

**SULU ÇÖZELTİLERDEN BAZI BOYAR MADDELERİN GİDERİMİNDE  
ATIK DÖKÜM KUMLARININ KULLANIMI**

**Güluğ Gamze KUTLU**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Çevre Mühendisliğı Anabilim Dalı**

**Çevre Bilimleri Bilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Semra MALKOÇ**

**(İkinci Danışman: Prof. Dr. Sedef DİKMEN)**

**Eskişehir**

**Eskişehir Teknik Üniversitesi**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Kasım 2021**

## ÖZET

### SULU ÇÖZELTİLERDEN BAZI BOYAR MADDELERİN GİDERİMİNDE ATIK DÖKÜM KUMLARININ KULLANIMI

Güluğ Gamze KUTLU

Çevre Mühendisliğı Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kasım 2021

Danışman: Doç. Dr. Semra MALKOÇ

İkinci Danışman: Prof. Dr. Sedef DİKMEN

Her gün büyümekte olan döküm endüstrisinden kaynaklanan ve bertaraf edilmesi ciddi bir sorun haline gelen atık döküm kumlarının, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan katyonik boyar maddelerin gideriminde kullanarak farklı bir endüstri için katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi, doğal kaynaklarımızın korunmasına, hammadde tasarrufunun ve ekonomiye katkı sağlanmasına, çevrenin korunmasına ve atık miktarının azaltılmasına katkı getirecektir.

Tez çalışmasında, katyonik türdeki Metilen Mavisi (MM), Kristal Violet (KV), Malaşit Yeşil (MY) ve Bazik Fuksin (BF) boyar maddelerinin kesikli bir sistemde atık döküm kumu (*Numune 4*) ve sistem kumu (*Numune 5*) üzerine adsorpsiyonu çalışılmıştır ve adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon termodinamiğı ve adsorpsiyon mekanizmaları incelenmiştir. Bu kapsamda üç farklı sıcaklıkta (25, 35 ve 45 °C), farklı boyar madde çözeltisi başlangıç derişimlerinde adsorpsiyon testleri uygulanmıştır. Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon verilerine, iki parametrelili (Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R)) izoterm modelleri uygulanarak modellenmiştir ve izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Her iki adsorbente ait denge verilerinin belirli hata sınırları içerisinde adsorpsiyon kapasiteleri açısından Langmuir İzoterm Modeline uygun olduğu görülmüştür. Başlangıç derişimi  $C_0=500 \text{ mgL}^{-1}$  olan MY için *Numune 4* ve *Numune 5*'in maksimum adsorplama kapasiteleri sırasıyla 41,01 ve 39,33  $\text{mgg}^{-1}$ 'dir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermli kullanılarak adsorpsiyon Gibbs serbest enerjileri ( $\Delta G^\circ$ ), entalpileri ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropileri ( $\Delta S^\circ$ ) hesaplanmıştır. Hesaplamalara göre

$\Delta G^\circ$  değerlerinin her iki numune için de 25 °C ve 35 °C’de pozitif ( $\Delta G^\circ > 0$ ) değer aldığı, yani sürecin kendiliğinden oluşmadığı söylenebilmektedir. 45 °C’de ise  $\Delta G^\circ$  değerleri iki kum için de negatiftir ( $\Delta G^\circ < 0$ ). Dolayısıyla bu sıcaklık için sürecin kendiliğinden oluştuğu ve adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu söylenebilir. Ayrıca,  $\Delta H^\circ$  değerlerinin *Numune 4* ve *Numune 5* için pozitif değerde olması ( $\Delta H^\circ > 0$ ) sistemin endotermik gerçekleştiğini göstermektedir.

**Anahtar Sözcükler:** Adsorpsiyon, Döküm kumu, Boyar madde, Adsorpsiyon izotermi, Adsorpsiyon kinetiği.



## ABSTRACT

### THE USE OF WASTE FOUNDRY SANDS IN THE REMOVAL OF SOME DYESTUFFS FROM AQUEOUS SOLUTION

Güluğ Gamze KUTLU

Department of Environmental Engineering

Programme in Environmental Sciences

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, November 2021

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Semra MALKOÇ

Supervisor: Prof. Dr. Sedef DİKMEN

Recycle of waste casting sand, which is a serious problem arising from the ever-growing casting industry, into high value-added products for a different industry by using it for the removal of cationic dyestuffs that are widely used in the textile industry, helps to protect our natural resources, save raw materials and contribute to the economy, and contribute to the environment will contribute to the conservation and reduction of waste. In the thesis study, the adsorption of cationic type Methylene Blue (MB), Crystal Violet (CV), Malachite Green (MG) and Basic Fuchsin (BF) dyestuffs on waste casting sand (*Sample 4*) and system sand (*Sample 5*) in a batch system was studied and adsorption equilibrium, adsorption thermodynamics and adsorption mechanisms were investigated. For this purpose, adsorption tests were performed at three different temperatures (25, 35 and 45 °C) at different initial concentrations of dyestuff solution. The experimentally obtained adsorption data were modeled by applying two-parameter (Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R)) isotherm models and the isotherm constants were calculated. It was seen that the equilibrium data of both adsorbents were in accordance with the Langmuir Isotherm Model in terms of adsorption capacities within certain error limits.

Maximum adsorption capacities of *Sample 4* and *Sample 5* are 41.01 and 39.33 mgg<sup>-1</sup>, respectively for MG with initial concentration C<sub>0</sub>=500 mgL<sup>-1</sup>. Adsorption Gibbs free energies ( $\Delta G^\circ$ ), enthalpies ( $\Delta H^\circ$ ) and entropies ( $\Delta S^\circ$ ) were calculated using adsorption isotherms obtained at different temperatures. According to the calculations, it can be said that the  $\Delta G^\circ$  values for both samples are positive ( $\Delta G^\circ > 0$ ) at 25 °C and 35 °C, that is, the process does not occur spontaneously. At 45 °C,  $\Delta G^\circ$  values are negative for

both sands ( $\Delta G^\circ < 0$ ). Therefore, it can be said that the process occurs spontaneously for this temperature and the adsorption is physical adsorption. In addition, the positive values of  $\Delta H^\circ$  for *Sample 4* and *Sample 5* ( $\Delta H^\circ > 0$ ) indicate that the system is endothermic.

**Keywords:** Adsorption, Foundry sand, Dyestuff, Isotherm of adsorption, Kinetics of adsorption.



## TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın yürütülmesi sırasında desteklerini hiç esirgemeyip olumlu tavrıyla beni yönlendiren Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Semra MALKOÇ'a ve tez çalışmam sürecinde tanışma fırsatı yakaladığım, tüm samimiyeti ile tez çalışmama destek olan ikinci Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Sedef DİKMEN'e

Çalışma hayatım boyunca bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, her zaman cesaretlendiren ve yol gösteren Müdürüm Sayın İsmail KOYUNLU'ya

Her zaman beni izlediğini ve yanımda olduğunu bildiğim Babam Bahattin KUTLU'ya, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyip her fedakârlıkta bulunan Annem Rukiye Canses KUTLU'ya, ikizim Mustafa Kemal KUTLU'ya, ablalarım Buket KUTLU ŞAHİN ve Burcu KUTLU'ya ve abim Burak ŞAHİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Gültuğ Gamze KUTLU

## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Güluğ Gamze KUTLU

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                           |      |
|---------------------------------------------------------------------------|------|
| BAŞLIK SAYFASI .....                                                      | i    |
| JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....                                                | ii   |
| ÖZET .....                                                                | iii  |
| ABSTRACT.....                                                             | v    |
| TEŞEKKÜR .....                                                            | vii  |
| ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....                          | viii |
| İÇİNDEKİLER.....                                                          | ix   |
| TABLolar DİZİNİ .....                                                     | xiii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                     | xv   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....                                       | xx   |
| 1. GİRİŞ.....                                                             | 1    |
| 2. BOYAR MADDELER .....                                                   | 2    |
| 2.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....                              | 4    |
| 2.1.1. Boyar maddelerin çözünürlüğe göre sınıflandırılması .....          | 4    |
| 2.1.1.1. Suda çözünen boyar maddeler .....                                | 4    |
| 2.1.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler.....                              | 4    |
| 2.1.2. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması ..... | 5    |
| 2.1.3. Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması.....   | 5    |
| 2.2. Boyar Maddelerin Çevreye Olan Olumsuz Etkileri .....                 | 6    |
| 2.3. Boyar Maddelerin Toksik Etkileri .....                               | 7    |
| 2.4. Tekstil Endüstri Atık Suları.....                                    | 10   |
| 2.5. Atık Su Arıtım Yöntemleri.....                                       | 11   |
| 2.5.1. Kimyasal arıtım yöntemleri.....                                    | 11   |
| 2.5.1.1. Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi.....                   | 11   |
| 2.5.1.2. Kimyasal oksidasyon yöntemleri .....                             | 12   |
| 2.5.1.3. İleri oksidasyon prosesleri.....                                 | 13   |
| 2.5.1.4. Elektrokimyasal prosesler .....                                  | 13   |



|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.5.2. Biyolojik arıtım yöntemleri .....                                    | 15 |
| 2.5.2.1. Aerobik arıtım .....                                               | 15 |
| 2.5.2.2. Anaerobik arıtım .....                                             | 17 |
| 2.5.3. Fiziksel arıtım yöntemleri .....                                     | 19 |
| 2.5.3.1. Membran filtrasyon yöntemi .....                                   | 19 |
| 2.5.3.2. İyon değişim yöntemi .....                                         | 19 |
| 2.5.3.3. Adsorpsiyon yöntemi .....                                          | 20 |
| 3. ADSORPSİYON .....                                                        | 22 |
| 3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri .....                                            | 22 |
| 3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon .....                                           | 22 |
| 3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon .....                                           | 23 |
| 3.1.3. İyonik Adsorpsiyon .....                                             | 24 |
| 3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....                                 | 24 |
| 3.2.1. Parçacık boyutu .....                                                | 24 |
| 3.2.2. Sıcaklık .....                                                       | 24 |
| 3.2.3. Ortam pH'sı .....                                                    | 25 |
| 3.2.4. Karıştırma hızı .....                                                | 25 |
| 3.2.5. Nem .....                                                            | 25 |
| 3.2.6. Adsorbentin özellikleri .....                                        | 25 |
| 3.3. Adsorpsiyon İzotermi .....                                             | 25 |
| 3.3.1. Langmuir izoterm modeli .....                                        | 26 |
| 3.3.2. Freundlich izoterm modeli .....                                      | 27 |
| 3.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli .....                      | 28 |
| 3.4. Adsorpsiyon Kinetiği .....                                             | 29 |
| 3.4.1. Lagergren birinci mertebe kinetik modeli .....                       | 30 |
| 3.4.2. Yalancı ikinci mertebe kinetik modeli .....                          | 30 |
| 3.4.3. Partikül içi difüzyon modeli .....                                   | 30 |
| 3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği .....                                        | 31 |
| 4. DÖKÜMHANE KUMLARI .....                                                  | 33 |
| 5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....                                              | 35 |
| 6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN MALZEMELER VE UYGULANAN YÖNTEMLER ..... | 39 |

|                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.1. Boyar Maddeler ve Özellikleri.....                                                                 | 39 |
| 6.2. Adsorbentler .....                                                                                 | 39 |
| 6.2.1. Dökümü yapılmamış maça kum döküm kalıpları.....                                                  | 40 |
| 6.2.2. Dökümü yapılmış maça kum döküm kalıpları (ayrılmış olan<br>yalnızca maça kumu).....              | 40 |
| 6.2.3. Ocak cürufu .....                                                                                | 41 |
| 6.2.4. Döküm yapılmış maça kum döküm kalıpları (yanmış maça<br>kumlarından ayrılan döküm kumları) ..... | 41 |
| 6.2.5. Sistem kumu (döküm yapılmamış) .....                                                             | 41 |
| 6.3. Adsorbentlerin Karakterizasyonu .....                                                              | 42 |
| 6.3.1. X-ışınları floresans (XRF) analizi ile oksitçe yüzde bileşenlerin<br>belirlenmesi .....          | 42 |
| 6.3.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile faz analizi .....                                              | 42 |
| 6.3.3. Özgül yüzey alanı (BET Yöntemi) .....                                                            | 42 |
| 6.3.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi (FTIR) .....                                         | 43 |
| 6.3.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....                                                          | 43 |
| 6.4. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması.....                                                       | 43 |
| 6.4.1. Metilen Mavisi (MM) stok çözeltisi .....                                                         | 43 |
| 6.4.2. Kristal Violet (KV) stok çözeltisi .....                                                         | 43 |
| 6.4.3. Malaşit Yeşili (MY) stok çözeltisi.....                                                          | 43 |
| 6.4.4. Bazik Fuksin (BF) stok çözeltisi .....                                                           | 44 |
| 6.5. Adsorpsiyon Çalışmaları .....                                                                      | 44 |
| 6.5.1. Optimum adsorbent miktarının belirlenmesi.....                                                   | 45 |
| 6.5.2. Optimum temas süresinin belirlenmesi.....                                                        | 45 |
| 6.5.3. Başlangıç derişimine göre adsorpsiyon kapasitelerinin<br>belirlenmesi .....                      | 45 |
| 6.5.4. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermmlerinin belirlenmesi .....                              | 46 |
| 7. DENEYSEL BULGULAR.....                                                                               | 47 |
| 7.1. Adsorbentlerin Karakterizasyonu.....                                                               | 47 |
| 7.1.1. Adsorbentlerin metal oksit bileşimi.....                                                         | 47 |
| 7.1.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile faz analizi .....                                              | 47 |
| 7.1.3. Özgül yüzey alanı (BET Yöntemi) .....                                                            | 49 |

|                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 7.1.4. FTIR spektrumları .....                                                                              | 49  |
| 7.1.5. SEM görüntüleri.....                                                                                 | 51  |
| 7.2. Adsorpsiyon Deneyleri.....                                                                             | 53  |
| 7.2.1. Optimum adsorbent miktarlarının belirlenmesi .....                                                   | 53  |
| 7.2.2. Optimum temas sürelerinin belirlenmesi.....                                                          | 60  |
| 7.2.3. Başlangıç derişimine göre adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi .....                             | 65  |
| 7.2.4. Farklı sıcaklıklarda başlangıç derişimine bağlı olarak adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi..... | 71  |
| 7.3. Adsorpsiyonun Kinetik ve İzoterm Modeller ile Değerlendirilmesi .....                                  | 76  |
| 7.3.1. Kinetik modeller ile değerlendirme .....                                                             | 76  |
| 7.3.1.1. Lagergren birinci mertbe kinetik model.....                                                        | 76  |
| 7.3.1.2. Yalancı ikinci mertbe kinetik model.....                                                           | 77  |
| 7.3.2. Farklı sıcaklıklarda boyar maddelerin adsorpsiyon izotermi.....                                      | 82  |
| 7.3.3. İzoterm modelleri ile değerlendirme .....                                                            | 86  |
| 7.3.3.1. Langmuir izoterm modeli ile değerlendirme .....                                                    | 87  |
| 7.3.3.2. Freundlich izoterm modeli ile değerlendirme .....                                                  | 93  |
| 7.3.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli ile değerlendirme .....                                  | 95  |
| 7.4. Termodinamik Değerlendirme .....                                                                       | 102 |
| 7.5. Adsorbentlerin Üzerine Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Mekanizması .....                                  | 108 |
| 7.5.1. FTIR Çalışması.....                                                                                  | 108 |
| 7.5.2. SEM Analizleri .....                                                                                 | 110 |
| 8. SONUÇLAR, TARTIŞMA VE ÖNERİLER .....                                                                     | 112 |
| 8.1. Sonuçlar .....                                                                                         | 112 |
| 8.2. Tartışma ve Öneriler .....                                                                             | 114 |
| KAYNAKÇA.....                                                                                               | 115 |
| ÖZGEÇMİŞ                                                                                                    |     |

## TABLÖLAR DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1.</b> Potansiyel kanserojen boyar maddeler (IARC, U.S. National Toxicology Program, EU Directive).....                                                                                                               | 8  |
| <b>Tablo 2.2.</b> Solunum yolları ve deride tahriş neden olan boyar maddeler (Hatch, 1984; Hatch vd., 1998; Hatch ve Maiback., 2000). ....                                                                                       | 9  |
| <b>Tablo 2.3</b> Tüketiciler üzerinde sağlık açısından risk taşıyan dispers boyar maddeler (Mckay, 1996). ....                                                                                                                   | 10 |
| <b>Tablo 3.1.</b> Dağılma sabiti değerleri (Şahan, 2007) .....                                                                                                                                                                   | 27 |
| <b>Tablo 5.1.</b> Çeşitli adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri .....                                                                                                                                                          | 38 |
| <b>Tablo 6.1.</b> Deneysel çalışmalarda kullanılan boyar maddelerin bazı özellikleri .....                                                                                                                                       | 39 |
| <b>Tablo 6.2</b> Boyar maddelerin başlangıç derişimine göre adsorpsiyon deney koşulları.....                                                                                                                                     | 46 |
| <b>Tablo 7.1.</b> Atık döküm kumu (Numune 4) ve sistem kumunun (Numune 5) metal oksit bileşimi.....                                                                                                                              | 47 |
| <b>Tablo 7.2.</b> Numune 4 ve Numune 5'in özgül yüzey alanları .....                                                                                                                                                             | 49 |
| <b>Tablo 7.3.</b> Numune 1, Numune 2, Numune 3, Numune 4 ve Numune 5'in adsorbent miktarına bağlı olarak giderim (%) değerleri ( $C_0=50\text{mg/L}$ ; $V=25\text{mL}$ ; $t=60\text{dak}$ ; $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ ) ..... | 53 |
| <b>Tablo 7.4.</b> Numune 4 ve Numune 5 üzerine MM, BF, KV ve MY boyarmaddelerinin adsorpsiyonu için hesaplanan Lagergren birinci mertebe kinetik parametreler .....                                                              | 77 |
| <b>Tablo 7.5.</b> Numune 4 ve Numune 5 üzerine MM, BF, KV ve MY boyarmaddelerinin adsorpsiyonu için hesaplanan Yalancı ikinci mertebe kinetik parametreler .....                                                                 | 78 |
| <b>Tablo 7.6.</b> Numune 4 ve Numune 5 üzerine MM'nin adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir izoterm parametreleri .....                                                                                                          | 92 |
| <b>Tablo 7.7.</b> Numune 4 ve Numune 5 üzerine BF'nin adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir izoterm parametreleri .....                                                                                                          | 92 |
| <b>Tablo 7.8.</b> Numune 4 ve Numune 5 üzerine KV'nin adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir izoterm parametreleri .....                                                                                                          | 92 |
| <b>Tablo 7.9.</b> Numune 4 ve Numune 5 üzerine MY'nin adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir izoterm parametreleri .....                                                                                                          | 93 |

|                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tablo 7.10.</b> Numune 4 ve Numune 5 üzerine MM'nin adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izoterm parametreleri ..... | 94  |
| <b>Tablo 7.11.</b> Numune 4 ve Numune 5 üzerine BF'nin adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izoterm parametreleri ..... | 94  |
| <b>Tablo 7.12.</b> Numune 4 ve Numune 5 üzerine KV'nin adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izoterm parametreleri ..... | 95  |
| <b>Tablo 7.13.</b> Numune 4 ve Numune 5 üzerine MY'nin adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izoterm parametreleri ..... | 95  |
| <b>Tablo 7.14.</b> Numune 4 ve Numune 5 üzerine MM adsorpsiyonu için hesaplanan D-R izoterm parametreleri .....            | 101 |
| <b>Tablo 7.15.</b> Numune 4 ve Numune 5 üzerine BF adsorpsiyonu için hesaplanan D-R izoterm parametreleri .....            | 101 |
| <b>Tablo 7.16.</b> Numune 4 ve Numune 5 üzerine KV adsorpsiyonu için hesaplanan D-R izoterm parametreleri .....            | 101 |
| <b>Tablo 7.17.</b> Numune 4 ve Numune 5 üzerine MY adsorpsiyonu için hesaplanan D-R izoterm parametreleri .....            | 101 |
| <b>Tablo 7.18.</b> Numune 4 ve Numune 5 üzerine MM adsorpsiyon termodinamiği parametreleri .....                           | 107 |
| <b>Tablo 7.19.</b> Numune 4 ve Numune 5 üzerine BF adsorpsiyon termodinamiği parametreleri .....                           | 107 |
| <b>Tablo 7.20.</b> Numune 4 ve Numune 5 üzerine KV adsorpsiyon termodinamiği parametreleri .....                           | 107 |
| <b>Tablo 7.21.</b> Numune 4 ve Numune 5 üzerine MY adsorpsiyon termodinamiği parametreleri .....                           | 107 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 7.1. (a)</b> Atık döküm kumu (Numune 4) ve <b>(b)</b> sistem kumuna (Numune 5)<br>ait XRD analizleri .....                                                                                                                   | 48 |
| <b>Şekil 7.2. (a)</b> Atık döküm kumu (Numune 4) ve <b>(b)</b> sistem kumuna (Numune 5)<br>ait ATR-FTIR spektrumları .....                                                                                                            | 51 |
| <b>Şekil 7.3. (a)</b> Atık döküm kumu (Numune 4) ve <b>(b)</b> sistem kumuna (Numune 5)<br>ait SEM görüntüleri.....                                                                                                                   | 52 |
| <b>Şekil 7.4.</b> Numune 4 için adsorbent miktarına bağlı olarak MM gideriminde<br>adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;<br>$V=25\text{mL}$ ; $t=60\text{dak}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ) .....  | 54 |
| <b>Şekil 7.5.</b> Numune 5 için adsorbent miktarına bağlı olarak MM gideriminde<br>adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;<br>$V=25\text{mL}$ ; $t=60\text{dak}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ) .....  | 55 |
| <b>Şekil 7.6.</b> Numune 4 için adsorbent miktarına bağlı olarak BF gideriminde<br>adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;<br>$V=25\text{mL}$ ; $t=60\text{dak}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ) .....  | 56 |
| <b>Şekil 7.7.</b> Numune 5 için adsorbent miktarına bağlı olarak BF gideriminde<br>adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;<br>$V=25\text{mL}$ ; $t=60\text{dak}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ) .....  | 56 |
| <b>Şekil 7.8.</b> Numune 4 için adsorbent miktarına bağlı olarak KV gideriminde<br>adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;<br>$V=25\text{mL}$ ; $t=60\text{dak}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ) .....  | 57 |
| <b>Şekil 7.9.</b> Numune 5 için adsorbent miktarına bağlı olarak KV gideriminde<br>adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;<br>$V=25\text{mL}$ ; $t=60\text{dak}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ) .....  | 58 |
| <b>Şekil 7.10</b> Numune 4 için adsorbent miktarına bağlı olarak MY gideriminde<br>adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;<br>$V=25\text{mL}$ ; $t=60\text{dak}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ) .....  | 59 |
| <b>Şekil 7.11.</b> Numune 5 için adsorbent miktarına bağlı olarak MY gideriminde<br>adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;<br>$V=25\text{mL}$ ; $t=60\text{dak}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ) ..... | 59 |

|                                                                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 7.12.</b> MM boyar maddesinin Numune 4 için adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde gideriminin zamana karşı değişim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ; $V=25\text{mL}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ) ..... | 60 |
| <b>Şekil 7.13.</b> MM boyar maddesinin Numune 5 için adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde gideriminin zamana karşı değişim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ; $V=25\text{mL}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ) ..... | 61 |
| <b>Şekil 7.14.</b> BF boyar maddesinin Numune 4 için adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde gideriminin zamana karşı değişim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ; $V=25\text{mL}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ) ..... | 62 |
| <b>Şekil 7.15.</b> BF boyar maddesinin Numune 5 için adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde gideriminin zamana karşı değişim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ; $V=25\text{mL}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ) ..... | 62 |
| <b>Şekil 7.16.</b> KV boyar maddesinin Numune 4 için adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde gideriminin zamana karşı değişim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ; $V=25\text{mL}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ) ..... | 63 |
| <b>Şekil 7.17.</b> KV boyar maddesinin Numune 5 için adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde gideriminin zamana karşı değişim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ; $V=25\text{mL}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ) ..... | 63 |
| <b>Şekil 7.18.</b> MY boyar maddesinin Numune 4 için adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde gideriminin zamana karşı değişim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ; $V=25\text{mL}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ) ..... | 64 |
| <b>Şekil 7.19.</b> MY boyar maddesinin Numune 5 için adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde gideriminin zamana karşı değişim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ; $V=25\text{mL}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ) ..... | 64 |
| <b>Şekil 7.20.</b> Numune 4 için başlangıç derişimine bağlı olarak MM gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiği; ( $t=60\text{dak}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ) .....                      | 65 |
| <b>Şekil 7.21.</b> Numune 5 için başlangıç derişimine bağlı olarak MM gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiği; ( $t=60\text{dak}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ) .....                      | 66 |
| <b>Şekil 7.22.</b> Numune 4 için başlangıç derişimine bağlı olarak BF gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiği; ( $t=180\text{dak}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ) .....                     | 67 |
| <b>Şekil 7.23.</b> Numune 5 için başlangıç derişimine bağlı olarak BF gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiği; ( $t=150\text{dak}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ) .....                     | 67 |

|                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 7.24.</b> Numune 4 için başlangıç derişimine bağı olarak KV gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiğı;( t=30dak; T=25°C) ..... | 68 |
| <b>Şekil 7.25.</b> Numune 5 için başlangıç derişimine bağı olarak KV gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiğı;( t=30dak; T=25°C) ..... | 69 |
| <b>Şekil 7.26.</b> Numune 4 için başlangıç derişimine bağı olarak MY gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiğı;( t=30dak; T=25°C) ..... | 70 |
| <b>Şekil 7.27.</b> Numune 5 için başlangıç derişimine bağı olarak MY gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiğı;( t=30dak; T=25°C) ..... | 70 |
| <b>Şekil 7.28.</b> Numune 4 üzerine farklı derişimlerdeki MM boyar maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (t=60dak) .....                           | 72 |
| <b>Şekil 7.29.</b> Numune 5 üzerine farklı derişimlerdeki MM boyar maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (t=60dak) .....                           | 73 |
| <b>Şekil 7.30.</b> Numune 4 üzerine farklı derişimlerdeki BF boyar maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (t=180dak) .....                          | 73 |
| <b>Şekil 7.31.</b> Numune 5 üzerine farklı derişimlerdeki BF boyar maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (t=150dak) .....                          | 74 |
| <b>Şekil 7.32.</b> Numune 4 üzerine farklı derişimlerdeki KV boyar maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (t=30 dak) .....                          | 74 |
| <b>Şekil 7.33.</b> Numune 5 üzerine farklı derişimlerdeki KV boyar maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (t=30dak) .....                           | 75 |
| <b>Şekil 7.34.</b> Numune 4 üzerine farklı derişimlerdeki MY boyar maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (t=30dak) .....                           | 75 |
| <b>Şekil 7.35.</b> Numune 5 üzerine farklı derişimlerdeki MY boyar maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (t=30dak) .....                           | 76 |
| <b>Şekil 7.36.</b> Numune 4'ün MM adsorpsiyonunda ikinci mertebe kinetik grafiğı.....                                                                     | 78 |
| <b>Şekil 7.37.</b> Numune 5'in MM adsorpsiyonunda ikinci mertebe kinetik grafiğı.....                                                                     | 79 |
| <b>Şekil 7.38.</b> Numune 4'ün BF adsorpsiyonunda ikinci mertebe kinetik grafiğı .....                                                                    | 79 |
| <b>Şekil 7.39.</b> Numune 5'in BF adsorpsiyonunda ikinci mertebe kinetik grafiğı.....                                                                     | 80 |
| <b>Şekil 7.40.</b> Numune 4'ün KV adsorpsiyonunda ikinci mertebe kinetik grafiğı .....                                                                    | 80 |
| <b>Şekil 7.41.</b> Numune 5'in KV adsorpsiyonunda ikinci mertebe kinetik grafiğı .....                                                                    | 81 |
| <b>Şekil 7.42.</b> Numune 4'ün MY adsorpsiyonunda ikinci mertebe kinetik grafiğı.....                                                                     | 81 |
| <b>Şekil 7.43.</b> Numune 5'ün MY adsorpsiyonunda ikinci mertebe kinetik grafiğı.....                                                                     | 82 |
| <b>Şekil 7.44.</b> Numune 4 üzerine MM boyar maddesinin adsorpsiyon izotermi.....                                                                         | 83 |



|                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 7.45.</b> Numune 5 üzerine MM boyar maddesinin adsorpsiyon izotermi.....                         | 83 |
| <b>Şekil 7.46.</b> Numune 4 üzerine BF boyar maddesinin adsorpsiyon izotermi .....                        | 84 |
| <b>Şekil 7.47.</b> Numune 5 üzerine BF boyar maddesinin adsorpsiyon izotermi .....                        | 84 |
| <b>Şekil 7.48.</b> Numune 4 üzerine KV boyar maddesinin adsorpsiyon izotermi .....                        | 85 |
| <b>Şekil 7.49.</b> Numune 5 üzerine KV boyar maddesinin adsorpsiyon izotermi .....                        | 85 |
| <b>Şekil 7.50.</b> Numune 4 üzerine MY boyar maddesinin adsorpsiyon izotermi.....                         | 86 |
| <b>Şekil 7.51.</b> Numune 5 üzerine MY boyar maddesinin adsorpsiyon izotermi.....                         | 86 |
| <b>Şekil 7.52.</b> Numune 4'ün MM adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir<br>izoterm modeli ..... | 87 |
| <b>Şekil 7.53.</b> Numune 5'in MM adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir<br>izoterm modeli ..... | 88 |
| <b>Şekil 7.54.</b> Numune 4'ün BF adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir<br>izoterm modeli ..... | 88 |
| <b>Şekil 7.55.</b> Numune 5'in BF adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir<br>izoterm modeli ..... | 89 |
| <b>Şekil 7.56.</b> Numune 4'ün KV adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir<br>izoterm modeli ..... | 89 |
| <b>Şekil 7.57.</b> Numune 5'in KV adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir<br>izoterm modeli ..... | 90 |
| <b>Şekil 7.58.</b> Numune 4'ün MY adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir<br>izoterm modeli ..... | 90 |
| <b>Şekil 7.59.</b> Numune 5'in MY adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir<br>izoterm modeli ..... | 91 |
| <b>Şekil 7.60.</b> Numune 4'ün MM adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda D-R izoterm<br>modeli .....      | 96 |
| <b>Şekil 7.61.</b> Numune 5'in MM adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda D-R izoterm<br>modeli .....      | 96 |
| <b>Şekil 7.62.</b> Numune 4'ün BF adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda D-R izoterm<br>modeli .....      | 97 |
| <b>Şekil 7.63.</b> Numune 5'in BF adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda D-R izoterm<br>modeli .....      | 97 |
| <b>Şekil 7.64.</b> Numune 4'ün KV adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda D-R izoterm<br>modeli .....      | 98 |

|                                                                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 7.65.</b> Numune 5'in KV adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda D-R izoterm modeli .....                                      | 98  |
| <b>Şekil 7.66.</b> Numune 4'ün MY adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda D-R izoterm modeli .....                                      | 99  |
| <b>Şekil 7.67.</b> Numune 5'in MY adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda D-R izoterm modeli .....                                      | 99  |
| <b>Şekil 7.68.</b> MM boyar maddesinin (a) Numune 4 ve (b) Numune 5 üzerine adsorpsiyonunda $1/T$ 'ye karşı $\ln K_0$ grafikleri ..... | 103 |
| <b>Şekil 7.69.</b> BF boyar maddesinin (a) Numune 4 ve (b) Numune 5 üzerine adsorpsiyonunda $1/T$ 'ye karşı $\ln K_0$ grafikleri ..... | 104 |
| <b>Şekil 7.70.</b> KV boyar maddesinin (a) Numune 4 ve (b) Numune 5 üzerine adsorpsiyonunda $1/T$ 'ye karşı $\ln K_0$ grafikleri ..... | 105 |
| <b>Şekil 7.71.</b> MY boyar maddesinin (a) Numune 4 ve (b) Numune 5 üzerine adsorpsiyonunda $1/T$ 'ye karşı $\ln K_0$ grafikleri ..... | 106 |
| <b>Şekil 7.72.</b> Numune 4 üzerine boyar maddelerin adsorpsiyonu sonrası FTIR analizi .....                                           | 109 |
| <b>Şekil 7.73.</b> Numune 5 üzerine boyar maddelerin adsorpsiyonu sonrası FTIR analizi .....                                           | 109 |
| <b>Şekil 7.74.</b> Numune 4 üzerine boyar maddelerin adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri .....                                        | 110 |
| <b>Şekil 7.75.</b> Numune 5 üzerine boyar maddelerin adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri .....                                        | 111 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|          |                                                               |
|----------|---------------------------------------------------------------|
| BET      | : Brunauer, Emmet ve Teller                                   |
| BF       | : Bazik Fuksin                                                |
| BOİ      | : Biyolojik Oksijen İhtiyacı                                  |
| $C_0$    | : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi                     |
| $C_d$    | : Adsorplama sonrası çözeltide kalan maddenin denge derişimi  |
| E        | : Polanyi potansiyeli                                         |
| FTIR     | : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (Fourier Transform Infrared)   |
| g        | : Gram                                                        |
| IARC     | : Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı                        |
| $K_c$    | : Denge sabiti                                                |
| $K_F$    | : Freundlich sabiti                                           |
| $K_L$    | : Langmuir sabiti                                             |
| $k_L$    | : Adsorplama enerjisine bağlı olan Langmuir İzoterm Sabiti    |
| KOI      | : Kimyasal Oksijen İhtiyacı                                   |
| $k_p$    | : Partikül içi difüzyon hız sabiti                            |
| $K_{Td}$ | : Denge durumunda bağlanma sabiti                             |
| L        | : Litre                                                       |
| mg       | : Miligram                                                    |
| MM       | : Metilen Mavisi                                              |
| MY       | : Malaşit Yeşil                                               |
| N        | : Adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden izoterm parametresi      |
| NTP      | : Birleşik Devletler Toksikoloji Programı                     |
| R        | : Gaz sabiti                                                  |
| SEM      | : Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope) |
| T        | : Mutlak sıcaklık                                             |
| TÇS      | : Toplam Çözünmüş Katı                                        |
| XRD      | : X-Işını Kırınımı (X Ray Diffraction)                        |
| $q_d$    | : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı           |
| $q_m$    | : Tek tabakalı adsorbent kapasitesi                           |
| $q_t$    | : t anında birim sorbent üzerine adsorplanmış madde miktarı   |

|                  |                                          |
|------------------|------------------------------------------|
| $\beta$          | : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit  |
| $\Delta G^\circ$ | : Standart Gibbs serbest enerji değışimi |
| $\Delta H^\circ$ | : Standart entalpi değışimi              |
| $\Delta S^\circ$ | : Standart entropi değışimi              |



## 1. GİRİŞ

Çevre kirliliği tüm canlıların sağlığını ve yaşamsal faaliyetlerini etkileyen en önemli problemlerden biridir. Gün geçtikçe kullanımda olan temiz kaynakların azalması ve artan nüfus ile orantılı olarak çeşitlenerek çoğalan endüstriyel prosesler sonucu oluşan atıklar, insanların yeni ve temiz kaynak arayışına ya da mevcut kaynakların tekrar kullanımına yönelmesi gerektiğini göstermektedir.

Şüphesiz ki su, canlıların hayatlarını sürdürebilmesi için vazgeçilmez bir yaşam kaynağıdır ve her geçen gün bu temiz su kaynaklarının miktarlarında azalma olduğu bilinmektedir. Temiz su kaynaklarının azalmasında, atık su oluşumunda en önemli sektörlerden birisi olan tekstil endüstrisinin etkisi büyüktür. Tekstil endüstrisinde oluşan ve su kaynaklarına deşarj edilen atık sular, deşarj edildikleri su kaynaklarındaki ekosistemlere fazlasıyla zarar vermektedir. Bu atık suların içeriklerinde bulunan askıda kalmış katı maddeler, çözünmemiş partiküller, ağır metaller ve özellikle içerdikleri boyar maddelerden dolayı arıtımları zordur. İnsanlar bu arıtım prosesinin kolaylığı ve düşük maliyetli oluşu hakkında sürekli çalışmalar yapmışlardır.

İnsanların yaşamsal faaliyetlerini kolaylaştıran birçok alanda kullanılan döküm malzemelerin üretiminin yapıldığı dökümhanelerden kaynaklı atıklar, insanlara bertaraf konusunda sorun oluşturmaktadır. Bu atıkların başında ise döküm kumları gelmektedir. Kum kalıba döküm yapan dökümhanelerde üretim yoğunluğuna bağlı olarak tonlarca atık döküm kumu meydana gelmektedir.

Bu tez çalışmasında yukarıda bahsedilen her iki sektör için sorun haline gelen proses atıklarının birlikte kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile giderim çalışmaları yapılmıştır. Boyar madde olarak, tekstil endüstrisinde kullanımı oldukça yüksek olan Metilen Mavi (MM), Bazik Fuksin (BF), Kristal Violet (KV) ve Malaşit Yeşil (MY) ve adsorban olarak da Dökümhane Sistem Kumu ve Dökümü Yapılmış Kum Döküm Kalıp Kumu kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları farklı parametreler kullanılarak geliştirilmiştir. İzoterm, Kinetik ve Termodinamik Modelleri ile değerlendirmeleri yapılmış, ne tür bir adsorpsiyonun gerçekleştiği araştırılmıştır.

## 2. BOYAR MADDELER

Cisimlere güzel bir görüntü sağlamak veya onları dış etkenlerden korumak için kullanılan renkli maddelere “boya”, ve cisimlerin renklendirilmesi işlemine de “boyama” adı verilir (Külcü, 2012). Boyar maddeler tekstil alanında kullanılan kumaş, pamuk, naylon, elyaf ve ipek gibi cisimlere az ya da çok kalıcı renk verebilen, kendi yapısı da renkli olan maddelerdir. Tekstil endüstrisindeki boyama proseslerinde boyar maddelerin kullanımı için gerekli iki özellik, elyaf üzerinde bağlanabilir oluşu ve renkli yapısıdır (Ölmez, 1999). Boyar madde ve boya kelimeleri eş anlamlı sözcükler olmamalarına rağmen bazı zamanlar birbirlerinin yerine kullanılmaktadır. Oysa boyalar ve boyar maddeler uygulandığı cisimlere gösterdikleri etki ve yapı olarak birbirlerinden farklıdırlar. Doğal kökenli olan boyar maddeler genellikle organik yapıya sahipken, boyalar çözünmemiş karışımlar olup inorganik yapıda bulunmaktadır.

Uygulandıkları cisme gösterdikleri etki açısından değerlendirildiklerinde boyar maddeler cismin yüzeyi ile fizikokimyasal veya kimyasal etkileşimde bulunurlar ve boyama işleme sonrası uygulandıkları cisimden yıkama, kazıma veya silme işlemi gibi fiziksel temizleme işlemleriyle uzaklaştırılamazlar. Boyalar ise uygulandıkları cisimlerin yüzeylerini sadece örterler. Sadece örtme işlemi yapan boyalar uygulandıkları cisimlerden bazı fiziksel işlemlerle uzaklaştırılabilirler ve cisim tekrar renksizleştirilebilir (Zollinger, 1987; Erdem, 2004).

Doğal boyar maddelerin az ve elde edilme işlemlerinin maliyetli oluşu, aynı zamanda kalitelerinin düşük olması, sentetik boyar madde üretim çalışmalarının başlamasına neden olmuştur.

Endüstriyel boyutta sentetik boyar madde üretimi, 18.yy’da doğal boyar maddelere yapılan özütleme işlemleri ve boyama tekniklerindeki gelişmelerin hızlanması ile başlamıştır.

1856 yılında henüz 17 yaşında olan kimyager Sir W. H. Perkin, sıtma (malaria) hastalığının tedavisinde kullanılmak üzere üretilecek ilacın içeriğindeki kinin maddesini sentezlemeye çalışırken anilin’i potasyum dikromat kullanarak, seyreltik sülfürik asitli ortamda, oksitlenme ürünlerinden kinin yerine mor renkli bir çözelti oluştuğunu fark etmiştir. Elde edilen bu çözelti, ipek liflerini daha önce görülmemiş canlılıktaki mor renge boyamıştır. Yeni bir endüstriyel başlangıca öncülük eden bu çalışmadaki boyar maddeler

kömür katranı veya anilinden elde edildikleri için, ilk zamanlar “anilin boyar maddeler” şeklinde tanımlanmışlardır. W.H. Perkin tarafından bulunan bir azin boyar madde olan Mauve’in (anilin) bulunduğu dönemde büyük ilgi çekmiş ve birçok kimyagerin boyar maddelerin üretimi ile ilgili çalışmalarına yön vermiştir.

Mauve’nin W.H. Perkin tarafından keşfinden sonra Ratti ve Stefen tarafından ikinci büyük keşif gerçekleştirilmiştir. Ratti ve Stefen, yapısında diklortriazin grubu bulunan boyaların bazik ortamda selüloz ile reaksiyona girebildiğini, bu şekilde boyanın selüloza kovalent bağlarla bağlandığını ve bununla birlikte pamuğun boyasının daha dayanıklı olduğu belirlenmiştir (Koçak, 2011).

1856–1859 yıllarında fuksin üzerine I. Natason, A.W. Hoffmann ve E. Verguin çalışmalar yapmışlardır. Natason, vinilklorür ve anilinden fuksin elde etmiştir. A.W. Hoffmann ve E. Verguin ise fuksin için iki farklı sentez yolu keşfetmişlerdir. Bu araştırmaların pratiğe dökülmesi sonraki zamanlar da başka araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmiştir.

1860’lı yıllarda ilk azo boyar maddesini araştırmacı P. Griess primer aromatik aminlerin diozolama çalışmaları sonucunda bulmuştur.

1863 yılında indülin J. Dale ve H. Caro tarafından bulunmuştur. Aynı yıl C. Natus tarafından günümüzde hala kullanılmakta olan Bismarkbraun sentezlenmiştir.

1867 yılında Coupier tarafından nigrasin bulunmuştur.

1869 yılında Almanya’da 1,2 Dibromoontrakinon’dan sentetik alizarin boyar maddesi Graebe ve Liebermann tarafından bulunmuştur. Aynı zamanlar da İngiltere’de Perkin tarafından da aynı boyar madde bulunmuştur. Boyar madde ticareti, bu boyar maddelerin keşfi ile büyük ölçüde gelişmiştir.

1873 yılların da ilk kükürt boyar maddesi Bretonniere ve Croissort tarafından bulunmuştur.

1878 yılında ilk indigo boyar maddesinin sentezini A. V. Baeyer gerçekleştirmiştir.

Sentetik boyar maddelerin bilimsel olarak oluşturulması da M. Bullerow, E. Erlenmeyer, Kekule ve diğer araştırmacılar tarafından 1857'den beri çalışılan kimyasal yapıların bilimsel izahının yapılmasıyla başlamıştır.

1876 yılında O. N. Witt, Chrysoidin bazik boyar maddesini sentezleyerek oksokrom ve kromofor gruplarına ait ilk boyar madde teorisini ortaya koymuştur. Aynı yıl metilen mavisinin patenti H. Caro tarafından alınmıştır.

1911 yıllarında indigosoller bulunmuştur.

1927 senesinde yeni bir boyar madde sınıfı olan ftalosiyoninler bulunmuştur.

1956 yılında reaktif boyar maddeler keşfedilmiştir.

Bu gelişmeler günümüze kadar sürmüş olup halen devam etmektedir (Kurbanova vd.,1998; Seventekin, 1998; Başer ve İnancı, 1990).

## **2.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması**

### **2.1.1. Boyar maddelerin çözünürlüğe göre sınıflandırılması**

Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır (Başer ve İnancı, 1990):

#### **2.1.1.1. Suda çözünen boyar maddeler**

- Anyonik (asidik) suda çözünen,
- Katyonik (bazik) suda çözünen,
- Zwitter iyon (ikiz iyon) karakterli boyar maddeler olarak sınıflandırılır.

#### **2.1.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler**

- Substrakta çözünen,
- Organik çözücülerde çözünen,
- Geçici çözünen,
- Polikondensasyon,
- Elyaf içinde oluşan boyar maddeler,
- Pigmentler olarak sıralanır.



### **2.1.2. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması**

Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırma şekli aşağıdaki gibidir (Vardar, 2006):

- Bazik (katyonik) boyar maddeler,
- Direkt (substantif) boyar maddeler,
- Kükürt boyar maddeler,
- Azoik (nafyol AS) boyar maddeler,
- Ingrain boyar maddeler,
- Oksidasyon boyar maddeler,
- Asit boyar maddeler,
- Mordan boyar maddeler,
- Krom boyar maddeler,
- Metal-kompleks boyar maddeler,
- Dispers boyar maddeler,
- Pigment boyar maddeler,
- Reaktif boyar maddeler,

### **2.1.3. Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması**

Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırması şöyledir (Kurbanova vd., 1998; Seventekin, 1998):

- Nitroboyalar,
- Azo boyar maddeler,
- Nitrozo boyar maddeler,
- Arilmetan boyar maddeler,
- Kinakridonlar,
- Kinomin boyar maddeler,
- Antrakinion boyar maddeler,
- Polisiklik küp boyar maddeler,
- İndigo boyar maddeler,
- Kükürtlü boyar maddeler,
- Polimetin boyar maddeler.

Atık suların içerisinde bulunan renkli organik bileşikler, atık su organik yükünün küçük bir payını oluştursa da ortam renklenmesine neden oldukları için estetik olarak uygun görülmezler. Alıcı ortamlara ya da atık su arıtım tesislerine deşarjı yapılan, boyar madde üretim ve kullanım yapan endüstrilerden çıkan atık sular çevre kirliliklerine neden olmaktadır. Bu sebeple atık sulardaki renk giderim araştırmaları bilimsel anlamda birçok çalışmaya konu olmuştur (Banat vd., 1996).

## **2.2. Boyar Maddelerin Çevreye Olan Olumsuz Etkileri**

Tekstil ve boyar madde üretim endüstrilerin, boyar maddelerin kullanımının en çok olduğu sektörlerdendir. İçeriklerinde bulunan koyu renkli, çok çeşitli kimyasallar, çözünmüş organik maddeler, askıda kalmış katılar ve özellikle boyar maddelerden dolayı arıtılması zor atık sulardır (Tatlı, 2003).

Kompleks aromatik molekül yapıya sahip ve aynı zamanda sentetik kaynaklı olmaları yapılarının biyolojik parçalanmaya karşı dirençli ve daha kararlı hale getirerek tekstil ve boyar madde üretim endüstrisinden çıkan atık suları arıtılması en güç atık sulardan biri yapar (Fu ve Viraraghavan, 2002).

Atık sularda düşük derişimler de bile olsa, var olan boyar maddeler suyun estetik görüntüsünü bozmaktadır ve suda renk değişikliğine neden olmaktadır. Boyar maddeler karışıkları doğal su içerisinde yansımaya neden olarak ışığın geçirgenliğini azaltırlar ve bu durum fotosentez gibi yaşamsal faaliyeti önemli ölçüde olumsuz etkiler. Aynı zamanda klorür ve metallerin varlığından dolayı bazı toksik etkilere de sebep olabilir. İçerisinde boyar madde karışarak kirlenen atık suların KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı), TÇS (Toplam Çözünmüş Katı) ve bazı değerleri yükseltir. Yükselen bu değerler doğal suyun içerisinde yaşamakta olan canlılara zarar verir ve toplu balık ölümlerine neden olur. Doğal ortamın faunasını ve florasını değiştirerek ekolojik dengeyi bozar (Banat vd., 1996; Aksu, 2005; Vijayaraghavan ve Yun, 2008; Kaushik ve Malik, 2009). Tekstil endüstrisinde oldukça yaygın kullanıma sahip olan azo boyar maddeler birçok endüstride sentetik formülasyonlarda da kullanılmaktadır. Bu boyar maddelerin memeli hayvanların karaciğerlerindeki hepatik enzimler ve bağırsağındaki bakteriler tarafından indirgenir. Canlılardaki bu indirgenmeden kaynaklı oluşan aromatik yapıdaki moleküller toksik etki yaratmaktadır (Rafıı vd., 1995; Namasivayam vd., 1996).

Atık sularda bulunan boyar maddeler yeryüzündeki tüm canlıların sağlığını ve çevreyi büyük ölçüde etkilemektedir. Bu sebeple arıtıldıktan sonra doğaya verilmeleri zorunu hale getirilmiştir. Konsantrasyon değeri yüksek kimyasallar ile gerçekleştirilen kimyasal koagülasyon metodu atık suların arıtılmasında ikincil bir kirliliğe sebep olmaktadır (Karaoğlu, 2007).

1990'lı yılların başında insan sağlığı ve çevreye uygun üretimi esas alan bir kavram olan Ekolojik Tekstil kavramı ortaya çıkmıştır. Eko tekstil olarak bilinen bu kavram; ürünün ilk (elyaf) halinden, kullanım aşamasından önceki son haline kadar olan tüm işlem aşamalarında çevre ve insan sağlığına uygunluk gözetilerek üretimi yapılmış ürünlerdir. Aynı zamanda bu kavram, ürünün üretim aşamasında ve üretildikten sonra kullanımında kullanıcıya zararlı olmayan ve kullanımı tamamlandıktan sonra atılan ürünün tekrar geriye kazandırılıp zararsız ürünlere dönüştürülebilme işlemlerini de kapsar. Ekolojik ürünleri üretim ve kullanımı, çevre kirliliğinin azaltılması, ürünlerin üretim ve kullanımındaki insanların sağlığı için önemlidir (Becenen, 2017).

### **2.3. Boyar Maddelerin Toksik Etkileri**

Sentetik boyar maddeler atık sulara karışarak canlılarla temas etmesi durumunda deri iltihabına, metabolik reaksiyonların yavaşlamasına, kansere, mutasyona ve bazı alerjik durumlara neden olmaktadır (Acemioğlu, 2004). Ayrıca hayvan ve bitkilerin doğal yaşamındaki sulara geçen boyar maddelerin canlılara zarar vererek besin zincirinde kırılmalara neden olması muhtemel riskler arasındadır (Tasmakıran, 2010). Toksisite testleri, atık sulardaki toksik etkileri bilinmeyen maddelerin tespitinde kullanılmaktadır. Bu testler 1996 senesinden itibaren Amerika, İngiltere ve Hollanda gibi bazı ülkelerce su kalitesi izleme programlarına dâhil edilmiştir. Türkiye'de Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliğine, atık sulardaki toksisite özelliğini zehirlilik seyreltme faktörü ile gösteren balık toksisite testi dâhil edilmiştir (Külcü, 2012).

Toksikolojik çalışmalar boyaların etkilerini birçok yönden incelemektedir. Örneğin;

- Kanserojen etki,
- Mutajen etki,
- Deri ve göz tahrişi,
- Hassaslaştırma,

- Tekrarlanan uygulamalar sonucu zehirlilik,
- Akut zehirlilik.
- *Kanserojen etki:* Canlıların boyar maddeler ile fiziksel teması, solunum yoluyla alınması gibi etkileşimleri akut veya kısa dönem etkileri göstermektedir. Bu etkilerden korunmak için kimyasallar ile çalışılan ortamlarda konsantrasyon, tanımlanan sınır değerin altında tutulmalı ve fiziksel temastan kaçınılmalıdır. Boyar maddelerin kronik etkileri ise uzun yıllar devam ettirilen deneysel çalışmaların sonuçlarıyla ortaya konulabilmektedir. 1930-1960'lı yıllarda boyar madde uygulama noktalarında çalışan kişilerin genellikle mesane bölgelerinde iyi huylu ve kötü huylu tümör saptanmıştır (Heuper, 1969; Gregory, 1991).

Bazı boyar maddelerin hayvanlar üzerinde gerçekleştirilen testler ile kanserojen etkileri kanıtlanmıştır ve bu boyar maddelerin insanlar üzerinde de olası tehdit oluşturduğu belirlenmiştir. Tablo 2.1 de bu boyar maddeler listelenmiştir.

**Tablo 2.1.** Potansiyel kanserojen boyar maddeler (IARC, U.S. National Toxicology Program, EU Directive).

| Boyar Madde Adı    | Kimyasal Sınıf | IARC <sup>(a)</sup> | NTP <sup>(b)</sup> | EEC <sup>(c)</sup> |
|--------------------|----------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| Asit Kırmızı 26    | Azo            | 2B                  |                    |                    |
| Asit Menekşe 49    | Trifenilmetan  | 2B                  |                    |                    |
| Bazik Sarı 2       | Ketonimin      | 2B                  |                    |                    |
| Bazik Kırmızısı 9  | Trifenilmetan  | 2B                  | B                  | Kat. 2             |
| Bazik Menekşe 14   | Trifenilmetan  | 2B                  |                    |                    |
| Dispers Turuncu 11 | Antrakinin     |                     | B                  |                    |
| Dispers Mavi 1     | Antrakinin     | 2B                  | B                  | Kat.2              |
| Solvent Sarı 1     | Azo            | 2B                  |                    | Kat.2              |
| Solvent Sarı 2     | Azo            | 2B                  | B                  |                    |
| Solvent Sarı 34    | Difenilmetan   | 2B                  |                    |                    |

(a) Uluslararası Kansere Araştırma Ajansı (IARC): 2B: insan üzerinde muhtemel kanserojen etki

(b) Birleşik Devletler Toksikoloji Programı, 9. NTP Raporu, B: insanda beklenen kanserojen etkisi (U.S. National Toxicology Program).

(c) EEC Ek1: Kat.2: insana kanserojen etkisini gösteren yeterli kanıt olması (EU Directive)

(d) Grup 1 olarak sınıflandırılan ürün (insan üzerinde kanserojen etki).

- *Akut zehirlilik:* İlk adım olarak boyar maddenin akut zehirliliği 67/548/EEC sayılı AB Direktifine göre uygun deney ve değerlendirmelerden geçirilmektedir. Göz ve cilt tahrişinde dahil olmak üzere akut etkilerini içeren veriler belirlenmiştir (Anlıker, 1989).
- *Mutojen özellik:* Bazı boyar maddeler potansiyel mutojendir. Bakteri tabanlı bir test yöntemi olan Ames testi boyar maddelerin mutojen özelliklerini belirlemede kullanılır. Prival Test Yöntemi ise Ames testinden türetilen ve azo boyar maddelerin mutojen özelliklerinin tespitinde kullanılan bir yöntemdir (Bülbül, 2005).
- *Hassaslaştırma etkisi:* Dermatologlar tarafından tekstil endüstrilerinde kullanılan boyar maddelerin deri üzerinde reaksiyon oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmalar doğrultusunda araştırmalarla tekstil işçilerinde bazı reaktif boyar maddelerin burun iltihabı, deride temasla oluşan dermatitis, mesleki astım, alerjik iltihaplar veya diğer alerjik reaksiyonlara sebep olduğu belirlenmiştir. Tablo 2.2 de görüldüğü üzere 21 çeşit reaktif boyar maddenin alerjik semptomlara yol açtığı tespit edilmiştir (Hatch ve Maiback, 2000).

**Tablo 2.2.** Solunum yolları ve deride tahrişe neden olan boyar maddeler (Hatch, 1984; Hatch vd., 1998; Hatch ve Maiback., 2000).

| Reaktif Boyar Maddeler |                    |                     |
|------------------------|--------------------|---------------------|
| Reaktif Siyah 5        | Reaktif Turuncu 4  | Reaktif Turuncu 91  |
| Reaktif Mavi 114       | Reaktif Turuncu 12 | Reaktif Kırmızı 29  |
| Reaktif Mavi 204       | Reaktif Turuncu 14 | Reaktif Kırmızı 65  |
| Reaktif Menekşe 33     | Reaktif Turuncu 16 | Reaktif Kırmızı 66  |
| Reaktif Sarı 25        | Reaktif Turuncu 64 | Reaktif Kırmızı 123 |
| Reaktif Sarı 39        | Reaktif Turuncu 67 | Reaktif Kırmızı 219 |
| Reaktif Sarı 175       | Reaktif Turuncu 86 | Reaktif Kırmızı 225 |

Toz boyar maddelerin oluşturacağı toksik etkileri azaltmak için boyar maddeyi sıvılaştırarak kullanmak veya uygulama esnasında uygun kişisel koruyucu ekipmanların kullanımına dikkat etmek gerekir.

Yarı asetat ya da poliamid üzerinde boyanmış dispers boyar maddeler alerjik deri reaksiyonları oluşturabilmektedir (Wattie, 1987).

Tablo 2.3 de listelenen ticari olarak ulaşılabilir dispers boyar maddelerin Almanya Tüketiciciyi Koruma Enstitüsünün yaptığı değerlendirmelerde kullanıcıların sağlığı açısından risk oluşturduğuna karar verilmiş ve kıyafetler üzerinde kullanılmaması önerilmiştir.

**Tablo 2.3** Tüketiciler üzerinde sağlık açısından risk taşıyan dispers boyar maddeler (Mckay, 1996).

| Dispers Boyar Maddeler |                       |
|------------------------|-----------------------|
| Dispers Mavi 1         | Dispers Sarı 3        |
| Dispers Mavi 35        | Dispers Turuncu 3     |
| Dispers Mavi 106       | Dispers Turuncu 37/76 |
| Dispers Mavi 124       | Dispers Kırmızı 1     |

#### 2.4. Tekstil Endüstri Atık Suları

Tekstil alanında tüketici taleplerinin artması, endüstriyel alanda birçok gelişmeyi beraberinde getirmiş ve üretim hızının artmasını sağlamıştır. Bu durum üretimde kullanılan boyar maddelerin doğal boyalardan üretilmesi yerine sentetik boyaların kullanılmasına sebep olmuştur. Hızlı üretimle beraber kullanılmaya başlanan bu sentetik boyalar toksisitesi yüksek atık su sorununu ortaya çıkarmıştır (Caner, 1998).

Tekstil endüstrisinde, boyar madde hazırlanması, üretimde kullanılacak kumaşların boyanması ve elde edilen ürünleri sonlandırma işlemlerinde çok miktarda su tüketilmektedir. Tüketilen bu suyun bir kısmı atık su şeklinde oluşmaktadır ve deşarjı öncesi mutlaka arıtım işlemi gerektirmektedir. Oluşan atık su, boyama işleminde kullanılan farklı boyar maddeleri içermesinden dolayı pH ve KOİ gibi özelliklerinde geniş aralıklı değerler ve kullanılan boyar madde rengine bağlı olarak kullanım rengine büyük değişimler oluşmaktadır.

Tekstil boyama ve sonlanma proseslerinden oluşan atık suyun toplam hacmi Türkiye için yaklaşık 150 milyon m<sup>3</sup>/yıl'dır ( İnce ve Tezcanlı, 1999).

Boyama işlemi sonucu oluşan atık sular 2–12 gibi geniş pH değer aralığına sahiptirler. Buna karşılık kimyasal ya da biyolojik arıtım yöntemleriyle temizlenmek istenen atık sularda, bu arıtım yöntemlerinin pH değerine bağlı olmasından dolayı pH ayarı yapılması gerekmektedir.

Karakteristik bir tekstil endüstrisi atık suyunun bileşimi;

- Atık suda yüksek miktarda boya kalmasından dolayı oluşan yoğun renk,
- Boyama işlemi sırasında oluşması gereken bazı reaksiyonların yüksek sıcaklıkla gerçekleşebilmesinden kaynaklı ortaya çıkan yüksek sıcaklık,
- Boyanın kendisinden ve içeriğinde bulunan molekül ağırlığı yüksek sentetik yardımcı malzemelerden dolayı kimyasal oksijen ihtiyacı değerinin fazlalığı,
- Boyama işleminde kullanılan yardımcı maddelerin çoğunun tuz karakterini içermesinden dolayı yüksek elektriksel iletkenlik değeri,
- Boyanın içerisinde bazı durumlarda var olan kükürt, ağır metal, klorlanmış ağartma maddeleri ve halojenden dolayı yüksek adsorplanmış oksiholojenür değeri,
- Ağır metal derişimleri, yüksek sülfid ve proseste kullanılan sert suların yumuşatılabilmesi için ilave edilen fosfatlardan kaynaklanan yüksek fosfat değeri gibi özellikler ile karakterize edilir (Rott ve Minke, 1999).

## **2.5. Atık Su Arıtım Yöntemleri**

### **2.5.1. Kimyasal arıtım yöntemleri**

#### **2.5.1.1. Kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi**

Bu yöntemde kimyasal maddelerden yararlanarak atık sularda flokleştirme ve çökelme işlemleri gerçekleştirilir. Arıtılmak istenen atık suya ilavesi yapılan kimyasal maddeler flokleştirme meydana getirerek kolloidleri ve çözünmüş maddeleri giderirler.  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  ve kireç bu arıtım yönteminde kullanımı en fazla olan kimyasallar arasında sayılabilir. Tünay (1996a) tarafından renk giderim verimlilik değerlendirmeleri için yapılan çalışmalarda kimyasal oksidasyon, kimyasal çöktürme ve adsorpsiyon yöntemleri denenmiştir. Kimyasal çöktürme deneylerinde orta düzeyden yüksek düzeye renk gideriminin, makul dozda kimyasallarla sağlanabildiği tespit edilmiştir. Arıtımda kullanılan kimyasallar arasından alumun diğer kimyasallara nispeten daha etkili olduğu görülmüştür. Kimyasal çöktürme yönteminde işletme giderleri inşaat giderlerine nazaran daha fazla önem taşımaktadır. Masrafların önemli bir kısmını da arıtım sonrası meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi ve flokleştirme maddeleri oluşturur (Tünay, 1996b). Bu yöntemi etkileyen faktörler sıcaklık, tuz konsantrasyonu, pH, boyar madde konsantrasyonu ve türüdür (Southern, 1995). Boyar maddelerin bu kimyasallarla

uzaklaştırılması, yapılarında olan değişimlerden sonra zorlaşmıştır. Bundan dolayı giderim işleminde organik polimentlerin kullanımı başlamıştır. Organik polimerler proses sonucu daha az çamur meydana getirme ve daha iyi renk giderimi sağlamalarına rağmen tam bir renk giderimi oluşturmamaktadır (Fakı, 2007).

#### **2.5.1.2. Kimyasal oksidasyon yöntemleri**

Kimyasal oksidasyon prosesi, ortama ilave edilen çeşitli kimyasallar ile madde arasındaki elektron transferleri sonucu ortaya çıkan yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonlarına dayanır. İlave edilen kimyasallardan sodyum hipoklorür, hidrojen peroksit ve ozon yükseltgenme reaksiyonlarında, sodyum hiposüfit ise indirgenme reaksiyonlarında kullanılmaktadır (Forgac vd., 2004). Kimyasal oksidasyon yöntemi ile renk giderimi, boyar maddelerin kromofor gruplarındaki konjuge bağ sistemlerinin parçalanarak renk veremez hale getirilmesi ve indirgenen ara ürünlerinin biyolojik oksidasyona uygun formlara dönüştürülmesini hedeflemektedir. Boyaların hepsi birçok aromatik ve konjuge olmuş bağlar içerirler. Oksidasyon işlemini gerçekleştirmek için seçilen oksidan, bileşikteki doymamış bağlarla reaksiyona girerek bileşiği daha küçük moleküllü bileşikler haline indirgemektedir (Metin, 2009).

Sodyum hipoklorit kullanılarak klorla gerçekleştirilen renk giderim metodunda boyar madde molekülünün amin grubuna hücum eden klor atomu azo bağlarının kırılmasını sağlar. Bu yöntem dispers boyar maddelerin giderimi için uygun değildir (Fakı, 2007). Giderimde klordioksit kullanımı klorla sağlanan renk giderimi kadar etkili olmayıp tam bir renk giderimi sağlayamamaktadır. Ancak direkt, reaktif, anyonik ve disperse metalik boyar maddelerde klordioksit hayli etkilidir. Hidrojen peroksit kimyasal normal şartlarda yeterli olmamasına rağmen, asidik ortamda demir (II) ile feton adı verilen reaktifi oluşturmaktadır. Bu reaktif çözünür ve çözünmeyen boyarmaddelerin giderimin de oldukça etkilidir. İşletme maliyeti oluşturmaması en büyük dezavantajdır. Ozon, 1970’li senelerde yüksek oksidasyon potansiyeli ile boyarmadde arıtım proseslerinde oldukça kullanılmıştır. Boyar madde molekülündeki çift bağlara hücum ederek bu çift bağları kırar ve daha küçük molekül hâle gelmesini sağlar. Bu durum atık sudaki rengi azaltır. Atık sudaki boyar maddenin renk giderimin de ozonun gaz halinde kullanılması, giderim sonucunda çamur meydana getirmemesi ve atık suyun hacminin artmaması yönünden çok avantajlıdır. Reaksiyonların oldukça hızlı

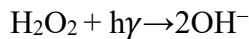


gerçekleşmesi de avantaj olarak görülürken, maliyetinin yüksek olması dezavantajdır (Metin, 2009).

#### **2.5.1.3. İleri oksidasyon prosesleri**

Su ve atık sularda hidroksil radikalleri ( $\text{OH}^-$ ) oluşturularak organik kirleticilerin uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır. Demir ve hidrojen peroksit iyonlarıyla asidik ortamda kompleks bir redoks reaksiyonu meydana getiren homojen katartik bir oksidasyon prosesidir. Hidrojen peroksitin ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) hidroksil radikallerine dönüşmesinde demir iyonları katalizör olarak çalışmaktadır. İçerisinde zehirli maddeler bulunan ve biyolojik olarak ayrıştırılması zor atıksuların oksidasyonunda Feton ayırıcı ( $\text{Fe (II)}$ ) tuzlarıyla aktive edilmiş hidrojen peroksit) kullanılmaktadır. Oksidasyon ve koagülasyon olarak iki aşamadan oluşmaktadır. Feton ayırıcı ile yapılan çalışmada KOİ ve renk gideriminin yüksek oranda ön oksidasyon aşamasında gerçekleştiği görülmüştür. Bu çalışmada aynı zamanda ön oksidasyon basamağındaki renk giderim hızının KOİ giderim hızına göre daha yüksek olduğu raporlanmıştır. Renk, zehirlilik ve KOİ gideriminin yüksek verimle gerçekleştirilmesi bu prosesin avantajlarından. Ancak proseste kullanılan demirin işlem sonrasında demir hidroksit şeklinde çökmesiyle oluşan çamur dezavantaj yaratmaktadır (Metin, 2009).

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  ileri oksidasyon metodunda boyar madde  $\text{H}_2\text{O}_2$  mevcut olan ortamda UV ile birlikte oksitlenerek karbondioksit ve suya parçalanmaktadır (Peralto, 1999; Yang, 1998).



Parçalanma sonucunda konsantrasyonu yüksek hidroksil radikalleri meydana gelmektedir. Boyar madde giderim hızı, ortamın pH'sına, boyar maddenin yapısına ve UV ışınının yoğunluğuna bağlıdır (Slokar ve Marechal, 1997).

#### **2.5.1.4. Elektrokimyasal prosesler**

Süspansiyon içindeki koagülasyon kolloid şeklindeki yüklü parçacıkların zıt iyonlarla çarpışarak nötrale olup flokları oluşturması ve oluşan bu flokların çökmesi ile giderimi şeklinde oluşmaktadır. Polimerler, polielektrolitler ve metal tuzları kullanılarak süspansiyon ve emisyonların stabilitesini bozmada elektrokoagülasyon teknolojisi

koagülanların sistemde kendiliğinden oluşturulması esasıyla alternatif bir çözüm olmuştur.

Elektrokoagülasyon prosesi;

- Elektronik oksidasyonu ile kurban elektrotun koagülanları oluşturması,
- Partikül süspansiyon kirleticilerin destabilizasyonu ve emisyonların parçalanması,
- Flokları oluşturmak için destabilize hale gelmiş fazların bir araya gelmesi ile birbirini takip eden üç adımda gerçekleşmektedir (Metin, 2009).

Elektrokimyasal proseslerin avantajları,

- Elektrokimyasal prosesin gerçekleşmesi sonucunda ona reaktif olan elektronlar yeni ürünlerin meydana gelmesi veya mevcut atıkların zararının azaltılmasını sağlayarak ekolojik dengeye zarar vermemesi,
- Toksik olan tüm maddelerin katı, sıvı ve gazlardan uzaklaştırılmasının sağlanması,
- Düşük miktarlardaki atık sulardan, tonlarca hacimdeki atık sulara kadar giderim yöntemi olarak kullanılabilme,
- Diğer arıtım yöntemlerine nazaran daha düşük sıcaklık gerektirmesi,
- Akımın eşit dağılım göstermemesi veya voltaj değerindeki düşme gibi durumlarda oluşabilecek güç kayıplarının en minimuma indirilmenin mümkün olması (Jutter vd., 2000),
- Biyolojik olarak bozunmayan organik maddeleri uzaklaştırabilme,
- Sürekli olarak pH kontrolünün yapımını gerektirmemesi,
- Yaklaşık olarak 10 dakika gibi az bir temas süresi gerektirme,
- Yatırım maliyetinin nispeten düşük miktarlar olmasıdır (Do ve Chen, 1994).

Yöntemin bazı dezavantajları şu şekildedir:

- Proses sonucu bazı tehlikeli maddelerin meydana gelme olasılığı,
- Elektrokimyasal arıtım yöntemi ile ayrılan tekstil atık suların arıtımı sonrası meydana gelen kloroorganik bileşiklerin miktarlarının yüksek olması,
- Proseste uygulanabilecek yüksek akım hızının renk giderimi verimini doğrudan etkileyerek azaltmasıdır (Kocaer ve Alkan, 2002).

### 2.5.2. Biyolojik arıtım yöntemleri

Endüstriyel prosesler sonucu oluşan atık suların denizler ve akarsular gibi alıcı ortamlara verilmeden önce belirli bir yerde biriktirilip, hızlı ve kontrollü bir biçimde biyokimyasal parçalanma gerçekleştirilerek giderimin yapıldığı önemli bir prosesidir. Biyolojik arıtım prosesinin temel prensibi atık sularda çözünebilen ve çözünemeyen organik maddeleri mikroorganizmaların enzimleri aracılığıyla özümleyerek ayrıştırılması kolay olan çamurlar şekline getirmesidir (Şengül vd., 2003; Tutuş ve Eroğlu, 1998).

Boyar madde indirgeyebilen enzimler lignin peroksidaz ve mangan peroksidaz, glikoz-1-oksidaz ve glikoz-2- oksidaz gibi lakkaz ve fenoksidaz enzimi ile birlikte,  $H_2O_2$  üreten enzimlerdir. Bu enzimler aynı zamanda lignin degradasyonu için kullanılan enzimlerdir (Robinson vd., 2001).

Tekstil endüstrisindeki prosesler sonucu oluşan atık suların giderimin de fiziksel ve kimyasal giderim yöntemlerinin her boya için kullanılamıyor olma, yüksek maliyet gerektirme gibi nedenlerinden dolayı kullanımları sınırlıdır. Yani, tekstil endüstrisi atık sularının arıtımı için fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemlerine göre biyolojik arıtım sistemleri daha düşük maliyet gerektirmesi, daha az çamur üretmesi veya deşarj edilen ortamlar için zararlı yan ürünler oluşturmaması gibi avantajlarından dolayı ideal çözüm olarak kabul edilmektedir. Biyolojik arıtım ortamda oksijen olup olmasına göre aerobik veya anaerobik şartlarda gerçekleştirilir (Kocaer ve Alkan, 2002).

#### 2.5.2.1. Aerobik arıtım

Aerobik arıtma atık sularda kirliliğe neden olan maddelerin, oksijenin var olduğu ortamlarda bu oksijeni kullanabilen mikroorganizmalar tarafından yan ürünler haline getirilmesi şeklinde tanımlanabilir (Demir vd., 2000).

Bu arıtım sisteminin yaygın olarak kullanılan uygulamaları şu şekilde sıralanabilir.

- *Aktif Çamur:*

Aktif Çamur yöntemi aerobik arıtmada kullanımı en sık olan yöntemdir. Aktif çamur sisteminin süreçleri dengeleme, havalandırma, çöktürme ve dezenfeksiyon şeklinde sıralanabilir. Aktif çamur kolloidal çözünmüş maddelerin mikroorganizmalar tarafından çökebilir biyolojik floklar haline getirildiği süreçtir. Bu süreçte işlemin

gerçekleştirildiği havalandırma havuzu içerisinde mikroorganizmaların askıda kalmasının sağlanması esastır. Biyolojik arıtma ünitesi, tanklara difüzör havalandırıcılar veya yüzeysel havalandırıcılar yardımıyla dışarıdan oksijen verilerek havalandırması sonucu atık su içindeki çözünmüş ve kolloidal organik maddelerin askıda büyüyen mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılması prensibiyle çalışır. Organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından oksitlenmesi ile organik maddeler ya biyokütleyle dönüşür ya da okside olurlar. İstenilen arıtma veriminin sağlanabilmesi ve havalandırma tankı içindeki mikroorganizma derişimini belirli bir aralıkta tutulabilmesi için, çöktürme tankından alınan biyokütlenin (çökmüş çamurun) bir kısmı fazla çamur olarak sistemden uzaklaştırılmalı ve çamur arıtım işlemlerine tabi tutulmalıdır. Bir kısmı ise havalandırma tankının başına geri devredilmelidir (Demir vd., 2000; Yamaç, 2016).

Aktif çamuru, organik yükü yüksek olan atık sularda doğrudan kullanmak fazla enerji ihtiyacı gerektireceğinden mümkün değildir. Bundan dolayı aktif çamur yöntemi anaerobik arıtım sonrası ikinci kademe olarak tercih edilmektedir (Yüce, 2007).

- *Havalandırılmalı Lagünler:*

Havalandırılmalı lagünler çalışma prensibi olarak aktif çamur sistemlerine benzemektedir. Ancak havalandırılmalı lagünlerde sistem için gerekli olan oksijen fotosentez reaksiyonları sonucu veya suni olarak sağlanmaktadır. Bu arıtımda son çöktürme havuzu sonrası çamur geri dönüşümü yapılmaktadır (Öztürk vd., 2005).

- *Damlatılmalı Filtreler:*

Damlatılmalı filtreler, içerisinde büyüklüğü 0,1-10 cm aralığında olan plastik, kırma taş, sert kömür, özel dolgu malzemesi vb. dolgu maddeleri üzerinde mikroorganizmaların biyofilm şeklinde bulunduğu bir tanktan oluşur. Bu tank içine ilk arıtmadan geçirilmiş atık su belirli bir debi ile verilir. Filtreye tankın merkezinin çevresinde yavaşça hareket eden delikli bir boru şeklinde tasarlanmış atık su dağıtım sisteminden filtre dolgu sistemine verilerek dolgu malzemeleri üzerinde ince bir tabaka halinde bulunan bakteriler, içerisinden süzülmekte olan atık sulardaki organik yapıdaki kirleticileri önce adsorplamakta, daha sonra da biyolojik arıtım reaksiyonu meydana getirmektedir (Öztürk vd., 2005).

- *Stabilizasyon Havuzları:*

Stabilizasyon havuzlarında, doğal yöntemlerle atık su arıtımı mikroorganizmaların biyokimyasal faaliyetlerinden yararlanılarak gerçekleştirilir (Öztürk vd., 2005).

- *Biyodiskler:*

Biyodiskler, yüzeyinde bakterilerin üretildiği, suya kısmen daldırılmış şekilde konumlanmış birbirine yakın dairelerin döndürülerek hava ve sıvı ile temas etmeleri ile gerçekleşir. Bu işlem ile biyolojik arıtma ve mikrobiyal büyüme sağlanır. Biyokütle kalınlaşmaya başlar ve kalınlaşma sonrası sistemden çöktürülerek uzaklaştırılır (Öztürk vd., 2005).

#### **2.5.2.2. Anaerobik arıtım**

Anaerobik arıtım, oksijensiz ortamda organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından metan ( $CH_4$ ), hidrojen sülfür ( $H_2S$ ) ve karbondioksit ( $CO_2$ ) gibi son ürünlere dönüştürüldüğü bir süreçtir (Demir, 2000). Bu yöntemle tekstil atık sularının %60-70'inin içeriğinde var olan azo ve diğer suda çözünebilen boyar maddeler dekolorize edilir. Bu işlem, oksidasyon indirgenme mekanizmaları ile aerobik sistemlerde oksijen yerine hidrojen kullanan oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları şeklinde gerçekleşir (Yüce, 2007; Metcalf ve Eddy, 2003).

Anaerobik arıtımın en büyük avantajı arıtım sonrası oluşan biyogazdır ve oluşan bu biyogaz ısı ve güç kaynağı olarak yeniden kullanılabilir ve böylece enerji maliyetini de düşürür. Aynı zamanda sistemin diğer avantajı şu şekilde sıralanabilir; birçok atık su çeşidi için uygulanabilirliği, düşük teknoloji ile çalışabilmesi, enerji gerektirmemesi hatta proses sonucu enerji ürettiği olması, maliyetin düşük olması ve aerobik arıtmaya nazaran alet ve teçhizat donanımı açısından daha ucuz olmasıdır. Anaerobik arıtım, aerobik veya diğer arıtım sistemleri öncesinde en azından bir ön arıtım olarak uygulanmalıdır. Bunun nedeni, anaerobik arıtım sonucu oluşan mutojenik, sitotoksik ve kanserojen etkiye sahip aromatik aminler aerobik ortamda hidrosilasyon ve halka yapısının açılmasıyla mineralize olabilmektedir. Bu şekilde anaerobik ve aerobik arıtım sistemlerinin sırasıyla kombine iki basamaklı uygulanması etkili bir renk giderimi sağlayacaktır. Anaerobik ortamda parçalanamayan aromatik aminler aerobik arıtım basamağında giderilebilecektir (Yüce, 2007).

Sponza vd. (2000) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada Reaktif siyah 5 ve Synozol kırmızısı boyalarının anaerobik arıtım ile renksizleştirilebildikleri, KOI giderim veriminin de boya derişimi ve kullanılan mikroorganizma kültürüne bağılı olarak %23 ile %78 değerlerinin görölerek tam giderim sağlanamaması oluşın ana ürünlerin anaerobik kültür tarafından parçalanamamasından kaynaklıdır (Kocaer ve Alkan, 2002).

Anaerobik arıtım gerçekleştirebilmek için aşağıda açıklanan dört çeşit sistem kullanılabilir.

- *Anaerobik Filtreler:*

Dolgu malzemesi olarak plastik veya kırma taşın kullanıldığı, düşey sabit bir yatakta organik maddelerin ayrıldığı sistemdir. Metan gibi enerji kaynağı bir ürün oluşması ve proses sonucu oluşın çamurun miktarının az olması sistemin avantajıdır (McCarty ve Rittmann, 2001).

- *Anaerobik Çamur Yatağı Reaktörleri:*

Anaerobik çamur yatağı reaktörleri içerisinde yatak malzemesi bulundurmayan sistemlerdir. Anaerobik filtre sistemlerindeki gibi askıdaki maddelerle tıkanma ve kanallama, içerisinde bulunan dolgu malzemelerinin pahalı oluşu, büyük debilerdeki aşırı yük ve biyokütle kaybı gibi olumsuzlukları içermez. Bu sistemde arıtma reaktörünün alt kısmındaki çamur yatağı ile bunun üst tarafındaki çamur örtüsü tarafından, organik madde içeriğine bağılı olarak, kuvvetli ise çamur yatağı, seyreltik ise çamur örtüsü ağırlıklı rol alacak şekilde gerçekleştirilir (Erşahin, 2005).

- *Anaerobik Temas Reaktörleri:*

Havasız aktif çamur sistemi ile de bilinen bu proses çöktürme tankı ve geri devir düzeni sayesinde klasik anaerobik çürütücülerden ayrılır. Sahip olduğu bu sistemle çamur yaşı arttırılarak sistemin arıtma verimi yükseltilir ve sistem hacminde azaltma sağlanabilir. Anaerobik çamurların çürütme zorluğu sistemin en büyük dezavantajıdır (Erşahin, 2005).

- *Genleşmiş Yatak Reaktörleri:*

Genleşmiş yatak reaktörleri antrasit, çakıl, kum ve plastik gibi maddelerden oluşın silindirik yapılı arıtım prosesleridir (Erşahin, 2005).

### 2.5.3. Fiziksel arıtım yöntemleri

Sudaki ekosistemlerde biyolojik parçalanmayı gerçekleştiren az sayıdaki uygulamalar için zaman önemli bir parametredir. Bazı organik maddelerde biyolojik parçalanmanın gerçekleşmesi için çok uzun süreler bile yeterli olmayabilir. Bu gibi durumlarda fiziksel işlemlere başvurulabilir (Doğar, 2000; Lin, 1993; Nicolet ve Rott, 1999). Fiziksel arıtım yöntemleri; membran, filtrasyon, iyon değişimi ve adsorpsiyon şeklinde sıralanabilir.

#### 2.5.3.1. Membran filtrasyon yöntemi

Boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atık sudan ayrılması bu yöntem ile gerçekleştirilebilmektedir. Diğer arıtım yöntemlerine göre membran filtrasyonunun en önemli özelliği, sistemin çevreye, sıcaklığa ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Çoğu iyonik türler için ters osmoz mebranları %90'ın üzerinde verim gösterebilirler. Böylece tek bir basamakta yardımcı kimyasallar ve boya banyoları çıkış sularındaki boyalar arıtılmış olur. Ters osmoz uygulamalarında yüksek ozmotik basınç farklılığı bazı sınırlamalara neden olmaktadır.

Nanofiltrasyon membranları negatif yüzeysel yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Yani, çok değerlilik anyonlar, tek değerlilik anyonlara göre daha sıkı tutulurlar. Boya içeren atık sularda yer alan bir kısım yardımcı kimyasallar membranların bu özelliğine bağlı olarak geçebilmektedir. Çıkış suyunda düşük konsantrasyonlara sahip boyar madde içeren atık suların yapılan çalışmalarda membran filtrasyonu ile tesise geri kazanılmasının mümkün olduğu anlaşılmıştır. Ancak bu yöntem, suyun yeniden kullanımındaki parametrelerden önemli bir yere sahip olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürmez. Membran teknolojilerinin bazı dezavantajları sermaye giderinin fazla olması, ayırma sonrası kalan konsantre atığın bertaraf sorunlarına neden olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenileme gerekliliği şeklinde sıralanabilir (Kocaer ve Alkan, 2002).

#### 2.5.3.2. İyon değişim yöntemi

İyon değişimi, içeriğinde boya bulunan atık suların arıtılmasında henüz yeterince yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bunun temel nedeni, iyon değiştiriciler kullanılarak arıtılan boya çeşitliliğinin kısıtlı olmasıdır (Slokar ve Marechal, 1998). Boya içeren atıksular iyon değiştiren alanlar doygunluk sınırına gelinceye kadar iyon değiştiricinin reçinesinden geçirilir. Bu yöntem kullanılarak katyonlar hidrojen veya sodyum ile

anyonlar ise hidroksil iyonları ile yer değiştirilerek uzaklaştırılabilirler. Bu amaçta kullanılmak üzere tasarlanmış iyon değiştirici reçineler organik ve inorganik yapıya sahip maddelere bağlı fonksiyonel gruplardan meydana gelmektedir (Eckenfelder, 2000; Gupta ve Suhas, 2009).

İyon değiştirici reçineler fonksiyonel grubun yapısına göre gruplandırılmaktadır. İyon değiştirme prosesinde yer alan bu reçineler, pozitif iyonlara etki ediyorsa katyonik, negatif iyonlara etki ediyorsa anyonik reçineler olarak adlandırılırlar. İyon değiştirici bu reçineler fonksiyonel grubun yapısına göre gruplandırılmaktadır. Anyon değiştirici reçineler amin gibi bazik fonksiyonel grup, katyon değiştirici reçineler sülfanik gibi asidik fonksiyonel grup içerirler (Öztürk vd., 2005). İyon değişim yönteminin avantajları çözücünün yeniden kullanılabilmesi, rejenerasyonda adsorban kaybının olmaması ve çözünebilir boyar maddelerin uzaklaştırılmasının etkili bir şekilde gerçekleştirilebilmesidir. Bu metodun tek dezavantajı organik çözücüler pahalıdır. Bu da yüksek işletim maliyeti gerektirir ve iyon değiştirme yöntemi dispers boyaların uzaklaştırılmasında etkin olmamaktadır (Mishra ve Tripathy, 1993).

Laszlo (1995), yürütmüş olduğu çalışmalarda karbonat ve sülfat gibi anyonların reaktif boyaların bağlanma kapasitesine etki etmediğini belirtmiştir. Ancak klorür derişimi arttıkça reçine ve boya arasındaki bağlanma hızı artmaktadır. Boyar madde ile doygun hale gelmiş reçinenin yenilenme işleminde NaOH bir ajandır. Reçine rejenerasyonunda NaOH eklenmesi, reçine ve boyar madde arasındaki bağlanma hızını negatif yönde etkilenmektedir (Tübitak, 2013).

#### **2.5.3.3. Adsorpsiyon yöntemi**

1785 yılında Lowitz'in bir gözlem yoluyla bulduğu adsorpsiyon, doymamış ve dengesiz moleküller ile katı bir yüzey arasında gerçekleşmektedir. Katı yüzey, sıvı veya gaz fazındaki bir madde ile temas ettirildiği zaman, katı yüzey molekülleri ile diğer moleküllerin atom ve iyonları arasında bir etkileşim olmaktadır. Bu etkileşim sonucu ortamdan uzaklaştırılmak istenen kirletici, katı yüzeyine bağlanarak ortamdan uzaklaştırılabilmektedir.

Adsorpsiyon prosesleri atık su arıtımı, su arıtımı, hava kirliliği ve kontrolünde Çevre Mühendisliği uygulamaları için kullanım alanı çok geniştir ve en etkili arıtım proseslerinden birisidir. Kullanım alanları daha çok renk giderimi, koku ve tat giderimi,



ağır metal giderimi, organik madde giderimi, nitriientlerin giderimi şeklindedir (Fakı, 2007).



### 3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, çözeltilerde çözünmüş halde bulunan maddelerin, diğer bir madde yüzeyinde tutunması veya sıvı-katı, sıvı-gaz, gaz-katı ve sıvı-sıvı gibi iki fazın ara yüzeyinde toplanması ya da çözelti ve katı arasındaki elektrostatik çekim kuvvetine bağlı olarak katı yüzeyde birleşmesidir (Fakı, 2007; Aksu ve Akpınar, 2001). Adsorpsiyon, derişim değeri artış gösteriyorsa pozitif adsorpsiyon, azalış gösteriyorsa negatif adsorpsiyon şeklinde isimlendirilir. Çözeltideki iyonik bileşikleri tutabilecek özellik gösteren katı maddelere adsorban, adsorbent veya adsorplayıcı madde denir. Adsorbentler tarafından tutunan maddeye ise adsorbat veya adsorplanan madde denir (Fakı, 2007).

#### 3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorplanan madde ile katının (adsorbent) yüzeyi arasındaki etkileşime bağlı olarak üç tür adsorpsiyon mevcuttur. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olarak adlandırılan bu üç farklı adsorpsiyon mekanizması, adsorpsiyonun oluştuğu sistemlerde birlikte veya art arda görülebilir (Pattensen ve Muraray, 1997; Chiou,2002; Yörükoğulları,1997).

##### 3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda molekül, iyon veya atom şeklindeki adsorplanmış moleküller ile adsorban yüzeyi arasında zayıf van der Waals çekim kuvvetleri veya moleküller arası çekim kuvvetleri vardır. Adsorpsiyon işlemi polar ve polar olmayan yüzeylerde gerçekleşebilir. Yalnızca monomoleküler yani tek tabakalı olabilen kimyasal adsorpsiyona nazaran fiziksel adsorpsiyon multimoleküler yani çok tabakalı ya da tek tabakalı olabilmektedir. Sıvı-sıvı, katı-katı, gaz-sıvı, katı-sıvı, gaz-katı şeklinde olan beş tip ara yüzey hem kimyasal hem de fiziksel adsorpsiyon oluşabilir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki temel fark, taneciğin yüzeyden ayrılması sürecinin fiziksel adsorpsiyonda kimyasal adsorpsiyona göre kolay gerçekleşmesidir. Fiziksel adsorpsiyonda yüzeyden uzaklaşma işlemi başka bir taneciğin yerine gelmesi ile oluşur. Yüzey alanı ve yüzey gözeneklilik derecesi hesapları, fiziksel adsorpsiyon hızı ölçümü ile sağlanabilmektedir (Türkyılmaz, 2011).

Katı ve gaz yapılarında, eğer gaz molekülleri arasında oluşan çekim kuvveti, katı ve gaz arasında oluşan çekim kuvvetinden küçük ise gaz-katı olan yüzeyde bulunan

gözeneklerde yoğunlaşır. Çözelti içerisine alınan katı maddeler bu çözeltideki çözünmüş maddeleri de adsorbe edebilir. Adsorpsiyon işleminde katının yüzeyinde adsorplanan maddenin tutulması gerçekleşir ve tutulan maddelerin olduğu yüzey üzerinde oluşan tabaka birkaç molekül kalınlığından daha çok değildir. Fakat katı yüzey üzerinde düz değil gözenekli bir yapı varsa, gözenek içerisinde yoğunlaşma olayı olması sebebiyle düz yüzeye oranla gözenekli yapıda toplam adsorplanan miktar artar.

Basıncı düşürme ya da sıcaklık yükseltme gibi işlemler ile tersinirlikten faydalanılarak tekrar ayırma sağlanıp adsorplayan katı madde ve adsorplanan gazın tekrar kazanılması sağlanabilir. Rejenere işlemi ile adsorbentler tekrar kullanılabilir (Kıvanç, 2011).

### **3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon**

Adsorbe olan madde ile adsorbent arasındaki fiziksel adsorpsiyondaki bağlardan daha güçlü olan valans kuvvetleri vardır. Bundan dolayı katı, sıvı veya gaz olan adsorplanmış molekülü yüzeyden uzaklaştırmak çok zordur. Bunu gerçekleştirmek için yüksek sıcaklık ve enerji gerekli olmaktadır. Yüzeyden ayırma esnasında adsorbentte deformasyon oluşabilir. Bunun sebebi molekülün bir bölümü ile adsorbentin bir bölümünün elektron alışverişiyle birbirlerine bağlı oluşlarıdır. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir. Ayrıca yüksek olmayan gaz basınçlarında gerçekleşmektedir (Pattersen ve Murray, 1970).

Kimyasal adsorpsiyonun yeniden kullanılabilirliği zordur ve tersinmezdir. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ekzotermik olarak gerçekleşmektedir ve hidrojen gazının cam üzerinde tutunması işlemi gibi endotermik gerçekleşen bazı olaylar hariç çoğu kimyasal adsorpsiyon da fiziksel adsorpsiyon gibi ekzotermik gerçekleşmektedir (Sarıkaya, 2005).

Adsorpsiyon durumlarının birçoğunda fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon birlikte gerçekleşmektedir. Sıcaklığın düşük olduğu sistemlerde fiziksel, yüksek olduğu sistemlerde ise kimyasal adsorpsiyon görülmektedir. Kimyasal adsorpsiyon, çoğunlukla katı ile gaz maddeler arasında etkileşim eğiliminin olduğu durumlarda kendini göstermektedir (Orbak, 2009).

### 3.1.3. İyonik Adsorpsiyon

İyonik özellik içeren adsorbatların yüzeydeki yüklü kısımlara elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile tutunması olarak adlandırılabilir. İyonlar kendi yüklerine ters yüzey yükleri ile çekilirler ve yüzeyde birikirler. Adsorbat ile adsorbent arasındaki yük farkı arttıkça adsorpsiyon artar. Yüklerinin eşit olduğu varsayılan iyonların boyut olarak küçük olanı yüzeyde tutunabilir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon türleri arasında net ayrım yapılamaz, bu üç adsorpsiyon türü aynı anda görülebilirken ardı ardına da oluşabilmektedirler (Fırat, 2007).

## 3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon işlemi birçok parametreden etkilenmektedir. Yapılan çalışmaların yürütülmesinde ve sonuçların değerlendirilmesinde, bu parametrelerin etkilerinin bilinmesi son derece önemlidir.

### 3.2.1. Parçacık boyutu

Katı adsorbentin yüzey alanı ve gözenek genişliği adsorpsiyonda oldukça önemlidir. Katıların yüzeyinde ve iç kısmında bulunan oyuk, boşluk, kanal ve çatlaklara gözenek adı verilmektedir. Mikro gözenekler 0,4 ile 1µm aralığındaki mezo gözenekler 1 ile 25µm aralığındaki ve makro gözenekler ise 25µm den büyük değerdeki gözeneklerdir.

Bu gözenekli veya parçacıklı yapı özgül yüzey alanı ( $m^2/g$ ) şeklinde tanımlanabilir. Adsorpsiyon büyüklüğü bu özgül yüzey alanına, bu yapıdaki gözeneklerin hacim ve boyut dağılımına bağlıdır. Adsorpsiyonda parçacık (partikül) boyutunun küçültülmesi ve temas yüzeyinin arttırılması tercih sebebidir. Adsorpsiyonda verim artışı için partiküller küçültülür ve temas yüzeyi arttırılır. Adsorbentin gözeneklere nüfuzunun kolay olmasında gözenek genişliğinin fazla olması etkilidir. Gözenek yapısı sık olan yüzeylerde ise adsorpsiyon zorlaşmaktadır (Türkyılmaz, 2011).

### 3.2.2. Sıcaklık

Adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik şekilde gerçekleşmesi, sıcaklık parametresinin adsorpsiyondaki değişimini etkilemektedir. Adsorpsiyon reaksiyonu eğer ekzotermik davranım gösteriyor ise bu durum sıcaklık ile ters orantılıdır ve sıcaklık düşüşü ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Bazı durumlarda sıcaklığın artışı yüzey alanını

arttırdığı ve adsorbant moleküllerinin adsorbentin gözeneklerine doğru difüzyonunda artma meydana getirdiği için sıcaklık artması ile adsorpsiyon artar (Türkyılmaz, 2011).

### **3.2.3. Ortam pH'sı**

Ortamin pH değeri birçok sebepten dolayı adsorpsiyon miktarını etkileyebilmektedir. Adsorplanan maddelerin çözelti içinde hangi formda bulunacağı ortam pH sına göre değişmektedir. Moleküller çözücü içinde belirli bir pH değerine kadar gayet iyi çözünüm gösterirken, bu pH değerine çıkıldığında çökelme eğilimi gösterebilirler. Ayrıca, ortam pH sı adsorbentin yüzey fonksiyonel gruplarına da etki etmektedir. Böylece adsorbentin adsorplanacak maddeye ilgisini azaltır ya da artırır (Sadegh vd., 2015).

### **3.2.4. Karıştırma hızı**

Karıştırma hızının adsorpsiyon üzerindeki etkisinde, eğer karıştırma hızı yeterli gelmez ve az karıştırma sağlanmış olursa tanecik çevresindeki sıvı film miktarı fazla olacak ve oluşan film difüzyon adsorpsiyon hızını sınırlandıran bir faktör olacaktır. Karıştırma yeterli miktarda sağlanırsa film, difüzyon hızı için sorun olmaktan çıkacaktır. Ancak karıştırma daha da arttırılırsa bu kez adsorpsiyon hızını sınırlandıran por (gözenek) difüzyon etkisi görülmeye başlayabilir (Barışık, 2009; Lab, 2016).

### **3.2.5. Nem**

Ortamda nem bulunması adsorbentin yüzeyine su moleküllerinin tutunmasına neden olur ve bu durum yüzey alanında azalma yaratacağından dolayı adsorpsiyonu azaltır (Türkyılmaz, 2011).

### **3.2.6. Adsorbentin özellikleri**

Adsorpsiyon olayı yüzeyde gerçekleştiğinden geniş yüzey alanına sahip adsorbentler tercih edilir. Bundan dolayı adsorbentin belirli gözenek dağılımına sahip olması, geniş yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olması istenmektedir (Lab, 2016).

## **3.3. Adsorpsiyon İzotermi**

Sabit sıcaklıkta, adsorplanan madde miktarının başlangıç derişimi ile değişimini veren grafiklere adsorpsiyon izotermi denilmektedir. Birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g) ile başlangıç derişimi (mg/L) arasındaki ilişkiyi

belirleyebilmek için adsorpsiyon izotermlerinden yararlanılmaktadır. Kısaca matematiksel olarak denge, adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaya çalışılmaktadır (Sarıkaya, 2005). Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich (D–R) ve Temkin izoterm modelleri ile birlikte adsorpsiyon çalışmalarında pek çok izoterm modeli kullanılmaktadır.

### 3.3.1. Langmuir izoterm modeli

1916 yılında Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyon süreci için çok basit bir denklem elde edilmiştir. Bu denkleme göre; adsorbent üzerinde belirli bağlanma bölgeleri vardır. Bu bölgelere sadece bir molekül tutunabilmekte ve farklı bölgelere bağlanmış moleküller arasında da hiçbir etkileşim olmamaktadır. Ayrıca, bağlanan moleküller adsorban üzerinde hareket etmemektedirler. Sonuç olarak, Langmuir izoterm modeline göre adsorpsiyon; tek tabakalı, homojen, fiziksel bir süreç olarak gerçekleşmektedir (Ho ve Wang, 2004). Langmuir izotermi, kimyasal adsorpsiyon ve birçok haller için denge adsorpsiyon davranışının yorumlanmasında ve katı yüzeylerde toplam yüzey alanı tayininde kullanılan en önemli bağıntılardandır (Karaoğlu, 2007).

Langmuir izoterm modeli şu varsayımları içermektedir:

- Adsorplanan moleküller yüzeyde doymuş tek tabaka oluşturur.
- Adsorbent yüzeyine bağlanan moleküller lokalize yani katı yüzey üzerinde hareket edemezler.
- Yüzey düzleminde her yer örtülememektedir ve farklı dağılımlarda örtülmeler meydana gelmektedir.
- Yüzeyde tutunan moleküllerin birbirleri ile etkileşimleri yoktur.
- Katı yüzey enerjisinin homojendir yani katı yüzeydeki her bağ noktasının adsorpsiyon aktivitesinin aynıdır.
- Adsorplanan madde derişimi adsorplama hızını doğrudan etkilemektedir.
- Desorpsiyon hızı yalnızca yüzeyde adsorplanan madde miktarına bağlıdır (Karaoğlu, 2007; Müjdecı, 2019).

Langmuir izoterm modeli şu şekilde ifade edilmektedir:

$$q_d = \frac{q_m a_L C_d}{1 + a_L C_d} \quad (3.1)$$

$q_d$ : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$C_d$ : Adsorplama sonrası çözeltide kalan maddenin denge konsantrasyonu (mg/L)

$a_L$ : Adsorplama enerjisine bağılı olan Langmuir İzoterm Sabiti (L/mg)

$q_m$ : Tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$K_L$ : Adsorpsiyon kapasitesi (L/mg) ile ilgili Langmuir sabitidir; bu, adsorbanın gözenekliliği ile ilişkilendirilebilir; bu, geniş yüzey alanı ve gözenek hacminin daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile sonuçlanacağı anlamına gelir.

Buradaki  $q_m$  adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesini verir. Bu izoterm heterojen adsorpsiyon sistemlerindeki izoterm denge durumunun açıklanmasında bir netlik sağlayamamaktadır. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için  $R_L$  ayırma faktörü adı verilen boyutsuz bir sabit hesaplanır. Hesaplanan bu sabitin 0 ile 1 arasında olması elverişli bir izoterm modelinin olduğunu göstermektedir (Şahan, 2007).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3.2)$$

**Tablo 3.1.** Dağılıma sabiti değerleri (Şahan, 2007)

| Ayırma faktörü | İzoterm Tipi      |
|----------------|-------------------|
| $R_L > 1$      | Elverişli olmayan |
| $R_L = 1$      | Doğrusal          |
| $0 < R_L < 1$  | Elverişli         |
| $R_L = 0$      | Tersinmez         |

### 3.3.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich izoterm modeli, adsorbentin yüzeyindeki adsorpsiyon bölgeleri tek düze olmayan bir yayılım ile heterojen özellik gösterir. Oluşan bu heterojen yapı üzerinde adsorpsiyon ilgisinin ve ısısının da aynı şekilde heterojen dağıldığı çok tabakalı adsorpsiyonlarda bu deneysel eşitlik kullanılır. Bu izotermde, adsorplanan madde miktarı derişim veya basınçla ilk zamanlarda hızlı bir şekilde artmakta ve sonrasında gaz moleküllerinin katı yüzeyi doyurması ile artış hızı yavaşlamaktadır (Orbak, 2009; Müjdeci,2019).

Freundlich izotermi, çözelti fazından çeşitli adsorbent moleküllerinin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki matematiksel denklemi türetmiştir:

$$q_d = K_F \cdot C_d^{\frac{1}{n}} \quad (3.3)$$

Burada,

$K_F$ : Freundlich sabiti (L/mg)

$C_d$ : adsorplama sonrası çözültide kalan maddenin denge konsantrasyonu (mg/L)

$q_d$ : birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$n$ : adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden izoterm parametresi olarak tanımlanır.

Bu denklemde her iki tarafında logaritması alınarak doğrusal hale getirilirse;

$$\ln q_d = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_d \quad (3.4)$$

denklemini elde edilir.  $\log q_d$  ve  $\log C_d$  grafiği çizilerek düz bir doğru elde edilir. Elde edilen bu doğrunun eğimi  $1/n$  dir.  $\log K_F$  ise ordinatı kesim noktası olur.  $1/n$  heterojen faktörü 0-1 aralığında ki değerlerdedir ve yüzeyin heterojenliğine göre sıfıra yakın değerler alır. Buradan da izoterm sabitleri olan  $n$  ve  $K_F$  verileri hesaplanabilir (McKay vd., 1985; Attard ve Barnes, 1998).

### 3.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli

1947 yılında Dubinin ve Radushkevich (D-R), Langmuir ve Freundlich eşitliklerinden daha genel özellikteki D-R adında bir izoterm modeli geliştirmişlerdir. Diğer izoterm, adsorplanmanın fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi vermezken, geliştirilen D-R izoterm modeli bu veriler hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Bu izoterm modeli, düşük derişim aralığında homojen ve heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyonlar için kullanılmaktadır. Çok tabakalı adsorpsiyon, enerji olarak en ideal bölgelere bağlanmış iyonlar üzerinde gerçekleşir (Ho, 1999).

D-R izoterm modelinin doğrusal olmayan ve doğrusal eşitlikleri Eş. 3.6'da gösterilmiştir (Matematiksel olarak aşağıda gösterildiği gibi ifade edilir (Ho, 1999; Apak, 1997):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (3.5)$$

$\beta$ : Adsorplanan maddenin 1 molü başına adsorpsiyon ortalama serbest enerjisi ile ilgili sabit ( $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$ )

$q_d$ : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı ( $\text{mol g}^{-1}$ )

$q_m$ : Tek tabakalı adsorbent kapasitesi ( $\text{mol g}^{-1}$ )

$\varepsilon$ : Polanyi potansiyeli ( $\text{mol KJ}^{-1}$ )

Polanyi potansiyeli olan  $\varepsilon$  değeri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir.



$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{c_d}\right) \quad (3.6)$$

Bu eşitlikte,

R: İdeal gaz sabiti ( $R=8,3144 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )

T: Mutlak sıcaklık (K)'dir.

### 3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon süreç hızının adsorpsiyonun hangi basamağı tarafından tayin edildiği ve uygun adsorplanan madde-adsorbent temas zamanı (alınma süresi), adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile bulunur. Adsorpsiyon mekanizmasının hızına etki eden etkenlerin anlaşılması içinde kinetik değerlerin analizi yapılabilmelidir. Çözeltideki adsorbantın, adsorban tarafından adsorplanmasının dört adımda gerçekleştiği kabul edilmektedir (Temkin ve Pyzhev, 1940).

1. İlk aşamada sıvı veya gaz fazdaki adsorbat, adsorbenti saran bir film tabakasının sınırına doğru difüze olmaktadır. Yığın akışkan difüzyonu adı olarak da bilinmektedir. Adsorpsiyon prosesinin gerçekleştiği yer çoğunlukla karıştırma işleminden dolayı bu kademe genellikle hızlıdır ve adsorpsiyon işleminde hız belirleyici bir etken olmayıp genellikle ihmal edilmektedir. Yalnız adsorbentin fazı hareketsiz ise bu basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını tayin eden basamak olabilmektedir.
2. Film tabakasını saran adsorbat durgun kısımdan geçerek adsorbentin gözeneklerine doğru ilerlemektedir (sınır tabakası difüzyonu). Bu adım çoğunlukla prosesin ilk dakikalarında gerçekleşir.
3. Adsorbat, adsorbentin yüzeyindeki gözenek boşluklarından ilerleyerek adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye ulaşır. Adsorpsiyonun en temel basamağı olan bu süreç birkaç saatten uzun sürebilmektedir.
4. Adsorbat adsorbentin gözenek yüzeyine tutunur ve süreç tamamlanır (Bülbül, 2005).

Eğer adsorbent hareketsiz bir fazda bulunuyorsa 1. basamak adsorpsiyon hızını belirleyen ve en yavaş olan basamaktır. Bu sebeple akışkan hareketli hale getirilirse yüzey tabaka kalınlığı düşeceğinden dolayı adsorpsiyon hızı artacaktır. 4. basamak ölçülemeyecek kadar hızlıdır ve bu sebeple iyi bir karıştırma ilk basamakla sağlandığında adsorpsiyon hızı tayin basamakları 2. ve 3. basamakta olacaktır. 2. basamak

adsorpsiyonun ilk birkaç dakikasinda gerçekleşirken prosesin geri kalan surecinde daha uzun zamanı 3. basamak almaktadır ve bu sebeple 3. basamak için adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamak da denebilir (Bülbül, 2005). Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere üç adsorpsiyon kinetik modeli aşağıda açıklanmıştır.

#### 3.4.1. Lagergren birinci mertebe kinetik modeli

Sulu zelti içinde çözünmüş olan bir bileşenin adsorbent üzerine adsorpsiyon kinetiğinde en çok kullanılan modellerden biri olan birinci derece kinetik modeli Lagergren geliştirmiştir.

Geliştirilen bu model aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{k_1}{q_{maks}}\right)\left(\frac{1}{t}\right) + \frac{1}{q_{maks}} \quad (3.7)$$

Yukarıdaki eşitlikte 1/t ye 1/q<sub>t</sub> grafiği çizilirse, k<sub>1</sub>/q<sub>maks</sub> eğim değerine sahip olan doğru elde edilmiş olur (Müjdecı, 2019).

#### 3.4.2. Yalancı ikinci mertebe kinetik modeli

Katı fazın adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanan yalancı ikinci derece denklemler Ho ve McKay tarafından türetilmiştir. Adsorpsiyon prosesinin bütün süreçlerini kapsayan bir modeldir.

Model şu şekilde ifade edilmektedir.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{maks}^2} t \quad (3.8)$$

Bu denklemdeki t ye karşı t/q<sub>t</sub> grafiği çizildiğinde 1/q<sub>maks</sub> eğimine sahip ve ordinatı kesim noktası 1/k<sub>2</sub>q<sub>maks</sub><sup>2</sup> olan bir doğru elde edilmiş olur (Müjdecı, 2019).

#### 3.4.3. Partikül içi difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon modelinde (Weber-Morris Modeli) hız;

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (3.9)$$

şeklindedir. Burada;

c: Kesim noktası

q<sub>t</sub>: t anında birim adsorbent üzerine adsorplanmış madde miktarı (mg.g<sup>-1</sup>)

t<sup>1/2</sup>: yarılanma suresi (dk<sup>1/2</sup>)

k<sub>p</sub>: partikül içi difüzyon hız sabiti (mg.g<sup>-1</sup> dak<sup>-2</sup>) olarak tanımlanır.

Eğri bu modelde iki ya da daha çok kademeye tamamlanır. Ani adsorpsiyon kademesi veya dış yüzey adsorpsiyonu eğrinin eğimi fazla olan ilk kademesidir. Burada hızı kontrol eden patikül içi difüzyondur. Üçüncü kademe de son kademedir. Çözeltideki adsorbat konsantrasyonu bu kademe azaldığından dolayı partikül içi difüzyon hızı azalmaya başlar (Sadegh vd., 2015; Müjdecı, 2019).

### 3.5. Adsorpsiyon Termodinamiğı

Adsorpsiyon çalışmalarında, adsorplanan ve adsorplayıcı taraflar arasındaki etkileşimlerin tipini ve düzeyini tayin etmede adsorpsiyon mekanizmasının (yani fiziksel veya kimyasal) belirlenmesi en önemli göstergedir. Fiziksel adsorpsiyon, van der Waals kuvveti gibi daha zayıf etkileşimler içerirken, kimyasal adsorpsiyon adsorbat ve adsorbent arasındaki elektron geçişleriyle daha güçlü kimyasal bağlardan meydana gelmektedir ( Tran vd., 2016). Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon, entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ), standart Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) parametreleri yardımıyla belirlenebilir. Adsorpsiyon prosesinin  $\Delta H^\circ$  değerinin negatif olması ekzotermik olduğunu, pozitif olması da prosesin endotermik olduğunu göstermektedir (Zhou vd., 2012). Genellikle,  $\Delta H^\circ$  değeri için  $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ 'den daha az bir değer aldığında mutlak fiziksel adsorpsiyon,  $80\text{--}200 \text{ kJ.mol}^{-1}$  değer aralığında olduğunda kimyasal adsorpsiyon olduğu görölmektedir (Zhou vd., 2012;Erdem, 2010).  $\Delta G^\circ$  değerinin negatif olması ( $\Delta G^\circ < 0$ ) sistemin uygunluğunu ve kendiliğinden oluşunu gösterirken, pozitif olması ( $\Delta G^\circ > 0$ ) sistemin kendiliğinden olmayan ve uygunsuz oluşunu ifade etmektedir. Yani  $\Delta G^\circ$  değeri prosesin spontanik (kendiliğinden) derecesinin tayininde önemli bir faktördür.Genel olarak  $\Delta G^\circ$  değeri fiziksel adsorpsiyon için  $-20$  ve  $0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  arasında, kimyasal adsorpsiyon için ise  $-80$  ve  $-400 \text{ kJ.mol}^{-1}$  arasında değerler alır (Ammendola, 2017;Erdem, 2010).  $\Delta S^\circ$  değerinin işaret ve büyüklüğü, adsorpsiyon prosesi esnasında adsorbatın katı/sıvı ara yüzeyinde dağılımının daha az gelişi güzel ( $\Delta S^\circ < 0$ ) ya da daha fazla gelişi güzel ( $\Delta S^\circ > 0$ ) oluşu hakkında bilgi vermektedir (Ammendola, 2017).

Adsorpsiyon prosesi için termodinamik parametreler arası ilişki şu şekildedir:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - \Delta S^o \quad (3.10)$$

$\Delta G^o$ : Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

$\Delta H^o$ : Standart Entalpi değişimi (kJ/mol)

T: Mutlak sıcaklık (K)

$\Delta S^o$ : Standart Entropi değişimi (kJ/molK)

Denge sabiti olan  $K_c$ , Denklem (3.15) yardımı ile hesaplanır.

$$K_c = \frac{C_a}{C_d} \quad (3.11)$$

$K_c$ : Denge sabiti,

$C_a$ : denge anında adsorplanan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

$C_d$ : denge anında çözelti ortamında kalan maddenin konsantrasyonudur (mg/L).

Denklem (3.15) ile bulunan  $K_c$ 'nin  $C_d$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile  $K_c^o$  bulunur ve denklem (3.16) ya yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^o = -RT \ln K_c^o \quad (3.12)$$

Burada, R gaz sabitidir. (8,314 J/mol K)

Denklem (3.16)'nın Denklem (3.14) de yerine konması ve sonrasında  $\ln K_c^o$  değerinin yalnız bırakılması ile Denklem (3.17) elde edilmiş olur.

$$\ln K_c^o = \frac{\Delta S^o - \Delta H^o}{R} \times \frac{1}{T} \quad (3.13)$$

$\Delta S^o$  (kJ.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) ve  $\Delta H^o$  (kJ.mol<sup>-1</sup>) parametreleri, Denklem (3.17) kullanılarak  $\ln K_c^o$  değerinin 1/T değerine karşı grafiğinin çizilmesiyle oluşan doğrusal grafiğin eğimi ve kesim noktası ile  $\Delta H^o$  ve  $\Delta S^o$  hesaplanmaktadır (Dakkiy vd., 2002; Nollet vd., 2003).

#### 4. DÖKÜMHANE KUMLARI

Metal ve metal alaşımlarının, farklı yapılarıdaki ocaklar kullanılarak ergitilmesi, elde edilmek istenen kimyasal bileşime göre ilave edilen alaşımlar sonrası, istenen ürün formunda hazırlanmış kum, metal, seramik ya da strafor gibi kalıplara dökülüp, katılaşması sağlanarak yapılan ürün oluşturma işlemine “döküm” denmektedir.

Döküm sektörü havacılık, otomotiv, maden, inşaat ve hatta günlük kullanım malzemeleri gibi birçok alanda ürün oluşturmakta, aynı zamanda da hurda metal malzemelerin tekrar kullanımına olanak sağlamaktadır. Malzemelere sonsuz döngü olanağı sağladığı, belirtilen birçok önemli sektöre ürün oluşturduğu ve bu ürünlerde dışa bağımlılığı azalttığından dolayı döküm sektörü ülkemiz için stratejik öneme sahiptir. Tüm bu sebeplerden ötürü her geçen gün döküm sektörü gelişmek ve dökümhane sayıları artış göstermektedir. Dolayısıyla, bu sektörde gerçekleştirilen prosesler sonucu oluşan atıklar da aynı şekilde artış göstermektedir. Dökümhaneler için çok ciddi bir sorun haline gelen bu atıklardan başlıcası atık döküm kumlarıdır (Tüdöksad, 2006).

Dökümhanelerde silis kumu, zirkon kumu, kromit kumu ve olivin kumu, kum kalıba döküm işlemi için kullanılan kum çeşitlerinden bazılarıdır. Zirkon kumu, kromit kumu ve olivin kumu her ne kadar teknik özellikler açısından silis kumundan iyi olsalar da, silis kumunun daha yüksek refrakterlik özelliği, doğada bolca bulunurluğu ve ucuzluğu onu en çok tercih edilen kum türü yapmaktadır.

Döküm kalıp kumunu oluşturan başlıca bileşen silis kumudur. Silis kumu hazırlanan kalıp kumunun yaklaşık %90’lık bir kısmını oluşturmaktadır.

Oluşturulan döküm kalıbının döküm parçalara düzgün yüzey oluşturma, ısıya dayanabilme, istenilen mukavemeti sağlayabilme, döküm süreci sırasında oluşan gazların geçirgenliğini sağlama gibi özelliklere sahip olması beklenmektedir. Tüm bu özelliklerin sağlanabilmesi için, hazırlanan kalıplara silis kumu ile birlikte bazı katkı malzemeleri eklenmektedir. Bazı katkı malzemelerinin kalıp kumu içindeki görevleri şu şekilde sıralanabilir:

*Bentonit:* Bir tür kil olan bentonit, şişme özelliği göstererek kalıp kumlarının bağlanmasını sağlamak amacıyla kullanılır

*Su:* Kullanılan bentonitin aktifleştirilmesi, yani şişerek bağlayıcılık özelliği kazanmasını sağlar.

*Kömür tozu:* Döküm parçalarının yüzey sorunlarını çözmek ve yüzey kalitesinin artırılmasını sağlamak amacıyla kullanılır (Yasak, 2001).

Tüm bu katkı malzemeleri ve silis kumunun, oluşturulan kalıp kumu kütleindeki miktarları firma şartlarına ve dökülmek istenen malzeme özelliklerine göre değişim göstermektedir.



## 5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Dökümhanelerden kaynaklanan ve döküm işlemi sırasında yüksek miktarlarda ortaya çıkan atıkların bertaraf edilmesi yerine geri kazanılması amacıyla Samsun ilinde faaliyet gösteren bir dökümhanede, döküm işlemi sırasında açığa çıkan atık döküm kumunun geri kazanımına yönelik olarak, sulu çözeltilerden metilen mavisi, malahit yeşili ve kristal viole katyonik boyar maddelerin adsorpsiyon yoluyla giderimi üzerine bir çalışma yapılmıştır. Metilen mavisi, malahit yeşili ve kristal viole'nin atık döküm kumu ile adsorpsiyonu çalışmalarında adsorpsiyon dengesi, kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon testlerinin Langmuir İzoterm modeline uyduğunu göstermektedir. Bu, atık döküm kumu ile katyonik boyarmadde adsorpsiyon prosesinin tek tabakalı olarak gerçekleştiğini göstermektedir. 20 °C'de MM, MY ve KV'ı için  $q_{maks}$  değerleri sırasıyla 12,38; 23,44; 8,31  $mgg^{-1}$  olarak bulunmuştur (Gürkan ve Çoruh, 2018a).

Jada ve Akbour (2014) tarafından yapılan bir çalışmada kolay bulunabilir ve düşük maliyetli olması nedeniyle metilen mavisinin (MM) kuvars kumu ile gideriminde kolon yöntemi seçilmiştir. Çalışmada elde edilen veriler, iyonik şiddet, akış hızı, ortamın pH'sı ve sıcaklığı gibi çeşitli parametrelerin MM boyasının giderimi üzerindeki etkilerini göstermektedir. Gözenekli yapıdaki kuvars kumu üzerine tutulan MM miktarının akış hızı arttığında önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. Bununla birlikte, sulu fazın iyonik şiddeti arttığında, tutulan MM miktarında hafif bir azalma meydana gelmiştir. Ortamın sıcaklığı arttığında veya sulu fazın pH değeri yükseldiğinde kuvars üzerinde tutulan MM miktarının arttığını gözlemlediler. Bununla birlikte, bu azalma hem metale hem de metale bağlıdır. MM'nin kuvars kumu parçacıkları üzerine adsorpsiyonu endotermik olarak gerçekleşmiştir ve tersinmezdir.

Firdaus vd. (2020) tarafından tekstil endüstrisi atık sularından tehlikeli boyaları uzaklaştırmak için doğada bol miktarda bulunan sahil kumu kaynaklarından silika ekstraksiyonu yapılmıştır. Çalışmada kullanılan yöntemin, sentetik boyaları adsorbe etmek için hızlı, basit ve düşük maliyetli olduğu kanıtlanmıştır. Bu adsorpsiyon deneylerine dayanarak, silika minerali üzerine boyaların adsorpsiyon mekanizmasının, sentetik boyalar ve silika arasındaki elektrostatik çekimler ve van der Waals kuvvetleri tarafından elde edildiğini özetlenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda, boyaların %90'ından fazlası silika üzerine adsorbe edilmiştir.

Yapılan başka bir çalışmada, bir silika-kum/anyonize-nişasta kompoziti (CMS-SS) basitçe hazırlanmıştır. CMS-SS, ilgili tekli ve ikili sistemlerde katyonik boyaların (metil mavisi ve kristal viyole ile metal iyonlarının [Cu(II)] sudan uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olarak kullanılmıştır. Silis kumu içermeyen anyonize nişasta ile karşılaştırıldığında, CMS-SS, metilen mavi, kristal viyole ve Cu (II) için sırasıyla yaklaşık 653,31; 1246,40 ve 383,08 mgg<sup>-1</sup> gibi belirgin bir şekilde adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir (Li vd., 2020).

Ay vd. (2002), Pendik-Tümaylar Tic.'den temin ettikleri bentonitin, tekstil atık sularındaki boyaların gideriminde etkisini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada karıştırma süresi, tanecik boyutu, ilk konsantrasyon, pH, karıştırma hızı, sıcaklık ve adsorban kütlesi gibi farklı parametrelerin adsorpsiyondaki etkilerini araştırmışlardır ve bu parametrelerin maksimum boya adsorpsiyonu üzerine etkilerini belirlemişlerdir.

Kocaer ve Alkan (2002), boyalı tekstil atık suları için kimyasal, fiziksel ve biyolojik arıtım alternatiflerini incelemişleridir.

Santos vd. (2008), tekstil atık sularındaki Remazol Brilliant Blue boyar maddesinin bertarafında adsorban olarak metil hidroksit çamuru kullanarak giderimi üzerine çalışmışlardır. Boyar madde giderimine pH, yardımcı kimyasal tuzlar ve sıcaklık parametrelerinin etkileri araştırılmıştır.

Silkü (2012), Kongo Kırmızısı (KK), Malaşit Yeşili (MY) ve Sirius Blue (SRB) gibi tekstil atık sularında kullanımı çok olan boyaların sepiyolit ve bentonit killeri üzerine adsorpsiyonunda pH, konsantrasyon, karıştırma süresi, adsorban miktarı, sıcaklık ve kinetik gibi parametreler ile incelenmiştir. Bu çalışmalar sonrası optimum koşullar belirlenmiştir.

şener (2008), anyonik boyar madde gideriminde adsorban olarak soda üretim atık malzemesi kullanmış, yürüttüğü adsorpsiyon çalışmasında boyar madde konsantrasyonu, pH, ve sıcaklık araştırmıştır. Çalışma sonrası bazı termodinamik değerlendirmeler ile  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerlerini elde etmiştir.

Lian vd. (2009) yaptıkları çalışmada Kongo Kırmızısının sulu çözeltilerdeki adsorpsiyonu, Ca-bentonit kullanarak incelemişlerdir. Optimum adsorpsiyon parametrelerini belirlemek amacıyla konsantrasyon (50–200 mg/L), pH (5–10) ve sıcaklık (20–50 °C) gibi değişkenler incelenmiştir. 100 mg/L boyadan 0,2 g Ca-bentonit kullanılarak %90'dan fazla uzaklaştırma sağlanmıştir. İkinci derece kinetik modelin diğer



kinetik modeller arasından en uygun olduğu bulunmuştur. En uygun adsorpsiyon 20 °C' de Freundlich izoterm eşitliği kullanılarak elde edilmiştir.

Yapılan bir araştırmada, Bazik Mavi 41 (BB41) olarak isimlendirilen boyar maddenin sulu çözeltilerden işlem görmemiş Kütahya Ca–Bentoniti üzerine adsorpsiyon karakteristiği çalışılmıştır. Kesikli çalışma yöntemiyle, pH (3–8), başlangıç boya konsantrasyonu (40–100 mg L<sup>-1</sup>), Ca–Bentonit dozu (0,01–0,1 g) ve temas süresi (0–300 dak.) gibi deneysel parametrelerin giderim verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucu, optimum koşullar, 40 (mgL<sup>-1</sup>) başlangıç konsantrasyonu için; pH:4,0, temas süresi: 90 dak ve 0,02 g adsorbant miktarı olarak elde etmişlerdir. Bentonitin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 119,4 mg g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir (Kapaklı ve Demir, 2020).

Literatürde bu tez çalışmasına benzer çalışmaların sonuçları Tablo 5.1'de verilmiştir. Tablo 5.1'de görüldüğü üzere daha önce atık döküm kumu ile yapılan çalışmalarda, Malaşit Yeşil giderimi üzerine çalışılmış ve adsorpsiyon kapasitesi 23,29 mg/g olarak bulunmuştur. Bu tez çalışmasında MM boyar maddesi adsorpsiyon kapasitesi değeri *Numune 4* için 25,75 mg/g ve *Numune 5* için 24,80 mg/g ile yapılan diğer çalışma ile uyumludur. Aynı şekilde atık döküm kumu üzerine yapılan bir diğer çalışmada, adsorpsiyon kapasitesi değerleri MM için 12,38 mg/g, MY için 28,44 mg/g, KV için 8,31 mg/g olarak bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre bu değerlerin düşük olduğu görülmektedir. Bu farklılık atık döküm kumunun, prosesdeki üretim yöntemine ve üretilen ürün özelliklerine bağlı olarak içeriğinin değişmesi ile açıklanabilir.

Yapılan iki farklı çalışmada, döküm kumu bileşenlerinden biri olan bentonit üzerine Kongo Kırmızısı ve Malaşit Yeşil adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 107,41 mg/g ve 178,60 mg/g bulunmuştur. Başka bir çalışmada Malaşit Yeşil ve Metilen Mavi adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 50,15 mg/g ve 78,70 mg/g bulunmuştur. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ve Tablo 5.1'de verilen diğer çalışmalar incelendiğinde Bentonitin diğer malzemelere ve içeriğinde bulunduğu döküm kumuna göre adsorplama kapasitesinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir.

Termik santral uçucu kül atıklarının kimyasal içerikleri, atık döküm kumları içeriklerine benzemektedir. Uçucu küllerin boyar madde adsorpsiyon kapasiteleri değerleri ise diğer çalışmalara göre düşük değerlerde kalmıştır. Aynı şekilde endüstriyel atık kömür gangları da farklı boyar maddeleri gidermekte başarılı olamamıştır.

**Tablo 5.1.** *Çeşitli adsorbentlerin adsorpsiyon kapasiteleri*

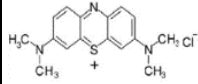
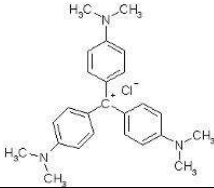
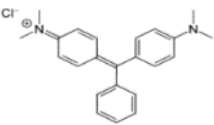
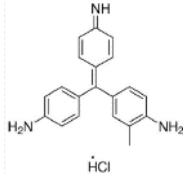
| Adsorbent                                                                               | Boyar Madde            | Adorpsiyon Kapasitesi (mg/g) | Referans                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------|
| Atık Döküm Kumu                                                                         | Metilen Mavi           | 12,38                        | (Gürkan ve Çoruh, 2018a) |
|                                                                                         | Malaşit Yeşil          | 28,44                        |                          |
|                                                                                         | Kristal Violet         | 8,31                         |                          |
| Atık Döküm Kumu                                                                         | Malaşit Yeşil          | 23,29                        | (Gürkan ve Çoruh, 2018b) |
| Bentonit                                                                                | Malaşit Yeşil          | 178,60                       | (Bulut vd., 2008)        |
| Ca-Bentonit                                                                             | Kongo Kırmızı          | 107,41                       | (Lian vd., 2009)         |
| Bentonit                                                                                | Malaşit Yeşil          | 50,15                        | (Yıldırım, 2017)         |
|                                                                                         | Metilen Mavi           | 78,80                        |                          |
| Termik Santral Uçucu Külleri                                                            | Acid Violet 7          | 7                            | (Yener vd., 2011)        |
|                                                                                         | Basic Blue 41          | 22                           |                          |
|                                                                                         | Acid Violet 17         | 18                           |                          |
|                                                                                         | Basic Yellow 45        | 10                           |                          |
| Uçucu Kül                                                                               | Metilen Mavi           | 19,59                        | (Aigbe vd., 2021)        |
| Endüstriyel atık kömür gangları                                                         | Katyonik Mavi X-GRRL   | 2,170                        | (Zhoua vd., 2019)        |
|                                                                                         | Katyonik Kırmızı X-5GN | 1,044                        |                          |
| Döküm yapılmış maça kum döküm kalıpları (yanmış maça kumlarından ayrılan döküm kumları) | Metilen Mavi           | 25,75                        | Bu çalışmada             |
|                                                                                         | Kristal Violet         | 47,53                        |                          |
|                                                                                         | Malaşit Yeşil          | 40,16                        |                          |
|                                                                                         | Bazik Fuksin           | 70,28                        |                          |
| Sistem kumu (döküm yapılmamış)                                                          | Metilen Mavi           | 24,80                        |                          |
|                                                                                         | Kristal Violet         | 41,09                        |                          |
|                                                                                         | Malaşit Yeşil          | 47,83                        |                          |
|                                                                                         | Bazik Fuksin           | 79,28                        |                          |

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN MALZEMELER VE UYGULANAN YÖNTEMLER

### 6.1. Boyar Maddeler ve Özellikleri

Bu tez çalışmasında kullanılan boyar maddeler, %99 saflığa sahip olup Merck, Fluka ve Sigma firmalarından temin edilmiştir ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan boya çözeltisi için kullanılmıştır. Kimyasal yapıları ve diğer özellikleri Tablo 6.1’de verilmiştir. Deneylerde kullanılan farklı derişimlerdeki boya çözeltileri, stok çözeltinin uygun miktarda ultra saf su ile seyreltilmesiyle elde edilmiştir.

**Tablo 6.1.** Deneysel çalışmalarda kullanılan boyar maddelerin bazı özellikleri

| Boyar Madde           | Metilen Mavisi                                                                      | Kristal Violet                                                                      | Malaşit Yeşili                                                                       | Bazik Fuksin                                                                          |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Simge                 | MM                                                                                  | KV                                                                                  | MY                                                                                   | BF                                                                                    |
| İyonizasyon           | Kasyonik (Bazik)                                                                    | Kasyonik (Bazik)                                                                    | Kasyonik (Bazik)                                                                     | Kasyonik (Bazik)                                                                      |
| Mol Kütlesi (mol/g)   | 319,85                                                                              | 407,99                                                                              | 367,91                                                                               | 337,86                                                                                |
| Kimyasal Formülü      | $C_{16}H_{18}ClN_3S$                                                                | $C_{25}H_{30}ClN_3$                                                                 | $C_{23}H_{25}ClN_2$                                                                  | $C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$                                                           |
| $\lambda_{maks}$ (nm) | 664                                                                                 | 593                                                                                 | 617                                                                                  | 549                                                                                   |
| Kimyasal Yapısı       |  |  |  |  |

### 6.2. Adsorbentler

Bu tez çalışmasında adsorbent olarak Eskişehir’de döküm alanında faaliyet gösteren bir döküm tesisinde ortaya çıkan atık döküm kumu kullanılmıştır. Numunelerin öğütülmesinde Fen Fakültesi Fizik Bölümü Islak Malzeme Laboratuvarında bulunun laboratuvar tipi bir havan kullanılmıştır. Toz haline getirilen numuneler 125  $\mu m$ ’lik Fritsch marka elek ile elenerek adsorpsiyon deneylerine hazır hale getirilmiştir. Kullanılan numuneler ile ilgili ayrıntılı açıklamalar Bölüm 6.2.1-6.2.5’de verilmiştir.

### 6.2.1. Dökümü yapılmamış maça kum döküm kalıpları

Döküm yöntemi ile üretilcek parçaların iç hacim boşluklarının oluşturulmasında kullanılan kum kütlelerine maça denir. Maçanın ana hammadde silis kumudur. Kalıp içerisine yerleştirilen maça, ergimiş metalin kalıba dökülmesi ile oluşacak basınca ve bu metalin sıcaklığına (yaklaşık 1500°C) dayanacak şekilde üretilmelidir. Maça kumunun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri sağlaması beklenmektedir ve bunun için maça kumu içerisine bazı bağlayıcılar (reçineler) ve bu bağlayıcıların sertleştiricileri eklenmektedir. Üretim sonrası dökülecek malzeme özelliğine göre yüzey kalitesi için maçaların tüm yüzeyi ya da bazı bölgeleri boyanarak kullanılabilir (Deore vd.,2005; MEB, 2011).

Adsorbent olarak seçilmiş yanmamış maça kumu, maça üretim prosesinde oluşacak aksilikler sonucu döküm sürecine dahil olmadan (kalıba yerleştirilmeden) atık olarak atılan kumdur. Döküm sürecinde kullanılmadığı için herhangi bir ısı kaynağıyla temasa geçmez ve yanmaz. Üretim aşamasında oluşur ve atık olarak atılır. Tübitak MAM tarafından gerçekleştirilen Test ve Analiz Raporlarında (TUBİTAK MAM Analiz Raporu EK3-B,2018). Dökümü Yapılmamış Maça Kum Döküm Kalıpları numunesinin Atık Yönetim Yönetmeliği'ne göre “tehlikesiz atık” olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu atık döküm kumu yapılan tez çalışmasında *Numune 1* olarak adlandırılmıştır.

### 6.2.2. Dökümü yapılmış maça kum döküm kalıpları (ayrılmış olan yalnızca maça kumu)

Kalıp içerisine yerleştirilen maça, üretim esnasında madenle temas ederek yanar ve sonrasında malzemeye birlikte kalıptan çıkarılır. Bu proses esnasında yanmış maçanın parça içerisinden kolay çıkması beklenir. Bu durum döküm parça maliyetini düşürme ve işçilik açısından oldukça fayda sağlamaktadır. Maça içerisine eklenen bağlayıcı ve sertleştiricilerin cins ve kullanım miktarı, maçanın parça içinden çıkma kolaylığına etki etmektedir. Ergimiş metal ile temas ederek yanan maçanın kalıp bozma prosesi sonucu bir kısmı ufalanarak tozlaşır ve döküm kumuna karışarak ilerler. Parçalanmayarak büyük kum kütleleri halinde kalan diğer kısım, ayrı olarak biriktirilir ve fabrikadan çıkışı yapılır. Tübitak MAM tarafından gerçekleştirilen EK-3B Test ve Analiz Raporlarında (TUBİTAK MAM Analiz Raporu EK3-B,2018), dökümü yapılmış maça kum döküm kalıpları numunesinin Atık Yönetim Yönetmeliği'ne göre “tehlikesiz atık” olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu atık döküm kumu yapılan tez çalışmasında *Numune 2* olarak adlandırılmıştır.

### **6.2.3. Ocak cürufu**

Dökümhanelerde ergitme işlemi için kullanılan ocaklarda ve sonrasında döküm ve tretman için kullanılan potalarda, ergimiş metal içerisindeki istenmeyen metalik ve metalik olmayan malzemelerin bertaraf edilmesinde cüruf tozları kullanılır. Bu tozlar ergimiş metaldeki istenmeyen kısımları bünyesinde tutar ve cüruf denilen atıkları oluşturur. Ergimiş metalden hafif olan bu kısım ocak ve potalarda yüzeyde birikir ve sıyırma işlemi ile ortamdan uzaklaştırılır. Oluşan atık, konteynerlerde biriktirilerek fabrikadan uzaklaştırılır. Oluşan atık, Atık Yönetim Yönetmeliğine göre tehlikesiz atık sınıfında yer almaktadır.

Bu atık döküm kumu yapılan tez çalışmasında *Numune 3* olarak adlandırılmıştır.

### **6.2.4. Döküm yapılmış maça kum döküm kalıpları (yanmış maça kumlarından ayrılan döküm kumları)**

Üretilcek ürüne göre yapılmış modeller yardımıyla hazırlanan kum kalıplar, ergitilmiş madenin içine dökülmesiyle ve döküm sonrası belirli bir süre beklendikten sonra kalıptan çıkarılmasıyla ürünü oluşturur. İçerisinden büyük kum kütlesi halinde kalan maçalar (*Numune 2*) ayrılır. Proses sonrası ürün ve yanmış maça kütleleri içerisinden alınan döküm kumu bazı işlemlerden geçirilerek tekrar sisteme verilebilir. Ancak belirli bir süre sonra yüksek ısı ile fazla temas geçtiği ve üretim esnasında içerisine yabancı maddeler karıştığı için bu kum artık sisteme verilemeyecek hale gelir. Sisteme verilemeyecek hale gelen bu kum atık döküm kumunu oluşturur. Dökümü Yapılmış Maça Kum Döküm Kalıpları örneğinin Atık Yönetim Yönetmeliği'ne göre 'tehlikesiz atık' olduğu sonucuna varılmıştır. Bu atık döküm kumu tez çalışmasında *Numune 4* olarak adlandırılmıştır.

### **6.2.5. Sistem kumu (döküm yapılmamış)**

Döküm işlemi gerçekleştirmek üzere hazırlanan, içerisine maçaların yerleştirildiği kalıpları yani ergimiş metalin temas ettiği yüzeyi oluşturan kum kütlesidir. Farklı malzeme girdilerine sahiptir. Yeni silis kumu, bentonit, kömür tozu, su ve döngü kumu (dökümü yapılmış kum, *Numune 4*) gibi girdileri içerir. Firmaya bağlı girdi oranları belirlenerek kum hazırlama mikserlerinde hazırlanır ve sisteme verilir. Hazırlanan sistem

kumu yukarıda belirtildiği gibi içeriğinde oran olarak düşük miktarda yanmış döküm ve maça kumunu bulundurur. Genel girdi olarak yeni (sisteme hiç girmemiş) silis kumu kullanılır. Sistem kumu olarak anlatılan bu kum atık kategorisinde değildir. Bu malzeme yapılan tez çalışmasında *Numune 5* olarak adlandırılmıştır.

### **6.3. Adsorbentlerin Karakterizasyonu**

Bu tez çalışmasında kullanılan yanmamış mevcut sistem kumu (*Numune 4*) ve döküm sonrası işlevini yitirmiş atık döküm kumunun (*Numune 5*) karakterizasyonunda XRF, XRD, BET, FTIR ve SEM analiz yöntemleri kullanılmış ve aşağıdaki bölümlerde anlatılmıştır.

#### **6.3.1. X-ışınları floresans (XRF) analizi ile oksitçe yüzde bileşenlerin belirlenmesi**

*Numune 4* ve *Numune 5*'in metal oksit bileşimini tayin etmek amacıyla Fen Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Bruker marka S8 Tiger model XRF spektroskopisi kullanılmıştır. Numuneler eritiş yöntemi ile analize hazırlanmıştır. Bu amaçla, yaklaşık olarak 1,0 g numune ile 9,0 g lityum tetraborat karıştırılarak platin kroze içerisinde 1200 °C sıcaklıkta eritilerek cam disk haline getirilmiştir. Daha sonra da her iki numunenin oksitçe yüzde bileşenleri belirlenmiştir.

#### **6.3.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile faz analizi**

*Numune 4* ve *Numune 5*'in XRD analizleri Bruker marka D8 Advance model X-ışınları difraktometresi ile  $\text{CuK}_\alpha$  radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

#### **6.3.3. Özgül yüzey alanı (BET Yöntemi)**

*Numune 4* ve *Numune 5*'in özgül yüzey alanları 77 K'de  $\text{N}_2$  gazı adsorpsiyonu ile BET yöntemine göre çalışan Quantachrome Nova 2200 Yüzey & Gözenek Boyut Analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizlerden önce her iki numune de 100 °C'deki etüvde bir gece boyunca bekletilerek nemleri giderilmiş ve daha sonra ölçüm cihazına alınarak 2 saat boyunca degaz işlemine maruz bırakılmıştır. Sıvı azot ortamında (−196 °C)  $\text{N}_2$  gazı adsorplaması tekniği ile *Numune 4* ve *Numune 5*'in özgül yüzey alanları belirlenmiştir.

#### **6.3.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi (FTIR)**

*Numune 4* ve *Numune 5* yüzeyine MM, KV, MY ve BF boyar maddelerinin adsorplanması öncesi ve sonrasında ilgili fonksiyonel grupları belirlemek için numunelerin FT-IR spektrumları  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  dalgaboyu aralığında FT-IR spektrofotometrenin ATR (Attenuated total reflectance) Modu (Perkin Elmer Spectrum 100) kullanılarak alınmıştır.

#### **6.3.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)**

*Numune 4* ve *Numune 5*'in yüzey morfolojileri Zeiss marka Ultra Plus model Taramalı Elektron Mikroskobunda görüntülerine netlik kazandırmak için toz halindeki numuneler 5 kV'luk gerilim altında 60 s boyunca Au-Pd kaplanmış ve daha sonra farklı büyütmelemlerde SEM görüntüleri alınmıştır.

### **6.4. Boyar Madde Çözeltilerinin Hazırlanması**

#### **6.4.1. Metilen Mavisi (MM) stok çözeltisi**

Metilen Mavisi (Sigma) 1,0 g tartılıp deiyonize su ile çözölüp 1000 mL'ye tamamlanarak 1000 mg/L'lik stok çözelti hazırlanmıştır. Adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesinde kullanılan 25-50-100-250 ve 500 mgL<sup>-1</sup> çözeltileri ise stok çözeltinin seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

#### **6.4.2. Kristal Violet (KV) stok çözeltisi**

Kristal Viyole (Merck) 1,0 g tartılıp deiyonize su ile çözölüp 1000 mL'ye tamamlanarak stok çözelti elde edilmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesinde kullanılan 25-50-100-250 ve 500 mgL<sup>-1</sup> çözeltileri ise bu çözeltinin seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

#### **6.4.3. Malaşit Yeşili (MY) stok çözeltisi**

Malaşit yeşili (Fluka) 1,0 g tartılıp deiyonize su ile çözölüp 1000 mL'ye tamamlanarak stok çözelti elde edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi deneylerinde kullanılan 25-50-100-250 ve 500 mgL<sup>-1</sup> çözeltileri ise bu çözeltinin seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

#### 6.4.4. Bazik Fuksin (BF) stok çözeltisi

Bazik fuksin (Fluka) 1,0 g tartılıp deiyonize su ile çözölüp 1000 mL'ye tamamlanarak stok çözelti elde edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi deneylerinde kullanılan 25–50–100–250 ve 500 mgL<sup>-1</sup> çözeltileri ise bu çözeltinin seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

#### 6.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

Bu tez çalışmasında dökümhane kumlarından oluşan beş farklı kumun adsorbent olarak kullanımı düşünölmüştür. Ancak Bölüm 8.1'de belirtilen sebepten dolayı tez çalışmasının tüm aşamaları sadece *Numune 4* ve *Numune 5* olarak adlandırılan kumlar ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar için seçilen *Numune 4* ve *Numune 5*'in seçilen dört farklı katyonik türdeki boyar maddenin [Metilen Mavi (MM), Kristal Violet (KV), Bazik Fuksin (BF) ve Malaşit Yeşil (MY)] kesikli (karıştırmalı) sistemde -Batch yöntemi- adsorpsiyonu incelenmiştir. Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmalarında optimum adsorbent miktarı (adsorbent dozu) ve temas süresi belirlendikten sonra başlangıç derişimi ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon kapasitesine (adsorplanan boyar madde miktarına) etkisi incelenmiştir. İkinci aşamada elde edilen optimum adsorbent miktarına göre tüm boyar maddeler için optimum temas süreleri tayin edilmiştir. Üçüncü aşamada ise, farklı başlangıç derişimlerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Son aşamada ise sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisini görmek için üç farklı sıcaklıkta adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon deneyleri sıcaklık kontrollü Çalkalamalı İnkübatörde (Zhicheng ZHWY-2102C) gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra erlenler üzerinden bir pipet yardımıyla sıvı fazdan alınan örneklerde gerekli seyreltmeler yapılarak UV-Vis spektrofotometrede (Shimadzu UV-Vis 2600) derişim değerleri okunmuştur. Bu değerlere göre Eş. (6.1) kullanılarak adsorbent kapasiteleri ( $q_d$ ) hesaplanmıştır.

$$q_d = \frac{C_0 - C_d}{m} \times V \quad (6.1)$$

Burada,  $C_0$  ve  $C_d$  başlangıçtaki ve denge anındaki çözeltide bulunan boyar madde miktarı (mgL<sup>-1</sup>),  $V$  çözelti hacmini (L) ve  $m$  ise adsorbentin kütlesini (g) ile gösterilmiştir.



*Numune 4* ve *Numune 5*'in sulu çözeltilerden boyar maddeleri yüzde giderim verimleri ise Eş. (6.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Giderim Verimi (\%)} = \frac{C_0 - C_d}{C_0} \times 100 \quad (6.2)$$

Deneysel çalışmaların tüm aşamaları aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmaktadır.

#### **6.5.1. Optimum adsorbent miktarının belirlenmesi**

Adsorbat-adsorbent oranını ortaya koymak üzere öncelikle sabit bir başlangıç derişiminde ( $C_0=50$  mg/L) adsorbent miktarını değiştirerek, adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Bunun için 40 adet erlen içerisinde bulunan 25 mL boyar madde çözeltileri içerisinde katı/sıvı oranı 1–5 g/L aralığında olacak şekilde sırasıyla 0,025; 0,050; 0,075; 0,100 ve 0,125 g numuneler tartılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler için temas süresi  $t=60$  dak, karıştırma hızı 125 rpm ve ortam sıcaklığı ise  $T=25$  °C olacak şekilde sabit tutulmuştur.

#### **6.5.2. Optimum temas süresinin belirlenmesi**

Sabit başlangıç derişimi  $C_0=50$ mg/L olan 25 mL'lik dört farklı boyar madde çözeltilisinin bulunduğu erlenlere *Numune 4* ve *Numune 5* kumlarından 0,050 g (katı/sıvı oranı 2 g/L olacak şekilde) tartılıp konularak, karıştırıcıda 125 rpm'de ve 25°C sabit sıcaklıkta, belirlenen temas sürelerinde karıştırılmıştır. Adsorpsiyon süresi tamamlanan erlenler çalkalıyıcıdan alınarak, erlen üzerinden bir pipet yardımıyla numuneler çekilip UV spektrofotometrede derişim okuması yapılmıştır.

#### **6.5.3. Başlangıç derişimine göre adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi**

Deneysel çalışmaların ilk iki aşamasında optimum adsorbent miktarı ve temas süresi gibi iki önemli parametre incelenmiş ve bunların boyar madde adsorpsiyonuna etkisi saptanmıştır. MM, KV, MY ve BF'nin adsorpsiyonu için optimum koşullar belirlenmiştir. Belirlenen bu optimum koşullar ışığında (Tablo 6.2) dört farklı boyarmadde için adsorpsiyon kapasitelerini ve verimlerini incelemek için 1000 mg/L stok boyar madde çözeltilerinden 25–50–100–250–500 mg/L boyar madde çözeltileri seyreltilip hazırlanmıştır. *Numune 4* ve *Numune 5* 'den 0,050 g tartılarak erlenlere konuldu ve üzerlerine farklı derişimlerdeki boyar madde çözeltileri ilave edilerek karıştırıcıda belirlenen optimum süreler tamamlandığında erlenler karıştırıcıdan çıkarılıp, sıvı fazdan

bir pipet yardımı ile çekilen numunelerin UV-Vis spektrofotometrede absorbans okumaları gerçekleştirilmiştir. Bu derişimlere göre adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanarak izoterm eğrileri elde edilmiştir.

**Tablo 6.2** Boyar maddelerin başlangıç derişimine göre adsorpsiyon deney koşulları

| Parametreler         | MM       |          | KV       |          | MY       |          | BF       |          |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                      | Numune 4 | Numune 5 | Numune 4 | Numune 5 | Numune 4 | Numune 5 | Numune 4 | Numune 5 |
| Adsorbent dozu (g/L) | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        |
| Temas Süresi (dak)   | 60       | 60       | 30       | 30       | 30       | 30       | 180      | 150      |
| Sıcaklık (°C)        | 25       | 25       | 25       | 25       | 25       | 25       | 25       | 25       |
| Hız (rpm)            | 125      | 125      | 125      | 125      | 125      | 125      | 125      | 125      |

#### 6.5.4. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermlerinin belirlenmesi

Son olarak, adsorpsiyon izoterm çalışmaları başlangıç derişimleri 25–500 mg/L arasında olan boyar madde çözeltilerinin üç farklı sıcaklıkta (25°C, 35°C ve 45°C) ve 2 g/L adsorbent dozunda gerçekleştirilmiştir. Boyar madde çözeltilerinin (25 mL) bulunduğu erlenler içerisine 0,05 g adsorbent (*Numune 4* ve *Numune 5*) konmuştur ve sıcaklık kontrollü çalkalayıcıya erlenler yerleştirilmiştir. İstenilen sıcaklık ayarlandıktan sonra, her bir boyar madde için belirlenen temas sürelerinde 125 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Daha sonra erlenler üzerinden sıvı fazdan pipet yardımıyla bir miktar numune çekilerek UV-Vis spektrofotometrede çözeltilerde kalan boyar madde derişimleri tayin edilmiştir.

Boyar maddelerin adsorpsiyon miktarları Freundlich, Langmuir ve D-R izoterm modellerinden faydalanılarak hesaplanmıştır. İzoterm sabitleri, grafiklerin doğru denklemleri ve eğimlerinden hesaplanarak, dengede; çözelti fazında kalan boyar madde derişimine karşı 0,05 g adsorbentin tutmuş olduğu boyar madde miktarı grafikleri çizilmiş ve sonuçlar Bölüm 7.2’de verilmiştir.

## 7. DENEYSEL BULGULAR

### 7.1. Adsorbentlerin Karakterizasyonu

#### 7.1.1. Adsorbentlerin metal oksit bileşimi

Dökümü yapılmış maça kum döküm kalıpları atık kumu (*Numune 4*) ve dökümü yapılmamış sistem kumu (*Numune 5*)'in XRF analizi sonucunda elde edilen metal oksit bileşimi Tablo 7.1'de verilmektedir. Tabloda verilen sonuçlarda esas bileşenleri kum ve bentonit olan döküm kumlarının yaklaşık %89 oranında SiO<sub>2</sub>'den oluştuğu görülmektedir.

**Tablo 7.1.** Atık döküm kumu (*Numune 4*) ve sistem kumunun (*Numune 5*) metal oksit bileşimi

| Bileşen                        | Ağırlıkça % bileşim |                 |
|--------------------------------|---------------------|-----------------|
|                                | <i>Numune 4</i>     | <i>Numune 5</i> |
| SiO <sub>2</sub>               | 89,480              | 89,459          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,304               | 3,199           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,359               | 1,442           |
| K <sub>2</sub> O               | 0,295               | 0,349           |
| CaO                            | 0,469               | 0,4900          |
| MgO                            | 0,254               | -               |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,037               | -               |
| Na <sub>2</sub> O              | -                   | 0,433           |
| SO <sub>3</sub>                | 0,687               | 0,446           |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,246               | 0,323           |
| A.Z.                           | 3,866               | 3,860           |

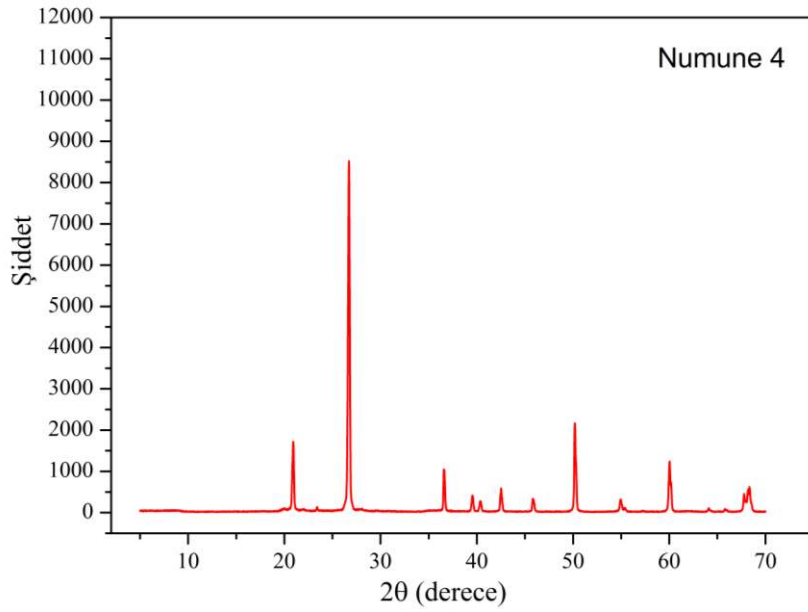
\*A.Z.: Ateş Zaiyatı

Sistem kumu (*Numune 5*) bir miktar döngü kumu içerdiğinden dolayı bentonit, silis kumu, kömür tozu ve su bileşenlerini bünyesinde barındırmaktadır. Döküm sonrası kalıptan çıkan atık döküm kumun (*Numune 4*) içerisinde yanmış bentonit, yanmış kömür tozu, maça kumundan gelen reçine, silis kumu, demir ve besleyici kalıntılar bulunmaktadır.

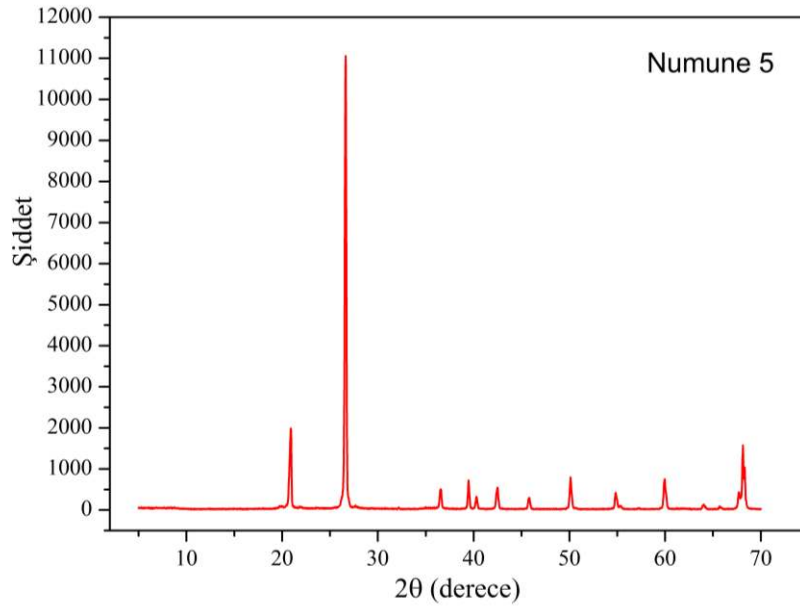
#### 7.1.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile faz analizi

Sistem kumu (*Numune 5*) ve atık döküm kumuna (*Numune 4*) ait XRD grafiği Şekil 7.1-(a) ve (b)'de görülmektedir. Birçok minerali içeren ve bir karışım olan döküm

kumlarının XRD grafiklerinde en şiddetli pikler (yaklaşık olarak  $2\theta=21^\circ$ ,  $26,7^\circ$  ve  $50^\circ$ ) temel bileşen olan  $\text{SiO}_2$ 'ye aittir. XRD desenine göre, adsorbent olarak kullanılan sistem kumu ve atık kumunda  $\text{SiO}_2$  dışında,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gibi oksitli bileşiklerin de bulunduğunu diğer pikler göstermektedir. Bu da içeriklerinde bulunan bentonit, yanmış kömür tozu, maça kumundan gelen reçine, demir gibi diğer kalıntılara aittir.



(a)



(b)

**Şekil 7.1.** (a) Atık döküm kumu (Numune 4) ve (b) sistem kumuna (Numune 5) ait XRD analizleri

### 7.1.3. Özgül yüzey alanı (BET Yöntemi)

*Numune 4* ve *Numune 5*'in özgül yüzey alanları 77 K'de N<sub>2</sub> gazı adsorpsiyonu ile BET yöntemine göre belirlenmiş olup, sonuçlar Tablo 7.2'de verilmiştir.

**Tablo 7.2.** *Numune 4 ve Numune 5'in özgül yüzey alanları*

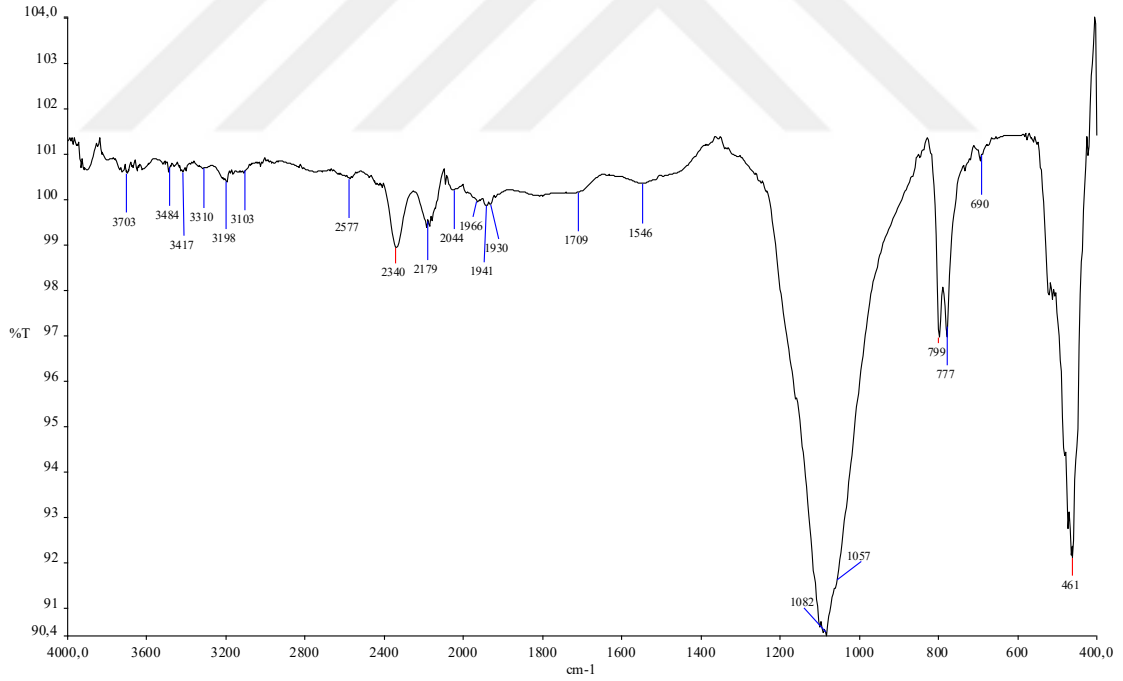
| Döküm Kumu      | Özgül Yüzey Alanı<br>(m <sup>2</sup> /g) |
|-----------------|------------------------------------------|
| <i>Numune 4</i> | 6,29                                     |
| <i>Numune 5</i> | 6,42                                     |

### 7.1.4. FTIR spektrumları

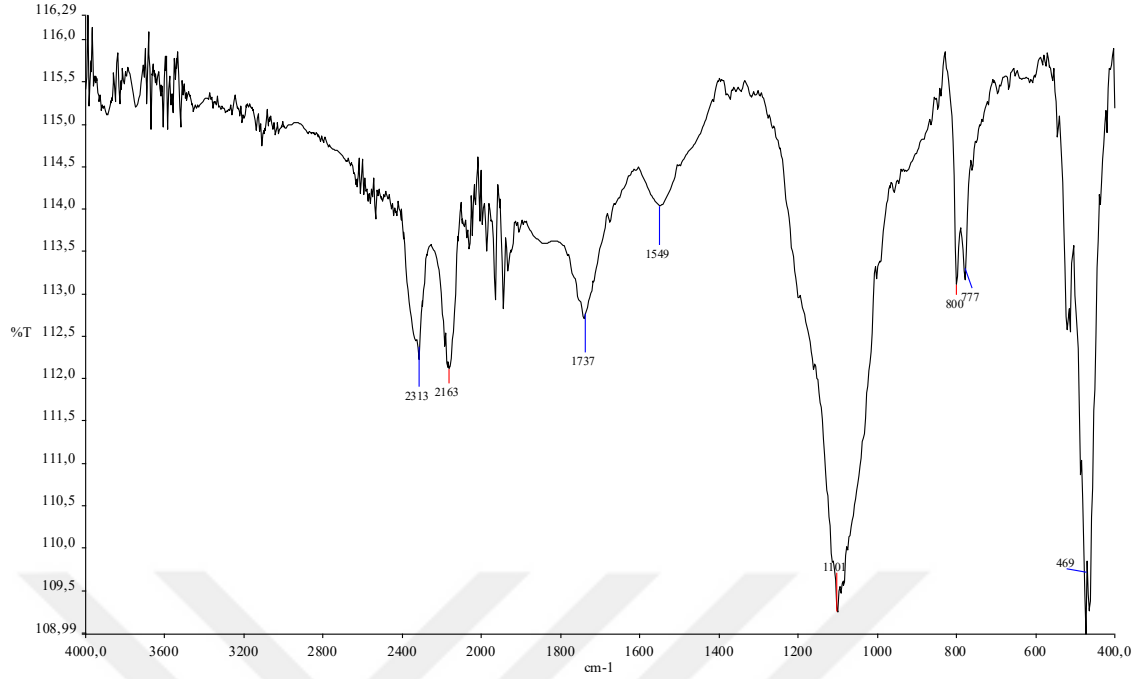
Şekil 7.2 (a) ve (b) incelendiğinde her iki spektrumda da döküm kumunun yapısından kaynaklanan benzer pikler görülmektedir. Şekil 7.2 (a)'da *Numune 4* olarak adlandırılan döküm yapılmış maça kum döküm kalıpları (yanmış maça kumlarından ayrılan döküm kumları) ait FTIR spektrumu görülmektedir. 3417 cm<sup>-1</sup> ve 1546 cm<sup>-1</sup> sırasıyla yüzey hidroksil gruplarının gerilme (stretching) ve bükülme (bending) titreşimlerini verir. Spektrumda görülen 490 cm<sup>-1</sup> ve 461 cm<sup>-1</sup>'deki absorpsiyon bantları sırasıyla Si–O–Al ve Si–O–Si bükülme titreşimlerine aittir. 777 cm<sup>-1</sup> ve 1082 cm<sup>-1</sup>'de keskin absorpsiyon bantlarının ortaya çıktığı görülmektedir. Bunlar sırasıyla Si–O bağlarının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine aittir. 520 cm<sup>-1</sup>'deki bant Al–O gerilme titreşiminin varlığından kaynaklanmaktadır. 3417 cm<sup>-1</sup>'de ise O–H bağının karakteristiği olan deformasyona ait pik görülmektedir. C–H bağları için tipik deformasyonların hidrokarbonlar için 3000 cm<sup>-1</sup> bölgesinde ortaya çıktığı bilinmektedir (Mastella, 2014). C–O bağlarının deformasyonu ise 1709 cm<sup>-1</sup>'lik bölgede de C=O gözlenmiştir. Bu sonuçlar *Numune 4*'ün içerisinde bulunan alifatik ve formaldehit gibi yapıların varlığını düşündürür. Bu organik bileşiklerin varlığı, kalıplama prosesi sırasında döküm hattından gelen makine yağlarının döküm kumuna karışması ile açıklanabilir. Ayrıca *Numune 4* içerisinde yanmış bentonit ve silis kumundan kaynaklanan silikanın (SiO<sub>2</sub>) bulunduğu da spektrum doğrulamaktadır.

Şekil 7.2 (b)'de *Numune 5* olarak adlandırılan Döküm işlemi gerçekleştirmek üzere hazırlanan, içerisine maçaların yerleştirildiği kalıpları yani ergimiş metalin temas ettiği

yüzeyi oluşturan kum kütlelerine ait FTIR spektrumu görülmektedir.  $3133\text{ cm}^{-1}$ 'deki asimetrik bant, Sistem kumundaki adsorbe edilen su molekülleri nedeniyle H–O–H gruplarının gerilme titreşimidir.  $1549\text{ cm}^{-1}$  ve  $2163\text{ cm}^{-1}$ 'e şiddetli bantlar, OH'in ilgili gerilme ve deformasyon titreşimlerine ve yapısal OH ve Si–O bağlarının eşzamanlı gerilme titreşimleri ile ilgili olabilir.  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan bant, asimetrik Al–O–Al/Si–O–Si bağlarının gerilmesi ile ilgili olabilir.  $777$  ve  $464\text{ cm}^{-1}$ 'deki iki bant, siklo-silikat titreşimlerine karşılık gelen simetrik Si–O–Si(Al) köprülerinin germe titreşimlerine aittir.  $472\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant, bentonitteki Si–O–Si veya Al–O–Al bağlarının simetrik bükülme titreşimlerinden kaynaklanırken, benzer şekilde  $469\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan bant Si–O veya Al–O bağlarına ait olabilir.  $800\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan bant, aynı zamanda bentonit fazından  $\text{AlO}_2$  tetrahedral çerçevesindeki simetrik gerilmeye ait olabilir.  $2163\text{ cm}^{-1}$  deki tepe noktası, Si–H'nin germe/eğilme titreşimlerine atfedilebilir (Acisli vd., 2020; Mastella, 2014).



(a)

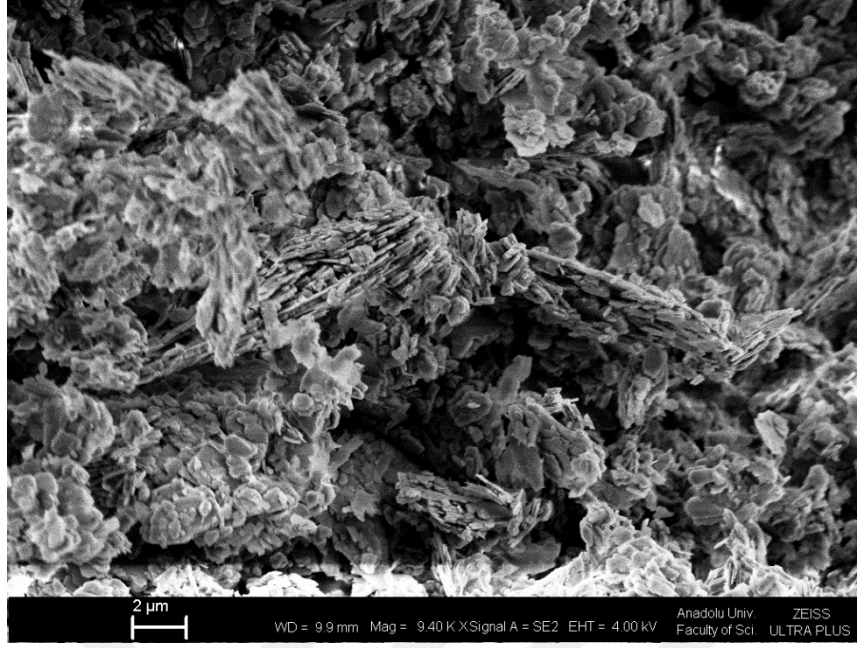


(b)

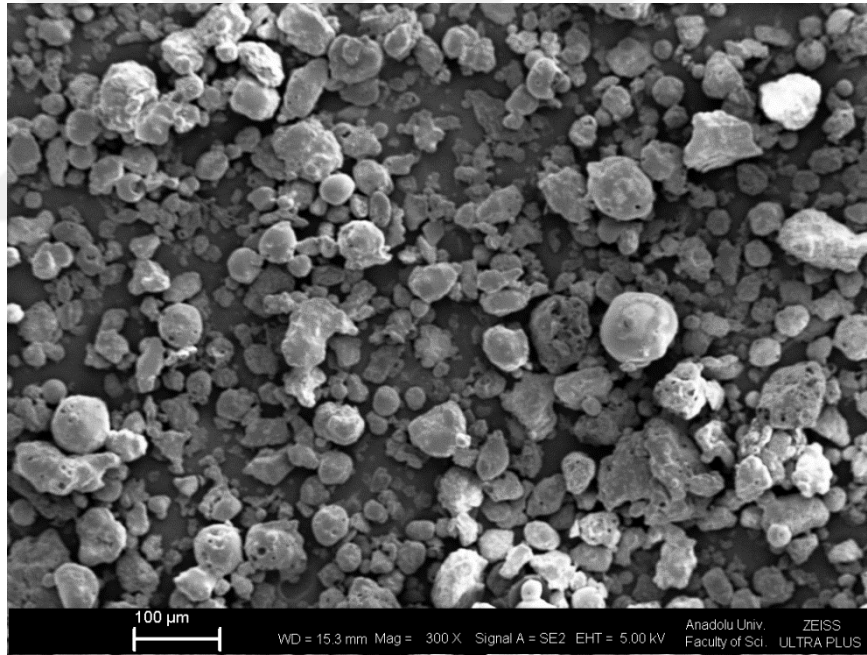
**Şekil 7.2.** (a) Atık döküm kumu (Numune 4) ve (b) sistem kumuna (Numune 5) ait ATR-FTIR spektrumları

### 7.1.5. SEM görüntüleri

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılan incelemede elde edilen Sistem Kumuna (Numune 4) ve Atık Döküm Kumuna (Numune 5) ait görüntüler Şekil 7. 3’de verilmiştir. Atık döküm kumu numunelerinin 2 µm ve 100 µm büyütme oranlarında çekilmiş SEM görüntüleri incelendiğinde; Numune 4 içerisinde var olan Bentonit nedeniyle tabakalı yapılar görülmektedir. Numune 5’de ise SiO<sub>2</sub> içerikli kuvars taneciklerinin, aşınma ve ufalanma nedeniyle köşeli ve düzensiz yapıları gözlenmiştir (Gürkan ve Çoruh, 2017). Bu sonuçlar, diğer karakterizasyon tekniklerinden XRD (faz analizi) ve XRF (kimyasal analiz) ile uyum içerisinde.



(a)



(b)

Şekil 7.3. (a) Atık döküm kumu (Numune 4) ve (b) sistem kumuna (Numune 5) ait SEM görüntüleri



## 7.2. Adsorpsiyon Deneyleri

### 7.2.1. Optimum adsorbent miktarlarının belirlenmesi

Bu tez çalışması için planlanan deney koşullarından adsorbent dozu ve başlangıç derişimine bağı olarak adsorplanan boyar madde miktarının belirlenmesi sonuçlarına göre *Numune 4* ve *Numune 5* için adsorpsiyon olayı gözlenmiştir, ancak Tablo 7.3’de görüldüğü üzere *Numune 1*, *Numune 2* ve *Numune 3*’ün dört boyar maddeyi de neredeyse adsorplamadığı sonucuna varılmıştır. Buna göre deneysel çalışmalarda, ergimiş metal ile temas etmemiş ve yanmamış mevcut sistem kumu (*Numune 4*) ve döküm sonrası işlevini yitirmiş atık döküm kumu (*Numune 5*) planlanan diğer adsorpsiyon deneylerinde adsorbent olarak kullanılmıştır.

**Tablo 7.3.** *Numune 1, Numune 2, Numune 3, Numune 4 ve Numune 5’in adsorbent miktarına bağı olarak giderim (%) değerleri ( $C_0=50\text{mg/L}$ ;  $V=25\text{mL}$ ;  $t=60\text{dak}$ ;  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ )*

| Adsorbent | Boyar Madde | Giderim (%)          |        |        |        |        |
|-----------|-------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|
|           |             | Adsorbent Miktarları |        |        |        |        |
|           |             | 0,025g               | 0,050g | 0,075g | 0,100g | 0,125g |
| Numune 1  | MM          | 8,9                  | 15,5   | 16,2   | 20,1   | 24,4   |
|           | BF          | 5,9                  | 8,8    | 20,2   | 26,2   | 31,7   |
|           | KV          | 10,6                 | 14,8   | 13,3   | 23,5   | 38,1   |
|           | MY          | 12,6                 | 18,8   | 22,8   | 31,6   | 39,1   |
| Numune 2  | MM          | 7,4                  | 8,6    | 11,9   | 24,5   | 28,8   |
|           | BF          | 5,6                  | 11,4   | 10,9   | 18,3   | 21,2   |
|           | KV          | 8,1                  | 9,3    | 14,4   | 17,2   | 20,7   |
|           | MY          | 7,6                  | 10,1   | 12,6   | 15,8   | 25,4   |
| Numune 3  | MM          | 4,2                  | 6,1    | 10,4   | 11,3   | 17,6   |
|           | BF          | 5,1                  | 7,7    | 8,5    | 13,6   | 14,1   |
|           | KV          | 5,3                  | 9,2    | 10,4   | 13,1   | 13,9   |
|           | MY          | 4,7                  | 7,2    | 8,8    | 11,4   | 16,2   |
| Numune 4  | MM          | 43,1                 | 96,0   | 98,7   | 98,4   | 98,2   |
|           | BF          | 47,2                 | 78,7   | 98,0   | 98,1   | 95,1   |
|           | KV          | 47,4                 | 94,2   | 98,0   | 98,1   | 96,6   |
|           | MY          | 62,4                 | 97,0   | 98,2   | 96,9   | 95,6   |
| Numune 5  | MM          | 43,2                 | 94,0   | 98,6   | 98,2   | 98,6   |
|           | BF          | 46,2                 | 82,0   | 97,9   | 95,9   | 90,5   |
|           | KV          | 56,6                 | 95,7   | 98,2   | 98,3   | 96,3   |
|           | MY          | 55,8                 | 96,7   | 98,3   | 96,5   | 94,6   |

Adsorbent miktarı, adsorpsiyon sürecinin etkinliği açısından ve ekonomik yönden değerlendirildiğinde önemli bir parametredir. MM, BF, KV ve MY boyar maddelerinin *Numune 4* ve *Numune 5* üzerine adsorpsiyonunda optimum adsorbent dozunu belirlemek ve çalışma şartlarını optimize etmek üzere 50 mg/L başlangıç derişiminde ve 1–5 g/L arasındaki adsorbent dozunda çalışılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 7.4-7.11’de verilmiştir. Adsorbent miktarının renk giderim yüzdesine etkisi de yine aynı grafiklerde verilmiştir. Grafiklerden görüldüğü üzere genel olarak MM, BF, KV ve MY gideriminde *Numune 4* ve *Numune 5* için artan adsorbent miktarı ile birlikte yüzde giderim artış göstermiş ve bununla birlikte adsorpsiyon kapasitelerinde azalma gözlenmiştir.

Şekil 7.4 ve 7.5’de görüldüğü üzere, MM adsorpsiyon kapasitesi adsorbent miktarının artmasına paralel olarak önce artmakta daha sonra azalmaktadır. Örneğin 1 g/L dozunda yaklaşık 21 mg/g olan adsorpsiyon kapasitesi, 2 g/L dozunda yaklaşık olarak 23 mg/g’a yükselmiş, 3 g/L dozunda ise yaklaşık 12 mg/g’a düşmektedir. Adsorbent dozunun 5 g/L olduğu durumda ise en düşük adsorpsiyon kapasitesi (yaklaşık 9,8 mg/g) elde edilmiştir. 2 g/L’den daha yüksek adsorbent dozlarında ise giderim verimi %98 civarında olmuştur.

**Şekil 7.4.** *Numune 4 için adsorbent miktarına bağlı olarak MM gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiğı ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;  $V=25\text{mL}$ ;  $t=60\text{dak}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ )*

**Şekil 7.5.** Numune 5 için adsorbent miktarına bağlı olarak MM gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;  $V=25\text{mL}$ ;  $t=60\text{dak}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ )

Şekil 7.6 ve 7.7’de görüldüğü üzere, BF adsorpsiyon kapasitesi adsorbent miktarının artmasına paralel olarak azalmaktadır. Örneğin 1 g/L dozunda yaklaşık 18 mg/g olan adsorpsiyon kapasitesi, 2 g/L dozunda yaklaşık olarak 16 mg/g’a düşmüş, 3 g/L dozunda ise 14 mg/g civarına düşmektedir. Adsorbent dozunun 5 g/L olduğu durumda ise en düşük adsorpsiyon kapasitesi (yaklaşık 8 mg/g) elde edilmiştir. Adsorbent dozunun 3 g/L olduğu durumda ise giderim verimi %97 civarında olmuştur.

**Şekil 7.6.** Numune 4 için adsorbent miktarına bağlı olarak BF gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;  $V=25\text{mL}$ ;  $t=60\text{dak}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ )

**Şekil 7.7.** Numune 5 için adsorbent miktarına bağlı olarak BF gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;  $V=25\text{mL}$ ;  $t=60\text{dak}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ )

Şekil 7.8 ve 7.9’da görüldüğü üzere, KV adsorpsiyon kapasitesi adsorbent miktarının artmasına paralel olarak azalmaktadır. Örneğin, 1 g/L ve 2 g/L dozunda yaklaşık 23 mg/g olan adsorpsiyon kapasitesi, 3 g/L dozunda yaklaşık olarak 16 mg/g’a

ve 4g/L dozunda yaklaşık 12 mg/g'a düşmüştür. Adsorbent dozunun 5 g/L olduğu durumda ise en düşük adsorpsiyon kapasitesi (yaklaşık 9,6 mg/g) elde edilmiştir. Adsorbent dozlarının 3 ve 4 g/L olduğu durumda giderim verimi %98 civarlarında olmuştur.



**Şekil 7.8.** Numune 4 için adsorbent miktarına bağlı olarak KV gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;  $V=25\text{mL}$ ;  $t=60\text{dak}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ )

**Şekil 7.9.** Numune 5 için adsorbent miktarına bağlı olarak KV gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;  $V=25\text{mL}$ ;  $t=60\text{dak}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ )

Şekil 7.10 ve Şekil 7.11’de MY’nin adsorpsiyon kapasitelerinin adsorbent miktarlarıyla değişimleri verilmiştir. Adsorbent kapasitesi, adsorbent miktarının artmasına paralel olarak azalmaktadır. Örneğin, 1 g/L dozunda yaklaşık 32 mg/g olan adsorpsiyon kapasitesi, 2 g/L dozunda yaklaşık 25 mg/g’a, 3 g/L dozunda 17 mg/g ve 4 g/L dozunda ise yaklaşık 12 mg/g’a düşmektedir. Adsorbent dozunun 5 g/L olduğu durumda adsorpsiyon kapasitesinin en düşük değeri olarak 10 mg/g olarak bulunmuştur. 3 g/L adsorbent dozunun giderim verimi ise yaklaşık %98,2 olmuştur.

**Şekil 7.10** Numune 4 için adsorbent miktarına bağlı olarak MY gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;  $V=25\text{mL}$ ;  $t=60\text{dak}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ )

**Şekil 7.11.** Numune 5 için adsorbent miktarına bağlı olarak MY gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;  $V=25\text{mL}$ ;  $t=60\text{dak}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ )

Optimum adsorbent miktarının belirlenmesinde göz önünde bulundurulması gereken hususlar, çözelti içerisinde bir katı birikimine meydan vermeyen ve her bir tanenin boyar madde molekülü ile rahat bir şekilde temasının sağlanabileceği bir değerde

olmasıdır. Buna göre yapılan değerlendirmeler sonucunda tüm boyar maddeler için optimum adsorbent dozu 2 g/L (katı/sıvı oranı: 0,05 g/25 mL) olarak karar verilmiştir.

### 7.2.2. Optimum temas sürelerinin belirlenmesi

MM, BF, KV ve MY boyar maddeleri için uygun temas süresinin grafiklerde en üst seviyeye ulaştığı noktalardaki zaman verileri, o boyar maddeler için optimum adsorpsiyon temas süresi olarak belirlenmiştir.

Şekil 7.12 ve Şekil 7.13’de MM boyar maddesinin *Numune 4* ve *Numune 5* için adsorpsiyon kapasitesi deneyin başlangıcından itibaren hemen yükselen adsorpsiyon kapasitesi 15 dakika sonrasında maksimum değere ulaşarak 20,7 mg/g değerini almıştır. Bundan sonra *Numune 4* ve *Numune 5* için 60. dak’da adsorpsiyon kapasitesi değerlerinde herhangi bir değişim olmayıp sabitlenme görülmüştür. Bu nedenle, MM boyar maddesi için optimum temas süresi 60 dak olarak belirlenmiştir.

**Şekil 7.12.** MM boyar maddesinin *Numune 4* için adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde gideriminin zamana karşı değişim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;  $V=25\text{mL}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ )



**Şekil 7.13.** *MM boyar maddesinin Numune 5 için adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde gideriminin zamana karşı değişim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;  $V=25\text{mL}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ )*

Şekil 7.14 ve Şekil 7.15 de belirtildiği gibi BF *Numune 4* için 15 dak sonrasında 18,46 mg/g, 60 dak sonunda 20,43 mg/g ve 180 dak sonunda maksimum değere ulaşarak 23,5 mg/g değerine ulaşmıştır. *Numune 5* kumu için 150. dak sonunda adsorpsiyon kapasitesi değerlerinde sabitlenme görülmüştür. Bu nedenle BF boyar maddesi için optimum temas süresi *Numune 4* için 180 dak ve *Numune 5* için 150 dak olarak belirlenmiştir.

**Şekil 7.14.** *BF boyar maddesinin Numune 4 için adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde gideriminin zamana karşı değişim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;  $V=25\text{mL}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ )*

**Şekil 7.15.** *BF boyar maddesinin Numune 5 için adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde gideriminin zamana karşı değişim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;  $V=25\text{mL}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ )*

Şekil 7.16 ve Şekil 7.17’de KV boyar maddesi *Numune 4* ve *Numune 5* adsorbentleri için 30. dak sonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri aldığı görülmüştür. Bu nedenle BF boyar maddesi için optimum temas süresi 30 dak olarak belirlenmiştir.

**Şekil 7.16.** *KV boyar maddesinin Numune 4 için adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde gideriminin zamana karşı değişim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;  $V=25\text{mL}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ )*

**Şekil 7.17.** *KV boyar maddesinin Numune 5 için adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde gideriminin zamana karşı değişim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;  $V=25\text{mL}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ )*

Şekil 7.18 ve Şekil 7.19 de görüldüğü gibi MY boyar maddenin *Numune 4* ve *Numune 5* üzerine adsorpsiyonu incelendiğinde deneyin başlangıcında hızlı artan

adsorpsiyon kapasitesi 30. dak'da maksimum değerini almıştır. Bu nedenle, MY boyar maddesi için optimum temas suresi 30 dak. olarak belirlenmiştir.

**şekil 7.18.** MY boyar maddesinin Numune 4 için adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde gideriminin zamana karşı değişim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;  $V=25\text{mL}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ )

**şekil 7.19.** MY boyar maddesinin Numune 5 için adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde gideriminin zamana karşı değişim grafiği ( $C_0=50\text{mg L}^{-1}$ ;  $V=25\text{mL}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ )

Bundan sonraki adsorpsiyon deneylerinde dört farklı boyar maddenin *Numune 4* ve *Numune 5* üzerine adsorpsiyonunda belirlenen optimum temas süreleri kullanılmıştır.

### 7.2.3.Başlangıç derişimine göre adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi

Başlangıç derişiminin ( $C_0$ ) adsorpsiyon kapasitesine ( $q$ ) etkisini incelemek için gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, boyar maddelerin beş farklı başlangıç derişimini kullanarak çizilen grafikler Şekil 7.20-Şekil 7.27 aralığında verilmiştir. Grafiklerden görüldüğü üzere boyar maddenin başlangıç derişimi arttırıldıkça adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı genel bir durum söz konusudur. Yüzde giderim ise tüm boyalarda derişimin artmasına paralel olarak azalmıştır.

Şekil 7.20 ve Şekil 7.21 de MM boyar maddesinin derişime bağlı adsorpsiyon kapasitesi grafikleri verilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi değeri 50 mg/L derişimine yaklaşık 12 mg/g'dan yaklaşık 23 mg/g'a gelerek hızlı yükselmiş, 100 mg/L ve 250 mg/L derişimlerinde yaklaşık 22 mg/g'a düşmüş ve 500 mg/L derişim değerinde tekrar artarak en yüksek değere (yaklaşık 26 mg/g) ulaşmıştır. Yüzde giderim değerleri, 25 mg/L ve 50mg/L derişim değerlerinde yaklaşık %98 ile en yüksek değere ulaşmış, ardından derişim miktarının artması ile paralel şekilde azalmıştır.

**Şekil 7.20.** *Numune 4 için başlangıç derişimine bağlı olarak MM gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiğı; (  $t=60$  dak;  $T=25^{\circ}\text{C}$  )*

**Şekil 7.21.** Numune 5 için başlangıç derişimine bağı olarak MM gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiğı; ( $t=60$  dak;  $T=25^{\circ}\text{C}$ )

Şekil 7.22 ve Şekil 7.23’de BF boyar maddesinin başlangıç derişimine bağı adsorpsiyon kapasitesi grafikleri verilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi değeri 25 mg/L de yaklaşık 10 mg/g ‘dan, 50 mg/L derişiminde yaklaşık 21 mg/g’a ve 100mg/L’de en yüksek değere ulaşarak yaklaşık 35 mg/g olmuştur. Başlangıç derişimi 250 mg/L’de adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 25 mg/g’a düşmüştür ve en yüksek başlangıç derişiminde ( $C_0=500$  mg/L) tekrar artarak yaklaşık 28 mg/g olmuştur. Yüzde giderim genel olarak başlangıç derişiminin artmasına paralel olarak azalmıştır.  $C_0=25$  mg/L’da yaklaşık olarak %98 giderim verimi görülürken,  $C_0=500$  mg/L’de giderim verimi yaklaşık %12 olmuştur.

**Şekil 7.22.** Numune 4 için başlangıç derişimine bağılı olarak BF gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiğı; ( $t=180$  dak;  $T=25^{\circ}\text{C}$ )

**Şekil 7.23.** Numune 5 için başlangıç derişimine bağılı olarak BF gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiğı; ( $t=150$  dak;  $T=25^{\circ}\text{C}$ )

Şekil 7.24 ve Şekil 7.25’de görüldüğü üzere, KV adsorpsiyon kapasitesi, derişimin artması ile paralel olarak önce artmakta daha sonra azalmaktadır. Örneğin 25 mg/L derişimde yaklaşık 11 mg/g olan adsorpsiyon kapasitesi, 50 mg/L de yaklaşık 23 mg/g,

100 mg/L ve 250 mg/L de yaklaşık 26 mg/g'a yükselmiştir. En yüksek derişim olan 500 mg/L de ise yaklaşık 21 mg/g'a düşmüştür. Yüzde giderim ise 25 mg/L ve 50 mg/L derişimlerinde en yüksek değerde yaklaşık %95'dir ve sonrasında derişimin artması ile yüzde giderim değeri düşmüştür.



**Şekil 7.24.** Numune 4 için başlangıç derişimine bağı olarak KV gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiğı; (  $t=30$  dak;  $T=25^{\circ}\text{C}$  )



**Şekil 7.25.** Numune 5 için başlangıç derişimine bağı olarak KV gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiğı; (  $t=30$  dak;  $T=25^{\circ}\text{C}$  )

Şekil 7.26 ve Şekil 7.27’de MY adsorpsiyon kapasitesi, başlangıç derişiminin artması ile önce artmakta daha sonra ise sabitlenmektedir. Örneğın 25 mg/L’de yaklaşık 12 mg/g değıerinden, 50 mg/L’de yaklaşık 25 mg/g’a ve 100 mg/L’de yaklaşık 31 mg/g’a yükselmiştir. 250mg/L ve 500 mg/L’de sabitlenerek yaklaşık 40 mg/g olmuştur. Yüzde giderim, 25 mg/L ve 50 mg/L’de en yüksek değıeri (yaklaşık %97) almış ve sonrasında derişimin artmasına paralel olarak azalmıştır.

**Şekil 7.26.** Numune 4 için başlangıç derişimine bağı olarak MY gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiğı; (  $t=30$  dak;  $T=25^{\circ}\text{C}$  )

**Şekil 7.27.** Numune 5 için başlangıç derişimine bağı olarak MY gideriminde adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderim grafiğı; (  $t=30$  dak;  $T=25^{\circ}\text{C}$  )

#### 7.2.4.Farklı sıcaklıklarda başlangıç derişimine bağı olarak adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi

Çalışılan farklı başlangıç derişimindeki boyar maddelerin *Numune 4* ve *Numune 5* üzerine adsorpsiyonunda optimum adsorbent dozu olarak belirlenen 0,05g adsorbent miktarı kullanılmış ve yapılan optimum temas süresi çalışmalarında her bir boyarmadde için belirlenen optimum temas sürelerinde çalışılmıştır. Belirlenen bu koşullarda farklı ortam sıcaklıklarına (25, 35 ve 45 °C) göre adsorpsiyon kapasitesi değışimi incelenmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 7.28-Şekil 7.35 aralığında sunulmuştur.

Şekil 7.28 ve 7.29’da MM’nin üç farklı sıcaklıkta, başlangıç derişime bağı olarak adsorpsiyon kapasitesi grafikleri verilmiştir. MM boyar maddesinde düşük derişimlerde sıcaklığın etkisi görülmezken başlangıç derişimi arttıkça, adsorpsiyon kapasitesi değerinde farklılıklar gözlenmiştir. Yapılan çalışmada iki adsorbent için de 25 ve 35 °C sıcaklıklarındaki adsorpsiyon kapasite değerlerinin, farklı derişimlerde en yüksek sıcaklık olarak çalışılan 45 °C’deki adsorpsiyon kapasitesi değerlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Yüzde giderim 25°C’de yaklaşık olarak %95, 35°C’de yaklaşık %97 ve 45°C’de de yaklaşık %98 ile en yüksek değere ulaşmış ve sonrasında derişimin artması ile azalmıştır.

Şekil 7.30 ve 7.31’de görüldüğü üzere BF boyar maddesinde tüm sıcaklıklar için 25 mg/L, 50 mg/L ve 100 mg/L derişimlerinde adsorpsiyon kapasitesi derişimin artması ile artmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi 25 °C’de önce düşmüş sonrasında artış göstermiştir ve son olarak 500 mg/L’de yaklaşık 28 mg/g olmuştur. 35°C’de adsorpsiyon kapasitesi derişimin artması ile paralel olarak artmaya devam etmiş ve 500 mg/L derişiminde yaklaşık 75 mg/g olmuştur. Sıcaklık 45 °C olduğunda ise 100 mg/L derişiminden sonra adsorpsiyon kapasitesi azalmış ve 500 mg/L’de yaklaşık 10 mg/g olmuştur. Yüzde giderim değeri tüm sıcaklıklarda derişimin artması ile azalmıştır.

KV için Şekil 7.32 ve 7.33’de görüldüğü üzere tüm sıcaklıklarda 250 mg/L derişimine kadar adsorpsiyon kapasitesinde artış görülmüştür ve çalışılan en düşük sıcaklık olan 25 °C’de *Numune 4* ve *Numune 5* kumları için adsorpsiyon kapasite değeri diğer iki sıcaklığa göre düşük kalmıştır. Aynı zamanda derişim artması ile tüm sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesinde artma görülürken 500 mg/L de tüm sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasite değeri düşmüş ve 25 °C’de yaklaşık 21 mg/g, 35 °C’de yaklaşık 30

mg/g ve 45°C’de yaklaşık 33 mg/g olmuştur. Yüzde giderim değerleri tüm sıcaklıklar için derişimin artması ile azalmıştır.

Şekil 7.34 ve Şekil 7.35’de MY üzerine çalışılan sıcaklıklarda tüm derişimler için yaklaşık değerler görölmüştür. 25mg/L, 50mg/L, 100mg/L ve 500 mg/L derişimlerinde adsorpsiyon kapasitesi değerleri artma gösterirken, grafikte 250 mg/L derişim değerinde tüm sıcaklıklar için anlık düşüş görölmüştür. Çalışılan en yüksek derişim olan 500 mg/L’de adsorpsiyon kapasitesi değerleri 25 °C’de yaklaşık 40 mg/g, 35°C’de yaklaşık 44 mg/g ve 45 °C’de 45 mg/g olmuştur. Yüzde giderim ise tüm sıcaklıklar için derişimin artması ile azalmıştır.



**Şekil 7.28.** Numune 4 üzerine farklı derişimlerdeki MM boyar maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi (t=60dak)

**Şekil 7.29.** Numune 5 üzerine farklı derişimlerdeki MM boyar maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ( $t=60$  dak)

**Şekil 7.30.** Numune 4 üzerine farklı derişimlerdeki BF boyar maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ( $t=180$  dak)

**Şekil 7.31.** Numune 5 üzerine farklı derişimlerdeki BF boyar maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ( $t=150$  dak)

**Şekil 7.32.** Numune 4 üzerine farklı derişimlerdeki KV boyar maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ( $t=30$  dak)

**Şekil 7.33.** Numune 5 üzerine farklı derişimlerdeki KV boyar maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ( $t=30$  dak)

**Şekil 7.34.** Numune 4 üzerine farklı derişimlerdeki MY boyar maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ( $t=30$  dak)

**Şekil 7.35.** Numune 5 üzerine farklı derişimlerdeki MY boyar maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi ( $t=30$  dak)

Sıcaklığa bağı adsorpsiyon çalışmalarında tüm sıcaklıklar için genel olarak adsorpsiyon kapasitesi 25 mg/L, 50 mg/L ve 100 mg/L değerlerinde genel olarak artış eğilimindedir. Derişimin 250 mg/L ve 500 mg/L'ye yükseltilmesi ile değerlerde sapmalar görülmüştür. Yine aynı şekilde tüm sıcaklıklarda yüzde giderim değeri derişimin arttırılmasına paralel olarak azalmıştır.

### **7.3. Adsorpsiyonun Kinetik ve İzoterm Modeller ile Değerlendirilmesi**

#### **7.3.1. Kinetik modeller ile değerlendirme**

##### **7.3.1.1. Lagergren birinci mertebe kinetik model**

Numune 4 ve Numune 5 üzerine sırasıyla MM, BF, KV ve MY boyarmaddelerinin adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilere Lagergren birinci mertebeden hız ifadesinin (Eş.3.7) uygulanmasıyla hesaplanan değerlere göre çizilen  $t$ 'ye karşılık  $\ln(q_1 - q_t)$  grafiklerinden elde edilen  $r_1^2$  (korelasyon katsayısı) değerleri 1'den oldukça küçük değerler aldığından grafiklere burada yer verilmemiştir. Yine de bu grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve kesimlerinden Eş.3.7'ye göre hesaplanan kinetik parametreler ise Tablo 7.4'de verilmiştir.



**Tablo 7.4.** Numune 4 ve Numune 5 üzerine MM, BF, KV ve MY boyarmaddelerinin adsorpsiyonu için hesaplanan Lagergren birinci mertebeye kinetik parametreler

| Numune   | Boyar Madde | Lagergren Birinci Mertebe |                         |         |
|----------|-------------|---------------------------|-------------------------|---------|
|          |             | $k_1(\text{dk}^{-1})$     | $q_1(\text{mg g}^{-1})$ | $r_1^2$ |
| NUMUNE 4 | MM          | 0,00144                   | 19,79                   | 0,647   |
|          | BF          | 0,00152                   | 18,42                   | 0,512   |
|          | KV          | 0,00148                   | 16,63                   | 0,547   |
|          | MY          | 0,00145                   | 17,21                   | 0,516   |
| NUMUNE 5 | MM          | 0,00153                   | 20,25                   | 0,563   |
|          | BF          | 0,00142                   | 19,79                   | 0,616   |
|          | KV          | 0,00152                   | 20,12                   | 0,594   |
|          | MY          | 0,00157                   | 19,86                   | 0,611   |

Kullanılan her iki adsorbent üzerine boyarmaddelerin adsorpsiyonunun düşük korelasyon katsayısı değerleri elde edilmesinden dolayı Lagergren birinci mertebeden kinetik modele uygun olmadığı görülmektedir. Ayrıca bu modelden hesaplanan teorik  $q_1$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) değerlerinin deneysel  $q_{maks,d}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) değerlerinden oldukça uzak olması da modelin uyumlu olmadığını gösterir.

### 7.3.1.2. Yalancı ikinci mertebeye kinetik model

Numune 4 ve Numune 5 ile boyarmaddelerin adsorpsiyonunda elde edilen  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) verileri kullanılarak yalancı ikinci mertebeden hız ifadesi (Eş. 3.8) için  $t'$ 'ye karşı  $t/q_t$  grafikleri Şekil 7.36-Şekil 7.43 aralığında verilmiştir. Tablo 7.5 incelendiğinde, Numune 4 ve Numune 5 üzerine boyarmadde adsorpsiyonunda yüksek korelasyon değerleri ( $0,989 \leq r_2^2 \leq 0,998$  aralığı) elde edildiğinden yalancı ikinci mertebeden kinetik modele uygun olduğu görülmektedir. En yüksek adsorplanan BF boyar madde miktarı Numune 4 üzerine  $26,42 \text{ mgg}^{-1}$ , Numune 5 üzerine de  $27,14 \text{ mgg}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Bu modele göre hesaplanan adsorpsiyon miktarlarının ( $q_2$ ) deneysel verilerle ( $q_{maks,d}$ ) uyumlu olması da bu durumu doğrulamaktadır Yalancı ikinci mertebeden kinetik modeliyle olan uyum, proste hız belirleyen basamağın kimyasal adsorpsiyon olabileceğini düşündürmektedir. Özellikle de Numune 4 üzerine MY adsorpsiyonunda  $r_2^2=0,998$  olması, adsorbent ile MY arasında kimyasal bir etkileşimin de olabileceğini göstermektedir. Numune 5 üzerine MY adsorpsiyonunun da  $r_2^2=0,997$  olması benzer şekilde yorumlanabilir. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan maddenin fonksiyonel gruplarıyla kararlı bir bağ

oluşturduğunu ve oluşan bu bağın da genellikle kovalent bağ olduğu bilinmektedir (Yörükoğulları, 1997).

Ayrıca, Tablo 7.5’den, farklı katyonik boyaların benzer kimyasal kompozisyona sahip numuneler üzerine adsorpsiyonunda benzer davranışlar gösterdiğini ve elbette ki farklılıkların boyar maddelerin yapılarıyla ilgili olduğunu görebiliriz.

**Tablo 7.5.** Numune 4 ve Numune 5 üzerine MM, BF, KV ve MY boyarmaddelerinin adsorpsiyonu için hesaplanan Yalancı ikinci mertebe kinetik parametreler

| Numune   | Boyar Madde | Yalancı İkinci Mertebe                 |                         |         |
|----------|-------------|----------------------------------------|-------------------------|---------|
|          |             | $k_2(\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1})$ | $q_2(\text{mg g}^{-1})$ | $r_2^2$ |
| NUMUNE 4 | MM          | 0,0155                                 | 16,36                   | 0,993   |
|          | BF          | 0,0026                                 | 26,42                   | 0,989   |
|          | KV          | 0,0138                                 | 15,45                   | 0,996   |
|          | MY          | 0,0129                                 | 17,64                   | 0,998   |
| NUMUNE 5 | MM          | 0,0128                                 | 16,45                   | 0,993   |
|          | BF          | 0,0025                                 | 27,14                   | 0,989   |
|          | KV          | 0,0135                                 | 15,64                   | 0,994   |
|          | MY          | 0,0129                                 | 17,64                   | 0,997   |

**Şekil 7.36.** Numune 4’ün MM adsorpsiyonunda ikinci mertebe kinetik grafiği

**Şekil 7.37.** Numune 5'in MM adsorpsiyonunda ikinci merteye kinetik grafiği

**Şekil 7.38.** Numune 4'ün BF adsorpsiyonunda ikinci merteye kinetik grafiği

**Şekil 7.39.** Numune 5'in BF adsorpsiyonunda ikinci mertebe kinetik grafiği

**Şekil 7.40.** Numune 4'ün KV adsorpsiyonunda ikinci mertebe kinetik grafiği

**Şekil 7.41.** *Numune 5'in KV adsorpsiyonunda ikinci merteye kinetik grafiği*

**Şekil 7.42.** *Numune 4'ün MY adsorpsiyonunda ikinci merteye kinetik grafiği*

**Şekil 7.43.** *Numune 5'ün MY adsorpsiyonunda ikinci mertebe kinetik grafiği*

### **7.3.2. Farklı sıcaklıklarda boyar maddelerin adsorpsiyon izotermi**

Çalışmanın bu kısmında, öncelikle farklı sıcaklıklarda ve belirlenen optimum koşullarda (Tablo 6.2) *Numune 4* ve *Numune 5* üzerine boyar madde adsorpsiyon kapasitelerinin denge derişimi ile değişimi incelenmiş ve izoterm grafikleri çizilmiştir. Bu izoterm grafikleri Şekil 7.44 ve Şekil 7.51'de verilmiştir.

Şekil 7.44 ve Şekil 7.45'de elde edilen MM için izoterm eğrileri incelendiğinde çok kararlı olmayan bir adsorpsiyon prosesinin gerçekleştiği açık olarak görölmektedir.

Şekil 7.46 ve Şekil 7.47'da verilen BF adsorpsiyon izotermi incelendiğinde, ortam sıcaklığı 25°C olduğunda gerçekleşen adsorpsiyonun denge derişimi ( $C_d$ ) artarken adsorplama kapasitesinin ( $q_d$ ) hızla arttığı, ancak sıcaklık artışı ile her iki numune için de adsorplama kapasitesinin düştüğü görölmektedir.

Şekil 7.48 ve Şekil 7.49'da verilen KV adsorpsiyon izotermi incelendiğinde, adsorpsiyonun denge derişimi ( $C_d$ ) artarken adsorplama kapasitesinin ( $q_d$ ) önce bir miktar hızla yükseldiği, daha sonra her iki numune için de adsorplama kapasitesinin düşüşe geçtiği görölmektedir.

Şekil 7.50 ve Şekil 7.51'de verilen MY adsorpsiyon izotermi incelendiğinde adsorpsiyonun denge derişimi ( $C_d$ ) artarken adsorplama kapasitesinin ( $q_d$ ) hızla arttığı,

daha sonra her iki numune için de adsoplama kapasitesinin yaklaşık olarak stabil hale geçtiği görülmektedir.

Boyar maddeler içerisinde sadece KV için ortamın sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. Sıcaklık artışı ile adsorplanan madde miktarının ( $q_d$ ) azalması ise adsorpsiyonun düşük sıcaklıklarda daha etkili olduğunu göstermektedir.



**Şekil 7.44.** Numune 4 üzerine MM boyar maddesinin adsorpsiyon izotermi

**Şekil 7.45.** Numune 5 üzerine MM boyar maddesinin adsorpsiyon izotermi

**Şekil 7.46.** *Numune 4 üzerine BF boyar maddesinin adsorpsiyon izotermi*

**Şekil 7.47.** *Numune 5 üzerine BF boyar maddesinin adsorpsiyon izotermi*



**Şekil 7.48.** Numune 4 üzerine KV boyar maddesinin adsorpsiyon izotermi

**Şekil 7.49.** Numune 5 üzerine KV boyar maddesinin adsorpsiyon izotermi

**Şekil 7.50.** Numune 4 üzerine MY boyar maddesinin adsorpsiyon izotermi

**Şekil 7.51.** Numune 5 üzerine MY boyar maddesinin adsorpsiyon izotermi

### 7.3.3. İzoterm modelleri ile değerlendirme

Adsorpsiyon izoterm çalışması, adsorbat ile adsorbent arasındaki etkileşim mekanizmasının ortaya konması için gereklidir. Sabit sıcaklıkta adsorbent yüzeyinde adsorplanmış adsorbatın dengedeki miktarı ile adsorbatın çözelti fazındaki derişimi

arasındaki ilişkiyi gösteren eşitliklere veya eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi hem teorik hem de pratik açıdan çok önemlidir.

Deneyssel olarak elde edilen adsorpsiyon verilerine en yaygın modeller olan Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm eşitlikleri kullanılarak grafiklere aktarılmıştır. Grafiklerin eğimi ve y eksenini kestiği değerlerden, izoterm sabitleri hesaplanmış ve eşitliklerinin deneyssel verilere uygulanabilirliği korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) kullanılarak değerlendirilmiştir.

#### **7.3.3.1. Langmuir izoterm modeli ile değerlendirme**

Langmuir izoterm modeli, bir yüzeydeki tek tabaka adsorpsiyonunu açıklamak için geliştirilmiş bir izoterm modelidir.  $1/C_e$ 'nin  $1/q_e$ 'ye karşı eğrisi, eğimi  $1/q_m$ 'dir ve ekstrapolasyonu da  $1/q_m K_L$  olan düz bir doğru verecektir. Langmuir izotermi Şekil 7.52-Şekil 7.59'da verilmiştir. Bu grafiklerin eğim ve kaymalarından izoterm parametreleri olan  $K_L$  (L/mg) ve  $q_m$  (mg/g) değerleri hesaplanarak Tablo 7.6-Tablo 7.9'da verilmiştir.

**Şekil 7.52.** Numune 4'ün MM adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeli

**Şekil 7.53.** Numune 5'in MM adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeli

**Şekil 7.54.** Numune 4'ün BF adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeli

**Şekil 7.55.** Numune 5'in BF adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeli

**Şekil 7.56.** Numune 4'ün KV adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeli

**Şekil 7.57.** Numune 5'in KV adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeli

**Şekil 7.58.** Numune 4'ün MY adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeli

**Şekil 7.59.** Numune 5'in MY adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeli

İzoterm verileri ve ilgili korelasyon sabitleri ( $R^2$ ) Tablo 7.6-Tablo 7.9'da verilmiştir. Tablo 7.6'daki değerler incelendiğinde tüm sıcaklıklarda hem *Numune 4* hem de *Numune 5* üzerine MM korelasyon değerlerinin 1'e yakın olmaması sebebiyle adsorpsiyon işleminin Langmuir izoterm modeline uymadığı görülmektedir. Bilindiği üzere bu izoterm modeli, adsorpsiyonun tek tabakalı gerçekleştiğini ve adsorbent yüzeyinin homojen olduğunu gösterir. Bu sonuçlara göre MM için adsorpsiyonun tek tabakalı şekilde gerçekleşmediğini söylemek mümkündür.

Tablo 7.7 incelendiğinde, 25 °C sabit sıcaklıkta *Numune 4* üzerine BF'nin adsorpsiyon verileri hariç diğer adsorpsiyon prosesleri Langmuir modeli ile uyumlu değildir. Tablo 7.8'de verilen 25 °C sabit sıcaklıkta *Numune 4* üzerine KV'nin adsorpsiyon izotermine Langmuir izoterm denklemi ile uyumlu olduğunu söylemek mümkündür. Tablo 7.8'de ise 1'e en yakın korelasyon sabiti yine 25°C sabit sıcaklıkta *Numune 5* üzerine MY'nin adsorpsiyon verilerinden elde edilmiştir. Buradan şu sonucu çıkarılabilir: 25 °C'de MM dışında, diğer boyar maddeler için  $R^2 \sim 0,99$  elde edilmiştir. Bu sonuç, özellikle *Numune 4* (atık kum) yüzeyindeki aktif noktaların homojen dağılımından dolayı olabilir. Çünkü Langmuir izotermi, yüzeyin homojen olduğunu kabul eder.

Langmuir denge sabitinin ( $K_L$ ) değeri, adsorpsiyon enerjisi ve adsorbent-adsorbat arasındaki etkileşim ile ilgilidir. Sıcaklığın artmasıyla  $K_L$  değerlerinin artması, "sıcaklık

arttıkça daha düşük boya adsorbent etkileşimi vardır ve bu da ekzotermik adsorpsiyon davranışını doğrular” olarak açıklanabilir. (Fernandes vd., 2021).

**Tablo 7.6.** Numune 4 ve Numune 5 üzerine MM'nin adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir izoterm parametreleri

| Numune   | Sıcaklık (°C) | q <sub>m</sub> (mg/g) | K <sub>L</sub> (L/mg) | R <sup>2</sup> |
|----------|---------------|-----------------------|-----------------------|----------------|
| Numune 4 | 25            | 26,656                | 1,194                 | 0,816          |
|          | 35            | 22,010                | 2,094                 | 0,760          |
|          | 45            | 16,651                | 7,006                 | -0,276         |
| Numune 5 | 25            | 22,701                | 0,980                 | 0,530          |
|          | 35            | 22,703                | 2,001                 | 0,711          |
|          | 45            | 18,525                | 5,261                 | -0,072         |

**Tablo 7.7.** Numune 4 ve Numune 5 üzerine BF'nin adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir izoterm parametreleri

| Numune   | Sıcaklık (°C) | q <sub>m</sub> (mg/g) | K <sub>L</sub> (L/mg) | R <sup>2</sup> |
|----------|---------------|-----------------------|-----------------------|----------------|
| Numune 4 | 25            | 26,133                | 0,397                 | 0,995          |
|          | 35            | 44,400                | 0,423                 | 0,301          |
|          | 45            | 11,045                | 1,372                 | -0,230         |
| Numune 5 | 25            | 32,350                | 0,451                 | 0,814          |
|          | 35            | 51,329                | 0,463                 | 0,451          |
|          | 45            | 20,826                | 2,948                 | -0,246         |

**Tablo 7.8.** Numune 4 ve Numune 5 üzerine KV'nin adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir izoterm parametreleri

| Numune   | Sıcaklık (°C) | q <sub>m</sub> (mg/g) | K <sub>L</sub> (L/mg) | R <sup>2</sup> |
|----------|---------------|-----------------------|-----------------------|----------------|
| Numune 4 | 25            | 27,396                | 0,499                 | 0,998          |
|          | 35            | 37,520                | 0,560                 | 0,951          |
|          | 45            | 35,316                | 0,962                 | 0,934          |
| Numune 5 | 25            | 22,712                | 0,721                 | 0,692          |
|          | 35            | 32,704                | 0,798                 | 0,859          |
|          | 45            | 38,962                | 0,653                 | 0,921          |



**Tablo 7.9.** Numune 4 ve Numune 5 üzerine MY'nin adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir izoterm parametreleri

| Numune   | Sıcaklık (°C) | $q_m$ (mg/g) | $K_L$ (L/mg) | $R^2$ |
|----------|---------------|--------------|--------------|-------|
| Numune 4 | 25            | 38,524       | 0,643        | 0,981 |
|          | 35            | 39,049       | 0,753        | 0,993 |
|          | 45            | 45,336       | 0,459        | 0,919 |
| Numune 5 | 25            | 37,271       | 0,601        | 0,994 |
|          | 35            | 42,604       | 0,560        | 0,985 |
|          | 45            | 43,864       | 0,493        | 0,973 |

### 7.3.3.2. Freundlich izoterm modeli ile değerlendirme

Adsorpsiyon verilerine uygulanabilecek bir diğer izoterm de Freundlich izotermidir ve bu izoterm tek tabakalı adsorpsiyon yerine çok tabakalı adsorpsiyon olabileceğini ileri sürmektedir. Eş (3.4) kullanılarak  $\ln C_d$ 'ye karşı  $\ln q_d$  değerleri grafiğe aktarılsa elde edilen doğrunun eğimi  $1/n$ 'ye eşittir. Ordinatı kesim noktası da  $\ln K_F$ 'yi verir (Yörükoğulları, 1997). Buna göre tüm boyar maddelerin adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izoterm modelinin deneysel verilere uygulanmasıyla elde edilen grafiklerden lineerlik elde edilemediğinden grafiklere bu kesimde yer verilmemiştir. Ancak, elde edilen Freundlich izoterm parametreleri ve izoterm doğrularına ait  $R^2$  değerleri Tablo 7.10-Tablo 7.13'de verilmiştir. Her iki numune üzerine tüm boyar maddelerin izotermi Freundlich izoterm modeli ile uyumsuzdur. Genelde heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu açıklamada Freundlich izotermi kullanılır. Freundlich izoterm modeline göre, adsorpsiyonun farklı adsorpsiyon enerjilerine sahip ve farklı karakterlerdeki yüzeylerde cereyan ettiğini varsayar. Şayet adsorplanan miktar ( $q_d$ ), derişim ( $C_d$ ) ile hızla artar ve daha sonra adsorban yüzeyinin adsorplanan moleküllerle dolması yavaş bir artış gösterirse Freundlich izotermine uyumundan söz edilebilir. Kesim 7.3.2'de Şekil 7.44-Şekil 7.51'de verilen izoterm eğrilerinin bu tür bir karakteristik sergilemediğinden bahsedilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi  $K_F$  değerlerinin yüksek olması kullanılan adsorbentlerin kapasitesinin düşük olduğunu ve adsorpsiyon yoğunluğu  $n$  değerlerinin yüksek olması da çalışılan derişim aralığının tamamında adsorpsiyon işleminin iyi biçimde gerçekleşmediğine işaret ettiği anlamına gelebilir (Acisli vd., 2020).

Hong vd. (2009), bentonit üzerine adsorpsiyon ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Başlangıç derişimi olarak 50-1000 mg/L MM çözeltileri, 0,1 g/L adsorbent dozu ve 4,5 saat temas süresi kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları 15, 25, 35 ve 45 °C'de gerçekleştirilmiştir. Denge verileri kullanılarak Freundlich izoterm eğrileri çizilmiş ve  $K_F$  değerleri sırasıyla 114, 124, 134 ve 147 olarak hesaplanmıştır. Çalışmada, bu değerlerin yüksek olması Freundlich eşitliğinden hesaplanan teorik verilerin deneysel verilere yaklaştığı şeklinde yorumlanmıştır.

**Tablo 7.10.** Numune 4 ve Numune 5 üzerine MM'nin adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izoterm parametreleri

| Numune   | Sıcaklık (°C) | $q_m$ (mg/g) | $K_F$ (L/mg) | n       | $R^2$ |
|----------|---------------|--------------|--------------|---------|-------|
| Numune 4 | 25            | 26,656       | 16,026       | 11,542  | 0,512 |
|          | 35            | 22,010       | 15,641       | 15,420  | 0,671 |
|          | 45            | 16,652       | 15,608       | 50,075  | 0,711 |
| Numune 5 | 25            | 22,701       | 15,627       | 17,051  | 0,638 |
|          | 35            | 22,703       | 15,55        | 13,492  | 0,650 |
|          | 45            | 18,525       | 16,592       | -21,554 | 0,276 |

**Tablo 7.11.** Numune 4 ve Numune 5 üzerine BF'nin adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izoterm parametreleri

| Numune   | Sıcaklık (°C) | $q_m$ (mg/g) | $K_F$ (L/mg) | n       | $R^2$ |
|----------|---------------|--------------|--------------|---------|-------|
| Numune 4 | 25            | 26,133       | 12,030       | 6,724   | 0,534 |
|          | 35            | 44,400       | 15,750       | 4,173   | 0,415 |
|          | 45            | 11,045       | 22,703       | -10,700 | 0,314 |
| Numune 5 | 25            | 32,350       | 19,921       | 8,509   | 0,597 |
|          | 35            | 51,329       | 17,340       | 4,091   | 0,445 |
|          | 45            | 20,826       | 19,341       | 78,670  | 0,752 |

**Tablo 7.12.** Numune 4 ve Numune 5 üzerine KV'nin adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izoterm parametreleri

| Numune   | Sıcaklık (°C) | q <sub>m</sub> (mg/g) | K <sub>F</sub> (L/mg) | n      | R <sup>2</sup> |
|----------|---------------|-----------------------|-----------------------|--------|----------------|
| Numune 4 | 25            | 27,396                | 12,046                | 6,653  | 0,521          |
|          | 35            | 37,520                | 16,944                | 6,429  | 0,538          |
|          | 45            | 35,316                | 18,307                | 7,785  | 0,594          |
| Numune 5 | 25            | 22,712                | 13,060                | 10,172 | 0,511          |
|          | 35            | 32,704                | 18,192                | 9,326  | 0,613          |
|          | 45            | 38,962                | 17,548                | 6,233  | 0,532          |

**Tablo 7.13.** Numune 4 ve Numune 5 üzerine MY'nin adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izoterm parametreleri

| Numune   | Sıcaklık (°C) | q <sub>m</sub> (mg/g) | K <sub>F</sub> (L/mg) | n     | R <sup>2</sup> |
|----------|---------------|-----------------------|-----------------------|-------|----------------|
| Numune 4 | 25            | 38,524                | 13,537                | 4,881 | 0,433          |
|          | 35            | 39,049                | 18,65                 | 7,138 | 0,588          |
|          | 45            | 45,336                | 18,658                | 6,392 | 0,537          |
| Numune 5 | 25            | 37,271                | 13,42                 | 5,080 | 0,485          |
|          | 35            | 42,604                | 18,05                 | 6,016 | 0,524          |
|          | 45            | 43,864                | 18,54                 | 6,496 | 0,528          |

### 7.3.3.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli ile değerlendirme

Dubinin-Radushkevich (D-R) denklemi, sudan katı yüzeylerde kimyasal veya fiziksel adsorpsiyon olup olmadığını belirlemek için pek çok araştırmada kullanılmıştır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon aynı anda katı sıvı ara yüzlerinde gerçekleşebilir. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi, genellikle heterojen bir yüzey ve değişken adsorpsiyon potansiyeli varsayarak adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için uygulanan ampirik bir adsorpsiyon modelidir. Şekil 7.60-Şekil 7.67'de öncelikle Eş. (3.6) yardımıyla  $\varepsilon$  polonyi potansiyeli (molK/J) hesaplanmıştır. Daha sonra Eş. (3.5) kullanılarak  $\ln q_d$ 'ye karşı  $\varepsilon^2$  çizilmiş ve doğrunun eğiminden ve y-ekseninin kaymasından sırasıyla K<sub>DR</sub> (mol<sup>2</sup>/J<sup>2</sup>) ve q<sub>m</sub> (mg/g) değerleri hesaplanmıştır. D-R izotermi, serbest sorpsiyon enerji değerini (E, j/mol) kullanarak fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasında ayırım yapılmasına izin verir. E değerleri  $E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}}$  eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen tüm değerler Tablo 7.14-Tablo 7.17'de verilmiştir.

**Şekil 7.60.** Numune 4'ün MM adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda D-R izoterm modeli

**Şekil 7.61.** Numune 5'in MM adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda D-R izoterm modeli

**Şekil 7.62.** *Numune 4'ün BF adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda D-R izoterm modeli*

**Şekil 7.63.** *Numune 5'in BF adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda D-R izoterm modeli*

**Şekil 7.64.** *Numune 4'ün KV adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda D-R izoterm modeli*

**Şekil 7.65.** *Numune 5'in KV adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda D-R izoterm modeli*

**Şekil 7.66.** Numune 4'ün MY adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda D-R izoterm modeli

**Şekil 7.67.** Numune 5'in MY adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda D-R izoterm modeli

Tablo 7.14 incelendiğinde hem *Numune 4* hem de *Numune 5* üzerine tüm sıcaklıklarda MM adsorpsiyonunda,  $R^2$  değerlerinin 1'den düşük olması sebebiyle D-R izoterm modellerine uymamaktadır. Benzer şekilde, her iki numune için de MM

adsorpsiyonunda korelasyon değerlerinin 1'e yakın olmaması nedeniyle Langmuir modeline de uymadığı Kısım 7.3.2.2'de bahsedilmişti.

Tablo 7.15 incelendiğinde sadece *Numune 4* üzerine BF adsorpsiyonunda 25°C'de  $q_m=16,110$  mg/g ve  $R^2=0,990$  olarak hesaplanmıştır. E değeri ise 0,869 kJ/mol olarak elde edilmiştir. Bu nedenle, E parametresinin değeri 8 kJ mol'den küçük olduğu için peoses fizisorpsiyon olarak kabul edilebilir (Erdem, 2004). Bu numune için, aynı sıcaklıkta Langmuir izoterminden elde edilen  $q_m$  değeri ise 26,133 mg/g ve  $R^2=0,995$  de olarak hesaplanmıştır.

*Numune 4* ve *Numune 5* üzerine KV adsorpsiyonu için hesaplanan D-R izoterm parametreleri Tablo 7.16'da verilmiştir. Burada, 25°C'de *Numune 4* üzerine KV adsorpsiyonu verilerinden elde edilen  $R^2$  değeri 0,999'dur. Teorik olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi  $q_m=19,589$  mg/g'dır. E değeri (0,981 kJ/mol) yine 8 kJ mol'den küçük olduğu için proses fizisorpsiyon olarak kabul edilebilir (Erdem, 2004). *Numune 4* üzerine KV adsorpsiyonunda 25°C'de Langmuir eşitliği kullanılarak  $q_m=27,396$  mg/g ve  $R^2=0,995$  olarak hesaplanmıştır.

Tablo 7.17'de *Numune 5* üzerine 25 °C'de MY adsorpsiyonu için en yüksek  $R^2$  değeri hesaplanmıştır. D-R izoterm parametreleri incelendiğinde  $q_m$  değeri 39,878 mg/g ve E değeri 1,352 kJ/mol'dür. E değerinin 8 kJ mol'den küçük olmasından dolayı prosesin fiziksel adsorpsiyon olarak kabul edilebileceği anlamına gelir. Benzer şekilde, en yüksek Langmuir  $R^2$  değeri, *Numune 5* üzerine 25 °C'de MY adsorpsiyonu için hesaplanmıştır ve Langmuir eşitliğinden hesaplanan  $q_m=37,271$  mg/g olarak verilmiştir.

D-R izoterm eşitliğinden ve eğrilerinden elde edilen 1'e en yakın korelasyon katsayıları ile Langmuir izoterm eğrilerinden elde edilen korelasyon katsayıları birbirleri ile örtüşmektedir. Langmuir izotermi de tek tabakalı fiziksel adsorpsiyonu işaret eder.



**Tablo 7.14.** Numune 4 ve Numune 5 üzerine MM adsorpsiyonu için hesaplanan D-R izoterm parametreleri

| Numune   | Sıcaklık (°C) | q <sub>m</sub> (mg/g) | E (kJ/mol) | R <sup>2</sup> |
|----------|---------------|-----------------------|------------|----------------|
| Numune 4 | 25            | 17,576                | 1,707      | 0,894          |
|          | 35            | 12,171                | 2,135      | 0,676          |
|          | 45            | 27,119                | 3,096      | -0,210         |
| Numune 5 | 25            | 12,702                | 1,270      | 0,636          |
|          | 35            | 13,071                | 2,108      | 0,648          |
|          | 45            | 46,257                | 9,470      | -0,330         |

**Tablo 7.15.** Numune 4 ve Numune 5 üzerine BF adsorpsiyonu için hesaplanan D-R izoterm parametreleri

| Numune   | Sıcaklık (°C) | q <sub>m</sub> (mg/g) | E (kJ/mol) | R <sup>2</sup> |
|----------|---------------|-----------------------|------------|----------------|
| Numune 4 | 25            | 16,110                | 0,869      | 0,990          |
|          | 35            | 68,025                | 0,970      | 0,315          |
|          | 45            | 53,808                | -          | -0,292         |
| Numune 5 | 25            | 26,508                | 1,027      | 0,609          |
|          | 35            | 34,320                | 1,115      | 0,510          |
|          | 45            | 11,499                | 2,459      | -0,293         |

**Tablo 7.16.** Numune 4 ve Numune 5 üzerine KV adsorpsiyonu için hesaplanan D-R izoterm parametreleri

| Numune   | Sıcaklık (°C) | q <sub>m</sub> (mg/g) | E (kJ/mol) | R <sup>2</sup> |
|----------|---------------|-----------------------|------------|----------------|
| Numune 4 | 25            | 19,589                | 0,981      | 0,999          |
|          | 35            | 36,819                | 1,197      | 0,743          |
|          | 45            | 33,332                | 1,738      | 0,749          |
| Numune 5 | 25            | 13,649                | 1,096      | 0,579          |
|          | 35            | 28,108                | 1,376      | 0,705          |
|          | 45            | 41,230                | 1,419      | 0,658          |

**Tablo 7.17.** Numune 4 ve Numune 5 üzerine MY adsorpsiyonu için hesaplanan D-R izoterm parametreleri

| Numune   | Sıcaklık (°C) | q <sub>m</sub> (mg/g) | E (kJ/mol) | R <sup>2</sup> |
|----------|---------------|-----------------------|------------|----------------|
| Numune 4 | 25            | 43,744                | 1,433      | 0,928          |
|          | 35            | 39,850                | 1,499      | 0,889          |
|          | 45            | 54,140                | 1,152      | 0,965          |
| Numune 5 | 25            | 39,878                | 1,352      | 0,971          |
|          | 35            | 47,380                | 1,292      | 0,834          |
|          | 45            | 49,378                | 1,222      | 0,960          |

#### 7.4. Termodinamik Değerlendirme

*Numune 4* ve *Numune 5* üzerine boyar maddelerin 25, 35 ve 45 °C sıcaklıklardaki Langmuir adsorpsiyon izoterminden hesaplanan Langmuir sabiti ( $K_L$ ) değerleri kullanılarak, Eş. 3.13'e göre çizilen  $\ln K_L$ 'ye karşı  $1/T$  grafikleri Şekil 7.68- Şekil 7.71'de gösterilmektedir. Elde edilen doprunun eğimi ve ordinatı kesim noktasından hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 7.18-Tablo 7.21'de verilmiştir.

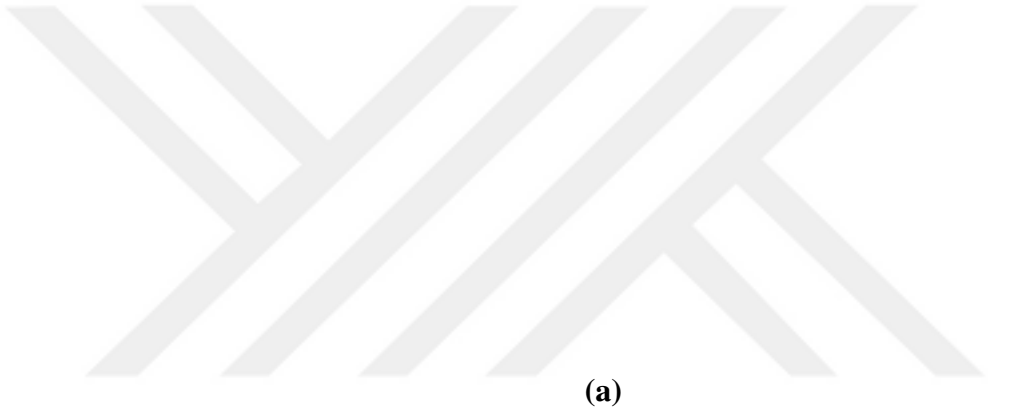
Metilen Mavi boyar maddesi için Tablo 7.18'de *Numune 4* ve *Numune 5* kumlarının adsorpsiyon termodinamiği değerleri verilmiştir. Bu değerlere göre  $\Delta G^\circ$  değerlerinin her iki numune için de negatif değer aldığı ( $\Delta G^\circ < 0$ ) görülmektedir. Dolayısı ile süreç kendiliğinden oluşuyor ve  $\Delta G^\circ$  değerleri iki numune için de -20 ve 0 kJ mol<sup>-1</sup> değer aralığında olduğundan fiziksel adsorpsiyon denebilmektedir. Aynı zamanda  $\Delta H^\circ$  değerinin *Numune 4* ve *Numune 5* için pozitif değer alması ( $\Delta H^\circ > 0$ ) sistemin endotermik gerçekleştiğini göstermektedir.

Tablo 7.19'da BF boyar maddesi için *Numune 4* ve *Numune 5* kumlarının adsorpsiyon termodinamiği değerleri verilmiştir. Bu verilere göre  $\Delta G^\circ$  değerlerinin her iki numune için de 25 °C ve 35 °C'de pozitif ( $\Delta G^\circ > 0$ ) değer aldığı, yani sürecin kendiliğinden oluşmadığı söylenebilmektedir. 45°C'de ise  $\Delta G^\circ$  değerleri iki kum için de negatiftir ( $\Delta G^\circ < 0$ ). Dolayısı ile bu sıcaklıkta süreç kendiliğinden oluşuyor denebilmektedir. *Numune 4* ve *Numune 5* için 45°C'de  $\Delta G^\circ$  değerleri -20 ve 0 kJ mol<sup>-1</sup> değer aralığında olduğundan fiziksel adsorpsiyon denebilmektedir. Aynı zamanda  $\Delta H^\circ$  değerlerinin *Numune 4* ve *Numune 5* için pozitif değerde olması ( $\Delta H^\circ > 0$ ) sistemin endotermik gerçekleştiğini göstermektedir.

Tablo 7.20'de KV boyar maddesi için *Numune 4* ve *Numune 5* kumlarının adsorpsiyon termodinamiği değerleri verilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere iki numune için de tüm sıcaklıklarda  $\Delta G^\circ$  değerleri pozitif ( $\Delta G^\circ > 0$ ) değer almıştır. Buna bağlı olarak sürecin kendiliğinden oluşmadığı söylenebilmektedir. *Numune 4* için  $\Delta H^\circ$  değerinin pozitif ( $\Delta H^\circ > 0$ ) olması sistemin endotermik, *Numune 5* için ise  $\Delta H^\circ$  değerinin negatif ( $\Delta H^\circ < 0$ ) ve 40 kJ mol<sup>-1</sup> den küçük olması sistemin ekzotermik ve fiziksel gerçekleştiğini göstermektedir.

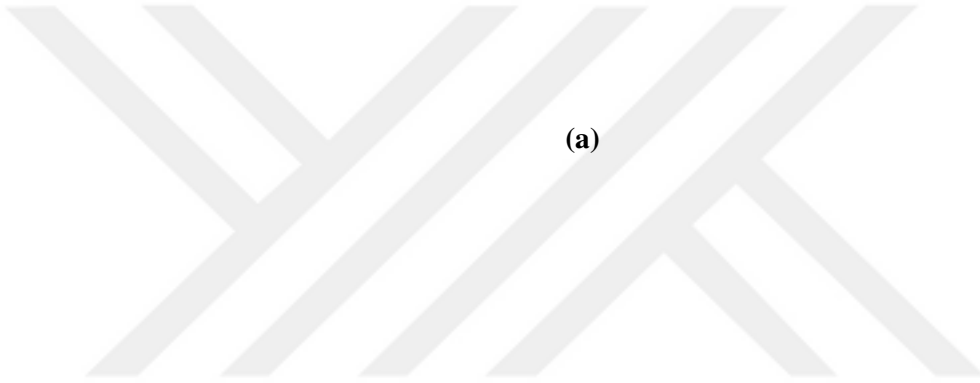
MY boyar maddesi için Tablo 7.21'de *Numune 4* ve *Numune 5* kumlarının adsorpsiyon termodinamiği değerleri verilmiştir. Bu verilere göre  $\Delta G^\circ$  değerinin her iki kum içinde tüm sıcaklıklarda pozitif ( $\Delta G^\circ > 0$ ) değer aldığı görülmektedir. Yani sürecin

kendiliğinden oluşmadığı söylenebilmektedir. Aynı zamanda yine  $\Delta H^\circ$  değerinin negatif ( $\Delta H^\circ < 0$ ) olduğu,  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  den küçük ve buna bağlı olarak her iki kum için tüm sıcaklıklarda sistemin ekzotermik ve fiziksel gerçekleştiği söylenebilmektedir.



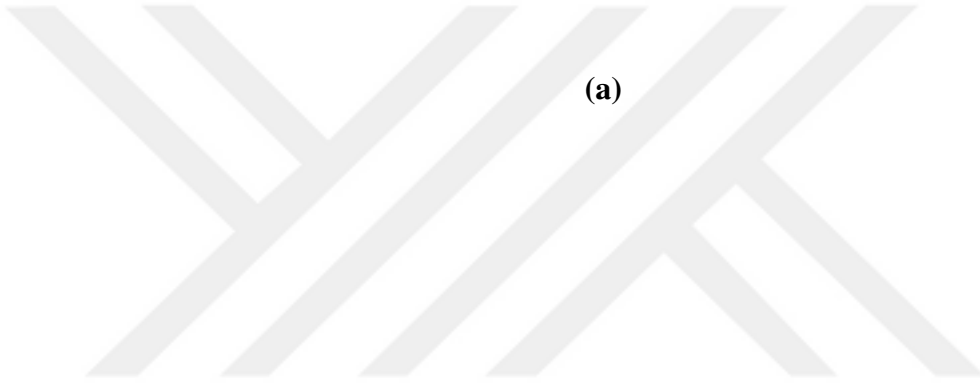
(b)

**Şekil 7.68.** MM boyar maddesinin (a) Numune 4 ve (b) Numune 5 üzerine adsorpsiyonunda  $1/T$ 'ye karşı  $\ln K_0$  grafikleri



(b)

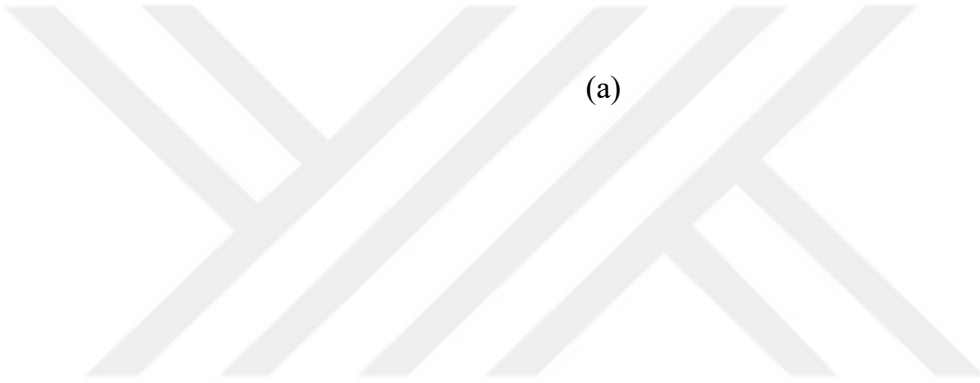
**Şekil 7.69.** *BF boyar maddesinin (a) Numune 4 ve (b) Numune 5 üzerine adsorpsiyonunda  $I/T$ 'ye karşı  $\ln K_0$  grafikleri*



(a)

(b)

**Şekil 7.70.** KV boyar maddesinin (a) Numune 4 ve (b) Numune 5 üzerine adsorpsiyonunda  $1/T$ 'ye karşı  $\ln K_0$  grafikleri



(a)

(b)

**Şekil 7.71.** MY boyar maddesinin (a) Numune 4 ve (b) Numune 5 üzerine adsorpsiyonunda  $1/T$ 'ye karşı  $\ln K_0$  grafikleri

**Tablo 7.18.** Numune 4 ve Numune 5 üzerine MM adsorpsiyon termodinamiği parametreleri

| Numune   | Sıcaklık (°C) | $\Delta G^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta H^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta S^\circ$ (J/mol-K) |
|----------|---------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Numune 4 | 25            | -0,4397                   | 69,40                     | 233,41                     |
|          | 35            | -1,8925                   |                           |                            |
|          | 45            | -5,1468                   |                           |                            |
| Numune 5 | 25            | 0,0496                    | 66,07                     | 221,12                     |
|          | 35            | -1,7759                   |                           |                            |
|          | 45            | -4,3899                   |                           |                            |

**Tablo 7.19.** Numune 4 ve Numune 5 üzerine BF adsorpsiyon termodinamiği parametreleri

| Numune   | Sıcaklık (°C) | $\Delta G^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta H^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta S^\circ$ (J/mol-K) |
|----------|---------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Numune 4 | 25            | 2,2840                    | 48,30                     | 152,89                     |
|          | 35            | 2,1628                    |                           |                            |
|          | 45            | -0,8360                   |                           |                            |
| Numune 5 | 25            | 1,9718                    | 73,13                     | 236,27                     |
|          | 35            | 1,9768                    |                           |                            |
|          | 45            | -2,8583                   |                           |                            |

**Tablo 7.20.** Numune 4 ve Numune 5 üzerine KV adsorpsiyon termodinamiği parametreleri

| Numune   | Sıcaklık (°C) | $\Delta G^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta H^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta S^\circ$ (J/mol-K) |
|----------|---------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Numune 4 | 25            | 1,7193                    | 25,62                     | 79,60                      |
|          | 35            | 1,4828                    |                           |                            |
|          | 45            | 0,1026                    |                           |                            |
| Numune 5 | 25            | 0,8090                    | -3,8241                   | -15,1396                   |
|          | 35            | 0,5789                    |                           |                            |
|          | 45            | 1,1287                    |                           |                            |

**Tablo 7.21.** Numune 4 ve Numune 5 üzerine MY adsorpsiyon termodinamiği parametreleri

| Numune   | Sıcaklık (°C) | $\Delta G^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta H^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta S^\circ$ (J/mol-K) |
|----------|---------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Numune 4 | 25            | 1.0951                    | -12,97                    | -46,31                     |
|          | 35            | 0.7273                    |                           |                            |
|          | 45            | 2.0581                    |                           |                            |
| Numune 5 | 25            | 1.2607                    | -7,83                     | -30,41                     |
|          | 35            | 1.4835                    |                           |                            |
|          | 45            | 1.8725                    |                           |                            |

Termodinamik değerlendirme sonuçlarına göre MM, BF ve KV *Numune 4* için  $\Delta H^0$  verileri pozitif değer alıp endotermik, KV *Numune 5* ve MY için değerlerin negatif olup ekzotermik gerçekleştiği görülmüştür.

### 7.5. Adsorbentlerin Üzerine Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Mekanizması

Katyonik boyar maddelerin *Numune 4* ve *Numune 5* üzerine adsorplanmasını sağlayan bazı mekanizmaları belirlemek için adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR analizleri yapılmıştır. Ayrıca boyar maddelerin adsorpsiyon sonrasında SEM görüntüleri alınmıştır.

#### 7.5.1. FTIR Çalışması

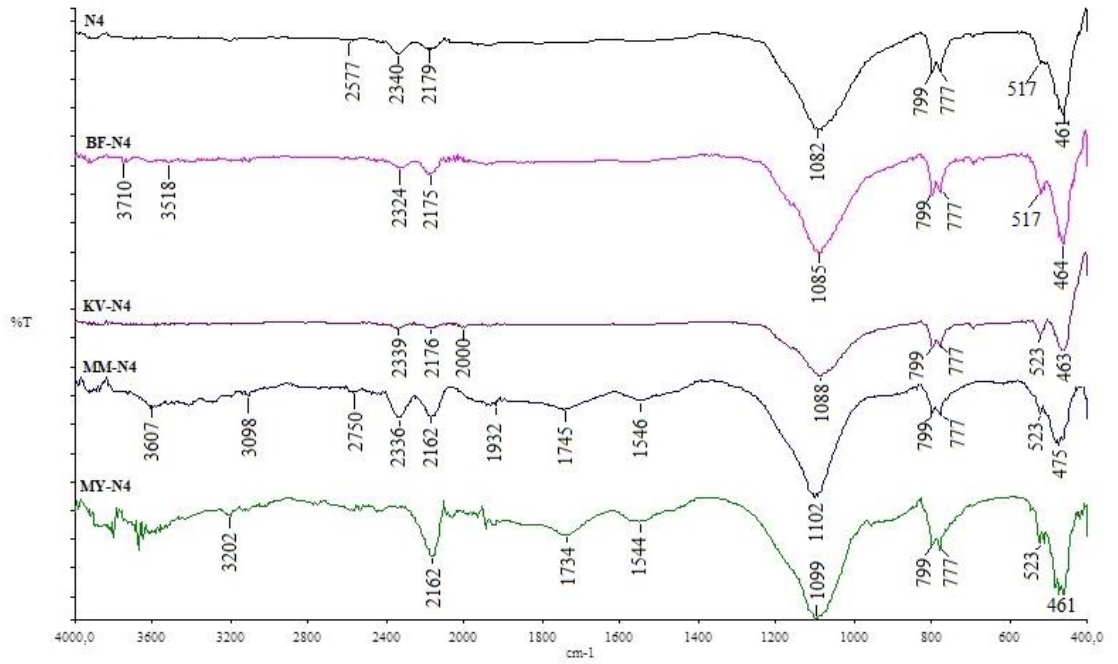
*Numune 4*'ün boyar maddelerin adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumları, Şekil 7.72'de gösterilmektedir.

MM ve MY boyarmaddeleri için 1740-1550 arasındaki pikler boya-silikat bağlanmasının gerilme grupları ile ilgilidir. *Numune 4* üzerine MM ve MY boyar maddelerinin adsorpsiyonunda -Si-O-Si- piklerinin şiddetlerinde belirli bir artış gözlemlenmiştir. Ayrıca, *Numune 4*'de bulunduğu varsayılan karboksilatın simetrik ve asimetrik gerilmesinin şiddetleri azalmıştır ve daha düşük dalga boylarına kaymıştır. Bu da karboksilat ve boyar madde arasında bir elektrostatik çekim olduğunu düşündürmektedir.

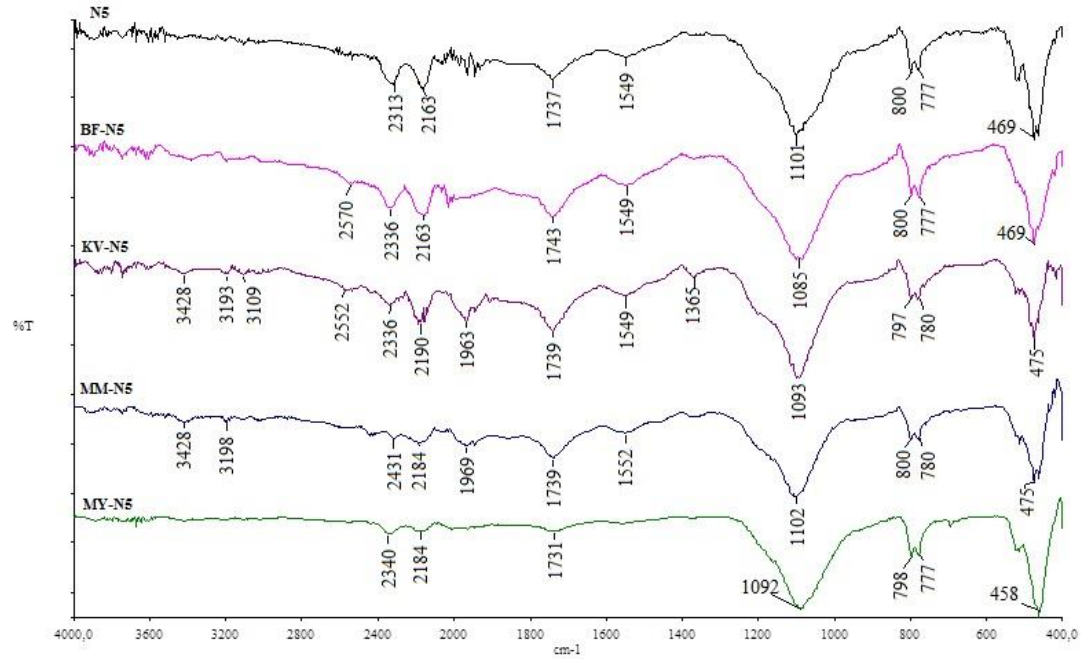
Ek olarak, hidroksil grubu absorpsiyonunu temsil eden ve MM adsorplamış *Numune 4*'e ait spektrumundaki  $3607\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin şiddeti, *Numune 4* üzerine KV ve BF boyar maddelerinin adsorpsiyonun azalmasından dolayı bu pikin neredeyse kaybolduğu spektrumdan açıktır. Bu pik aynı zamanda MY için daha yüksek dalga boyuna kaymıştır Bu, MM moleküllerinin *Numune 4* üzerine adsorpsiyon davranışının KV ve BF moleküllerinden oldukça farklı olduğunu gösterebilir. Çıkarılabilecek tek sonuç, MM moleküllerinin *Numune 4* üzerindeki baskın mekanizmasının, karboksilat ve boya arasındaki elektrostatik çekim olduğudur.

Şekil 7.73 ise *Numune 5* üzerine BF, KV, MM ve MY boyar maddelerin adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumlarını göstermektedir. Burada da benzer durum görülmüştür.





Şekil 7.72. Numune 4 üzerine boyar maddelerin adsorpsiyonu sonrası FTIR analizi

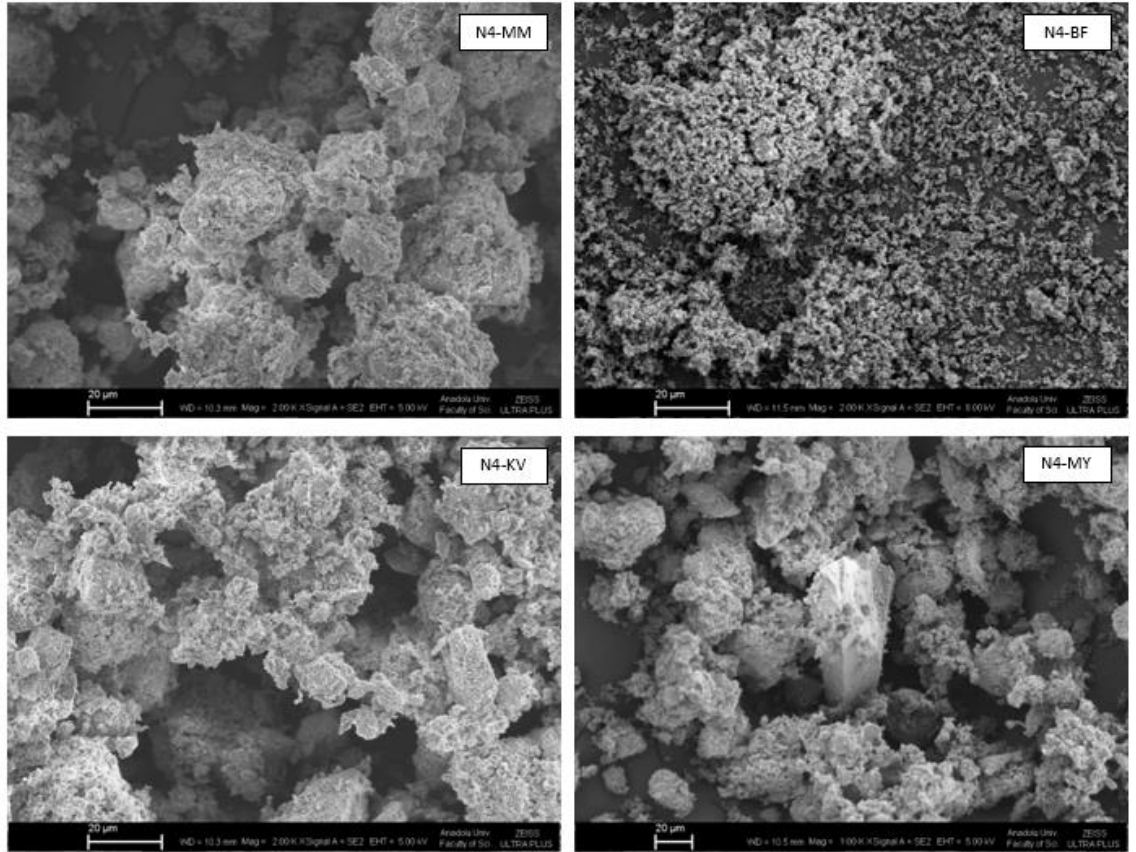


Şekil 7.73. Numune 5 üzerine boyar maddelerin adsorpsiyonu sonrası FTIR analizi

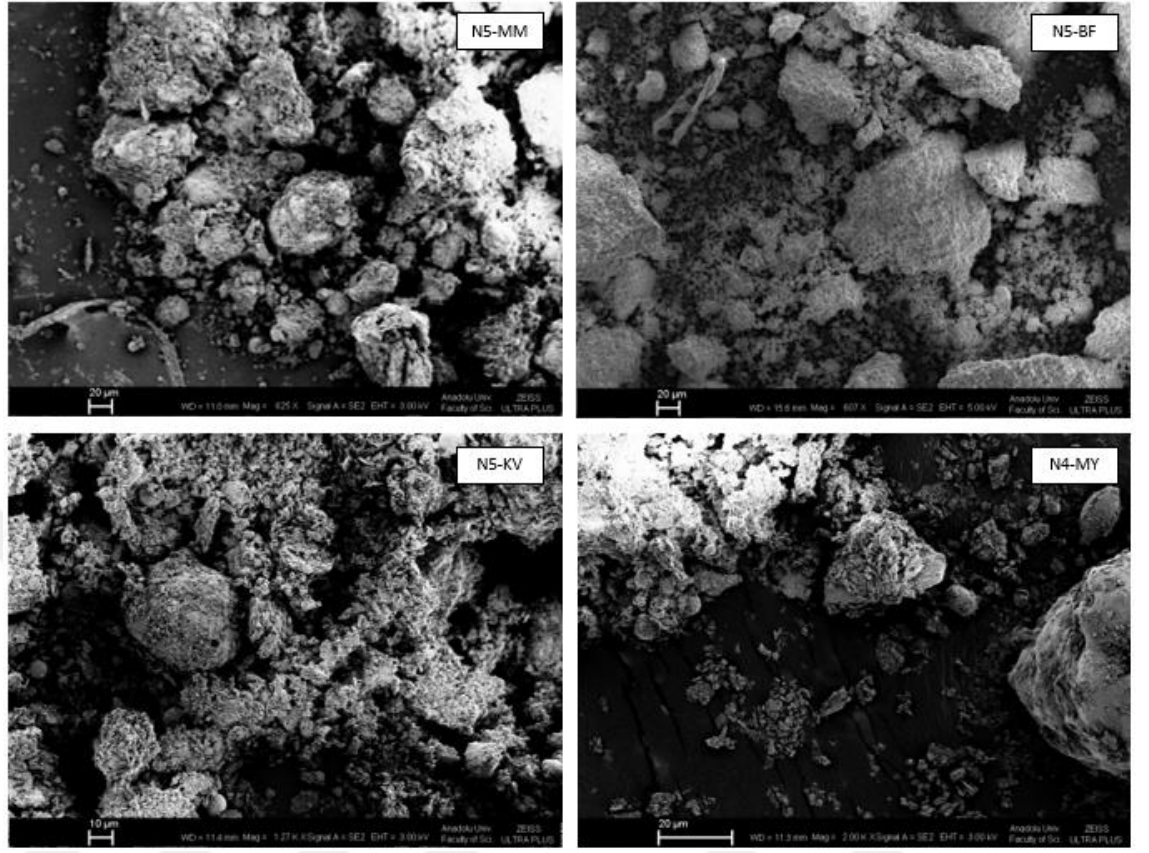
### 7.5.2. SEM Analizleri

SEM analizi, adsorbanın yüzey morfolojisi özelliklerini karakterize etmek için önemli bir analiz yöntemidir. Adsorpsiyon çalışmalarında adsorban olarak kullanılan *Numune 4* ve *Numune 5*'in SEM analizi yapılarak yüzey yapısı hakkında bilgi elde edilmiştir. Şekil 7.74 ve Şekil 7.75 incelendiğinde yüzeyinin heterojen ve pürüzlü bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu yapısından ötürü sistem kumu ve atık kumu adsorbanlarının yüzeyine boyar maddelerin farklı bölgelerine bağlanabileceği görsel olarak kanıtlanmaktadır.

Sistem kumunun (*Numune 4*) boyar maddelerin adsorpsiyonu sonrası görüntüleri Şekil 7.74'de verilmiştir. Burada boyar maddelerin boşluklara yakalanması ve adsorbe edilmesi için iyi bir olasılık vardır. Benzer yorum atık kumu (*Numune 5*) için de yapılabilir.



Şekil 7.74. *Numune 4* üzerine boyar maddelerin adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri



Şekil 7.75. Numune 5 üzerine boyar maddelerin adsorpsiyonu sonrası SEM görüntüleri

## 8. SONUÇLAR, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

### 8.1. Sonuçlar

Yapılan tez çalışmasında dökümhane kumları kullanılarak MM, BF, MY ve KV'nin sulu çözeltilerden boyar madde giderimleri gerçekleştirilmiştir. Dökümhane atık kumları ve sistem kumu için gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde *Numune 1* (dökümü yapılmamış maça kum döküm kalıpları), *Numune 2* (dökümü yapılmış maça kum döküm kalıpları) ve *Numune 3* (ocak cürufu) boyar madde adsorpsiyonu neredeyse hiç gerçekleşmediği görülmüştür. Bu yüzden boyar madde adsorpsiyonu deneyleri *Numune 4* ve *Numune 5* ile gerçekleştirilmiştir. *Numune 4* yanmış maça kumlarından ayrılan döküm atık döküm kumunu ve *Numune 5* (Sistem kumu) dökümhane sistem kumunu temsil ettiğinden çalışmada bu iki kumu karşılaştırma fırsatı yakalanmıştır.

Elde edilen sonuçlar sırasıyla şöyledir:

- Optimum adsorbent miktarının belirlenmesinde göz önünde bulundurulması gereken hususlar, çözelti içerisinde bir katı birikimine meydan vermeyen ve her bir tanenin boyar madde molekülü ile rahat bir şekilde temasının sağlanabileceği bir değerde olmasıdır. Buna göre yapılan değerlendirmeler sonucunda tüm boyar maddeler için optimum adsorbent dozunun 2 g/L (katı/sıvı oranı 0,05g/25mL ) olmasına karar verilmiştir.

- MM, BF, MY ve KV'nin adsorpsiyonunun zamana bağlı davranışı; döküm kumu ve atık döküm kumu ile boyar madde çözeltileri arasındaki temas süresi 1-240 dakika izlenerek belirlenmiştir. Boyar madde adsorpsiyonu başlangıçta hızlı bir şekilde gerçekleşmekte, denge durumuna yaklaşıldıkça adsorpsiyon hızı düşmektedir. Temas süreleri MM için 60 dk, KV ve MY için 30 dk, BF için ise 150 ve 180 dak olarak belirlenmiştir.

- MM, BF, MY ve KV'nin atık döküm kumu ve sistem kumu ile adsorpsiyonu çalışmalarında adsorpsiyon dengesi, kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminin denge verileri, Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermine göre analiz edilmiştir.

- BF, KV boyar maddelerinin 25°C'deki atık kum üzerine adsorpsiyon verilerinin Langmuir İzoterm Modeline uyduğunu göstermektedir. Burada qm değerleri BF için 26,13 mg/g, KV için ise 27,40 mg/g'dır. Bu değerler deneysel veriler ile uyumludur.

- MY'nin 25, 35 ve 45 °C 'deki hem atık kum hem de sistem kumu üzerine adsorpsiyon verilerinin Langmuir İzoterm modeline uyduğunu göstermektedir. Burada en yüksek korelasyon katsayısı ( $R_L^2 = 0,994$ ), 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen atık kum üzerine MY adsorpsiyonu prosesinde elde edilmiştir. Buna göre  $q_m$  değeri 37,27 mg/g olarak hesaplanmıştır.

- Elde edilen bu sonuçlar atık döküm kumu ile katyonik boyar madde adsorpsiyon prosesinin tek tabakalı olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Langmuir izotermi; adsorpsiyonda yüzeyin her tarafının örtülmediği yer yer örtülmelerin olduğu, yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisinin aynı olduğu ve yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme olmadığını gösterir.

- MM, BF, MY ve KV'nin atık döküm kumu ve sistem kumu ile adsorpsiyonu için gerekli temas süresini belirleyen adsorpsiyon hızının belirlenmesi için kinetik analizler yapılmıştır. Kinetik çalışmaları, yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden modellerine göre incelenmiştir. Çalışmamızda kullanılan boyar maddeler için adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu görülmektedir. Adsorpsiyon kinetiğini en iyi temsil eden model yalancı ikinci mertebeye kinetik model olduğu durumlarda, adsorpsiyon proses hızını kontrol eden basamağın adsorbent yüzeyine tutunma basamağı olduğu ifade edilir.

- *Numune 4* ve *Numune 5* üzerine dört farklı boyar madde için yapılan termodinamik hesaplamalar sonucunda MM ve BF boyar maddelerinde iki kum için, KV boyar maddesi *Numune 4* için  $\Delta H^\circ$  değerlerinin pozitif olması sistemlerin endotermik gerçekleştiğini, KV *Numune 5* ve MY iki kumu için de  $\Delta H^\circ$  değerlerinin negatif yani sistemin ekzotermik gerçekleştiği belirlenmiştir.

- Termodinamik hesaplamalardan elde edilen  $\Delta G^\circ$  değerleri her iki numune için de 25 °C ve 35 °C sıcaklıklarda pozitif ( $\Delta G^\circ > 0$ ) değer almıştır. Burada sürecin kendiliğinden oluşmadığı söylenebilir. 45 °C'de ise  $\Delta G^\circ$  değerleri iki kum için de negatif değer almıştır ( $\Delta G^\circ < 0$ ). Dolayısıyla bu 45 °C'de sürecin kendiliğinden oluştuğu ve adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu söylenebilir.

## 8.2. Tartışma ve Öneriler

Bu çalışmada dökümhanelerde oluşan farklı atıklar incelenmiştir. Bu atıklara ilave olarak ergitme ocakları ve potaları için kullanılan refrakter atıkları, tehlikeli kategorisinde bulunan Baca Gazı Tozu için aynı çalışmalar yürütülebilir.

Kumda bulunan bileşenlerin ergimiş metal ile teması sonrası yanarak değişimi incelenmesi için yapılan deneylere Sistem döküm kumu da ilave edilmiştir ancak atık döküm kum arasında herhangi bir fark gözlenmemektedir.

İşlevini yitirmiş döküm kumları tehlikelilik ve düzenli depolama analizleri sonucu lisanslı firmalarca bertaraf edilmektedir. Bu işlem depolama alan kısıtları ve maliyetleri, bertaraf süreci ve gerekli analiz maliyetleri açısından firmalarca büyük bir sorun olarak algılanmıştır. Güncel çalışmalarla bazı tekrar kullanım alanları elde edilmeye çalışıldıysa da henüz hala faaliyette olan dökümhanelerin büyük bir kısmı atıkları düzenli depolama analizleri sonrası belirli alanlara gömülerek bertaraf etmektedir. Yapılan çalışma avantajı olarak, tüm bu kaçınılmaz son öncesi atık kumlar bir kez daha kullanılmış ve başka bir atığı uzaklaştırmış olduğu söylenebilir. Sonrasında oluşan boyar madde adsorplamış döküm kumları için tehlikelilik ve düzenli depolama analizleri yapılmalıdır.

Tez çalışmasında ilgili dökümhane kumları ile katyonik boyar maddelerin giderim çalışması yapılmıştır. Çalışma anyonik boyalar ile de yürütölüp gözlemlenebilir.

Çalışmada kullanılan kum sfero ve gri üretim yapan bir dökümhaneye aittir. Demir grubu dökümü haricinde, demir dışı üretimi yapan firma atık kumları ile çalışma genişletilebilir.

Dökümde sistem sürekli akış halinde olduğundan ve sürekli farklı oranlarda girdi yapıldığından incelenen kumun bileşimi net olarak bilinmemektedir.

Farklı üretim yöntemlerine göre farklı girdilere sahip döküm ve maça kumları için çalışma genişletilebilir.

## KAYNAKÇA

- Acemioglu, B. (2004). Adsorption of Congo Red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*. 274, 371-379.
- Acisli, O., Acar, İ., Khataee, A. (2020). Preparation of a fly ash-based geopolymer for removal of a cationic dye: Isothermal, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.
- Aigbe U.O., Ukhurebor K.E., Onyancha R.B., Osibote O.A., Darmokoesoemo H., Kusuma H.S. (2021). Fly ash-based adsorbent for adsorption of heavy metals and dyes from aqueous solution: a review. *Journal of materials research and technology* 14 : 2751-2774.
- Aksu, Z., (2005), Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review, *Process Biochemistry*, 40, 997–1026.
- Aksu, Z., Akpınar, D., (2001). Competitive Biosorption of Phenol and Chromium(VI) from Binary Mixtures Onto Dried Anaerobic Activated Sludge. *Biochemical Engineering Journal*. 7, 183-193
- Ammendola P., Raganati F., Chirone R. (2017). CO<sub>2</sub> Adsorption on a Fine Activated Carbon in a Sound Assisted Fluidized Bed: Thermodynamics and Kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 322: 302-313.
- Anlıker, R. J. (1989). Dyers Colour. 95:317-326.
- Apak, R. (1997). *Temel Analitik Kimya*, ISBN 975404. 372-8, 461-503.
- Attard, G., Barnes, C. (1998). *Surfaces*. 1-36, 236. England: Oxford Science Publications Oxford.
- Ay, Z., Özacar, M., Şengil, İ.A. (2002). *Bentonit ile boyarmaddelerin adsorpsiyonu* SAU Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 6.Cilt. 3 .Sayı
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R., (1996). Microbial Decolorization of Textile-Dye-Containing Effluents. 58, 217-227. A Review, *Bioresource Technol*
- Barışık, Ş. (2009). Bazı endüstrilerden çıkan atık çamurların boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanımının incelenmesi. Adana: Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.

- Başer, İ., İnanıcı Y., (1990). Boyar madde kimyası. Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Tekstil Eğitimi Bölümü.
- Becenen, N. (2017). *Azo Boyarmaddelerinin Yasaklanması: Bebek ve Çocuk Giysilerinde Uygulanabilirliğinin Araştırılması*. Araştırma Makalesi. Trakya Üniversitesi, Edirne Teknik Bilimler MYO.
- Bulut E., Ozacar M., Sengil I.A., (2008), Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design, Microporous and Mesoporous Materials, 115, 234-246.
- Bülbül, Y. (2005). Kireç koagülesyon yöntemi kullanılarak elde edilen proses sularının hazırlanması sonucu ortaya çıkan atık çamurun bazı boyar maddelerin adsorpsiyonunda kullanılması . Adana: Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi.
- Caner, O. (1998). Beyaz Çürükçül Mantar *Phanerochaete chrysosporium* ile Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtılması. İstanbul: Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Chiou, C. T. (2002). Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems. New Jersey: John Wiley&Sons Inc. 39-53.
- Dakkiy, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M. (2002). Selective adsorption of chromium (VI) Industrial waste water using low-cost abundantly available adsorbent in environ. 533-540.
- Demir, A., Kanat G., Debik E., (2000). Atıksu arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik metodlar, Yıldız Teknik Üniversitesi Yayınları, 175 s.
- Deore, D.S., Chaudhari, G.B., Chaturvedi, A.G., Gunjal, S.U. (2015) A Study Of Core And Its Types For Casting Process, International Journal of Advanced Technology in Engineering and Science www.ijates.com Volume No 03, Special Issue No. 01, March 2015 ISSN (online): 2348 – 7550.
- Do, J.S., Chen, M.L., (1994). Decolourisations of Dye-Containing Solutions by Electrocoagulation. J. App. Electrochem., 24, 785-790.



- Doğar, Ç. (2000). Bazı reaktif boyaların elektrokoagülasyonunun kavramsal ve istatistiksel olarak incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Eckenfelder, W. (2000). Industrial Water Pollution Control, Mc Graw-Hill. 584 p.
- Erdem, B. (2004). Na-Bentonit ve Organo-bentonit üzerine boya adsorpsiyonunun incelenmesi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, 74 s.
- Erdem, B. (2010) Heterohalkalı aromatik bileşiklerin doğal killere adsorpsiyonunun incelenmesi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Erşahin, M. (2005). Mısır işlemesi atıksularının anaerobik arıtımına ADM1 modelinin uygulanması. İstanbul: İTÜ Merkez Kütüphanesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Fakı, A. (2007). Reaktif tekstil boyarmaddelerinin zeolit kolonda adsorpsiyon yolu ile giderilmesi. İstanbul: Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Fernandes E.P., Silva, S., Carvalho, M., Selvasembian, R., Chaukura, N., Leonardo, (2021). Efficient adsorption of dyes by  $\gamma$ -alumina synthesized from aluminum wastes: Kinetics, isotherms, thermodynamics and toxicity assessment, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9 (5), 106198
- Fırat, B. (2007). Atık sulardan kurşun (II) ve bakır(II) iyonlarının yumurta kabuğu ile uzaklaştırılması ve optimum koşulların belirlenmesi. 134. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü,.
- Firdaus M. L., Fitri E. Madina, Sasti Yulia F., Rina Elvia, Soraya N. Ishmah, Diana R. Eddy, Abigail P. (2020). Cid-Andres, Silica Extraction from beach sand for dyes removal isotherms: Isotherms, kinetics and thermodynamics, Rasayan J. Chem., 13 (1), 249–254
- Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review, Environmental International, 30, 953–971
- Fu, Y., Viraraghavan, T., (2002). Removal of Congo Red from an Aqueous Solution by Fungus *Aspergillus niger*, Adv. Environ. Res. 7, 239-247.

- Gregory, P., (1991). High Technology Applications Of Organic Colorant, Plenum, New York.
- Gupta, V.K., Suhas, (2009). Application of low-cost adsorbent for dye removal. A review, Journal of Environmental Management. . 90, 2313-2342.
- Gürkan, E. H., Çoruh, S. (2018a). *Atık döküm kumu ile katyonik boyarmaddelerin adsorpsiyon çalışmaları*. CBÜ Fen Bil. Dergi., Cilt 13, Sayı 2, s 515-521
- Gürkan, E. H., Çoruh, S. (2018a). Using waste foundry sand for the removal of malachite green dye from aqueous solutions-kinetic and equilibrium studies. Environmental Engineering and Management Journal. 123-133.
- Gürkan, E. H., Çoruh, S. (2018b). Using waste foundry sand for the removal of malachite green dye from aqueous solutions-kinetic and equilibrium studies. Vol.17,No. 1,123-133. Environmental Engineering and Management Journal.
- Hatch, K.L., (1984) Textile Research, 54 664-682.
- Hatch, K.L., (1998) Maibach, H.I., Textile Chemistry Colorist 30 22-26.
- Hatch, K.L., Maibach, H.I., (2000). Contact Dermatitis 42 187-195.
- Heuper, W. (1969). Occupational and Environmental Cancers Of The Urinary System. Yale Universty Pres. 216.
- Ho, Y. S. (1999). Pseudo Second – Order Model for Sorption Processes Process Biochemistry. 34, 451.
- Ho,Y.S., Wang,C.C., (2004). Pseudo-Isotherms For The Sorption of Cadmium Ion Onto Tree Fern, Process Biochem., 39:759-763.
- İnce, N.H., Tezcanlı, G., (1999). Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: preparation for reuse. Water. Sci. Tech. 40 (1), 183.
- Jada, A. Ait Akbour, R., (2014). Adsorption and Removal of Organic Dye at Quartz Sand-Water Interface , Oil & Gas Science and Technology 405-413.
- Juttner, K., Galla, U., Schmieder, H. (2000). Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. Elektrochemica Acta. 45, 2575-2594.

- Kapaklı, Y., Demir, B., (2020). *İşlem Görmemiş Kütahya Ca-Bentonitinin Bazik Mavi 41 (BB41) Adsorpsiyon Karakteristiğinin* Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10(1): 309-319.
- Karaoğlu, M. H., (2007). Sulu çözeltilerden bazı boyar maddelerin fizikokimyasal yöntemlerle giderimi. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- Kaushik, P., Malik, A., (2009), Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential, *Environment International*, 35, 127–141.
- Kıvanç, B. (2011). Adsorpsiyon ve iyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltilerden fosfat gideriminin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi.
- Kocaer, F. O., Alkan, U., (2002). *Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri*. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7(Sayı 1).
- Koçak, G. (2011). *Bacillus subtilis ile reaktif black 5 boyar maddesinin renk giderim kinetiğinin araştırılması*. Adana: Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı.
- Kurbanova, R. M., Mirzaoglu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., Özcan, E., (1998). *Boya ve Tekstil Kimyası ve Teknolojisi, 1. Baskı*. Konya.
- Külcü, A. (2012). Yüksek Lisans Tezi. Metil viyole içeren sulu çözeltilerden renk giderimi için thamnidium elegans'ın biyosorpsiyon karakteristiklerinin incelenmesi. Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Lab. (2016). Desorpsiyon izotermeleri . Erciyes Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Fiziksel ve Kimyasal Temel İşlemler Laboratuvarı Dersi Güncelleme.
- Li, P., Gao, B., Yang, H., (2020), Evaluation of the selective adsorption of silica-sand/anionized-starch composite for removal of dyes and copper(II) from their aqueous mixtures, 149, 1285-1293
- Lian, L., Guo, L., Guo, C. (2009). "Adsorption of Congo Red From Aqueous Solutions onto Ca-Bentonite", *Journal of Hazardous Materials*, 161(1): 126-131.

- Lin, SH. (1993). Adsorption of disperse dye by various adsorbents. *J.Chem. Technol. Biotechnol.* 57, 387-391
- Mastella, M.A., Gislou, S., Pelisser, F., Ricken, C., Silva, L.D., Angioletto, E., Montedo, O.R.K. (2014) Mechanical and toxicological evaluation of concrete artifacts containing waste foundry sand. *Waste Management* 1495-1500.
- McCarty, P., Rittmann, B. E., (2001), *Environmental Biotechnology*, The McGraw Hill–Companies, New York, 975
- Mckay, G., (1996). *Use of Adsorbents For The Removal Of Polluants From Wastewater*, CRC
- McKay, G., Otterburn, M.S., Aga, A.J. (1985). Fuller’s earth and fired clay as adsorbents for dyestuffs. *Water, Air and Soil Pollution.* 24, 307
- MEB, Milli Eğitim Bakanlığı (2011) *Metalurji Teknolojisi, Maça 1 Ders Kitabı*, 521MMI068, 3-5, Ankara.
- Metcalf, Eddy, (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. George Tchobanoglous, Franklin L. Burton (Editor), H.David Stensel, New York, McGraw-Hill Pub., 1819s.
- Metin, E. (2009). Kimyasal çöktürme çamurlarının organik madde adsorpsiyonunda kullanımı. *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*
- Mishra, G., Tripathy, M., (1993). A Critical review of the treatments for decolouration of textile effluent. *Colourage.* 40, 35–38.
- Müjdeci, B. (2019). *Sepiyolit destekli aspergillus terreus ile kongo kırmızısı giderimi*. Eskişehir: Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi.
- Namasivayam, C., Muniasamy, N., Gayatri, K., Rani, M., Ranganathan, K., (1996). Removal of Dyes from Aqueous Solution by Cellulosic Waste Orange Peel, *Bioresource Technology*, 57,37
- Nicolet, L., Rott. U., (1999). Recirculation of powdered activated carbon for the adsorption of dyes in municipal wastewater treatment plants. *Wat. Sci. Tech.* 40 (1), 191

- Nollet, H., Roels, M., Lutgen , P., Van der Meeren, P. (2003). Removal of PCBs from waste water using fly ash. *Chemosphere*. 655-665.
- Orbak, İ. (2009). Aktif karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ölmez, T. (1999). Yüksek Lisans Tezi. Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boya Banyolarında Ozon ile Renk Giderimi. İstanbul: İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Öztürk, İ., Timur, H., Koşkan, U., (2005). Atıksu arıtımının esasları. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı.
- Pattersen S., Murray H., (1970), Clays, Industrial Minerals and Rocks, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering, 185-200.
- Peralto-Zamora, P., Kunz, A., Gomez de Morales, S., Pelegrini, R., Capos M.P., Reyes, J. and Duran, N. (1999). Degradation of Reactive Dyes I. A Comparative Study of Ozonation, Enzymatic and Photochemical Processes, *Chemosphere*, 38, 835-852.
- Rafı, F., Moorei J.D., Ruseler-Van Embden, J.G.H., Cerniglia, C.E., (1995). Bacterial Reduction Of Azo Dyes Used In Foods, Drugs And Cosmetics, *Microecology and Therapy*, 25:147-156
- Robinson, T., Chadran, B., Nıgam, P., (2001). Removal Of Dyes From A Synthetic Textile Dye Effluents By Bisorption On Apple Pomace And Wheat Straw. *Water Res.* 36:2824-2830. .
- Rott, U., Minke, R. (1999). Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry. *Wat. Sci. Tech.* 40 (1), 137.
- Sadegh, H., Shahryari-ghoshekandi, R., Agarwal, S., Tyagi, I., Asif, M., & Gupta, V. K. (2015). Microwave-assisted removal of malachite green by carboxylate functionalized multi-walled carbon nanotubes: kinetics and equilibrium study. *J. Mol.Liq., (206)*, 151-158,16
- Santos S.C.R., Vitor J.P., Rui A.R., Boaventura A.R., (2008). Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye, *Journal of Hazardous Materials*, 153 (3), 999–1008.

- Sarıkaya, Y. (2005). *Fizikokimya*. Ankara: Gazi Kitapevi.
- Seventekin, N. (1998). *Boyar Madde Kimyasına Giriş, 1. Baskı*. İzmir.
- Slokar, Y.M., Le Marechal, A.M., (1997). Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, Dyes Pigments, 37, 335-356.
- Slokar, Y.M., Marechal, A. M. L. (1998). Methods of decoloration of textile wastewaters. Dyes Pigments. 37, 335–356.
- Southern, T. (1995). Technical Solutions to The Color Problem: a critical review, in: Cooper, P.(ed.), Colour in Dyehouse Effluent, Society of Dyers and Colorists. 6-21. Alden Pres, Oxford.
- Sülkü, A.S., (2012). Atıksulardan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderimi İstanbul
- Şahan, A. (2007). Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi. Adana: Yüksek Lisans Tezi Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Şener S., (2008). Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies, Chemical Engineering Journal, 138 (1-3), 207–214
- Şengül, F., Özer, A., Çatalkaya, E. Ç., Oktav, E., Evcil, H., Çolak, O., Sağır, Y. (2003). Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi . İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi.
- Tasmakıran, A. F. (2010). Zirai Yan Ürünlerin Modifiye Edilerek Yeni Adsorbanların Hazırlanması ve Boyaların Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Tatlı, A. (2003). Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerinin Adsorpsiyon/Biyosaorpsiyonunun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi. Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi.
- Temkin, M., Pyzhev, V. (1940). Kinetics of ammoniasynthesis on promoted iron catalyst. 327-356. Acta Physicochimica USSR.

- Tran, H. N., You, S. J., Chao, H. P. (2016). Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods. A Comparison Study. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2671-2682.
- Tutuş, A., Eroğlu, H., (1998). Kağıt atıksularının çevreye olan zararları ve arıtılması. 87-92. Kayseri: Kayseri 1. Atık Su Sempozyumu.
- Tübitak. (2013). *Boyar madde içeren atık su arıtma tesislerinin işletilmesine yönelik el kitabı 109G083 Nolu TÜBİTAK Kamag Projesi El Kitabı*.
- Tüdoksad. (2006). <https://tudoksad.org.tr/genel-bakis-ve-onemi>.
- Tünay, O., (1996a). *Endüstriyel Kirlenme Kontrolü*, İstanbul: İ.T.Ü. Yayınları.
- Tünay, O., (1996b). *Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler*, İstanbul: 1. Baskı, İ.T.Ü.Basımevi.
- Türkyılmaz, H. (2011). Kurşun iyonlarının kesikli adsorpsiyon prosesi ile gideriminin cevap yüzey yönetimiyle optimizasyonu. Isparta: Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Vardar, B. (2006). Yüksek Lisans Tezi. *Tekstil Endüstrisi Reaktif Boya Banyolarının Elektrokimyasal Yöntemler ile Arıtımı*. İstanbul: İTÜ.
- Vijayaraghavan, K., Yun, Y.-S., (2008), Bacterial biosorbents and biosorption, Biotechnology Advances, 26, 266–291.
- Wattie, J. S. (1987). Dyers Colour. 103. 304-307.
- Yamaç, D., (2016). Tekstil Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerinden Elektrokimyasal Yöntemler İle Giderimi. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
- Yang, Y., Wyatt, D.T., Bahorsky, M. (1998). Decolorization of Dyes Using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Photochemical Oxidation, Text. Chem. Color., 30, 27-35.
- Yasak, E. (2001). Kalıp kumlarının özelliklerinin iyileştirilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

- Yener, J., Arca, N., Kopaç T., (2011). Çeşitli boyar maddelerin termik santral uçucu külleri üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Zonguldak.
- Yıldırım, A., (2017). Çitosan/kil kompozitlerinin sentezi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon uygulamaları. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora Tezi.
- Yörükoğulları, E. (1997). Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları. 1-58. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları.
- Yüce, M. (2007). Arıtımı Yapılmamış Atıksulardan İzole Edilen Mikroorganizmalarla Reaktif Black B ve Krom (VI) giderimi. Ankara: Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Biyoteknoloji Enstitüsü.
- Zhou, X., Yi, H., Tang, X., Deng, H., Liu, H. (2012). Thermodynamics for the adsorption of SO<sub>2</sub>, NO and CO<sub>2</sub> from flue gas on activated carbon fiber. Chemical Engineering Journal, 200- 202: 399-404.
- Zhoua, L., Zhoua, H., Hua, Y., Yanb, S., Yang, J. (2019). Adsorption removal of cationic dyes from aqueous solutions using ceramic adsorbents prepared from industrial waste coal gangue, Journal of Environmental Management 245–252.
- Zollinger, H. (1987). *Properties of Organic Dyes and Pigments*, VCH. içinde 99-100: Color Chemistry-Synthesis.



## ÖZGEÇMİŞ

İlkokul, Ortaokul ve Lise Eğitimlerini Eskişehir’de tamamlamıştır. 2017 yılında Eskişehir Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun olmuştur. Aynı yıl Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği Bölümü’nde yükseköğrenimine başlamıştır.

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- Mayıs 2016- Haziran 2016, Staj, Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, Eskişehir.
- Haziran 2016-Temmuz 2016, Staj, Ford Otosan, Eskişehir.
- Mayıs 2017, Kalıcı Organik Kirleticiler (KOK) ve Stockholm Konferansı, Lisans Bitirme Tezi, Anadolu Üniversitesi.
- Ekim 2017- Mart 2021, Çevre Mühendisi, Çağdaş Endüstriyel Metal Ürünler San. Ve Tic. A.Ş. / SYC Demir Döküm San. Ve Tic. A.Ş. , Eskişehir.
- Mart 2021- Halen, Teknik Satış ve Uygulama Mühendisi, LMA Motif Al. Dök. San. Müm. Ltd. Şti. , İstanbul.