

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN MALAHİT YEŞİLİ
BOYAR MADDESİNİN İLLİT MİNERALİ İLE GİDERİMİ

MEHMET YILDIZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : **Dr. Öğr. Üyesi Elif ÖZMETİN** (Tez Danışmanı)
Prof. Dr. Ahmet GÜNAY
Dr. Öğr. Üyesi Hüdaverdi ARSLAN

BALIKESİR, OCAK - 2020

KABUL VE ONAY SAYFASI

Mehmet YILDIZ tarafından hazırlanan “TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN MALAHİT YEŞİLİ BOYAR MADDESİNİN İLLİT MİNERALİ İLE GİDERİMİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 17 Ocak 2020 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği /-oy-çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Elif ÖZMETİN
Balıkesir Üniversitesi

Üye

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY
Balıkesir Üniversitesi

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Hüdaverdi ARSLAN
Mersin Üniversitesi

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Malahit Yeşili Boyar Maddesinin İllit Minerali İle Giderimi**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Mehmet YILDIZ



ÖZET

**TEKSTİL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN MALAHİT YEŞİLİ BOYAR
MADDESİNİN İLLİT MİNERALİ İLE GİDERİMİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MEHMET YILDIZ
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: DR. ÖĞR. ÜYESİ ELİF ÖZMETİN)
BALIKESİR, OCAK - 2020**

Tekstil endüstrisi atıksuları, içerdiği boyar maddelerin alıcı ortama verilmesiyle insanlara ve çevreye ciddi zararlara sebep olmaktadır. Bu sebeplerle, atık sularda bulunan boyar madde kirleticilerinin giderilmesi önem arz etmektedir. Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde kullanılan bazik (katyonik) boyar maddelerden malahit yeşilinin, illit kil minerali ile giderimi araştırılmıştır. İllit kil mineralinin FTIR, XRD, XRF ve SEM analizleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. İllit yüzeyinde malahit yeşili adsorpsiyonunda pH ve sıcaklığın etkisi incelenerek Langmuir, Freundlich ve BET adsorpsiyon izotermi ile uygunluğu araştırılmıştır. Langmuir izotermiyle uyum sağladığı gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği modelinin belirlenmesi amacıyla kinetik çalışmalara ait deneysel sonuçlar, yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve intra partikül difüzyon modelleri için test edilerek, yalancı ikinci derece kinetik modele uyum sağladığı görülmüştür. Optimizasyon çalışması, Yanıt Yüzey Yöntemi'nin Merkezi Kompozit Tasarımı'na göre yapılmış, sıcaklık, konsantrasyon, pH ve katı/sıvı oranı parametrelerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Model yardımı ile adsorpsiyon kapasitesinin hesaplanacağı bir denklem elde edilmiş, deneysel çalışmanın R^2 'si 0,9950 olarak bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 500 ppm, pH değeri 8, katı/sıvı oranı 0,2 g/L ve sıcaklık 40 °C olduğu şartlarda elde edilmiştir. Bu şartlarda yapılan deney sonucunda 2226,85 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Adsorpsiyona ait termodinamik parametreler hesaplandığında Gibbs serbest enerjisinin (ΔG°) negatif olması adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini; entalpi (ΔH°) değerinin pozitif olması ise adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermiştir. Kinetik çalışmalarında sıcaklık parametresi için elde edilen sonuçlardan adsorpsiyon mekanizmasına ait aktivasyon enerjisi 2,33 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Tekstil atıksuyu, illit, boyar madde, malahit yeşili, adsorpsiyon, adsorpsiyon kinetiği, optimizasyon

ABSTRACT

REMOVAL OF MALACHITE GREEN DYESTUFF USED IN TEXTILE INDUSTRY BY ILLITE MINERAL

MSC THESIS

MEHMET YILDIZ

BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: ASSIST. PROF. DR. ELİF ÖZMETİN)

BALIKESİR, JANUARY - 2020

The wastewater of the textile industry causes serious damage to people and the environment by discharging the dyestuff wastewater to the receiving environment. Therefore, it is important to eliminate dye pollutants included in wastewater. In this study, removal of malachite green from basic (cationic) dyestuffs used in textile industry with illite clay mineral was investigated. Characterization of illite clay mineral has been made by FTIR, XRD, XRF and SEM analysis. The effects of pH and temperature to the malachite green adsorption on the illite surface have been examined and its suitability with Langmuir, Freundlich and BET adsorption isotherms has been investigated. The compliance with Langmuir isotherm has been observed. In order to determine the adsorption kinetics model, experimental results from kinetic studies have been tested for pseudo-first degree, pseudo-second degree and intra particle diffusion models, and experimental results have been found to match the pseudo-second degree kinetic model. In the study, optimization has been performed according to the Central Composite Design of the Response Surface Methodology and the effects of temperature, concentration, pH and solid / liquid ratio parameters on the adsorption capacity have been investigated. An equation to calculate adsorption capacity was obtained with the help of the Model and the R^2 of the experimental study was found to be 0,9950. The maximum adsorption capacity was obtained under conditions where the initial dye concentration was 500 ppm, the pH was 8, the solid/liquid ratio was 0,2 g/L and the temperature was 40 °C. As a result of the experiment carried out under these conditions 2226,85 mg/g adsorption capacity has been obtained. When the adsorption of the thermodynamic parameters calculated Gibbs free energy (ΔG°) is negative, the process of adsorption that occurs spontaneously; the positive enthalpy (ΔH°) showed that the adsorption process has been endothermic. The activation energy of the adsorption mechanism has been calculated as 2,33 kJ/mol from the results obtained for temperature parameter in kinetic studies.

KEYWORDS: Textile wastewater, illite, dyestuff, malachite green, adsorption, adsorption kinetics, optimization

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1 Tekstil Endüstrisi	3
2.1.1 Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri	3
2.2 Boyar Maddeler	4
2.2.1 Boyar Maddelerin Özellikleri	5
2.2.2 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	6
2.2.2.1 Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler.....	6
2.2.2.2 Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması	8
2.2.2.3 Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler.....	9
2.2.3 Malahit Yeşili (Malachite green, Basic green 4)	10
2.3 Tekstil Atık Suları.....	12
2.3.1 Tekstil Atık Suları Genel Karakteristiği	12
2.3.2 Tekstil Atık Sularının Çevreye Etkisi	13
2.3.3 Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları	14
2.3.4 Tekstil Endüstrisi Atık Suları Arıtma Yöntemleri	15
2.4 Adsorpsiyon	15
2.4.1 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	18
2.4.1.1 Adsorbentin Yüzey Alanı	18
2.4.1.2 Adsorbentin Yapısı ve Tanecik Boyutu	18
2.4.1.3 Adsorbentin Çözünürlüğü ve Molekül Büyüklüğü	18
2.4.1.4 Karıştırma Hızı	18
2.4.1.5 pH.....	19
2.4.1.6 Temas Süresi	19
2.4.1.7 Sıcaklık.....	19
2.4.2 Adsorpsiyon İzotermi.....	19
2.4.2.1 Langmuir İzotermi.....	20
2.4.2.2 Freundlich İzotermi	21
2.4.2.3 BET (Brunauer-Emmet-Teller) İzotermi.....	22
2.4.3 Adsorpsiyon Kinetiği	23
2.4.3.1 Birinci Derece Kinetik Model	24
2.4.3.2 Pseudo (Yalancı) Birinci Derece Kinetik Model (Lagergen Denklemi).....	24
2.4.3.3 İkinci Derece Kinetik Model	24
2.4.3.4 Pseudo (Yalancı) İkinci Derece Kinetik Model	25

2.4.3.5 İntra-Partikül Difüzyon Modeli (Partikül İçi Difüzyon).....	25
2.4.4 Adsorpsiyon Termodinamiği	26
2.4.5 Aktivasyon Enerjisi.....	27
2.5 Kil ve Kil Mineralleri.....	27
2.5.1 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması.....	28
2.5.2 Killerin İyon Değişim Özellikleri	29
2.5.3 İllit Kil Minerali	30
2.6 Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) (Response Surface Methodology (RSM)).....	32
2.6.1 Merkezi Kompozit Tasarım (MKT).....	33
2.7 Literatür Özeti.....	35
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
3.1 Kil Mineralinin Hazırlanması	40
3.2 Kil Mineralinin Karakterizasyonu	40
3.3 Boyar Madde.....	44
3.4 Deneylerde Kullanılan Cihazlar.....	44
3.5 Spektrofotometrede Kalibrasyon	45
3.6 Adsorpsiyon Çalışmaları.....	45
3.7 Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları.....	46
3.8 Optimizasyon Çalışmaları.....	47
3.8.1 Deney Tasarımı	47
3.8.2 Optimizasyon Deneylerinin Yapılışı.....	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	49
4.1 Adsorpsiyon Çalışmaları.....	49
4.1.1 pH Etkisi	49
4.1.2 Sıcaklık Etkisi	50
4.1.3 İzoterm Çalışmaları.....	52
4.1.3.1 Langmuir İzotermi.....	52
4.1.3.2 Freundlich İzotermi	55
4.1.3.3 BET İzotermi	57
4.1.3.4 İzotermilerin Karşılaştırılması.....	59
4.2 İllit Yüzeyinde Malahit Yeşilinin Adsorpsiyon Kinetiği.....	60
4.2.1 Adsorpsiyon Hızına pH'nın Etkisi	60
4.2.2 Adsorpsiyon Hızına Sıcaklığın Etkisi	62
4.2.3 Adsorpsiyon Hızına Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi.....	64
4.2.4 Adsorpsiyon Hızına Karıştırma Hızının Etkisi	66
4.2.5 Adsorpsiyon Hızına Süspansiyon Katı/Sıvı Oranının (K/S) Etkisi.....	68
4.3 Kinetik Modeller	70
4.4 Termodinamik Parametreler	78
4.5 Aktivasyon Enerjisi.....	80
4.7 Optimizasyon.....	82
4.5.1 Optimum Şartlarda KOİ Giderimi	87
5. SONUÇLAR.....	89
6. KAYNAKLAR	92
ÖZGEÇMİŞ.....	101

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Boyar maddelerdeki kromofor ve oksokrom gruplar (Nalbant, 2006).	5
Şekil 2.2: Boyar maddelerdeki kromojen ve oksokrom gruplar (Nalbant, 2006).	6
Şekil 2.3: Malahit yeşili kimyasal yapısı (Bagheri vd., 2019).	11
Şekil 2.4: Tekstil endüstrisi proseslerine göre ana kirletici bileşenleri (Bahadır, 2012). ...	13
Şekil 2.5: Adsorpsiyon mekanizması (Yalvaç, 2018).	17
Şekil 2.6: İllit örnek görüntüleri ('Illite', 2019).	31
Şekil 2.7: İllit yapısı (Wikipedia contributors-illite, 2019).	31
Şekil 2.8: Merkezi kompozit tasarım kısımları (Sabuncu, 2014).	34
Şekil 2.9: İki değişkenli (a) ve üç değişkenli (b) MKT'lerin gösterimi (Ersingün, 2019)..	34
Şekil 3.1: Öğütülmüş illit.	40
Şekil 3.2: İllit kil mineralinin FTIR sonuçları.	41
Şekil 3.3: İllit kil mineralinin XRD sonuçları.	42
Şekil 3.4: İllit SEM analizi.	43
Şekil 3.5: İllitin MY adsorpsiyonundan sonraki SEM analizi.	43
Şekil 3.6: Malahit yeşili.	44
Şekil 3.7: Kalibrasyon grafiği.	45
Şekil 3.8: Denge süresi belirleme ön deneme çalışması.	46
Şekil 3.9: Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları deney düzeneği (1.reaktör 2.mekanik karıştırıcı 3. pH-sıcaklık ölçer 4. termostat) (Özmetin, 2007).	47
Şekil 4.1: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.	50
Şekil 4.2: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.	52
Şekil 4.3: pH değişimine göre Langmuir adsorpsiyon izotermi.	54
Şekil 4.4: Sıcaklık değişimine göre Langmuir adsorpsiyon izotermi.	54
Şekil 4.5: pH değişimine göre Freundlich adsorpsiyon izotermi.	56
Şekil 4.6: Sıcaklık değişimine göre Freundlich adsorpsiyon izotermi.	56
Şekil 4.7: pH değişimine göre BET adsorpsiyon izotermi.	58
Şekil 4.8: Sıcaklık değişimine göre BET adsorpsiyon izotermi.	58
Şekil 4.9: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi.	62
Şekil 4.10: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi.	64
Şekil 4.11: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyon hızına başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının etkisi.	66
Şekil 4.12: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi.	68
Şekil 4.13: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyon hızına süspansiyon katı/sıvı oranının (K/S) etkisi.	70
Şekil 4.14: Malahit yeşilinin illit üzerine değişik çözelti pH'larında adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli.	73
Şekil 4.15: Malahit yeşilinin illit üzerine değişik çözelti sıcaklıklarında adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli.	73
Şekil 4.16: Malahit yeşilinin illit üzerine değişik başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli.	74
Şekil 4.17: Malahit yeşilinin illit üzerine değişik karıştırma hızlarında adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli.	74
Şekil 4.18: Malahit yeşilinin illit üzerine değişik katı/sıvı oranlarında adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli.	75
Şekil 4.19: Yalancı ikinci derece için q_e (deneysel)- q_e (hesaplanan) karşılaştırması.	76

Şekil 4.20: Malahit yeşilinin illit üzerine değişik çözelti pH'larında adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik modeli.....	77
Şekil 4.21: Malahit yeşilinin illit üzerine değişik çözelti pH'larında adsorpsiyonuna ait intra partikül difüzyon modeli.	77
Şekil 4.22: Van't Hoff eşitliği grafiği.	79
Şekil 4.23: İllit yüzeyinde malahit yeşili adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi.	80
Şekil 4.24: Deneysel sonuçlardan ve amprik eşitlikten elde edilen t/qt değerlerinin karşılaştırılması.....	82
Şekil 4.25: Adsorpsiyon kapasitesinde konsantrasyon-pH ilişkisi contour ve surface grafikleri.	85
Şekil 4.26: Adsorpsiyon kapasitesinde konsantrasyon-sıcaklık ilişkisi contour ve surface grafikleri.	85
Şekil 4.27: Adsorpsiyon kapasitesinde pH-sıcaklık ilişkisi contour ve surface grafikleri..	85
Şekil 4.28: Adsorpsiyon kapasitesinde katı/sıvı oranı-sıcaklık ilişkisi contour ve surface grafikleri.	86
Şekil 4.29: Adsorpsiyon kapasitesinde konsantrasyon-katı/sıvı oranı ilişkisi contour ve surface grafikleri.....	86
Şekil 4.30: Adsorpsiyon kapasitesinde pH-katı/sıvı oranı ilişkisi contour ve surface grafikleri.	86

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Tekstil atık sularının alıcı ortama deşarj standartları (SKKY, 2004).....	14
Tablo 2.2: Tekstil atık sularına uygulanabilecek çeşitli arıtma yöntemleri (Peker ve Kamışlı, 1992).	15
Tablo 2.3: Kil minerallerinin sınıflandırılması (Demirbilek, 2007).	28
Tablo 2.4: Bazı kil minerallerinin kimyasal bileşimi (w/w %) (Mumcu, 2006).	29
Tablo 2.5: Bazı kil minerallerinin pH 7’de belirlenmiş katyon değişim kapasiteleri (Uysal, 2010).	30
Tablo 3.1: İllitin kimyasal bileşimi.....	42
Tablo 3.2: Deney tasarımında kullanılan parametreler ve seviyeleri	48
Tablo 4.1: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyonunun pH ile değişimi.....	49
Tablo 4.2: İllit yüzeyinde malahit yeşili adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi.....	51
Tablo 4.3: Deneysel sonuçların Langmuir izotermine uyarlanması	53
Tablo 4.4: Deneysel sonuçların Freundlich izotermine uyarlanması	55
Tablo 4.5: Deneysel sonuçların BET izotermine uyarlanması	57
Tablo 4.6: Adsorpsiyon izoterm sonuçlarının karşılaştırılması.....	59
Tablo 4.7: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyon hızına pH’nın etkisi.....	61
Tablo 4.8: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi.....	63
Tablo 4.9: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyon hızına başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının etkisi	65
Tablo 4.10: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi	67
Tablo 4.11: Adsorpsiyon hızına süspansiyon katı/sıvı oranının (K/S) etkisi	69
Tablo 4.12: Kinetik modellerden hesaplanan değerler-1	71
Tablo 4.13: Kinetik modellerden hesaplanan değerler-2.....	72
Tablo 4.14: Termodinamik parametre değerleri	79
Tablo 4.15: YYY deney tasarımı ve sonuçlar	82
Tablo 4.16: ANOVA analizleri	84
Tablo 4.17: YYY’den elde edilen optimum şartlar ve sonuçlar	87
Tablo 4.18: Optimum şartlarda KOİ giderimi	88
Tablo 5.1: Çeşitli adsorbentler ile malahit yeşili giderimi çalışmaları.....	91

SEMBOL LİSTESİ

C₀	: Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)
C_e	: Denge Anındaki Çözelti Konsantrasyonu (mg/L)
cm	: Santimetre
D	: Difüzyon Katsayısı (cm ² /s)
dk	: Dakika
E_a	: Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)
g	: Gram
k₀	: Arrhenius Sabiti
k₁	: Yalancı Birinci Derece Hız Sabiti (dk ⁻¹)
k₂	: Yalancı İkinci Derece Hız Sabiti (mg.g ⁻¹ .dk ⁻¹)
K_D	: Dağılım katsayısı
K_F	: Freundlich Sabiti
k_i	: İnter-Partikül Difüzyon Hız Sabiti (mg.g ⁻¹ .dk ^{0,5})
K_L	: Langmuir Sabiti (L/mg)
m	: Adsorbent Miktarı (g)
ml	: Mililitre
N	: Freundlich Sabiti
n₀	: Merkezi Nokta Adeti
pH_{denge}	: Süspansiyon Denge pH'sı
q	: Adsorbe Edilen Madde Miktarı (mg/g)
q_e	: Dengedeki Adsorplanan Miktar (mg/g)
q_m	: Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
q_t	: t Anındaki Adsorplanan Miktar (mg/g)
R, R_g	: Gaz Sabiti (J/molK)
r₀	: Adsorbent Tanecik Yarıçapı (cm)
R_L	: Langmuir İzotermi Boyutsuz Sabit Ayırma Faktörü
s	: Saniye
T	: Sıcaklık (°C, K)
t	: Zaman
t_{1/2}	: Yarılanma Süresi
V	: Çözelti Hacmi (L)
ΔG°	: Gibbs Serbest Enerjisi (J/mol)
ΔH°	: Entalpi (J/mol)
ΔS°	: Entropi (J/molK)
μm	: Mikrometre, Mikron

KISALTMA LİSTESİ

AKM	: Askıda Katı Madde
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
K/S	: Süspansiyon Katı/Sıvı Oranı
KDK	: Katyon Değişim Kapasitesi
KH	: Karıştırma Hızı, rpm
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
Mek	: Miliekivalent
MKT	: Merkezi Kompozit Tasarım
MY	: Malahit Yeşili
RSM	: Response Surface Methodology
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
XRD	: X-Işın Kırınımı
XRF	: X-Işın Floresansı
YYY	: Yanıt Yüzey Yöntemi
ZSF	: Zehirlilik Seyreltme Faktörü

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimi hazırlama çalışmalarında her türlü fedakârlık ve yardımlarını esirgemeyen, fikir ve tavsiyelerinden faydalandığım saygıdeğer hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Elif ÖZMETİN'e saygı ve teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında bana her türlü imkânı sağlayan değerli hocalarım Arş. Gör. Mustafa KORKMAZ'a, Arş. Gör. Elif ÇALGAN'a ve Arş. Gör. Yeliz SÜZEN'e teşekkür ederim.

Son olarak tezimin hazırlanmasında maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Bahkesir, 2020

Mehmet YILDIZ



1. GİRİŞ

Günümüzde endüstrinin hızla gelişmesi ve artan insan nüfusu çevre kirliliği başta olmak üzere birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Endüstrilerden kaynaklanan atık sular insanlara ve çevreye ciddi zararlara sebep olmaktadır. Endüstriyel üretim ve faaliyetler vazgeçilmez olduğu için zararlı etkilerin en aza indirilmesi, atık suların geri kazanılması ve yeniden kullanılması, atık suların arıtıldıktan sonra alıcı ortamlara verilmesi gerekmektedir.

Tekstil endüstrisi, tüm ülkelerin ekonomisi için en önemli sektörlerden birisidir ve Türkiye, tekstil sektöründe Avrupa'nın en önemli tekstil tedarikçilerinden biridir. Tekstil endüstrisi büyük miktarda atık su üreten başlıca endüstrilerden birisidir. Tekstil endüstrisi atık suları, içerdiği boyar maddelerin alıcı ortama verilmesiyle çevreye önemli oranda zarar vermektedir. Her sene kullanılan sentetik boyalar işleme ve imalat işlemleri sırasında kaybolur ve kaybolan bu boyaların bir kısmı çevreye girmektedir. Bazı araştırmalara göre boyaların bazıları ve boya öncülleri doğada toksik ve kanserojendir.

Boyar maddeler doğada yaşanan kimyasal, biyokimyasal veya fotokimyasal bozunmalara karşı direnç gösterdiklerinden, alıcı ortamlarda kalıcı ve inatçıdır. Sucul ekosistemde renkli atıkların varlığı güneş ışığının geçişini azaltır böylelikle fotosentez işlemini engeller. Güneş ışığının geçişinin azalması ile çözülmüş oksijen oranında azalma olur ve suda yaşayan canlıların dengesini bozar. Yüksek alkaliniteye sahip olan organik yüklü atık sular alıcı ortamların oksijenini de bitirerek, dip bölgelerde anaerobik bir süreç başlamasına neden olur. Bu durum suyun kokusunu ve rengini olumsuz yönde etkiler ve fiziksel özelliklerin bozulmasına neden olur.

Tekstil endüstrisinde, fazla oranda su kullanılmakta, bu yüzden oluşan atık suyun debisi yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Değişik ağır metal, organik madde, çözülmüş tuzlar, bulanıklık, renk içeren, yüksek pH seviyelerinde ve 60-70 derecelere varan yüksek sıcaklıklarda dış ortama verilen tekstil endüstrisi atık suları birinci derecede arıtma ihtiyacı gerektiren atık sulardır.

Atık suların arıtımında kullanılan arıtma teknolojileri koagülasyon-flokülasyon, adsorpsiyon, nanofiltrasyon membranları, elektrokoagülasyon, ileri oksidasyon süreçleri ve

biyolojik süreçlerden oluşmaktadır. Ekonomik ve çevresel faktörler göz önüne alındığında, atık su arıtımı için bu yöntemlerin çoğu uygun maliyetli veya çevre dostu değildir.

Adsorpsiyon, endüstriyel atık su arıtımı için atık sudaki organik kirleticilerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması için etkili ve ekonomik bir yöntem olarak kabul edilir. Arıtımın verimliliğinde adsorbent türü ve özellikleri önemlidir. Atık Sudaki organik maddelerin uzaklaştırılması için adsorbent olarak kil, biyomalzemeler, aktif karbon, zeolitler ve bazı katı atıklar kullanılabilir. Çeşitli çalışmalar, mekanik stabilitesi ve geniş yüzey alanı nedeniyle aktif karbona göre daha iyi adsorbentler olarak kil minerallerini ortaya koymuştur.

Endüstriyel boyutlarda bir işletmenin dizayn edilmesiyle büyük problemler de ortaya çıkmaktadır. Bu problemlerin başında, kurulacak sistemin optimum koşullarda çalıştırılması, kaliteli ürün elde edilmesi ve maliyetin ekonomik olması gelir. Yanıt Yüzey Yöntemi, prosese etki eden parametreler arasında etkileşimin meydana gelip gelmediğini, eğer meydana gelmişse hangi parametrelerin birbiriyle daha etkili olduğunu, bağımsız değişkene en çok duyarlı olan parametreleri veya etkileşimlerini ortaya çıkaran bu yöntem pek çok alanda kullanılmaktadır. Kimyasal teknolojiler bakımından değerlendirildiğinde bir işletmede istenen kaliteli ve verimli ürün elde edebilmek için pH, sıcaklık, konsantrasyon gibi parametrelerin rolü büyüktür. Bu parametrelerin optimum koşullarının belirlenmesi için çok sayıda ön deney yapmak gerekebilir. Bu deneyler maliyet ve zaman giderimini artırmaktadır. Kimyasal bir reaksiyonda; eğer reaksiyon mekanizması hakkında yeteri seviyede bilgi var ise, bu durumda başlangıç reaksiyon koşulları ve sonuç arasında bir mekanistik model kurulabilir.

Bu çalışmada tekstil endüstrisinde boyamada kullanılan bazik(katyonik) boyar madde olan malahit yeşili ile hazırlanan çözeltilerden illit adsorbenti kullanarak adsorpsiyon ile renk giderimi ve Yanıt Yüzey Yöntemi kullanılarak deneysel tasarımı ve optimizasyonu incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Tekstil Endüstrisi

18. yüzyıldan bu yana Tekstil endüstrisi, ülkelerin gelişiminde ve kalkınmalarında ciddi katkıda bulunan bir endüstri dalıdır. Tekstil sektörünün oluşturduğu katma değer, ihracattaki payı ve istihdam imkânı da göz önüne alındığında ülkemizin kalkınmasında da önemli etkisi vardır. Türk tekstil sektörü teknoloji seviyesi, sosyal etkileşimi ve ekonomik etkinliği itibarıyla ülkemizin önde gelen sektörlerinden birisidir. Tekstil sektörü doğal veya yapay elyaf hammaddelerin kullanılmasıyla sadece kumaş ve iplik üretimiyle oluşturulan konfeksiyon değil, birçok ilgili alanlarda da büyük bir üretim yelpazesine sahiptir. Tekstil sektöründe her ihtiyaca yönelik (dokuma/örme kumaş, keçe, ev tekstili, halat, halı, branda, araba örtüsü, paraşüt/koruyucu/fren/filtre gibi çeşitli bezler ve tekstiller yer almaktadır (Çalışkan, 2019). Tekstil endüstrisi doğal ve yapay ipliklerin hazırlanması, örme, dokuma veya başka yöntemlerle kumaş, halı, triko gibi tekstil ürünleri durumuna getirilmesi, iplik ve kumaşlara baskı, boya, apre gibi işlemlerin uygulanması faaliyetlerini içerir (Bahadır, 2012).

2.1.1 Tekstil Endüstrisi Genel Prosesleri

Tekstil endüstrisinde yer alan işlem ve prosesler, işlenen elyafa bağlı kalmaksızın tanım olarak birbirine benzerler. Sektörde uygulanan ana ve genel işlemler; haşılama, yıkama ve haşıl giderme, ağartma, merserizasyon, boyama, apreleme olarak sınıflandırılabilirler.

Haşılama, ince kumaşların dokunurken çok ince iplik kullanılır. Ancak bu incelikteki iplik, dokuma esnasında gerilimlerin etkisi ile kopar. Kopmaların yaşanmaması için kullanılan dekstrin ve nişasta gibi maddeler kumaşı geçici olarak dayanıklı hale getirir. Bu işlem haşılama olarak adlandırılır.

Yıkama ve haşıl giderme, kumaşı boyama ve apreleme işlemlerine hazırlamak için, haşılama işleminden kalan haşıl maddelerinin ortadan kaldırılması gerekir. Boyama ve apreleme kısmına temiz kumaş hazırlamak maksadıyla sodyum hidroksit, klor, silikatlar, deterjanlar, sodyum bisülfid, nişastanın hidrolizi için enzimler ve asitler kullanılır. Boyama işlemlerinden önce haşıl maddelerinin giderilmesi önem arz eder. Aksi takdirde haşıl maddeleri boyanın rengini değiştirir veya elyafın engeller.

Ağartma, burada kullanılan kimyasallar, pisliklerinin ve ipliklerin renginin giderilmesi amacıyla kullanılır. Sıklıkla kullanılan ağartma maddeleri; sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksittir gibi güçlü oksitleyici maddelerdir.

Merserizasyon, malzeme özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla kumaşların veya pamuklu ipliklerin işlenmesi işlemidir. Pamuklu iplik 15°C gibi düşük sıcaklıklarda sodyum hidroksit çözeltisine batırılır ve alkalinitesini gidermek için çalkalanır. Kumaş bu proseste yıkanır ve hidroklorik veya sülfürik asit kullanımı ile nötralize işlemi gerçekleştirilir. Böylelikle çıkış suyunda aşırı deşarj engellenir. Bu işlem aynı zamanda maddeye parlaklık kazandırır.

Boyama, bu proses kumaş ve ipliğe istenen renklerin verilmesi amacıyla kullanılır. Boyama işlemi çeşitli yollarla ve yardımcı kimyasallar, yeni boyalar eklenerek yapılır. Boyama işlemi genelde boyaların sıcak çözeltileriyle uygulanır. Boyamayı izleyen proseslerde sürekli boya eriyiğinde bazı boya maddeleri kalacak ve bunlar çıkış suyunda bulunacaktır.

Apreleme, kumaşın fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştikten sonra işlenmesi apreleme olarak tanımlanır. Apreleme işlemi ile görünüş, sağlamlık, yumuşaklık, parlaklık ve pürüzsüzlük gibi özelliklerin iyileştirilmesi sağlanır. Kullanılan maddeler; dekstrin kolası ve nişasta (kola), doğal ve sentetik balmumu, amonyum, sentetik reçineler ve çinko klorit, çeşitli özel kimyasallar ve yumuşatıcı maddeler içerir. Bu kimyasalların kullanılmasının amacı aşınma kalitesini düzeltme, su geçirmeme, küflenmeme ve yanmama gibi özellikler sağlamaktır (Bahadır, 2012).

2.2 Boyar Maddeler

Boyar madde, kumaş veya elyaf gibi materyalleri renklendirmek için kullanılan maddelere denir (Erkan, 2013). Başka bir ifadeyle tekstil boyama işleminde kullanılan renk verici maddelerdir (Tantekin, 2006). Ancak her renkli olan veya renk veren madde boyar madde değildir. Boyalarla yapılan renklendirme ile boyar maddelerle yapılan renklendirme işlemi birbirine benzememektedir. Renklendirme, genellikle süspansiyonlar veya çözeltiler halinde çeşitli boyama metotlarıyla uygulanmaktadır. Boyar madde boyanan materyal ile kimyasal veya fizikokimyasal etkileşime girerek materyalin yüzey yapısını

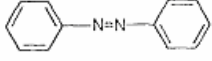
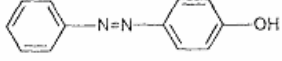
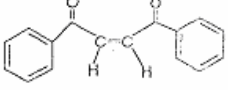
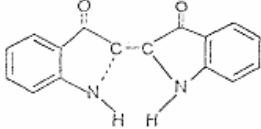
değiştirmektedir. Boyanan yüzey yıkama, kazıma, silme gibi fiziksel işlemlerle boyanmadan önceki renksiz durumunu alamaz (Erkan, 2013).

2.2.1 Boyar Maddelerin Özellikleri

Boyar maddeler boyalar ve pigmentler olarak başlıca iki sınıfa ayrılırlar. Boyalar, kullanma sırasında herhangi bir çözültide kristallerin çözünmesi ile hazırlanan boyar maddelerdir. Boyar maddelerin birçoğu organik bileşiklerdir. Boyar maddeler yapılarında aromatik gruplar içerirler. İnorganik boyaların kullanılması kısıtlıdır. Organik boyar maddeler, oksokrom ve kromojen gruplarından oluşurlar. Kromojen, kromofor denilen grupları bulunduran aromatik halkalar veya bir konjuge çift bağlı alifatik zincirlerle oluşur. Oksokrom, boyar maddenin rengine katkı sağlayan ve tekstil materyaline bağlanmayı sağlayan gruplardır. Bazı grupların moleküle bağlanmasıyla aromatik halkaların mor ötesi ışınlar bölgesinde gerçekleşen absorpsiyonu işlemi, görünür spektrum bölgesine kayabilir. Böyle etki gösteren gruplara kromofor grup, kromofor grup bulunduran aromatik halkalı sistemler de kromojen grup olarak tanımlanır. Boyar maddeler oksokrom veya antioksochrom grupların kromojen gruplara bağlanmasıyla oluşur (Öçsoy, 2019). Bu gruplar, Şekil 2.1 ve Şekil 2.2’de verilmektedir (Nalbant, 2006).

Kromofor Gruplar		Oksokrom Gruplar	
—N=N—	Azo	—NH_2	Amino
>C=O	Karbonil	—NHR	Substitüe amino
>C=O		—NR_2	
>N=O	Nitro	—OH	Hidroksil
>C=C<	Etilen	—SH	Tiyoalkol
>C=NH	Karbamino	—OCH_3	Metoksi
>C=S	Tiyokarbonil	$\text{—SO}_3\text{H}$	Sülfonik Asid
—N=O	Nitrozo	$\text{—O—C}_6\text{H}_5$	Fenolik

Şekil 2.1: Boyar maddelerdeki kromofor ve oksokrom gruplar (Nalbant, 2006).

Kromojen	Oksokrom	Boyarmadde
 <p>Azobenzen</p>	—OH	 <p>p-hidroksi-azobenzen</p>
 <p>Dibenzoyl etilen</p>	H —N—	 <p>Indigo</p>

Şekil 2.2: Boyar maddelerdeki kromojen ve oksokrom gruplar (Nalbant, 2006).

2.2.2 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler boyama özelliklerine, kimyasal yapılarına ve çözünürlüklerine göre üç sınıfta ayrılabilirler (Erkan, 2013).

2.2.2.1 Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

Boyar maddeler boyama özelliklerine göre, bazik, asit, direkt, mordan, küpe, inkişaf, metal-kompleks, dispers, pigment, reaktif boyar maddeler olarak sınıflandırılabilir (Kule, 2014).

Bazik boyar maddeler

Çözelti içinde molekülünün renkli bölümü pozitif yüklü iyon durumuna geçtiğinden bu boyar maddelere katyonik boyar maddeler de denmektedir. İlk sentezlendiklerinde ipek ve yünü boyamak için kullanılmış ancak düşük haslıkları sebebiyle terk edilmiştir. Akrilik liflerin piyasaya çıkmasıyla bazik boyar maddeler önem kazanmıştır. Akrilik lifler için baskı ve boyamada bugün sadece bazik boyar maddeler kullanılmaktadır (Alioğlu, 2013).

Renkli kısmı pozitif yüklü tek boyar madde sınıfı bazik boyar maddelerdir. Bu boyar maddelerde klor iyonu anyon olarak bulunur. Bu anyon boyar maddenin suda çözünmesine yardımcı olur (Alioğlu, 2013).

Asit boyar maddeler

Asit boyar maddelerin ifade edildiği formül genel olarak $Bm^-SO_3^-Na^+$ şeklindedir. Burada Bm; boyar maddeyi ifade eder. Asit boyar maddeler, birden fazla sülfonik grubu ($-SO_3$) ya da karboksil asit ($-COOH$) grubu yapılarında bulundurulur. Asit boyar maddeler ipek, yün, poliamid, kâğıt, besin ve deri gibi maddelerin boyanmasında kullanılırlar. Bu boyar maddeler asit boyalarında hazırlanan organik asit tuzları olarak da bilinmektedirler (Kule, 2014).

Direkt boyar maddeler

Direkt boyar maddeler çoğunlukla sülfonik asitlerin veya karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Renkli kısımları anyon biçimindedir ve elyafın iç kısımlarında kimyasal bağ oluşturmadan tutunmaktadırlar. Direkt boyar maddeler sulu çözeltilerinde zwitter iyon halinde bulunur ve suya dayanımları sınırlıdır (Kule, 2014).

Mordan boyar maddeler

Mordan boyar maddeler bazik ya da asidik fonksiyonel gruplar içerirler. Mordan boyar maddeler bitkisel/hayvansal elyaf ile birlikte kararsız yapı oluştururlar. Bundan dolayı elyaf ve boyar maddeye aynı kimyasal alakayı gösteren mordan, önce elyafa yerleştirilir daha sonra elyaf boyar madde ile suda çözünmeyen bileşik vermesi için reaksiyona sokulur. Böylece elyaf üzerinde boyar maddelerin kalması sağlanır (Kule, 2014).

Küpe boyar maddeler

Suda çözünmeyen ve karbonil grubu içeren boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler indirgemeyeyle suda çözünür duruma getirilirler ve bu durumdayken elyafa çektirilirlen (Nalbant, 2006).

İnkişaf boyar maddeler

Elyaf üzerinde oluşturularak son haline dönüştürülebilen tüm boyar maddeler bu sınıfa girer. Diğer bir ismi Azoik boyar maddeler olan Naftol-AS boyar maddeleriyle ftalosiyanın boyar maddeleri de bu sınıftadır (Nalbant, 2006).

Metal-Kompleks boyar maddeler

Metal-Kompleks boyar maddeleri birtakım azo boyar maddeleriyle metal iyonların kompleks oluşturmasıyla oluşurlar. Metal-Kompleks boyar maddelerin Co^{+2} , Kr^{+3} , Ni^{+2}

gibi iyonları metal katyonu olarak tercih edilir. Bu boyar maddeler poliamid, yün, deri ve pamuk boyanmasında kullanılırlar (Kule, 2014).

Dispers boyar maddeler

Dispers boyar maddeleri suda az miktarda çözünebilirler. Bu nedenle boyama işlemi, sudaki dispersiyonları şeklinde hidrofolik elyaf üzerine difüzyon ile gerçekleşmektedir. Bu boyar maddeler özellikle polyester elyafın boyanmasında tercih edilir (Kule, 2014).

Pigment boyar maddeler

Elyaf, organik ve anorganik pigmentlerle boyanabilir. Adsorpsiyon ve kimyasal bağ yapmayan pigment boyar maddeleri sentetik reçineler yardımıyla elyaf üzerine bağlanarak boyama proseslerinde kullanılırlar (Kule, 2014).

Reaktif boyar maddeler

Reaktif boyar maddeler selüloz maddesiyle kimyasal reaksiyona girer ve kovalent bağ oluştururlar. Bu nedenle yıkamaya dayanıklıdır. Soğuk çözültide dahi boyama yapabildiklerinden enerjiden tasarruf sağlarlar. Küçük moleküllere sahip olan bu boyar maddelerin difüzyon hızları yüksektir. Boyama işlemleri bundan dolayı kısa sürede gerçekleşir (Kule, 2014).

2.2.2.2 Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

Boyar maddeler çözünürlüklerine göre suda çözünen ve suda çözünmeyen olarak iki sınıfa ayrılırlar.

Suda çözünen boyar maddeler

Boyar madde yapısında minimum bir tuz oluşturabilen grup bulunur. Boyar maddelerin oluşumu sırasında kullanılan başlatıcılar suda çözünen grup bulundurmuyorsa, boyar madde moleküllerine sonraki safhalarda eklenerek çözünürlük özelliği kazandırılabilir. Başlatıcıların boyar maddelerin oluşumu için iyonik gruba sahiplikleri tercih edilen yöntemdir (Kule, 2014).

Suda çözünen boyar maddeler tuz oluşturabilme yapısına göre; katyonik, anyonik ve zwitter iyon karakterli suda çözünen boyar madde olarak üçe ayrılırlar.

Katyonic suda çözünen boyar maddeler: Bu boyar maddeler kâğıt, polyester ve modifiye edilmiş naylona uygulanır. Moleküldeki çözünme özelliği bazik grup sayesinde gerçekleşir. Tıpta antiseptik olarak kullanılırlar.

Anyonik suda çözünen boyar maddeler: Suda çözünme özelliğine sahip grup olarak en fazla sülfonik (-SO₃) asitlerin kısmi olarak da karboksilik (-COOH) asitlerin sodyum tuzlarına sahiptirler. Bu boyar maddelere direkt ve asit boyar maddeler örnek verilebilir.

Zwitter iyon karakterli boyar maddeler: Yapılarında hem bazik hem de asit grup bulundurlar (Kule, 2014).

Suda çözünmeyen boyar maddeler

Başta tekstil olmak üzere birçok alanda tercih edilen suda çözünmeyen boyar maddeleri çeşitli gruplara ayırabiliriz. Bunlar; substratta çözünen, organik çözücülerde çözünen ve geçici çözünürlüğü olan boyar maddelerdir.

Substratta çözünen boyar maddeler: Bu boyar maddeler çoğunlukla elyaf üzerine uygulanır. Suda süspansiyonlar şeklinde dağıtılarak kullanılırlar.

Organik çözücüde çözünen boyar maddeler: Bütün organik çözücülerde çözüne özelliğine sahip boyar maddeler olarak bilinmektedirler. Bu boyar maddeler matbaa mürekkebi ve petrol renklendirilmesinde kullanılırlar.

Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler: Bu boyar maddeler, çeşitli indirgenme maddeleriyle suda çözünme özelliği kazandırıldıktan sonra tekstil materyali olan elyafa uygulanırlar. Elyaf içindeyken yeniden yükseltgenerek suda çözünmeyen hale gelirler (Kule, 2014).

2.2.2.3 Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler

Boyar maddeler kimyasal yapıları bazında sınıflandırılırken, renk verici özellikleri, kromofor ve molekülün temel yapısı dikkate alınır. Boyar maddeler kimyasal yapılarına göre aşağıdaki gibi beş grupta sınıflandırılabilirler.

- Azo boyar maddeleri

- Nitro ve nitrozo boyar maddeleri
- Karbonil boyar maddeleri
- Arilmetin boyar maddeleri
- Kükürt boyar maddeleri

Azo boyar maddeleri: Azo boyar maddeler bünyesinde bulunan kromofor grup ile özellikleri anlaşılır. Bu gruptaki azot atomları sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanırlar. Azo gruplarına bağlanan karbon atomlarından biri heterosiklik veya aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) halka, diğeri ise alifatik zincire bağlanmasıyla bir grup oluştururlar. Böylelikle; molekülde en az bir adet aril grup bulunur. Azo grubu tabii boyar maddelerin hiçbirinde bulunmaz. Moleküldeki azo grubuna göre mono-, dis-, tris-, tetrakis-, azo boyar maddeleri şeklinde isimlendirirler. Azo grubu sayısı üç ve daha fazla ise bunlara poliazo boyar maddesi olarak da tanımlanır (Kule, 2014).

Nitro ve nitrozo boyar maddeleri: Bünyelerinde nitro veya nitrozo grubu olan ve bununla birlikte $-NR_2$, $-OH$ gibi elektron verici grup içeren boyar madde sınıfına Nitro ve Nitrozo boyar maddeleri denir.

Karbonil boyar maddeleri: Karbonil boyar maddeleri yapısında eşlenik çift bağlar ve bunlara eşlenik vaziyette minimum iki veya daha fazla karbonil grup içeren bileşiklere denir.

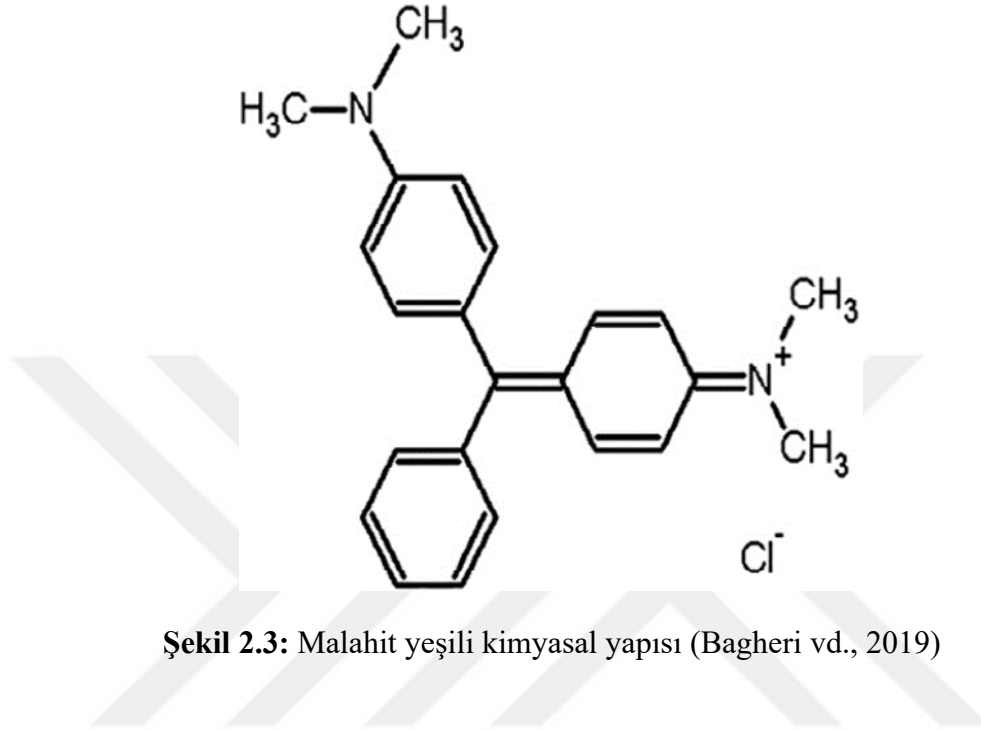
Arilmetin boyar maddeleri: Genel formülleri $Ar-X-Ar$ (X : $-CH_2$ ve $-NH_2$) şeklinde olan boyar maddelerdir.

Kükürt boyar maddeleri: kükürt boyar maddeleri Aromatik aminlerin ve fenollerin; kükürt ve sodyum sülfür ya da sodyum polisülfür ile reaksiyonundan oluşan, suda çözünmesi mümkün olmayan renkli organik bileşiklerdir (Kule, 2014).

2.2.3 Malahit Yeşili (Malachite green, Basic green 4)

Malahit yeşili (MY), suda çözünen ve trifenilmetan kategorisine ait olan önemli bir katyonik(bazik) boyadır (Yalvaç, 2018). Moleküler formülü $C_{23}H_{25}N_2$ olarak gösterilir. Anilin yeşili, elmas yeşili B, victoria yeşili B olarak da bilinmektedir (Wikipedia katılımcıları-Malahit yeşili, 2018). Benzaldehit ve dimetil anilinden elde edilir. MY, koyu

yeşildir ve kristal bir katıdır (Çiçekçi, 2019). Sanayide ipek, deri, yün ve pamuğu mordanlamak amacıyla boyamada kullanılır (Bilin, 2014). Malahit yeşilinin kimyasal gösterimi Şekil 2.3'te ki gibidir (Bagheri, Ghaedi, Asfaram, Alipanhpour Dil ve Javadian, 2019).



Şekil 2.3: Malahit yeşili kimyasal yapısı (Bagheri vd., 2019)

Malahit yeşili, suda uzun süre dayanan ve mikroorganizmalar tarafından parçalanması zor olan bir boyar maddedir. Bu yüzden, malahit yeşilinin çevreye ve insana verdiği zararı azaltmak amacıyla, MY'nin atık sulardan giderilmesi her zaman çevre alanında bir araştırma odağı olmuştur (Qu, Yuan, Yin, Xu, Zhang ve Su, 2019).

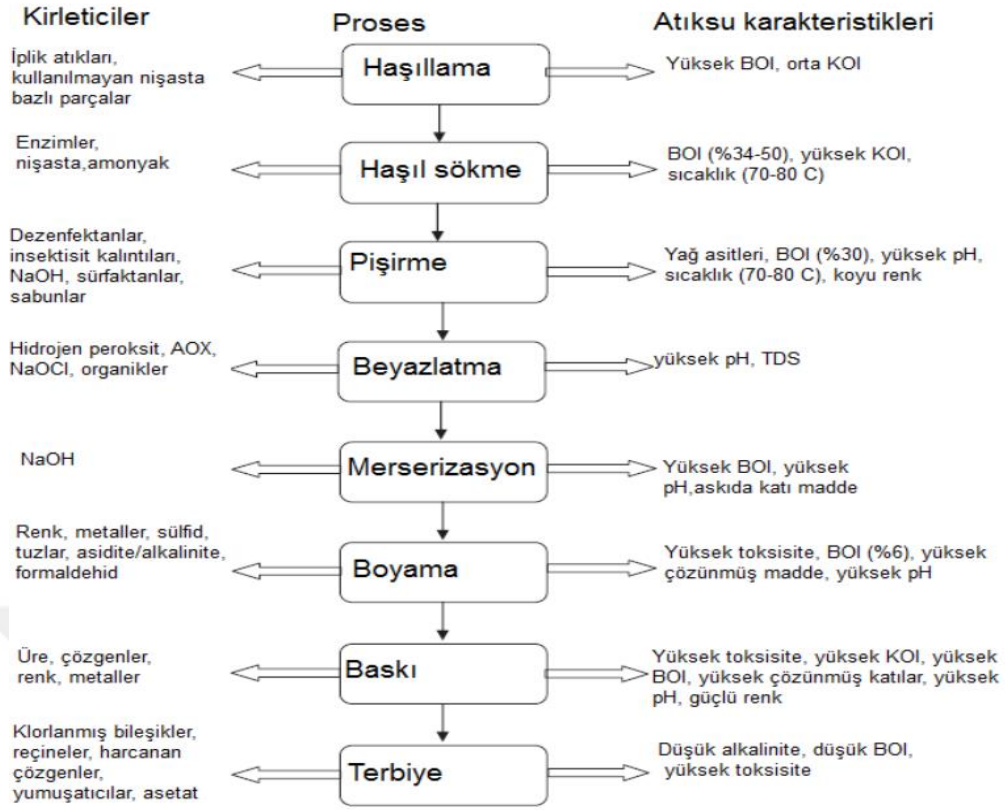
Malahit yeşili, temel boyalardan birisi olup boya ve tekstil endüstrisinde çok yaygın kullanılmaktadır. MY'nin suya karışması ve su içerisindeki yüksek konsantrasyonunda zehirli, kanserojen, mutajenik etkenleri sebebiyle insan dahil tüm canlı organizmalar için ciddi problemlere neden olur. (Yalvaç, 2018). Suda çözündüğünde, denizde yaşayan canlılar için parazit önleyici, antiseptik, mantar ve bakteriyel enfeksiyonlarını engelleyici özellik gösterir (Wikipedia katılımcıları-Malahit yeşili, 2018). Özellikle, malahit yeşili boyalı veya kirli suda üretilen balıkların tüketilmesiyle ve gastrointestinal yapıda tahrişe sebep olarak insanlara ve canlılara biyolojik toksisiteler gösterir. Böylece, bu organik boyaların giderilmesi doğrudan çevreye ve canlılara fayda sağlayacaktır (Yalvaç, 2018).

2.3 Tekstil Atık Suları

2.3.1 Tekstil Atık Suları Genel Karakteristiği

Tekstil endüstrisi atık suları, üretimde proseslerindeki büyük farklılıklar, boyanacak elyafa göre boyaların çok farklı çeşit ve yapıda olması, boyamada veya diğer işlemlerde kullanılan kimyasalların çeşitliliği dolayısıyla karakterize edilmesi en zor atık sularındır (Özdemir, 2007). Tekstil boyama endüstrileri, genellikle reaktif boyalar kullanmaktadır. Bu reaktif boyalar çeşitli kimyasal bileşimlere ve yapılara sahip olup, kolayca parçalanamaz (Abidi, Duplay, Jada, Errais, Ghazi, Semhi ve Trabelsi-Ayadi, 2019). Tekstil endüstrisi atık sularını karakterize eden önde gelen kirletici parametreler askıda katı madde (AKM), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), yağ ve gres, toplam krom, renk, fenoller, yüzey aktif maddeler, toplam sülfür, sıcaklık ve pH olarak sıralanabilir. Tekstil endüstrisi atık sularının rengi genellikle gri veya boyamada kullanılan boyanın rengindedir. Atık sulardaki kirleticiler süspansiyon veya çözünmüş halde olabilir. Toplam çözünmüş madde, biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), sıcaklık ve alkalinite değerleri yüksektir (Özdemir, 2007).

Tekstil endüstrisi atık suları, genel olarak alkali olmakla birlikte, kullanılan boya çeşidine bağlı bir şekilde oluşan atık suyun pH'sı 2 ile 12 arasında değişkenlik gösterebilir. pH değerindeki dalgalanma ve değişim, kimyasal ve biyolojik arıtım proseslerinin verimli olarak işletilmesini olumsuz yönde etkilediğinden önemlidir. Bu nedenle tekstil atık sularının arıtılmasında dengeleme havuzları yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Aynı zamanda, boyama sürecinde, boyar maddenin elyafa kalıcılaştırma prosesinde boya banyolarında suyun sıcaklığı yükseltildiğinden dolayı tekstil endüstrisi atık suları, farklı endüstriyel atık sularla kıyaslandığında daha yüksek sıcaklığa sahiptir (Aygün, 2012). Tekstil endüstrisinde, fazla oranda su kullanılmakta, bu yüzden oluşan atık suyun debisi yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Değişik ağır metal, organik madde, çözünmüş tuzlar, bulanıklık, renk içeren, yüksek pH seviyelerinde ve 60-70 derecelere varan yüksek sıcaklıklarda dış ortama verilen tekstil endüstrisi atık suları birinci derecede arıtma ihtiyacı gerektiren atık sulardır. Bir ton ürün başına yaklaşık 200-350 m³ atık su üretir ve kirlilik ortalaması her ton başına 100 kg KOİ şeklinde belirtilmiştir. Şekil 2.4'te tekstil endüstrisinin çeşitli aşamalarında ana kirletici bileşenleri belirtilmiştir (Bahadır, 2012).



Şekil 2.4: Tekstil endüstrisi proseslerine göre ana kirletici bileşenleri (Bahadır, 2012).

2.3.2 Tekstil Atık Sularının Çevreye Etkisi

Çevre kirliliği, bütün canlı veya cansız varlıkları olumsuz şekilde etkileyen, hatta telafi edilemeyecek seviyede varlıkların niteliklerini bozan ve yapısal zararlar veren zararlı maddelerin; su, hava veya toprağa karışması olayıdır. Başka bir ifadeyle çevre kirliliği, çevrenin ekolojik ve doğal dengesinin bozulmasıdır (Çiçekçi, 2019).

Tekstil endüstrisi atık suları, içerdiği boyar maddelerin alıcı ortama verilmesiyle çevreye önemli oranda zarar vermektedir. Her sene kullanılan sentetik boyalar işleme ve imalat işlemleri sırasında kaybolur ve kaybolan bu boyaların %20'si çevreye girer (El-Shishtawy ve Melegy, 2001). Bazı araştırmalara göre boyaların bazıları ve boya öncüleri doğada toksik ve kanserojendir (Errais, Duplay ve Darragi, 2010).

Boyar maddeler doğada yaşanan kimyasal, biyokimyasal veya fotokimyasal bozunmalara karşı direnç gösterdiklerinden, alıcı ortamlarda kalıcı ve inatçıdırlar (Çalışkan, 2019). Sucul ekosistemde renkli atıkların varlığı güneş ışığının geçişini azaltır böylelikle

fotosentez işlemini engeller (Sakin, Hussein, Hussein ve Mgaidi, 2018). Güneş ışığının geçişinin azalması ile çözünmüş oksijen oranında azalma olur ve suda yaşayan canlıların dengesini bozar. Yüksek alkaliniteye sahip olan organik yüklü atık sular, alıcı ortamların oksijenini de bitirerek dip bölgelerde anaerobik bir süreç başlamasına neden olur. Bu durum suyun kokusunu ve rengini olumsuz yönde etkiler ve fiziksel özelliklerin bozulmasına neden olur (Çalışkan, 2019).

Tekstil endüstrisi atık suları, su kaynaklarının kalitesini önemli derecede bozması, diğer endüstrilerin su teminini de zorlaştırmaktadır. Alıcı ortama verilen atık suların yüksek tuz derişimleri suyun kullanımını zorlaştırmaktadır (Çalışkan, 2019). Tekstil atık sularının arıtılması, yeraltı suyu ve yüzey suyunun potansiyel olarak kirlenmesi nedeniyle çevresel açıdan önem arz etmektedir (Zazou, Afanga, Akhouairi, Ouchtak, Addi, Akbour ve Hamdani, 2019).

2.3.3 Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları

Tekstil endüstrisi atık sularının alıcı ortama deşarj standartları 31.12.2004 tarih ve 25687 sayı ile Resmî Gazetede yürürlüğe giren Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne (SKKY) tabidir. Ayrıca 24/4/2011 tarihinde düzenleme getirilerek renk parametresi eklenmiştir. Deşarj standartları Tablo 2.1'de verilmiştir (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004).

Tablo 2.1: Tekstil atık sularının alıcı ortama deşarj standartları (SKKY, 2004)

Parametre	Birim	Tekstil Endüstrisi Alt Dalları													
		Açık Elyaf, İplik Üretimi ve Terbiye		Dokunmuş Kumas Terbiyesi ve Benzerleri		Pamuklu Tekstil ve Benzerleri		Yün Yıkama, Terbiye, Dokuma ve Benzerleri		Örgü Kumas Terbiyesi ve Benzerleri		Halı Terbiyesi ve Benzerleri		Sentetik Tekstil Terbiyesi ve Benzerleri	
		2 sa	24 sa	2 sa	24 sa	2 sa	24 sa	2 sa	24 sa	2 sa	24 sa	2 sa	24 sa	2 sa	24 sa
KOİ	mg/l	350	240	400	300	250	200	400	300	300	200	300	200	400	300
Toplam AKM	mg/l	-	-	140	100	160	120	400	300	-	-	160	120	-	-
NH4-N	mg/l	5	-	5	-	5	-	5	-	5	-	5	-	-	-
Serbest Klor	mg/l	0,3	-	0,3	-	0,3	-	0,3	-	0,3	-	0,3	-	-	-
Toplam Krom	mg/l	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	-	-
Sülfür (S ⁻²)	mg/l	0,1	-	0,1	-	0,1	-	0,1	-	0,1	-	0,1	-	0,1	-
Sülfid	mg/l	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-	-	-
Fenol	mg/l	-	-	1	0,5	-	-	-	-	1	0,5	1	0,5	1	0,5
Yağ ve Gres	mg/l	10	-	-	-	10	-	200	100	10	-	10	-	-	-
Çinko (Zn)	mg/l	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12	10
ZSF	-	4	3	4	3	4	3	4	3	4	3	4	3	3	2
pH	-	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9
Renk	Pt-Co	280	260	280	260	280	260	280	260	280	260	280	260	280	260

2.3.4 Tekstil Endüstrisi Atık Suları Arıtma Yöntemleri

Tekstil atık sularının arıtılması fiziksel, kimyasal, biyolojik ve ileri arıtım yöntemleri olmak üzere dört grupta sınıflandırılabilir.

Tekstil atık suyunun arıtma yöntemini seçerken tekstil bitim prosesindeki işlemler, proste kullanılan kimyasallar maddeler, geri devir ve suyun korunması işlemleri önemlilik arz eden faktörlerdir. Herhangi bir tekstil endüstrisine ait fabrika arıtma tesisinin tasarımı hususunda, atık su araştırılması tesis seviyesinde ve dikkat ederek yapılmalı, atık su dataları oluşturulmalı, bu datalar değerlendirilmeli, seçenekler ortaya konmalı ve tüm hususların mukayesesi sonucu yöntem ya da yöntemlere karar verilmelidir. Tekstil atık sularının arıtımında fizikokimyasal arıtma yöntemleri de kullanılmaktadır. Bu yöntemler; pıhtılaştırma-yumaklaştırma, ultrafiltrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi ve sentetik polimerik reçine adsorpsiyonudur. Tablo 2.2’de çeşitli yöntemler örnekleriyle verilmiştir (Peker ve Kamışlı, 1992).

Tablo 2.2: Tekstil atık sularına uygulanabilecek çeşitli arıtma yöntemleri (Peker ve Kamışlı, 1992).

Fiziksel yöntemler	Kimyasal yöntemler	Biyolojik yöntemler	İleri arıtma yöntemleri
Adsorpsiyon	Nötralizasyon	Aerobik arıtma	Kimyasal arıtma
Çökeltme	İyon değiştirme	Anaerobik arıtım	Karbonizasyon
Izgara ve Elekler	Kimyasal Arıtma		Aktif çamur
Filtrasyon	Oksidasyon		Adsorpsiyon
Isıtma	İndirgeme		Dezenfeksiyon
Destilasyon	Kataliz		Azot giderme
Dondurma			Demineralizasyon
Yakma			İyon değiştirme

2.4 Adsorpsiyon

Molekül iyon veya atomların bir katı yüzeyinde tutunması olayı adsorpsiyon olarak tanımlanır. Adsorpsiyon, yüzeyi ilgilendiren bir olay olmasından katı veya sıvı yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi şeklinde de tanımlanır. Adsorbat; adsorplanan maddeye, adsorplayan katı maddeye ise adsorbent veya adsorban denir (Koçer, 2013). Adsorplanmış maddenin geri bırakılmasına ise desorpsiyon denir (Alioğlu, 2013).

Adsorpsiyon, atık suların arıtılmasında düşük maliyeti olduğu için ve yüksek kalitede boya giderimi sağladığından genellikle tercih edilen bir arıtma yöntemidir (Çiçekçi, 2019). Tasarımı ve uygulaması basit olduğundan, toksik kirleticilere karşı duyarlı olmadığından ve zararlı maddelerin oluşmasına yol açan bir proses olmadığı için diğer arıtma yöntemlerinden üstün olduğu belirtilmektedir (Erkurt, 2006). Adsorpsiyonun, atık suda kalıcı ve zararlı küçük parçacıklar bırakan bazı giderim yöntemlerine göre en büyük avantajı boyayı parçalamadan ve bölmeden atık sudan tümünü ayırmasıdır. Böylece boyar maddenin giderilme esnasında kanserojen madde oluşum riskini ortadan kaldırır (Çiçekçi, 2019).

Yüzeyde gerçekleşen adsorpsiyon olayı fiziksel, kimyasal ve değiş-tokuş adsorpsiyonu olarak üçe ayrılır (Mumcu, 2006).

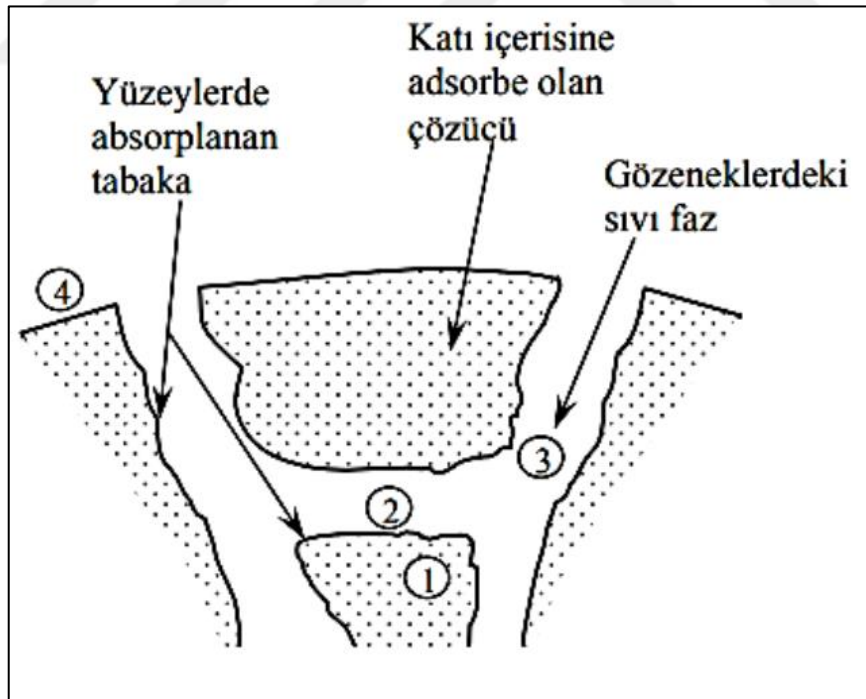
Fiziksel adsorpsiyon; adsorblanan madde(adsorbat) ile adsorplayan madde(adsorbent) arasındaki Van der Waals kuvvetlerinin etkileşmesinden oluşan adsorpsiyon çeşididir. Van der Waals kuvveti, kimyasal reaksiyona birbiriyle girmeyen atomlar için çekici etki yaratan bir kuvvettir. Uzun mesafede etkili olmalarına karşın bu kuvvetler zayıftırlar. Fiziksel adsorpsiyonda adsorblanan moleküller, adsorbent yüzey kısmında hareketli durumdadırlar. Adsorbent yüzeyine bağlanan iyon veya molekülün yapısı değişmediğinden fiziksel adsorpsiyon tersinirdir yani geri dönüşümlüdür (Malkoç, 2016).

Kimyasal adsorpsiyon; adsorbent yüzeyi ile adsorbat arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tek tabakalıdır ve tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyon, yüksek enerjiyle gerçekleşen adsorpsiyon türüdür. Çünkü çözünen, adsorban üzerindeki faal merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturmaktadır. Adsorbent ve adsorbat arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla kuvvetlenmektedir. Bu tip adsorpsiyonun ısısı, reaksiyon ısısına eşdeğerdir (Erkan, 2013).

Değiş-tokuş (exchange) adsorpsiyonu, yüzey ile adsorbat arasındaki elektriksel çekim ile gerçekleşmektedir. İyon değişimi bu sınıfta yer alır. Burada, elektrik yüklerinin zıt olduğu adsorbat ile adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önemlidir. Elektrik yükü yüksek ve küçük çaplı iyonların adsorbe olması daha iyidir. Tüm bu adsorpsiyon türlerine rağmen, adsorpsiyon işlemini tek adsorpsiyon türü ile açıklamak zordur (Mumcu, 2006).

Fiziksel adsorpsiyon tamamen tersinirdir ve desorpsiyon söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon ise kimyasal koşullar değişmedikçe tersinmezdir (Kule, 2014). Fiziksel adsorpsiyonda, açığa çıkan adsorpsiyon entalpisi 10 kcal/mol (41800 J)'ün altında iken bu değer kimyasal adsorpsiyonda 40 kcal/mol (167200 J)'den büyüktür. Fiziksel adsorpsiyonun gerçekleşmesi için ek bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulmazken, kimyasal adsorpsiyonda gerekir (Baran, 2012).

Adsorpsiyon dört temel adımda meydana gelir. İlk adım, sıvı katı ara yüzeyine doğru olan difüzyondur ve bu difüzyona bulk difüzyon denir. İkinci adımda film difüzyonu meydana gelir ve adsorbentin gözeneklerine doğru ilerleyen adsorbat molekülleri yüzeydeki durağan kısımdan geçerek sıvı, katı ara yüzeye doğru ilerler. Üçüncü adımda ise çeşitli boyutlardaki gözeneklerde adsorplanacak maddelerin taşınması mevzu bahistir ve bu hadise gözenek difüzyonu olarak isimlendirilir. Dördüncü adımda adsorbatın uyumlu boyutlardaki gözeneklerde tutunması gerçekleşir. Adsorpsiyon olayı adsorpsiyonun desorpsiyona eşit olana kadar devam eder (Sarpaşar, 2019). Adsorpsiyon mekanizması Şekil 2.5'te verilmiştir (Yalvaç, 2018).



Şekil 2.5: Adsorpsiyon mekanizması (Yalvaç, 2018).

2.4.1 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen başlıca faktörler, adsorbentin yapısı, yüzey alanı ve tanecik boyutu, adsorbatın çözünürlüğü, adsorbatın molekül büyüklüğü, karıştırma hızı, ortamın pH değeri, sıcaklık ve temas süresidir (Çiçekçi, 2019).

2.4.1.1 Adsorbentin Yüzey Alanı

Adsorbentin fiziksel ve kimyasal yapısının adsorpsiyona etkisi oldukça fazladır ve adsorbentin yüzey alanı arttıkça, adsorbat ile teması da artacaktır. Böylece, adsorpsiyon hızı alan arttıkça artar (Çiçekçi, 2019).

2.4.1.2 Adsorbentin Yapısı ve Tanecik Boyutu

Adsorpsiyon işleminde, adsorpsiyon hızını etkilediği için adsorbentin tanecik boyutu çok önemlidir. Adsorbentin tanecik boyutu küçüldükçe adsorpsiyon hızı artmaktadır. Çünkü adsorbentin tanecik boyutunu küçülttüğümüzde yüzey alanı artacaktır bu yüzden adsorpsiyon hızı yüksek oranda gerçekleşir (Koçer, 2013). Adsorbentin por yapısı da adsorpsiyonda önemli rolü olan etkenlerden birisidir. Adsorbentin por yapısı, adsorbent hacmi bünyesindeki miktarı olarak bilinmektedir (Çiçekçi, 2019).

2.4.1.3 Adsorbatın Çözünürlüğü ve Molekül Büyüklüğü

Adsorpsiyon olayında en önemli etkenlerden birisi de adsorbatın çözünürlüğüdür. Adsorbat çözünürlüğü ile adsorpsiyon verimi arasında ters oran vardır. Yani, çözünürlük yüksek ise adsorbat ile çözünürlüğün meydana geldiği çözelti arasındaki bağ kuvvetli olmaktadır (Malkoç, 2016). Su ve atık suların içerdiği bileşikler genellikle iyonik ortamda bulunur ya da bulunma potansiyeli vardır. Adsorpsiyon yüklü iyonlar için en düşük düzeyde olurken, nötr iyonlar için en yüksek değerlerde gerçekleştiği bilinmektedir (Yalvaç, 2018).

Moleküler büyüklük adsorbatın molekül ağırlığı ile alakalıdır. Molekül ağırlığı, molekülün taşınabilme özelliğinde ve gözeneklere olan difüzyonunda önemli rolü vardır. Adsorpsiyon hızı molekül ağırlığı azaldıkça artar (Yalvaç, 2018). Ayrıca adsorbat konsantrasyonun artışı ile adsorpsiyon hızı da artmaktadır (Çiçekçi, 2019).

2.4.1.4 Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı karıştırma hızına bağlı olarak değişebilmektedir. Genel olarak karıştırma hızı artarsa adsorpsiyon hızı da artmaktadır. Bunun nedeni karıştırma hızının artmasıyla

adsorbent ile adsorbat etkileşimi artmakta ve daha yüksek seviyede adsorpsiyon söz konusu olmaktadır (Koçer, 2013).

2.4.1.5 pH

Adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerden birisi de ortamın pH'sıdır. Çünkü adsorbent yapısını ve adsorbatın iyonlaşmasını etkiler. Yüksek pH'larda adsorbent yüzeyi daha negatif duruma gelir ve adsorbatın yüzeyi pozitif yüklü ise adsorpsiyon daha fazla miktarda gerçekleşir. Düşük pH seviyelerinde adsorbent yüzeyi daha pozitif duruma gelir ve negatif yüke sahip adsorbat ile adsorpsiyonu daha fazla gerçekleşir (Koçer, 2013). Yüksek pH değerlerinde katyonik iyonların, düşük pH değerlerinde anyonik iyonların adsorbe olmaları beklenir (Yalvaç, 2018).

2.4.1.6 Temas Süresi

Temas süresi ile adsorpsiyon ilişkisi ele alındığında adsorbent başlangıçta sahip olduğu yüksek yüzey alanı neticesinde adsorplama miktarında artış olması beklenmektedir. Süre ilerledikçe yüzeyin azalması nedeniyle yani adsorbat miktarının düşmesine bağlı olarak adsorplama oranının azalmaya başlaması gerekmektedir. Doygunluk düzeyine ulaşılmaya adsorplama olayı dış yüzeye değil adsorbent gözeneklerinde meydana gelmekte ve iç yüzey alanının az olması sonucunda, temas süresi arttıkça, adsorplamanın azalmasına sebep olmaktadır (Baran, 2012).

2.4.1.7 Sıcaklık

Sıcaklık, adsorbat iyon ve moleküllerinin iyonlaşmasını ve çözünmesini etkiler. Adsorbent porozitesinde farklılıklara neden olabilir. Adsorpsiyon tepkimelerin ekzotermik ya da endotermik gerçekleşmesine bağlı olarak sıcaklıkla değişebilir. Adsorpsiyon tepkimeleri genel olarak ekzotermiktir ve sıcaklık düştükçe adsorbent kapasitesinde artış gerçekleşir. Adsorpsiyon için entalpi değişimleri genel olarak yoğunlaşma ya da kristalizasyon ısıları düzeyindedir (Sarpaşar, 2019).

2.4.2 Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da denge konsantrasyonu arasındaki bağıntı adsorpsiyon izotermi olarak isimlendirilir. Adsorpsiyon izotermi, adsorbe edilen madde miktarının (q), adsorbatın çözeltideki konsantrasyonunun fonksiyonu olarak türetilir (Alioğlu, 2013). Adsorpsiyon işlemiyle

eldeki veriler adsorplanan boyar madde miktarını q_t (mg/g), ve adsorpsiyon kapasitesi q_e (mg/g) denge süresinde birim kütle başına adsorplanan boyar madde miktarı olarak ifade edilmiştir (Yalvaç, 2018). Adsorpsiyon denge ve yüzde verim denklemleri aşağıdaki gibidir (Qu ve diğerleri, 2019).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (2.1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2.2)$$

$$\% \text{Verim} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2.3)$$

Burada; C_0 , başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L), C_e ; denge anındaki adsorplanan boyar madde konsantrasyonu (mg/L) m ; adsorbent miktarı (g) V ; çözelti hacmi (L)'dir (Yalvaç, 2018).

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin dizaynı için oldukça önemlidir. Genellikle adsorpsiyon izotermi adsorbent, adsorbat ile nasıl etkileştiğini gösterdiğini açıklar ve bu yüzden de adsorbentlerin optimizasyonu için gerek duyulur (Sülkü, 2012).

2.4.2.1 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, homojen yüzeylerdeki adsorpsiyonlara uygulanan, tek tabakalı kimyasal adsorpsiyon için, 1918 senesinde yüzey kimyası çalışmaları ile tanınan Nobel ödüllü bilim insanı Irving Langmuir tarafından bulunan teorik bir denge izotermidir (Sarpaşar, 2019). Langmuir izotermi, adsorpsiyon süreçleri için en yaygın tercih edilen modeldir. Genel olarak adsorbe edilen miktar, belirli sıcaklıktaki kısmi basıncın ya da konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak ölçülür ve adsorpsiyon izotermi şeklinde ifade edilir (Yalvaç, 2018).

Langmuir adsorpsiyon izotermi birtakım karakteristik kabullere dayanmaktadır. Bu karakteristik kabuller aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Adsorpsiyon yüzeyde tek tabaka olarak oluşur ve adsorbent yüzeyi homojendir.
- Adsorpsiyon bölgeseldir, adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareketlilik göstermezler.

- Adsorpsiyon entalpisi yüzeyin kaplanmasından bağımsızdır.
- Adsorplanmış moleküllerin birbirleriyle etkileşimi yoktur. Bu yüzden birim yüzeyde adsorplanan adsorbat miktarının adsorpsiyon hızına etkisi yoktur (Koçer, 2013).

Langmuir izotermi aşağıdaki denklemlerle ifade edilir.

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (2.4)$$

Burada, q_e ; m kütlesinin adsorpladığı madde miktarını (mg/g), C_e ; adsorplanan maddenin derişimini (mg/L), q_m ; maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), K_L ; Langmuir sabitini (L/mg) ifade eder (Qu ve diğerleri, 2019; Li, Pan ve Wang, 2019).

Langmuir denkleminin lineer formülü ise aşağıdaki gibidir (Qu ve diğerleri, 2019).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \times K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.5)$$

Ayrıca Langmuir izoterm verilerinden boyutsuz ayırma faktörü olan R_L bulunabilir, R_L adsorpsiyon sisteminin uygun olup olmadığı ile ilgili araştırmacının tahminde bulunmasını sağlar (Öçsoy, 2019). R_L aşağıdaki eşitlikteki gibi tanımlanır (Dali, Belaroui ve López-Galindo, 2019).

$$R_L = 1/(1 + K_L \times C_0) \quad (2.6)$$

Burada,

R_L : Langmuir izoterminin boyutsuz sabit ayırma faktörü,

C_0 : Başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L),

K_L : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)'dir (Köylü, 2015).

R_L değeri, ($R_L > 1$) uygun değil, ($R_L = 1$) doğrusal, ($0 < R_L < 1$) uygun ve ($R_L = 0$) geri döndürülemez (tersinmez) olduğunu gösterir (Dali ve diğerleri, 2019).

2.4.2.2 Freundlich İzotermi

Freundlich 1926 yılında adsorpsiyon sürecini ifade eden bir ampirik denklem geliştirmiştir. Freundlich izotermi de temel fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı

varsayımlar ve gelişimler matematiksel olarak ifade edilmiştir (Sülkü, 2012). Freundlich izotermi, heterojen yüzeyde gerçekleşen fiziksel ve tersinir bir adsorpsiyona işaret eder. Ayrıca bu izoterm, heterojen yüzeylerde adsorpsiyon ısısının ve alakasının eşit dağılmadığı, çok tabakalı olan adsorpsiyon için de tercih edilebilmektedir. Freundlich eşitliği gösterimi aşağıdaki gibidir (Koçer, 2013).

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (2.7)$$

Bu denklemde, C_e : Çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin denge anındaki konsantrasyonu (mg/L), q_e : Denge anında birim adsorbent üzerine adsorblanan madde miktarıdır (mg/g) (Koçer, 2013). K_F ve n , adsorbent ve adsorbatın yapısına ve sıcaklığa bağlı Freundlich deneysel sabitlerdir (Özmetin, 2007). Genel olarak n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon gerçekleştiğinin göstergesidir. $1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve 0 ile 1 aralısında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur (Sülkü, 2012). Heterojen yüzeylerde çok tabakalı adsorpsiyon için geçerli olan Freundlich izoterm modeli denkleminin lineer hali aşağıda sunulmuştur (Wang, Wang ve Wang, 2013).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \times \ln C_e \quad (2.8)$$

$\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y ekseninin kesim noktasından ise $\ln K_F$ bulunur. $\ln K_F$ ve n değerlerinin büyük olması, adsorbentin, adsorpsiyona eğilimi ve kapasitesinin yüksek olduğunu ifade etmektedir (Erkan, 2013).

2.4.2.3 BET (Brunauer-Emmet-Teller) İzotermi

BET izoterm modeli, Langmuir izoterminin tek tabaka adsorpsiyon modelini genişleterek, birden fazla tabakalı adsorpsiyon proseslerinin açıklanmasını sağlamıştır. BET izoterminin varsayımları şu şekildedir: Adsorbent yüzeyi ilk olarak bir miktar çoklu moleküler tabaka ile kaplanır. İlk tabaka hariç buharın sıvılaştırma ve yoğunlaşma kuvvetleri ile bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri birbirine eşittir. Her tabakada denge durumu oluşumu için adsorplama dengesinin meydana gelmesi gerekir (Sarpaşar, 2019).

BET izotermi aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\frac{C_e}{q_e \times (1 - C_e)} = \frac{1}{q_m \times c} + \frac{(c-1)}{q_m \times c} \times C_e \quad (2.9)$$

Bu denkleme göre $\frac{C_e}{q_e \cdot (1 - C_e)}$ nin C_e 'ye karşı eğrisi, eğimi $(c-1)/(q_m \cdot c)$ ve ekstrapolasyonu $\frac{1}{q_m \cdot c}$ olan düz bir doğru verecektir. Adsorplama gücünün bir ölçüsü olan c sabiti,

$$c \approx \exp[(q_1 - q_L)/RT] \Rightarrow c = e^{(q_1 - q_L)/RT} \text{ olarak verilmektedir.}$$

Burada, q_1 ; birinci tabakanın adsorpsiyon ısısını (kJ/mol), q_L ; adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısını (kJ/mol) ve $q_1 - q_L = q_{net}$; adsorpsiyon ısısını (kJ/mol) ifade etmektedir. Yoğunlaşma ısısı belli olduğu için c sabitinden son bağıntı yardımıyla birinci tabakanın q_1 adsorpsiyon ısısı tespit edilir. Yüzeyin adsorplama kapasitesi yüksek olduğunda q_1 değeri çok yüksek olacak ve q_L sabit olduğu için son bağıntı uyarınca c sabiti de çok büyük olacaktır. Bunların sonucunda BET denkleminde göre çizilen doğru merkezden geçer ve bu doğrunun eğimi $1/q_m$ olur (Özmetin, 2007).

2.4.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon proseslerinde, sistem dizaynına yönelik adsorpsiyon kinetiğinin ve mekanizmasının belirlenmesi çok önemlidir. Kinetik modeller ile adsorpsiyon mekanizması, süre, sıcaklık, pH, karıştırma hızı, adsorbent kimyasal özellikleri ve yapısı gibi faktörlere bağlı olarak ortaya konur (Çiçekçi, 2019).

Adsorpsiyon kinetiğinin bilinmesi ile etkin adsorbent-adsorbat temas süresi bulunur. Temas süresi adsorpsiyon işleminin hızını etkileyen adsorpsiyon basamaklarının tespit edilmesi için gerekir. Çözeltide içerisinde bulunan adsorbatın adsorbent tarafından adsorplanması işlemini ifade eden dört basamak bulunur.

1. Yığın çözelti aktarımı; bu basamak adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir karıştırma olduğundan genellikle ihmal edilir.
2. Film kütle aktarımı/sınır tabakası difüzyonu; adsorbat adsorbent gözeneklerine doğru ilerler.
3. Partikül içi difüzyon (intraparticle diffusion); adsorbat adsorbent gözenek boşluklarına doğru harekete geçer ve adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler.
4. Sorpsiyon; adsorbatın adsorbent gözenek yüzeyinde tutunmasıdır (Soyak, 2012).

Zamanla ilişkili kinetik modeller incelendiğinde genellikle aşağıdaki modellerin sıvı adsorpsiyon araştırmalarında uygulandığı görölmüştür (Orbak, 2009).

1. Birinci Derece Kinetik Modeli
2. Pseudo (Yalancı) Birinci Derece Kinetik Modeli (Lagergen Denklemi)
3. İkinci Derece Kinetik Modeli
4. Pseudo (Yalancı) İkinci Derece Kinetik Modeli
5. İntra Partikül Difüzyon Modeli

2.4.3.1 Birinci Derece Kinetik Model

Birinci dereceden kinetik model aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = K_1 \times t \quad (2.10)$$

Burada C, t zamanındaki konsantrasyon; C₀, başlangıç konsantrasyonu; t, süredir (Orbak, 2009).

2.4.3.2 Pseudo (Yalancı) Birinci Derece Kinetik Model (Lagergen Denklemi)

Yalancı birinci dereceden kinetik modelinin formülü:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \times t \quad (2.11)$$

Burada, q_e; dengedeki emilen adsorbat miktarı, q_t; t zamanında emilen adsorbat miktarı (mg/g), k₁; yalancı birinci dereceden adsorpsiyon sabitidir (dk⁻¹) (Yin, Deng, Yu, Wang ve Xu, 2018).

2.4.3.3 İkinci Derece Kinetik Model

İkinci dereceden kinetik modelin formülü şu şekilde ifade edilebilmektedir:

$$\left(\frac{1}{q_e - q_t}\right) = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (2.12)$$

Burada q_e, denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/g); q_t, t anındaki adsorplanan madde miktarı (mg/g) dır; t, süre; k₂ ikinci mertebe hız sabitidir (mg.g⁻¹.dk⁻¹) (Özmetin, 2007).

2.4.3.4 Pseudo (Yalancı) İkinci Derece Kinetik Model

Yalancı ikinci derece kinetik modeline göre, adsorpsiyonun hız belirleyici kademesinde, adsorbent ile adsorbat arasındaki kimyasal etkileşim ön plandadır (Sarpaşar, 2019). Yalancı ikinci dereceden kinetik model şu şekilde ifade edilebilmektedir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (2.13)$$

Burada q_t herhangi bir t zamanında adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_e dengedeki adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_2 adsorpsiyon hız sabiti ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$) dir. t değerlerine karşılık t/q_t değerleri grafik edildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve kayma değerinden adsorpsiyon hız sabiti (k_2) bulunur (Çiçekçi, 2019).

Yarılanma süresi ($t_{1/2}$), incelenmek istenen parametreler denklem 2.14'ten hesaplanabilir (Özmetin, 2007).

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \times q_e} \quad (2.14)$$

2.4.3.5 İntra-Partikül Difüzyon Modeli (Partikül İçi Difüzyon)

Difüzyon mekanizması psödo (yalancı) birinci ve ikinci derece denklemler tarafından net olarak ifade edilemez ise, kinetik sonuçlar bu İntra-partikül difüzyon modeli ile açıklanmaya çalışılır (Sülkü, 2012). İntrapartikül difüzyon modeli, Weber ve Morris ve Srivastava tarafından ifade edilmiş şekli aşağıdaki gibidir:

$$q_t = k_i \cdot t^{0.5} + C \quad (2.15)$$

Burada q_t , t süresindeki adsorplanan miktar; k_i , İntra-partikül difüzyon hız sabiti ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dk}^{0.5}$); C , kayım noktasıdır (Orbak, 2009). Difüzyon katsayısını (D) hesaplamak için aşağıdaki denklem kullanılabilir.

$$t_{1/2} = \frac{0,030 \cdot r_0^2}{D} \quad (2.16)$$

Burada r_0 , adsorbent tanecik yarıçapı (cm); D , difüzyon katsayısı (cm^2/s)dır (r_0 'ın değeri küresel taneciklerden oluştuğu varsayılarak $2,5 \times 10^{-3}$ cm olarak kabul edilebilir) (Özmetin, 2007).

2.4.4 Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik bir fiziksel ya da kimyasal değişim esnasında sistemin iç enerji, serbest enerji, entalpi ve entropi değerlerinin bulunmasını sağlar ve bunların reaksiyon koşullarını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entalpi ve entropinin incelenmesi reaksiyonların istemliliği hakkında ortaya genel bir şart koymamıza ve denge hakkında bilgilenmemize yardımcı olur (Yalvaç, 2018).

İstemli olan kimyasal reaksiyonlarda ve diğer birtakım fizikokimyasal olaylarda ΔG° negatif değer alır, yani serbest enerji değeri azalır. Denge durumu ve tersinir reaksiyonlarda ise serbest enerji değeri değişmez, yani ΔG° sıfırdır. ΔG° 'nin pozitif değerde olması da serbest enerjinin yükseleceği anlamına gelir. Bu da reaksiyonun zıt yönde ilerlediğini açıklar (Çiçekçi, 2019). ΔG° , ΔH° ve ΔS° aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.17)$$

Burada, K_D dağılım katsayısıdır, adsorbent yüzeyinin alakasını ortaya koyar. Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (2.18)$$

Aşağıdaki Van't Hoff eşitliği kullanılarak entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişimleri hesaplanabilir:

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.19)$$

Burada, R (8.314 J/molK), gaz sabiti ve T (K), mutlak sıcaklıktır. $\ln K_D$ ile $1/T$ birbirine karşı grafik edilir, elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından ise ΔH° ve ΔS° değerleri hesaplanır (Okumuş ve Doğan, 2019).

ΔH° 'nin negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik bir reaksiyon olduğunu ve ΔG° 'nin negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. ΔS° 'nin negatif değer alması ise çözünen-çözelti yani adsorbent-sıvı faz arayüz adsorplanan konsantrasyonunda azalmayı ifade etmekte olup ayrıca katı faz üzerindeki adsorplanma konsantrasyonunun arttığını gösterir. ΔS° 'nin pozitif değer alması ise adsorbent-çözelti ara yüzündeki birleşme oranının arttığına işaret eder (Yalvaç, 2018).

2.4.5 Aktivasyon Enerjisi

Adsorpsiyon hız sabitinin sıcaklık ile bağıntısı aşağıdaki gibi verilebilir.

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{R_g \times T} \quad (2.20)$$

Burada E_a ; aktivasyon enerjisidir (kJ/mol), R_g ; gaz sabiti (8.314 J/molK) ve k_0 ; Arrhenius sabitidir. Değişik sıcaklıklardaki hız sabitlerinden E_a ve k_0 değerlerini hesaplayabilmek amacıyla $\ln k_2$ 'nin $1/T$ 'ye karşılık eğrisi çizilir ve elde edilecek doğrunun eğim ve kaymasından k_0 ve E_a değerleri hesaplanabilir. E_a değerlerinin kemisorpsiyon sınırlarının yani 40 kJ/mol'un altında olması, yüzeyde birçok iyon değişim tepkimelerine birliktelik eden zayıf elektrostatik etkileşimlere ek olarak Van der Waals çekim kuvvetleri ile fiziksel adsorpsiyonun meydana geldiğini gösterir (Özmetin, 2007).

2.5 Kil ve Kil Mineralleri

Kil ilk kez 1546 senesinde Agricola tarafından tanımlanmıştır. Her ne kadar tane boyu, plastiklik ve pişirilince sertleşmeyi barındıran esaslar genellikle sabit kalmışsa da kilin tanımı o zamandan beri birçok defa değiştirilmiştir. Kil; doğal ortamlarda meydana gelmiş, başlıca ince taneli minerallerden oluşan, yeterli miktarda su katılınca çoğunlukla plastikleşen ve pişme ya da kurumayla sertleşebilen malzemedir (Demirbilek, 2007). Kil mineralleri, yüksek iyon değiştirme ve su tutma kapasiteleri olan ve partikülleri suyun içerisinde kendiliğinden 2 µm boyutunun altına dağılabilen tabakalı veya lifli yapıdaki hidratlaşmış alüminyum ya da magnezyum silikatlara denir (Erkan, 2013). Kil minerallerinin oksitli genelleştirilmiş kimyasal formülü $(A_2O)_X(BO)_Y(C_2O_3)_Z(SiO_2)_M(H_2O)_N$ şeklindedir. Burada; A: tek değerlikli katyonlar (Na^+ , K^+ , Li^+ vb.); B: iki değerlikli katyonlar (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} vb.); C: üç değerlikli katyonlardır (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{3+} vb.) (Aşkın, 1994).

2.5.1 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Farklı türlerde kil mineralleri vardır. Ralph E. Grim tarafından kil minerallerinin sınıflandırılması Tablo 2.3'te gösterilmiştir (Demirbilek, 2007).

Tablo 2.3: Kil minerallerinin sınıflandırılması (Demirbilek, 2007).

Kil Mineralleri				
Kristal Mineraller				Amorf Mineraller
İki Tabakalı	Üç Tabakalı	Düzenli		
		Karışık Tabakalı	Zincir Yapılı	
-Kaolen grubu	-Montmorillonit-İllit grubu	-Klorit grubu	Sepiyolit	Allofan grubu
Kaolinit	Montmorillonit		Palygorskit	
Halloysit	İllit		Attapuljit	
Nakrit	Vermikülit			
Dikit	Saponit			
	Nontronit			
	Hektorit			
	Beidellit			

Sınıflama bölümündeki bazı kil mineralleri hakkında kısa bilgi vermek gerekirse, allofan-amorf, alümino silikat jeli hidratıdır. Aynı zamanda halloysit ile birlikte bulunur ve camsı görünüme sahiptir. Kaolin grubu mineralleri alüminyum silikatların sulu halidir. Yaklaşık olarak $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ biçiminde ifade edilebilir. En çok rastlanan kaolin minerali kaolinittir. Nakrit ve dikit bazı hidrotermal çökeltiler haricinde nadiren bulunmaktadır. Halloysitin kimyasal bileşimi ise $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir (Mumcu, 2006).

Montmorillonit, teorik formülü $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Ancak teorik formül, yapıya girenlerle değişebilir. Vermikülit, genişleyebilen, eş boyutlu bir mineraldir. Montmorillonit kadar genişlememesi ve tabakaların daha az düzenlilik göstermesi bakımından ayrılır (Mumcu, 2006).

İllit, genel olarak mikaya benzeyen kil minerallerine verilen bir isimdir. Potasyum iyonlarının tabakaları arasında köprü görevi görmesi ve bunları bağlamaları nedeniyle genişlemezler. Sepiyolit sulu magnezyum silikatıdır. Poligorskit ise sepiyolitteki Mg iyonlarının kısmi olarak Al iyonlarıyla yer değiştirmesiyle oluşan ve atapulgit ile sepiyolit arasındaki mineral grubuna verilen addır. Tablo 2.4'te birtakım kil minerallerinin kimyasal bileşimindeki yüzdesel oranları verilmiştir (Mumcu, 2006).

Tablo 2.4: Bazı kil minerallerinin kimyasal bileşimi (w/w %) (Mumcu, 2006).

Kil mineralleri	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	TO₂	CaO	MgO	K₂O	Na₂O
Kaolinitler	45-48	38-40	0-0,2	0-0,3	--	--	--	--
Smektitler	42-55	0-28	0-30	0-0,5	0-3	0-2,5	0-0,5	0-3
İllitler	50-56	18-31	2-5	0-0,8	0-2	1-4	4-7	0-1
Vermikulitler	33-37	7-18	3-12	0-0,6	0-2	20-28	0-2	0-0,4

2.5.2 Killerin İyon Değişim Özellikleri

Kil mineralleri bazı katyonlar, anyonlar ve sulu çözeltilerdeki iyonlar ile muamele edildiğinde katyonları ve anyonları alıkoyma özelliğine ve iyonları değiştirebilme özelliğine sahiptir. Katyon değişim kapasitesi, mineralin 100 gramı içinde bulunan değişebilen katyonların miliekivalent miktarı (mek.g/100g) olarak açıklanır. Katyon değişim kapasitesi nötr yani pH=7'de belirlenir (Uysal, 2010).

Katyon değişim hızı; kil mineralinin cinsine, katyonların doğasına ve konsantrasyonlarına, anyonların doğasına ve konsantrasyonlarına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Birçok mineralde killerin öğütülmesi sonucu katyon değişim kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Genel olarak katyon değişim kapasitesine sıcaklığın etkisi azdır. Ortam pH'sının azalması ile katyon değişim kapasitesinin arttığı görülmüştür. Çeşitli kil minerallerinin nötr ortamdaki katyon değişim kapasiteleri Tablo 2.5'te verilmiştir (Uysal, 2010).

Tablo 2.5: Bazı kil minerallerinin pH 7’de belirlenmiş katyon değişim kapasiteleri (Uysal, 2010).

Kil mineralleri	KDK sınırları (mek.g/100 g)
Montmorillonit	80-150
Vermikülit	100-150
Sepiyolit - Atapulgit	20-30
İllit	10-40
Kaolinit	3-15

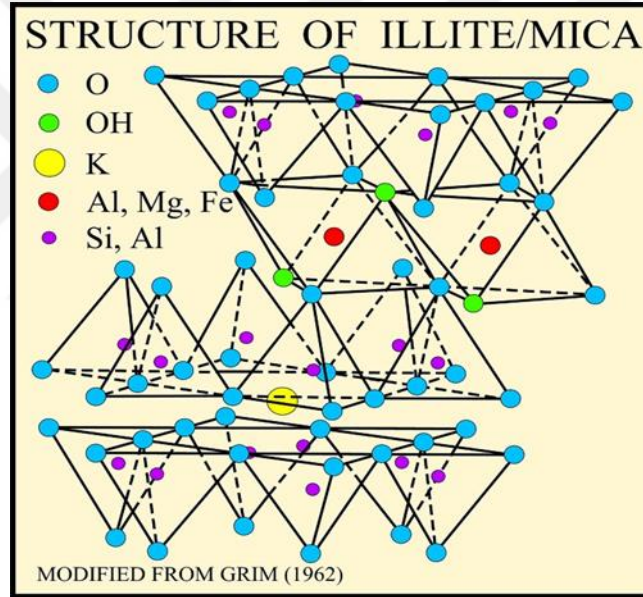
Ayrıca pek çok toprak alkali killerin mineral bileşik yapılarında anyon değişim reaksiyonlarının meydana geldiği belirtilmiştir. Killerde en fazla görülen değişebilir anyonlar bağlı çoklukları göz önünde bulundurulduğunda, sırasıyla SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- ’dir (Uysal, 2010).

2.5.3 İllit Kil Minerali

Genişlemeyen kristal yapılı kil minerallerinin en yaygın olanı mikalara benzer yapıda olan illit grubu mineralleridir. Doğada en yaygın bulunan kil mineralleri illitlerdir (Sülkü, 2012). İllit mineralinin ismi 1937’de ilk defa keşfedildiği ABD’de ki İllinois eyaletinden gelmektedir. Seramik sanayiinde çok fazla kullanılan illit mineralinin Türkiye’deki en önemli yatakları Konya ilinin Doğanhisar ilçesinde bulunmaktadır. İllitin yapısal formülü $K_{0.65}Al_{2.0}(Al_{0.65}Si_{3.35}O_{10})(OH)_1$ ’dir (Wikipedia katılımcıları-illit, 2018). İllitler her iki mika türü ile, yani dioktahedrik muskovit ve trioktahedrik biyotit ile yakın akrabadır. Muskovitin formülü $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$, biyotitinki ise $K(Mg, Fe^{+2}, Mn^{+2})(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ dir(Mumcu, 2006). İllitin örnek görüntüleri Şekil 2.6 (‘Illite’, 2019), illitin yapısı Şekil 2.7’de verilmiştir (Wikipedia contributors-illite, 2019).



Şekil 2.6: İllit örnek görüntüleri ('Illite', 2019).



Şekil 2.7: İllit yapısı (Wikipedia contributors-illite, 2019).

Bu mineraller çevredeki ağır metal kirleticileri için güçlü bir giderici olduğu bilinir ve endüstriyel atık sularının arıtımı için uygun maliyetli bir adsorbent olmasından tercih edilebilir. Bu tür uygulamaların geliştirilmesinde killerin kimyasal, kolloidal ve mineralojik özelliklerinin anlaşılması önemli bir etkindir. İllit kil mineralleri kolloidal özellikleri ve geniş dağılımları nedeniyle suda ve toprakta bulunan kirleticilerin giderilmesindeki rolü büyüktür (Özmetin, 2007).

İllitler ince taneli miktarlara bağı olarak bulunmakta ve silikat tabakaları arasındaki eksik olan K⁺ların(potasyum) yerini ise su doldurmaktadır (Sülkü, 2012). Üç tabakalı kil minerallerinde alt sınıflama, tabakaların birbirinden ayrılabilme niteliklerine göre yapılmaktadır. Yapısal olarak bu K⁺ un, tetrahedral tabakasında negatif yükleri çekim kuvveti ile tabakaları birbirine kuvvetli şekilde bağı muskovit ve illit gibi kil mineralleri, oktahedral tabakasında yaygın negatif yüklerden dolayı katyonlar tarafından üst üste gelen tabakaların kuvvetli bağılarla bağlanmamış montmorillonit gibi kil minerallerinden ayırt etmek anlamına gelir (Demirbilek, 2007). İllit oldukça ince taneli kristal olduğu için optik metotlarla tespit ve ayırt edilmesi oldukça güç olmakta bu yüzden kesin tayin için x ray, d.t.a. (diferansiyel termal analiz) ve kimyasal analiz yöntemlerinin birlikte kullanılması gerekmektedir. Bu durumda dahi örneklerin analiz edilmeden önce organik sıvılarla muamele edilmesi gerekir (Wikipedia katılımcıları -illit, 2018).

2.6 Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) (Response Surface Methodology (RSM))

Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY), Box ve Wilson tarafından “Denemelerin Optimum Koşullara Ulaşması” adıyla 1951 yılında geliştirilmiş ve tanımlanmıştır. Myers ve Montgomery (1995), Yanıt Yüzey Yöntemi’ni proseslerin optimizasyonu ve geliştirilmesi için gerekli matematiksel ve istatistiksel tekniklerle beraber kullanıldığı bir yöntem olarak ifade etmiştir (Okutan, 2014).

Endüstriyel boyutlarda bir işletmenin dizayn edilmesiyle büyük problemler de ortaya çıkmaktadır. Bu problemlerin başında, kurulacak sistemin optimum koşullarda çalıştırılması, kaliteli ürün elde edilmesi ve maliyetin ekonomik olması gelir. Kimyasal teknolojiler bakımından değerlendirildiğinde bir işletmede istenen kaliteli ve verimli ürün elde edebilmek için pH, sıcaklık, konsantrasyon gibi parametrelerin rolü büyüktür. Bu parametrelerin optimum koşullarının belirlenmesi için çok sayıda ön deney yapmak gerekebilir. Bu deneyler maliyet ve zaman giderimini artırmaktadır. Kimyasal bir reaksiyonda; eğer reaksiyon mekanizması hakkında yeteri seviyede bilgi var ise, bu durumda başlangıç reaksiyon koşulları ve sonuç arasında bir mekanistik model kurulabilir (Öztürk, 2013).

Yanıt Yüzey Yöntemi, prosese etki eden parametreler arasında etkileşimin meydana gelip gelmediğini, eğer meydana gelmişse hangi parametrelerin birbiriyle daha etkili olduğunu,

bağımsız değişkene en çok duyarlı olan parametreleri veya etkileşimlerini ortaya çıkaran bu yöntem pek çok alanda kullanılmaktadır (Gürbüz, 2015).

Yanıt modellerini oluşturmak için ihtiyaç duyulan veriler çoğunlukla tam faktöriyel, kesirli faktöriyel ya da merkezi kompozit tasarım gibi bir deney tasarımı yöntemi aracılığıyla elde edilir. İkinci dereceden model tasarlamada en iyi sonucu Merkezi Kompozit Tasarım (MKT) vermektedir (Subaşı, 2010).

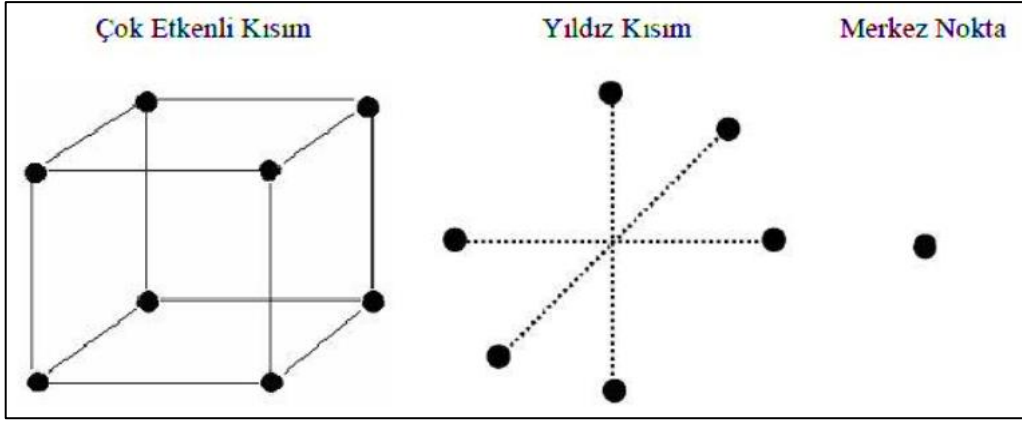
2.6.1 Merkezi Kompozit Tasarım (MKT)

Yanıt yüzey yönteminin çeşitli tasarımları bulunmaktadır. Merkezi Kompozit Tasarım en çok tercih edilen tasarımlardan birisidir. Merkezi Kompozit Tasarım (MKT), her faktörün beş seviyesini kullanmaktadır. Merkezi kompozit tasarım, birkaç merkez noktası ve yıldız noktasından oluşmaktadır. Beş seviyeli faktör tercih edilirse, $-\alpha$, -1 , 0 , 1 ve α seviyeleri olarak kodlanır, $-\alpha$ en düşük, α en yüksek, -1 düşük, 1 yüksek ve 0 da orta seviyeyi açıklamaktadır. Merkezi Kompozit Tasarım, grafik oluşturmayı sağlayan, genişletilmiş merkez noktalarına sahip deneysel tasarım yöntemidir (Gürbüz, 2015).

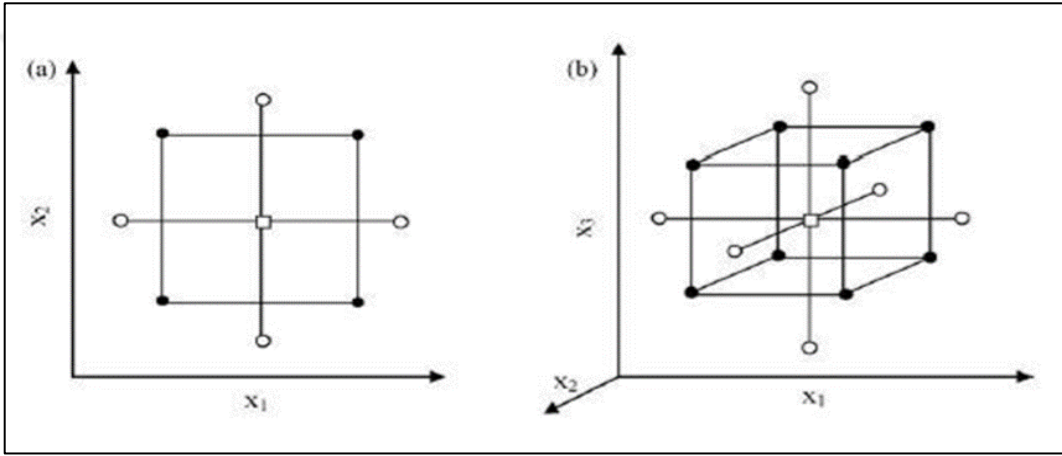
MKT üç bölümden oluşmaktadır:

- 2^k faktöriyel ya da 2^{k-m} kesirli faktöriyel tasarımdır. Faktör seviyeleri -1 , $+1$ ile kodlanır, k faktör sayısıdır.
- Merkezi nokta adeti(n_0)
- Tasarım değişkenlerinin ekseninde, tasarımın merkezine olan mesafesi α olan iki yıldız noktasıdır. Bu bölüm ise yıldız (eksen) parçası şeklinde ifade edilir.

Tasarımın toplam nokta sayısı $N = 2^k + 2k + n_0$ olur. Oluşturulmak istenen ikinci derece modelin temel etkileri, birinci derece etkileşim etkileri $2k$ denemesi sayesinde erişilirken, sistemin eğriselliği merkez noktaları yardımıyla öğrenilir (Sabuncu, 2014). Merkezi kompozit tasarım kısımları Şekil 2.8'de (Sabuncu, 2014), iki değişkenli ve üç değişkenli MKT'lerin gösterimi ise Şekil 2.9'da verilmiştir (Ersingün, 2019).



Şekil 2.8: Merkezi kompozit tasarım kısımları (Sabuncu, 2014).



Şekil 2.9: İki değişkenli (a) ve üç değişkenli (b) MKT'lerin gösterimi (Ersingün, 2019).

MKT'da yer alan full quadratic model tasarım denklemi aşağıda verilmiştir.

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 \quad (2.21)$$

Burada tahmin edilen bağımlı değişken (y), regresyon katsayıları (β), doğrusal katsayılar ($\beta_1, \beta_2, \beta_3$), regresyon denklem sabiti (β_0), etkileşim katsayıları ($\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$), quadratic katsayılar ($\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$) olmaktadır (Süzen, 2015).

Merkezi Kompozit Tasarım yöntemiyle;

- Faktörlerin doğrusallığı gözlemlenebilir.
- Faktörlerin arasındaki etkileşimi, parabolik etkileri ve karesel ilişkileri tetkik edilebilir.
- Optimum şartlar tespit edilebilir.
- Deneysel hatanın var mı yok mu kontrolü sağlanabilir (Sabuncu, 2014).

2.7 Literatür Özeti

Killerin adsorbent olarak kullanımı ve boyar madde giderim metotları konusunda yapılan çalışmalardan bazıları sunulmuştur.

Bulut ve arkadaşları, bentonit kili kullanarak sulu çözeltilerden malahit yeşili giderimini araştırmışlardır. Çalışmada malahit yeşili adsorpsiyonunda temas süresi, pH ve başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. pH 3-11 aralığında çalışılmıştır ve pH arttıkça renk gideriminin arttığı gözlemlenmiştir. MY'nin giderimi temas süresinin artması ile artmış ve 60 dakika sonra dengeye ulaşmıştır. Bentonitin adsorpsiyon kapasitesi 178,6 mg/g olarak bulunmuştur. Yalancı birinci, yalancı ikinci dereceden denklemler, Elovich denklemi ve parçacık içi difüzyon denklemi olmak üzere dört kinetik modelin adsorpsiyon işleminde uygunluğu incelenmiş ve yalancı ikinci merteye denkleminin uygun olduğu tespit edilmiştir. Deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm denklemlerini kullanarak analiz edilmiş ve malahit yeşilinin bentonite adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ΔH° , ΔS° ve ΔG° gibi termodinamik parametreler de belirlenmiş ve değerlendirilmiştir (Bulut, Özacar ve Şengil, 2008).

Özmetin ve Kocakerim yaptıkları bir çalışmada, sulu çözeltilerden illit ile metilen mavisi adsorpsiyonunu pH, elektrolit konsantrasyonu ve sıcaklığının bir fonksiyonu olarak incelemiştirlerdir. Adsorpsiyon çalışmaları, adsorpsiyon sürecinin yaklaşık 3 saatte dengeye ulaştığını, adsorpsiyon kapasitesinin artan pH, elektrolit konsantrasyonu ve sıcaklık ile arttığını göstermiştir. Deneysel veriler Temkin, Dubinin-Radushkevich, Freundlich ve Langmuir izotermi ile analiz edilmiş Langmuir izotermi ile uyum sağladığı tespit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin (q_m) değeri, farklı deneysel durumlar için $14,61 \cdot 10^{-5}$ - $31,63 \cdot 10^{-5}$ mol/g ($54,63$ - $118,26$ mg/g) arasında değiştiği bulunmuştur. Adsorpsiyon ısı $14,38$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon ısısının pozitif ve nispeten düşük değeri adsorpsiyon sürecinin entermomik bir süreç olduğunu ve boya ile illit arasındaki etkileşimin fiziksel bir etkileşim olduğunu göstermiştir (Özmetin ve Kocakerim, 2018).

Ozdes ve arkadaşları, doğal illitik kil minerali ile sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimini araştırmışlardır. Sulu çözeltilerin başlangıç pH'ı, temas süresi, başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu, adsorbent konsantrasyonu, iyonik mukavemet ve sıcaklık gibi

deneysel parametrelerin etkileri adsorpsiyon işleminin üzerine ayrıntılı olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları, adsorpsiyon sürecinin 60 dk'da dengeye ulaştığını göstermiştir. Deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri ile analiz edilmiş, Langmuir ve Freundlich izotermi ile iyi bir uyum olduğu tespit edilmiştir. İllit adsorpsiyon kapasitesi 24,87 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiği sözde birinci mertebe, sözde ikinci mertebe ve intraparticle difüzyon modelleri kullanılarak test edilmiş ve sözde ikinci mertebeden modele uyduğu gözlenmiştir. Termodinamik parametreler, mevcut adsorpsiyon sürecinin doğada uygulanabilir, kendiliğinden gerçekleşen ve endotermik olduğunu göstermiştir (Ozdes, Duran, Senturk, Avan ve Bicer, 2014).

Rahmani ve arkadaşları, Rhodamine B ve malahit yeşilinin uzaklaştırılmasında adsorbent olarak 3A zeolitin etkinliğini araştırmışlardır. Adsorpsiyon parametrelerini optimize etmek ve boya giderim verimini artırmak için Taguchi deney tasarımı kullanılmıştır. Rhodamine B ve malahit yeşili boyalarının 3A zeolit ile giderilmesinde her bir parametrenin etkisi olduğu fakat en etkili parametrenin başlangıç konsantrasyonu olduğu belirlenmiştir. Yani boya konsantrasyonu arttıkça giderimin azaldığı görülmüştür. pH'nın boyaların üzerindeki etkisini incelemek için 3-9 arasında pH'larda deneyler yapılmıştır. Rhodamine B için optimum şartlar pH 9, adsorbent dozajı 0,5 g, başlangıç boya konsantrasyonu 15 mg/L ve denge süresi 40 dk, malahit yeşili için optimum şartlar pH 7, adsorbent dozajı 0,1 g, başlangıç boya konsantrasyonu 10 mg/L denge süresi 30 dk olarak elde edilmiştir. Optimize edilmiş şartlar altında, Taguchi dizayn tarafından öngörülen yöntemdeki değer ile deneysel olarak elde edilen değer uygunluk göstermiştir (% 94,86'dan fazla) (Rahmani, Kaykhai ve Sasani, 2018).

Sakin ve arkadaşları, sentetik atık sudan metilen mavisi ve kristal menekşe boyalarının illit ve kaolinit içeren doğal kil minerali ile uzaklaştırılmasını incelemiştir. Temas süresi, pH ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkileri incelenmiştir. Sıcaklık artışının metilen mavisinin maksimum adsorpsiyonunda azalmaya yol açtığını ancak kristal menekşede bir değişiklik olmadığını göstermiştir. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izoterminin lineer formları kullanılarak analiz edilmiştir. Metilen mavisinin illit ve kaolinit içeren doğal kile adsorpsiyonunun Langmuir modeli ile daha iyi uyum göstermiştir. Öte yandan, kristal menekşe adsorpsiyon dengesi Freundlich yaklaşımı ile uyumlu olduğu tahmin edilmiştir. Termodinamik parametreler incelendiğinde metilen mavisi adsorpsiyon

entalpisinin pozitif olduğunu ($\Delta H=6,5$ kJ/mol) bu sürecin endotermik olduğunu göstermiştir. Ancak, kristal menekşe adsorpsiyon entalpisinin negatif ($\Delta H=-9,8$ kJ/mol) olması ekzotermik süreç ile uygun olduğunu göstermiştir (Sakin ve diğerleri, 2018).

Kule araştırmacısı tarafından, malahit yeşilinin portakal ve elma kabuğu yüzeyine adsorpsiyonun araştırıldığı bir çalışmada; pH, sıcaklık ve çözelti konsantrasyonunun etkisi temas süresinin fonksiyonu olarak incelemiştir. Deneyler neticesinde, ilk dakikalarda malahit yeşili için hızlı bir adsorpsiyonun gerçekleştiği görülmüştür. Elma kabuğu adsorpsiyonunun dengeye 120. dakikada ulaştığı ve 20 mg/L'lik boyar madde konsantrasyonunda maksimum adsorpsiyonun (%86,85) gerçekleştiği belirlenmiştir. Portakal kabuğu adsorpsiyonunun dengeye 90. dakikada ulaştığı ve 20 mg/L'lik boyar madde konsantrasyonunda maksimum adsorpsiyonun (%92,90) olduğu belirlenmiştir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu, çözelti pH'sı ve çözelti sıcaklığının artması ile adsorpsiyonunun arttığı görülmüştür. Elma kabuğu ile malahit yeşili adsorpsiyonunun uyum sağladığı izoterm Freundlich izotermi ve adsorpsiyon kapasitesinin 9,17 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Portakal kabuğu ile malahit yeşili adsorpsiyonunun uyum sağladığı izoterm Langmuir izotermi olduğu ve adsorpsiyon kapasitesinin 14,55 mg/g olduğu tespit edilmiştir (Kule, 2014).

Fil ve arkadaşları, methyl violet (metil mor) boya giderimi için illit kilinin adsorbent olarak kullanılmasını araştırmışlardır. Sıcaklık, iyonik kuvvet ve pH parametreleri kullanılmıştır. İllit boya tutma kil kapasitesi pH, sıcaklık ve iyonik kuvvet arttığında artmıştır. Termodinamik parametreler ise boya adsorpsiyonunun endotermik ve kendiliğinden gerçekleşmeyen bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca pozitif entalpi değişimi, boya gideriminin fiziksel bağlanma ile gerçekleştiğini göstermiştir. İllitin maksimum boya tutma kapasitesi 60 °C'de 159,95 mg/g bulunmuştur (Fil, Korkmaz ve Özmetin, 2016).

Hemmati ve arkadaşları, malahit yeşili ile modifiye Sphagnum Turba Moss'un adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon dengesinin pH 6,5'te ve yaklaşık 45 dk içinde sağlandığını görülmüştür. Adsorpsiyonun Freundlich ve Temkin izoterm modellerinden daha iyi Langmuir izotermine uygun olduğu saptanmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 121,95 mg/g hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğu bulunmuştur. ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi termodinamik parametreleri de değerlendirilmiş olup ΔG° ve ΔH° 'nin negatif değeri adsorpsiyon

sürecinin kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermiştir (Hemmati, Norouzbeigi, Sarbisheh ve Shayesteh, 2016).

Adeyi ve arkadaşları, sulu çözelti malahit yeşil (MY) giderimi için TU-poly (AN-co-AA) adsorbent olarak kullanılmasını araştırmışlardır. Sıcaklık artışı ile MY boyasının gideriminde azalma tespit etmişlerdir. 3-11 pH aralığı çalışmışlar ve maksimum giderimin pH 5'te minimum giderimin pH 11'de olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca optimum adsorbent dozu 0,5 g olarak belirlenmiştir. TU-poly (AN-co-AA) maksimum adsorpsiyon kapasitesi 270 mg/g bulunmuştur. Deneysel verilere göre yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğunu göstermiştir. Denge verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak teyit edildi ve veriler en iyi Freundlich izoterm modeli tarafından tanımlanmıştır. Gibbs serbest enerji, entalpi ve entropi değişimi gibi termodinamik parametrelerin değerleri adsorpsiyon sürecinin ekzotermik ve kendiliğinden olduğunu ortaya koymuştur (Adeyi, Jamil, Abdullah ve Choong, 2019).

Dali ve arkadaşları, palygorskite oranı %72, kalsit oranı %19, dolomit oranı %5, illit oranı %2 ve kuvars oranı %2 olan kil ile metilen mavisinin giderimini çalışmışlardır. Temas süresi, karıştırma hızı, ilk boya konsantrasyonu ve adsorbent kitlesinin adsorpsiyon süreçleri üzerindeki etkisini incelemek için kinetik deneyler yapılmıştır. 50 mg Cal-Pal (calsit- palygorskite)'da 10 ppm metilen mavisi içeren 50 mL'lik bir çözeltinin adsorpsiyonu oda sıcaklığında 5 dk temas süresinden sonra dengeye ulaşmış ve metilen mavisinin %97'si adsorplanmıştır. Sıcaklığın metilen mavisinin adsorpsiyonu üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Cal-Pal üzerinde metilen mavisi adsorpsiyonunun Langmuir modeli ile uyumlu olduğunu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 57,47 mg/g olarak tespit etmişlerdir. Termodinamik parametrelerin belirlenmesiyle reaksiyonun endotermik olduğunu gözlemlenmiştir (Dali ve diğerleri, 2019).

Naseeruteen ve arkadaşları, malahit yeşilinin kitosan üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Parametre olarak sıcaklık, pH ve temas süresi çalışılmıştır. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermiyle uygunluğu incelenmiş ve Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Kitosan için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 30 °C de 93,55 mg/L olarak belirlenmiştir. Sıcaklık ve pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı

gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını tespit etmek için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve intra partikül difüzyon modelleri incelenmiş, yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Termodinamik parametreler hesaplanmış olup adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve aktivasyon enerjisinin 40 kJ/mol den fazla olması adsorpsiyonun kimyasal bir reaksiyon olduğunu göstermiştir (Naseeruteen, Hamid, Suah, Ngah ve Mehamod, 2018).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kil Mineralinin Hazırlanması

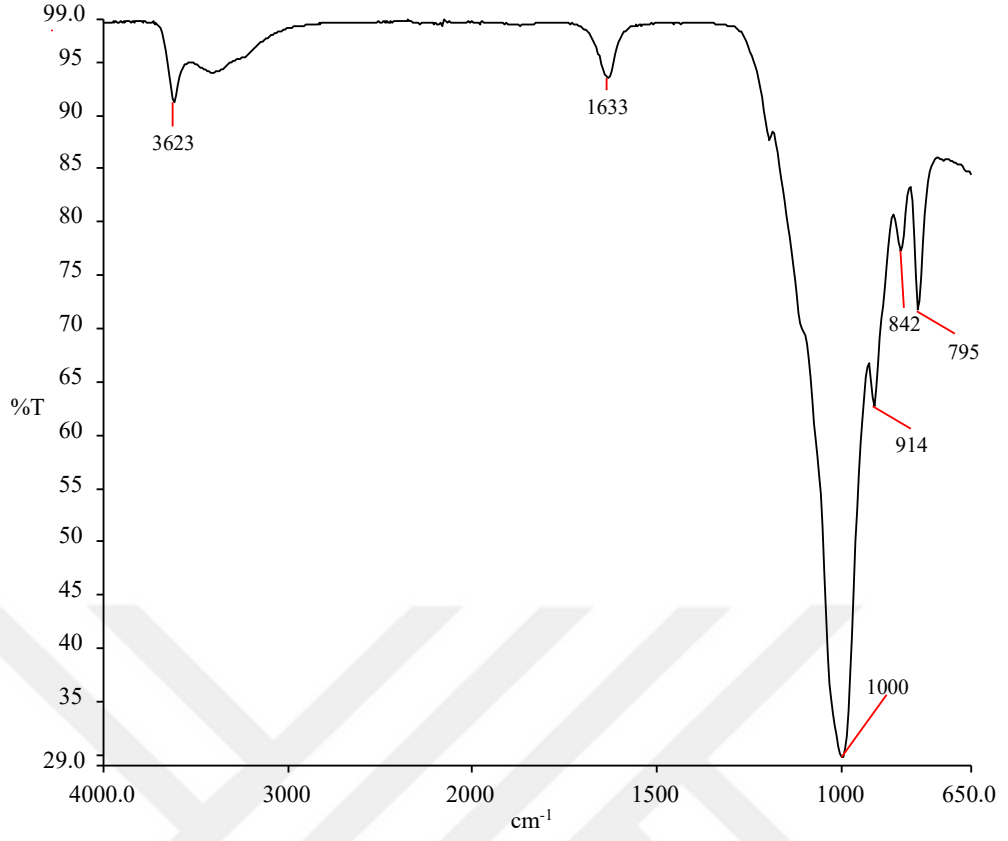
İllit kil minerali, Ordu ilinin Ünye ilçesinde bulunan kil ocaklarından tedarik edilmiştir. İllit önce kendiliğinden kurutulduktan sonra etüvde 105 °C’de 2 saat boyunca kurutulmuştur. Sonrasında havanda öğütülerek delik çapı 90 µm olan elek vasıtasıyla elenmiştir. İllitin karakterizasyonunda yapılan deneylerde 0-90 µm aralığında tanecik boyutları olan ve Şekil 3.1’de örneği verilen illit numuneleri kullanılmıştır.



Şekil 3.1: Öğütülmüş illit.

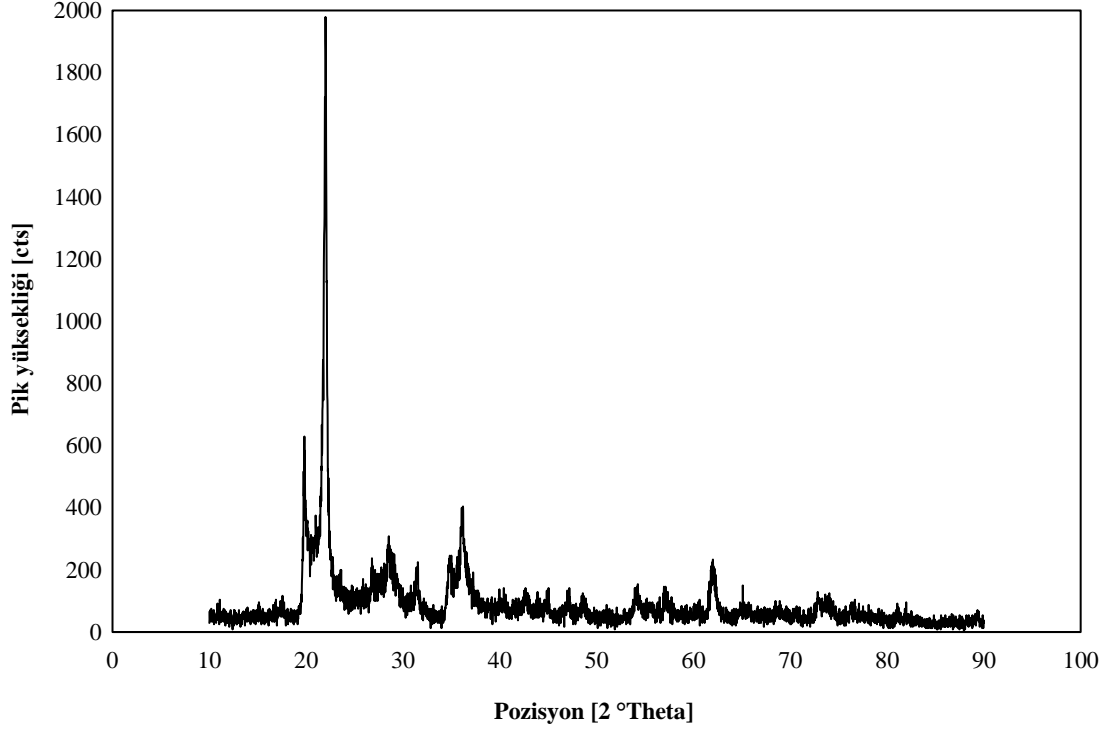
3.2 Kil Mineralinin Karakterizasyonu

Malahit yeşili boyasının adsorpsiyonunda kullanılan kil mineralinin karakterizasyonunda; fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi kullanılmış, kil mineralinin FTIR sonuçları Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: İllit kil mineralinin FTIR sonuçları.

Kullanılan adsorbenti oluşturan minerallerin tanımlanması X-ışını kırınımı (XRD) incelenmesiyle gerçekleştirilerek, çalışmada kullanılan kil mineralinin XRD sonuçları Şekil 3.3'te verilmiştir.



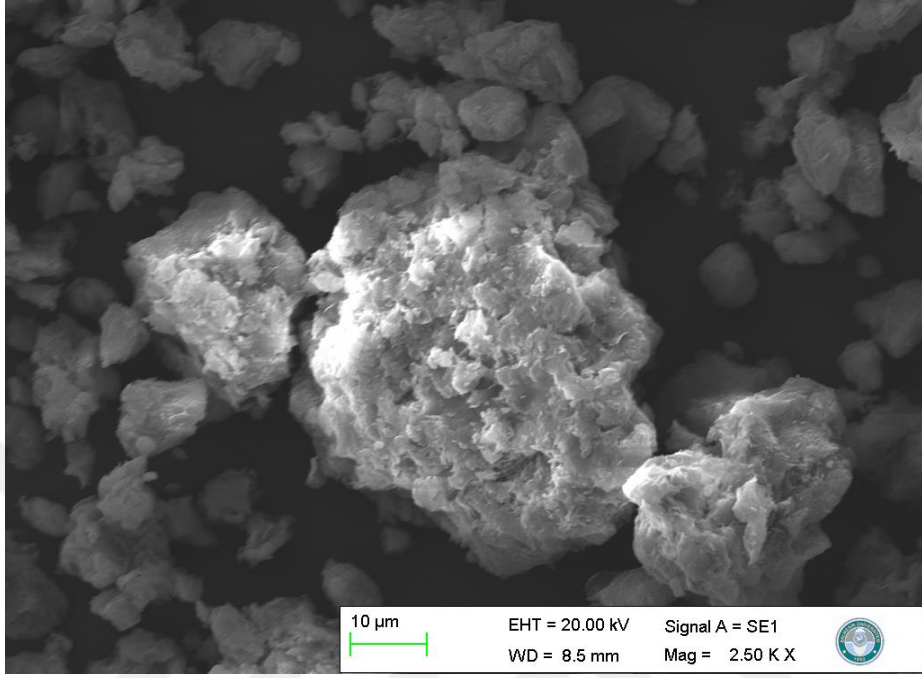
Şekil 3.3: İllit kil mineralinin XRD sonuçları.

Kilin <90 µm'lik fraksiyonunun element analizi, preslenmiş pelet yöntemiyle X-ışını floresansı (XRF) ile yapılmıştır. XRF analizi ile belirlenmiş olan illitin kimyasal yapısı Tablo 3.1'de verilmiştir.

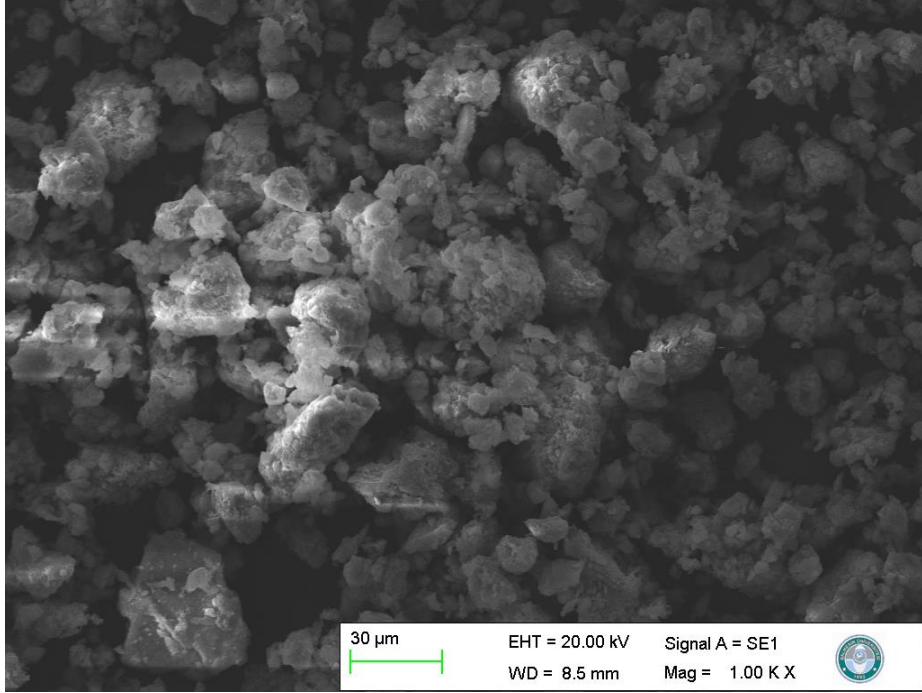
Tablo 3.1: İllitin kimyasal bileşimi

% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% MgO	% Na ₂ O	% SO ₃	% Cl	% K ₂ O	% CaO
76,17	14,23	3,2	1,52	0,05	0,01	0,7	1,04
% TiO ₂	% MnO	% Fe ₂ O ₃	% SrO	% ZrO ₂	Rb ₂ O	ZnO	CuO
0,12	0,02	0,98	0,02	0,01	59 ppm	45 ppm	31 ppm

İllitin mahalit yeşili adsorpsiyonundan önceki ve sonraki SEM analiz görüntüleri Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4: İllit SEM analizi.



Şekil 3.5: İllitin MY adsorpsiyonundan sonraki SEM analizi.

3.3 Boyar Madde

Bu çalışmada boyar madde olarak bazik bir boya olan Malahit yeşili (Malachite green) kullanılmıştır. Diğer adı Basic Green 4 olan malahit yeşili Toronto Research Chemicals Inc. (Kanada) şirketinden katı (kristalize) olarak temin edilmiştir. Temin edilen malahit yeşilinin formülü $C_{23}H_{25}ClN_2$ ve molekül ağırlığı 364,91 g/mol'dur. Deneylerde kullanılan malahit yeşilinin katı haldeki görüntüsü Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6: Malahit yeşili.

3.4 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Presica XB220A marka hassas terazi

Nüve FN 400 markalı etüv

JSR marka sheaker

OHAUS FRONTIER™ 5706 marka santrifüj cihazı

Spectroquant Pharo 300 marka spektrofotometre cihazı

WTW pH 3110 marka pH metre cihazı

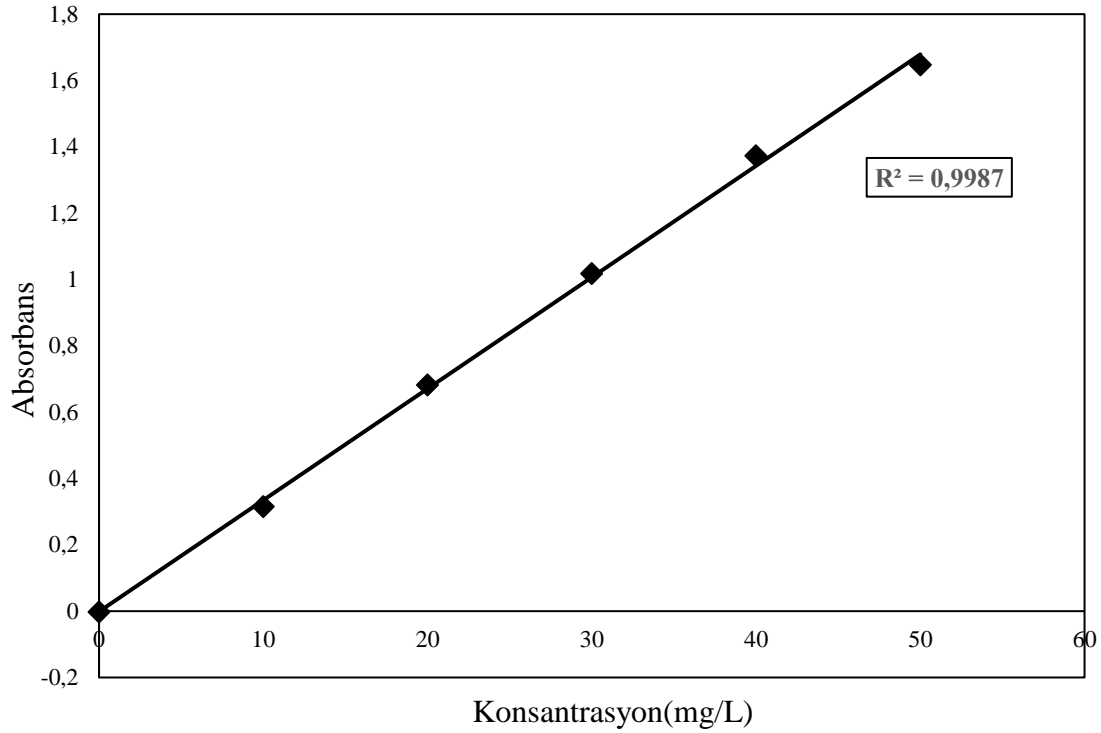
WTW CR 3200 marka termoreaktör

Labo SM 3 marka su sirkülatörü

MTOPS MS300HS marka manyetik karıştırıcı

3.5 Spektrofotometrede Kalibrasyon

100 ppm stok boya çözeltilerinden 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm seyreltik çözeltiler hazırlanarak spektrofotometrede 617 nm dalga boyunda kalibrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon grafiği ve R^2 değeri Şekil 3.7’de verilmiştir.



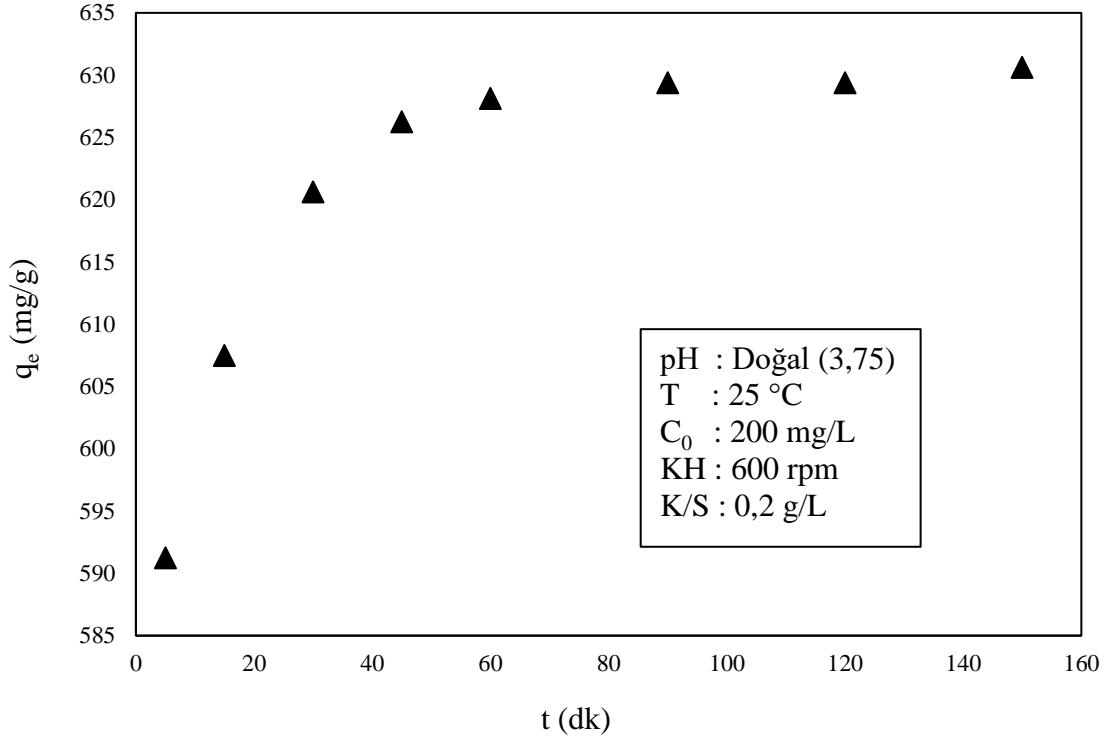
Şekil 3.7: Kalibrasyon grafiği.

3.6 Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında öncelikle 500 ppm stok boya çözeltisi hazırlamak için malahit yeşilinden 1 gram tartılmıştır. Tartılan malahit yeşili saf su içerisinde manyetik karıştırıcıda 800 rpm de 120 dk çözülerek 2 L 500 ppm’lik stok çözelti hazırlanmıştır. Çalışmalarda stok çözeltilerden seyreltme yapılarak değişik başlangıç konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanmış, sıcaklık ve pH’nın etkisi araştırılmıştır. Deneyler 50 ml’lik polietilen kaplarda 0,01 g illit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin pH’sı pH-metre kullanılarak 0,1 N NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlanmıştır. Ön denemelerden elde edilen sonuçlara göre denge süresi 60 dk olarak belirlenmiştir. Ön denemelerden elde edilen denge süresine ait grafik Şekil 3.8’de verilmiştir. Deneyler 60 dk süre ile 200 rpm karıştırma hızında (KH) çalkalayıcı da gerçekleştirilmiştir. Daha sonra numuneler 5000 rpm de 5dk santrifüjlenmiş ve sıvı fazdan alınan örneklerin spektrofotometrede

konsantrasyon değerleri okunmuştur. Bu değerlere göre denklem 3.1 kullanılarak adsorbent kapasiteleri(q_e) hesaplanmıştır.

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



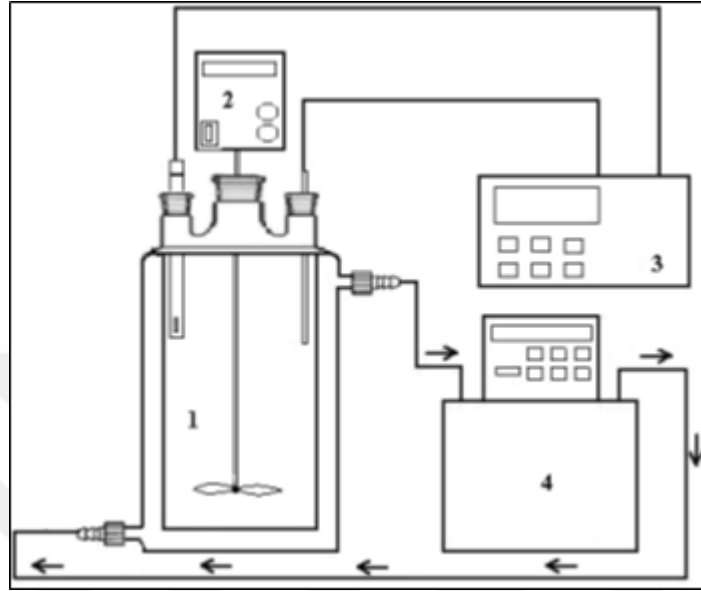
şekil 3.8: Denge suresi belirleme n deneme alışması.

3.7 Adsorpsiyon Kinetiği alışmaları

Adsorpsiyon kinetiği deneylerinde farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH, sıcaklık, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranının etkisi araştırılmıştır. Deneyler 500 mL'lik ozelti hacminde kesikli sistemde gerçekleştirilmiş, sıcaklığı sabit tutmak amacıyla su sirklatrne bağlı reaktör kullanılmıştır. Sıcaklık ve KH etkisinin araştırıldığı deneyler dışında tüm deneyler 30 C sıcaklık ve 400 rpm KH'da mekanik karıştırıcı kullanılarak 75 dakika boyunca yapılmış, ozeltelerin pH'sı pH-metre kullanılarak 0,1 N NaOH ve HCl ozelteleri ile ayarlanmıştır. Deney düzeneği şekil 3.9'da verilmiştir. 75 dakikalık zaman içinde çeşitli zamanlarda otomatik pipetle ozelti rnemleri alınmış ve 3 dakika boyunca 6000 rpm'de santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonrası duru fazdan alınan numunelerde gerekli seyreltmeler yapılarak spektrofotometrede konsantrasyon ölçümleri yapılmış, ölçüm

sonucunda illit üzerinde adsorplanan boyar madde miktarı (q_t) denklem 3.2'ye göre hesaplanmıştır.

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



Şekil 3.9: Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları deney düzeneği (1.reaktör 2.mekanik karıştırıcı 3. pH-sıcaklık ölçer 4. termostat) (Özmetin, 2007).

3.8 Optimizasyon Çalışmaları

3.8.1 Deney Tasarımı

Bu çalışmada optimizasyon yöntemi olarak endüstride sıkça kullanılan Yanıt Yüzey Yöntemi'nin Merkezi Kompozit Tasarım'ı kullanılmıştır. Adsorpsiyon üzerinde en etkili parametreler ve seviyeleri ön denemelerle belirlenmiş Tablo 3.2'de gösterilmiştir. Boyar maddenin illit ile gideriminde bağımsız değişken olarak başlangıç konsantrasyonu, pH, katı/sıvı oranı(K/S) ve sıcaklık, bağımlı değişken olarak ise illitin adsorpsiyon kapasitesi (q_e) seçilmiştir. Deney tasarımında dört faktör beş seviye ve yedi tekrar deneyi olmak üzere 31 adet deney oluşturulmuştur. Deney sayısı optimizasyon yönteminin belirlediği;
 $N = 2^n + 2n + n_0 = 2^4 + 2 \times 4 + 7 = 31$ şeklinde hesaplanmıştır. Burada N deney sayısı, n parametre sayısı ve n_0 tekrar deneylerinin sayısı olarak gösterilmiştir.

Tablo 3.2: Deney tasarımında kullanılan parametreler ve seviyeleri

Faktörler	$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
X ₁ - Konsantrasyon (ppm)	100	200	300	400	500
X ₂ - pH	4	5	6	7	8
X ₃ - K/S (g/L)	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
X ₄ - Sıcaklık (°C)	15	25	35	45	55

3.8.2 Optimizasyon Deneylerinin Yapılışı

Deneyler MKT’de belirlenen tasarım şartlarında, pH ayarlamaları yapıldıktan sonra 50 mL’lik polietilen kaplarda, 60 dk boyunca 200 rpm karıştırma hızında sheaker da karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Süre sonunda alınan numuneler 5000 rpm de 5 dk santrifüjlenmiş, spektrofotometrede konsantrasyonları okutulmuş ve q_e değerleri denklem 3.1’e göre hesaplanmıştır.

DeneySEL çalışmalar sonunda model tarafından belirlenen optimum şartlarda, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) gideriminin de belirlenmesi amacıyla, optimizasyon deneyleri ile aynı şartlarda deneyler yapılmıştır. Santrifüj sonrası numunelerden 2,5 mL alınarak standart metodlarda belirlenen şartlarda KOİ analizleri yapılmış KOİ giderim verimi Denklem 3.3’te gösterildiği şekilde hesaplanmıştır.

$$\%Verim = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (3.3)$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Adsorpsiyon Çalışmaları

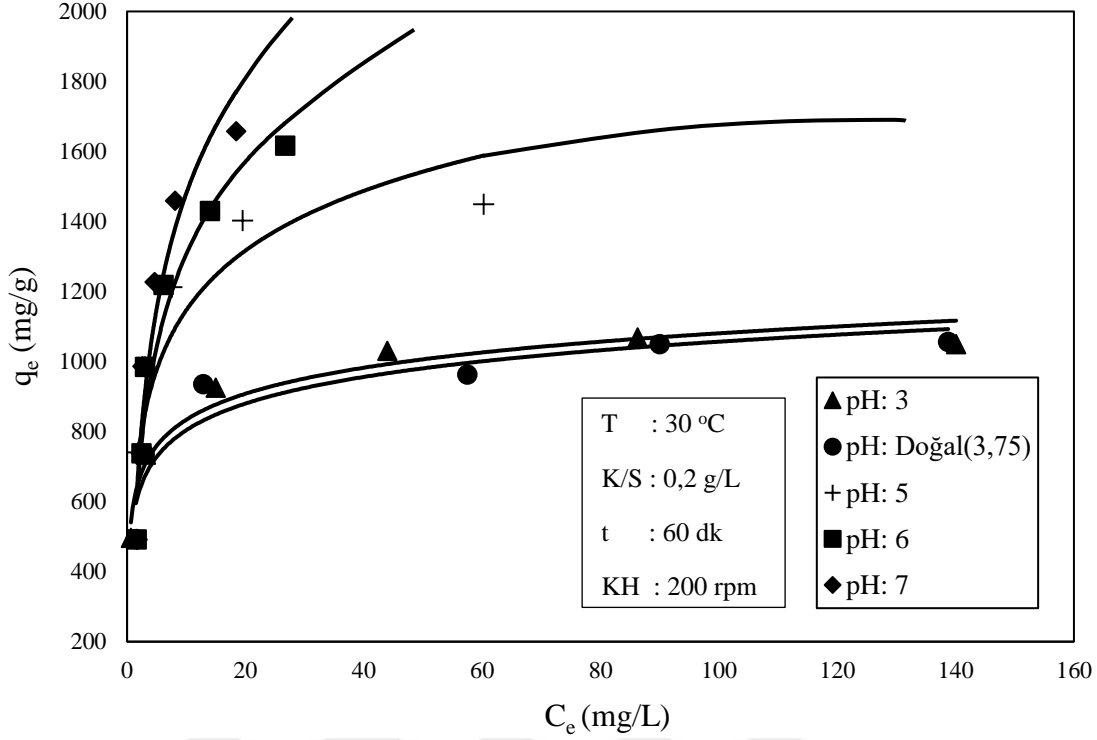
İllit yüzeyinde malahit yeşili adsorpsiyonuna ait çalışmalarda, malahit yeşilinin değişik başlangıç konsantrasyonlarındaki 50 mL'lik çözeltilerine 0,01 g illit eklenerek, boyar maddenin adsorpsiyonu üzerine pH ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir.

4.1.1 pH Etkisi

Malahit yeşilinin adsorpsiyonu üzerine pH'nın etkisi; farklı boyar madde başlangıç konsantrasyonları için çözelti pH'ları 3, doğal (3,75), 5, 6 ve 7 ye ayarlanarak 60 dk süre, 30 °C sıcaklık ve 200 rpm KH şartları için araştırılmıştır. Deneylelerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.1'de verilerek Şekil 4.1'de grafik edilmiştir. Tablo ve grafiklerin incelenmesinden çözelti pH'sının artmasıyla adsorplanan boyar madde miktarının arttığı görülebilir.

Tablo 4.1: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyonununun pH ile değişimi

Deneysel şartlar: T: 30 °C; t: 60 dk; K/S: 0,2 g/L; KH:200 rpm			
C ₀ (mg/L)	pH	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
100	3	0,65	496,75
150		3,22	733,9
200		15	925
250		43,98	1030,1
300		86,28	1068,6
350		140,09	1049,55
100	Doğal (3,75)	1,5	492,5
150		2,98	735,1
200		12,9	935,5
250		57,5	962,5
300		90	1050
350		138,75	1056,25
100	5	1,7	491,5
150		1,89	740,55
200		3,04	984,8
250		7,61	1211,95
300		19,54	1402,3
350		60,25	1448,75
100	6	1,63	491,85
150		2,44	737,8
200		3,07	984,65
250		6,2	1219
300		14,02	1429,9
350		26,76	1616,2
100	7	1,75	491,25
150		2,36	738,2
200		2,62	986,9
250		4,67	1226,65
300		8,15	1459,25
350		18,44	1657,8



Şekil 4.1: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.

Adsorpsiyon proseslerinde pH önemli bir parametredir. Adsorpsiyonda çözelti ortamının asidik ya da bazik olması yani, hidroksil (OH^-) ve hidrojen (H^+) iyonlarının varlığı diğer iyonların yüzeyde tutunmasını etkileyecektir. Adsorbent yüzeyinde düşük pH değerlerinde anyonik iyonların, yüksek pH değerlerinde ise katyonik iyonların adsorbe olmaları beklenir (Karaboyacı, 2010). Aynı yöreden alınan illit kil minerali ile yapılan bir çalışmada yüzeyin izoelektrik noktası pH 2,08'de bulunmuş, zeta potansiyelinin bu pH'nın üzerindeki şartlarda negatif yönde yükseldiği, çok yüksek pH'larda ise büyük değişimler gösterdiği görülmüştür (Özmetin, 2007). pH'nın artmasıyla boyar madde adsorpsiyonunun artması, negatif özellik gösteren illit yüzeyinde pH artışıyla birlikte proton (H^+) baskısının düşmesi ve pozitif yüklü katyonik boyar maddenin daha fazla tutunmasıyla açıklanabilir. Çalışılan pH aralığında, değişik başlangıç konsantrasyonları için boyanın en yüksek giderim verimi %99 olarak bulunmuştur.

4.1.2 Sıcaklık Etkisi

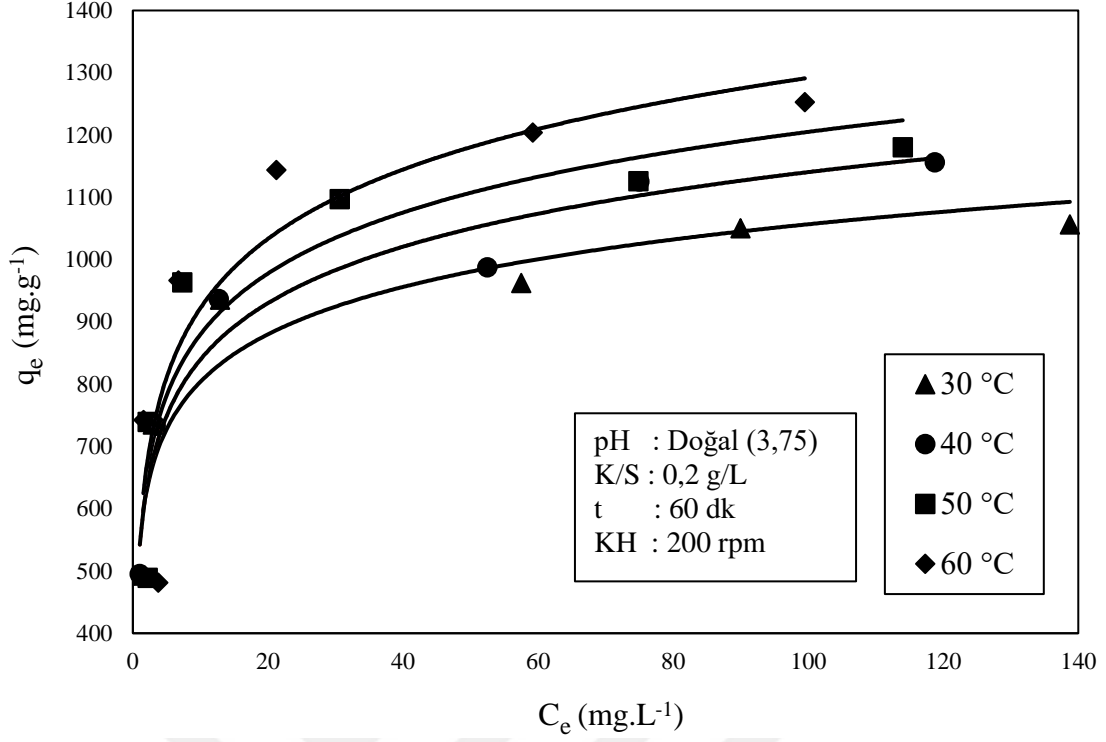
Malahit yeşilinin illit yüzeyinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklar için doğal çözelti pH'sında incelenmiştir. Deneylemlerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.2'de verilerek Şekil 4.2'de grafik edilmiştir. Tablo ve grafiklerin incelenmesinden

artan sıcaklık ile malahit yeşilinin adsorplanan miktarının arttığı görülebilir. Belirli bir seviyeye kadar sıcaklıktaki artış çözültide bulunan boyar madde moleküllerinin kinetik enerjilerini arttırarak adsorbent yüzeyine daha kolay ulaşmalarını ve tutunmalarını sağlayacaktır. Nispeten daha yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon-desorpsiyon hızlarının yarışmalı etkisi sonucu adsorplanan boyar madde miktarlarında azalmalar görülebilmektedir. Ayrıca nispeten düşük karıştırma hızlarında sıcaklık artışı süspansiyonların daha iyi bir karışım oluşturmalarına katkıda bulunacağından adsorplanan madde miktarında artışa neden olabilecektir. Bu nedenle 200 rpm KH ve 100-350 mg/L konsantrasyon aralığında sıcaklık artış ile illit yüzeyinde tutunan molekül sayısının artması beklenen bir sonuçtur. Çalışılan sıcaklık aralığında, değişik başlangıç konsantrasyonları için boyanın en yüksek giderim verimi %98,97 olarak bulunmuştur.

Malahit yeşilinin adsorpsiyon ile gideriminde sıcaklık ve pH arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlendiği çalışmaları mevcuttur (Kule, 2014; Naseeruteen ve diğerleri, 2018).

Tablo 4.2: İllit yüzeyinde malahit yeşili adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi

Deneysel şartlar: Doğal pH(3,75); t: 60 dk; K/S: 0,2 g/L, KH: 200rpm			
C ₀ (mg/L)	T (°C)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
100	30	1,5	492,5
150		2,98	735,1
200		12,9	935,5
250		57,5	962,5
300		90	1050
350		138,75	1056,25
100	40	1,03	494,85
150		3,39	733,05
200		12,71	936,45
250		52,5	987,5
300		75	1125
350		118,75	1156,25
100	50	2,21	488,95
150		2,2	739
200		7,325	963,375
250		30,625	1096,875
300		74,875	1125,625
350		114	1180
100	60	3,75	481,25
150		1,57	742,15
200		6,75	966,25
250		21,25	1143,75
300		59,2	1204
350		99,5	1252,5



Şekil 4.2: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

4.1.3 İzoterm Çalışmaları

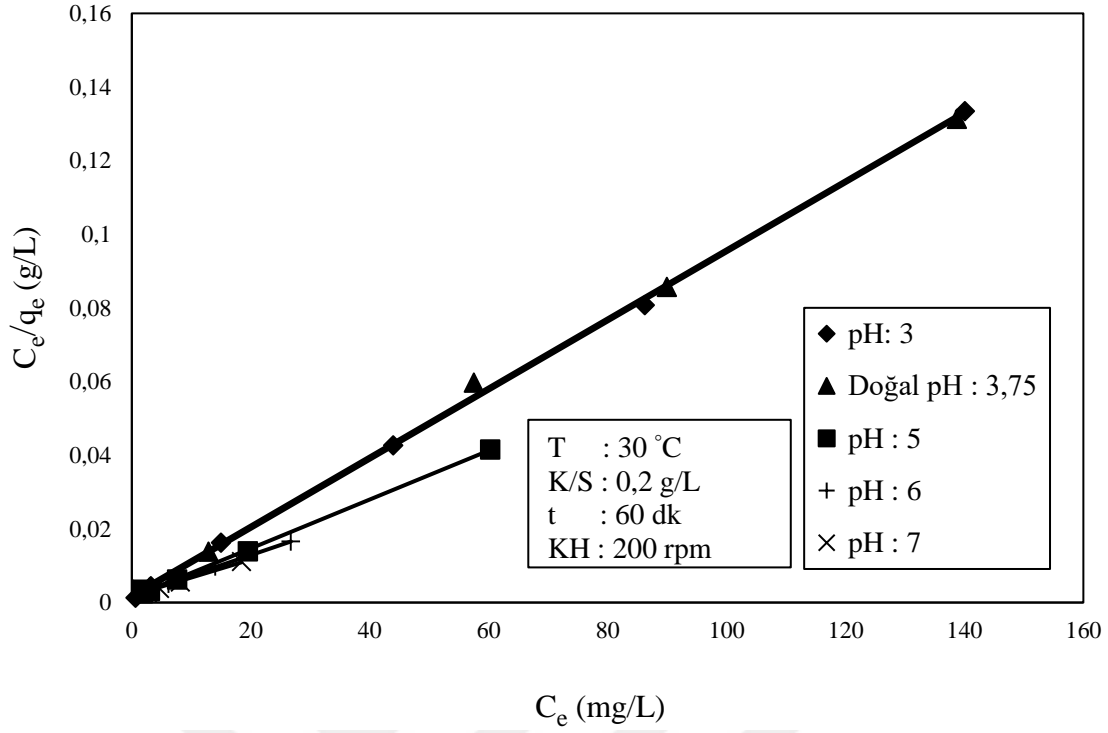
Adsorbent yüzeyinde tutunan madde miktarı (q) ile çözeltide kalan madde konsantrasyonu (C) arasında bir denge ($q_e - C_e$) oluşuncaya kadar adsorpsiyon işlemi devam eder. Bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanabilmektedir (Kaykıoğlu, 2016). Adsorpsiyon izotermi boyar maddenin adsorbent yüzeyi ile nasıl etkileştiğini tanımlamak açısından önemlidir.

İzoterm çalışmalarında, deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve BET izotermine göre analiz edilmiş, verilerin izotermle uyumluluğu korelasyon katsayılarına (R^2) göre değerlendirilmiştir.

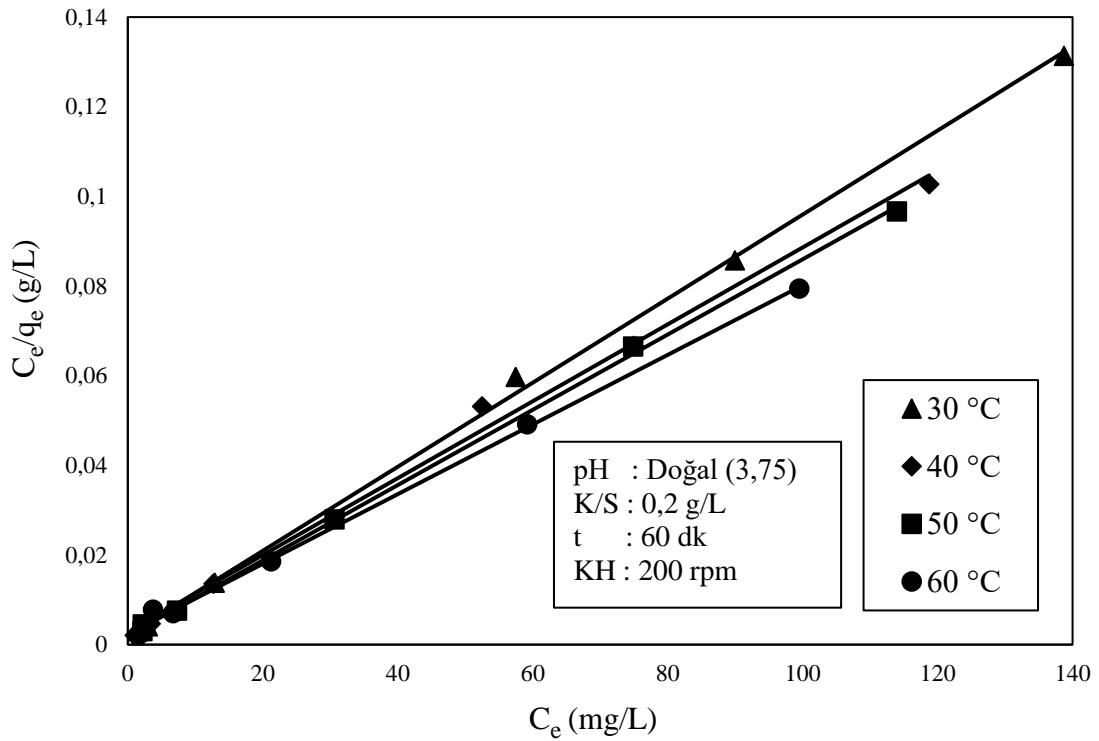
4.1.3.1 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermine ait lineerleştirilmiş genel denklem aşağıdaki gibidir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \times K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4.1)$$



Şekil 4.3: pH değişimine göre Langmuir adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.4: Sıcaklık değişimine göre Langmuir adsorpsiyon izotermi.

4.1.3.2 Freundlich İzotermi

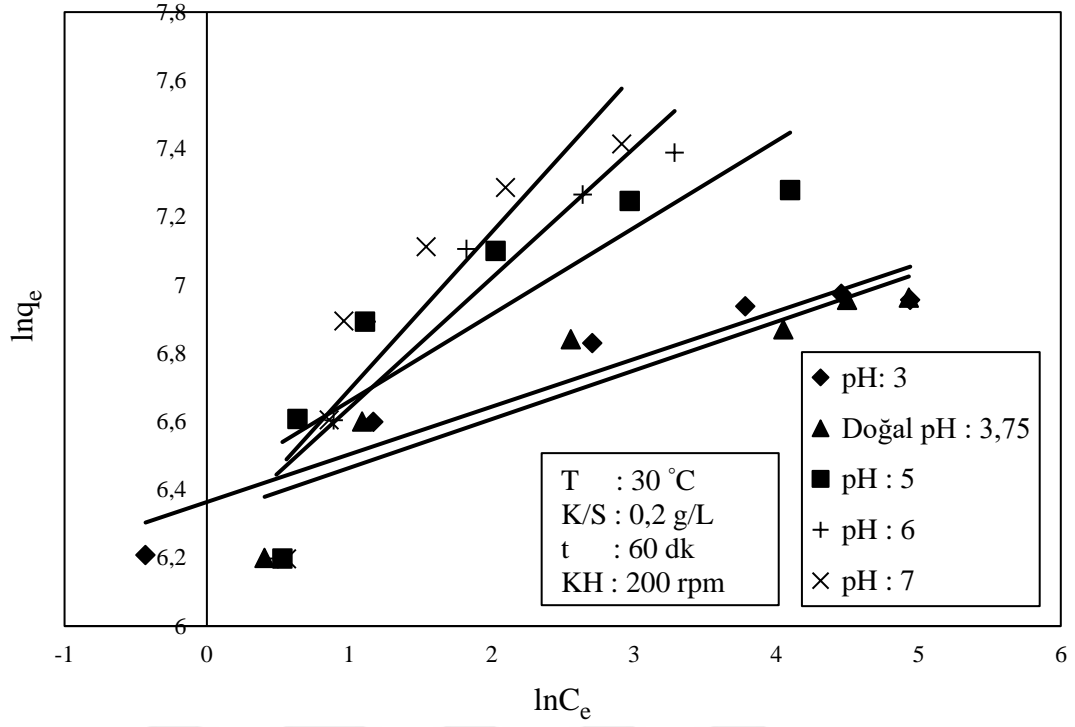
Freundlich izotermine ait lineerleştirilmiş genel denklem aşağıda verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \times \ln C_e \quad (4.3)$$

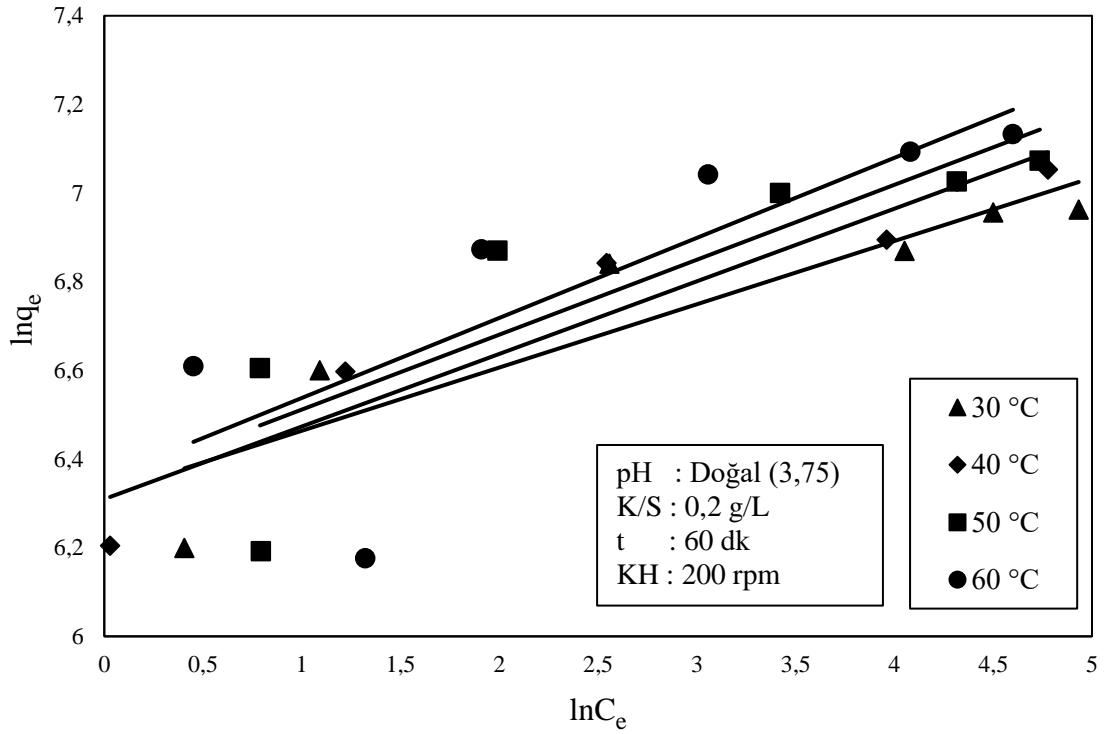
Bu lineer denkleme göre deneysel verilerden hesaplanan $\ln C_e$ ve $\ln q_e$ değerleri Tablo 4.4'te verilmiş ve elde edilen doğrular Şekil 4.5-4.6'da grafik edilmiştir. Doğrular için korelasyon katsayıları, eğiminden n ve kaymasından K_F hesaplanmıştır. Elde edilen doğrulara ait R^2 değerleri 0,626-0,925 aralığında, n değerleri 2,17-7,16 aralığında ve K_F değerleri 507,94-604,68 aralığında değişmektedir.

Tablo 4.4: Deneysel sonuçların Freundlich izotermine uyarlanması

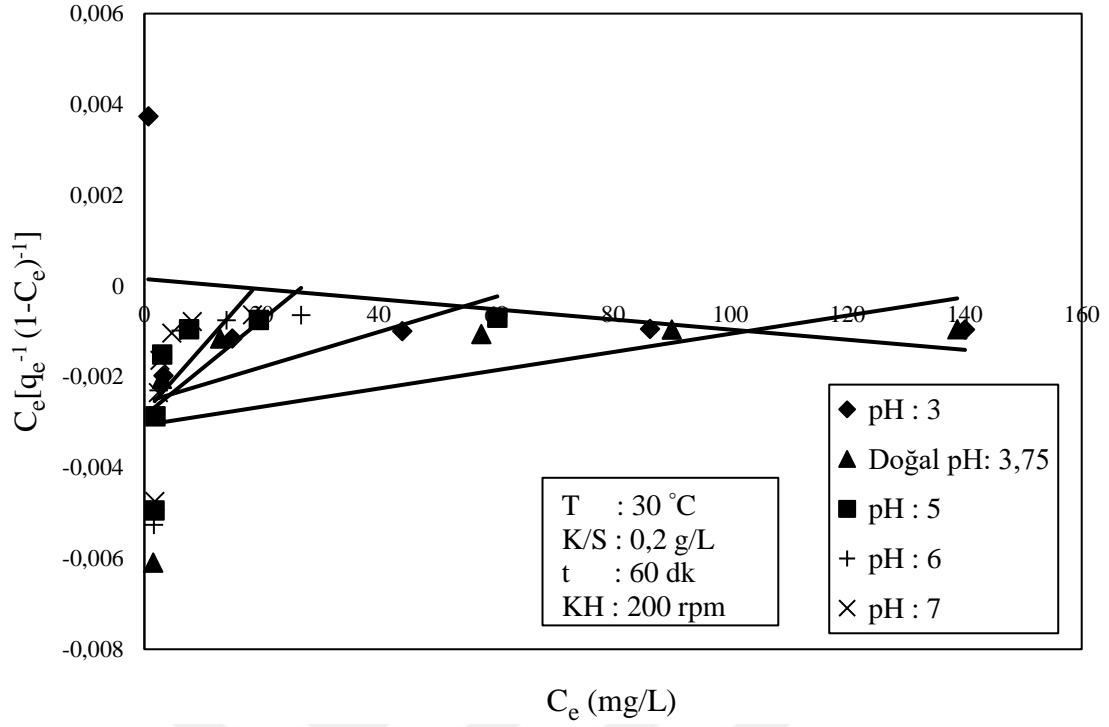
Freundlich izotermi						
Deneysel şartlar	pH verileri			Sıcaklık verileri		
	T: 30 °C; t: 60dk; KH: 200rpm; K/S: 0,2 g/L			Doğal pH: 3,75; t: 60 dk; KH: 200rpm; K/S: 0,2 g/L		
C_0 (mg/L)	pH	$\ln C_e$	$\ln q_e$	T (°C)	$\ln C_e$	$\ln q_e$
100	3	-0,43078	6,208087	30	0,405465	6,199494
150		1,169381	6,598373		1,091923	6,600007
200		2,70805	6,829794		2,557227	6,841081
250		3,783735	6,937411		4,051785	6,869534
300		4,457598	6,974105		4,49981	6,956545
350		4,942285	6,956117		4,932674	6,96248
100	Doğal (3,75)	0,405465	6,199494	40	0,029559	6,204255
150		1,091923	6,600007		1,22083	6,597214
200		2,557227	6,841081		2,542389	6,842096
250		4,051785	6,869534		3,960813	6,895176
300		4,49981	6,956545		4,317488	7,025538
350		4,932674	6,96248		4,77702	7,052937
100	5	0,530628	6,197462	50	0,792993	6,19226
150		0,636577	6,607393		0,788457	6,605298
200		1,111858	6,892439		1,991293	6,870443
250		2,029463	7,099986		3,421817	7,000221
300		2,972464	7,245869		4,31582	7,026094
350		4,098503	7,278456		4,736198	7,07327
100	6	0,48858	6,198174	60	1,321756	6,176387
150		0,891998	6,603673		0,451076	6,609551
200		1,121678	6,892286		1,909543	6,873423
250		1,824549	7,105786		3,056357	7,042068
300		2,640485	7,26536		4,080922	7,093405
350		3,286908	7,387833		4,600158	7,132897
100	7	0,559616	6,196953			
150		0,858662	6,604215			
200		0,963174	6,894569			
250		1,541159	7,112042			
300		2,098018	7,285678			
350		2,914522	7,413247			



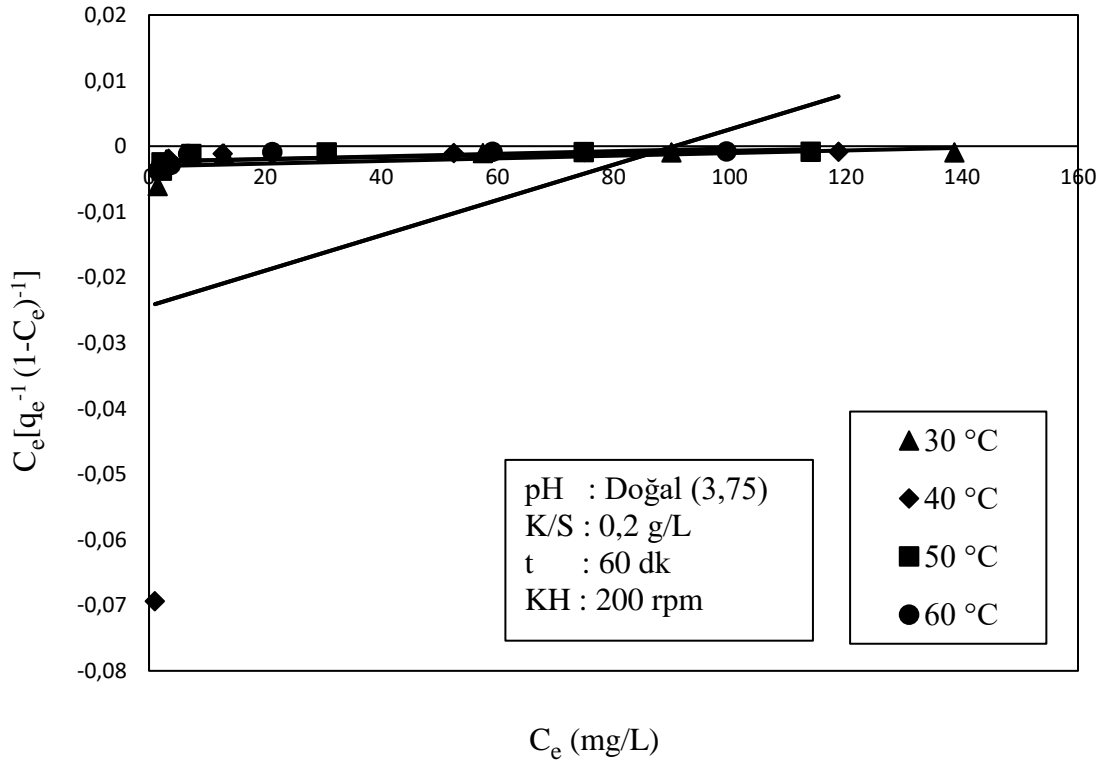
Şekil 4.5: pH değişimine göre Freundlich adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.6: Sıcaklık değişimine göre Freundlich adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.7: pH değişimine göre BET adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.8: Sıcaklık değişimine göre BET adsorpsiyon izotermi.

4.1.3.4 İzotermlerin Karşılaştırılması

Malahit yeşilinin illit ile adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve BET izotermlerinin karşılaştırılması Tablo 4.6’da verilmiştir. Tabloda verilen korelasyon katsayılarına göre adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermine uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca R_L değerinin 0-1 aralığında olması adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermine uygun olduğu anlamına gelmektedir.

Tablo 4.6: Adsorpsiyon izoterm sonuçlarının karşılaştırılması

Parametreler		Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi	Bet İzotermi	
T(°C)	pH	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	R_L	R^2	
30	Doğal (3,75)	1066,548	0,432083	0,998808	0,6068- 0,0164	0,8248	0,3051
40	Doğal (3,75)	1165,636	0,305330	0,995583	0,7607- 0,0268	0,9246	0,2073
50	Doğal (3,75)	1191,088	0,419371	0,999272	0,5201- 0,0204	0,7448	0,4070
60	Doğal (3,75)	1287,280	0,312482	0,997962	0,6708- 0,0311	0,6265	0,4071
30	Doğal (3,75)	1066,548	0,432083	0,998808	0,6068- 0,0164	0,8248	0,3051
30	3	1065,276	0,768740	0,999711	0,6668- 0,0092	0,9253	0,0898
30	5	1505,672	0,471683	0,998923	0,5549- 0,0339	0,7406	0,2802
30	6	1824,581	0,285310	0,995980	0,6825- 0,1158	0,8575	0,3459
30	7	2039,556	0,260273	0,975601	0,6870- 0,1724	0,8103	0,3640

Langmuir izotermi dengede katı ve sıvı fazdaki madde derişimleri arasındaki ilişkiyi açıklamakta sıklıkla kullanılan bir denklemdir. Langmuir izotermi; adsorbent yüzeyinin homojen olduğunu, adsorpsiyonun adsorbent üzerinde tek tabaka halinde tutulduğunu kabul etmektedir (Adamson ve Gast, 1997).

MY'nin illit üzerinde adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyum göstermesi, adsorpsiyonun yüzeyde tek tabaka halinde oluştuğunu ve adsorbent yüzeyinin homojen olduğunu, aynı zamanda adsorplanan moleküllerin yüzey üzerinde hareketlilik göstermediğini ifade etmektedir.

Literatürde çeşitli adsorbanlarla MY'nin sulu çözeltilerden gideriminin temsil edilmesinde Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinin sıklıkla kullanıldığı görülmektedir. Benzer şekilde MY'nin killer üzerinde adsorpsiyonu ile ilgili yapılan bazı çalışmaların da Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu görülmüştür (Issa, Al-Degs, Al-Ghouti, Olimat, 2014; Nandi, Goswami ve Purkait, 2009; Tahir, Hamed, Sultan ve Jahanzeb, 2010; Tehrani-Bagha, Nikkar, Mahmoodi, Markazi ve Menger, 2011; Wang ve Ariyanto, 2007).

4.2 İllit Yüzeyinde Malahit Yeşilinin Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında adsorpsiyon prosesinin hızını etkileyen faktörlerin belirlenmesi son derece önemlidir. Kimyasal kinetik çalışmaları da adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon hızını etkileyen faktörlerin belirlenmesi yönünden tasarıma önemli bilgiler sağlamaktadır (Agarwal, Tyagi, Kumar, Mashhadi ve Ghasemi, 2016).

Çalışmanın bu kısmında illit yüzeyine malahit yeşilinin adsorpsiyonunda adsorpsiyon hızını etkileyebilecek faktörler olan;

- 1- Çözelti başlangıç pH'sı,
- 2- Çözelti sıcaklığı,
- 3- Çözelti başlangıç boyar madde konsantrasyonu,
- 4- Süspansiyon karıştırma hızı,
- 5- Süspansiyon katı/sıvı oranı

seçilerek kimyasal kinetik incelenmiştir.

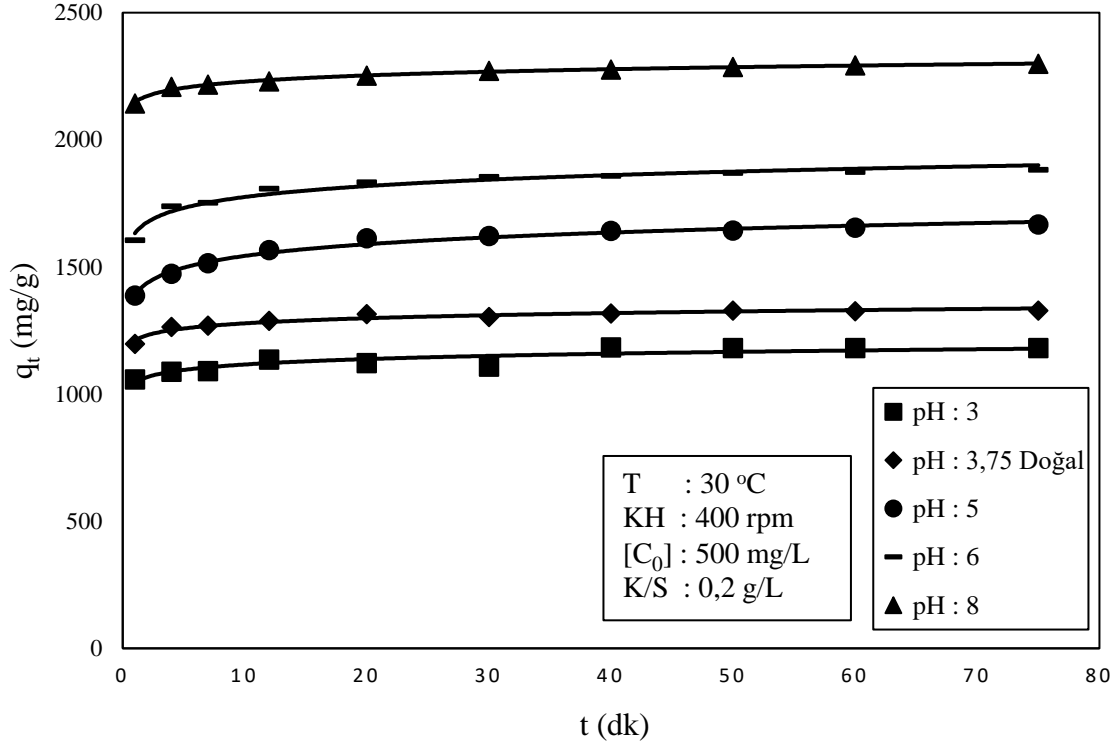
4.2.1 Adsorpsiyon Hızına pH'nın Etkisi

Çözelti başlangıç pH sınırın malahit yeşilinin illit yüzeyinde adsorpsiyon hızına etkisinin belirlenmesinde; 3, doğal (3,75), 5, 6 ve 8 çözelti pH'ları için, 30 °C sıcaklık, 400 rpm KH, 0,2 g/L K/S ve 500 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonu şartlarında adsorplanan madde miktarının zamanla değişimi incelenmiştir.

Deneysel sonuçlar Tablo 4.7'de verilmiş ve Şekil 4.9'da grafik edilmiştir. Tablo ve grafiklerin değerlendirilmesinden pH'nın artmasıyla adsorplanan boyar madde miktarının da arttığı gözlenmiştir.

Tablo 4.7: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi

Deneysel şartlar: C ₀ : 500 mg/L; KH: 400 rpm; T: 30 °C; K/S: 0,2 g/L; pH _{denge} : 3,74-3,88			
Zaman, t (dk)	pH	q _t (mg/g)	t/q _t (dk/(mg/g))
1	3	1057,5	0,000946
4		1087	0,003680
7		1090	0,006422
12		1135,5	0,010568
20		1122	0,017825
30		1107,5	0,027088
40		1183	0,033812
50		1180,5	0,042355
60		1180,5	0,050826
75	1180,5	0,063532	
1	Doğal (3,75)	1197,5	0,000835
4		1263,5	0,003166
7		1269	0,005516
12		1288	0,009317
20		1314	0,015221
30		1302,5	0,023033
40		1317	0,030372
50		1327,5	0,037665
60		1325,5	0,045266
75	1328,5	0,056455	
1	5	1387,5	0,000721
4		1472,5	0,002716
7		1514,5	0,004622
12		1566	0,007663
20		1613	0,012399
30		1621	0,018507
40		1641	0,024375
50		1643	0,030432
60		1653,5	0,036287
75	1666,5	0,045005	
1	6	1605	0,000623
4		1738,5	0,002301
7		1752	0,003995
12		1807,5	0,006639
20		1833	0,010911
30		1854	0,016181
40		1858,5	0,021523
50		1869,5	0,026745
60		1873	0,032034
75	1882,5	0,039841	
1	8	2142,5	0,000467
4		2207,5	0,001812
7		2216,5	0,003158
12		2230	0,005381
20		2251,5	0,008883
30		2270,7	0,013212
40		2276,35	0,017572
50		2285,95	0,021873
60		2292,45	0,026173
75	2298,45	0,032631	



Şekil 4.9: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi.

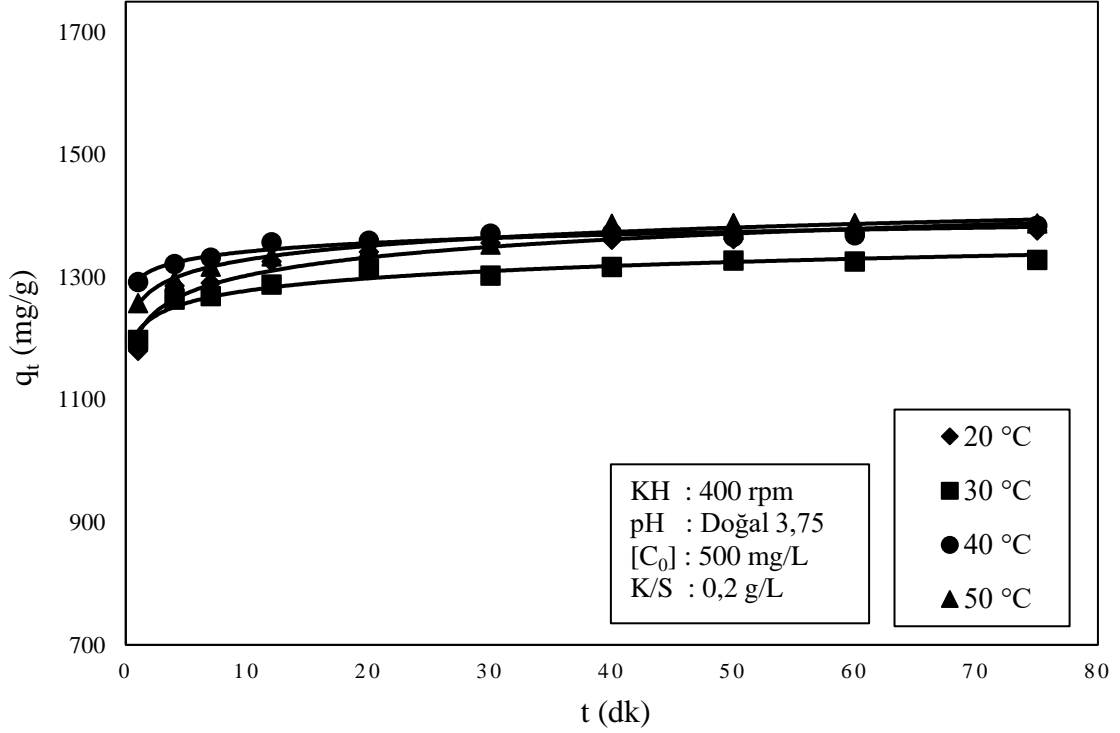
4.2.2 Adsorpsiyon Hızına Sıcaklığın Etkisi

İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisinin belirlenmesinde; 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklar için, 400 rpm karıştırma hızı, doğal çözelti pH'sı, 0,2 g/L K/S ve 500 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonu şartlarında adsorplanan madde miktarının zamanla değişimi incelenmiştir.

Deneysel sonuçlar Tablo 4.8'de verilmiş ve Şekil 4.10'da grafik edilmiştir. Tablo ve grafiklerin incelenmesinden de görülebileceği gibi çalışılan sıcaklık aralığında, sıcaklık artışının 400 rpm KH ve 500 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonu için adsorplanan boyar madde miktarı üzerine belirgin bir etkisi olmamıştır.

Tablo 4.8: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi

Deneysel şartlar: C_0 : 500 mg/L; KH:400 rpm; pH: Doğal (3,75); K/S: 0,2 g/L; pH_{denge} : 3,78-3,88			
Zaman, t (dk)	T(°C)	q_t (mg/g)	t/q_t (dk/(mg/g))
1	20	1180	0,000847
4		1286	0,00311
7		1290,5	0,005424
12		1325,5	0,009053
20		1341,5	0,014909
30		1356	0,022124
40		1361	0,02939
50		1362,5	0,036697
60		1372	0,043732
75	1376,5	0,054486	
1	30	1197,5	0,000835
4		1263,5	0,003166
7		1269	0,005516
12		1288	0,009317
20		1314	0,015221
30		1302,5	0,023033
40		1317	0,030372
50		1327,5	0,037665
60		1325,5	0,045266
75	1328,5	0,056455	
1	40	1292,5	0,000774
4		1321,5	0,003027
7		1332	0,005255
12		1357	0,008843
20		1359,5	0,014711
30		1371	0,021882
40		1372	0,029155
50		1366	0,036603
60		1368,5	0,043844
75	1384	0,054191	
1	50	1257,5	0,000795
4		1295	0,003089
7		1317,5	0,005313
12		1334	0,008996
20		1347,5	0,014842
30		1353,5	0,022165
40		1387,5	0,028829
50		1388,5	0,03601
60		1388,5	0,043212
75	1388	0,054035	



Şekil 4.10: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi.

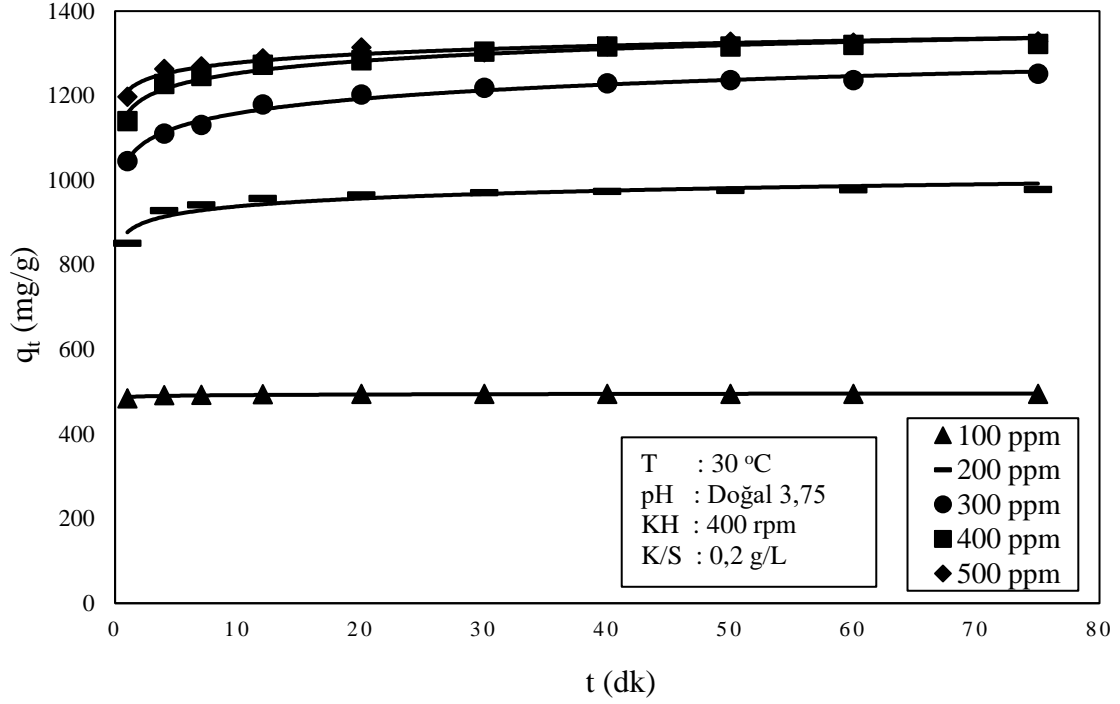
4.2.3 Adsorpsiyon Hızına Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesinde; boyar maddenin 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonları için, 400 rpm KH, doğal çözelti pH'sı, 0,2 g/L K/S ve 30 °C sıcaklık şartlarında adsorplanan madde miktarının zamanla değişimi incelenmiştir.

Deneysel sonuçlar Tablo 4.9'da verilmiş ve Şekil 4.11'de grafik edilmiştir. Tablo ve grafiklerin incelenmesinden de görülebileceği gibi çözeltilerde artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu ile malahit yeşilinin illit yüzeyinde adsorplanan miktarı giderek artmıştır.

Tablo 4.9: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyon hızına başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının etkisi

Deneysel şartlar: KH:400 rpm; pH: Doğal (3,75); T: 30 °C; K/S: 0,2 g/L; pH _{denge} :3,81-4,04			
Zaman, t (dk)	C ₀ (mg/L)	q _t (mg/g)	t/q _t (dk/(mg/g))
1	100	484,5	0,002064
4		492,3	0,008125
7		492,55	0,014212
12		493,95	0,024294
20		494,65	0,040433
30		494,6	0,060655
40		494,65	0,080865
50		494,6	0,101092
60		494,65	0,121298
75	494,7	0,151607	
1	200	851,25	0,001175
4		929	0,004306
7		942,4	0,007428
12		957,45	0,012533
20		965,65	0,020711
30		971,35	0,030885
40		974,05	0,041066
50		976,15	0,051222
60		978,15	0,06134
75	978,3	0,076664	
1	300	1045	0,000957
4		1110,5	0,003602
7		1131	0,006189
12		1179,5	0,010174
20		1203	0,016625
30		1218,5	0,02462
40		1229	0,032547
50		1236,5	0,040437
60		1237	0,048504
75	1251,85	0,059911	
1	400	1139,5	0,000878
4		1227,5	0,003259
7		1246,5	0,005616
12		1273	0,009427
20		1283,5	0,015582
30		1304	0,023006
40		1316,5	0,030384
50		1316,5	0,037979
60		1320	0,045455
75	1322	0,056732	
1	500	1197,5	0,000835
4		1263,5	0,003166
7		1269	0,005516
12		1288	0,009317
20		1314	0,015221
30		1302,5	0,023033
40		1317	0,030372
50		1327,5	0,037665
60		1325,5	0,045266
75	1328,5	0,056455	



Şekil 4.11: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyon hızına başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının etkisi.

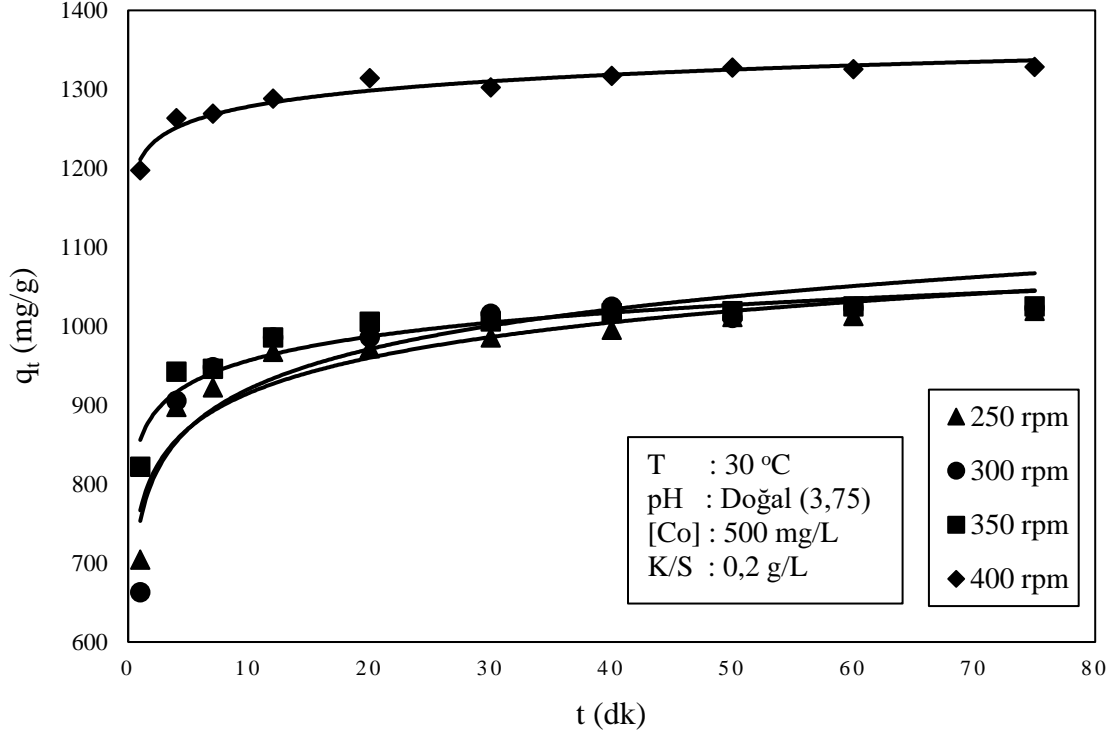
4.2.4 Adsorpsiyon Hızına Karıştırma Hızının Etkisi

İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyon hızına karıştırma hızının (KH) etkisinin belirlenmesinde; 250, 300, 350 ve 400 rpm KH için, 500 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu, doğal çözelti pH'sı (3,75), 0,2 g/L K/S ve 30 °C sıcaklık şartlarında adsorplanan madde miktarının zamana göre değişimi incelenmiştir.

Deneysel sonuçlar Tablo 4.10'da verilmiş ve Şekil 4.12'de grafik edilmiştir. Tablo ve grafiklerin incelenmesinden malahit yeşilinin illit yüzeyinde adsorplanan miktarlarında 250, 300 ve 350 rpm KH hızlarında önemli bir değişim olmazken, 400 rpm karıştırma hızında ise belirgin bir artış olduğu görülebilecektir. Bu deneysel sonuçlara göre çalışılan adsorbent boyut aralığı için çalışılan KH aralığında 400 rpm KH da nispeten daha homojen karışım olduğu söylenebilir.

Tablo 4.10: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi

Deneysel şartlar: C ₀ : 500 mg/L; pH: Doğal (3,75); T: 30 °C; K/S: 0,2 g/L; pH _{denge} : 3,76-3,81			
Zaman, t (dk)	Karıştırma hızı (rpm)	q _t (mg/g)	t/q _t (dk/(mg/g))
1	250	704,5	0,001419
4		897,5	0,004457
7		922,5	0,007588
12		967,5	0,012403
20		972	0,020576
30		985,5	0,030441
40		995,5	0,040181
50		1011,5	0,049432
60		1013	0,059230
75		1019,5	0,073565
1	300	663	0,001508
4		905,5	0,004417
7		948	0,007384
12		985,5	0,012177
20		986	0,020284
30		1015,5	0,029542
40		1024,5	0,039043
50		1010,5	0,049480
60		1023	0,058651
75		1023	0,073314
1	350	822	0,001217
4		942,5	0,004244
7		946	0,007400
12		985,5	0,012177
20		1005,5	0,019891
30		1006	0,029821
40		1016,5	0,039351
50		1019	0,049068
60		1025	0,058537
75		1025	0,073171
1	400	1197,5	0,000835
4		1263,5	0,003166
7		1269	0,005516
12		1288	0,009317
20		1314	0,015221
30		1302,5	0,023033
40		1317	0,030372
50		1327,5	0,037665
60		1325,5	0,045266
75		1328,5	0,056455



Şekil 4.12: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi.

4.2.5 Adsorpsiyon Hızına Süspansiyon Katı/Sıvı Oranının (K/S) Etkisi

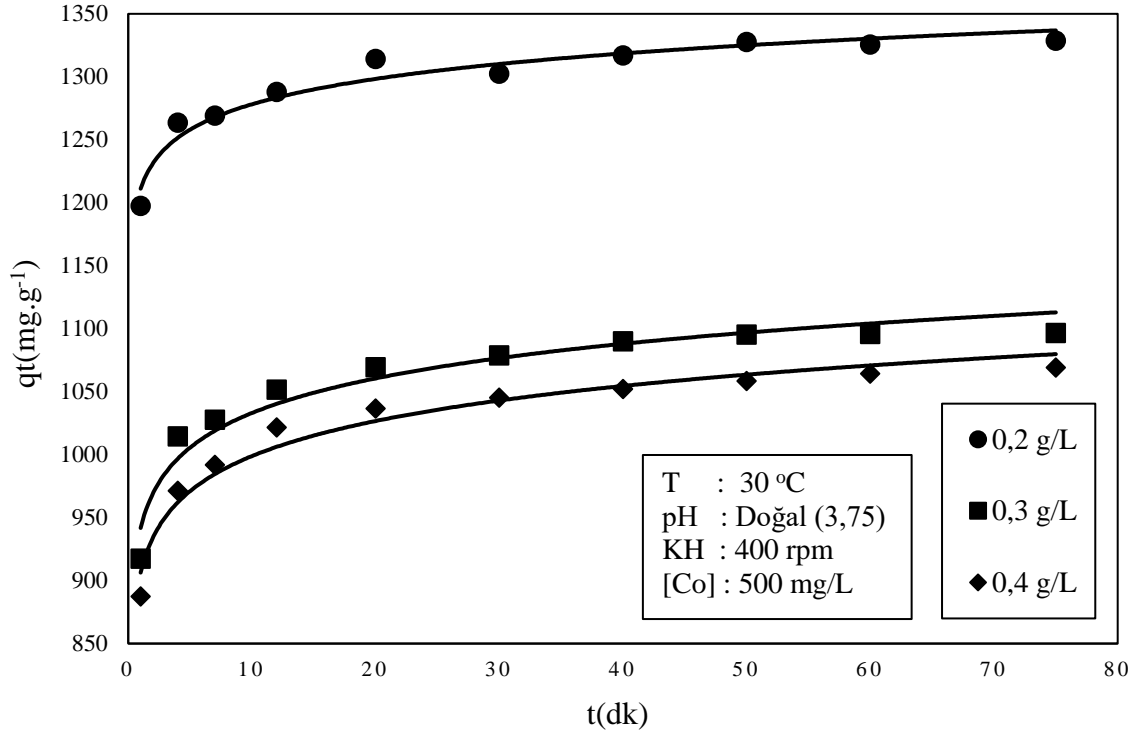
İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyon hızına katı/sıvı oranının (K/S) etkisinin belirlenmesinde; 0,2, 0,3 ve 0,4 g/L K/S miktarları için, 500 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu, doğal çözelti pH'sı (3,75), 400 rpm KH ve 30 °C sıcaklık şartlarında adsorplanan madde miktarının zamanla değişimi incelenmiştir.

Deneysel sonuçlar Tablo 4.11'de verilmiş ve Şekil 4.13'de grafik edilmiştir. Tablo ve grafiklerin incelenmesinden görülebileceği gibi katı sıvı oranının artmasıyla malahit yeşilinin illit yüzeyinde adsorplanan boyar madde miktarında azalma olmuştur. Aynı hacimde ve başlangıç boyar madde konsantrasyonuna sahip çözeltiler için ortama ilave edilen adsorbent miktarının artması ile artan adsorpsiyon yüzeyi dolayısıyla çözeltideki birim adsorbent miktarı başına düşen boyar madde miktarı azalacağından, birim adsorbent miktarında adsorplanan madde miktarı da azalacaktır.

Tablo 4.11: Adsorpsiyon hızına süspansiyon katı/sıvı oranının (K/S) etkisi

Deneysel şartlar: C_0 : 500 mg/L; pH: Doğal (3,75); T: 30 °C; KH: 400 rpm; pH_{denge} : 3,78-3,88

Zaman, t (dk)	Katı/sıvı oranı (g/L)	q_t (mg/g)	t/q_t (dk/(mg/g))
1	0,2	1197,5	0,000835
4		1263,5	0,003166
7		1269	0,005516
12		1288	0,009317
20		1314	0,015221
30		1302,5	0,023033
40		1317	0,030372
50		1327,5	0,037665
60		1325,5	0,045266
75		1328,5	0,056455
1	0,3	917,3333	0,00109
4		1014,333	0,003943
7		1027,667	0,006812
12		1051,667	0,01141
20		1069,333	0,018703
30		1078,667	0,027812
40		1090	0,036697
50		1095,333	0,045648
60		1095,667	0,054761
75		1096,667	0,068389
1	0,4	887,25	0,001127
4		971,25	0,004118
7		991,75	0,007058
12		1021,5	0,011747
20		1036,5	0,019296
30		1045,25	0,028701
40		1052	0,038023
50		1058,5	0,047237
60		1064,25	0,056378
75		1069	0,070159



Şekil 4.13: İllit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyon hızına süspansiyon katı/sıvı oranının (K/S) etkisi.

4.3 Kinetik Modeller

İllit üzerine malahit yeşilinin adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve intra partikül difüzyon modellerine göre incelenmiştir.

Yalancı birinci derece için denklem 4.5'e göre t 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafik edilmiş ve korelasyon katsayısı (R^2) ve k_1 hesaplanmıştır.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \times t \quad (4.5)$$

Yalancı ikinci derece modeli için denklem 4.6'ya göre t 'ye karşı t/q_t grafik edilerek doğrunun kaymasından k_2 değeri hesaplanmış ve tüm parametreler için R^2 değeri belirlenmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (4.6)$$

Yarılanma süresi ($t_{1/2}$), incelenen parametrelerde denklem 4.7 kullanılarak hesaplanmıştır ve Tablo 4.9-4.10'da gösterilmiştir.

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \times q_e} \quad (4.7)$$

İntra partikül difüzyon modeli için denklem 4.8'e göre $t^{0.5}$ - q_t grafiği çizilmiş ve korelasyon katsayıları belirlenmiştir.

$$q_t = k_i \cdot t^{0.5} + C \quad (4.8)$$

D, difüzyon katsayısı aşağıdaki denklemden hesaplanmış olup Tablo 4.13'te değerleri gösterilmiştir (r_0 'ın değeri küresel taneciklerden oluştuğu varsayılarak $2,5 \times 10^{-3}$ cm olarak kabul edildi).

$$t_{1/2} = \frac{0,030 \cdot r_0^2}{D} \quad (4.9)$$

Bu kinetik modellerden elde edilen değerler Tablo 4.12-13'te gösterilmiştir.

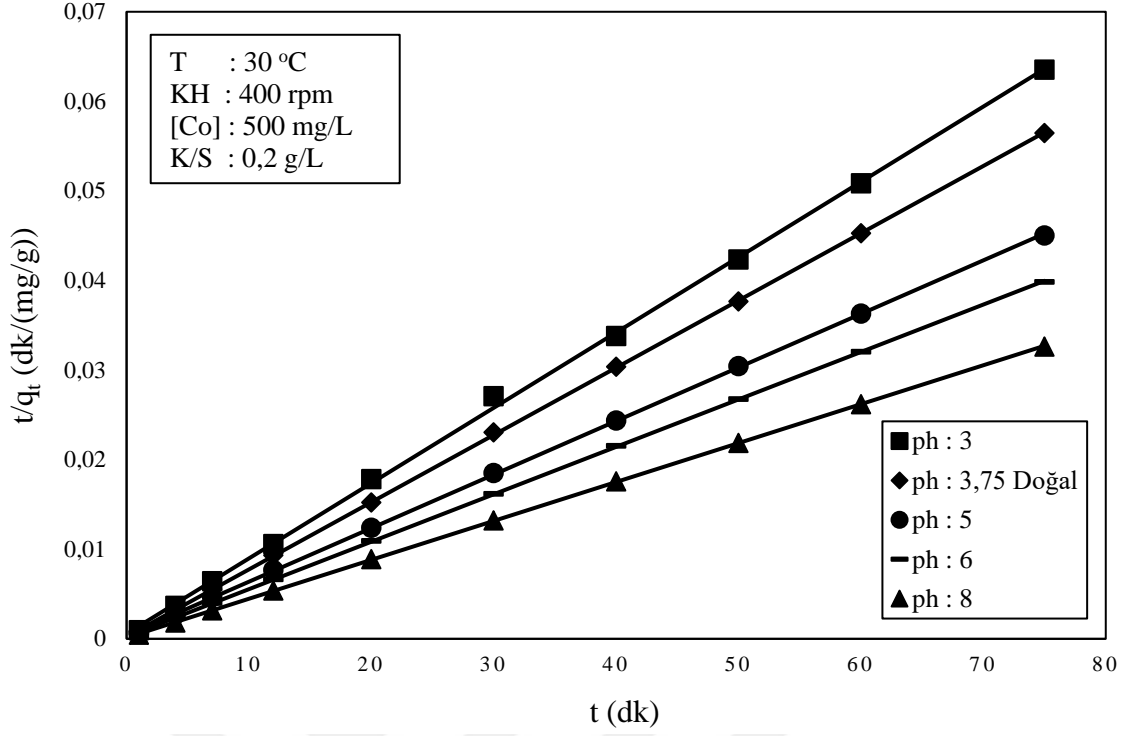
Tablo 4.12: Kinetik modellerden hesaplanan değerler-1

Parametreler					Kinetik modeller				
K/S (g/L)	T (°C)	C ₀ (mg/L)	pH	KH (rpm)	Yalancı birinci derece	Yalancı ikinci derece			
					R ²	k ₂ (g/(mg.dk))	Model q _e (mg/g)	R ²	t _{1/2} (dk)
0,2	30	500	Doğal (3,75)	400	0,8447	0,0032	1250	1,0000	0,25
0,3	30	500	Doğal	400	0,9736	0,002025	1111,111	1,0000	0,4444
0,4	30	500	Doğal	400	0,9581	0,001620	1111,111	0,9999	0,5556
0,2	30	500	Doğal	250	0,9253	0,001250	1000,000	0,9999	0,8000
0,2	30	500	Doğal	300	0,7874	0,001667	1000,000	0,9999	0,6000
0,2	30	500	Doğal	350	0,6195	0,002000	1000,000	1,0000	0,5000
0,2	30	500	Doğal	400	0,8447	0,003200	1250,000	1,0000	0,2500
0,2	30	100	Doğal	400	0,6881	0,100000	500,0000	1,0000	0,0200
0,2	30	200	Doğal	400	0,9252	0,003333	1000,000	1,0000	0,3000
0,2	30	300	Doğal	400	0,9459	0,001280	1250,000	0,9999	0,6250
0,2	30	400	Doğal	400	0,9755	0,002133	1250,000	1,0000	0,3750
0,2	30	500	Doğal	400	0,8447	0,003200	1250,000	1,0000	0,2500
0,2	30	500	3	400	0,8471	0,001067	1250,000	0,9994	0,7500
0,2	30	500	Doğal	400	0,8447	0,003200	1250,000	1,0000	0,2500
0,2	30	500	5	400	0,9537	0,000900	1666,667	0,9999	0,6667
0,2	30	500	6	400	0,9547	0,001250	2000,000	1,0000	0,4000
0,2	30	500	8	400	0,9809	0,001600	2500,000	1,0000	0,2500
0,2	20	500	Doğal	400	0,9388	0,001633	1428,570	1,0000	0,4286
0,2	30	500	Doğal	400	0,8447	0,003200	1250,000	1,0000	0,2500
0,2	40	500	Doğal	400	0,6873	0,002450	1428,570	0,9999	0,2857
0,2	50	500	Doğal	400	0,8725	0,001633	1428,570	0,9999	0,4286

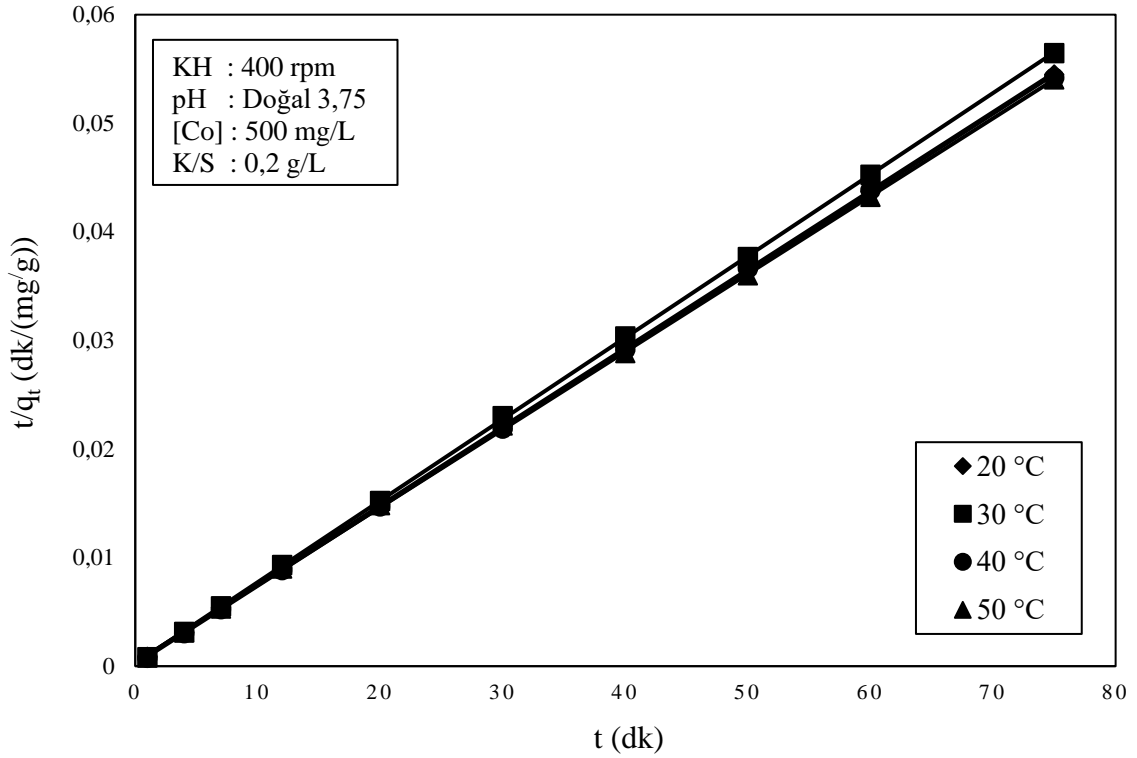
Tablo 4.13: Kinetik modellerden hesaplanan değerler-2

Parametreler					Adsorpsiyon mekanizması				
K/S (g/L)	T (°C)	C ₀ (mg/L)	pH	KH (rpm)	Yalancı ikinci derece	İntra-partikül difüzyon		Difüzyon kats.	t _{1/2} (s)
					R ²	k _i	R ²	D (cm ² /s).10 ⁻¹⁰	
0,2	30	500	Doğal (3,75)	400	1,0000	14,120	0,7902	125	15
0,3	30	500	Doğal	400	1,0000	18,892	0,7585	70,3124	26,7
0,4	30	500	Doğal	400	0,9999	19,374	0,7916	56,2499	33,3
0,2	30	500	Doğal	250	0,9999	29,812	0,6655	39,0625	48,0
0,2	30	500	Doğal	300	0,9999	32,280	0,5690	52,0833	36,0
0,2	30	500	Doğal	350	1,0000	20,439	0,7035	62,5000	30,0
0,2	30	500	Doğal	400	1,0000	14,120	0,7902	125,000	15,0
0,2	30	100	Doğal	400	1,0000	0,8625	0,4987	1562,50	1,20
0,2	30	200	Doğal	400	1,0000	12,213	0,6511	104,167	18,0
0,2	30	300	Doğal	400	0,9999	24,511	0,8767	50,0000	37,5
0,2	30	400	Doğal	400	1,0000	19,921	0,7965	83,3333	22,5
0,2	30	500	Doğal	400	1,0000	14,120	0,7902	125,000	15,0
0,2	30	500	3	400	0,9994	16,582	0,8408	41,6667	45,0
0,2	30	500	Doğal	400	1,0000	14,120	0,7902	125,000	15,0
0,2	30	500	5	400	0,9999	33,150	0,8668	46,8750	40,0
0,2	30	500	6	400	1,0000	29,980	0,7962	78,1250	24,0
0,2	30	500	8	400	1,0000	17,860	0,8993	125,000	15,0
0,2	20	500	Doğal	400	1,0000	20,356	0,7675	72,9166	25,7
0,2	30	500	Doğal	400	1,0000	14,120	0,7902	125,000	15,0
0,2	40	500	Doğal	400	0,9999	93,060	0,8085	109,375	17,1
0,2	50	500	Doğal	400	0,9999	16,375	0,9100	72,9166	25,7

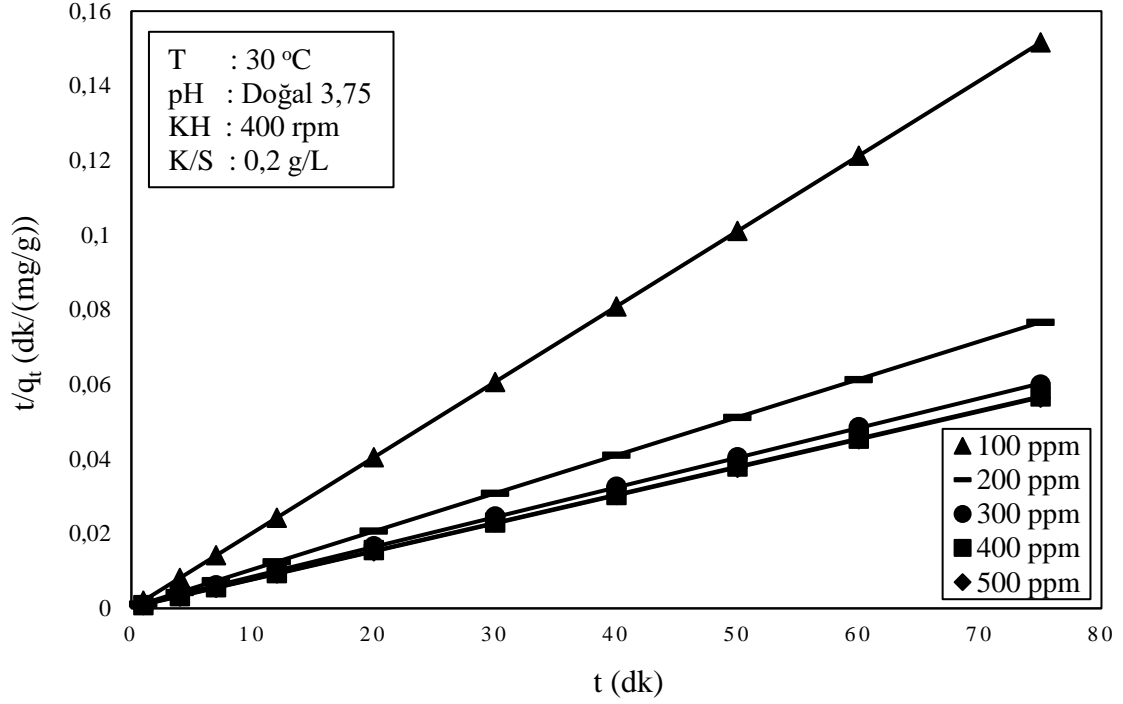
İllitin boyar madde adsorpsiyonuna ait tüm parametrelerin yalancı ikinci derece kinetik modeline ait grafikleri Şekil 4.14 -18'de gösterilmiştir.



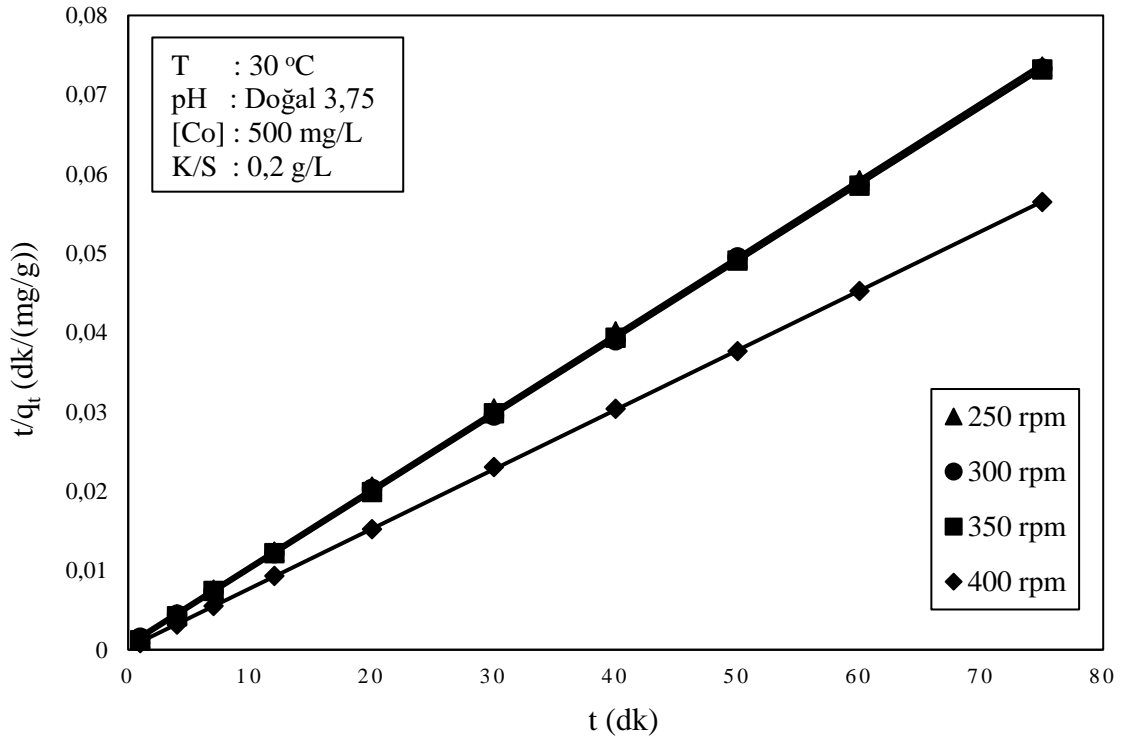
Şekil 4.14: Malahit yeşilinin illit üzerine değişik çözelti pH'larında adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli.



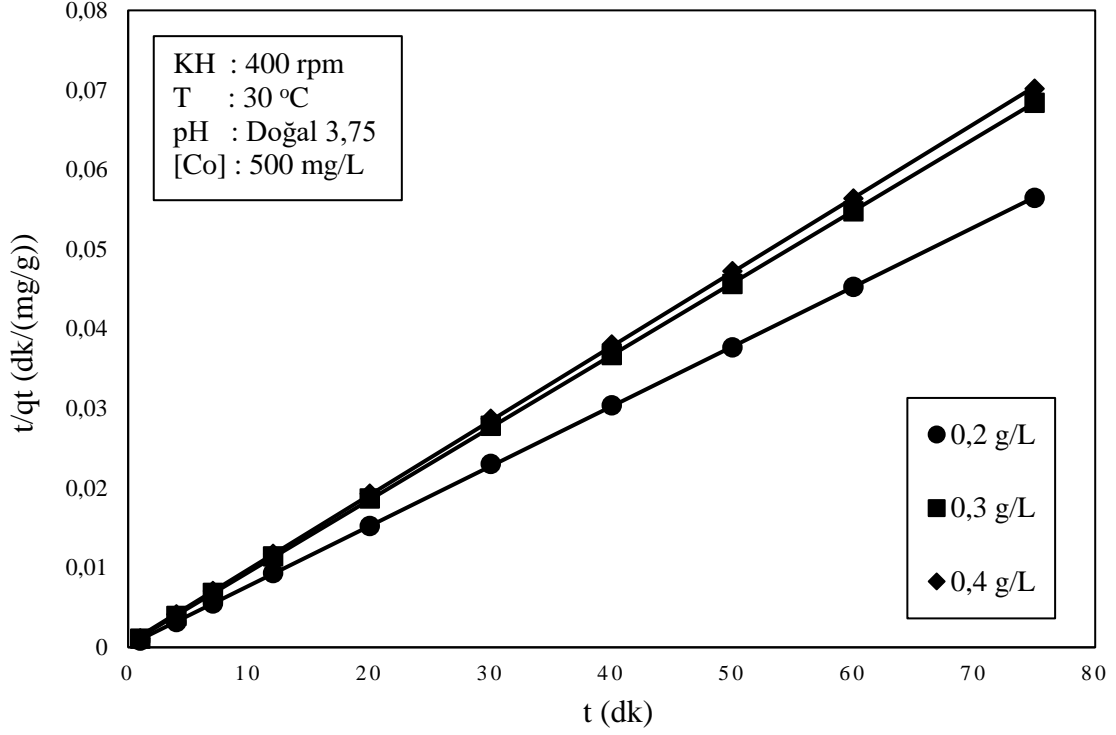
Şekil 4.15: Malahit yeşilinin illit üzerine değişik çözelti sıcaklıklarında adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli.



Şekil 4.16: Malahit yeşilinin illit üzerine değişik başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli.

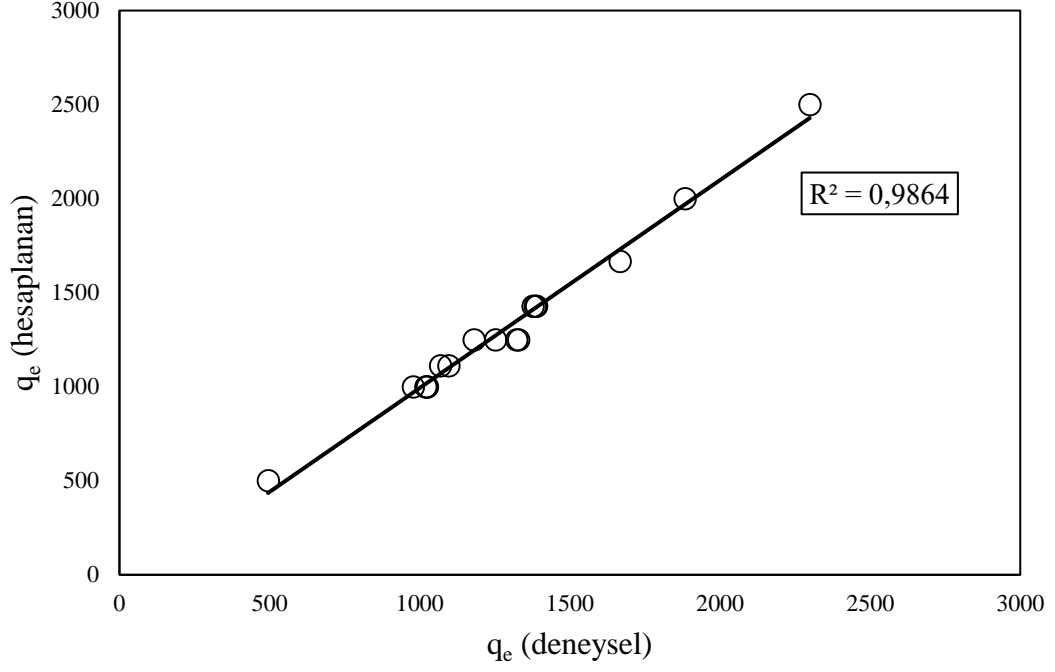


Şekil 4.17: Malahit yeşilinin illit üzerine değişik karıştırma hızlarında adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli.



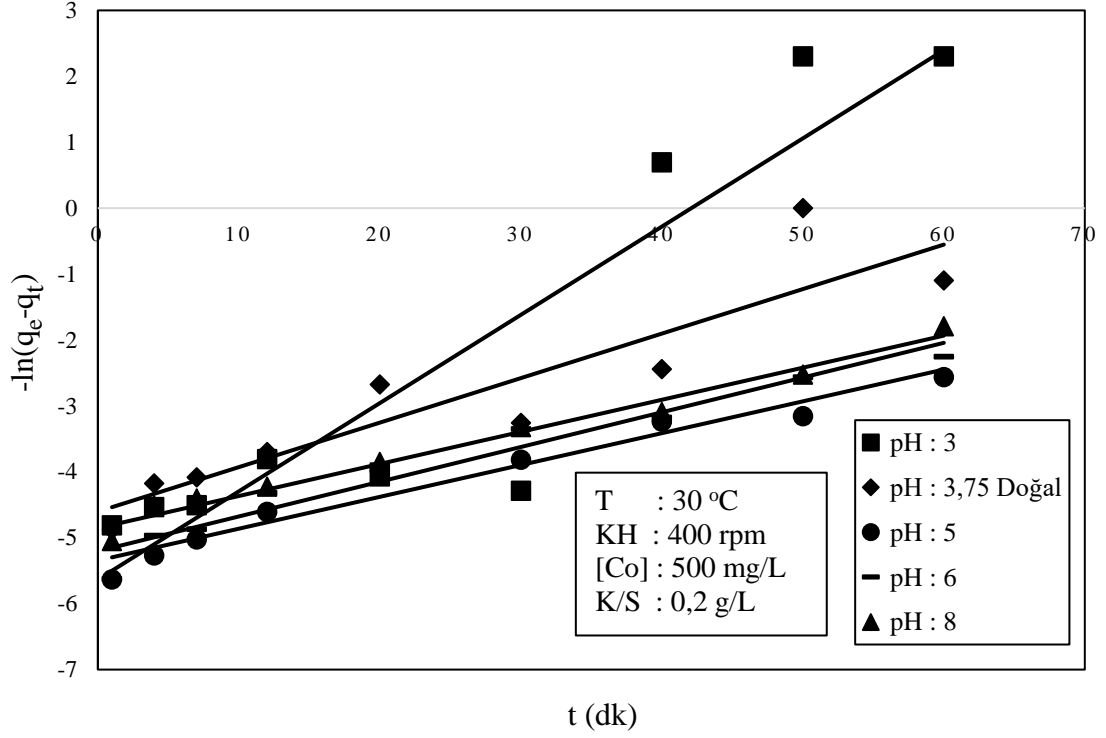
Şekil 4.18: Malahit yeşilinin illit üzerine değişik katı/sıvı oranlarında adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli.

Yalancı ikinci derecenin q_e (deneysel), q_e (hesaplanan) değerleri Şekil 4.19’da grafik edilmiştir. Elde edilen grafiğin R^2 değerinin 0,9864 bulunması illit üzerine malahit yeşilinin adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğunu doğrulamaktadır.

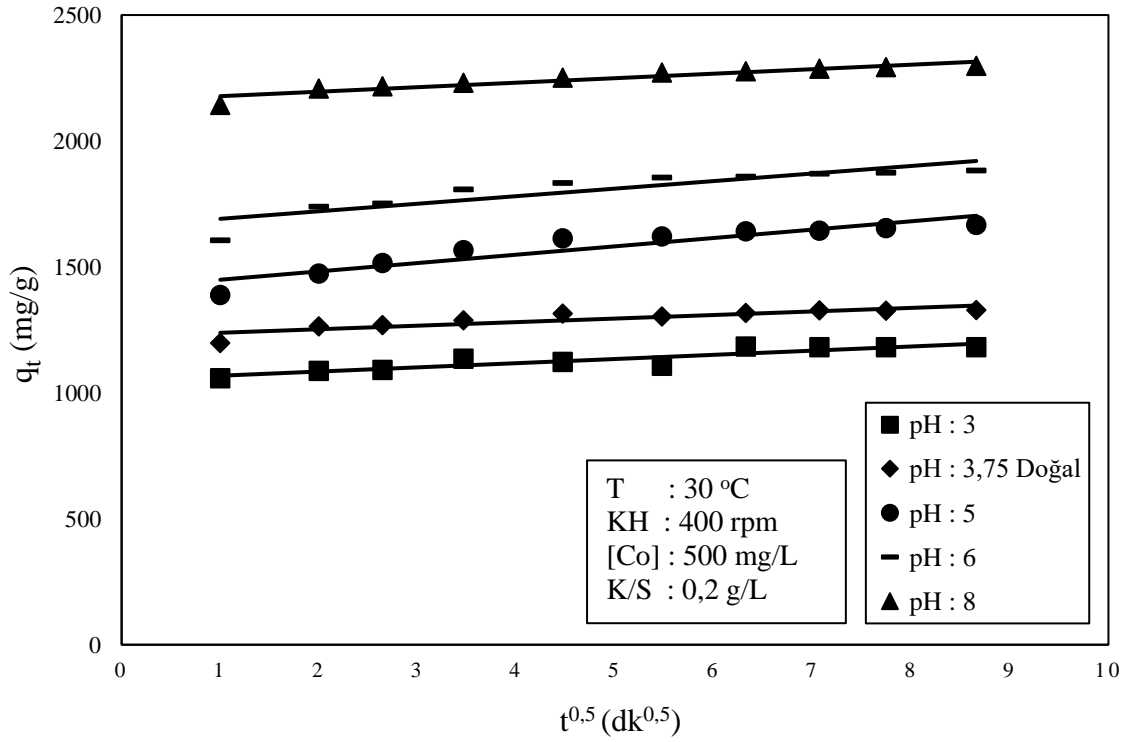


Şekil 4.19: Yalancı ikinci derece için $q_e(\text{deneysel})-q_e(\text{hesaplanan})$ karşılaştırması.

İllit süspansiyonlarının değişik çözelti pH'larında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik modeline ait grafik Şekil 4.20'de intra partikül difüzyon modeline ait grafik ise Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.20: Malahit yeşilinin illit üzerine değişik çözelti pH'larında adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik modeli.



Şekil 4.21: Malahit yeşilinin illit üzerine değişik çözelti pH'larında adsorpsiyonuna ait intra partikül difüzyon modeli.

Tablo 4.12-13 incelendiğinde kinetik modeller içerisinde R^2 değerlerinin en yüksek olduğu modelin yalancı ikinci derece kinetik modeli olduğu görülmektedir. Bu çalışmaya benzer şekilde, MY'nin adsorpsiyonunda hız mekanizmasının yalancı ikinci dereceye uyduğunu gösteren çalışmalar mevcuttur (Adeyi ve diğerleri, 2019; Bulut ve diğerleri, 2008; Hemmati ve diğerleri, 2016; Kumanasr, 2006; Nandi ve diğerleri, 2009; Naseeruteen ve diğerleri, 2018; Tehrani- Bagha ve diğerleri, 2011).

4.4 Termodinamik Parametreler

Adsorpsiyon prosesine ait termodinamik parametreler aşağıda verilen denklemler yardımıyla hesaplanmıştır.

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (4.10)$$

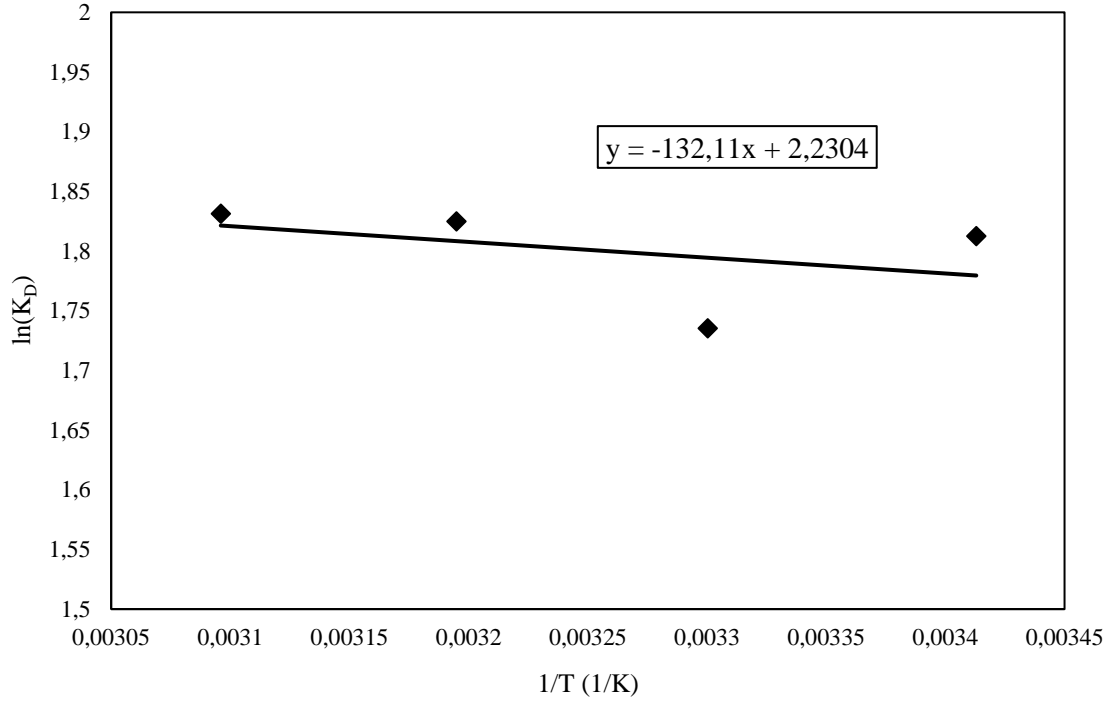
Burada, K_D dağılım katsayısıdır, adsorbent yüzeyinin alakasını ortaya koyar. Gibbs serbest enerjisi (ΔG° , J/mol), tüm sıcaklıklar için aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (4.11)$$

Aşağıdaki Van't Hoff eşitliği kullanılarak entalpi (ΔH° , J/mol) ve entropi (ΔS° , J/molK) değişimleri aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır.

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4.12)$$

Burada, R (8.314 J/molK), gaz sabiti ve T (K), mutlak sıcaklıktır (Okumuş ve Doğan, 2019). $\ln K_D$ ile $1/T$ birbirine karşı Şekil 4.22'de grafik edilmiştir, elde edilen doğrunun eğim ve kaymasından ise ΔH° ve ΔS° değerleri hesaplanmış olup Tablo 4.14'te gösterilmiştir.



Şekil 4.22: Van't Hoff eşitliği grafiği.

Tablo 4.14: Termodinamik parametre değerleri

T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
293	- 4,415		
303	- 4,371		
313	- 4,748	1,098	18,54
323	- 4,917		

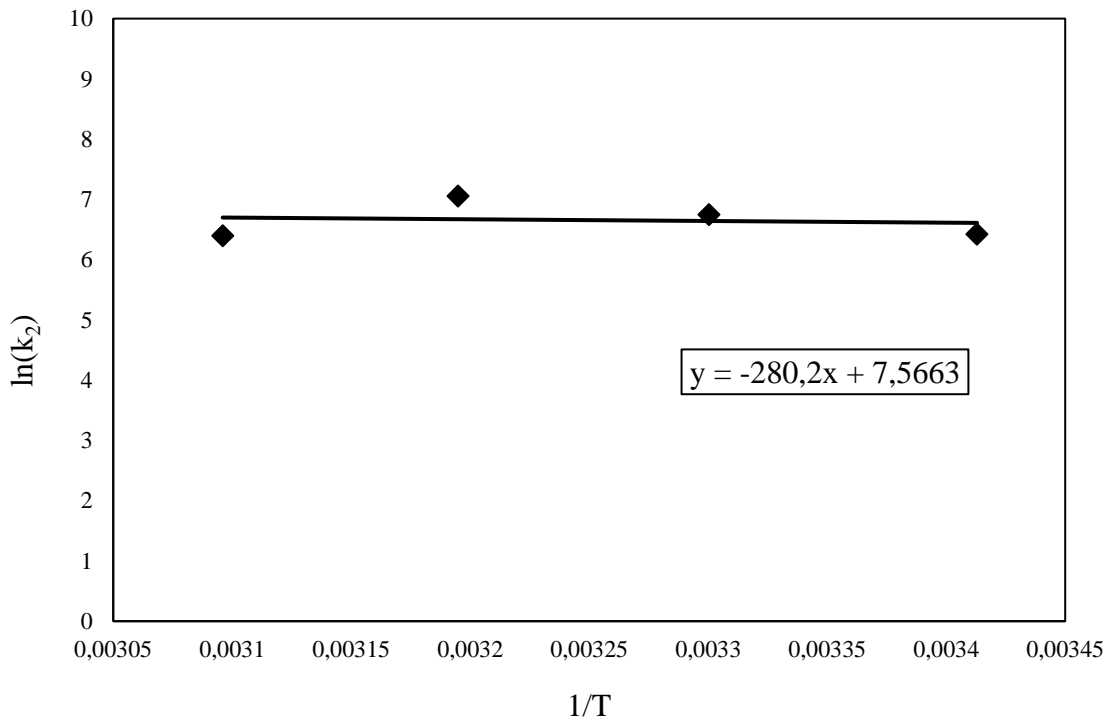
Negatif ΔG° değerleri, adsorpsiyon işleminin oda sıcaklığında termodinamik olarak mümkün olduğunu göstermekte ve ΔG° değerleri sıcaklığın artmasıyla azalmaktadır. Bu azalma nispeten daha yüksek sıcaklıklarda adsorbanın adsorbent yüzeyinde adsorpsiyonu artırmaktadır. Pozitif ΔH° değerleri ise, adsorpsiyonun endotermik bir proses olduğunun göstergesidir. Adsorpsiyon prosesi için pozitif ΔS° değeri adsorbent-çözelti ara yüzeyinde adsorbanın rastgele davranışının artışından kaynaklanmaktadır. Keza pozitif ΔS° değeri adsorbent materyalin adsorbana olan ilgisindeki artışı gösterir (Agarwal ve diğerleri, 2016).

4.5 Aktivasyon Enerjisi

Denklem 4.13'e göre $\ln k_2$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiği Şekil 4.23'te verilmiştir. Grafiğin eğimi $-E_a/R_g$ değerini vermektedir. Buradan aktivasyon enerjisi (E_a) 2,33 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{R_g \times T} \quad (4.13)$$

Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü, adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olması hakkında fikir verir. Kimyasal adsorpsiyon nispeten daha yüksek bir aktivasyon enerjisi (40-800 kJ / mol) gerektirirken, fiziksel adsorpsiyon işlemi daha düşük aktivasyon enerjilerinde (5-40 kJ / mol) gerçekleşebilmektedir (Elass, Laachach, Alaoui ve Azzi, 2011). MY'nin illit üzerindeki adsorpsiyonuna ait aktivasyon enerjisinin 2,33 kJ/mol gibi düşük bir değere sahip olması, adsorpsiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyon üzerinden yürüdüğünün bir göstergesidir.



Şekil 4.23: İllit yüzeyinde malahit yeşili adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisi.

4.6. İllitin Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna Ait Yarı-Ampririk Kinetik Eşitlik

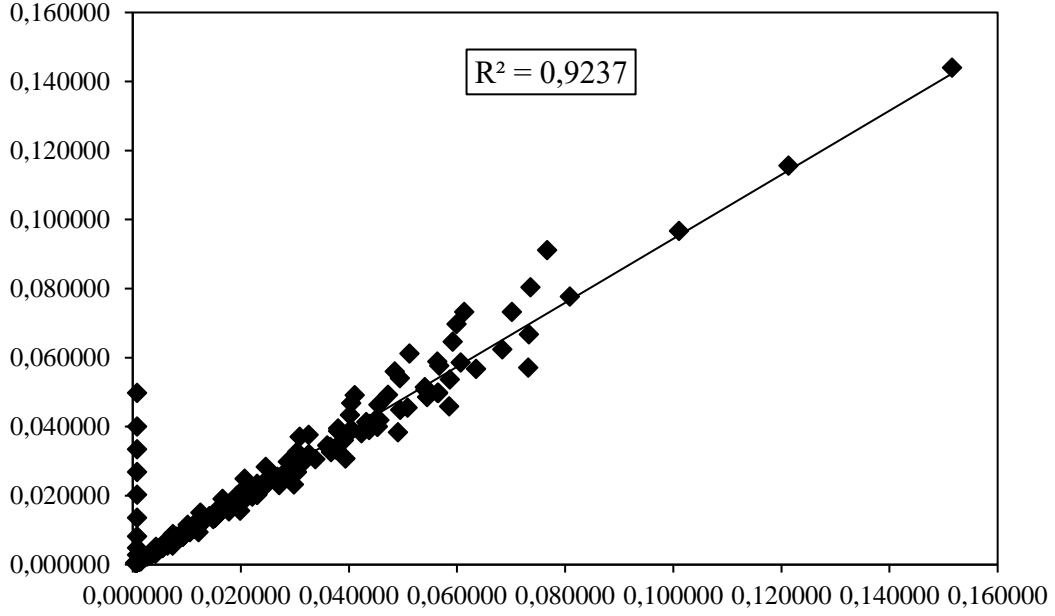
İllitin boyar madde gideriminde adsorbent olarak kullanıldığı kinetik çalışmalardan elde edilen deneysel sonuçlar ve deneysel sonuçların değerlendirilmesinden elde edilen yalancı ikinci mertebe kinetik modelden hesaplanan veriler kullanılarak, incelenen adsorpsiyon parametrelerinin etkisini de içeren yarı ampririk bir kinetik model geliştirilmiştir. t/q_t ' nin tüm parametrelerden etkilendiği varsayımı ile denklem 4.14'te gösterildiği gibi bir yaklaşım yapılmıştır.

$$\frac{t}{q_t} = a \times t^{X_1} \times C^{X_2} \times pH^{X_3} \times T^{X_4} \times KH^{X_5} \times (K/S)^{X_6} \quad (4.14)$$

Bu denklemde; a; sabit değer, t; zaman(dk), C; konsantrasyon(ppm), T; sıcaklık(K), KH; karıştırma hızı(rpm), K/S; katı/sıvı oranı (g/L), X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 ve X_6 parametreler için üstel değerleri göstermektedir. Yampririk kinetik modelin geliştirilmesinde statistica paket programı kullanılarak, toplam 210 deney sonucu programa girilmiş ve değerlendirme yapılmıştır. Programdan korelasyon katsayısının R^2 değerinin 0,9611 olduğu görülmüş ve denklem 4.15 elde edilmiştir. Bu denklem yardımı ile istenen parametre seviyelerinde t/q_t 'ler hesaplanabilir.

$$\frac{t}{q_t} = 83,40795 \times t^{0,98219} \times C^{-0,65981} \times pH^{-0,58226} \times T^{0,06289} \times KH^{-1,02017} \times (K/S)^{0,55677} \quad (4.15)$$

Deneysel sonuçlardan ve ampririk modelden elde edilen t/q_t ler grafik edilerek Şekil 4.24'te gösterilmiştir.



Şekil 4.24: Deneysel sonuçlardan ve ampirik eşitlikten elde edilen t/q_t değerlerinin karşılaştırılması.

4.7 Optimizasyon

Malahit yeşilinin illit yüzeyine adsorpsiyonunu maksimum yapan şartları belirlemek amacıyla YYY'nin MKT'na ait optimizasyon yöntemi kullanılmıştır. Adsorbent kapasitesi üzerinde konsantrasyon, pH, K/S ve sıcaklık parametrelerinin etkisinin incelendiği optimizasyona ait deney tasarımı, deney tasarımında belirlenen şartlarda gerçekleştirilen deneysel sonuçlar ve modelin ön gördüğü sonuçlar Tablo 4.15'te verilmiştir.

Tablo 4.15: YYY deney tasarımı ve sonuçlar

Deney No	Konsantrasyon (ppm) X_1	pH X_2	K/S (g/L) X_3	Sıcaklık (°C) X_4	q(mg/g)	
					Deneysel	Model
1	200	5	0,3	25	661,53	661,17
2	400	5	0,3	25	1157,33	1195,69
3	200	7	0,3	25	659,47	686,05
4	400	7	0,3	25	1324,47	1305,42
5	200	5	0,5	25	391,44	418,05
6	400	5	0,5	25	793,2	777,7
7	200	7	0,5	25	387,48	364,26
8	400	7	0,5	25	797,04	808,77
9	200	5	0,3	45	659,23	659,1
10	400	5	0,3	45	1166,17	1200,98

Tablo 4.15:(devam)

Deney No	Konsantrasyon (ppm) X ₁	pH X ₂	K/S (g/L) X ₃	Sıcaklık (°C) X ₄	q(mg/g)	
					Deneyssel	Model
11	200	7	0,3	45	654,97	682,06
12	400	7	0,3	45	1323,8	1308,79
13	200	5	0,5	45	381,92	412,56
14	400	5	0,5	45	794,56	779,58
15	200	7	0,5	45	383,62	356,86
16	400	7	0,5	45	796,78	808,73
17	100	6	0,4	35	238,68	220,05
18	500	6	0,4	35	1211,00	1206,44
19	300	4	0,4	35	744,44	706,3
20	300	8	0,4	35	745,37	760,32
21	300	6	0,2	35	1333,60	1299,05
22	300	6	0,6	35	544,50	555,86
23	300	6	0,4	15	744,45	733,47
24	300	6	0,4	55	743,57	731,36
25	300	6	0,4	35	746,35	745,50
26	300	6	0,4	35	744,40	745,50
27	300	6	0,4	35	744,27	745,50
28	300	6	0,4	35	747,00	745,50
29	300	6	0,4	35	746,70	745,50
30	300	6	0,4	35	744,80	745,50
31	300	6	0,4	35	744,98	745,50

Tablo 4.15 incelendiğinde deneysel veriler ile modelin öngördüğü verilerin oldukça yakın olduğu görülmektedir. Deneysel sonuçlardan elde edilen R² değeri 0,9950, düzeltilmiş R² değeri ise 0,9907 olarak bulunmuştur. R² değerinin 1'e yakın olması, deneyler sonucunda elde edilen yanıtlar ile modelin öngördüğü yanıtların uyumlu olduğunu göstermektedir. Deneysel veriler MKT programına girildiğinde adsorpsiyon kapasitesinin hesaplanması için model aşağıdaki denklemi türetmiştir.

$$q_e \text{ (mg/g)} = 558 + 3,361 \text{ Konsantrasyon(ppm)} + 66,8 \text{ pH} - 2976 \text{ K/S(g/L)} + 2,31 \text{ Sıcaklık(C)} \\ - 0,000806 \text{ Konsantrasyon(ppm)*Konsantrasyon(ppm)} - 3,05 \text{ pH*pH} \\ + 4549 \text{ K/S(g/L)*K/S(g/L)} - 0,0327 \text{ Sıcaklık(C)*Sıcaklık(C)} + 0,2121 \text{ Konsantrasyon(ppm)*pH} - \\ 4,372 \text{ Konsantrasyon(ppm)*K/S(g/L)} \\ + 0,00184 \text{ Konsantrasyon(ppm)*Sıcaklık(C)} - 196,7 \text{ pH*K/S(g/L)} \\ - 0,048 \text{ pH*Sıcaklık(C)} - 0,85 \text{ K/S(g/L)*Sıcaklık(C)}$$

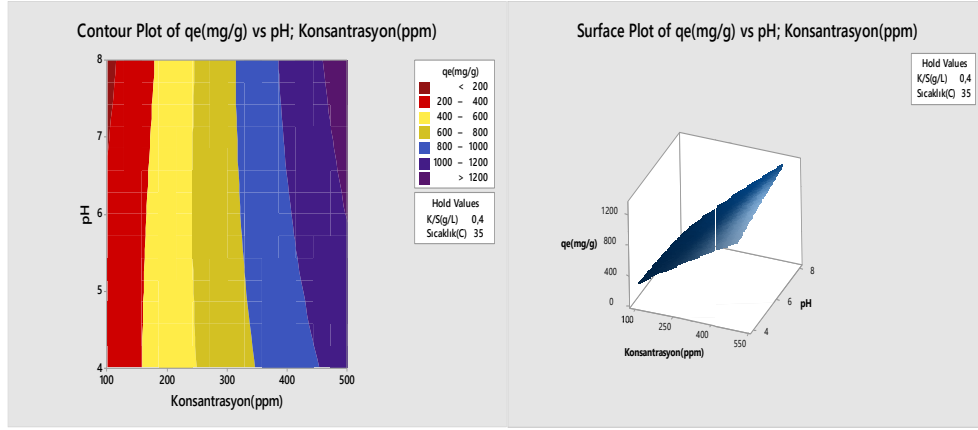
Modelden elde edilen adsorpsiyon kapasitesine ait bu denklem kullanılarak, deney yapılmadan denklemdaki parametrelerin farklı değerleri için adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi hesaplanabilir.

MY'nin illit yüzeyine adsorpsiyonunda bağımsız değişkenlerin etkisinin anlaşılması amacıyla ANOVA analizlerinden yararlanılabilir. Çalışmaya ait ANOVA analizlerinin sonuçları Tablo 4.16'da verilmiştir. ANOVA analizine göre $P < 0,05$ olan parametreler adsorpsiyon üzerinde etkili parametrelerdir. Tablo 4.16'da P değerleri incelendiğinde modelin oldukça uyumlu olduğu, proses üzerinde etkili olan parametrelerin konsantrasyon, K/S ve pH olduğu görülmektedir. Parametrelerin ikili etkileşimlerinde ise K/S*K/S, Konsantrasyon*pH, Konsantrasyon*K/S ve pH*K/S etkileşimleri etkili olmuştur. Elde edilen bu sonuçlar, adsorpsiyon kinetiği sonuçları ile de uyum göstermektedir.

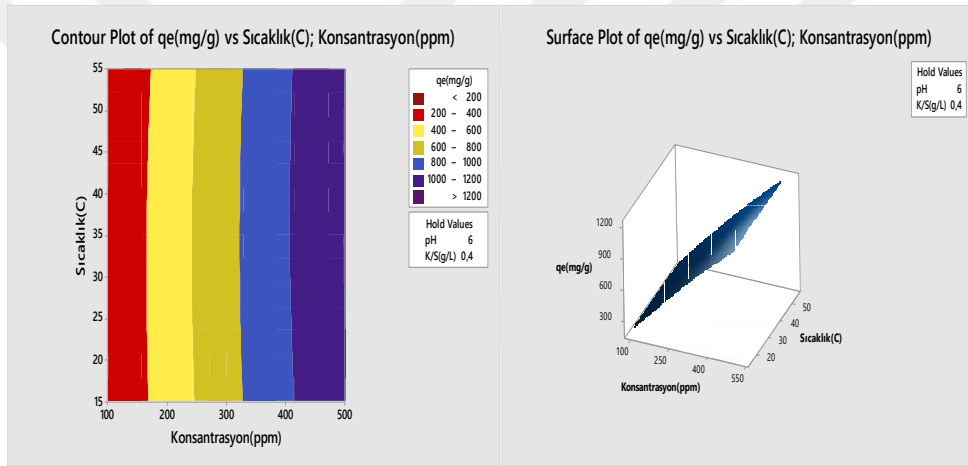
Tablo 4.16: ANOVA analizleri

	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	Ortalama kare	F değeri	P değeri	
Model	14	2402794	171628	228,75	0,000	Anlamlı
C(ppm)	1	1459443	1459443	1945,15	0,000	Anlamlı
pH	1	4377	4377	5,83	0,028	Anlamlı
K/S(g/L)	1	828493	828493	1104,22	0,000	Anlamlı
T (°C)	1	7	7	0,01	0,926	
C(ppm) * C(ppm)	1	1859	1859	2,48	0,135	
pH * pH	1	265	265	0,35	0,560	
K/S(g/L)*K/S(g/L)	1	59173	59173	78,87	0,000	Anlamlı
T (°C) * T (°C)	1	306	306	0,41	0,532	
C(ppm) * pH	1	7200	7200	9,60	0,007	Anlamlı
C(ppm) * K/S(g/L)	1	30577	30577	40,75	0,000	Anlamlı
C(ppm) * T(°C)	1	54	54	0,07	0,792	
pH * K/S(g/L)	1	6188	6188	8,25	0,011	Anlamlı
pH * T(°C)	1	4	4	0,00	0,945	
K/S(g/L) * T(°C)	1	12	12	0,02	0,902	

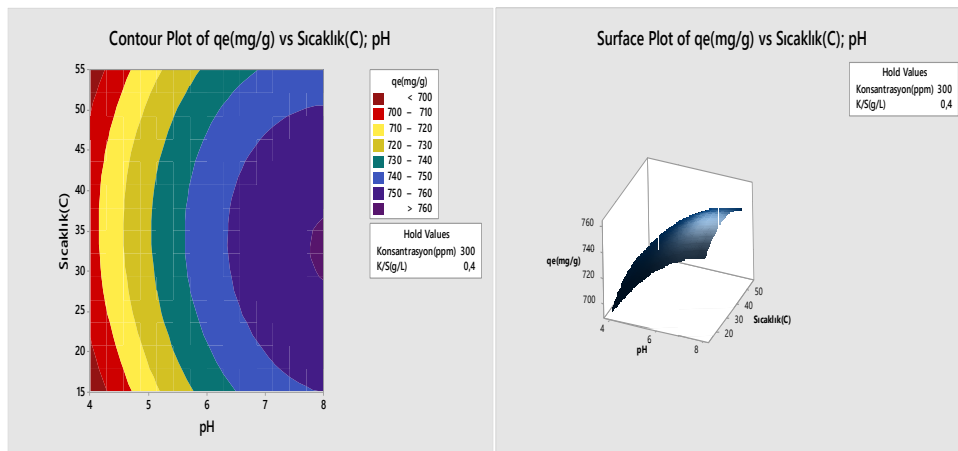
YYY'nin MKT'ı kullanılarak yapılan optimizasyon çalışmasında parametrelerin birbirleri ile olan etkileşimlerini gösteren contour ve surface grafikleri Şekil 4.25-30'da verilmiştir.



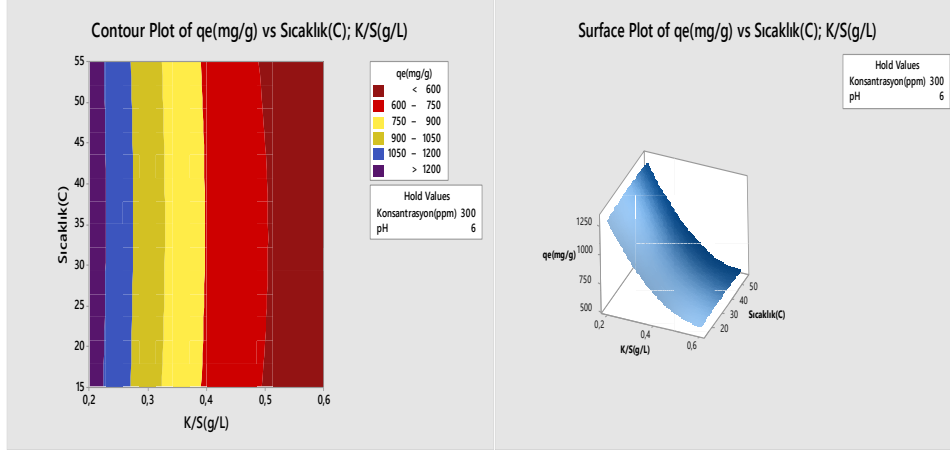
Şekil 4.25: Adsorpsiyon kapasitesinde konsantrasyon-pH ilişkisi contour ve surface grafikleri.



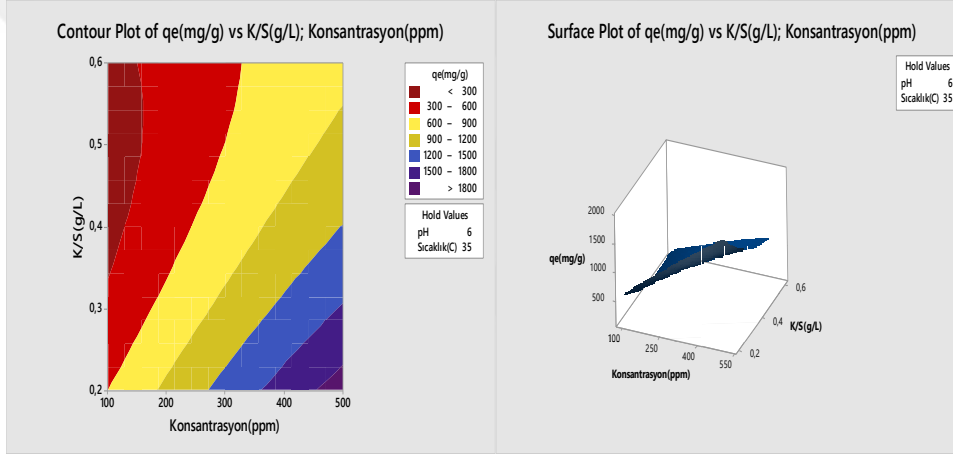
Şekil 4.26: Adsorpsiyon kapasitesinde konsantrasyon-sıcaklık ilişkisi contour ve surface grafikleri.



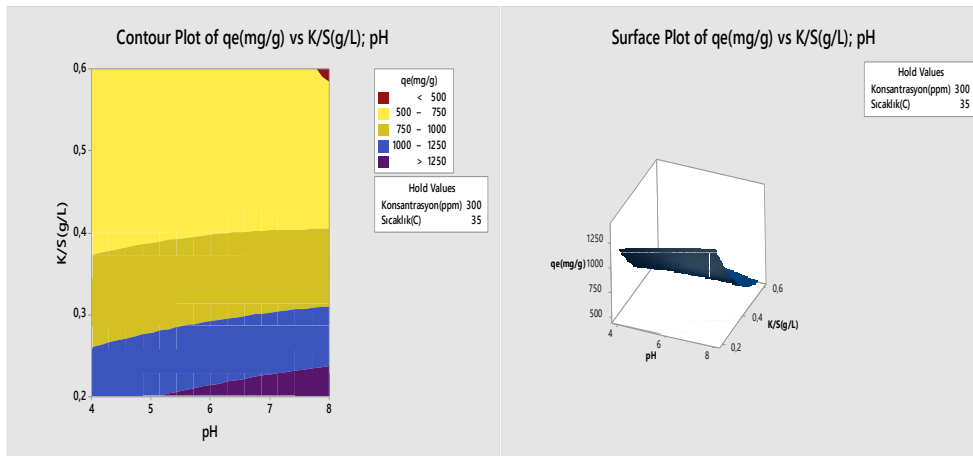
Şekil 4.27: Adsorpsiyon kapasitesinde pH-sıcaklık ilişkisi contour ve surface grafikleri.



Şekil 4.28: Adsorpsiyon kapasitesinde katı/sıvı oranı-sıcaklık ilişkisi contour ve surface grafikleri.



Şekil 4.29: Adsorpsiyon kapasitesinde konsantrasyon-katı/sıvı oranı ilişkisi contour ve surface grafikleri.



Şekil 4.30: Adsorpsiyon kapasitesinde pH-katı/sıvı oranı ilişkisi contour ve surface grafikleri.

Optimizasyon deneyleri sabit karıştırma hızı (200 rpm) ve sürede (60 dakika) gerçekleştirilmiştir. Model yardımı ile MY'nin illit üzerinde tutunma kapasitesinin maksimum olduğu şartlar %95 güven seviyesinde elde edilmiş ve bu şartlarda üç tekrarlı doğrulama deneyleri yapılarak modelden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Optimum şartlar ve bu şartlarda elde edilen sonuçlar Tablo 4.17'de gösterilmiştir.

Tablo 4.17: YYY'den elde edilen optimum şartlar ve sonuçlar

Konsantrasyon (ppm)	pH	K/S (g/L)	Sıcaklık (°C)	Model q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)
500	8	0,2	40,8586	2114,4	2226,85

Tablo 4.17 incelendiğinde illitin boyar maddeyi adsorplama kapasitesinin 2226,85 mg/g olduğu ve deneysel olarak bulunan bu sonucun model ile uyum sağladığı görülmektedir. Optimum şartlarda illitin MY adsorplama kapasitesinin oldukça yüksek olması ve kendi kütesinin yaklaşık iki katı kadar boyar madde adsorbe edebilmesi illitin katyonik bir boyar madde olan MY'nin giderilmesinde etkili bir adsorbent olduğunu da göstermektedir.

4.5.1 Optimum Şartlarda KOİ Giderimi

İllitin çözüldüğü kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderim veriminin araştırılması amacı ile MY adsorplanan miktarına ait optimizasyon çalışmalarından elde edilen optimum şartlarda ve optimum şartlar için bulunan pH değeri yerine çözelti doğal pH'sı (3,75) alınarak iki tekrarlı iki farklı deney yapılarak ortalamaları Tablo 4.18'de verilmiştir. Bu tablodan görüldüğü üzere illitin adsorbent olarak kullanılmasıyla optimum şartlar için %59 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca optimum şartlardan pH'nın doğal pH'ya düşürülmesi durumunda KOİ giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Bu durum organik maddelerin negatif yüklü illit yüzeyinde tutunmalarında ortam pH'sının yüksek olmasının da etkili olduğunun bir göstergesidir. Nötrale yakın pH değerlerinde daha uygun sonuçlar elde edilmesi, adsorpsiyon işleminin tekstil atık sularının alıcı ortama deşarjı öncesi öngörülen nötralizasyon işlemi sonrasında uygulanması durumunda avantaj olabilecektir. Bu sonuç aynı zamanda illit kil mineralinin tekstil atık sularından KOİ gideriminde de etkili olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Tablo 4.18: Optimum şartlarda KOİ giderimi

Konsantrasyon (ppm)	pH	K/S (g/L)	Sıcaklık (°C)	Başlangıç KOİ (ppm)	% KOİ Giderim verimi
500	8	0,2	40,86	245,5	59
500	3,75	0,2	40,86		32

Doğal adsorbentler kullanılarak tekstil atık sularından KOİ giderimine ait çalışmalar literatürde mevcuttur. Ozmetin ve arkadaşları tekstil atık sularından KOİ gideriminde Bigadiç zeoliti kullanmış ve YYY ile optimum şartlarda KOİ giderim veriminin %61,8 olacağını tespit etmişlerdir (Ozmetin, Calgan, Korkmaz ve Ozmetin, 2017).

5. SONUÇLAR

Katyonik bir boyar madde olan malahit yeşilinin illit kil minareli kullanılarak gideriminin incelendiği bu çalışma kapsamında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Karakterizasyon çalışmalarında;

- FTIR, XRD, XRF ve SEM analizleri yardımıyla kullanılan kilinin karakterizasyonu yapılmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucu seçilen kil mineralinin, üç tabakalı illit grubu kil mineralleri olduğu tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında;

- İllitin adsorbent kapasitesine sıcaklık ve pH'nın etkisinin incelenmiştir. Sonuç olarak sıcaklık ve pH' da ki artışın adsorbent kapasitesini artırdığı görülmüştür.
- İzoterm denemelerinden elde edilen sonuçlar Langmuir, Freundlich ve BET izotermi için test edilmiş ve en uygun izotermi Langmuir izotermi olduğu tespit edilmiştir.
- İzotermi Langmuir izotermine uyması, adsorpsiyonun tek tabakalı ve homojen bir yüzeyde gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, R_L değerinin 0-1 aralığında olması illitin malahit yeşilinin gideriminde uygun bir adsorbent olduğunu teyit etmiştir.

Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında;

- Malahit yeşilinin adsorpsiyon kapasitesinin artan pH, konsantrasyon ve karıştırma hızı ile arttığı, katı/sıvı oranının artması ile azaldığı, sıcaklık ile çok fazla etkilenmediği gözlenmiştir.
- Adsorpsiyon kinetiği modelinin belirlenmesi amacıyla kinetik çalışmalarına ait deneysel sonuçlar yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve intra partikül difüzyon modelleri için test edilmiş, deneysel sonuçların yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu bulunmuştur.
- Statistica paket programı yardımıyla yalancı ikinci derece kinetik model kullanılarak incelenen adsorpsiyon parametrelerinin etkisini de içeren yarı amirik bir kinetik model geliştirilmiştir.
- Adsorpsiyona ait termodinamik parametreler hesaplanmış olup Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) -4,917 ile -4,371 kJ/mol arasında değiştiği, entalpinin (ΔH°) 1,098 kJ/mol ve entropinin (ΔS°) 18,54 J/molK olduğu tespit edilmiştir. Gibbs serbest enerjisinin negatif

olması adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini, entalpi değerinin pozitif olması ise adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermiştir.

- Kinetik çalışmalarında sıcaklık parametresi için elde edilen sonuçlardan adsorpsiyon mekanizmasına ait aktivasyon enerjisi 2,33 kJ/mol olarak hesaplanmıştır, bu değer 40 kJ/mol'un altında olması illit yüzeyinde malahit yeşilinin adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon olduğunu desteklemiştir.

Optimizasyon çalışmalarında;

- Adsorpsiyonun optimizasyonu Yanıt Yüzey Yöntemi'nin Merkezi Kompozit Tasarımı'na göre yapılmış, sıcaklık, konsantrasyon, pH ve katı/sıvı oranı parametrelerinin adsorbent kapasitesi üzerine etkisi incelenmiştir.

- ANOVA analizi ile konsantrasyon, pH ve katı/sıvı oranı parametrelerinin proses üzerinde etkili olduğu görülmüştür.

- Model yardımı ile adsorbent kapasitesinin hesaplanacağı bir denklem türetilmiş ve deneysel çalışmanın R²'si 0,9950 olarak bulunmuştur.

- Modelden illitin malahit yeşilini adsorplama kapasitesini maksimum yapan şartlar; 500 ppm başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH 8, 0,2 g/L K/S oranı ve 40 °C sıcaklık olarak elde edilmiş bu şartlarda yapılan deneyde 2226,85 mg/g adsorbent kapasitesi elde edilmiştir.

- Optimum şartlarda yapılan deneylerde, boyar maddenin kimyasal oksijen ihtiyacı giderim verimi %59 olarak bulunmuştur.

Literatürde adsorpsiyon ile malahit yeşili gideriminin yapıldığı çalışmalardan bazıları Tablo 5.1'de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre malahit yeşilinin adsorpsiyon ile gideriminde illit kil mineralinin çok uygun bir adsorbent olduğu söylenebilir.

Tablo 5.1: Çeşitli adsorbentler ile malahit yeşili giderimi çalışmaları

Adsorbent	Kapasite (mg/g)	Kaynak
Bentonit	7,716	(Tahir ve Rauf, 2006)
Kaolin	65,42	(Nandi ve diğerleri, 2009)
Zeolit	46.35	(Wang ve Ariyanto, 2007)
Perlit	3,36	(Govindasamy ve diğerleri, 2009)
Toz aktif karbon	509	(Kumar ve Sivanesan, 2006)
Bentonit	178.6	(Bulut ve diğerleri, 2008)
Aktif karbon	490,77	(Kumar, 2006)
Sepiyolit	143	(Kaya, Dilekoğlu, Şahin ve Saka, 2016)
İllit	2226,85	Bu çalışma

6. KAYNAKLAR

- Abidi, N., Duplay, J., Jada, A., Errais, E., Ghazi, M., Semhi, K., & Trabelsi-Ayadi, M. (2019). Removal of anionic dye from textile industries' effluents by using Tunisian clays as adsorbents. Zeta potential and streaming-induced potential measurements. *Comptes Rendus Chimie*, 22(2-3), 113-125. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.10.006>
- Adamson A.W. and Gast A.P. (Eds.). (1997). *Physical Chemistry of Surfaces, sixth ed.* New York: Wiley- Interscience.
- Adeyi, A. A., Jamil, S. N., Abdullah, L. C., & Choong, T. S. (2019). Adsorption of Malachite Green Dye from Liquid Phase Using Hydrophilic Thiourea-Modified Poly (acrylonitrile-co-acrylic acid): Kinetic and Isotherm Studies. *Journal of Chemistry*, 2019.
- Agarwal, S., Tyagi, I., Kumar, V., Mashhadi, S., & Ghasemi, M. (2016). Kinetics and thermodynamics of Malachite Green dye removal from aqueous phase using iron nanoparticles loaded on ash. *Journal of Molecular Liquids*, 223, 1340-1347. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.039>
- Alioğlu, E. (2013). *Katyonik boyarmaddelerin aktif kömür üzerinde adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 350930).
- Aşkın, A. (1994). *Mezogözenekli katılarda boyarmadde adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 35253).
- Aygün, A. (2012). *Tekstil endüstrisi reaktif ve dispers boya banyo atık sularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı: Yanıt yüzey yöntemi ile optimizasyon* (Doktora Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 315861).
- Bagheri, R., Ghaedi, M., Asfaram, A., Alipanahpour Dil, E., & Javadian, H. (2019). RSM-CCD design of malachite green adsorption onto activated carbon with multimodal pore size distribution prepared from *Amygdalus scoparia*: Kinetic and isotherm studies. *Polyhedron*, 171, 464-472. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.07.037>
- Bahadır, E. B. (2012). *Tekstil endüstrisi arıtılmış atık sularında renk ve öncelikli kirleticilerin ozon teknolojileri ile gideriminin araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi).

- Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 318018).
- Baran, E. (2012). Tekli ve ikili sistemde zeolit yüzeyine malachite green ve rhodamine b'nin adsorpsiyonunun araştırılması (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 320911).
- Bilin, F. (2014). Kayısı çekirdeği kabuğu ile metilen mavisi, malahit yeşili ve bakır (II) biyosorpsiyonu (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 367626).
- Bulut, E., Özacar, M., & Şengil, I. A. (2008). Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3), 234–246. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.01.039>
- Çalışkan, Y. (2019). Tekstil endüstrisi atık sularının hidrodinamik kavitasyon destekli fotokatalitik ve fotofenton prosesleri ile arıtımının incelenmesi (Doktora Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 537497).
- Çiçekçi, A. (2019). Doğal şeftali çekirdeği ile malahit yeşilinin adsorpsiyonu (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 541234).
- Dali Youcef, L., Belaroui, L. S., & López-Galindo, A. (2019). Adsorption of a cationic methylene blue dye on an Algerian palygorskite. *Applied Clay Science*, 179(May), 105145. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105145>
- Demirbilek, F. (2007). Kaolinitik ve illitik seramik killerinin farklı sıcaklıklarda mineralojik yapılarının, plastikliklerinin ve fiziksel özelliklerinin değişimi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 202818).
- Elass, K., Laachach, A., Alaoui, A., & Azzi, M. (2011). Removal of methyl violet from aqueous solution using a stevensite-rich clay from Morocco. *Applied Clay Science*, 54(1), 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.07.019>
- El-Shishtawy, R. M., & Melegy, A. A. (2001). Geochemistry and utilization of montmorillonitic soil for cationic dye removal. *Adsorption Science and Technology*, 19(8), 609–620. <https://doi.org/10.1260/0263617011494439>

- Erkan, M. (2013). Erzincan ve ordu bentonitleri yüzeyine katyonik boyar madde adsorpsiyonu (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 337836).
- Erkurt, H. A. (2006). Tekstil endüstrisi boyarmaddelerinden levafix brilliant blue eb ve cibacron blue cr'nin aktif ve inaktif aspergillus oryzae'ye biyosorpsiyonunun araştırılması (Doktora Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 183974).
- Errais, E., Duplay, J., & Darragi, F. (2010). Textile dye removal by natural clay- Case study of Fouchana Tunisian clay. *Environmental Technology*, 31(4), 373–380. <https://doi.org/10.1080/09593330903480080>
- Ersingün, D. (2019). Dinamik benzetimi yapılan bir reaktif distilasyon kolonunun cevap yüzey yöntemi ile optimum işletme koşullarının belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 553903).
- Fil, B. A., Korkmaz, M., & Özmetin, C. (2016). Application of Nonlinear Regression Analysis for Methyl Violet (MV) Dye Adsorption from Solutions onto Illite Clay. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37(7), 991–1001. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1077455>
- Govindasamy V, Sahadevan R, Subramanian S, Mahendradas DK (2009). Removal of malachite green from aqueous solutions by perlite. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 7:1–22. doi:10.2202/1542-6580.1889
- Gürbüz, G. (2015). *Deri endüstri atık sularının elektrokoagülasyon ve elektrofonton yöntemleri ile arıtımında RSM kullanılarak proses optimizasyon* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 442577).
- Hemmati, F., Norouzbeigi, R., Sarbisheh, F., & Shayesteh, H. (2016). Malachite green removal using modified sphagnum peat moss as a low-cost biosorbent: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 482–489. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.07.004>
- Illite. (2019, 7 Aralık). Erişim adresi: <https://www.mindat.org/min-2011.html>
- Issa AA, Al-Degs YS, Al-Ghouti MA, Olimat AAM (2014) Studying competitive sorption behavior of methylene blue and Malachite green using multivariate calibration. *Chem Engineering Journal* 240:554–564. doi: 10.1016/j.cej.2013.10.084

- Karaboyacı, M. (2010). *Modifiye edilmiş lignoselülozikler ile ağır metal adsorpsiyonu* (Doktora Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 259605).
- Kaya, M., Dilekoğlu, M. F., Şahin, Ö., & Saka, C. (2016). Plasma treated sepiolite: a new adsorbent for removal of malachite green from contaminated water. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 36(6), 1417–1430. <https://doi.org/10.1007/s11090-016-9745-y>
- Kaykıoğlu, G. (2016). Removal of methylene blue with colemanite and ulexite core waste: evaluation of kinetic and isotherm / Kolemanit ve üleksit atığı ile sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi: kinetik ve izoterm değerlendirmesi. *Celal Bayar University Journal of Science*, 12 (3), 499-509. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/tr/pub/cbayarfbe/issue/25998/280670>.
- Koçer, O. (2013). *Zeytin posası (pirina) üzerine malaşit yeşili'nin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 415361).
- Köylü, E. (2015). *Organik kökenli atıklar ile boyarmadde adsorpsiyonunda denge, kinetik ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 427748).
- Kule, L. (2014). *Elma ve portakal kabuğu üzerine malaşit yeşilinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 378481).
- Kumar, K. V. (2006). Comparative analysis of linear and non-linear method of estimating the sorption isotherm parameters for malachite green onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 197–202. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.018>
- Kumar, K. V., & Sivanesan, S. (2006). Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 721–726. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.003>
- Li, Z., Pan, Z., & Wang, Y. (2019). Enhanced adsorption of cationic Pb (II) and anionic Cr (VI) ions in aqueous solution by amino-modified nano-sized illite-smectite clay. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(11), 11126–11139. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04447-0>

- Malkoç, D. E. (2016). *Sürekli ve kesikli adsorpsiyon sistemlerinde basic yellow 2 gideriminin incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 427652).
- Mumcu, A. (2006). *Modifiye edilmiş vermikulitin fiziksel karakterizasyonu ve malahit yeşili adsorpsiyonunun incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 181620).
- Nalbant, İ. (2006). *Çimento fabrikası elektrofiltre geri dönüş tozu ile boyarmadde adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 221933).
- Nandi, B. K., Goswami, A., & Purkait, M. K. (2009). Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 42(3–4), 583–590. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.015>
- Naseeruteen, F., Hamid, N. S. A., Suah, F. B. M., Ngah, W. S. W., & Mehamod, F. S. (2018). Adsorption of malachite green from aqueous solution by using novel chitosan ionic liquid beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107(PartA), 1270–1277. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.09.111>
- Okumuş, Z. Ç., & Doğan, T. H. (2019). Biyodizeldeki suyun reçine ile uzaklaştırılması: adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamik incelemesi removal of water from biodiesel with resin: isothermal, kinetic and thermodynamic investigation of adsorption. *European Journal of Science and Technology No. 15*, pp. 561-570. <https://doi.org/10.31590/ejosat.535977>
- Okutan, A. (2014). *Boru içerisine yerleştirilen türbülötörlerin yanıt yüzey yöntemiyle optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 361160).
- Orbak, İ. (2009). *Aktif karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi* (Doktora Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 252372).
- Ozdes, D., Duran, C., Senturk, H. B., Avan, H., & Bicer, B. (2014). Kinetics, thermodynamics, and equilibrium evaluation of adsorptive removal of methylene blue onto natural illitic clay mineral. *Desalination and Water Treatment*, 52(1-3), 208-218.
- Ozmetin, E., Calgan, E., Suzen, Y., Korkmaz, M., & Ozmetin, C. (2017). Optimisation of textile industry wastewater treatment using bigadic Zeolite (Clinoptilolite) by

- Response Surface Methodology. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 18(3), 1127–1136.
- Öçsoy, K. (2019). *Bazı boyar maddelerin bittim kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunun incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 544286).
- Özdemir, Ö. (2007). *Modifiye edilmiş zeolit yataklı reaktörde tekstil endüstrisi boyahane atıksularından renk gideriminin araştırılması* (Doktora Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 223718).
- Özmetin, E. (2007). *İllitin elektrokinetik özellikleri ve sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi* (Doktora Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 199525).
- Özmetin, E., & Kocakerim, M. M. (2018). Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by illite clay. *Desalination and Water Treatment*, 124, 279–286. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22704>
- Öztürk, D. (2013). *Ağrı dağı eteğinden toplanan pomza örnekleri üzerine kurşun (II) adsorpsiyonunun incelenmesi ve ortam koşullarının cyy (cevap yüzeyi yöntemi) ile optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 338004).
- Peker, İ., & Kamışlı, F. (1992). Tekstil Atık Sularının Kirlilik Kaynakları ve Arıtımı. *Tekstil ve Mühendis*, 6(36). Retrieved from <https://dergipark.org.tr/tr/pub/teksmuh/issue/12898/156183>
- Qu, W., Yuan, T., Yin, G., Xu, S., Zhang, Q., & Su, H. (2019). Effect of properties of activated carbon on malachite green adsorption. *Fuel*, 249(February), 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.058>
- Rahmani, M., Kaykhahi, M., & Sasani, M. (2018). Application of Taguchi L16 design method for comparative study of ability of 3A zeolite in removal of Rhodamine B and Malachite green from environmental water samples. *Spectrochimica Acta- Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 188, 164–169. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.06.070>
- Sabuncu, M. E. (2014). *Süt ve süt ürünleri endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtımında rsm kullanılarak proses optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 364201).

- Sakin Omer, O., Hussein, M. A., Hussein, B. H. M., & Mgaidi, A. (2018). Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(5), 615–623. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.10.007>
- Sarpaşar, Z. (2019). *Zeolitin manyetik Fe₃O₄ nanoparçacıklar ile modifikasyonu ve boyarmadde adsorpsiyonunun incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 560721).
- Soyak, S. (2012). *Nano-hidroksiapatit üzerine malahit yeşili adsorpsiyonun incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 312915).
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (2004, 31 Aralık). Resmî Gazete (Sayı: 25687). Erişim Adresi: <https://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/icerikler/su-k-rl-l-g--kontrolu-yonetmel-g--20190104091110.pdf>
- Subaşı, A. (2010). *Yanıt yüzey yöntemi yardımı ile ısı değiştirici optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 274666).
- Sülkü, A. S. (2012). *Atıksulardan boyar maddelerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 322664).
- Süzen, Y. (2015). *Tekstil endüstrisi boyar maddelerinin fenton oksidasyonu ile sulu ortamlardan giderimi ve yanıt yüzey yöntemiyle (YYY) optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 421375).
- Tahir, H., Hamed, U., Sultan, M., & Jahanzeb, Q. (2010). Batch adsorption technique for the removal of malachite green and fast green dyes by using montmorillonite clay as adsorbent. *African Journal of Biotechnology* Vol. 9(48), 8206–8214. <https://doi.org/10.5897/AJB10.911>
- Tahir, S. S., & Rauf, N. (2006). Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere* 63, 1842–1848. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.10.033>
- Tantekin, T. (2006). *Malatya tekstil fabrikalarında kullanılan çeşitli boyaların atık kayısından elde edilen aktif karbon ile adsorpsiyonunun incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 181632).

- Tehrani-Bagha, A. R., Nikkar, H., Mahmoodi, N. M., Markazi, M., & Menger, F. M. (2011). The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Desalination*, 266(1–3), 274–280. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.036>
- Uysal, R. (2010). *Sulu Ortamdan Asit Kırmızısı 88 (AK88) Boyar maddesinin Giderimi İçin Montmorillonit Türü Kil Mineralinin Adsorpsiyon Özelliklerinin Araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 266368).
- Wang, S., & Ariyanto, E. (2007). Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science* 314, 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.032>
- Wang, Y., Wang, W., & Wang, A. (2013). Efficient adsorption of methylene blue on an alginate-based nanocomposite hydrogel enhanced by organo-illite/smectite clay. *Chemical Engineering Journal*, 228, 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.090>
- Wikipedia contributors. (2019, October 14). Illite. In *Wikipedia, The Free Encyclopedia*. Retrieved 16:24, December 7, 2019, from <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Illite&oldid=921124816>
- Wikipedia katılımcıları (2018). İllit. *Vikipedi, Özgür Ansiklopedi*. Erişim tarihi 16.14, Aralık 7, 2019 <url://tr.wikipedia.org/w/index.php?title=%C4%B0llit&oldid=20195495>.
- Wikipedia katılımcıları (2018). Malahit yeşili. *Vikipedi, Özgür Ansiklopedi*. Erişim tarihi 16.10, Aralık 7, 2019 url://tr.wikipedia.org/w/index.php?title=Malahit_ye%C5%9Fili&oldid=19806871.
- Yalvaç, G. M. (2018). Karbonize mandalina kabuğu ve sıfır değerlikli nano demir içeren adsorbentlerin hazırlanması ve malahit yeşilinin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 513514).
- Yin, J., Deng, C., Yu, Z., Wang, X., & Xu, G. (2018). Effective removal of lead ions from aqueous solution using nano illite/smectite clay: Isotherm, kinetic, and thermodynamic modeling of adsorption. *Water (Switzerland)*, 10(2). <https://doi.org/10.3390/w10020210>
- Zazou, H., Afanga, H., Akhouairi, S., Ouchtak, H., Addi, A. A., Akbour, R. A., ... Hamdani, M. (2019). Treatment of textile industry wastewater by

electrocoagulation coupled with electrochemical advanced oxidation process.
Journal of Water Process Engineering, 28(December 2018), 214–221.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.006>



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Mehmet YILDIZ

Doğum tarihi ve yeri : 1993 / BALIKESİR

e-posta : fb_memoo_zeyd@hotmail.com – m.y1ld1z@outlook.com

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/İş Sağlığı ve Güvenliği (Tezsiz)	2019
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Çevre Mühendisliği	2016
Lise	Balıkesir İstanbulluoğlu Anadolu Öğretmen Lisesi	2012