

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KIRMIZI ÇAMURUN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE BOYA GİDERİMİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serkan DUMAN

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Musa SARIKAYA

OCAK 2022

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KIRMIZI ÇAMURUN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE BOYA GİDERİMİNDE
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Serkan DUMAN
36183616014**

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Musa SARIKAYA

OCAK 2022

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgemedi beni her konuda yönlendiren danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Musa SARIKAYA'ya,

İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'ne (İBTAM),

Eti Alüminyum A.Ş. Seydişehir İşletmesi' ne hammaddenin sağlanmasında,

Yüksek lisans tezimin ilk anından son anına kadar yanımda olan maddi ve manevi desteğini eksik etmeyen Dr. Ayşegül YÜCEL'e ve Dr. Selda SEZER'e, Maden Yüksek Mühendisi İbrahim DUMAN' a ve Maden Yüksek Mühendisi Ramazan AYDOĞMUŞ'a

Benim bugüne gelmemde emeği olan ve desteklerini daima hissettiğim aileme ve özellikle de anneme teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Kırmızı Çamurun Adsorpsiyon Yöntemi İle Boya Gideriminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Serkan DUMAN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT	viii
1. GİRİŞ.....	1
2.KURAMSAL TEMELLER	6
2.1.Kırmızı Çamur Oluşumu	6
2.2. Kırmızı Çamur Depolanması ve Çevresel Sorunlar	11
2.3. Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi	14
2.4. Adsorpsiyon ..	17
2.5. Adsorpsiyon İzoterm ve Kinetik Hesapları.....	21
2.6. Boyar Maddeler.....	24
2.6.1. Boyar Maddelerin Kullanım Alanları.....	24
2.6.2. Malahit Yeşili.....	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
3.1. Materyal	26
3.2. Yöntem.....	32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	33
4.1 Malahit Yeşili Adsorpsiyonu	34
4.1.1. 100 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu	34
4.1.1.1. 100 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu XRD analiz sonuçları	34
4.1.1.2. 100 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu SEM analiz sonuçları	35
4.1.1.3. 100 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu FT-IR analiz sonuçları	36
4.1.1.4. Sıcaklık ve zamana bağlı 100 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu	37
4.1.1.5. 100 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu izoterm ve kinetik sonuçları.....	38
4.1.2. 200 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu	41
4.1.2.1. 200 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu XRD analiz sonuçları	41
4.1.2.2. 200 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu SEM analiz sonuçları	42
4.1.2.3. 200 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu FT-IR analiz sonuçları	43
4.1.2.4. Sıcaklık ve zamana bağlı 200 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu	44
4.1.2.5. 200 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu izoterm ve kinetik sonuçları.....	45
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	48
KAYNAKLAR.....	50
ÖZGEÇMİŞ.....	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Kırmızı çamur bileşenlerinin bulunduğu mineraller ve yapıları.....	9
Çizelge 2.2 Farklı tesislerden alınan kırmızı çamur atığının kimyasal analizi.....	10
Çizelge 2.3 Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun karşılaştırılması.....	19
Çizelge 2.4 R_L sabiti değerleri ve izoterm tipleri.....	23
Çizelge 4.1 Kırmızı çamurun XRF sonuçları.....	33
Çizelge 4.2 Kırmızı çamurun malahit yeşili adsorpsiyonunun izoterm parametreleri..	39
Çizelge 4.3 Kırmızı çamurun malahit yeşili adsorpsiyonunun kinetik parametreleri..	40
Çizelge 4.4 Kırmızı çamurun malahit yeşili adsorpsiyonunun izoterm parametreleri..	46
Çizelge 4.5 Kırmızı çamurun malahit yeşili adsorpsiyonunun kinetik parametreleri...	47



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Alümina üretiminde kırmızı çamur oluşumunun şematik görüntüsü.....	8
Şekil 2.2 Eti Alüminyum A.Ş. Seydişehir İşletmesi kırmızı çamur atık barajı.....	12
Şekil 2.3 Macaristan’da meydana gelen kazanın görüntüleri.....	13
Şekil 2.4 Malahit yeşilinin okzatl yapısı ..	25
Şekil 2.5 Malahit yeşili.	25
Şekil 3.1 Laboratuvar tipi numune bölücü	26
Şekil 3.2 Karelaj yöntemi ile numune alma	26
Şekil 3.3 1ppm, 2,5ppm, 5ppm, 7,5ppm, 10ppm’lik malahit yeşili çözeltileri.	27
Şekil 3.4 100 ppm’lik Malahit yeşili çözeltisi.....	27
Şekil 3.5 Rigaku marka Miniflex 600 model XRD cihazı.	28
Şekil 3.6 LEO-EVO 40 SEM cihazı.	29
Şekil 3.7 FT-IR Perkin Elmer, Spectrum One spektrofotometre cihazı.	30
Şekil 3.8 Agilent marka Cary 60 model UV-Vis spektrofotometre cihazı.	31
Şekil 4.1 Kırmızı çamur adsorpsiyon öncesi ve 100 ppm malahit yeşili boya giderimi sonrası XRD desenleri.....	34
Şekil 4.2 100 ppm Malahit yeşili adsorpsiyon öncesi ve sonrası kırmızı çamur örneklerin SEM görüntüleri.....	35
Şekil 4.3 Kırmızı çamur adsorpsiyon öncesi ve 100 ppm malahit yeşili boya giderimi sonrası FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 4.4 Sıcaklık ve zamana bağlı 100 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu.	37
Şekil 4.5 Malahit yeşili adsorpsiyonu izotermi.	38
Şekil 4.6 Malahit yeşili adsorpsiyon kinetiği.	40
Şekil 4.7 Kırmızı çamur adsorpsiyon öncesi ve 200 ppm malahit yeşili boya giderimi sonrası XRD desenleri.....	41
Şekil 4.8 200 ppm Malahit yeşili adsorpsiyon öncesi ve sonrası kırmızı çamur örneklerin SEM görüntüleri.....	42
Şekil 4.9 Kırmızı çamur adsorpsiyon öncesi ve 200 ppm malahit yeşili boya giderimi sonrası FT-IR spektrumu.....	43
Şekil 4.10 Sıcaklık ve zamana bağlı 200 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu.	44
Şekil 4.11 Malahit yeşili boyasının adsorpsiyon izotermi.	45
Şekil 4.12 Malahit yeşili adsorpsiyon kinetiği.	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

mg	Miligram
ml	Mililitre
L	Litre
g	Gram
°C	Santigrad
mm	Milimetre
MSİ	Cevherin silis modülü
µm	Mikrometre
ppm	1 litre çözeltideki çözünen maddenin miligram cinsinden miktarı
XRD	(X-Işını kristalografisi),
SEM	(Taramalı elektron mikroskobu),
FT – IR	(Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi)
MY	Malahit Yeşili
UV-VIS	Ultraviyole ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi
Ce	Adsorpsiyondan sonra çözelti içerisindeki moleküllerin derişimi (mg/L)
K _F	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
n	Adsorpsiyon şiddeti
K _L	Adsorpsiyon Enerjisi veya Adsorplananın Adsorplanma Eğilimi ile İlgili Langmuir İzoterm Sabiti (L/mg)
q _{max}	Adsorplayıcının birim kütlesini tamamen doyurmaya yetecek (tek tabaka halinde)adsorplanan madde miktarını (mg/g)
R _L	Boyutsuz ayırma faktörü sabiti
q _t	Farklı t zamanlarda adsorplanan madde miktarını (mol/g),
q ₁	Adsorpsiyon kapasitesini (mol/g),
k ₁	Adsorpsiyon için birinci-dereceden hız sabitini (dk ⁻¹)
k ₂	Yalancı-ikinci dereceden hız sabiti (g mol ⁻¹ dk ⁻¹)'dir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Kırmızı Çamurun Adsorpsiyon Yöntemi İle Boya Gideriminde Kullanılabilirliğinin
Araştırılması

Serkan DUMAN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

56+VIII sayfa

2021

Danışman: Prof. Dr Musa SARIKAYA

Teknolojinin ve nüfusun artması hammadde ihtiyacını da artırmaktadır. Bu nedenle üretilen cevherlerin miktarı da her geçen gün artmaktadır. Üretilen cevherlerin ekonomik olmayan kısmı depolanarak ya ekonomik bir değeri olacağı anı ya da madenin ömrünü tamamlanmasının ardından sahanın rehabilitasyonunda kullanılmasını beklemektedir. Ancak bu süreçler orta ve uzun vadede başta çevresel olmak üzere başka sorunlara yol açmaktadır. Bir tesis atığının başka bir atık bertarafında kullanılması hem çevresel hem de ekonomik açıdan değerlendirmeye değer bir konudur. Bu nedenle alüminyum üretim tesisi katı atığı olan kırmızı çamurun boya gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Bu tez çalışmasında adsorban olarak ham kırmızı çamur kullanılmıştır. Başlangıç malahit yeşili boya konsantrasyonları 100 ppm ve 200 ppm olarak alınmıştır. (25°C, 40°C ve 60°C) sıcaklık ölçümlerinde aralıklı sürelerde örnekler alınarak UV-vis spektrometre kullanılmasıyla boya konsantrasyon takibi yapılmıştır. Kırmızı çamur ve malahit yeşili arasında temas süresi 180 dakika olarak sabit tutulmuştur. 100 ppm malahit yeşili boya çözeltisinden alınan veriler sonucuyla Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 17,783 mg/g ve 98,998 mg/g olarak hesaplanmıştır. 200 ppm malahit yeşili boya gideriminde ise Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 57,604 mg/g ve 202,55 mg/g olarak bulunmuştur. Çalışma kapsamında adsorpsiyon kinetik modelleri de incelenmiş ve çalışmanın yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kırmızı çamur; malahit yeşili; boya giderimi; Langmuir; Freundlich

ABSTRACT

Master Thesis

Investigation of Usability of Red Mud for Dye Removal by Adsorption Method

Serkan DUMAN

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Mining Engineering

56+VIII pages

2021

Supervisor: Prof. Dr. Musa SARIKAYA

The increase in technology and population also increases the need for raw materials. For this reason, the amount of minerals produced is increasing day by day. The non-economic part of the produced ore is stored, waiting to be used either in the rehabilitation of the field or when it will have an economic value after the mine has completed its life. However, these processes cause other problems, primarily environmental, in the medium and long term. The use of a plant waste in another waste disposal is an issue worthy of evaluation from both environmental and economic perspectives. For this reason, the usability of red mud, which is the solid waste of aluminum production plant, in paint removal was investigated.

In this thesis, raw red mud was used as adsorbent. Initial malachite green dye concentrations were taken as 100 ppm and 200 ppm. In temperature measurements (25°C, 40°C and 60°C), samples were taken at intervals and dye concentration was followed by using a UV-vis spectrometer. The contact time between red mud and malachite green was kept constant at 180 minutes. Based on the data obtained from 100 ppm malachite green dye solution, the adsorption capacity was calculated as 17,783 mg/g and 98,998 mg/g, respectively, according to Langmuir and Freundlich isotherm models. In 200 ppm malachite green dye removal, the adsorption capacity was found to be 57,604 mg/g and 202.55 mg/g, respectively, according to Langmuir and Freundlich isotherm models. Adsorption kinetic models were also examined within the scope of the study and it was determined that the study was suitable for the pseudo-second-order kinetic model.

Keywords: Red mud; malachite green; removal dye; Langmuir; Freundlich

1. GİRİŞ

İnsanların gelişen teknoloji ile birlikte yaşadığı şartların iyileştirme ihtiyacından dolayı endüstriyel çalışmalara önem verilmiştir. Endüstriyel çalışmaların artmasından dolayı çevresel problemler ortaya çıkmıştır. Sosyal ve ekonomik anlamda endüstriyel gelişmelerin sonucuna bağlı olarak çevreye ve doğaya zarar veren kirleticiler ve atıklar meydana gelmiştir.

Endüstriyel gelişmelerin sonucunda meydana gelen atıkların çevreye doğal yollarla yayılmasıyla doğada çevre kirliliğine neden olmakta ve içme suyu kaynaklarına da zarar vermektedir. Yaşanan bu durum sonucunda atıkların bertaraf edilmesi ve atıkların yeniden değerlendirilmesi, kirlenen su kaynaklarının çevreye zarar vermesi önlenerek atık suların çevreye zararsız hale getirilmesi sağlanmalı ve içeriğinde zararlı metallerin yer aldığı endüstriyel atıkların çevreye zararsız hale getirilerek endüstriyel ihtiyaçlarda yeniden değerlendirilebileceği olanakları araştırmak gereklidir.

Madencilik faaliyetleri sonucunda oluşan atıklar diğer sanayi gelişmeleri sonucunda oluşan atıklardan farklılıklar gösterebilmektedirler. Isıl ya da kimyasal proses uygulamalar sonucunda oluşan atıklar gelişmekte olan teknolojiye bağlı olarak yeniden hammadde haline getirilebilmektedir. Katı atıkların değerlendirilebilmesi konusunda depolama şekilleri belirlenen katı atıkların çökmesi sonucunda meydana gelen suyun bir kısmının tekrardan proses tesislerine girebileceğinden dolayı arıtma işlemleri uygulanmasından sonra proses atıkları atık barajlarında biriktirilmektedir.

Boksit cevherinden alümina üretimi için Bayer Prosesi yöntemi uygulanmakta ve bu yöntem uygulanırken atık ürün olarak kırmızı çamur katı atığı oluşmaktadır. Boksit cevherinin değerlendirme şartları için uygulanan proses yöntemleri sonucunda 0,8-1,5 ton ortalama aralıklarında kırmızı çamur atığı meydana gelmektedir. Dünya genelinde kırmızı çamur birikimi yıllık ortalama 120 milyon ton oranlarında artış göstermektedir. Biriken kırmızı çamur atığı dünya genelinde 3.5 milyar ton olduğu tahmin edilmektedir (Kalsen, 2018).

Kırmızı çamur (pH 10-13) değer aralıklarında yer alan, yüksek bazik özellikli bir atıktır. Kırmızı çamur yapısında As, Al ve V gibi tehlikeli maddeler bulundurmasından dolayı rüzgarın ve doğa olaylarının da etkisiyle çevreye yayılarak çevre sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Genellikle kırmızı çamur atık barajlarında depolanmasından dolayı kırmızı çamuru değerlendirme çalışmalarına devam edilmektedir. Depolanan kırmızı çamurun arazi kaybına yol açması, çevre kirliliği ve su kaynaklarını olumsuz yönde etkilemesi, kırmızı çamur için olumsuz bir durum sergilemektedir. Atık depolarında kullanılan kırmızı çamurun değerlendirilmesi için dolgu malzemesi olarak taş ocağı, arazi doldurma, yol yapımı için değerlendirme çalışmaları halen devam etmektedir.

Ayrıca, kırmızı çamurdan cam, seramik, katalizör, inşaat malzemesi, renklendirici, su arıtma gibi çeşitli sektör gruplarında değerlendirme çalışmalarında bulunmaktadır. Kırmızı çamur günümüz koşullarında ekonomik olarak değerlendirilemediğinden dolayı piyasalarda az talep görmüştür.

Kırmızı çamurun değerlendirilmesi çalışmalarında içeriğinde bulunan değerli elementlerin geri kazanılması için çalışmalar yapılmıştır. Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , SiO_2 , CaO ve TiO_2 bileşiklerini yapısında bulunduran kırmızı çamurun ayrıca ekonomik değeri yüksek olan nadir toprak elementlerini de “Y, Nd, Sc, La, Ga, Ce” yapısında bulundurmaktadır. (Eray, 2018).

Kırmızı çamur numunesi Eti Alüminyum A. Ş. Tesislerinde proses sonucunda elde edilmiş olup kırmızı çamur içeriğindeki element ve bileşiklerin belirlenmesi çalışmalarında sıvı içerikte 3 g/L Na_2O ile Al_2O_3 bileşiklerini içerdiği, katı içerik halinde ise %36 Fe_2O_3 , %20 Al_2O_3 , %16 SiO_2 , %10 Na_2O , %5 TiO_2 vb. bileşiklerini yapısında bulundurmaktadır.

Proses kapsamında üretilen boksit cevherinin yaklaşık %45-48'i kırmızı çamur katı atık halinde yer almaktadır. Geri dönüşüm imkânı kısıtlı olan kırmızı çamur katı atığının geri dönüştürme çalışmalarına bağlı olarak %1,6 değer oranlarında geri değerlendirme olanakları mevcuttur. Proses sonucunda oluşan ve depolama alanlarında bekletilen kırmızı çamur içeriğindeki NaOH'ten dolayı pH değeri 12-14 değerlerinde

olan ve oldukça yakıcı/alkalin bir kimyasaldır. Bu nedenlerden dolayı doğaya ve çevreye zarar verme ihtimali muhtemeldir (Arslan, 2016).

Adsorpsiyon işlemi, çözünmüş maddelerin buhar, gaz, sıvı molekül yapılarının bir katı yüzeyine tutunmaya çalışması ya da derişim (konsantrasyon) artması veya azalması işlemlerine ‘adsorpsiyon’ adı verilmektedir. Adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için birbirinden farklı iki fazın ‘gaz-katı, sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-sıvı’ ara kesitlerinde oluşması gerekmektedir (Şengül, 1997).

Tüm katılar çok veya az miktarlarda adsorplasma özelliğindedir. Ayrıca plastik yapısındaki ve metal halindeki kristal yapıları katılarda adsorplanmaktadır. Kömürler, doğal katılar, bazı metal filizleri ve zeolitler, katalizörler ve bazı değerli seramikler adsorplanma özelliğine sahiptirler (Solmaz, 2020).

Literatür araştırmalarında kırmızı çamurun boyar maddelerin giderimine yönelik birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazılarının kısaca özetleri aşağıda verilmiştir.

Namasivayam ve diğ. (2001), asit violet boyasının gideriminde kırmızı çamuru kullanmışlardır. 10 ppm – 40 ppm başlangıç boya konsantrasyonlarında çalışma yapılmış ve Langmuir, Freundlich izoterm modellerine göre çalışmalar yapılmış, Langmuir izotermine göre adsorpsiyon kapasitesinin 1,37 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Violet boyası ve kırmızı çamur arasındaki adsorpsiyon işleminin esas olarak iyon değişimlerinden kaynaklı olduğunu ifade etmişlerdir. Asit violet ile zenginleştirilmiş, atık sulardan renk giderimi için arıtma tesisi tasarlamada yararlı olabileceği görüşüne ulaşmışlardır.

Namasivayam ve diğ. (2002), kırmızı çamurun procion turuncusu boyasının gideriminde farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında, karıştırma süresinde, adsorban dozajında ve pH'da araştırmışlardır. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri incelenmiştir. Desorpsiyon ve adsorpsiyon mekanizmaları araştırılmış, pH değerleri tespit edilip incelenerek pH değerinin 11 olduğu değerinde maksimum %32 desorpsiyon olduğunu belirlemişlerdir. Adsorpsiyon, Freundlich izoterm modellerinin uygun olduğunu, boyanın maksimum %82 uzaklaştırılabildiğini bildirmişlerdir.

Tor ve Çengelöğlü (2006), kongo kırmızısı boyasının gideriminde kırmızı çamuru aktif olarak kullanmışlardır. Adsorpsiyon dengesine 90 dakika içinde ulaşıldığını ve

Langmuir izotermi, Redlich–Peterson ve Freundlich izotermlerine uygun olduğunu, kırmızı çamurun bir adsorban olarak kullanılmasının ekonomik olabileceğini belirtmişlerdir.

Li ve diğ. (2017), kırmızı çamur kullanarak sentezledikleri hiyerarşik gözenekli γ -AlOOH ve γ -Al₂O₃ mikroküreleri elde etmek için deneylerde kırmızı çamuru denemişlerdir. Kırmızı çamurun yapısında yer alan NaAlO₂ ile 6 saat boyunca 150 °C'de hidrotermal işlem uygulamışlardır. İşlem sonucunda gözenekli yapıya sahip olan spesifik yüzey alanına sahip hiyerarşik gözenekli γ -AlOOH ve γ -Al₂O₃ mikroküreleri oluşturulmuştur. Metilen mavisini için mikroküreler çok verimli adsorpsiyon sergilemişlerdir. Mikrokürelerinde metilen mavisine ait en yüksek adsorpsiyon kapasiteleri (q_m), sırasıyla 953,0 mg/g ve 1587,6 mg/g'dir. Bu çalışma boyaların uzaklaştırılması için potansiyel adsorbanlar olarak kırmızı çamurun kapsamlı kullanımına dair yeni bir anlayış sağlar ve ayrıca kataliz ve diğer ilgili alanlarda gözenekli yapıların gelecekteki potansiyel uygulamalarını araştırma imkanı oluşturmuştur.

Kazak ve diğ. (2017), kırmızı çamur ve sukrozdan oluşan karbon küre kompozitler hazırlamışlardır. Metilen mavisini gideriminde kendi bileşenlerinden daha yüksek giderim verimi gösterdiğini belirtmişlerdir. Adsorpsiyon dengesine 60 dakika içinde ulaştığını ve adsorpsiyon kapasitesinin 76,92 mg/g olduğunu ve Langmuir izoterm modeline uygun olduğunu bildirmişlerdir.

Akbıyık (2018), kırmızı çamur ozon ile modifiye edilmiş ve sulu çözeltilerde bulunan İndigo Blue GLF boyar maddesinin gideriminde kullanmıştır. 5 ppm boyar maddede gerçekleştirilen çalışmalarda, 4 g/100 ml adsorban dozu ve 30 dk temas süresi uygulandığında ham kırmızı çamur ve ozon ile aktif edilmiş kırmızı çamur için sırasıyla % 70,24 ve % 80,99 giderim verimleri elde edilmiştir.

Babu ve diğ. (2019), indigo karmin boyasının gideriminde kırmızı çamur kullanmış ve en iyi çalışma koşulları altında, indigo karmin boyasının toplam uzaklaştırma oranının %94,0 olduğunu ve adsorbanın Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerini kullanarak 62,6 mg/g adsorpsiyon kapasitesini tespit etmişlerdir ve 0,9962 korelasyon katsayısına sahip Langmuir modeline uyum sağladığını bulmuşlardır.

Karpuz (2020), montmorillonit, montmorillonit katkılı sodyum aljinat bazlı mikro küre, kırmızı çamur, kırmızı çamur katkılı sodyum aljinat bazlı mikro küre ve sodyum aljinat mikro

küre kullanarak malahit yeşili, çinko ve malahit yeşili-çinko karışımından boyar madde ve ağır metal giderimini araştırmıştır. Kırmızı çamur katkılı sodyum aljinat bazlı mikro küre ile, malahit yeşili, çinko ve malahit yeşili-çinko karışımının gideriminde maksimum adsorpsiyon verimleri sırası ile sırası ile %97,72, %99,88, %78,8, %88,2, kırmızı çamur katkılı sodyum aljinat bazlı mikro küre üzerine olduğunda ise %43,64, %71,6, %42,4, %50,64 olduğu belirlenmiştir.

Thakare ve diğ. (2020), asit ile aktive edilen kırmızı çamur metilen mavisinin gideriminde kullanılmıştır. Langmuir izoterm modeli kullanılarak SEM analizi ve FT-IR analizleri yapılmış başlangıç boya konsantrasyonu 10 ppm olan boya çözeltisinde adsorpsiyonun dengeye gelme süresinin 75 dakika sürdüğü ve %80 boya giderim verimine ulaşıldığı belirtilmiştir. Metilen mavisinin sudan uzaklaştırılmasında kırmızı çamurun uygulanabilir olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Chegeni ve diğ. (2021) yaptıkları çalışmada boksit ve kırmızı çamur ilave edilmiş kompozitler hazırlamışlardır. Bu kompozitler ile fotokatalitik yöntem kullanarak Rhodamin-B boya giderimini araştırmışlardır. Kırmızı çamur ilavesinin fotokatalitik bozunmada boksitten daha etkili bir sonuç olduğunu bildirmişlerdir.

Bu tez çalışmasında çevresel sorunlara yol açma olasılığı yüksek ve endüstriyel atık olarak tanımlanan kırmızı çamurun adsorplama yeteneğinin boya gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla malahit boyasının gideriminde adsorban olarak ham kırmızı çamur kullanılmıştır. Araştırma ve çalışma sonuçlarında bulunan değerlere bağlı olarak Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi incelenmiştir.

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1.Kırmızı Çamur Oluşumu

Boksit cevherinden alümina üretimi Bayer Prosesi yöntemi ile gerçekleşmektedir. Bayer Prosesi, boksit cevherinin yüksek sıcaklıklarda kostik soda (NaOH) ile çözündürülüp, çözünmeyen fraksiyonların 'kırmızı çamurun' filtre edilmesi ile metal yüklü çözeltiden alüminyum hidroksit kristallerinin çöktürülmesi işlemi yapılarak kalsine edilmesidir (Kalsen, 2018). Kırmızı çamur içeriğinde demir ve titan oksitleri bulunduran, sodyum alüminat çözeltisinden ayrılan, çözünmeyen sodyum alüminyum silikatları içeren bir atıktır (Özgün, 2012).

Bayer prosesi ile boksit cevherinden alümina üretimin sağlanırken, yaklaşık olarak 4-5 ton boksit cevherinin proses işlemi sonucunda 2 ton alümina, 2 ton alüminadan 1 ton alüminyum meydana gelmekte ve 1 ton alüminyum metali oluşumu içinde 2 ton kırmızı çamur atığı meydana gelmektedir (Varol, 2019).

Günümüz teknolojisinde dünya genelinde boksit cevherinden alümina elde etme çalışmaları genel olarak üç farklı çalışma sonucunda gerçekleşmektedir. Bu üç yöntem; Bayer prosesi, Sinter prosesi ($Al_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaAlO_2 + CO_2$ 900-1100°C) ve Birleşik proses yöntemleridir. Birleşik proses, Bayer prosesi ve kırmızı çamurun Na_2CO_3 ile CaO kullanarak sinterleme yapılmasıdır.

Günümüz şartlarına ekonomik olarak tercih edilen proses yöntemi Bayer prosesidir.

Boksit cevherinden alümina üretimi Bayer prosesi yöntemiyle yüksek sıcaklık ve yüksek basınç şartlarında NaOH (sodyum hidroksit) çözeltisinin reaksiyon işlemi ile gerçekleşmekte, boksitin içeriğinde yer alan alüminanın (Al_2O_3) sıvı faza geçmesi sonucuyla oluşum göstermektedir. Reaksiyon koşullarının gerçekleşmesiyle oluşan sodyum alüminat çözeltisi kristalizasyon (dekompozisyon) sonucuyla beyaz renkte alüminyum hidroksit (hidrat, $Al(OH)_3$) olarak çöktürülüp filtreleme işlemi yapılması sonucu meydana gelmektedir. Meydana gelen hidrat , yüksek sıcaklıkta akışkan yataklı fırın yada döner fırın kalsine

edilmesiyle; içeriğindeki kimyasal ve fiziksel suyun atılması sonucunda alümina meydana gelmekte ve böylece Bayer Prosesi işlemi gerçekleşmektedir (Arslan, 2016).

Bayer prosesinde, boksit cevherinden (böhmitik, gibsitik, dijasporik) NaOH çözeltisi ile yüksek basınç ve yüksek sıcaklık şartlarında Al_2O_3 sıvı fazda toplanılır. Oluşan çözelti çöktürülmesi ile filtrelenmektedir.



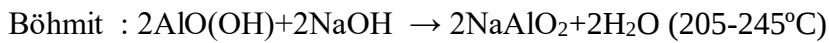
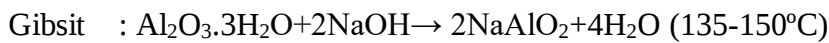
Süzülmüş alüminat çözeltisi soğutma işlemi uygulanarak gibsit (alüminyum hidroksit) çöktürme işlemi yapılır.



Tepkime sonunda meydana gelen gibsit (alüminyum hidroksit) kristalleri 980-1000°C'de kalsine işlemi gerçekleştirilerek alümina oluşturulmaktadır.



Reaksiyon gerçekleşmeden önce cevherin tane boyutu küçültülmesi proses verimini etkilemekte, prosesin daha verimli olmasını sağlamaktadır. Fakat bu işlem şartları boksit cevherinin mineralojik faz özelliklerini etkilemektedir. Bu etkilenme işleminden en fazla alümina fazı etkilenmekte, kostik soda içerisinde parçalanma kolaylığı aşağıdaki sıralamada azalma göstermektedir.

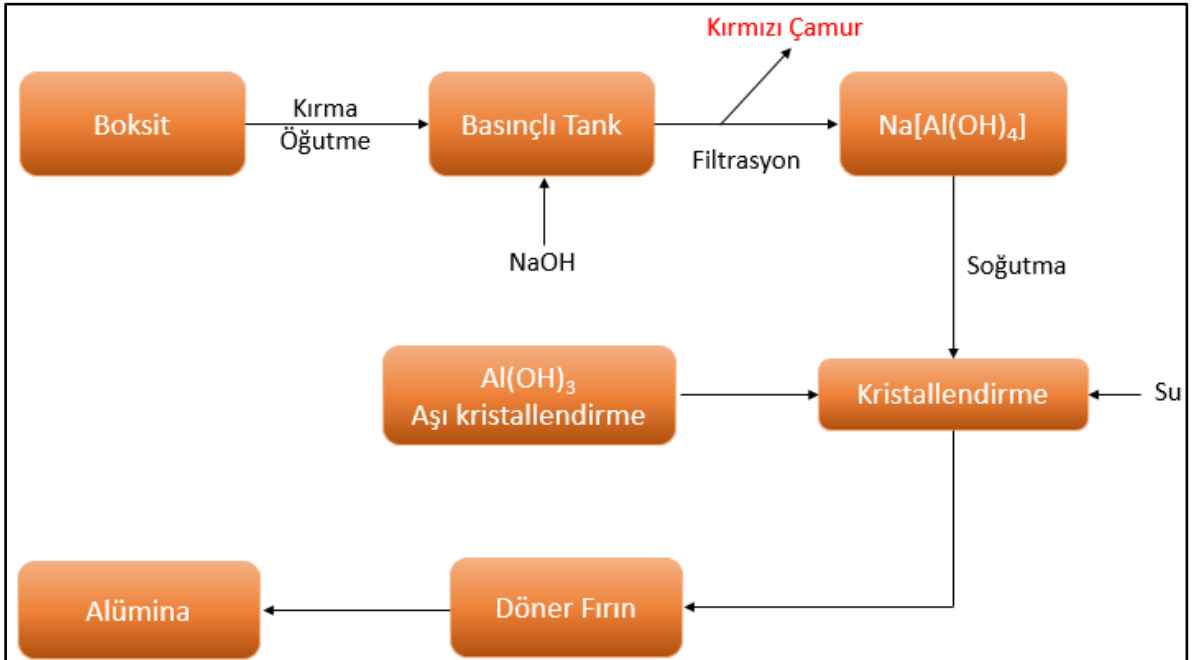


Boksit cevherinden alümina kazanımı prosesi altı bölümde meydana gelmektedir. Bu bölümler;

- Prosese hammadde hazırlığı, yaş öğütme ile kırma bölümleri,
- Kırmızı çamur ve otoklavlar bölümleri,
- Kristalizasyon, dekompozisyon ve hidrat filtrasyon bölümleri,
- Evaporasyon (buharlaştırma) bölümleri

- Kurutma bölümleri ve
- Kalsinasyon bölümleridir (Arslan, 2016).

Bayar Prosesinde üretilecek olan cevherin hammaddesi hazırlanılırken boksit cevherinin silis modül kısmının yaklaşık 7-8 olacağı bir şekilde işlenebilecek hale getirilmesi sağlanmaktadır. Boksit cevherinin çekiçli kırıcı yardımı ile 25mm'nin altına kırılarak değirmenlere beslenmektedir. Değirmenlerde boksit cevheri buharlaştırma bölümünden gelen kuvvetli çözelti ve proses sistemi esnasında gerçekleşen kostik miktarındaki azalmayı karşılayacak miktarlarda kostik ilavesi ile yaş öğütme işlemi gerçekleştirilmektedir. Al_2O_3 'ün sıvı fazda kırmızı çamur ve oktozlar bölümünde, öğütülmüş boksitin NaOH çözeltisi ile reaksiyona girmesi ile reaksiyon gerçekleşerek Al_2O_3 'ü sıvı olarak alınmaktadır. Kırmızı çamur atığında çözünmemiş halde bulunan bileşiklerin (kırmızı çamur) çöktürülmesi ile temiz Sodyum Alüminat ($NaAlO_2$) çözeltisi oluşturularak kırmızı çamur yıkama işlemi sağlanarak atık barajlarına gönderilmektedir. Şekil 2.1'de boksit cevherinden alümina oluşumunu ve bu süreç esnasında kırmızı çamurun elde edildiği şematik proses verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi kırmızı çamurun elde edildiği yer boksitin basınçlı tank içerisinde NaOH ile muamelesinden sonra filtrasyon bölgesindedir. Bu nedenle bu atığın pH değeri yüksek alkalidir.



Şekil 2.1 Alümina üretiminde kırmızı çamur oluşumunun şematik görüntüsü (Çetinkaya, 2018)

Mineralojik analiz yapılırken kullanılacak cevherin kaynağı ve cevherin değerlendirilmesi için tercih edilen proses yöntemine bağlı olarak mineralojik analiz değişim göstermektedir. Boksit kaynağı ve kırmızı çamurun mineralojik analizi de üretim prosesinden etkilenecek değişim gösterir. Kırmızı çamur içeriğinde boksit cevherinin yapısından aldığı (kaolin, anataz, kalsit, böhmit, götit, gipsit, hematit, kalsiyum ferrit) ve Bayer prosesi işlemi gerçekleşirken meydana gelen bileşiklerden oluşmaktadır. Mg, K₂O, V₂O₅ gibi elementlerin de kırmızı çamur yapısında yer aldığı bilinmektedir (Kaya, 2010). Uygulanan Bayer Prosesinde oluşan kırmızı çamurun içeriği, ana bileşenleri Çizelge 2.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Kırmızı çamur bileşenlerinin bulunduğu mineraller ve yapıları (Kalsen, 2018)

Bileşen	Mineralojik Adı	Yapısı
Al ₂ O ₃	Gipsit	Al(OH) ₃
	Böhmit	γ-AlOOH
	Diyaspor	α-AlOOH
	Sodalit	Na ₄ (Si ₃ Al ₃)O ₁₂ Cl
	Kankrinit	Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ (CO ₃)(H ₂ O) ₂
	Kaolinit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Fe ₂ O ₃	Hematit	Fe ₂ O ₃
	Gotit	FeOOH
	Manyetit	Fe ₃ O ₄
	İlmenit	FeTiO ₃
SiO ₂	Kuvars	SiO ₂
	Sodalit	Na ₄ (Si ₃ Al ₃)O ₁₂ Cl
	Kankrinit	Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ (CO ₃)(H ₂ O) ₂
TiO ₂	Rutile	TiO ₂
	Perovskit	CaTiO ₃
	Anataz	TiO ₂
Na ₂ O	Sodalit	Na ₄ (Si ₃ Al ₃)O ₁₂ Cl
	Diğer Sodyum Bileşikleri	NaOH, NaHCO ₃
CaO	Kalsit	CaCO ₃
	Kalsiyum Silikat	CaSiO ₄
	Perovskit	CaTiO ₃

Bayer prosesi işleminde meydana gelen kırmızı çamur katı atığının içeriğinde nadir toprak elementlerinin bulunduğu bilinmektedir (Krishnamurthy ve Gupta, 2015). Nadir toprak elementleri, Sc, Y ve 15 elementlik lantanit grubunu(Ce, Tm, Pm, Eu, Pr, Sm, La, Lu, Tb, Yb, Gd, Dy, Nd, Er, Ho) kapsayan spesifik özelliklere sahip 17 metalik element grubudur. Kırmızı çamur içeriğinde ekstrakte edilebilir miktarlarda Sc, La, Ce, Y gibi önemli nadir toprak elementleri yer almaktadır. Kırmızı çamur atığının kimyasal içeriği farklı ülkelerde bulunan tesislerden alınan numuneler ve alınan kırmızı çamur numunelerinin kimyasal analizleri Çizelge 2.2’de verilmiştir (Kalsen, 2018).

Çizelge 2.2 Farklı tesislerden alınan kırmızı çamur atığının kimyasal analizi

Ülke	Tesis	İçerik (Ağ. %)					
		Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Na ₂ O	CaO
Türkiye	Seydişehir	36,94	20,39	4,98	15,74	10,1	2,23
İtalya	Eurallumina	35,2	20	9,2	11,6	7,5	6,7
İngiltere	ALCAN	46	20	6	5	8	1
Fransa	Aluminum	26,62	15	15,76	4,98	1,02	22,21
	Pechiney						
Kanada	ALCAN	31,6	20,61	6,23	8,89	10,26	1,66
Avustralya	AWAAK	28,5	24	3,11	18,8	3,4	5,26
Brezilya	Alunorte	45,6	15,1	4,29	15,6	7,5	1,16
Almanya	AOSG	44,8	16,2	12,33	5,4	4	5,22
İspanya	Alcoa	37,5	21,2	11,45	4,4	3,6	5,51
ABD	RMC	35,5	18,4	6,31	8,5	6,1	7,73

Boksit cevherinin Bayer prosesi ile işlem görmesi sonucunda %35-40 oranlarında kırmızı çamurun yapısına geçmekte, daha sonraki süreçte yıkama işlemi sağlanarak atık barajlarına pompalanmaktadır.

Boksit cevherinden alümina üretebilmek için 3 uygulama yapılmaktadır. Asidik uygulamalar, bazik uygulamalar ve elektrotermik uygulamalardır (Çetinkaya, 2018). Genel olarak tercih edilen uygulama bazik uygulamalardır. Silikası düşük olan cevherler için ‘Bayer Prosesi’, silikası yüksek olan cevherler içinse ‘Deville-Pechiney Prosesi’ bazik yöntemleri kullanılmaktadır. Alümina cevheri elektrotermik yöntem ve asidik yöntemlerin

uygulanması sonucunda oluştuğundan yeteri kadar saflıkta olmamaktadır ve de bu yüzden genel olarak tercih edilmemektedir (Özgün, 2012).

Alümina cevheri asidik yöntemlerin uygulanmasına bağılı olarak oluştuğundan saf halde değıldir. Elektrotermik yöntemin ekonomik olarak maliyetleri yüksek olan cihaz ve ekipmanlardan dolayı ekonomik olmamaktadır (Arslan, 2016).

Elektrotermik yöntemlerin uygulanması sırasında elektrik enerjisinin kullanımı çok fazla miktarlarda olmaktadır ve de yöntem sonucunda oluşan alümina yeterli saflıkta olmaması nedeni ile çok fazla tercih edilmemektedir (Kara ve Emrullohoğlu, 1995).

Bazik yöntemler ile boksit cevheri , basıncın ve ısınn etkisine bağılı olarak Na_2CO_3 ya da NaOH çözeltileri ile reaksiyona girmesiyle sodyum alüminat çözeltilisini meydana getirir. Boksit cevheri kalıntısında ise boksit cevheri yapısında yer alan titanyum, kalsiyum oksitler ve demir cevherleri bazik çözelti ile reaksiyona girmemesinden kalıntı olarak boksitin yapısında yer alırlar. Silika ise tamamen reaksiyona girmez fakat kısmen reaksiyona katılması ile bileşik halinde olan sodyum alüminyum silikası oluştururlar. Cevherin silika içeriğindeki alüminyum ve alkali miktarlarında azalma oluşmaktadır.

Boksit cevherinin silis modülünde ($\text{MSi} = (\% \text{Al}_2\text{O}_3) / (\% \text{SiO}_2)$) önem arz etmektedir. Bazik yöntemlerin tercih edildiğı silikası düşük içerikli cevherlerde “Bayer prosesi”, silikası yüksek cevherler içinde “Deville – Pechiney prosesi” uygulamaları tercih edilen proseslerdir. Sinter prosesi ve Bayer prosesinin beraber uygulandığı “Kombine prosesi” vardır (Göral,1999).

2.2. Kırmızı Çamur Depolanması ve Çevresel Sorunlar

Kırmızı çamurun depolanması; atık barajlarının oluşması gibi çeşitli problemleri meydana getirebilir. Bunlar;

- Atık barajlarının bakım, onarım maliyetleri,
- Atık barajlarının alümina üretimine bağılı olarak daha geniş alanlara dağılmasından dolayı satın alma maliyetleri,
- Atık barajlarında oluşan kostikten dolayı yaşayan organizmalar için risk oluşturması ve atık barajında meydana gelen sızıntı sorunlarına yol açabilmektedir.

Ayrıca, kırmızı çamurun yüksek alkali içeriğinden kaynaklı olarak bulunduğu çevredeki toprağın su ve gübre bünyesini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Şekil 2.2’de Konya ili Seydişehir ilçesinde bulunan kırmızı çamur atık barajı yılda ortalama 50.000 ton – 2.000.000 ton aralığında kırmızı çamur atığı depolanmakta olduğu düşünülmektedir. Atık barajlarında yer alan kırmızı çamurun endüstri sektöründe değerlendirilmesine yönelik çalışmalar günümüz koşullarında devam etmektedir (Göral, 1999).



Şekil 2.2 Eti Alüminyum A.Ş. Seydişehir İşletmesi kırmızı çamur atık barajı

Alümina fabrikaları kırmızı çamurları barajlarda, kanallarda, derin göller gibi alanlarda biriktirmektedir. Kırmızı çamur yüksek pH (kostik soda) içeriğinden dolayı, atık hacminin de geniş alan kaplamasından kaynaklı çevresel sorunlara neden olmaktadır.

Kırmızı çamur içeriğindeki alkali çözeltisinin yer altına sızmasından kaynaklanan tehlikeli durum oluşturmaktadır. Kırmızı çamurun depolandığı alanlarda pH, kalsiyum, sodyum ve klorit içerikleri incelenerek kırmızı çamur depolama alanlarında sızıntının olup olmadığı hakkında çalışmalar yapılmaktadır. Atık barajlarında depolanan kırmızı çamur atığı özellikle yaz aylarında sıcaklığın çok yüksek olmasından dolayı kuruyarak toz haline gelir. Rüzgarın etkisiyle çevreye yayılan toz halindeki kırmızı çamur hava kirliliğine neden olmakta ve canlı sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir (Uzun, 2006).

Dünya genelinde yıllık kırmızı çamur üretiminin 120 milyon ton civarlarında olduğunun ve depolanan kırmızı çamur birikmiş miktarlarının da 2,7 milyar tonun üzerinde olduğu yapılan araştırmalar tarafından bilinmektedir (Özgün, 2012). Kırmızı çamurun değerlendirme olanakları sonucunda kazanılabilen miktar ise oldukça düşüktür.

Macaristan'ın Ajka bölgesinde 2010 yılında kostik atık rezervuar zincirinde meydana gelen kazada onlarca kişi hayatını kaybetmiş ve maddi zarar da meydana gelmiştir. Şekil 2.3'de bu kazaya ait görüntüler vardır. Şekil 2.3a'da görüldüğü gibi rezervuar yaklaşık genişliği 50 metre ve yüksekliği 22 metre olacak şekilde yıkılmıştır. Bu kaza sonucunda etkilenen bölgenin üstten görünüşü Şekil 2.3.b ve NASA tarafından verilen uydu görüntüsü de Şekil 2.3.c'de görülmektedir. Kırmızı çamur nötralizasyon işleminden geçirilmeden atık havuzunda biriktirilmektedir. Bu nedenle toksik değil ama aşındırıcı özelliğine sahiptir. (Katai ve Cseph, 2010). Toprakların yüksek kırmızı çamur dozlarında yıkanması, toprak yapısını bozmuş ve ekilen toprakların toprak agregalarında mavi-gri lekelerin tanık olduğu yerel anaerobik bölgeler oluşturmuştur. Genel olarak, verim verileri ve bitki kompozisyonu, kırmızı çamurla kirlenmiş topraklar için temel endişenin tuz hasarı olduğunu göstermektedir. pH artışına bağlı eser metal eksikliği kısa vadede rol oynayan bir faktör değildir, yeni başlayan P eksikliği ise P gübrelemesinin gerekli olabileceğini düşündürür. Kırmızı çamurla kirlenmiş topraklarda tuzluluğun giderilmesi için önlemler alınmalıdır (Ruyters ve diğ. 2011).



Şekil 2.3 Macaristan'da meydana gelen kazanın görüntüleri

2.3. Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi

Alümina ihtiyacının artması ve alümina üretiminin artması ile birlikte kırmızı çamur miktarındaki artışta çoğalmaktadır. Kırmızı çamurun yaklaşık %40-60 oranları miktarlarında yapısında su içeriğine sahip olan kırmızı çamur atığı eğer kostik rejenerasyonuna maruz kalırsa kahverengi çamur, eğer kostik rejenerasyonuna maruz kalmamışsa kırmızı çamur olarak isimlendirilir. Bayer prosesi işlemi sonucunda oluşan kırmızı çamur ortalama olarak 1 ton alümina veya 0,5 ton alüminyum metali üretebilmek için ortalama 1 ton kırmızı çamur katı atığı (kuru baza göre) oluşmaktadır (Arslan, 2016).

Kırmızı çamurun değerlendirilmesi konularında çeşitli çalışmalar hala araştırılmaya devam etmektedir. Kırmızı çamurun atık barajlarında toplanması da çevresel problemleri beraberinde getirmiştir. İçeriğinde alkali ve mikron düzeyindeki partiküller bulunduran (1µm-2 mm) kırmızı çamur atığının çeşitli etkenlerle çevreye yayılmasıyla çevre sağlığını olumsuz etkileyebilecek bir tehlikeli durum içermektedir (Akıncı, 2004).

Kırmızı çamur yapısında yer alan element ve bileşiklerin geri kazanılmasına yönelik çalışmalar yapılmakta olup, kırmızı çamura farklı iş kollarında değer kazandırma, kırmızı çamurun çevresel etkilerini azaltılmaya veya kırmızı çamurun susuzlandırmaya yönelik etkilerini azaltmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır (Arslan, 2016) .

Kırmızı çamur katı atığını değerlendirmek için yapılan bir çalışmada kırmızı çamur katı atığının % 90'ının tane boyutunun -10 µm'nun daha altındaki değerlerde olmasından dolayı manyetik, gravite, boyutsal ayırma yöntemlerinin etkisinin olmadığı belirtilmiştir (Yalçın, 1996).

Sinter veya izabe yöntemi ile pik demir üretimi ve cürufların işlenmeye çalışılması haricinde çeşitli değerlendirme yollarına gidilmiştir (Arslan, 2016). Bunlar;

- Yükseltgen kavurma işlemi gerçekleşirken, Vanadyum içeriğine sahip konverter cürufların inert katkı maddesi olarak,
- Çimento katkısı olarak,
- İnşaat sektöründe ve ısı sistemlerinin izolasyonunda kullanılmak üzere,
- Kömürün sıvılaştırılmasında katalizör,
- Aşındırıcı,
- Adsorban olarak atık su ve gaz arıtımında,

- Yapay agrega hammaddesi,
- Seramik yer karosu pigmenti,
- Kauçuk endüstrisinde dolgu maddesi olarak,
- Karayolu oluşturulurken yatak malzemesi olarak kullanımına ve radyoaktif içerikli atıkların bertaraf edilmesi çalışmalarında hammadde olarak kullanımına,
- Ekilebilir toprak ıslahında kullanımlarıdır.

Kırmızı çamurdan demir kazanımı için yapılan değerlendirme çalışmalarından pik demirin indirgenmesi için sinter ve izabe işlemleri kullanılarak demir kazanılmaya çalışılmış, izabe işlemi sırasında cürufun yapısına dahil olan alümina , zirkonyum, toryum, uranyum, sodyum oksit, titanyum dioksit ve nadir toprak elementlerini liç işlemleri ile kazanımı, klorinasyon, kristalizasyon, hidrolik çöktürme, sıvı-sıvı ekstraksiyonu gibi yöntemlerle elde edilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalardan sonra cürufun liç atığını değerlendirmeye yönelik çimento yapımı, gübre yapımı gibi değerlendirmeye yönelik faaliyetlerde bulunulmuştur (Borra vd. 2015).

İnşaat sektörü ve çimento sektöründe değerlendirme olanaklarında kullanılan kırmızı çamur, içerik olarak Fe_2O_3 bulundurmasından dolayı, klasik çimento üretimlerinde Fe_2O_3 %1-2 pirit sinteri kullanıldığından kırmızı çamur çimento sektöründe değerlendirilmeye çalışılmıştır (Uzun, 2006).

Kırmızı çamur hafif yapı malzemelerinde ve yol yapım inşaatlarında değerlendirme çalışmaları da yapılmıştır. Yol inşaatında deneme yapılmış olan kırmızı çamur, yol yapımında dolgu malzemesi olarak “ Building Material Research Institute ve GFR (Vaw) ile beraber yaptığı çalışmada 1972 yılına kadar yol çalışması yapmış, 30.000 m² deneme yolu oluşturmuşlardır” (Uzun, 2006).

Hafif yapı malzemesinde ise ısı izolasyon maddesi üretiminde değerlendirmek için kırmızı çamur atığından tuğla yapım aşamasında değerlendirilmeye çalışılmıştır (Uzun, 2006).

Seramik sektöründe de değerlendirme çalışmaları yapılan kırmızı çamur, içeriğindeki SiO_2 , CaO , Na_2O gibi oksitleri içermesinden dolayı seramik sektöründe değerlendirme çalışmalarında bulunulmuştur (Kara ve Emrullaoğlu, 1994).

Kimya sektöründe de değerlendirme çalışmalarında bulunulan kırmızı çamur atığının, sıvılardan ve gazlardan SO_2 , H_2S , S arıtımını gerçekleştirmek amacıyla gaz temizlemede değerlendirilmeye çalışılmış, sulardan ise arseniği uzaklaştırmak amacıyla araştırmalarda da bulunulmuştur. Ayrıca, çeşitli kimya sektörlerinde kauçuk endüstrisi, depo kaplamalarında, boru yapımında pigment olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır (Uzun, 2006).

Kırmızı çamur atığı bazı proses tesislerinde Al üretiminden sonra kırmızı çamurun deniz altlarında depolandığı bilinmektedir. Setli geçirgen olmayan bir havuzda kırmızı çamur toplanmaktadır. Fakat kırmızı çamur kullanımları için çalışmalar, değerlendirilmeler yapılmış olsa da bu denenen yöntemlerin hiçbirisi ekonomik anlamda katkı sağlayamamıştır (Akıncı, 2004). Deniz diplerinde depolanarak havuz yapılmış olan kırmızı çamurun denizdeki yaşam alanına ve denizde yaşayan canlılara zarar verip vermediği konusunda ayrıca araştırılması gerekmektedir (Yeğen ve Yalçın, 2002). Çeşitli çevre sorunlarını oluşturan kırmızı çamur atığının önce filtrelenip susuzlandırma işlemine tabii tutularak, daha sonrasında ortadan kaldırma çalışmaları yapılması gerekmektedir. Bu işlemler sonucunda kırmızı çamurun kirlilik konusunda vereceği zararlı etki azalacak ve kırmızı çamur miktarının daha azalmasını sağlayacak yöntem olabilecektir (Borges ve diğ. 2011).

Kırmızı çamur endüstriyel alanlarda da değerlendirilmeye çalışılmış, gaz temizleyici pastası, dolgu ve katalizör olarak, fosforik cevherlerden çeşitli mineral çamurlarının sularını uzaklaştırmak için'' kırmızı çamur ile kaolin çamuru gibi'', manyetik demir cevheri kazanma, suni mermer imalatında değerlendirme gibi farklı sektör gruplarında değerlendirme çalışmalarına günümüzde halen devam edilmektedir. Fakat kırmızı çamur içerisinde yer alan radyoaktif elementlerin varlığından dolayı ve bu radyoaktif elementlerin yaydığı radyasyondan dolayı inşaat vb. sektörlerde kırmızı çamur değerlendirme çalışmalarının sağlık sorunları gibi tehlikelere yol açabileceğinden dolayı kırmızı çamur değerlendirilememiştir (Özgün, 2012).

Kırmızı çamurun değerlendirilmeye çalışıldığı ve araştırmaların yoğunlukla yapıldığı bir diğer konu, kırmızı çamurun yapısında yer alan değerli metallerin geri kazanımı çalışmalarıdır. Kırmızı çamur içeriğinde; Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , Na_2O , SiO_2 , TiO_2 , ve CaO gibi bileşenler içermektedir. Fe, Al, Ti gibi değerli metallerin geri kazanımı ile alakalı çalışmalar devam etmektedir. Ayrıca kırmızı çamur içeriğindeki

nadir toprak elementlerinin’’Sc, Nb, V, Th’’ geri kazanımı ile ilgili de çalışmalar da yapılmaktadır (Özgün, 2012).

2.4. Adsorpsiyon

Buhar ve gaz halinde çözünmüş maddelerin ve sıvı halindeki moleküllerinin katı yüzeyinde toplanması/tutunması işlemine yada konsantrasyon (derişim) değışimlerine ‘‘adsorpsiyon’’, maddenin tutunmaya çalıştığı yüzeye ‘‘adsorbent/adsorplayıcı/soğuran’’, yüzeye tutunmaya çalışan madde ise ‘‘adsorban/adsorplanan/soğurulan’’, yüzeyde tutunmaya çalışan tanecik yada moleküllerin tutunmaya çalıştığı yüzeyden ayrılması ise ‘‘desorpsiyon’’ olarak tanımlanmaktadır. Yüzeysel tutunma işlemi ‘adsorpsiyonda’ gerçekleşirken, hacimsel tutunma işlemi ‘absorpsiyonda’ gerçekleşmektedir. Ara yüzeylerindeki derişimde azalma ve artışa bağılı olarak gerçekleşen adsorpsiyon ‘pozitif adsorpsiyon’’ ve ‘negatif adsorpsiyon’’ olarak tanımlanmaktadır. Ara yüzeyler; Sıvı-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı ara yüzeyleridir. Sıvıların ara yüzeylerindeki mikroskobik çatlaklarda ve gözeneklerde oluşan yoğunlaşmaya da kılcal adsorpsiyon denilmektedir (Demir ve Yalçın, 2014).

Adsorpsiyonun genel özellikleri ifade edilirse:

- Adsorpsiyon seçimsel olarak gerçekleşir.
- Adsorpsiyonun gerçekleştiğı durumlarda adsorban tarafından bazı maddeler çok ya da az adsorplanabilir, bazı maddeler ise adsorplanmayabilirler.
- Adsorpsiyon hızlıca oluşan bir durumdur.
- Adsorban doygunluğa yaklaşırken, hızında ise aynı oranda azalış görölmektedir.
- Adsorpsiyon sadece adsorbanın yüzey alanına bağılılık göstermemektedir.
- Tanecikli yüzeylerin ve gözenekli yüzeylerin adsorpsiyon güçleri daha çoktur (Toprak, 2010).

Adsorpsiyon aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir (Toprak, 2010) ;

$$q_e = V (C_o - C) / m \quad (2.4.)$$

q_e : Birim adsorban tarafından adsorbe edilen adsorbat madde miktarı (mg/g)

C_0 : Adsorpsiyon uygulanacak çözeltinin başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C : Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

V : Numune hacmi (L)

m : Kullanılan adsorban miktarı (g)

Adsorpsiyon işleminde adsorban ve adsorbat arasındaki çekim kuvvetlerinden kaynaklı iki çeşit adsorpsiyon olayı meydana gelmektedir (Toprak, 2010). Bunlardan bir fiziksel diğeri ise kimyasal adsorpsiyondur.

Katı molekülleri ile adsorplanan madde arasında moleküller arasında çekim kuvvetlerinin etkileşimi sonucunda oluşan, tersinir olarak gerçekleşen bir tepkime sonucu oluşmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonun gerçekleşme koşulları için sıcaklıkların düşük olduğu ortam yeterlidir. Adsorplayıcı ve adsorplanan madde arasındaki bağı Van der Waals kuvvetleri etkisiyle fiziksel adsorpsiyonla gerçekleşir, bağlar zayıf, tersinir bağlardır (Genç, 2021).

Genel olarak kimyasal adsorpsiyon tersinmez, fiziksel adsorpsiyon tersinir süreç olarak değerlendirilmektedir. Adsorplanan moleküller adsorbana kimyasal kuvvetlerle bağlanırken adsorbanın yüzey kısmında hareket halinde olmadıkları gözlenmektedir. Bu olay “lokalize adsorpsiyon” olarak ifade edilmektedir (Harputlugil, 2018).

Kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıkta, termodinamik olarak gerçekleşir ve tersinmez bir reaksiyondur. Kimyasal bağ oluşumunda yüzey üzerinde adsorplanan maddeler yüzey moleküllerinin sahip olduğu değerliklerinden dolayı monomoleküler tabaka ile kimyasal bağ meydana getirmektedirler. Sıcaklığın çok yüksek değerlere ulaşması durumunda fiziksel adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyona dönüşümü sağlanabilmektedir (Şahan, 2008). Aktivasyon enerjisi kimyasal adsorpsiyon gerçekleşirken oluşur, 10-50 kcal/mol'dür. Fiziksel adsorpsiyon daha zayıf kuvvetlerin çekimi sırasında gerçekleşirken kimyasal adsorpsiyonda daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleştirilmektedir (Kaya, 2011). Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yüksek sıcaklıklarda (200 °C derecenin üzerindeki sıcaklıklarda) aktivasyon enerjisi, yeniden bağ oluşturabilecek, kimyasal bağları kırabilecek değerlerdedir. Kimyasal adsorpsiyon “aktiflenmiş adsorpsiyon” olarak da bilinmektedir (Kaya, 2011). Çizelge 2.3’de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması verilmiştir. Her iki adsorpsiyon türü için bağ

kuvvetleri kaplama, adsorplayıcı/adsorplanan madde, tersinirlik adsorpsiyon hızı, sıcaklık etkisi ve entalpi çıkışı parametrelerinde karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.3 Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun karşılaştırılması (Özdemir, 2008)

PARAMETRE	FİZİKSEL	KİMYASAL
Bağ kuvvetleri	Moleküller içinde	Moleküller arasında
Kaplama	Tek tabaka	Çok tabaka
Adsorplayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal reaktifler, buharlar	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar
Tersinirlik	Tersinir veya tersinmez	Tersinir
Hız	Sıcaklığa bağlı olarak hızlı ve yavaş	Hızlı ve difüzyonla limitli
Sıcaklık etkisi	Kompleks	Sıcaklıkla azalır
Entalpi çıkışı	Ekzotermik reaksiyon ısıları	Ekzotermik buharlaşma ısısı
Adsorpsiyon çalışmalarının kullanımı	Aktif yüzey alanı ve reaksiyon kinetiğinin tayini	Spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımının tayini

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler, ortam koşulları, adsorban özellikleri, adsorplanan madde, sistemin sıcaklığı, çözelti ve adsorban arasındaki yüzey gerilimi, konsantrasyon gibi maddelerden oluşmaktadır (Karaca, 2021).

Adsorpsiyon ile çözünürlük genellikle birbirleri ile ters orantılı olarak gerçekleşmektedir. Hidrofilik “suda çözünebilen maddeler” ve hidrofobik “suda daha az miktarlarda çözünen maddeler” başka bir maddeye göre daha az adsorbe olurlar. Suda çözünebilen ve suda daha az çözünebilen özellikli iki farklı yapıyı içeren molekülün, hidrofobik ucu tutunma işlemini gerçekleştirecektir. Adsorpsiyonun etkilendiği diğer bir özellik, adsorplanan maddelerin molekül büyüklüğüdür. Adsorbanın gözenek yapısına göre büyük olan adsorplananan madde molekülleri, adsorban gözeneklerini kapatabilir ve gözeneklerin düzgün çalışmamasına neden olabilir ve bu durum sonucunda adsorpsiyon kalitesinin düşmesine neden olabilmektedir. Adsorplanan maddenin iyonizasyonu sırasında iyonize haldeki maddeler nötral haldeki maddelere kıyasla daha düşük adsorbe olur ve

maddelerin nötral halindeki pH değerlerinde adsorpsiyon hızının artışı ifade edilmektedir. Polarite kavramı da adsorpsiyon için önemli bir etkidir, polar özelliğe sahip bir madde polar bir faza yönelir, polar olmayan çözelti içerisinde polar bir adsorban tarafından başka polar özellikli adsorbanı çok kuvvetli bir şekilde adsorplayabilmekte olduğu ifade edilebilir (Orbak, 2009).

Adsorpsiyonun gerçekleştiği çözeltinin pH'ı adsorpsiyon miktarına etki etmektedir. Adsorbanın yüzeyinde yer alan Hidroksil (OH^-) iyonları ve Hidrojen (H^+) kuvvetli bir biçimde adsorbe edildiğinden, başka iyonun adsorpsiyonu çözeltilerin pH seviyesinden etkilenmektedir (Çınar, 2021).

Adsorpsiyon hızına etki eden bir diğer faktörlerden birisi sıcaklıktır. Reaksiyon hızının artmasını genellikle sıcaklığın artması etkilemektedir. Sıcaklık etkeninden dolayı endotermik ve ekzotermik olarak adsorpsiyon işlemi gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon, sıcaklık artışıyla artarken, sıcaklığın düşmesiyle azalmaktadır (Koçer, 2013).

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşir ve yüzey alanının büyümesi adsorplanan madde miktarını da çoğaltmaktadır. Gözenekli ve ince taneli bir yapıdaki adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi daha fazla miktarlardadır. Yüzey alanı büyüklüğü çözeltide bulunan adsorbat maddelerin adsorbe olabileceği alanda daha çoğalacaktır. Adsorplayıcının parçacık boyutundaki azalmaya bağlı olarak adsorplama kapasitesinde artış olduğu, özgül yüzey alanı etkisinde adsorpsiyon büyüklüğü ile orantısal değiştiği belirlenmiştir (Akbıyık, 2018).

Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamda maddenin adsorpsiyon miktarı ile maddenin adsorpsiyon çözünürlüğü arasında ters orantılı gerçekleşen durumlar mevcuttur. Çözünürlüğün artışına bağlı olarak çözücü ve çözünenin bağı kuvvetlenerek, adsorpsiyon derecesinde düşüş gözlemlenmektedir. Polar bir madde daha polar olan bir faza yönelmekte ve çözünür bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahip olabilmektedir. Bu durumdan dolayı çözünmeyen bileşiklerden daha zor adsorbe oldukları belirtilmiştir. Tanecik boyutunun küçülmesiyle adsorpsiyon hızı artış göstermektedir. Standart tane boyutlarındaki parçacıkların adsorpsiyon hızları ve adsorpsiyon oranları belirli miktarlardaki adsorban miktarı ile yaklaşık lineer olarak değişim göstermektedir (Keskinler ve diğ., 1994).

2.5. Adsorpsiyon İzoterm ve Kinetik Hesapları

Sabit sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon faaliyetlerinde elde edilen adsorplanma miktarlarının denge basıncı veya denge derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesi işlemine adsorpsiyon izotermi adı verilmektedir.

Adsorpsiyon, yüzeye tutunan maddenin çözünen derişimi ile çözeltide kalan çözünen maddenin derişimi arasında dinamik denge haline ulaşınca kadar devam eder. Dengenin oluştuğu durumda sıcaklığın sabit tutulduğu adsorpsiyon olayında çözelti içerisinde bulunan adsorbat derişimine karşı, adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı grafik çizilerek adsorpsiyon dengesi gösterilir, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan eğriler oluşur. Adsorplanan madde miktarında artışı sağlamak için adsorbanın birim ağırlığının artırılması gerekmekte, fakat bu durum doğrusal bir artış olmadığı belirtilmiştir (Kaya, 2011).

Adsorpsiyon işleminin denge halinde bulunduğu, sistem sıcaklığın sabit sıcaklık değerlerinde olduğu bir çözelti içerisinde bulunan çözünen derişimi için birim adsorplayıcı ağırlığındaki adsorplanan çözünen madde miktarı grafik çizilmesi ile adsorpsiyon izotermi olan sonuç fonksiyon bulunur. Bu sonuç fonksiyonları; Langmuir, Freundlich ve BET (Brunauer, Emmett ve Teller) izotermi olarak ifade edilmektedir (Lin ve Juang, 2009).

Freundlich izotermi, heterojen yüzeylerde meydana gelmesi ile birlikte fiziksel ve tersinir adsorpsiyonu ele almaktadır. Ayrıca Freundlich izotermi, heterojen yüzeylerde adsorpsiyon ilişkisinin ve ısısının eşit dağılmadığı çok tabakalı adsorpsiyonda kullanılmakta ve aşağıdaki gibi gösterilmektedir (Özçimen, 2007; Koçer, 2013).

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

C_e : Adsorpsiyondan sonra çözelti içerisindeki moleküllerin derişimi (mg/L)

q_e : Birim adsorbent ağırlığına adsorplanan kirletici miktarı (mg/g)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

n : Adsorpsiyon şiddeti (g/L)

şeklinde ifade edilmektedir. K_F ve n değerleri her sıcaklık değeri için sabit değerdedir. Denklem logaritmik olarak ifade edilirse eşitlik;

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilir (Harputlugil, 2018).

L_n , q_e 'nin $\ln C_e$ 'ye göre farklılıkları grafik haline getirilirse bu durumda n ile K_F sabit değerleri tespit edilir. Bu grafikte çizilen doğru ve eksen (y) arasındaki eğim $1/n$ değerini, kesişim noktaları ise $\ln K_F$ değerini sağlamaktadır (Harputlugil, 2018).

Langmuir adsorpsiyon izotermi;

$$q_e = \frac{X}{M} = \frac{q_{max} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (2.7)$$

q_e : Adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg/g),

X : Adsorplanan maddenin kütlesi (mg/L),

M : Adsorplayıcının kütlesi (g/L),

C_e : Çözünenin denge konsantrasyonu (mg/L),

K_L : Deneysel sabit(L/mg),

q_{max} : Adsorplayıcının birim kütlesini tamamen doyurmaya yetecek (tek tabaka halinde)adsorplanan madde miktarını (mg/g) ifade eder. İzotermin lineerize edilmiş hali ise;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} x C_e \quad (2.8)$$

C_e/q_e değerinin C_e değerine karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi $1/q_m$ sabitinin değerini verirken kayma noktası da $1/ K_L q_{max}$ değerini verir.

Webber ve Chakkravorti tarafından önerilen adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz ayırma olarak bilinen RL sabiti denklemlle hesaplanılırsa (Harputlugil,2018);

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (2.9)$$

R_L boyutsuz ayırma faktörü sabiti, K_L adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg), C_o ise başlangıç konsantrasyonu (mg/L) dir (Harputlugil, 2018). R_L sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. R_L değerleri için izoterm tipleri ifade edilirse;

Çizelge 2.4 R_L Sabiti Değerleri ve izoterm Tipleri (Harputlugil, 2018)

R_L	İzoterm Tipleri
$R_L > 1$	Uygun Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği;

$$\frac{1}{q_t} = \frac{k_1}{q_1} x \left(\frac{1}{t} \right) + \frac{1}{q_t} \quad (2.10)$$

formülü ile ifade edilmektedir (Özçimen,2007) .

q_t ; farklı t zamanlarda adsorplanan madde miktarını (mol/g),

q_1 ; adsorpsiyon kapasitesini (mol/g),

k_1 ; adsorpsiyon için birinci-dereceden hız sabitini (dk^{-1}) göstermektedir.

Birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği eşitliğindeki $1/t$ 'ye karşı $1/q_t$ grafiği çizildiğinde, eğimi k_1/q_1 ve ordinatı kesim noktası olan bir doğru elde edilmektedir (Özçimen, 2007) .

İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_2^2} + \frac{1}{q_2} \times t \quad (2.11)$$

formülü ile ifade edilmektedir (Özçimen,2007). Formüldeki “k₂” yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti (g mol⁻¹ dk⁻¹)’dir.

Eşitlik (2.11)’daki t’ye karşı t/q_t grafiği çizildiğinde, eğimi 1/q₂ ve ordinatı kesim noktası 1/(k₂ .q₂)² olan bir doğru elde edilmektedir (Özçimen,2007).

2.6. Boyar Maddeler

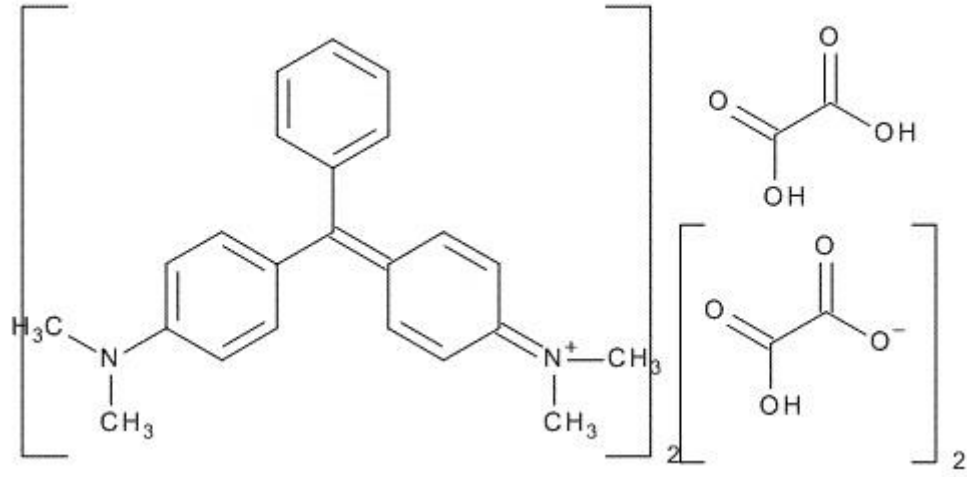
Günümüz şartlarında sentetik veya doğal olarak bulunan boyar maddeler kendiliğinden renk kazandırabilen maddeler ya da beraberce kullanıldıkları maddelerce uygun reaksiyon gerçekleştiren maddeler olarak tanımlanırlar. Endüstriyel alanlarda genellikle sentetik olarak kullanılan boyar maddeler gıda, kozmetik, dokuma sektörü gibi endüstriyel sektörlerde değerlendirilmektedirler. Boyar maddelerin tanımlanması için; yapısal olarak bir tane renk sağlayıcıyı (kromofor grup) yapısını bulundurması, yapısal içeriğinde bir çift bağ bulundurması boyar maddelerin istenilen şartlarındandır (Ustabaş 2016).

2.6.1. Boyar Maddelerin Kullanım Alanları

Günümüz teknolojinin gelişmesiyle birlikte boyar maddelerin kullanım alanlarında artmaktadır. Boyar maddeler kağıt selülozu, kağıt sanayi, plastik sanayi, kereste sanayi, lastik sanayi, matbaacılık, otomotiv sanayi, gıda, kauçuk, otomotiv sanayi gibi çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır (Ghasemi *et al.* 2016).

2.6.2. Malahit Yeşili

Boyar madde şeklinde kullanılan malahit yeşili, yapısında malahit minerali yer almamasına rağmen renk benzerliğinden dolayı bu ismi almıştır (Tanyol, 2017; Yıldız, 2020). Moleküler formülü C₂₃H₂₅N₂ ve moleküler kütlesi 329,46 g/mol olan malahit yeşili (MY), trifenilmetan grubunda bulunan katyonik boyadır (Song *et al.* 2015). Şekil 2.3’de malahit yeşilinin okzalattı tuz yapısı, şekil 2.4’de ise malahit yeşili gösterilmektedir.



Şekil 2.4 Malahit yeşilinin okzalatlı tuz yapısı



Şekil 2.5 Malahit Yeşili

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Adsorpsiyon deneylerinde, Eti Alüminyum A.Ş.'ye ait Seydişehir Alüminyum Tesisleri'nin atığı olan kırmızı çamurdan alınan numunenin laboratuvarda konileme dörtleme ve numune bölücü işlemleri ile miktarı azaltılmış (Şekil 3.1) ve azaltılan numunenin elek ile boyut kontrolü yapılmıştır. -75 mikron tanecik boyutuna sahip temsili numuneden karelej yöntemi ile (Şekil 3.2) alınan miktarın aşağıda bahsedilen cihazlar ile karakterizasyonları yapılmış ve adsorban olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Laboratuvar tipi numune bölücü



Şekil 3.2 Karelej yöntemi ile numune alma

Deneylerde metilen mavisi, kongo kırmızısı ve malahit yeşili boyar maddeler olarak kullanılmıştır (Şekil 3.3 ‘1ppm, 2,5ppm, 5ppm, 7,5ppm, 10ppm’lik malahit yeşili çözeltileri), (Şekil 3.4 100 ppm’lik malahit yeşili çözeltisi).



Şekil 3.3 1ppm, 2,5ppm, 5ppm, 7,5ppm, 10ppm’lik malahit yeşili çözeltileri



Şekil 3.4 100ppm’lik malahit yeşili çözeltisi

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanmaktadır. Tez çalışmasında kırmızı çamurun X ışını kırınım karakterizasyonu İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünde bulunan Rigaku marka Miniflex 600 model şekil 3.5’te görülen XRD cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.5 Rigaku marka Miniflex 600 model XRD cihazı

Numunelerin SEM analizleri ise İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma merkezindeki LEO-EVO 40 SEM cihazı kullanılarak yapılmıştır. (Şekil 3.6) SEM analizlerinde Malzemelerin mikro ve nano boyutta görüntülenmesi, küçük alanlardan malzemelerin elementel kompozisyonlarının belirlenmesi ve malzemelerinin kristal bilgilerinin analizi çalışmaları yapılmaktadır.



Şekil 3.6 LEO-EVO 40 SEM cihazı

XRF analizleri ışımının dalga boyunun saptanmasıyla elementin cinsinin ve saptanan ışığın yoğunluğunun ölçülmesiyle element konsantrasyonunun belirlendiği Spektro marka Sepus model cihaz kullanılarak yapılmıştır. FT-IR analizleri şekil 3.7’de verilen Perkin Elmer, Spectrum One spektrofotometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi temel olarak kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulmasına dayanmakta ve bir molekül veya bileşik yapısında bulunan bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler vermektedir.



Şekil 3.7 FT-IR Perkin Elmer, Spectrum One spektrofotometre cihazı

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasının ölçülmesidir. Işığın şiddetinin azalması absorpsiyonun arttığını göstermektedir. Numunelerin UV ölçümleri şekil 3.8’de gösterilen İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünde bulunan Agilent marka Cary 60 model UV-Vis spektrofotometre cihazı ile kalan boya konsantrasyon ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 3.8 Agilent marka Cary 60 model UV-Vis spektrofotometre cihazı

Deneylerde metilen mavisi, kongo kırmızısı ve malahit yeşili boyar maddeler olarak kullanılmıştır. Kırmızı çamurun malahit yeşili dışında hiçbir boyar maddeyi adsorbe etmediği yapılan deneyler sonucunda görülmüştür.

3.2. Yöntem

Çalışmada 100 ppm ve 200 ppm boya derişimlerinde sıcaklığa (25°C, 40°C ve 60°C) bağı adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Deneylerde 180 dakika temas süresi sabit tutulmuş ve belirlenen sürelerde (0. dakika, 1. dakika, 3. dakika, 5. dakika, 10. dakika, 15. dakika, 30. dakika, 45. dakika, 60. dakika, 90. dakika, 120. dakika, 150. dakika ve 180. dakika) örnekler alınmıştır.

Belirlenen boya derişimlerinde hazırlanan 1 litrelik çözelti içerisine 1 gram kırmızı çamur ilave edilerek çalışma yapılmıştır. Belirlenen sürelerde örnekler alınmış, 0,45 µm gözenek çaplı PTFE (politetrafloroetilen) şırınga ucu filtreden geçirilmiş tek kullanımlık küvetlere alınmıştır. Agilant marka Cary 60 model UV-Vis spektrofotometre cihazı ile ölçüm yapılmıştır.

Elde edilen veriler kırmızı çamurun adsorbant malzeme olarak kullanılabilirliğini ve adsorpsiyon hızı ile mekanizması hakkında bilgi sağlamak amacıyla ilgili matematiksel yöntemler kullanılarak açıklanmıştır. Denge adsorpsiyon izotermi olarak Langmuir ve Freundlich modelleri incelenmiştir. Bu modeller ile adsorbanın davranışı, yüzey özellikleri ve adsorpsiyon sistemi hakkında bilgi sahibi olunması amaçlanmaktadır. Ayrıca adsorpsiyon hızı ve mekanizması yalancı birinci ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Kırmızı çamurun temel karakterizasyonu ile adsorpsiyon öncesi ve sonrası yapısal özelliklerindeki değişiklikler XRF (X-Işını Floresansı), XRD (X-Işını kristalografisi), SEM (taramalı elektron mikroskobu), FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi) kullanılarak açıklanmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Boksit cevherinden alüminyum üretiminin gerçekleştiği Türkiye'deki alüminyum fabrikası olan Eti Alüminyum A.Ş.'den alınan kırmızı çamur örneğinin karakterizasyonu boya giderimi işlemi “adsorpsiyon” öncesi ve sonrası karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. XRF (X-Işını floresansı) analiz sonuçları tablo halinde çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Kırmızı çamurun XRF sonuçları

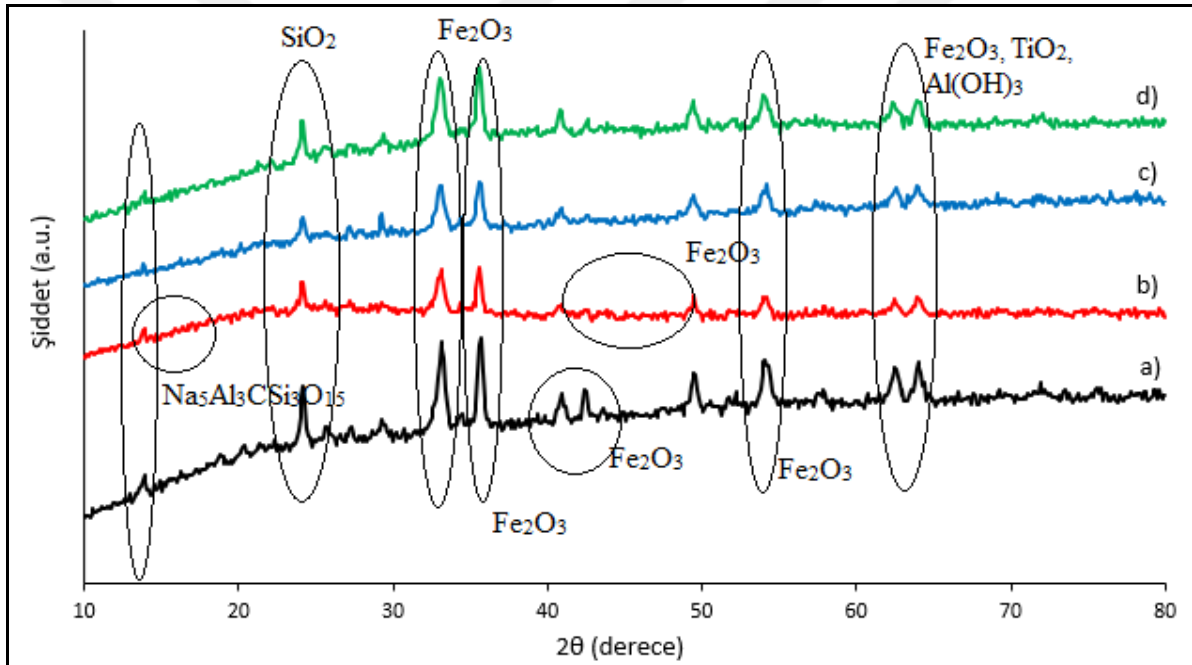
Analizler	Birim	Sonuç
Fe ₂ O ₃	%	55,19
Al ₂ O ₃	%	2,51
SiO ₂	%	14
CaO	%	8,58
TiO ₂	%	16,27
Diğer	%	3,45

4.1. Malahit Yeşili Adsorpsiyonu

4.1.1. 100 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu

4.1.1.1. 100 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu XRD analiz sonuçları

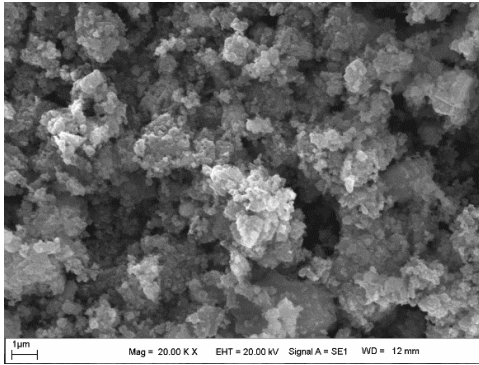
Şekil 4.1’de kırmızı çamura ait XRD sonuçları ve karakteristik pikleri (Barud, H. ve diğ 2011, Kılıç Y. ve diğ 2013) verilmiştir. Kırmızı çamur yapısında bulunan 40° - 50° (2θ) arasında bulunan karakteristik piklerin boya gideriminde sonra yapılan analizlerinde belirgin şekilde sadece 25°C ’de kaybolduğu görülmüştür. Sıcaklık artmasıyla piklerin tekrar belirginleştiği görülmüştür. Kırmızı çamur ICDD (PDF2.DAT)’e göre kart numarası 01-089-0596 ve kimyasal formülü Fe_2O_3 olan hematit olarak tanımlanmıştır. Ayrıca baskın olan bu fazın yanında yapıda olabilecek diğer faz $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{CSi}_3\text{O}_{15}$ ($2\theta = 10^{\circ}$ - 20°) ‘dir .



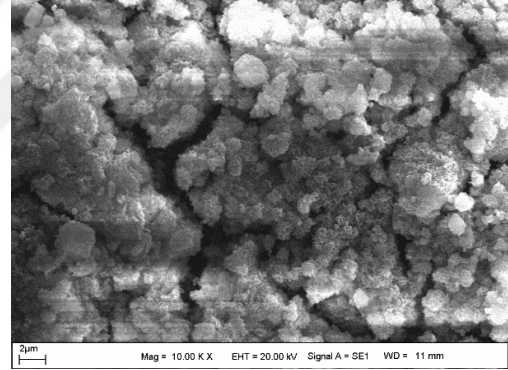
Şekil 4.1 Kırmızı çamur adsorpsiyon öncesi ve 100 ppm malahit yeşili boya giderimi sonrası XRD desenleri (a: Kırmızı çamur, b: 25°C , c: 40°C ve d: 60°C)

4.1.1.2. 100 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu SEM analiz sonuçları

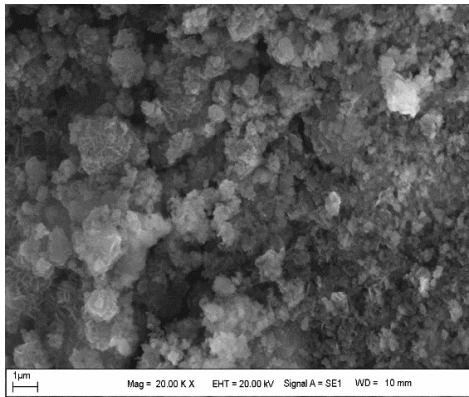
Şekil 4.2’de kırmızı çamura ait 100 ppm malahit yeşili adsorpsiyon öncesi (a) SEM görüntüleri ve sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon sonrası görüntüleri verilmiştir. Şekil incelendiğinde adsorbentlerin yüzey kısımlarının adsorpsiyon için oldukça gözenekli yapıda olduğu gözlemlenmektedir. Şekildeki mikro yapılar süper ince karbonatların ve agregaların varlığını göstermektedir (Zhang, 2001). Gözeneklerin çokça olması kırmızı çamurun adsorpsiyonun gerçekleşmesi için uygun bir adsorbent olacağı söylenebilir. Şekil 4.2 (b) ile gösterilen SEM görüntüsü 25°C’de gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi sonrasında oluşan görüntüdür. 25°C’de boya moleküllerinin kristal yüzeylerini kaplamaya başladığı şekilde gözlenmektedir. Şekil 4.2 (c) 40°C’de gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi sonrasında oluşan görüntüdür. Şekilde görüleceği üzere kristal yüzeylerin kaplanmaya devam ettiği ve daha çok alanı kapladığı gözlemlenmektedir. Şekil 4.2 (d)’de ise 60°C yapılan adsorpsiyon sonrasında gözeneklerdeki azalmanın devam ettiği gözlenmektedir. Sıcaklık artışı ile gerçekleşen, gözeneklerdeki azalma miktarı adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.



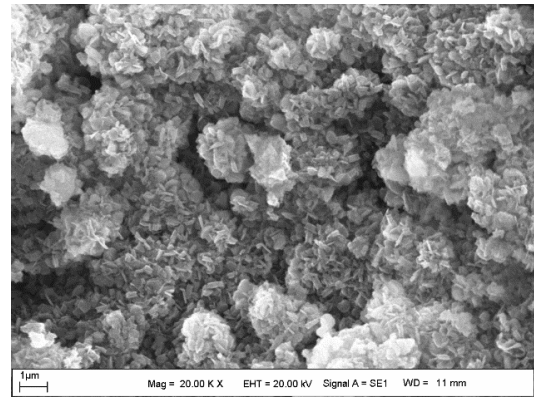
(a)



(b)



(c)

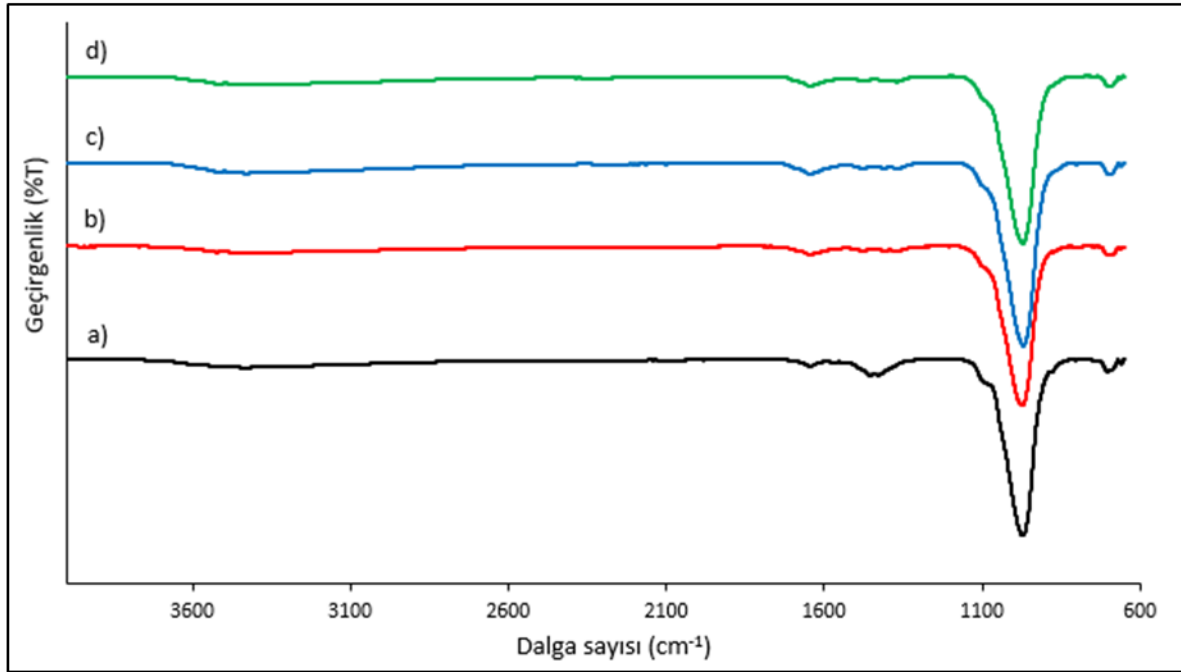


(d)

Şekil 4.2 100 ppm malahit yeşili adsorpsiyon öncesi (a) ve sonrası (b, c, d) kırmızı çamur örneklerinin SEM görüntüleri (a: kırmızı çamur, b: 25°C, c: 40°C ve d: 60°C)

4.1.1.3. 100 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu FT-IR analiz sonuçları

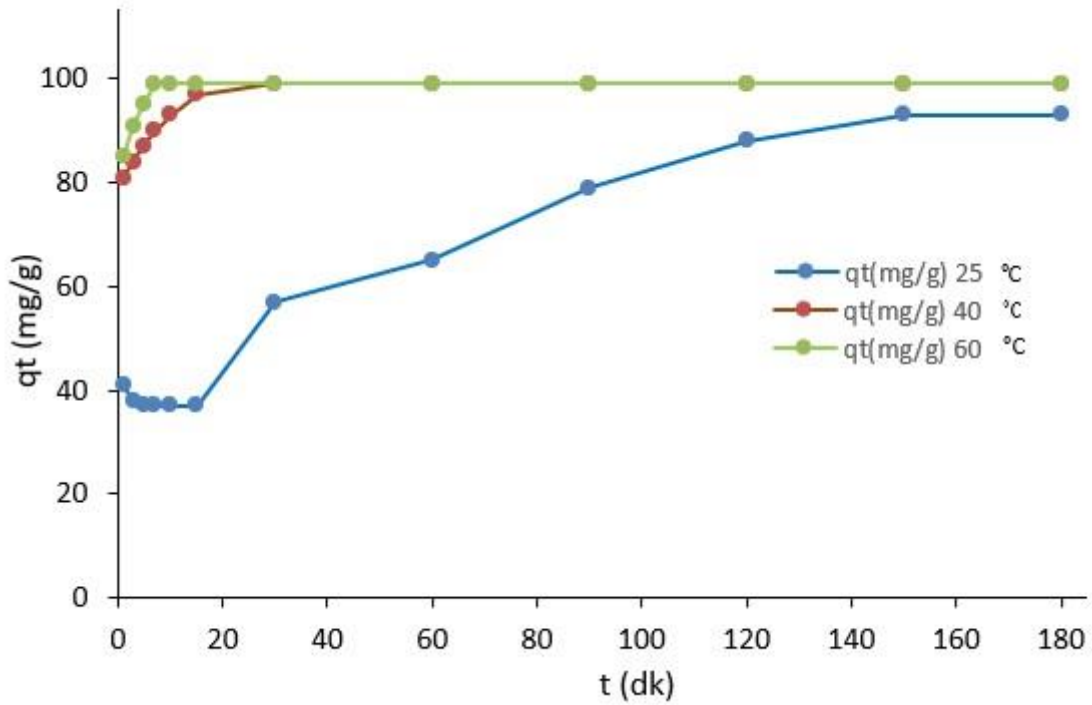
Kırmızı çamurun 100 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu için diğer bir yapısal analiz olarak FT-IR kullanılmıştır. 25°C, 40°C ve 60°C sıcaklıklarda kırmızı çamur ve 100 ppm malahit yeşil adsorpsiyonu Şekil 4.3’de FT-IR spektrumunda gösterilmiştir. Kırmızı çamurun malahit yeşili ile bağlanarak malahit yeşiline ait -C-H ve -CH₂’den gelen simetrik ve asimetrik gerilmeler görülmemektedir. FT-IR spektrumunda bulunan 690 cm⁻¹, 970 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹ ve 1650 cm⁻¹ civarında gelen pikleri kırmızı çamurun yapısından kaynaklı Fe₂O₃ pikleridir. IR spektrumunda 1640 cm⁻¹ civarındaki pik H₂O ve 630 cm⁻¹ civarındaki pik ise Al-O bağıını göstermektedir (Kılıç ,Günay, Kara v.d 2013).



Şekil 4.3 Kırmızı çamur adsorpsiyon öncesi ve 100 ppm malahit yeşili boya giderimi sonrası FT-IR spekturumu (a: Kırmızı çamur, b:25°C, c:40°C ve d:60°C)

4.1.1.4. Sıcaklık ve zamana bağlı 100 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu

Kırmızı çamurun malahit yeşili boyasının giderimine ait adsorpsiyon çalışmalarının izoterm ve kinetik modelleri aşağıda verilmiştir. Adsorban madde olarak 1 g kırmızı çamur 100 ppm'lik malahit yeşili boya konsantrasyonu içerisine ilave edilmiştir. 180 dakika süresince ayrı çözelti ortamı içerisinde 25°C, 40°C ve 60°C sıcaklıklarında adsorpsiyon için çalışılmıştır. Şekil 4.4'te sıcaklığa bağlı 180 dakika boyunca malahit yeşili adsorpsiyonu verilmiştir. 25°C'de adsorpsiyonda ilk 20 dakika boyunca çok fazla artmazken 20 dakikadan sonra adsorpsiyon artmış 180 dakikada adsorpsiyon tamamlanmıştır. 40°C ve 60°C de ise ilk 30 dakika da maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır.



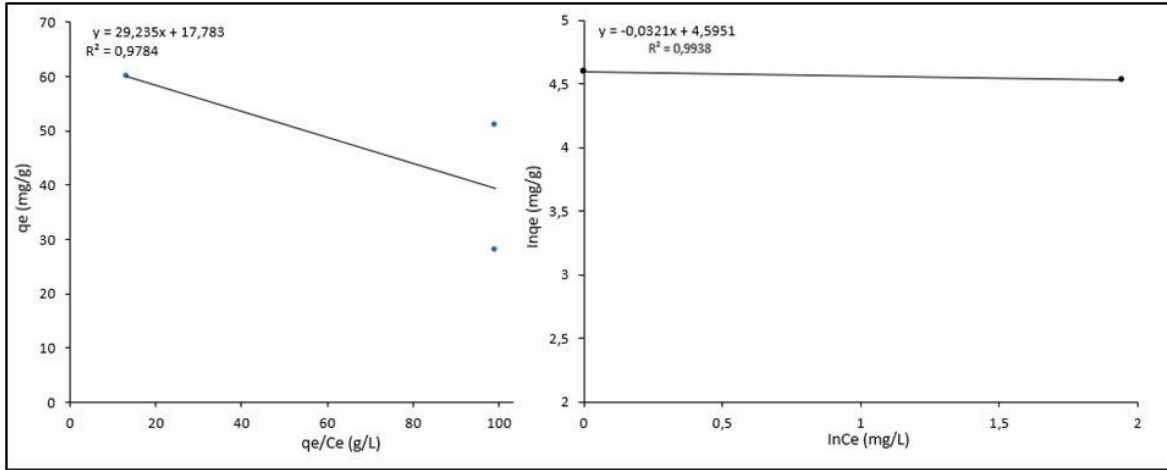
Şekil 4.4 Sıcaklık ve zamana bağlı 100 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu

4.1.1.5. 100 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu izoterm ve kinetik sonuçları

Şekil 4.5'te kırmızı çamurun malahit yeşili adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi verilerinden Çizelge 4.1'de izoterm parametreleri hesaplanmıştır.

Langmuir izoterm modelinde malahit yeşili boyasının adsorpsiyonunda q_e 'nin q_e/C_e karşı grafiğe geçirilmesi sonucunda adsorpsiyon kapasitesi $q_m = 17,783$ mg/g, Langmuir izoterm sabiti $K_L = 0,03421$ L/mg, korelasyon katsayısı (R^2) 0,98 olarak hesaplanmıştır. Langmuir izotermine göre tek tabakalı olarak adsorplanma görülmektedir. Boyutsuz ayırma faktörü olan R_L ($R_L = 0,2262$) değerinin 0 ile 1 arasında olması fiziksel olarak adsorpsiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Kırmızı çamurun malahit yeşili adsorpsiyonunda Langmuir izoterm denkleminde uyduğu görülmektedir.

Freundlich izoterm modelinde malahit yeşili boyasının adsorpsiyonunun $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ 'nin grafiğe geçirilmesi ile n değeri -31,1527 g/L olarak hesaplanmıştır. Kırmızı çamurun malahit yeşili adsorpsiyon kapasitesi $K_F = 98,998$ mg/g, korelasyon katsayısı değeri 0,99 olarak bulunmuştur. Korelasyon katsayısının yüksek olması ve n değeri ile Langmuir izoterminden daha çok Freundlich izotermine uyduğu görülmektedir.

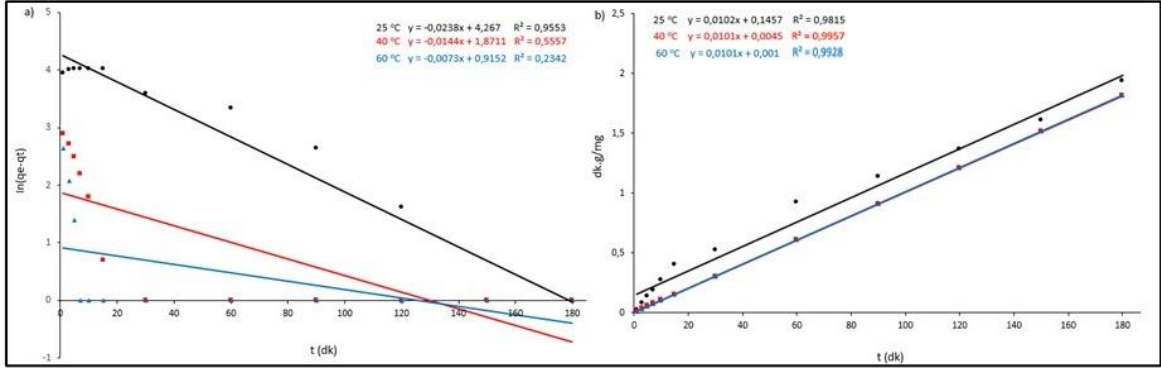


Şekil 4.5 Malahit yeşili adsorpsiyonu izotermi a) Langmuir b) Freundlich

Çizelge 4.2 Kırmızı çamurun malahit yeşili adsorpsiyonunun izoterm parametreleri

Langmuir		Freundlich	
Parametre	Sonuç	Parametre	Sonuç
q_m (mg/g)	17,783	n (g/L)	-31,153
K_L (L/mg)	0,0342	K_F (mg/g)	98,998
R_L	0,2262	R^2	0,99
R^2	0.98		

Kırmızı çamurun malahit yeşili adsorpsiyonunda yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellerine ait grafikler ve hesaplamalar Şekil 4.6 ve Çizelge 4.2’de görülmektedir. Yalancı birinci dereceden kinetik modelinde 0,23-0,96 aralığına ki düşük regresyon ve sıcaklık arttıkça birim başına düşen malahit yeşili miktarı sonucunda bu modele kısmen uyduğu görülmektedir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modelinde ise yüksek regresyon ve birim başına düşen yüksek malahit yeşili miktarı ile sıcaklığın artması ile h ve K değerleri uyum sağlamaktadır. Kırmızı çamurun malahit yeşili adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha uygundur.



Şekil 4.6 Malahit yeşili adsorpsiyon kinetiği a) Yalancı Birinci Dereceden b) Yalancı İkinci Dereceden

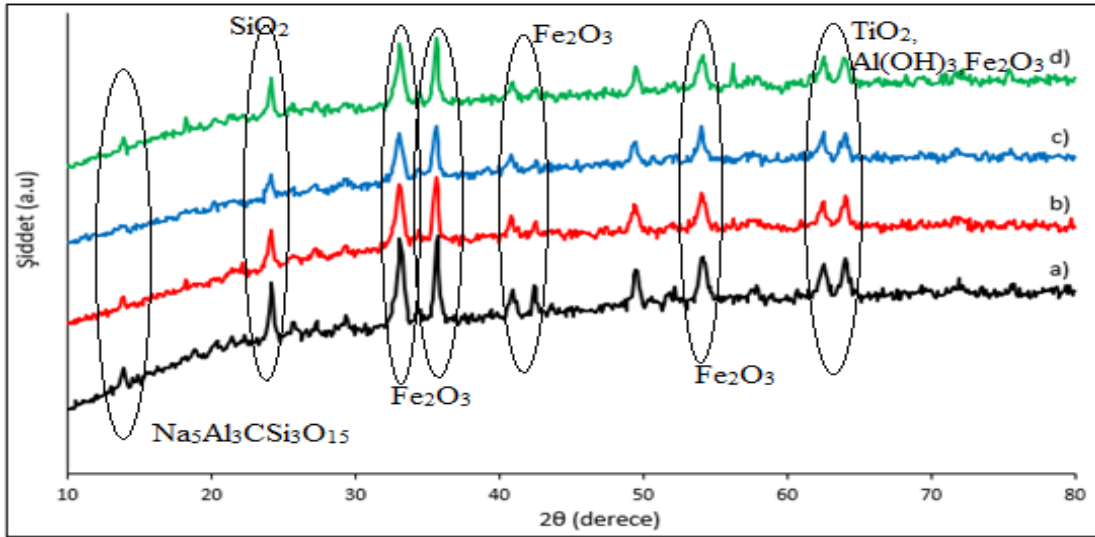
Çizelge 4.3 Kırmızı çamurun malahit yeşili adsorpsiyonunun kinetik parametreleri

Kinetik Model	Konsantrasyon (mg/L)	Parametre	Sıcaklık (°C)		
			25	40	60
Yalancı Birinci Dereceden Kinetik	100	q_e (mg/g)	71,307	6,4554	2,4973
	100	K_1 (1/min)	0,0238	0,0144	0,0073
	100	R^2	0.96	0.56	0.23
Yalancı İkinci Dereceden Kinetik	100	q_e (mg/g)	98,039	99,009	99,009
	100	K_2 ($\times 10^{-3}$) (g/mg.min)	0,7104	22,67	102,01
	100	h (mg/g.min)	6,863	222,2	1000
	100	R^2	0.98	0.99	0.99

4.1.2. 200 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu

4.1.2.1 200 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu XRD sonuçları

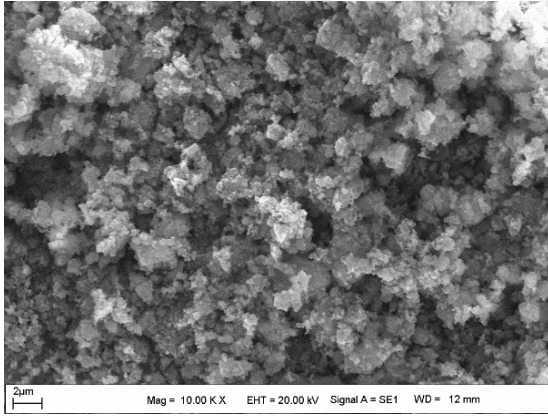
Şekil 4.7’de 200 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip malahit yeşili boyasının gideriminin sonucunda elde edilen XRD sonuçları ve karakteristik pikleri (Barud, H. ve diğ. 2011, Kılıç Y. ve diğ. 2013) verilmiştir. 10° - 20° (2θ) arasındaki pikin 40°C ’de yapılan adsorpsiyon çalışmasında kaybolduğu görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon çalışmalarında yapısal bir değişikliğin olmadığı görülmüştür.



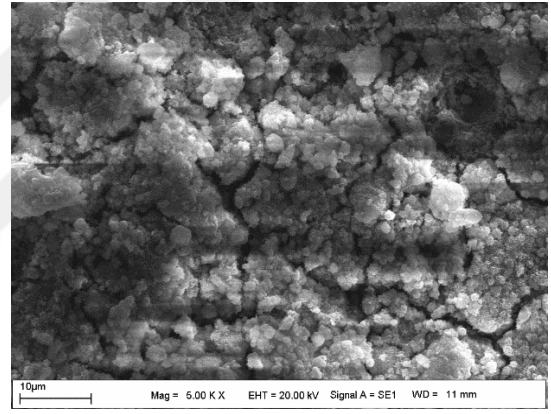
Şekil 4.7 Kırmızı çamur adsorpsiyon öncesi ve 200 ppm malahit yeşili boya giderimi sonrası XRD desenleri (a: Kırmızı çamur, b: 25°C , c: 40°C ve d: 60°C)

4.1.2.2. 200 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu SEM analiz sonuçları

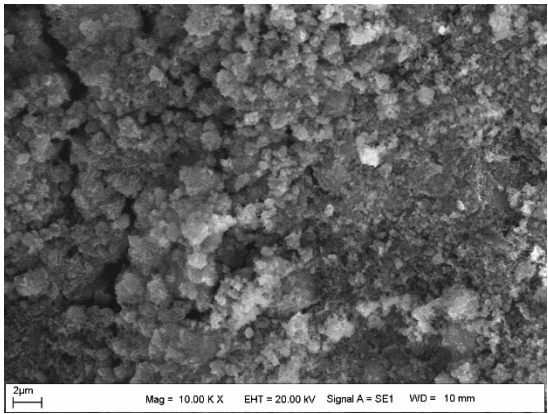
Şekil 4.8’de 200 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu öncesi (a) ve üç farklı sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemleri sonrası kırmızı çamur numunelerinin SEM görüntüleri verilmektedir. Şekiller incelendiğinde 25°C’de (b) gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi sonrasında sıcaklığın artışına bağlı olarak boya maddelerinin kristal yüzeylerini kapladığı, (c) 40°C gerçekleşen adsorpsiyon işlemi sonrasında daha çok kristal yüzeyinde kaplamanın devam ettiği ve SEM görüntülerinde ise parlamaların olduğu gözlemlenmektedir. 60°C (d) gerçekleşen adsorpsiyon işlemi sonrasında gözenek parlamalarının daha da çoğaldığı gözlemlenmiştir. Buradan da daha çok gözenegın kapandığı söylenebilir. Parlamaların çok sayıda gözlemlenmesi ve gözeneklerin kapanması adsorpsiyon işleminin gerçekleştiğini göstermektedir.



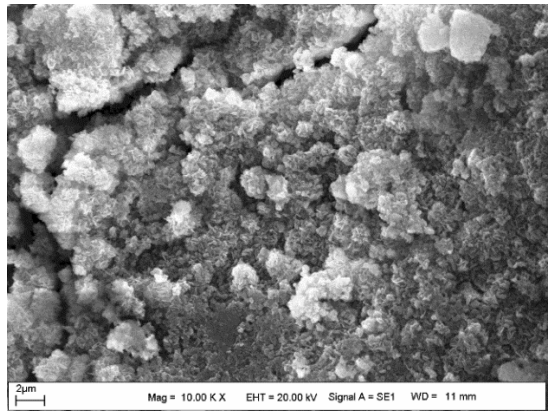
(a)



(b)



(c)

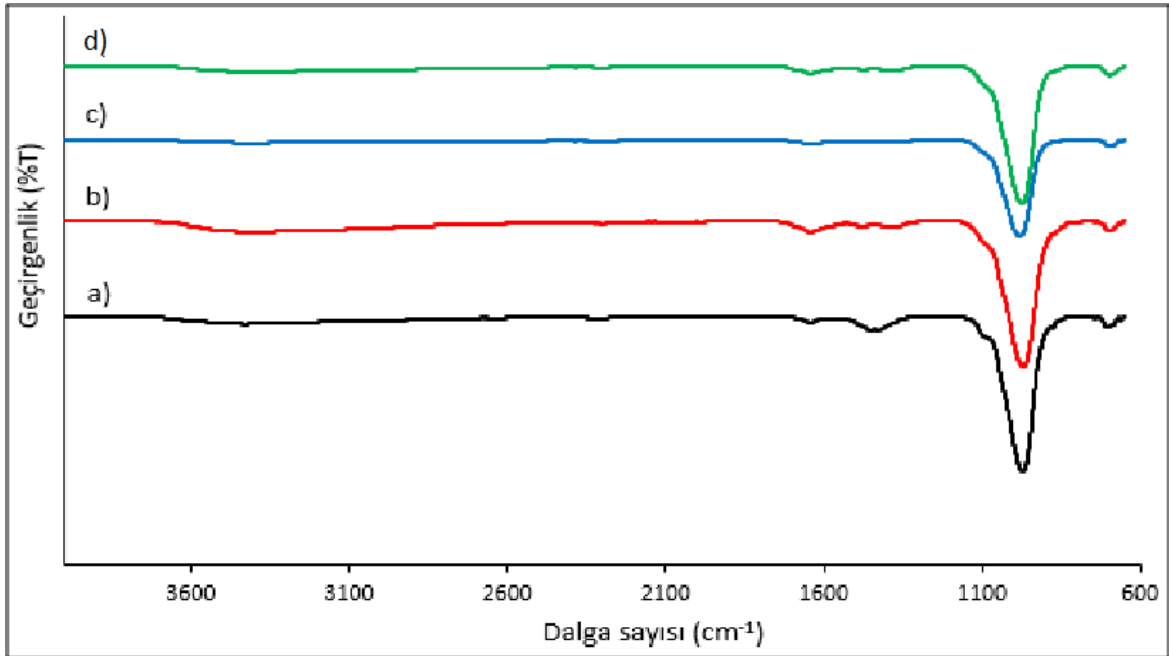


(d)

Şekil 4.8 Kırmızı çamur örneklerinin 200 ppm malahit yeşili adsorpsiyon öncesi (a) ve sonrası (b, c, d) SEM görüntüleri (a: kırmızı çamur, b: 25°C, c: 40°C ve d: 60°C)

4.1.2.3 200 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu FT-IR analiz sonuçları

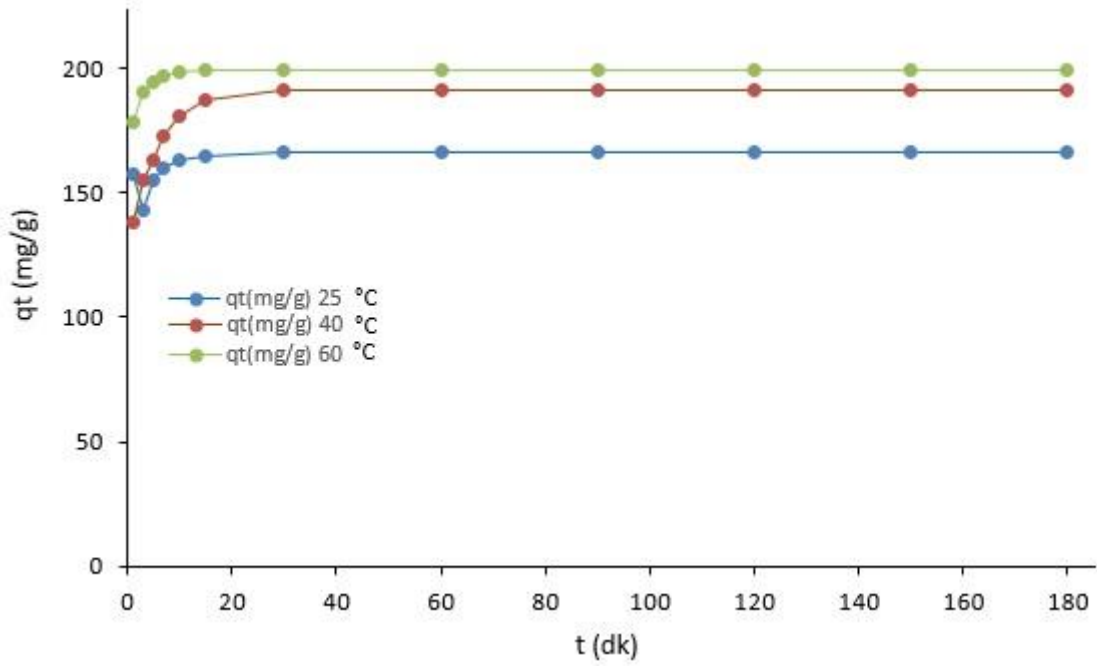
Kırmızın çamurun ve 200 ppm malahit yeşili boya gideriminden sonraki kırmızı çamur örneklerinin FT-IR analiz sonuçları Şekil 4.9’da verilmiştir. Buna göre kırmızı çamurun ana pikleri ile adsorpsiyon sonrası kırmızı çamur piklerinde belirgin bir değişikliğin olmadığı görülmüştür. 100 ppm başlangıç boya konsantrasyonuna sahip çözeltide de açıklandığı gibi malahit yeşilinden gelebilecek -CH ve -CH₂’den gelen simetrik ve asimetrik gerilmeler görülmemektedir. FT-IR spektrumunda bulunan pikler (690 cm⁻¹, 970 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹ ve 1650 cm⁻¹ civarında) ise kırmızı çamurun yapısından kaynaklı Fe₂O₃ pikleridir.



Şekil 4.9 Kırmızı çamur adsorpsiyon öncesi ve 200 ppm malahit yeşili boya giderimi sonrası FT-IR spektrumu (a: Kırmızı çamur, b:25°C, c:40°C ve d:60°C)

4.1.2.4. Sıcaklık ve zamana bağı 200 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu

Kırmızı çamur için 200 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip malahit yeşili için 25 °C, 40 °C ve 60 °C sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Kırmızı çamurdan 1 g alınarak 200 ppm 1L malahit yeşili boyasının içerisine ilave edilmiştir. Bu üç ayrı sıcaklık için 180 dakika boyunca belirli aralıklarda alınarak UV-vis spektrofotometre ile 617 nm dalga boyunda ölçüm alınmıştır. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi adsorpsiyon miktarı ilk 30 dakika boyunca en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon miktarı artmıştır. 60 °C de ise en yüksek adsorpsiyon miktarına erişilmiştir.



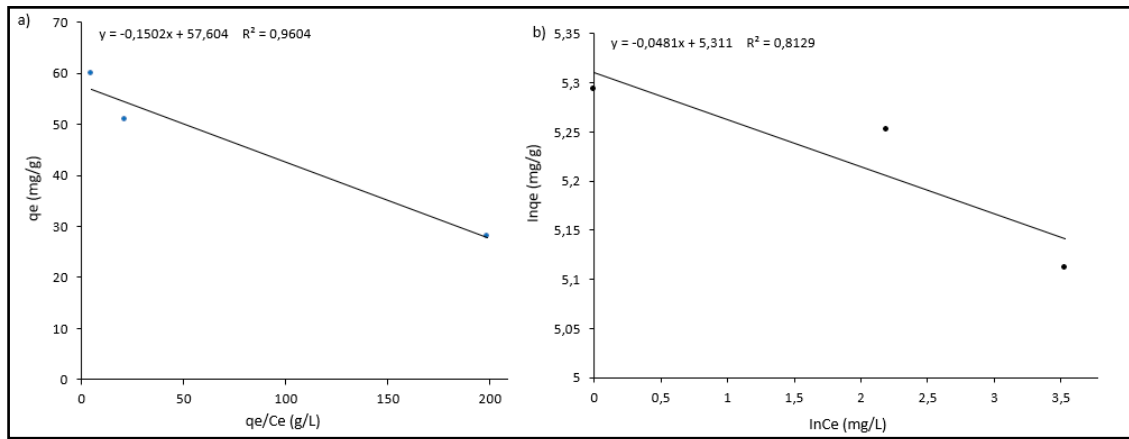
Şekil 4.10 Sıcaklık ve zamana bağı malahit yeşili adsorpsiyonu

4.1.2.5. 200 ppm malahit yeşili adsorpsiyonu izoterm ve kinetik sonuçları

Kırmızı çamurun 200 ppm malahit yeşili boyası adsorpsiyon izotermi için Langmuir izotermi ve Freundlich izotermi Şekil 4.11'de ve Çizelge 4.3'te hesaplanarak verilmiştir.

Langmuir izotermine göre q_e 'nin q_e/C_e ye karşı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon kapasitesi, langmuir sabiti, boyutsuzluk faktörü ve korelasyon katsayısı hesaplanmıştır. Langmuir izoterm modeline göre korelasyon katsayısı 0,96 olmasına rağmen boyutsuz ayırma faktörü $R_L = 7,52 \times 10^{-4}$ olması ve sifıra çok yakın olması adsorpsiyonun geri dönüşümünün olmadığını göstermektedir. Adsorpsiyon kapasitesi $q_m = 57,604$ mg/g ve Langmuir sabiti $K_L = -6,658$ L/mg olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre malahit yeşili boyasının adsorpsiyonunun Langmuir denkleminde uymadığı ve boyanın yüzeyde tutunmayıp kimyasal adsorpsiyona daha çok uygun olduğu düşünülmektedir.

Freundlich izotermine göre ise $\ln(q_e - q_t)$ 'nin q_e/C_e 'ye karşı grafiğe geçirilerek n (sabit) değerini -20,790 olarak hesaplanmıştır. Kırmızı çamurun 200 ppm'lik malahit yeşili adsorpsiyon kapasitesi $K_F = 202,55$ mg/g, $R^2 = 0,81$ olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak Freundlich izotermi ve Langmuir izotermi incelendiğinde 200 ppm malahit yeşili boyasında kırmızı çamurun adsorpsiyon izotermi Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 4.11 Malahit yeşili boyasının adsorpsiyon izotermi a) Langmuir b) Freundlich

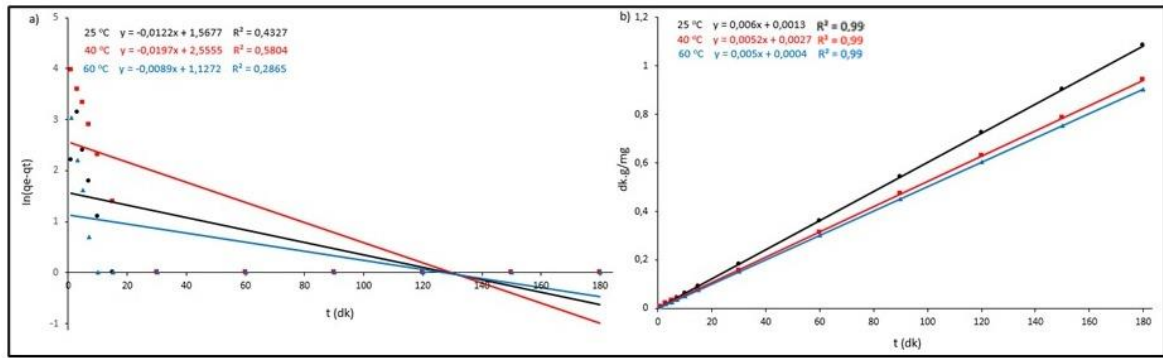
Çizelge 4.4 Kırmızı çamurun malahit yeşili adsorpsiyonunun izoterm parametreleri

Langmuir		Freundlich	
Parametre	Sonuç	Parametre	Sonuç
q_m (mg/g)	57,604	n (g/L)	-20,790
K_L (L/mg)	-6,658	K_F (mg/g)	202,55
R_L	$7,52 \times 10^{-4}$	R^2	0,81
R^2	0.96		

Kırmızı çamurun 200 ppm'lik malahit yeşili adsorpsiyonuna ait yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik eşitliklerinin grafiği şekil 4.12'de verilerek Çizelge 4.4'de grafiğe göre hesaplanarak verilmiştir.

Yalancı birinci dereceden kinetik modeline göre 0,29-0,58 arasında bulunan düşük korelasyon katsayısına göre bu kinetik modeline uymadığı görülmektedir. Kırmızı çamurun birim başına düşen malahit yeşili boya miktarının 3-12 arasında olması ve K_1 hız değerinin düşük olduğu görülmektedir. Bunun sonucunda yalancı birinci dereceden kinetik modeline uymadığı görülmektedir.

Yalancı ikinci dereceden kinetik modeline göre ise korelasyon değerinin 1 olması h değerinin yüksek olduğunu göstermektedir. ' h ' başlangıç adsorpsiyonu hızı olup $h=K_2(q_e)^2$ eşitliği ile verilmektedir. Burada (q_e) denge anında katı tarafından asorplanan madde miktarı (mg/g) ve K_2 2. Dereceden adsorpsiyon hız sabitidir (g/(mg.dak)). 160-200 arasında olan yüksek adsorban miktarı ile de yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 4.12 Malahit yeşili adsorpsiyon kinetiği a) Yalancı Birinci Dereceden b) Yalancı İkinci Dereceden

Çizelge 4.5 Kırmızı çamurun malahit yeşili adsorpsiyonunun kinetik parametreleri

Kinetik Model	Konsantrasyon (mg/L)	Parametre	Sıcaklık (°C)		
			25	40	60
Yalancı Birinci Dereceden Kinetik	200	q_e (mg/g)	4,7956	12,878	3,087
	200	K_1 (1/min)	0,0122	0,0197	0,0089
	200	R^2	0,43	0,58	0,29
Yalancı İkinci Dereceden Kinetik	200	q_e (mg/g)	166,67	192,31	200
	200	K_2 (g/mg.min)	0,028	0,010	0,0625
	200	h (mg/g.min)	769,23	370,37	2500
	200	R^2	0,99	0,99	0,99

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışmasında alüminyum tesis atığı olan ham kırmızı çamur 100 ppm ve 200 ppm başlangıç boya derişimlerinde malahit yeşili boya gideriminde adsorban olarak kullanılmış ve adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir.

100 ppm derişime sahip malahit yeşili boya çözeltisinde 180 dakika temas süresi sabit tutularak farklı sıcaklıklarda (25°C, 40°C ve 60°C) belirli zamanlarda ölçümler alınmıştır. 40°C ve 60°C sıcaklıkta adsorpsiyon kapasitesi 25°C sıcaklıkta yapılan çalışmaya göre oldukça yüksektir. 30 dakikadan sonra 25°C sıcaklıkta da adsorplanan boya miktarı artmaya başlamış ve 150 dakikada dengeye gelmiştir. Diğer iki sıcaklıkta (40°C ve 60°C) ise adsorpsiyon ilk 30 dakika içerisinde dengeye gelmiştir. Langmuir izoterm modelinde adsorpsiyon kapasitesi $q_m = 17,783$ mg/g, Langmuir izoterm sabiti $K_L = 0,03421$ L/mg ve korelasyon katsayısı (R^2)= 0,98 olarak hesaplanmıştır. Freundlich izoterm modelinde ise adsorpsiyon kapasitesi $K_F = 98,998$ mg/g, korelasyon katsayısı 0,99 olarak hesaplanmıştır. Buna göre kırmızı çamur adsorpsiyonu Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğu söylenebilir. Bir başka deyişle adsorpsiyonun çok tabakalı olduğu, adsorplayıcı yüzeyinin ve adsorpsiyon alanlarının heterojen olduğu kabul edilebilir. Üç farklı sıcaklıktada R^2 değerine (sırasıyla 25°C’de 0,98, 40°C ve 60°C’de 0,99) göre yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu görülmüştür.

Tüm parametreler sabit tutulurken sadece başlangıç boya konsantrasyonu 200 ppm’e çıkarılarak başka bir çalışma daha yapılmıştır. Üç farklı sıcaklıkta ilk 30 dakika içerisinde adsorpsiyon prosesinin dengeye geldiği görülmüştür. Langmuir izoterm modeline göre korelasyon katsayısı 0,96 olmasına rağmen boyutsuz ayırma faktörü $R_L = 7,52 \times 10^{-4}$ olması ve sıfıra çok yakın olması adsorpsiyonun geri dönüşümünün olmadığını göstermektedir. Adsorpsiyon kapasitesi $q_m = 57,604$ mg/g ve Langmuir izoterm sabiti $K_L = -6,658$ L/mg olarak hesaplanmıştır. Freundlich izoterm modeline göre ise adsorpsiyon kapasitesi $K_F = 202,55$ mg/g, $R^2 = 0,81$ olarak hesaplanmıştır. Kinetik modellerden yalancı ikinci dereceden kinetik modeline ($R^2 = 0,99$) daha uygun olduğu görülmektedir.

Malahit yeşili boya gideriminde adsorban olarak kullanılan kırmızı çamurun adsorpsiyon öncesi ve sonrası yapılan karakterizasyon analizlerinde yapısal bir değişiklik görülmemiştir. Ancak adsorpsiyon izoterm ve kinetik hesaplamalarında heterojen ve birden fazla tabakalanmanın olması kırmızı çamurun yapısında olan diğer fazlarında etkili olabileceğini göstermiştir. Karakterizasyonda yapısında en yüksek oranda bulunan Fe_2O_3 (%55,19) fazında belirgin bir yapısal değişiklik olmamasına karşın yüksek adsorpsiyon kapasitesi farklı fazların adsorpsiyon sürecinde etkili olabileceğini güçlendirmektedir.

Sonuç olarak endüstriyel bir atık olan kırmızı çamurun farklı bir endüstriyel sorun olan boyar madde gideriminde potansiyel bir adsorban olabileceği ön görülmüştür.



KAYNAKLAR

- Akbıyık, H. (2018). Bayer Prosesinde Ortaya Çıkan Kırmızı Çamurun Renk Gideriminde Kullanılması İçin Yenilikçi Yöntemlerin Araştırılması, (Yüksek Lisans Tezi), Bolu İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Bolu.
- Akıncı, A. (2004). Polimer Matrisli Kompozitlerde Katkı Malzemelerinin Yapı ve Özelliklere Etkisi, (Doktora Tezi), SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya,
- Arslan, S. (2016). Eti Alüminyum A. Ş. Kırmızı Çamurunun Susuzlandırma Performansının Artırılması, (Yüksek Lisans Tezi), Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya
- Babu, A. N., Reddy, D. S., Sharma, P., Kumar, G. S., Ravindhranath, K., and Mohan, G. K. (2019). Removal of hazardous indigo carmine dye from waste water using treated red mud. *Materials Today: Proceedings*, 17, 198-208.
- Barud, H., S., Regiani, T., Margues, R., F., C., Lustri, W., R., Messaddeq, Y. and Ribeiro, S., J., L., (2011). Antimicrobial Bacterial Cellulose-Silver Nanoparticles Composite Membranes, *Journal of Nanomaterials*, Volume 211, Article ID 721631, 8 pages, Brasil
- Borges, A. J. P., Hauser-Davis, R. A., Oliveira, T. F., 2011, Cleaner red mud residue production at an alumina plant by applying experimental design techniques in the filtration stage, *Journal of Cleaner Production*, 19 (15), 1763-1769.
- Borra, C. R., Pontikes, Y., Binnemans, K. and Van Gerven, T. (2015) Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud), *Minerals Engineering*, 76, 20-27.
- Chegeni, M., Mehri, M., and Dehdashtian, S. (2021). Photocatalytic bauxite and red mud/graphitic carbon nitride composites for Rhodamine B removal. *Journal of Molecular Structure*, 1242, 130752.
- Çengelöğlu, Y., (1991). Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi, (Doktora Tezi), Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya

- Çetinkaya, Z., (2018). Kırmızı Çamurdan Üretilen Nano ipliklerin Arsenik Arıtımında Uygulanması (Doktora Tezi), Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya
- Çınar, F.Ş., (2021) Adsorpsiyon İzoterm Modelleri Ve Kinetiklerinin Araştırılması, (Araştırma Projesi) Kastamonu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kastamonu
- Demir, E. and Yalçın, H. (2014), Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler, Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi 7 (2): 70-79, 2014 ISSN: 1308-0040, E-ISSN: 2146-0132 Enstitüsü, Sivas
- Eray, S., (2018). Kırmızı Çamurdan Değerli Elementlerin Geri Kazanımına Yönelik Yapılan Araştırmaların Derlenmesi, (Derleme Makalesi). Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Patnos Meslek Yüksek Okulu), Ağrı
- Genç, E. (2021). Deri Sanayi Atıksularından Krom(VI) ve Sülfatın Farklı Aktif Karbon Adsorpsiyonlarıyla Giderimi. (Yüksek Lisans Tezi). Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ
- Ghasemi M., Mashhadi, Asif M., Tyagi I, Agarwal S., Gupta V.K. 2016. Microwave-Assisted Synthesis Of Tetraethylenepentamine Functionalized Activated Carbon With High Adsorption Capacity For Malachite Green Dye, Journal Of Molecular Liquids 213, 317–325.
- Göral, M.S.,(1999). “Kırmızı Çamurdan Alümina’nın Geri Kazanımında Verimlilik Koşullarının Araştırılması”, (Yüksek Lisans Tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya
- Harputlugil, L.,(2018). Tarımsal Atık Karışımlarından Hazırlanan Aktif Karbonla Sulu Ortamlardan Bazı Farmasötik Bileşiklerin Giderimi, (Yüksek Lisans Tezi) Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
- Kalsen, T. S. A., (2018). Kırmızı Çamurdaki Değerli Metallerin Hidrometalurjik Proseslerle Kazanılması, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

- Kara, M., Emrullahoğlu, Ö. F., “ Seydişehir Kırmızı Çamurunun Yapı Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi”, II. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiri Kitabı, Cilt I, Sayfa 181-189, İstanbul, 1994.
- Karaca, G., (2021). Gözenekli Karbonların Adsorpsiyon Kapasiteleri Üzerine Yüzey Modifikasyonunun Etkisinin İncelenmesi, (Yüksek Lisans Tezi), Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Karpuz, G., (2020), Montmorillonit Ve Kırmızı Çamur Katkılı Aljınat Bazlı Mikrokürelerin Sentezi ve Boya-Metal İçeren Atıksuların Arıtımı, (Yüksek Lisans Tezi) Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun
- Kátaı-Urbán, L., and Cséplı, Z. (2010). Disaster in the Ajka Red Sludge Reservoir. In Sixth Meeting of the Conference of the Parties to the Convention on the Transboundary Effects of Industrial Accidents, The Hague (pp. 8-10).
- Kaya, E. (2010). Seydişehir Kırmızı Çamur Atığının Seramik Sanatında Değerlendirilmesinin Araştırılması (Yüksek Lisan Tezi), Selçuk Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Konya
- Kaya, R.H., (2011). Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Ni (II)'nin Giderimi, (Yüksek Lisan Tezi), Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- Kazak, O., Eker, Y. R., Akin, I., Bingol, H., and Tor, A. (2017). A novel red mud@ sucrose based carbon composite: Preparation, characterization and its adsorption performance toward methylene blue in aqueous solution. Journal of environmental chemical engineering, 5(3), 2639-2647.
- Keskinler, B., İpekoğlu, B., Danis, U., Acar, F. V ve Ozbay, O., (1994), Hava Kirliliğinin Erzurumda Tarihi Yapılara Etkisi, Doğa- Tr. J. Of Eng. And Env. Sci., 18
- Kılıç,Y.,Günay, E., Kara, M. Arslan, G., Yılmaz N. ve Marşoğlu M.(2013), Kırmızı Çamurun Renkli Beton Üretiminde Pigment Olarak Kullanımı,(EUREKA E!3824 INWASCOMP-“ From Industrial Wastes to Commercial Products” ve TEYDEB 1509-9090031 “Endüstriyel Atıklardan Ticari Ürünler”) s. 449-558

- Koçer, O., (2013). Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malahit Yeşili'nin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu. (Yüksek Lisans Tezi), Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 67, Kilis.
- Krishnamurthy, N. ve Gupta, C.K., (2015). Extractive metallurgy of rare earths: CRC press.
- Li, J., Xu, L., Sun, P., Zhai, P., Chen, X., Zhang, H., and Zhu, W. (2017). Novel application of red mud: Facile hydrothermal-thermal conversion synthesis of hierarchical porous AlOOH and Al₂O₃ microspheres as adsorbents for dye removal. Chemical Engineering Journal, 321, 622-634.
- Lin, S.H. and Juang, R.S., (2009). Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents, J Environ Manage, 90(3):1336-49.
- Namasivayam, C., Yamuna, R. T., and Arasi, D. J. S. E. (2002). Removal of procion orange from wastewater by adsorption on waste red mud. Separation Science and Technology, 37(10), 2421-2431.
- Namasivayam, C., Yamuna, R., and Arasi, D. J. S. E. (2001). Removal of acid violet from wastewater by adsorption on waste red mud. Environmental Geology, 41(3), 269-273.
- Orbak, İ., (2009). Aktif Karbon İle Çevre Kirleticisi Bazı Unsurların Giderilmesi. (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Özçimen, D., (2007). Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi, (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özdemir, S., (2008). Ağır Metallerin Değişik Termofilik Bakterilerdeki Akümüasyonu, Biyosorpsiyonu Ve Çevre Biyoteknolojisinde Kullanımı Üzerine Çalışmalar, (Doktora Tezi), Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 198.
- Özgün, M. A., (2012). Kırmızı Çamur Üretimi Ve Değerlendirme Olanakları (Yüksek Lisans Semineri). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta
- Ruyters, S., Mertens, J., Vassilieva, E., Dehandschutter, B., Poffijn, A., and Smolders, E. (2011). The red mud accident in Ajka (Hungary): plant toxicity and trace metal

bioavailability in red mud contaminated soil. Environmental science & technology, 45(4), 1616-1622.

Solmaz, B., (2020). Adsorpsiyon Prosesi İle Atıksulardan Bazı İlaç Gruplarının Giderimi Ve Toksisitenin Değerlendirilmesi, (Yüksek Lisans Tezi), Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas

Song Y., Ding S., Chen S., Xu H., Mei Y., Ren J., 2015. Removal Of Malachite Green İn Aqueous Solution By Adsorption On Sawdust, Korean J. Chem. Eng., 32(12), 2443-2448.

Şahan, T., (2008). Atık Sularda Bulunan Bazı Ağır Metallerin Biyosorpsiyon İle Uzaklaştırılması Ve Biyosorpsiyon Koşullarının Optimizasyonu. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Doktora Tezi), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van

Şengül, F., Küçükgül, E., (1997). Çevre Mühendisliğinde Fiziksel- Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İzmir.

Tanyol, M. (2017, Şubat 3). Malahit Yeşili İçeren Atıksuların Fenton Oksidasyon Prosesi İle Renk Gideriminde İşletme Parametrelerinin Optimizasyonu. Fırat Üniv. Müh. Bil. Dergisi, 183-191.

Thakare, S. R., Thakare, J., Kosankar, P. T., and Pal, M. R. (2020). A chief, industrial waste, activated red mud for subtraction of methylene blue dye from environment. Materials Today: Proceedings, 29, 822-827.

Toprak, F., (2010) Reaktif Red 198'in Fıstık Kabuğu İle Adsorpsiyonunda Optimum Deneysel Şartların Taguchi Metoduyla Belirlenmesi, (Yüksek Lisans Tezi), Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum

Tor, A., and Cengelöglu, Y. (2006). Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud. Journal of hazardous materials, 138(2), 409-415.

- Ustabaş E., 2016. “İşlenmiş ve Demlenmiş Atık Çaydan Elde Edilen Aktif Karbonun Tekstil Boyar Maddesi Metilen Mavisini Adsorplama Özellikleri” Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Edirne
- Uzun, D., (2006). Kırmızı Çamurdan Demir ve Alüminyumun Sülfirik Asit Çözeltilisindeki Çözünme Kinetiği (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya
- Varol, M. (2019). Kırmızı çamurdan pirometalurjik yöntemle demirin geri kazanımı (Master's thesis, Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Genel Fizik Bilim Dalı.
- Yalçın, N., (1996), Kırmızı Çamurun Seramik Endüstrisinde Değerlendirilmesi, (Doktora Tezi), Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Yeğen, A. ve Yalçın, N., (2002), Sulardaki fosfatın kimyasal atık maddeler kullanılarak adsorpsiyonu, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6 (2), 10-
- Yıldız, M. (2020, Ocak). Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Malahit Yeşili Boyar Maddesinin İllit Minerali ile Giderimi. Balıkesir: Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Zhang, Y., Qu, Y., Wu, S., Engineering geological properties and comprehensive utilization of the solid waste (red mud) in aluminium industry, Received: 7 March 2001 / Accepted: 25 June 2001 / Published online: 5 September 2001

ÖZGEÇMİŞ

Serkan DUMAN

E-Posta:

EĞİTİM DURUMU

2019-2022: (Yüksek lisans)İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ – Maden Mühendisliği ABD
(Cevher zenginleştirme)

2005-2009: (Lisans) İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ – Maden Mühendisliği Bölümü

İŞ DENEYİMLERİ

1. Aziz Çevik Madencilik (Cvk Mineral Madencilik) 2009-2011(2 yıl)
2. Serkan Duman Mühendislik Ve Müşavirlik Hizmetleri 2011-2016(5yıl)
3. Belin Madencilik 2015-2017(2 Yıl)
4. Karadağ Kum_ Çakıl-Beton Santrali İşletmeleri (18/02/2016-2017)
5. Bozkurt Yapı Kimyasalları& İnşaat (2013-2017)(4yıl)
6. Seza-Açık-Açılım-Sts İş Ortaklığı (2017-2019)
7. Mirserhat Madencilik (Manyetit Zenginleştirme) (2019-.....)

EĞİTİM, SERTİFİKA VE SEMİNERLER

- İş Güvenliği Ve İşçi Sağlığı Güneş Sağlık Hizmetler Grubu (07.01.2011 - 10.01.2011)
- Daimi Nezaretçilik Sertifikası (TMMOB Maden Mühendisleri Odası 21/09/2017)
- Yetkilendirilmiş Tüzel Kişilik Eğitim Sertifikası (TMMOB Maden Mühendisleri Odası 23.03.2021 - 28.03.2021)
- TMMOB Makine Mühendisleri Odası LPG Otogaz İstasyonları Sorumlu Müdür Belgesi (27/06/2013)
- TMMOB Maden Mühendisleri Odası Teknik Nezaretçilik Eğitim Sertifikası (26.12.2010 - 31.01.2011)
- NİTROMAK DNX Patlayıcı Maddeler(ANKARA NİTROMAK) (08/06/2009-12/06/2009)
- NETCAD Kampüs (NET CAD EĞİTİM MERKEZİ/ANKARA)(03/06/2009-06/06/2009)