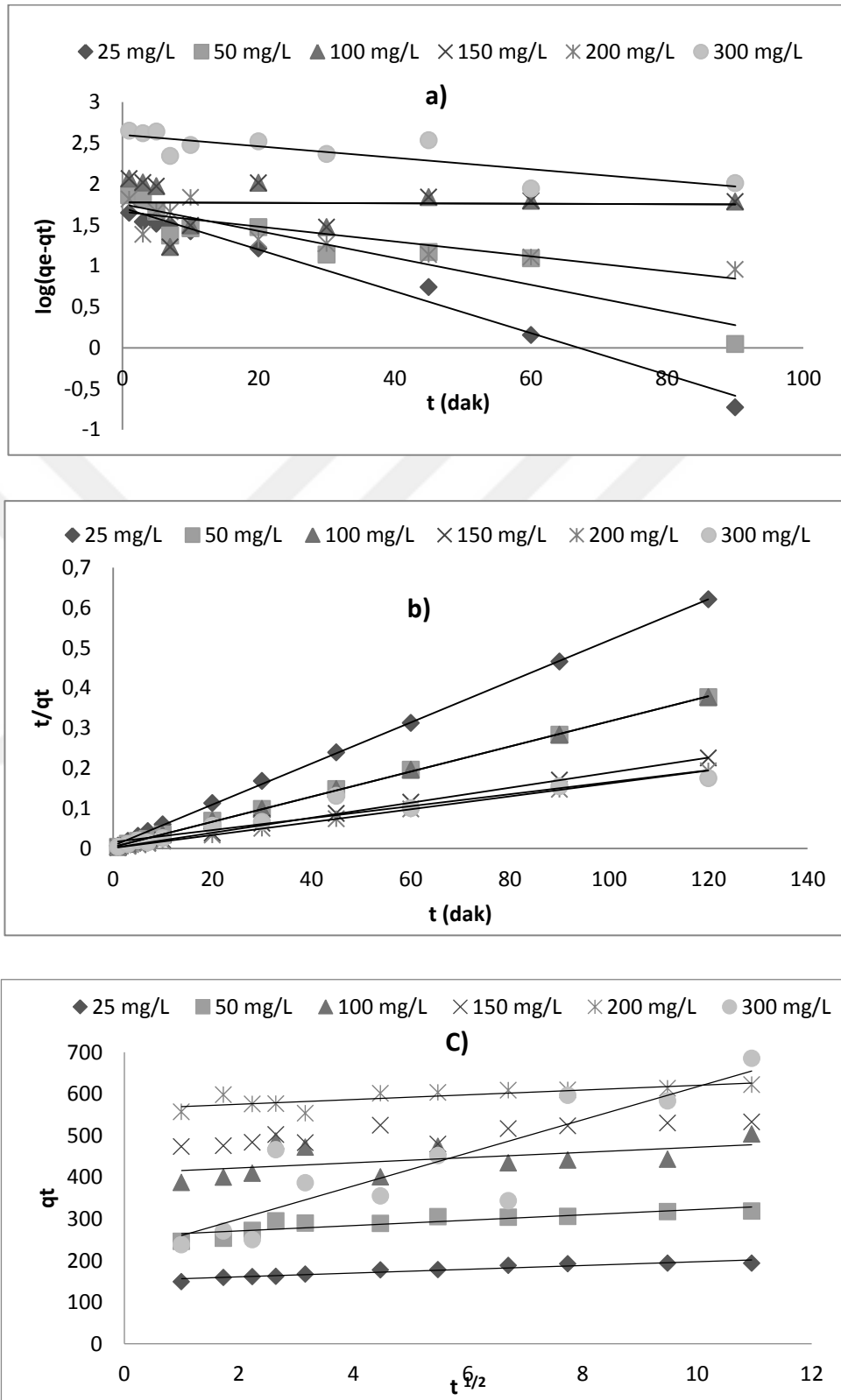
olduğundan adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu söylenebilir. Partikül içi difüzyon modelinde, korelasyon değerlerinin 0.8486 ile 0.9928 arasında olduğu Çizelge 4.3’de görülmektedir. Partikül içi difüzyon modelinde elde edilen C değerlerinin deneysel olarak elde edilen q_e değerlerine uyumlu olmadığı görülmektedir.

Kil ile yapılan, kinetik çalışmalar 25°C, 35°C, 45°C’de, doğal pH:5.12’de, 25, 50, 100, 150, 200 ve 300 mg/L BY2 başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında yürütülmüştür. Farklı sıcaklıklarda çizilen adsorpsiyon kinetikleri Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de, hesaplanan kinetik sabitler ise Çizelge 4.4’te verilmiştir.

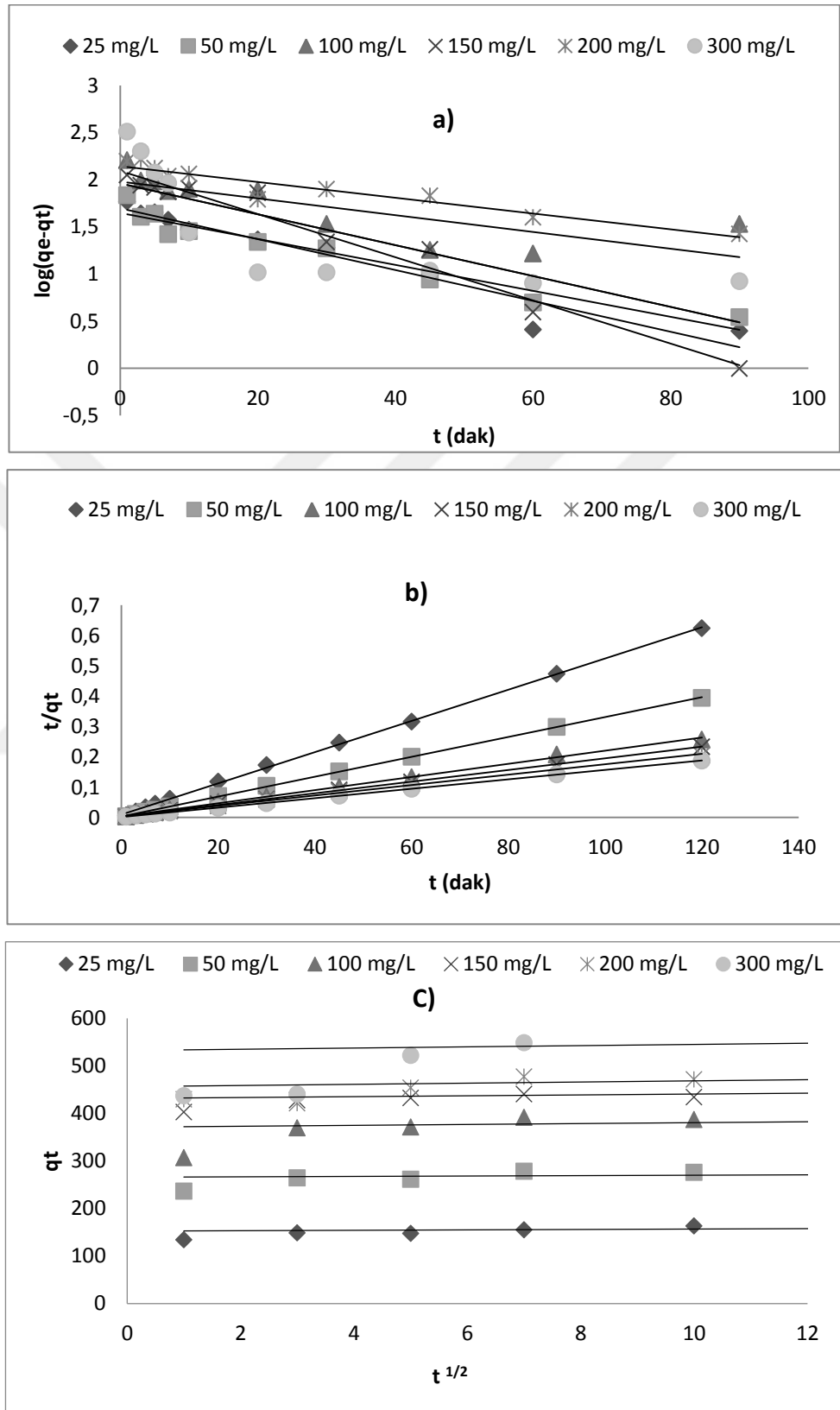




Şekil 4.30. 25°C’de kil ile BY2 gideriminde adsorpsiyon kinetikleri (a) Yalancı birinci dereceden kinetik b) Yalancı ikinci dereceden kinetik c) Partikül içi difüzyon kinetik)



Şekil 4.31. 35°C’de kil ile BY2 gideriminde adsorpsiyon kinetikleri (a) Yalancı birinci dereceden kinetik b) Yalancı ikinci dereceden kinetik c) Partikül içi difüzyon kinetik)



Şekil 4.32. 45°C’de kil ile BY2 gideriminde adsorpsiyonun kinetikleri (a) Yalancı birinci dereceden kinetik b) Yalancı ikinci dereceden kinetik c) Partikül içi difüzyon kinetik)

Çizelge 4.4. Farklı sıcaklıklarda ve konsantrasyonlarda kil ile BY2 adsorpsiyondan elde edilen kinetik sabitler

Sıcaklık	Kons	Deneysel Verileri	Yalancı Birinci Dereceden Kinetik			Yalancı İkinci Dereceden Kinetik			Partikül İçi Difüzyon Kinetik		
			q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2	C	K_t	R^2
°C	mg/L	(mg/g)	(mg/g)	(1/dak)		(mg/g)	(g /mg.dak)		(mg/g)	(g/ mg. dak)	
25	25	198.04	41.29	0.025	0.9566	196.68	0.0031	0.9994	149.93	4.8558	0.9314
	50	319.38	86.48	0.015	0.9238	344.83	0.0010	0.9959	245.52	8.9127	0.9718
	100	532.04	192.04	0.005	0.6745	476.20	0.0004	0.9608	299.10	15.571	0.7565
	150	545.90	283.27	0.007	0.7249	500.00	0.0003	0.9409	205.78	26.213	0.8601
	200	674.40	133.37	0.057	0.7159	666.67	0.0015	0.9997	551.92	13.532	0.8382
	300	744.80	166.34	0.016	0.7325	714.29	0.0007	0.9970	538.17	19.086	0.8861
35	25	193.26	51.12	0.059	0.9762	196.68	0.0037	0.9997	151.45	4.5702	0.9159
	50	318.58	56.59	0.038	0.8699	322.60	0.0026	0.9996	258.17	6.3936	0.7653
	100	503.63	59.65	0.0007	0.8596	476.20	0.0013	0.9920	409.76	6.1740	0.7527
	150	532.25	52.95	0.030	0.7272	526.32	0.0021	0.9995	472.10	5.9431	0.6949
	200	622.10	45.76	0.021	0.7360	625.00	0.0026	0.9999	563.79	5.6836	0.6566
	300	685.20	398.11	0.016	0.6835	666.67	0.0001	0.9140	219.95	38.678	0.7618
45	25	192.37	49.93	0.038	0.9374	192.31	0.0029	0.9994	152.30	0.4341	0.7477
	50	304.47	44.38	0.032	0.9324	303.03	0.0033	0.9998	263.64	0.4158	0.6362
	100	467.28	95.37	0.021	0.6196	454.54	0.0013	0.9978	370.88	0.9453	0.6275
	150	514.75	124.25	0.053	0.9698	526.32	0.0012	0.9995	431.97	0.9117	0.7627
	200	586.30	139.70	0.019	0.9073	588.24	0.0007	0.9978	456.19	1.2231	0.8173
	300	640.60	91.60	0.038	0.5892	625.00	0.0018	0.9999	532.79	1.2697	0.4091

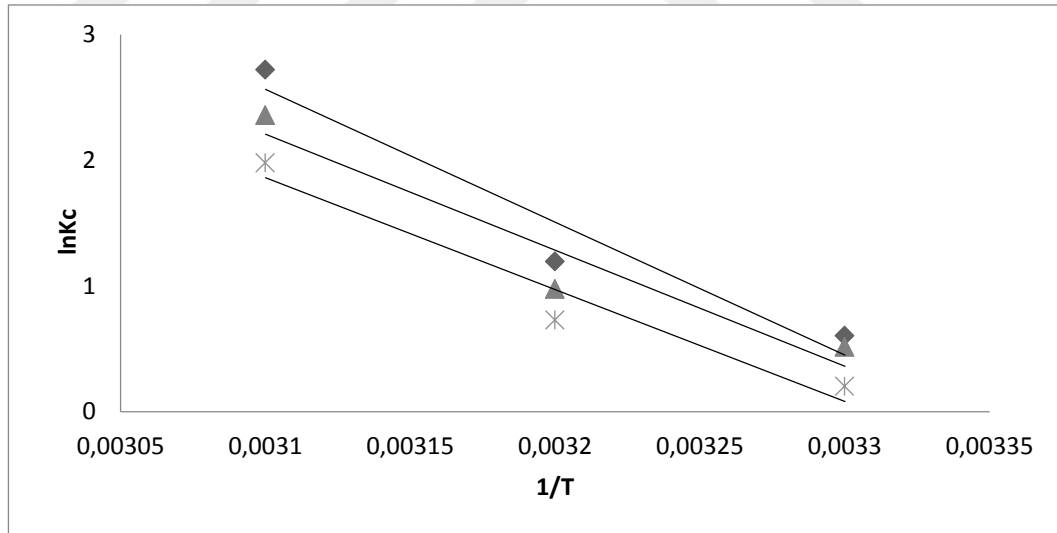
Çizelge 4.4’de görüldüğü gibi; BY2 boyar maddesinin kil ile gideriminde yapılan kinetik çalışmada elde edilen korelasyon değerleri göz önünde bulundurulduğunda; yalancı birinci dereceden kinetik çalışmada elde edilen korelasyon değerleri (0.5892-0.9762) arasında değişmektedir. Bu değerlerini düşük olması ve modelden elde edilen q_e ile deneysel olarak bulunan q_e değerinin uyumlu olmaması BY2’nin kil üzerine adsorpsiyonunun yalancı birinci dereceden kinetik modele uymadığını göstermektedir.

Yalancı ikinci dereceden kinetik çalışmalarında; korelasyon değerlerinin (0.9140-0.9999) arasında değiştiği ve 1’e yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca kinetik modelde elde edilen q_e değerlerinin deneysel q_e değerlerine çok yakın olması adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunun göstergesidir.

Partikül içi difüzyon kinetik modelinde; korelasyon değerlerinin 0.4091-0.9718 arasında olduğu modelden elde edilen C değerlerinin deneysel değerler ile uyumlu olmadığı Çizelge 4.4'te görülmektedir.

4.5. Tezek Külü ve Kil ile BY2 Gideriminde Termodinamik Çalışmalar

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde etkisini daha iyi anlayabilmek için termodinamik çalışmalar yapılmıştır (Şekil 4.33 ve Şekil 4.34). Tezek külü ile BY2 gideriminde termodinamik çalışmalar; 25°C, 35°C, 45°C sıcaklıklarda, pH=7.0'de, 10, 50 ve 100 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında yapılmıştır. Termodinamik parametrelerden, adsorpsiyona ait standart Gibbs serbest enerji (ΔG°), standart entalpi değişimi (ΔH°) ve standart entropi (ΔS°) değerleri eşitlik 2.1 ve 2.2 kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.33. Tezek külü ile BY2 adsorpsiyonunda termodinamik grafiği

ΔG° serbest enerji değişimi tepkimenin kendiliğinden olma eğilimine sahip olup olmadığını belirler. Serbest enerji değişimi negatif olan tepkimeler kendiliğinden, pozitif işaretli olan tepkimelerin tersi kendiliğinden yürürken, sıfır olan tepkimeler denge konumundadır (Sarıkaya 2000; Demirbaş 2004). ΔS° değerlerinin negatif çıkması

adsorpsiyon sırasında çözelti/katı ara yüzeyinde düzensizliğini azaldığını göstermektedir. Standart entalpi değişiminin (ΔH°) pozitif çıkması ise gerçekleşen reaksiyonun endotermik olduğunu göstermektedir (Karacanlı 2011).

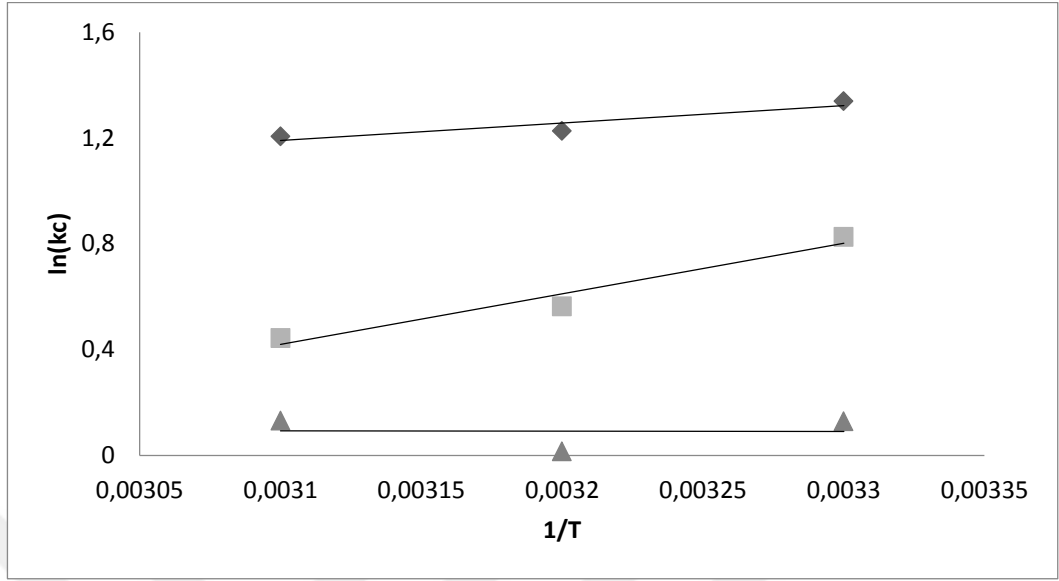
Çizelge 4.5. Tezek külü ile BY2 gideriminde farklı sıcaklıklarda hesaplanan termodinamik değerler

Sıcaklık	10 mg/L				50 mg/L			
	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	R ²	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	R ²
25°C	-1.49	83.75	284.6	0.9386	-1.07	65.99	224.1	0.9230
35°C	-3.06				-2.50			
45°C	-7.19				-5.55			

Sıcaklık	100 mg/L			
	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	R ²
25°C	-1.49	83.75	284.6	0.9386
35°C	-3.06			
45°C	-7.19			

Çizelge 4.5'te de görüldüğü üzere; denenen tüm sıcaklık ve BY2 konsantrasyonlarında standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) değerleri negatif olarak bulunmuştur. Ayrıca standart entalpi değişimi (ΔH°) ve standart entropi (ΔS°) değerleri de pozitif bulunmuştur. Bu da adsorpsiyonu kendiliğinden ilerlediğinin ve endotermik olduğunun göstergesidir.

Kil ile yapılan termodinamik çalışmalar 25°C, 35°C, 45°C'de, pH=5.12'de, 25, 50 ve 100 mg/L boyar madde konsantrasyonlarında yapılmıştır. Termodinamik çalışmalardan elde edilen değerler Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.34. Kil ile BY2 adsorpsiyonunda termodinamik grafiği

Çizelge 4.6. Kil ile BY2 gideriminde farklı sıcaklıklarda hesaplanan termodinamik değerler

Sıcaklık	25 mg/L				50 mg/L			
	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	R^2	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	R^2
25°C	-3.315	-55.09	-7.18	0.8608	-2.046	-15.91	-45.85	0.9559
35°C	-3.137				-1.442			
45°C	-3.187				-1.171			

Sıcaklık	100 mg/L			
	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	R^2
25°C	-3.179	-10.79	-34.52	0.9949
35°C	-0.376			
45°C	-3.472			

Çizelge 4.6’da görüldüğü gibi denenen tüm sıcaklıklarda ve 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L BY2 konsantrasyonlarında standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) değerleri negatif olarak bulunmuştur. Denenen tüm sıcaklık ve BY2 konsantrasyonlarında standart entalpi değişiminin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir.

4.6. Sürekli Adsorpsiyon Çalışmaları

4.6.1. Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda BY2 giderimi

Kesikli adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen kapasite değerleri adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgiler vermektedir. Kesikli sistemlerde yapılan deneyler dengeye ulaşmak için kısa zaman gerektirdiğinden elde edilen sonuçlar, uzun sürede dengeye ulaşan kolon sistemlerinin büyük bir kısmında uygulanamaz (Low and Lee 1991).

Sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarında, adsorbent ile doldurulan kolonlardan adsorbent tükeninceye kadar solüsyon geçirilir. Kolona gönderilen kirlenici konsantrasyonunun en az %90’ı kolondan çıkana kadar adsorpsiyon işlemine devam edilir (McCabe *et al.* 1993).

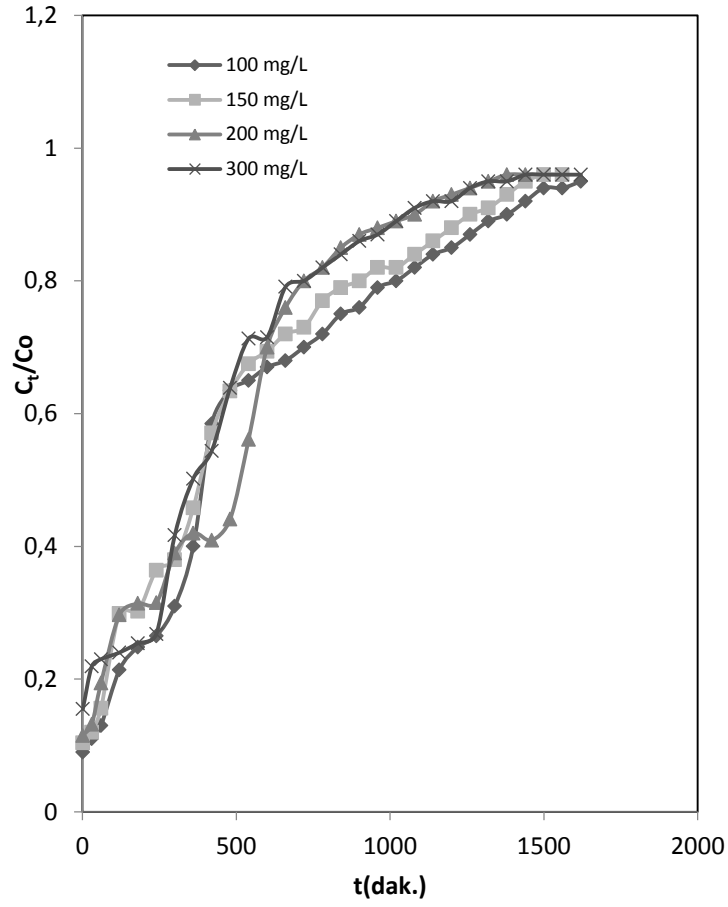
Bir kirlenici için atılım eğrisi arıtılan hacim veya zamana karşı çıkış konsantrasyonunun (C_t ; mg/L) giriş konsantrasyonuna (C_o ; mg/L) oranı olarak verilmektedir (Chu 2004).

Kolona besleme çözeltisinin gönderilmesine, çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonuna eşit hale geldiği t_{st} zamanına kadar devam edilir. C_t/C_o ’a karşılık çıkış suyu hacmi veya zaman arasındaki atılım eğrisinin genel davranışı, kolona gönderilen kirlenicinin konsantrasyonu ile ilişkili olarak kolonun kapasitesine bağlıdır (Chu 2004).

Yapılan sürekli adsorpsiyon çalışmalarında, tezek külü ve kil ile BY2 boyar maddesinin sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda giderilmesinde; besleme boyar madde konsantrasyonu ve kolon yüksekliğinin BY2 giderimine etkileri incelenmiştir.

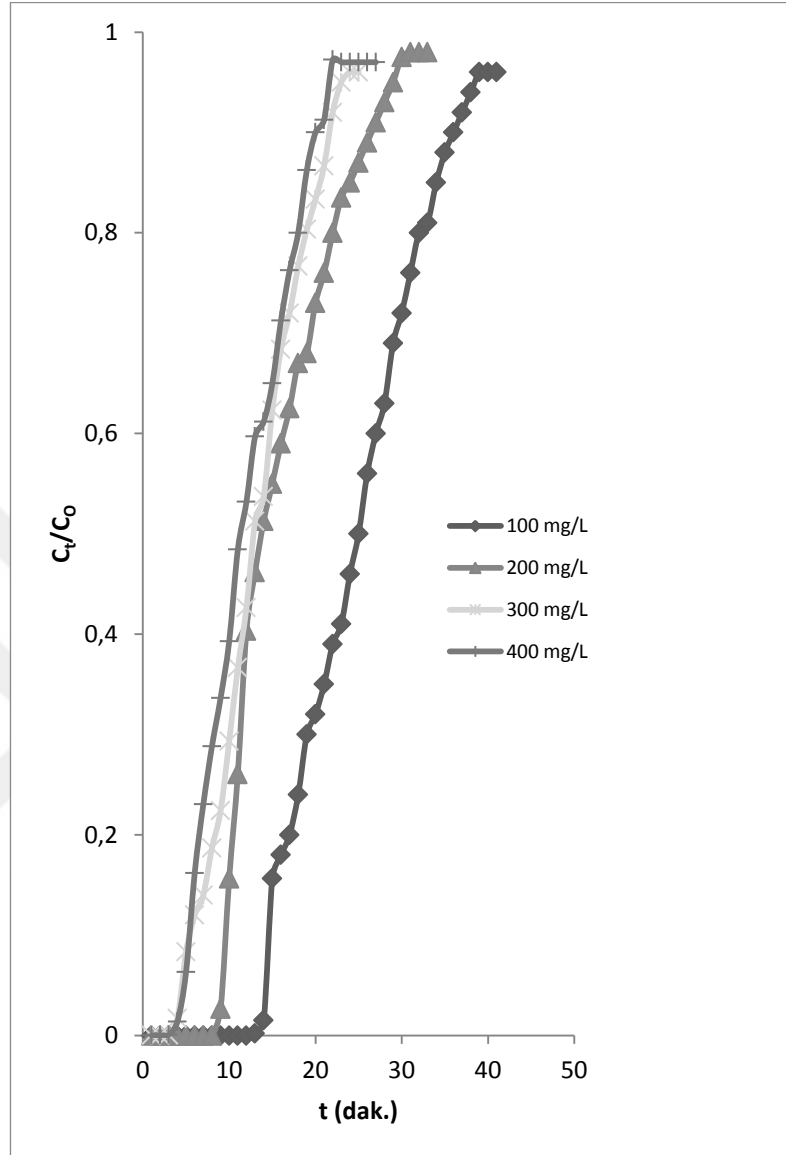
4.6.2. Tezek külü ve kil ile BY2 giderimine besleme boyar madde konsantrasyonunun etkisi

Tezek külü ile yapılan kolon çalışmalarında, boyar madde konsantrasyonu 100 mg/L, 150 mg/L, 200 mg/L ve 300 mg/L olarak değiştirilmiştir. 4.5 cm yüksekliğindeki adsorpsiyon kolonu 2.056 g adsorbent ile doldurulmuştur. Kil ile yapılan adsorpsiyon denemelerinde ise boyar madde konsantrasyonu 100 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L ve 400 mg/L alınarak 3 cm yüksekliğindeki adsorpsiyon kolonu 9.513 g adsorbent ile doldurulmuştur. Tezek külü ile yapılan sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı besleme konsantrasyonlarında elde edilen atılım eğrisi Şekil 4.35’de, kil ile yapılan çalışmalarda elde edilen atılım eğrisi ise Şekil 4.36’da verilmiştir.



Şekil 4.35. Tezek külü ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı besleme konsantrasyonlarda BY2 atılım eğrisi (pH:7.0 Akış debisi:1.8 ml/dk. Yatak yüksekliği: 4.5 cm Sıcaklık 25°C)

Tezek külü ile; 100 mg/L BY2 içeren besleme çözeltisi adsorpsiyon kolonunda 45.73 mg BY2/g yatak kapasitesi ile giderilirken, 150 mg/L BY2 içeren besleme çözeltisi 61.83 mg BY2/g yatak kapasitesi ile artılmaktadır. 200 mg/ L BY2 içeren besleme çözeltisi 79.44 mg BY2/ g iken 300 mg/L BY2 içeren besleme çözeltisi 113.23 mg BY2/g yatak kapasitesinde gerçekleşmektedir.

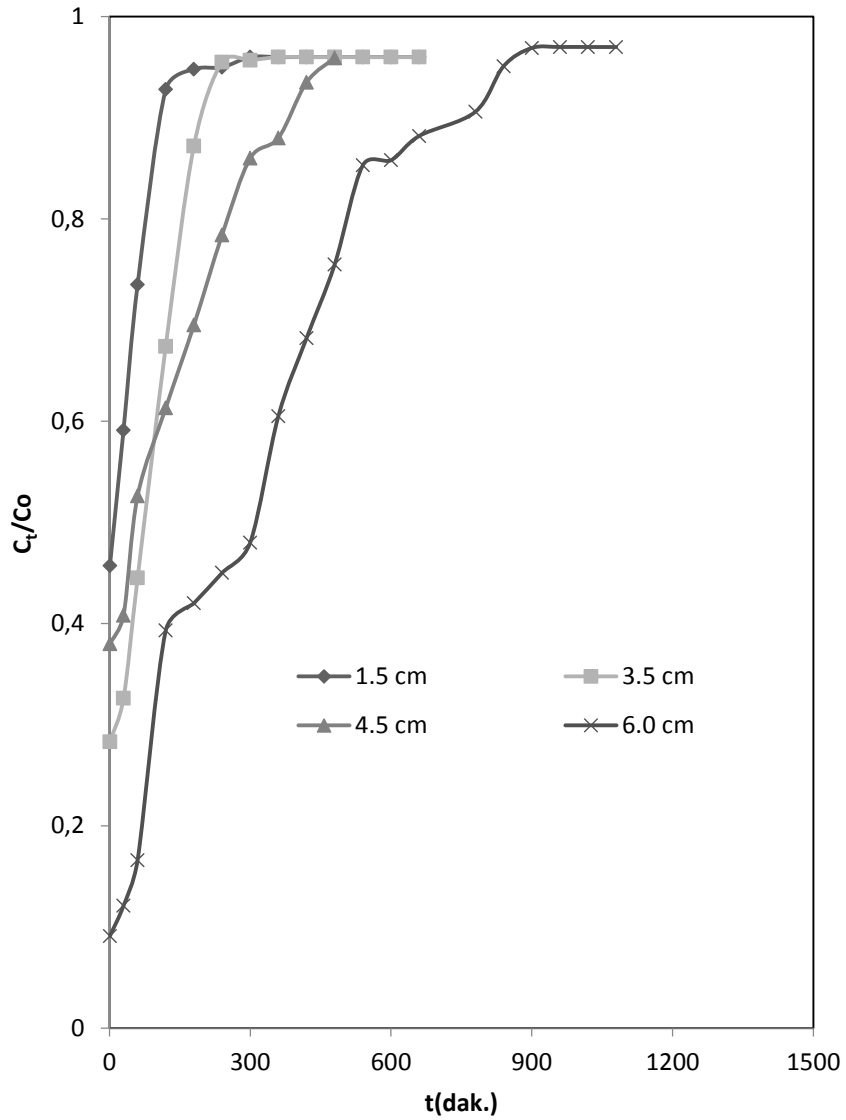


Şekil 4.36. Kil ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı besleme konsantrasyonlarda BY2 atılım eğrisi (pH:5.12 Akış debisi:5 ml/dk. Yatak yüksekliği: 3 cm Sıcaklık 25°C)

Kil ile BY2 boyar madde gideriminde, besleme çözeltisinde BY2 boyar madde konsantrasyonunun artması ile yatak kapasitesinin arttığı görülmüştür. 100 mg/L BY2 içeren besleme çözeltisi kolona gönderildiğinde adsorpsiyon kolonunun yatak kapasitesi 80.28 mg BY2/g iken 200 mg/L'lik besleme çözeltisinde yatak kapasitesi 85.54 mg BY2/g, 300 mg/L BY2 içeren besleme çözeltisinde yatak kapasitesi 103.74 mg BY2/g ve 400 mg/L BY2 içeren besleme çözeltisinde yatak kapasitesi 185.31 mg BY2/g gerçekleşmektedir.

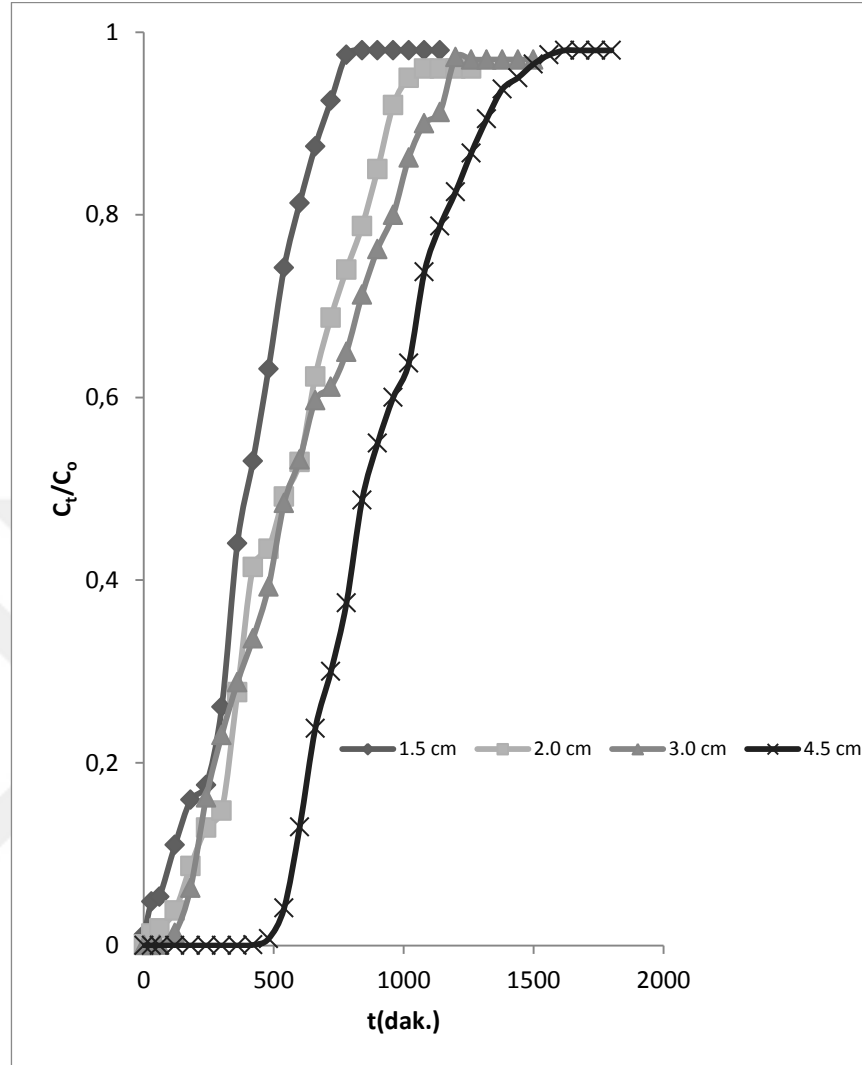
4.6.3. Tezek külü ve kil ile BY2 giderimine kolon yüksekliğinin etkisi

Sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarında, adsorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli değişken kolon yüksekliğidir. Sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda, kolon yüksekliğinin adsorpsiyona etkisi incelenirken, adsorpsiyon kolonu tezek külü için 1.5 cm, 3.0 cm, 4.5 cm ve 6 cm kolon yüksekliğine karşılık gelen 0.6852 g, 1.598g, 2.0556g ve 2.741g adsorbent ile doldurulmuştur. Kil ile BY2 giderimde ise sabit yataklı adsorpsiyon kolonu 1.5 cm, 2 cm, 3 cm ve 4.5 cm'e karşılık gelen 4.7565g, 6.3420g, 9.513g ve 14.269g kil ile doldurulmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.37 ve Şekil 4.38'de verilmiştir.



Şekil 4.37. Tezek küllü ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı kolon yüksekliklerinde BY2 atılım eğrisi (pH:7.0 Akış debisi:7 ml/dk. C_0 :300 mg/L Sıcaklık 25°C)

Kolon yüksekliği arttıkça, kolon içinde kirletici solüsyonun bekleme süresi de arttığı için, kirletici moleküller adsorbent içinde daha derinlere nüfuz etmekte ve adsorpsiyon yatak kapasitesi de artırmaktadır (Ko *et al.* 2003). 300 mg/L BY2 içeren besleme çözeltisi 1.5 cm kolonda 85.18 mg BY2/g yatak kapasitesine sahip iken 3.0 cm'de bu değer 110.1 mg BY2/g, 4.5 cm'de 181.8 mg BY2/g ve 6 cm kolon yüksekliğinde ise 219.6 mg BY2/g değerine yükselmektedir.



Şekil 4.38. Kıl ile sabit yataklı adsorpsiyon kolonunda farklı kolon yüksekliklerinde BY2 atılım eğrisi (pH:5.12 Akış debisi:5ml/dk. C_0 :400 mg/L Sıcaklık 25°C)

Şekil 4.38 görüldüğü gibi, BY2 boyar maddesinin gideriminde kolon yüksekliğinin artmasıyla atılım zamanı da artmaktadır. 1.5 cm 'lik kolonda 400 mg/L BY2 boyar maddesi 400 dakikada %90 oranında kolondan atılırken, 4.5 cm adsorpsiyon kolonunda bu süre 1300 dakikaya yükselmektedir.

Kolon yüksekliğinin artmasıyla boya uzaklaştırma kapasitesinde de artış olmaktadır. Bu artış adsorpsiyon için daha fazla bağlanacak bölge oluşmasına neden olan adsorbent miktarındaki artışa bağlı olarak adsorbent yüzeyindeki artışa bağlıdır (Zulfadhly *et al.* 2001). 400 mg/L BY2 besleme çözeltisi 1.5 cm kolon yüksekliğinde 159.23 mg BY2/g

yatak kapasitesine sahipken 2.0 cm'de bu değer 167.98 mg BY2/g, cm'de 185.31 mg BY2/g ve 4.5 cm kolon yüksekliğinde ise 199.73 mg BY2/g değerine yükselmektedir.



5. SONUÇLAR

Bu çalışmada; tezek külü ve kilin BY2 boyar maddesinin gideriminde adsorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu adsorbentlerle BY2 boyar maddesinin giderilmesi; kesikli ve sürekli adsorpsiyon sistemlerinde ayrı ayrı araştırılmıştır. Kesikli sistemlerde elde edilen deneysel verilerle kinetik ve izoterm çalışmaları yapılmıştır. adsorpsiyon çalışmalarında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Kesikli adsorpsiyon sistemlerinde;

BY2 boyar maddesinin her iki adsorbent ile gideriminde; adsorpsiyonu büyük bir kısmının ilk 10 dakikada gerçekleştiği ve yaklaşık olarak 90. dakikada dengeye ulaştığı gözlenmiştir. Ayrıca her iki adsorbentle BY2 gideriminde, başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla birim adsorbent başına adsorblanan boya miktarının arttığı ve yüzde giderme verimlerinin de azaldığı görülmüştür.

Tezek külü ile BY2 gideriminde en yüksek giderim verimi pH=7.0'de ve kil ile BY2 gideriminde en yüksek verim ise pH=5.12'de elde edilmiştir.

Tezek külü ve kil ile BY2 boyar maddesinin gideriminde; adsorbent miktarının etkisi incelendiğinde, adsorbent miktarının artmasıyla BY2 giderme yüzdesinde artış olduğu buna karşılık birim adsorbent başına adsorblanan BY2 miktarında azalma olduğu görülmüştür.

BY2 boyar maddesinin gideriminde karıştırma hızının etkisi araştırıldığında, tezek külü ile boyar madde gideriminde karıştırma hızının artmasıyla giderim veriminin arttığı gözlenmiştir. Kil ile BY2 gideriminde ise karıştırma hızının azalması ile BY2 giderim veriminin arttığı gözlenmiştir.

Tezek külü ile BY2 boyar maddesinin gideriminde sıcaklığın etkisi incelenirken, farklı sıcaklıklarda farklı boyar madde konsantrasyonları denenmiş ve bütün konsantrasyonlarda sıcaklığın artmasıyla BY2 giderme verimi ile adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmiştir. Elde edilen deneysel verilerin tüm sıcaklıklarda Freundlich izotermine daha çok uygunluk gösterdiği görülmüştür.

Kil ile BY2 giderimine sıcaklığın etkisini araştırmak için farklı sıcaklıklarda farklı boyar madde konsantrasyonları denenmiş, bütün konsantrasyonlarda sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinde azalmalar gözlenmiştir. Elde edilen deneysel veriler tüm sıcaklıklarda Freundlich izotermine uygunluk göstermiştir. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin (K_f) değerinde azalma gözlenmiştir.

Tezek külü ve kil ile BY2'nin gideriminde elde edilen sonuçların kinetik çalışmalarında; deneysel verilerin yalancı birinci dereceden (Pseudo first-order), yalancı ikinci dereceden (Pseudo second-order) ve partikül içi difüzyon (Intra-particle diffusion) kinetik modellerine uygunluğu incelenmiştir. Her iki adsorbentle yapılan adsorpsiyon denemelerinden elde edilen verilerin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumlu olduğu gözlenmiştir.

BY2 boyar maddesinin giderimi üzerine; termodinamik çalışmalar yapılmış hem tezek külünde hemde kilde standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) değerleri negatif olarak bulunmuştur. Kül ile yapılan çalışmalarda; standart entalpi değişimi (ΔH°) ve standart entropi (ΔS°) değerleri de pozitif iken kil ile yapılan çalışmalarda; standart entalpi değişimi (ΔH°) ve standart entropi (ΔS°) değerleri de negatif olarak bulunmuştur.

Sabit yataklı adsorpsiyon sistemlerinde;

Tezek külü ve kil ile BY2'nin sabit yataklı adsorpsiyon sistemlerinde gideriminde; besleme boyar madde konsantrasyonunun artması ile yatak kapasitesinin arttığı

görülmüştür. Aynı zamanda, boyar madde konsantrasyonunun artmasıyla yatak kapasitesi ve adsorbent kullanım hızı da artarak atılım daha hızlı olmuştur.

Sabit yataklı kolon çalışmalarında her iki adsorbent ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, kolon yüksekliğinin artmasıyla yatak kapasitesinde ve atılım zamanında artışlar olmuştur.

Sonuç olarak; kesikli ve sürekli adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan tezek külü ve kilin kolay bulunabilir ve ucuz olduğunu, aktif karbona alternatif adsorbent olarak başka boyar maddelerin gideriminde de kullanılabileceğini, çevreye dost arıtım teknolojilerine örnek teşkil edeceğini düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

- Abak, H., 2006. Sulu çözeltilerden metilen mavisinin fındık kabuğu yüzeyine adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir
- Acemioğlu, B., 2004. Adsorption of congo red from aqueous solution onto calcium-rich Fly ash. *Journal of colloid and Interface Science*, 274,371-379.
- Acemioğlu, B., 2004. Removal of Fe (II) ions from aqueous solution by calabrian pine bark wastes. *Bioresource Technology*, 93,99-102.
- Akbal, F., 2005. Adsorption of Basic dyes from aqueous solution pumice powder. *Journal of colloid and Interface science*. 286,455-458.
- Aksu, Z. and Tezer, S., 2005. Biosorption of Reactive Dyes on the Green Alga *Chlorella Vulgaris*, *Process Biochemistry* 40:1347-1361.
- Aksu, Z., Isoğlu, I. A., 2006. Use Of Agricultural Waste Sugar beet Pulp For The Removal of Gemazolturquoise Blue-G Reactive Dye from Aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, B137,418-430.
- Alkan, M., Demirbaş, Ö., Çelikçapa, S., Doğan, M., 2004. Sorption of acid red 57 from aqueous solutions onto sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, 116;135 – 145.
- Arslan Alaton, İ., Teksoy, S., 2007. Acid Dyebath Effluent Pretreatment Using Fenton's Reagent: Process Optimization Reaction Kinetics and Effects on Acute Toxicity. *Dyes and Pigments*, 73,31-39.
- Baran, E., 2012. Tekli ve ikili sistemlerde zeolit yüzeyine malachite green ve rhodamine b'nin adsorpsiyonunun araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Kilis.
- Basha, S., Murthy, Z.V.P., 2007. Kinetic and equilibrium models for biosorption of Cr(VI) on chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*. *Process Biochemistry*, 42,1521-1529. a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) And Live Activated sludge system. *Process Biochemistry*, 38,1311-1316.
- Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., 2006. Adsorption of Acid Dye onto Organobentonite. *Journal of Hazardous Materials*, B128, 138-144.
- Bektaş, N., 2009. Modifiye Montmorillonitlerin Hazırlanması Ve Adsorpsiyon Kinetiklerinin İncelenmesi. . Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.
- Benkli, Y.E., Can, M.F., Turan, M., Çelik, M.S., 2005. Modification of organo- zeolite surface for the removal of azo dyes in fixed-bed reactors. *Water Research*, 39,487-493.
- Bilir, H.M., 2009. Yer fıstığı kabuğundan üretilen poliüretan tipi köpük ile safranin ve remazol brilliant blue r'nin adsorpsiyonunun incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Kilis.
- Calabro, V., Drioli, E., Matera, F., 1991. Membrane Distillation In The Textile Waste-water Treatment. *Desalination*, 83,209-224.
- Cing, S., 2001. Tekstil Boyalarının Renginin Giderilmesinde Mikroorganizma Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.

- Dabrowski, A., 2001. Adsorption from theory to practice. *Colloid Interface*, 93,135-224.
- Demirbaş, E., Konya, M., Şentürk, E., Özkan, T., 2004. Adsorption Kinetics for Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solutions on the Activated Carbons Prepared from Agricultural Wastes. *Water SA*, 30,533-539.
- Dinçer, A.R., Güneş, Y., Karakaya, N., 2007. Coal-based bottomash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyes from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 141,529-535.
- Dinçtürk, E., 2007. Modifiye Edilmiş Talaşla Ağır Metal Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D,49, Isparta
- Doğan, M., Alkan, M., 2003. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere*, 50(4), 517-528.
- Doymaz, L., Gorel, O., Akgün, N.A., 2004. Drying Characteristics of the Solid By-Product of Olive Oil Extraction. *Biosystems Engineering* 88, 213-219.
- El-Sikaily, A., El Nemr, A., Khaled, A., 2007. Removal of Toxic chromium from waste water using green alga *Ulvalactuca* and its activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 148,216-228.
- Erdem, E., Karapınar, N., Donat, R., 2004. The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280,309-314.
- Eyvaz, M., Bayramoğlu, M., Konya, M., 2006. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon ile Arıtılması: Teknik ve Ekonomik Değerlendirme. *İTÜ dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü*, Cilt: 16, sayı1-3,55-56.
- Freundlich, H., 1926. *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London
- Genç, N., 2005/2. Applicability of agricultural by-products as adsorbent in wastewater treatment. *Journal of Engineering and Natural Sciences*. 101-116.
- Gohari, M., Hosseini S.N., Sharifnia S., Khatami M., 2013. Enhancement of metal ion adsorption capacity of *Saccharomyces cerevisiae*'s cells by using disruption method. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44,637-645.
- Günay, A., 2007. Application of nonlinear regression analysis for ammonium exchange- by natural (Bigadiç) clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 148,708-713.
- Güneysu, S., 2003. 'Pirinanın Aktif Karbon Olarak Değerlendirilmesi' Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ho, Y.S., Mackay, G., 1999. Pseudo-Second Order model for sorption process. *Process Biochemistry*, 34,451-465.
- Humphrey, A.G., Milis N.F., 1973. *Adsorption Biochemical Engineering*. 2nd ed. Academic press, Tokyo,434.
- 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.
- Karaboyacı, M., 2010. Modifiye Edilmiş Lignoselülozikler İle Ağır Metal Adsorpsiyon. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Isparta
- Karapınar Kapdan, İ., Kargı, F., 2000. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi. *Tübitak Türk J. Engin. Environ sci.* 24,161-169.

- Kayıkoğlu, G., Debik, E., 2006. Color Removal From Textile Waste Water With Anaerobic Treatment Processes (Anaerobik Arıtım Prosesleri ile Tekstil Atık Sularından Renk Giderimi). *sigma mühendislik ve fen bilimleri dergisi*, 2006/4, 59-68.
- Kertmen, M., 2006. Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Keskinkan, O., Göksu, M.Z.L., Başıbüyük, M., Forster, C.F., 2004. Heavy Adsorption Properties Of A Submerged Aquatic Plant (*Ceratophyllum demersum*). *Bioresource Technology*, 92, 197-200.
- Keskinler, B., Çakıcı, A., Yıldız, E., 1994. Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları. Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Ders Notları Sayı No:35 Erzurum, 148-175.
- Khan, A.R., Waheab, I.R., Al-Haddad, A.A., 1996. Generalized equation for adsorption isotherms for multicomponent organic pollutants in dilute aqueous solution. *Environ Technology*, 13-23.
- Kılıç, M., 2004. Kursun (II) ve Cıva (II) İyonlarının Biyokütle Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi. S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 156s, Isparta.
- Kılınç Alpat, S., Özbayrak, Ö., Alpat, Ş., Akçay, H., 2008. The Adsorption Kinetics and Removal Of Cationic Dye Toluidine Blue O, from Aqueous Solution with Turkish Zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 123-220.
- Kocaer, F.O., Alkan, U., 2002. Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, 47-55.
- Koçer, O., 2013. Zeytin posası (pirina) üzerin malaşit yeşili'nin sulu çözeltisinden adsorpsiyonu. Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Kilis
- Kumar, K.V., Porkodi, K., 2006. Relation between two- and three parameter isotherm models for the sorption of methylene blue on lemon peel. *Journal of Hazardous Materials*, 138, 633-635.
- Kurtoğlu, A.E., Atun, G., 2006. Determination of Kinetic and Equilibrium of Pb/Na exchange on clinoptilolite. *Separation and Purification Technology*, 50, 62-70.
- Langmuir, I., 1916. Constitution and Fundamentals Properties of Solids and Liquids. *Journal of American Chemistry Society*. 38, 2221-2232.
- Lefond, S.J., 1983. *Industrial Minerals and Rocks*, Society of Mining Engineers, vol. 1, New York, 585.
- Mahramanlioğlu, M., Arkan, B., 2002. Kömürden Elde Edilen Adsorbent İle Boyar Madde Uzaklaştırılması. *Türkiye 13 Kömür Kongresi Bildirileri Kitabı*, 29-31 Mayıs Zonguldak, 205-215.
- Malkoç, E., 2005. Farklı Adsorbent Türleri İle Sularda Ağır Metal Giderimi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Doktora tezi, Erzurum
- Moral, E., 2006. Farklı İyon Değiştirici Reçineler ve Doğal Adsorbanlarla Hazırlanan Katı-Faz Kolonlarla Krom Türleri Tayini. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.

- Nas, M.Z., 2006. Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi. Yük. Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Gebze
- Naumczyk, J., Szyprkowiak, L., Zilio-Grandi, F., 1996. Electrochemical treatment of textile waste waters. *Water Science and Technology*, 34,17-24.
- Nesse, W.D., 2000. *Introduction of Mineralogy*, Oxford University Press, 3-69,160-260.
- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., Özcan, A.S., 2007. Modification of Bentonite with a Cationic Surfactant: An Adsorption Study of Textile Dye Reactive blue 19. *Journal of Hazardous Materials*, 140,173-179.
- Özcan, A.S., Özcan, A., 2004a. Adsorption of Acid Dye from Aqueous Solutions onto Acid-Activated Bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276,39-76.
- Öztürk, N., 2006. Kafes yapılı sistemlerde çeşitli organik sıvıların kırmızı altı spektroskopisi ile incelenmesi, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Y.L. Tezi, Isparta, 64s.
- Paul, J.C.H., 1999. Technische Universiteit Eindhoven, Proefschrift. –ISBN 90-386-0970-1. Cools- Eindhoven.
- Rauf, M.A., Bukallah, S.B., Hamour, A.S., 2008. Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions onto Sand and Their Kinetic Behavior. *Chemical Engineering Journal*, 137,238-243.
- Redlich, O.J., Peterson, D.L., 1959. Useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry*, 63,1024-1026.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., and Nigam, P., 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*, 77,247-255.
- Selen, V., Özer, D., 2012. Reactive Blue 19 Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerden Uzaklaştırılması. 24(2),63-75.
- Smith, J.M., 1981. *Chemical Engineering Kinetic* Mc Graw-Hill International book, London.
- Stephenson, R.J., Sheldon, J.B.D., 1996. Coagulation and Precipitation of a Mechanical Pulping Effluent By: I Removal Of Carbon Color and Turbidity. *Water Research*, 30(4),781-792.
- Tanışan, H.H., 1986. *Seramik Teknolojisi ve Uygulaması*, 15, İzmir.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., 1991. *Waste water Engineering Treatment- Disposal-Reuse*. Third Edition, Mc Graw-Hill Inc. New York, USA.
- Temkin, M.L., Pyzhev, V.,B., 1940. Kinetic of ammonia synthesis promoted iron catalysts. *Acta Physicochim. URSS*. 12,327-356.
- Torab-Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M., Hemmati, A., Khosravi, A., 2013. Equilibrium kinetic and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44,295-302.
- Travlou, N.A., Kyzas, G.Z., Lazaridis, N.K., Deli-anni, E.A., 2013. Graphite oxide/chitosan composite for reactive dye removal, *Chem. Eng. J.* 217,256-265.
- Uzunoğlu, D., Özer, A., Özdemir, Z., 2015. Basic red 46 boyar maddesinin montmorillonitli kireç taşına adsorpsiyonu Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik Cilt: 16 Sayı: 2, 303 - 315
- Velde, B., 1985. *Clay Minerals A Physico- Chemical Explanation of Their Occurrence*, p.6. Paris.

- Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Li, Y., Li, C., Zhang, C., 2010. Adsorption of pb (II) on activated carbon prepared from polygonum orientale Linn: Kinetics, isotherms, Ph, and ionic strength studies, *Bioresour. Technol.* 101, 5808-5814. *Waste water Engineering: Treatment and Reuse.* 2003. Metcalf & Eddy Inc. New York, 4. Baski, 1819s.
- Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., Upatham, E.S., 2003. Kinetics of Basic Dye (Methylene Blue) Biosorption By Giant Duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). *Physico chemical Process for Water Quality Control.* Wiley, New York, 199-219.
- Yadava, K.P., Tyagi, B.S., Singh, V.N., 1991. Effect of temperature on the removal of the lead (II) by adsorption on China clay and Wollastonite. *Journal of Chemical Technology Biotechnol.* 41,47-60.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S.S., Dorris, K.L., 2000. The Removal of heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption- Removal of Copper. *Journal of Hazardous Materials,* 80,33-42.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Ardahan'da doğdu. İlk, orta ve lise tahsilini Ardahan'da tamamladı. 2002 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı. 2006 yılında bu bölümden mezun oldu ve 2011 yılında Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.

