

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



**DOĞAL BİGADİÇ ZEOLİTİ (CLİNOPTİLOLİTE) KULLANILARAK
SULU ÇÖZELTİLERDEN TEKSTİL BOYAR MADDESİ MAXİLON
BLUE GRL'İN GİDERİMİ VE OPTİMİZASYONU**

NİLGÜN VOLKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet GÜNAY (Tez Danışmanı)
Dr. Öğr. Üyesi Elif ÖZMETİN (Eş Danışman)
Dr. Öğr. Üyesi Zürriyeye GÜNDÜZ
Dr. Öğr. Üyesi Aydın TÜRKYILMAZ
Dr. Öğr. Üyesi Atilla MUTLU

BALIKESİR, EYLÜL-2020

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “Doğal Bigadiç Zeoliti (Clinoptilolite) Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Tekstil Boyar Maddesi Maxilon Blue GRL’nin Giderimi ve Optimizasyonu” başlıklı tezde;

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

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

Nilgün VOLKAN

ÖZET

DOĞAL BİGADIÇ ZEOLİTİ (KLİNOPTİLOLİTE) KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN TEKSTİL BOYAR MADDESİ MAXİLON BLUE GRL'İN GİDERİMİ VE OPTİMİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİLGÜN VOLKAN

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. AHMET GÜNAY)

(EŞ DANIŞMAN: DR.ÖĞR.ÜYESİ ELİF ÖZMETİN)

BALIKESİR, EYLÜL - 2020

Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde kullanılan bazik Maxilon Blue GRL boyasının sulu çözeltilerden Bigadiç zeoliti (klinoptilolit) ile giderimi araştırılmıştır. Kil mineralinin karakterizasyonu FTIR, XRD, XRF ve SEM analizleri ile yapılmıştır. Kullanılan kilin zeolit minerallerinden klinoptilolit olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında, sıcaklık ve pH değişiminin klinoptilolitin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesinin uygun olduğu izotermi belirlemek için Freundlich, Langmuir, BET, Temkin ve D-R izotermi denemiş ve en uygun izotermin Langmuir izotermi olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında sıcaklık, konsantrasyon, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve pH etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon kinetik modellerinden yalancı birinci derece, ikinci derece, yalancı ikinci derece ve intra-partikül modelleri denemiş, kinetik modelin yalancı ikinci dereceye uyduğu görülmüştür. Adsorpsiyon termodinamik parametreleri ΔG° , ΔH° ve ΔS° hesaplanmış, adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiği, endotermik olduğu ve adsorpsiyonun fiziksel olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon prosesinin optimizasyonu Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY)'nin Merkezi Kompozit Tasarımı'na göre yapılmış, konsantrasyon, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve pH parametrelerinin adsorpsiyon kapasitesini ve giderim verimini maksimum yaptığı şartlar belirlenmiştir. Optimizasyonda giderim verimi ve adsorbent kapasitesinin hesaplanabileceği denklemler türetilmiş, parametrelerin tekli ve ikili etkileşimlerini gösteren anova analizleri yapılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Tekstil atıksuyu, klinoptilolit, boyar madde, maxilon blue GRL, adsorpsiyon, adsorpsiyon kinetiği, optimizasyon.

ABSTRACT

THE REMOVAL AND OPTIMIZATION OF MAXILON BLUE GRL TEXTILE DYE FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING NATURAL BIGADIÇ ZEOLITE (CLINOPTILOLITE)

MSC THESIS

NİLGÜN VOLKAN

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: PROF. DR. AHMET GÜNAY)

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

BALIKESİR, SEPTEMBER - 2020

In this study, the removal of the basic maxilon blue GRL dyestuff used in the textile industry with Bigadiç zeolite (clinoptilolite), which is one of the aqueous solutions, was investigated. Characterization of the clay mineral was made by FTIR, XRD, XRF and SEM analysis. It was determined that the clay used was clinoptilolite, one of the zeolite minerals. In adsorption studies, the effect of temperature and pH on the adsorption capacity of clinoptilolite was investigated. Freundlich, Langmuir, BET, Temkin and D-R isotherms were tried to determine the isotherm where the adsorption process is suitable and it was found that the most suitable isotherm was Langmuir isotherm. In adsorption kinetics studies, temperature, concentration, solid / liquid ratio, mixing speed and pH effect were investigated. Among the adsorption kinetic models, the pseudo-first degree, second degree, pseudo-second degree, and intra-particle models have been tested and it has been observed that the kinetic model fits the pseudo-second degree. Adsorption thermodynamic parameters ΔG° , ΔH° and ΔS° were calculated, it was seen that the adsorption process occurred spontaneously, it was endothermic and the adsorption was physical. Optimization of the adsorption process was made according to the Central Composite Design of the Response Surface Methodology (RSM), and the conditions that the concentration, temperature, solid / liquid ratio and pH parameters maximize adsorption capacity and removal efficiency were determined. In optimization, the equations from which the efficiency of the removal and the adsorbent capacity can be calculated have been derived, and anova analyzes showing the single and binary interactions of the parameters have been made.

KEYWORDS: Textile wastewater, clinoptilolite, dyestuff, maxilon blue GRL, adsorption, adsorption kinetics, optimization.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Tekstil Endüstrisi Genel Tanımı	2
1.1.1 Tekstil Endüstrisi Prosesleri.....	2
1.2 Boyar Maddeler	3
1.3 Tekstil Endüstrisi Atık Suları.....	4
1.3.1 Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Genel Karakteristiği	4
1.3.2 Tekstil Atık Sularının Çevreye Etkisi	5
1.3.3 Tekstil Endüstrisi Atık Suları Arıtma yöntemleri	5
1.4 Kil Mineralleri	9
1.4.1 Zeolit Mineralleri	10
1.4.2 Zeolit Minerallerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	10
1.4.2.1 Klinoptilolit	12
1.5 Adsorpsiyon	13
1.5.1 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	14
1.5.2 Adsorpsiyon İzotermi.....	16
1.5.2.1 Langmuir İzotermi.....	16
1.5.2.2 Freundlich İzotermi	18
1.5.2.3 BET İzotermi	18
1.5.2.4 Temkin İzotermi	19
1.5.2.5 Dubinin ve Radushkevich (D-R) İzotermi	19
1.5.3 Adsorpsiyon Kinetiği	20
1.5.3.1 Birinci Derece Kinetik Model	20
1.5.3.2 Yalancı (Pseudo) Birinci Derece Kinetik Model (Lagergen Denklemi).....	21
1.5.3.3 İkinci Derece Kinetik Model	21
1.5.3.4 Yalancı (Pseudo) İkinci Derece Kinetik Model	21
1.5.3.5 İntra-Partikül Difzyon (Molekül İçi Difzyon) Modeli	21
1.5.4 Adsorpsiyon Termodinamiği	22
1.5.5 Aktivasyon Enerjisi	22
1.6 Deneysel Tasarım ve Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY)	23
1.6.1 Merkezi Kompozit Tasarım (MKT).....	23
1.7 Literatür Özeti	24
2. MATERYAL VE YÖNTEMLER	29
2.1 Klinoptilolit Kil Mineralinin Hazırlanması	29
2.2 Klinoptilolit Mineralinin Karakterizasyonu.....	30
2.3 Boyar Madde.....	33

2.4	Deneylerde Kullanılan Cihazlar.....	34
2.5	Spektrofotometre Kalibrasyonu	34
2.6	Adsorpsiyon Çalışmaları.....	34
2.7	Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları.....	35
2.8	Optimizasyon Çalışmaları.....	36
2.8.1	Deney Tasarımı	36
2.8.2	Optimizasyon Deneylerinin Yapılışı.....	36
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	37
3.1	Ön Denemeler	37
3.2	Adsorpsiyon Çalışmaları.....	39
3.2.1	Sıcaklık Etkisi	39
3.2.2	pH Etkisi	41
3.2.3	İzoterm Çalışmaları.....	44
3.2.3.1	Sıcaklık Etkisi.....	45
3.2.3.2	pH Etkisi.....	49
3.2.3.3	İzotermilerin Karşılaştırılması.....	51
3.3	Klinoptilolit Yüzeyinde Maxilon Blue GRL'nin Adsorpsiyon Kinetiği	52
3.3.1	Adsorpsiyon Hızına Sıcaklığın Etkisi	53
3.3.2	Adsorpsiyon Hızına Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi.....	55
3.3.3	Adsorpsiyon Hızına Süspansiyon Katı / Sıvı Oranı (K/S) Etkisi.....	57
3.3.4	Adsorpsiyon Hızına Karıştırma Hızının Etkisi	59
3.3.5	Adsorpsiyon Hızına pH'nın Etkisi	61
3.4	Kinetik Modeller	63
3.5	Termodinamik Parametreler	71
3.6	Aktivasyon Enerjisi.....	73
3.7	Maxilon Blue GRL'nin Adsorpsiyonuna Ait Yarı-Ampririk Kinetik Eşitlik	73
3.8	Optimizasyon	74
4.	SONUÇLAR	86
5.	KAYNAKLAR	88
	ÖZGEÇMİŞ	92

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Boyar madde içeren atık suların arıtımında kullanılan prosesler diyagramı (TÜBİTAK, 2013).	6
Şekil 1.2: Renkli atıksu üreten endüstrilerin atıksularının arıtılması sırasında uyulmakta zorlanılan deşarj parametreleri (TÜBİTAK, 2013).	8
Şekil 1.3: MFI zeolit ailesinin yapısının şematik gösterimi (Turro, 2000).	11
Şekil 2.1: Öğütülmüş klinoptilolit.	29
Şekil 2.2: Klinoptilolit kil mineralinin FTIR sonuçları.	30
Şekil 2.3: Klinoptilolit kil mineralinin XRD sonuçları.	31
Şekil 2.4: Klinoptilolit SEM analizi.	32
Şekil 2.5: Klinoptilolit Maxilon Blue GRL adsorpsiyonundan sonraki SEM analizi.	32
Şekil 2.6: Maxilon Blue GRL'nin yapısı.	33
Şekil 2.7: Maxilon Blue GRL.	33
Şekil 2.8: Kalibrasyon grafiği.	34
Şekil 2.9: Kinetik çalışmalarda kullanılan deney düzeneği (1. reaktör, 2. mekanik karıştırıcı, 3. pH-sıcaklık ölçer, 4. Termostat) (Özmetin, 2007).	35
Şekil 3.1: Ön denemeler denge süresi belirleme çalışması.	37
Şekil 3.2: Farklı pH'larda tutulan madde miktarı.	38
Şekil 3.3: Konsantrasyona göre % giderim verimi.	38
Şekil 3.4: Konsantrasyona göre tutulan boyar madde miktarı.	39
Şekil 3.5: Klinoptilolit üzerine Maxilon Blue GRL adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.	41
Şekil 3.6: Klinoptilolit üzerinde Maxilon Blue GRL adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.	43
Şekil 3.7: pH 11' in boya üzerindeki etkisi.	44
Şekil 3.8: Sıcaklık değişimine göre Langmuir izotermleri.	47
Şekil 3.9: Sıcaklık değişimine göre Freundlich izotermleri.	47
Şekil 3.10: Sıcaklık değişimine göre BET izotermleri.	48
Şekil 3.11: Sıcaklık değişimine göre Temkin izotermleri.	48
Şekil 3.12: Sıcaklık değişimine göre D-R izotermleri.	49
Şekil 3.13: pH değişimine göre Langmuir izotermi.	51
Şekil 3.14: Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL'nin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi.	54
Şekil 3.15: Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL adsorpsiyon hızına başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi.	56
Şekil 3.16: Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL'nin adsorpsiyon hızına süspansiyon katı/sıvı oranı (K/S) etkisi.	59
Şekil 3.17: Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL'nin adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi.	61
Şekil 3.18: Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL'nin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi.	63
Şekil 3.19: Farklı sıcaklıklarda Maxilon Blue GRL'nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli.	67
Şekil 3.20: Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Maxilon Blue GRL'in klinoptilolit üzerine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli.	67
Şekil 3.21: Farklı katı/sıvı oranlarında Maxilon Blue GRL'nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli.	68

Şekil 3.22: Farklı karıştırma hızlarında Maxilon Blue GRL'nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli.	68
Şekil 3.23: Farklı pH'larda Maxilon Blue GRL'nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli.	69
Şekil 3.24: Maxilon Blue GRL'nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeline göre q_e (deneysel)'le karşı q_e (hesaplanan) grafiği. ...	69
Şekil 3.25: Farklı sıcaklıklarda Maxilon Blue GRL'nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonuna ait intra partikül difizyon modeli.	70
Şekil 3.26: Farklı katı/sıvı oranlarında Maxilon Blue GRL'nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonuna ait ikinci derece kinetik modeli.	70
Şekil 3.27: Farklı karıştırma hızlarında Maxilon Blue GRL'nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik modeli.	71
Şekil 3.28: Van't Hoff eşitliği grafiği.	72
Şekil 3.29: Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisi.	73
Şekil 3.30: Deneysel sonuçlardan ve amprik eşitlikten elde edilen t/q_t değerlerinin karşılaştırılması.	74
Şekil 3.31: YYY'ye göre % Giderim verimi (deneysel- model) grafiği.	76
Şekil 3.32: % Giderim verimine göre standardize edilmiş parametre etkileri.	77
Şekil 3.33: MKT'ye göre q_e deneysel- q_e model grafiği.	78
Şekil 3.34: q_e değerlerine göre standardize edilmiş parametre etkileri.	80
Şekil 3.35: % Giderim verimi sıcaklık-pH ilişkisi contour ve surface grafikleri.	81
Şekil 3.36: % Giderim verimi sıcaklık-K/S oranı ilişkisi contour ve surface grafikleri.	81
Şekil 3.37: % Giderim verimi pH-K/S oranı ilişkisi contour ve surface grafikleri.	81
Şekil 3.38: % Giderim verimi sıcaklık-konsantrasyon ilişkisi contour ve surface grafikleri.	82
Şekil 3.39: % Giderim verimi pH-konsantrasyon ilişkisi contour ve surface grafikleri.	82
Şekil 3.40: % Giderim verimi K/S oranı-konsantrasyon ilişkisi contur ve surface grafikleri.	82
Şekil 3.41: Adsropsiyon kapasitesinde sıcaklık-pH ilişkisi contur ve surface grafikleri.	83
Şekil 3.42: Adsropsiyon kapasitesinde sıcaklık-K/S oranı ilişkisi contour ve surface grafikleri.	83
Şekil 3.43: Adsropsiyon kapasitesinde pH - K/S oranı ilişkisi contour ve surface grafikleri.	83
Şekil 3.44: Adsropsiyon kapasitesinde sıcaklık-konsantrasyon ilişkisi contour ve surface grafikleri.	84
Şekil 3.45: Adsropsiyon kapasitesinde pH-konsantrasyon contour ve surface grafikleri.	84
Şekil 3.46: Adsropsiyon kapasitesinde K/S oranı-konsantrasyon ilişkisi contour ve surface grafikleri.	84

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Boyarmaddelerin uygulama yöntemine göre sınıflandırılması (Dokuzoğlu, 2008).....	4
Tablo 1.2: Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında kullanılan çeşitli teknolojilerin değerlendirilmesi (Baburşah, 2004).	7
Tablo 1.3: Farklı arıtma proseslerinde belirli parametrelerde % giderim (Baburşah, 2004).8	
Tablo 1.4: R_L değerleri tablosu.	17
Tablo 2.1: Klinoptilolit kimyasal bileşimi.....	31
Tablo 2.2: Deney tasarımında kullanılan parametreler.....	36
Tablo 3.1: Klinoptilolit yüzeyine Maxilon Blue GRL adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi.....	40
Tablo 3.2: Klinoptilolit üzerine Maxilon Blue GRL boyasının adsorpsiyonunun pH ile değişimi.....	42
Tablo 3.3: Maxilon Blue GRL'nin pH ile değişimi	43
Tablo 3.4: Sıcaklık izoterm verileri.	46
Tablo 3.5: pH izoterm verileri	50
Tablo 3.6: Adsorpsiyon izoterm sonuçlarının karşılaştırılması.....	51
Tablo 3.7: Langmuir izotermi değerleri.....	52
Tablo 3.8: Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL'nin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi.....	53
Tablo 3.9: Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL'nin adsorpsiyon hızına başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi.....	55
Tablo 3.10: Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL'in adsorpsiyon hızına süspansiyon katı/sıvı oranı (K/S) etkisi.....	57
Tablo 3.11: Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL'nin adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi.....	60
Tablo 3.12: Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL'in adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi.....	62
Tablo 3.13: Kinetik modellerde hesaplanan değerler-1.....	65
Tablo 3.14: Kinetik modellerden hesaplanan değerler-2.....	66
Tablo 3.15: Termodinamik parametre değerleri.....	72
Tablo 3.16: YYY deney tasarımı ve sonuçları.	75
Tablo 3.17: % Giderim verimi ANOVA analizi.....	77
Tablo 3.18: q_e (mg/g) ANOVA analizi.....	79
Tablo 3.19: YYY'den elde edilen optimum koşullar ve sonuçlar.	85

SEMBOL LİSTESİ

C₀	: Başlangıç Çözelti Konsantrasyonu (mg/L)
C_e	: Denge Anındaki Çözelti Konsantrasyonu (mg/L)
cm	: Santimetre
D	: Difüzyon Katsayısı (cm ² /s)
dk	: Dakika
E_a	: Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)
g	: Gram
k₀	: Arrhenius Sabiti
k₁	: Yalancı Birinci Derece Hız Sabiti (dk ⁻¹)
k₂	: Yalancı İkinci Derece Hız Sabiti (mg.g ⁻¹ .dk ⁻¹)
K_D	: Dağılım katsayısı
K_F	: Freundlich Sabiti
k_i	: İntra-Partikül Difüzyon Hız Sabiti (mg.g ⁻¹ .dk ^{0.5})
K_L	: Langmuir Sabiti (L/mg)
m	: Adsorbent Miktarı (g)
ml	: Mililitre
N	: Freundlich Sabiti
n₀	: Merkezi Nokta Adeti
pH_{denge}	: Süspansiyon Denge pH'sı
q	: Adsorbe Edilen Madde Miktarı (mg/g)
q_e	: Dengedeki Adsorplanan Miktar (mg/g)
q_m	: Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)
q_t	: t Anındaki Adsorplanan Miktar (mg/g)
R, R_g	: Gaz Sabiti (J/molK)
r₀	: Adsorbent Tanecik Yarıçapı (cm)
R_L	: Langmuir İzotermi Boyutsuz Sabit Ayırma Faktörü
s	: Saniye
T	: Sıcaklık (°C, K)
t	: Zaman
t_{1/2}	: Yarılanma Süresi
V	: Çözelti Hacmi (L)
ΔG°	: Gibbs Serbest Enerjisi (J/mol)
ΔH°	: Entalpi (J/mol)
ΔS°	: Entropi (J/molK)
μm	: Mikrometre, Mikron

KISALTMALAR

BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
K/S	: Süspansiyon Katı/Sıvı Oranı
KDK	: Katyon Değişim Kapasitesi
KH	: Karıştırma Hızı, rpm
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
meq	: Miliekivalent gram
MKT	: Merkezi Kompozit Tasarım
N	: Azot
RSM	: Response Surface Methodology
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işını Kırınımı
XRF	: X-Işını Floresansı
YYY	: Yanıt Yüzey Yöntemi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen, fikir ve tavsiyelerinden faydalandığım saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Ahmet GÜNAY ve Dr. Öğr. Üyesi Elif ÖZMETİN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Bilgi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan çok değerli hocalarım Arş. Gör. Elif ÇALGAN, Arş. Gör. Yeliz SÜZEN ve Dr. Öğr. Üyesi Züriye GÜNDÜZ'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Maddi manevi her türlü desteklerinden dolayı annem Behiye VOLKAN'a ve babam Ahmet VOLKAN'a çok teşekkür ederim.

Balıkesir, 2020

Nilgün VOLKAN



1. GİRİŞ

Gün geçtikçe artan nüfus ve endüstriyel faaliyetler hava, su ve toprağın kirlenmesine sebep olurken, küresel ısınma ve çeşitli etkenlerle doğal kaynakların azalması evrensel bir sorun haline gelmiştir. Bu nedenle dünyada ve ülkemizde kanunlar ve yönetmelikler çıkartılarak, yaptırımlar sayesinde kaynakların korunması ve çevre kirliliğinin azaltılması önem arz etmektedir.

Yeryüzünde bol miktarda su bulunmasına rağmen bu suyun sadece %1'lik kısmı içme ve endüstriyel kullanım amaçları için uygundur. Geriye kalan kısmı ise büyük oranda tuzlu, az bir miktarı da kar ve buz halinde bulunmaktadır. Havada ve toprakta mevcut olan kirliliklerin yağmur, kar gibi etkenler ile bu kadar sınırlı olan su kaynaklarına karışması aynı zamanda endüstriden kaynaklı kirleticilerin su kaynaklarına deşarjı kullanılabilir suyun daha da azalmasına neden olmaktadır.

Deri, tekstil, kağıt, boya, kozmetik, plastik ve yiyecek gibi endüstrilerden çıkan renkli atık sular içerdikleri renk, organik ve inorganik maddeler nedeniyle önemli problemler yaratmaktadır. Özellikle tekstil endüstrisi atık suları hacim ve kirleticiliği yüksek, toksik, kansorejen bileşikler içeren yüksek konsantrasyonda renkli atık sulardır. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddelerin, liflerin ve kimyasalların çok çeşitli olması çıkış suyunun arıtılması güç bir atık su haline gelmesine neden olmaktadır. Bu nedenle alışlagelen atıksu arıtma tesisleri tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında yeterli olamamaktadır.

Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında koagülasyon, flokülasyon, filtrasyon, biyolojik ayırıştırma, elektroliz, fenton oksidasyon, ozonlama, fotokataliz, ultrases ve adsorpsiyon gibi prosesler kullanılır. Arıtılacak atık suyun özelliklerine ve şartlarına göre her prosesin avantaj ve dezavantajları vardır. Bu avantaj ve dezavantajlar göz önünde bulundurularak ucuz, yeniden kullanılabilen, kolay bulunabilen ve uygulanabilen bir proses seçilmelidir. Buna dayanarak ülkemizde bolca bulunan kil minarellerinin adsorbent olarak adsorpsiyon prosesinde kullanılması, kolay bulunabilmesi ve uygulanabilmesi, diğer adsorbentlere göre daha düşük maliyetli olması nedeniyle avantajlıdır.

Zeolitlerin silis içeriği, tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafif olma, küçük kristallerin gözenek yapısı, iyon değişikliği yapabilme, adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda tercih edilme nedenlerinden olan başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleridir. Son yıllarda zeolitler önemli bir endüstriyel hammadde

haline gelmiştir. Zeolitlerin kullanım alanları kirlilik kontrolü, tarım-hayvancılık, enerji, maden-metalürji ve diğer alanlar olmak üzere beş ana bölüme ayrılabilir.

Bu çalışmada Balıkesir-Bigadiç yöresinden çıkarılan, ucuz ve kolay bulunabilen zeolit (klinoptilolit) kullanılarak sulu çözeltilerden Maxilon Blue GRL boyar maddesinin giderimi ve optimizasyonu amaçlanmıştır.

1.1 Tekstil Endüstrisi Genel Tanımı

Tekstil sektörü, çok sayıda alt sektörü bulunan heterojen bir yapıya sahiptir. Tekstil endüstrisi imalat prosesinde terbiye, boyama, baskı, apreleme gibi yaş (ıslak) işlemler ile dokuma, örme, eğirme, kurutma, fikse gibi kuru işlemler kullanılmaktadır. Talebe göre kullanılan boyar madde, lif türü ve prosesler farklılıklar gösterebilmektedir. Fakat kullanılan hammaddeler esas alınır ise tekstil endüstrisi genel olarak yünlü, pamuklu ve sentetik olarak üç gruba ayrılabilir. Tekstil endüstrisi genel olarak; elyaftan iplik üretimi, iplikten kumaş üretimi ve kumaştan nihai ürün elde edilmesi olarak sıralanabilir (TÜBİTAK, 2013). Bu işlemler sonunda doğal fiberlerin, boyaların, proses yardımcıları ve ürünlerin çeşitliliğinden ayrıca tekstil atık suyunun kimyasal özellikleri tüketici eğilimlerine göre hızla değişim gösterdiğinden dolayı geleneksel arıtma tesisleriyle istenen oranda arıtılamayan, aşırı karmaşık kimyasal yapı ve çeşitlilikte atıksular açığa çıkmaktadır. Bu sebeple diğer endüstrilere göre deşarj hacmi ve çıkış suyu kompozisyonuna bakıldığında çevreyi en çok kirleten endüstri olarak nitelendirilmektedir (Kaykıoğlu & Debik, 2006).

1.1.1 Tekstil Endüstrisi Prosesleri

Tekstil endüstrisinde genel olarak yapılan işlemler haşılama, yıkama ve haşıl giderme, ağartma, mersevizasyon, boyama, apreleme olarak sınıflandırılabilir.

Haşılama, dokuma esnasında çok ince ipliklerin kopmaması için dekstrin ve nişasta gibi maddelerin kullanıldığı bölümdür. Boyama ve apreleme kısmına temiz kumaş hazırlamak için haşıl maddelerinin ortadan kaldırılması gereklidir. Bunu için yıkama ve haşıl giderme prosesinde nişastanın hidrolizi için enzimler, deterjanlar, sodyum bisülfid, sodyum hidroksit, klor, silikatlar ve asitler kullanılır. Ağartma, ipliklerin renginin ve kirliliğinin giderilmesi için sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksit gibi güçlü oksitleyicilerin kullanıldığı prosestir. Mersevizasyon prosesi ise malzeme özelliklerinin geliştirilmesi

amacıyla pamuklu ipliklerin veya kumaşların işlenmesi işlemidir. Kumaş ya da pamuklu iplikler bu proste yıkanır, hidroklorik veya sülfürik asit ile nötralize edilir. Kumaş ve ipliğe istenen renklerinin verildiği boyama prosesinde boyama işlemi çeşitli yollarla ve yardımcı kimyasallar ile yapılır. Boyama işleminde boyalar genellikle sıcak çözeltiler ile uygulanır. Bu işlemden sonraki proseslerde sürekli boya eriyiği ile karşılaşılacak ve çıkış suyunda bulunacaktır. Kumaşın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirildiği sonra işlem aprelemedir. Apreleme işlemi ile görünüş, yumuşaklık, pürüzsüzlük, parlaklık ve sağlamlık gibi özelliklerin iyileştirilmesi yapılır. Bu işlemler sırasında reçineler ve çinko klorit, dekstrin kolası ve nişasta (kola), çeşitli özel kimyasallar ve yumuşatıcı maddeler kullanılır (Yıldız, 2020).

1.2 Boyar Maddeler

Binlerce yıllık geçmişe sahip olan boyalar önceleri sadece bitkisel ve hayvansal kökenli doğal boyalarken, 19. yüzyıl ortalarında itibaren sentetik olarak üretilmeye başlanmıştır. Günümüzde kullanılan boyaların çok büyük bir kısmı petrolden ya da kömür katranından elde edilen benzen grubu hidrokarbonlardan üretilmektedir (Özmetin, 2007).

Tablo 1.1'de boyaların uygulama yöntemine göre karakteristik yapıları, boyalara göre kullanılan elyaf tipi ve boya-elyaf arasındaki tutunma mekanizması verilmiştir.

Tablo 1.1: Boyarmaddelerin uygulama yöntemine göre sınıflandırılması (Dokuzoğlu, 2008).

Boya sınıfı	Karakteristik	Elyaf tipi	Boya-elyaf tutunma mekanizması
Asit	<ul style="list-style-type: none">anyoniksuda çözünürlüğü yüksekyaş haslıkları zayıf	<ul style="list-style-type: none">naylonyün	<ul style="list-style-type: none">iyonik bağ
Metal kompleks asit boya	<ul style="list-style-type: none">anyoniksuda çözünürlüğü düşükyaş haslıkları iyi	<ul style="list-style-type: none">naylonyün	<ul style="list-style-type: none">iyonik bağ
Direk	<ul style="list-style-type: none">anyoniksuda çözünürlüğü yüksekyaş haslıkları zayıf	<ul style="list-style-type: none">pamukviskon	<ul style="list-style-type: none">iyonik bağ
Bazik veya katyonik	<ul style="list-style-type: none">katyoniksuda çözünürlüğü yüksek	<ul style="list-style-type: none">akrilik	<ul style="list-style-type: none">iyonik bağ
Dispers	<ul style="list-style-type: none">kolloidal dispersiyonsuda çözünürlüğü çok düşükyaş haslıkları iyi	<ul style="list-style-type: none">polyesternaylonakrilikselüloz asetat	<ul style="list-style-type: none">kolloidal impregnasyonadsorpsiyon
Reaktif	<ul style="list-style-type: none">anyoniksuda çözünürlüğü yüksekyaş haslıkları iyi	<ul style="list-style-type: none">pamukyünviskon	<ul style="list-style-type: none">kovalent bağ
Sülfür	<ul style="list-style-type: none">kolloidalsuda çözünmezyaş haslıkları iyi	<ul style="list-style-type: none">pamukviskon	<ul style="list-style-type: none">boya banyoda ipliğe çöktürülür
Vat	<ul style="list-style-type: none">kolloidalsuda çözünmezyaş haslıkları iyi	<ul style="list-style-type: none">pamukviskon	<ul style="list-style-type: none">boya banyoda ipliğe çöktürülür
Azoik	<ul style="list-style-type: none">kolloidalsuda çözünmezyaş haslıkları iyi	<ul style="list-style-type: none">pamukviskon	<ul style="list-style-type: none">boya banyoda ipliğe çöktürülür
Mordan veya krom	<ul style="list-style-type: none">anyoniksuda çözünüryaş haslıkları iyi	<ul style="list-style-type: none">yün	<ul style="list-style-type: none">iplik-krom-boya kompleksi

1.3 Tekstil Endüstrisi Atık Suları

1.3.1 Tekstil Endüstrisi Atık Sularının Genel Karakteristiği

Tipik bir tekstil endüstrisi atık suyunun bileşimi;

- Prosesteki birçok reaksiyonun yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesinden dolayı ortaya çıkan yüksek sıcaklık,
- Yerel atık suların organik madde ortalama değerine karşılık gelecek kadar organik maddeler ile kirlenme,
- Molekül ağırlığı yüksek olan sentetik yardımcı tekstil maddelerinden ve boyalardan kaynaklı kritik kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) değerleri,

- Suda önemli oranda kalan boyalardan kaynaklı yoğun renk,
- Yardımcı maddelerin tuz özelliklerini taşımasından dolayı yüksek elektriksel iletkenlik değerleri,
- Bazı durumlarda boyanın içindeki halojen, kükürt ya da ağır metal ve klorlanmış ağartma maddelerinden dolayı yüksek adsorplanmış oksihalojenür değerleri,
- Yüksek sülfid ve ağır metal konsantrasyonları ayrıca sert suların proses suyu olarak kullanılabilmesi amacıyla yumuşatma işleminde kullanılan fosfatların eklenmesinden dolayı yüksek fosfat içeriği gibi özellikler ile karakterize edilirler (Rott & Minke, 1999).

1.3.2 Tekstil Atık Sularının Çevreye Etkisi

Çevre kirliliği genel anlamda cansızların üzerinde yapısal zararlar oluşturan ve niteliklerini bozan, canlı tüm varlıkların ise yaşamını olumsuz etkileyen maddelerin hava su ve toprağa karışmasıdır.

Tekstil atıksuları, biyolojik olarak ayrışmayan aynı zamanda toksik maddeler içeren çok çeşitli bileşenlerden oluşmaktadır. Boya, nişasta ve deterjan gibi organik maddelerin suyun oksijenini tüketmesi, suyu kimyasal ve biyolojik değişime uğratmakta bu ise sulu ortamlarda ciddi problemlere neden olmaktadır. İnorganik maddeler ise içerdikleri yüksek oranda tuzdan dolayı su kullanımını olumsuz yönde etkilemektedir. Bakır, krom, çinko gibi metaller ise toksik etki yapmaktadırlar (Baburşah, 2004).

Tekstil atık suları içerdikleri boyar maddeler nedeniyle alıcı ortama deşarj edildiklerinde çevreye büyük zarar vermektedir. Her yıl işletme ve imalat işlemleri esnasında kullanılan boyar maddelerin bir kısmı kaybolur. Kaybedilen bu boyar maddelerin %20'si çevreye salınarak kirliliğe neden olur (El-Shishtawy & Melegy, 2001). Çevreye salınan boyar maddeler renk verdiği için estetik olarak rahatsız edicidir.

1.3.3 Tekstil Endüstrisi Atık Suları Arıtma yöntemleri

Suyun farklı amaçlarla kullanılması neticesinde atık suya dönüşerek, kimyasal, fiziksel ve bakteriyolojik yönden bazı özelliklerin tekrar kazandırılması için uygulanan arıtıma

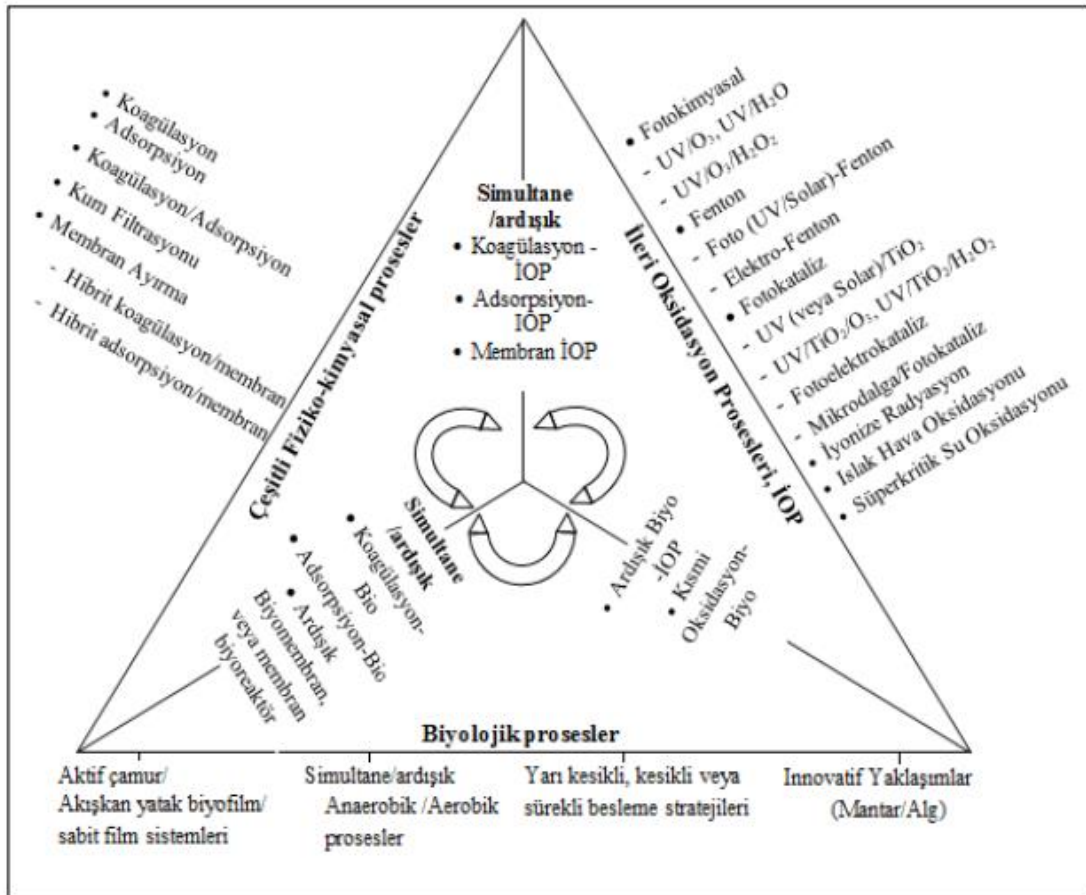
işlemlerine, atık su arıtımı denilmektedir. Atık suyun özelliğine göre kullanılacak olan arıtma prosesleri farklılık göstermektedir (Hai, Yamamoto, & Fukushi, 2007).

Tekstil endüstrisinden çıkan atık sular yüksek debili ve arıtılması zor sulardır. Bu yüzden tekstil atık sularının arıtımında kullanılacak proses seçimi çok önemlidir. Atık suyun karakterine göre uygun seçim yapılmaması işletme sırasında birçok sorunun çıkmasına ve iyi bir arıtım yapılamamasına neden olur.

Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında kullanılan prosesleri üç ana başlık altında inceleyebiliriz. Bunlar;

1. Fiziko-kimyasal prosesler.
2. İleri oksidasyon prosesleri.
3. Biyolojik proseslerdir.

Şekil 1.1’de bu başlıklar altındaki prosesler verilmiştir.



Şekil 1.1: Boyar madde içeren atık suların arıtımında kullanılan prosesler diyagramı (TÜBİTAK, 2013).

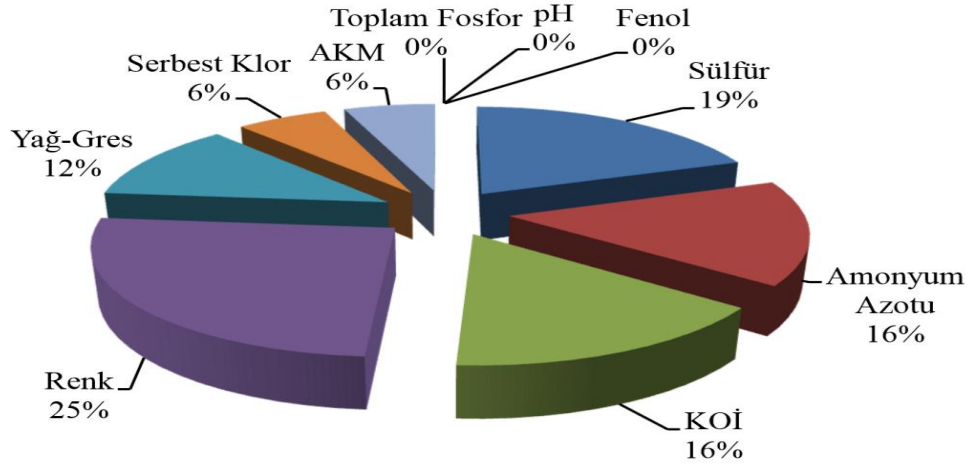
Tablo 1.2’de tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında kullanılan çeşitli teknolojilerin değerlendirilmesi yapılmıştır. Buna göre incelen proseslerin uygulama adımları, uygulama yerleri, performansları ve ortaya çıkan dezavantajları değerlendirilmiştir.

Tablo 1.2: Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında kullanılan çeşitli teknolojilerin değerlendirilmesi (Baburşah, 2004).

Proses	Uygulama Adımı	Uygulama Yeri	Performans	Dezavantajları
Fenton Oksidasyonu	Ön Arıtma	Güney Afrika’daki birçok tam ölçekli tesis	Tam renk giderimi, düşük maliyet ve işletme maliyeti	Asidik pH Çamur oluşumu
Elektroliz	Ön Arıtma	Pilot Ölçekli	Tam renk giderimi, ucuz	Köpüklenme
Filtrasyon	Ana veya son arıtma	Güney Afrika’da yaygın kullanım	Yüksek performans, su ve tuz geri kullanımı	Konsantre akımın ele alınması ve bertarafı
Biyolojik Ayrıştırma Aktif Çamur	Ana arıtma	Geniş kullanım alanı	KOİ, N giderimi	Yüksek artan KOİ, N, renk ve deterjan
Sıralı Anaerobik Aerobik	Ana arıtma	Çok az raporlama	KOİ, renk ve toksiklerin daha iyi giderimi	Kalıcı KOİ ve renk
Koagülasyon, Flokülasyon	Ön, ana ve son arıtma	Geniş kullanım	Tam renk giderimi, suyun geri kullanımı	Her zaman etkili değil, çamur bertarafı
Ozonlama	Son Arıtma	Tam ölçekli	Tam renk giderimi, suyun geri kullanımı	Pahalı, aldehit oluşumu
Adsorpsiyon (karbon, kil, biyomass)	Ön ve son Arıtma	Laboratuvar veya tam ölçekli, adsorbent tipine bağlı olarak	Yeni adsorbentler etkili ve ucuz, su geri kullanımı	Yüksek bertaraf veya rejenerasyon maliyeti
Fotokataliz	Son arıtma	Pilot ölçekli	Renk ve toksik giderimi	Sadece son arıtma amaçlı

Yapılan bir TÜBİTAK projesinde, renkli atık su üreten endüstrilerin atık su arıtma tesislerinde gözlenen en önemli sorunların belirlenmesi amacıyla yaptığı ankette firmaların %47’si cevap vermemiş olup %46’sı sorun olduğunu, %7’si ise sorun olmadığını belirtmiştir. Cevap veren firmaların üzerinden değerlendirildiğinde %13’ünün sorun yaşamadığı, %87’sinin sorun yaşadığı sonucuna ulaşılmıştır (TÜBİTAK, 2013).

Şekil 1.3’e göre renkli atık su üreten endüstrilerin atıksularının arıtımı sırasında uyulmakta zorlanılan deşarj parametreleri verilmiştir. Ankette, en sık belirtilen parametre renk olup ankete katılanların firmaların %25’i tarafından renk gideriminde sorun yaşadığı belirlenmiştir.



Şekil 1.2: Renkli atıksu üreten endüstrilerin atıksularının arıtılması sırasında uyulmakta zorlanılan deşarj parametreleri (TÜBİTAK, 2013).

Tablo 1.3: Farklı arıtma proseslerinde belirli parametrelerde % giderim (Baburşah, 2004).

Arıtma Prosesi	BOI ₅	KOİ	TAM	Yağ Gres	Renk
Ön Arıtma					
Izgaradan geçirme	0-5	-	5-20	-	-
Dengeleme	0-2	-	-	-	-
Nötralizasyon	-	-	-	-	-
Kimyasal Pıhtılaştırma	40-70	40-70	30-90	90-97	0-70
Flotasyon	30-50	20-40	50-60	90-98	-
Biyolojik Arıtma					
Konvansiyonel aktif çamur ve çöktürme	70-95	50-70	85-95	0-15	-
Uzun havalandırılmalı sistem ve çöktürme	70-94	50-70	85-95	0-15	-
Havalandırılmalı lagün ve çöktürme	60-90	45-60	50-80	0-10	-
Aerobik Lagün	50-80	35-60	50-80	0-10	-
Damlatılmalı Filtre	40-60	20-30	-	-	-
Üçüncü Kademe Arıtma					
Kimyasal Pıhtılaştırma	40-70	40-70	30-90	90-97	0-70
Karışık Ortamlı Filtrasyon	25-40	25-40	80	-	-
Karbon Adsorpsiyonu	25-40	25-60	25-40	-	80-90
Klorlama	0-5	0-5	-	0-5	0-5
Ozonlama	-	30-40	50-70	-	70-80
İleri Arıtma					
Sprey sulama	90-95	80-90	95-98	-	-
Evaporasyon	98-99	95-98	99	-	-
Ters Osmoz	95-99	90-95	95-98	-	-

Farklı arıtma proseslerinin incelendiği Tablo 1.3' te renk gideriminde en yüksek verim aktif karbon kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesinde elde edilmiştir.

1.4 Kil Mineralleri

Kil mineralleri esas olarak alüminyum hidrosilikatlar olmasına rağmen minerellerin bazılarında alüminyumun yerini tamamen veya kısmen Fe veya Mg alır. Bazı killer tek bir kil mineralinden ibaretken çoğu birkaç mineralin karışımıdır. Killer içinde kil minerallerinin yanında kuars, feldspat, kalsit ve pirit gibi kil olmayan mineraller bulunur. Ayrıca birçok kil bünyesinde suda çözünebilir tuzları ve organik maddeleri bulundurur (Özmetin, 2007).

Killerin özelliklerini, kil minerallerinin ve kil minerali olmayan maddelerin bileşimi, çözünebilir tuzlar, organik materyaller, değişebilen iyonlar ve kilin yapısı gibi beş ana faktör belirler. Bu beş faktörden en önemlisi kil minerallerinin bileşimidir. Bir kil mineralinin en uygun kullanım şekli kil mineralinin bileşiminin belirlenmesi ile ortaya çıkar (Arasan, 2015).

Killerin tanımlanması için geliştirilen birçok yöntem vardır. Kayaçlar hakkında karar vermek oldukça zordur bu yüzden birkaç yöntem ile analiz yapılır ve çıkan sonuçlar birleştirilir. Böylece kayaçlar içinde bulunan kil ve kil dışı mineraller belirlenerek karar verilir.

Killerin tanımlanması için uygulanan;

- Kimyasal analiz (KA),
- X-ışınları difraksiyonu (XRD),
- Termal analizler (DTA-TGA) en temel yöntemlerdir

Daha ayrıntılı araştırmalar için;

- Taramalı elektron mikroskopisi (SEM),
- İnfrared spektroskopisi (IR),
- Petrografik mikroskopisi,
- Boya adsorpsiyonu ve diğer bazı optik yöntemler kullanılmaktadır (Arasan, 2015).

1.4.1 Zeolit Mineralleri

Zeolitler, çevremizdeki dünyanın çoğunu oluşturan toprağa, kuma, minerallere ve killere yakın akrabalar olan inorganik katılardır. 1756 yılında bir bakır madeninde İsveçli mineralog Cronstedt tarafından bulunmuş ve 21. yüzyılın endüstriyel hammaddesi olarak anılmıştır. Yeni keşfedilen bu mineral ısıtıldığında yapısındaki suyun köpürerek çıkmasından dolayı Cronstedt bu kristalleri zeo, “kaynatmak” ve litos, “taş” yani Yunanca’da kaynayan taş anlamına gelen “zeolit” olarak adlandırmıştır (Turro, 2000).

Dünya genelinde zeolitler 1950 yılından itibaren çıkarılmaya başlamıştır. Bu güne kadar yapılan çalışmalarda doğada 40’tan fazla doğal zeolit minerali tespit edilmiş ayrıca 150’yi aşkın yapay zeolit üretilmiştir. Tespit edilen bu 40 zeolitten yalnızca klinoptilolit, mordenit, heulandit, filipsit, analsim, ferrierit ve şabazit yeterli miktarda ve saflıkta bulunmaktadır. Türkiye’de ise 1971 yılından itibaren saptanmaya başlamıştır. Ülkemizde zeolit minerallerinin büyük bir kısmını başta klinoptilolit olmak üzere analsim ve hōlandit oluşturmaktadır ancak azda olsa diğer zeolit minerallerinede rastlanmaktadır. Ülkemizde 500 milyon ton zeolit rezervi ile Balıkesir Bigadiç yöresi önemli bir yere sahiptir (Akdoğan, 2018).

Zeolitler tetrahedral molekül ağından oluşan yüksek iyon değişim kapasitesine sahip kristal yapıya sahip metal silikatlardır. Hidrotermal bir takım reaksiyonlarla sodyum alümina silikat ya da diğer silika kaynaklarından yapay zeolitler elde edilir. Doğal zeolitler polar yapıdadır ancak alüminyumsuz silika kaynaklarından polar olmayan zeolitler sentezlemek mümkündür (Kayman, 2009).

1.4.2 Zeolit Minerallerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Zeolit mineralleri, içerisinde alkali ve/veya toprak alkali katyonlarla, gözeneklerinde su moleküllerinin bulunduğu üç boyutlu mikro gözenekli kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatlardır. Denklem 1.1’de genel kimyasal formülleri verilmiştir.

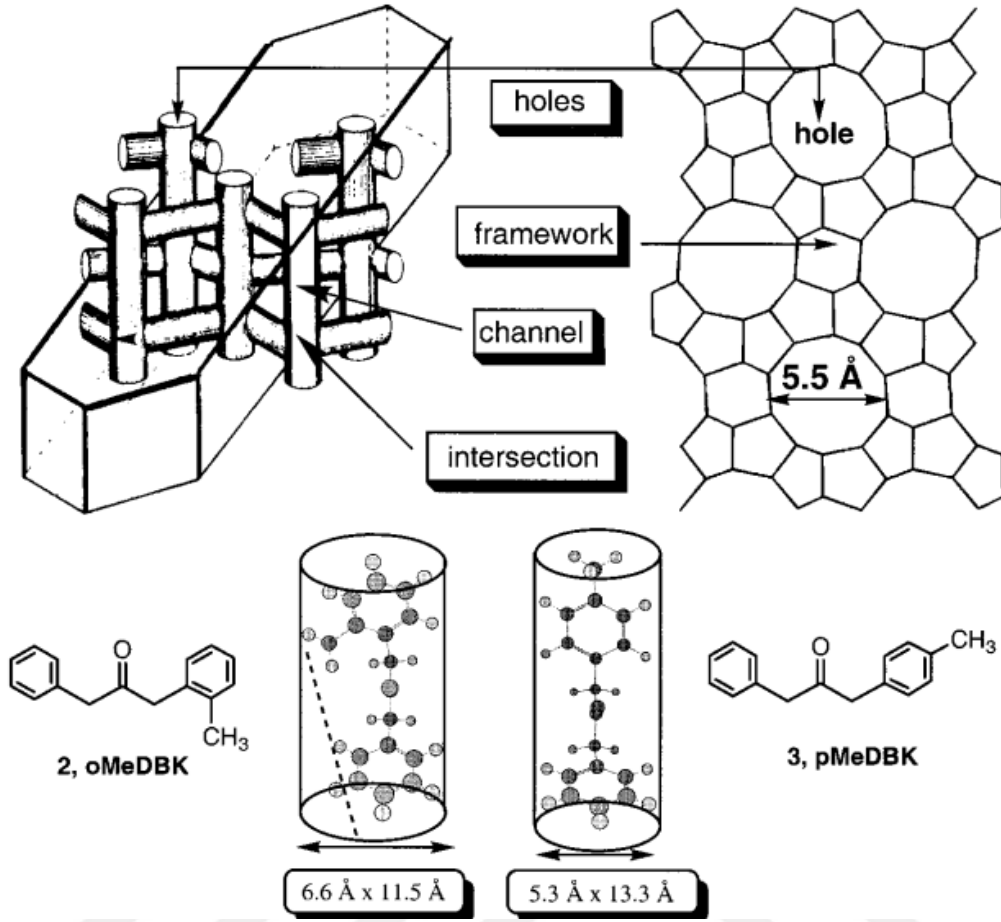


Bu denklemde;

M: tek değerlikli (alkali metal) veya iki değerlikli bir katyondur (toprak alkali metal),

n: katyon yükü,

z: su moleküllerinin sayısını ifade etmektedir (Akdoğan, 2018).



Şekil 1.3: MFI zeolit ailesinin yapısının şematik gösterimi (Turro, 2000).

Köşeler, köşeler arasındaki çizgilerle temsil edilen oksijen atomu köprüleriyle bağlı Si atomlarını veya Al atomlarını temsil eder. Dahili boşluk alanı yapısı bir kristale göre solda gösterilmiştir. Dış yüzey sağda gösterilir. Hesapta tartışılan iki ketonun minimal silindirik enine kesitleri şeklin altında gösterilmiştir. Orto izomer (2), iç yüzeye erişime sahip değildir çünkü minimum kesiti dış yüzeydeki deliklerden daha büyüktür. Para izomerinin (3) iç yüzeye erişmesine izin verilir (Turro, 2000).

Zeolitler yüksek sıcaklıkla maruz kaldıklarında yapılarındaki kanallarda hareketli halde olan iki ve tek değerlikli katyonlar diğer iyonlarla yer değiştirebilirler. Zeolitler bu özelliklerinden dolayı çoğunlukla dağıtım adsorpsiyonunda uygulanır. Doğalgazdan karbondioksit uzaklaştırılmasında, reforming gazından karbonmonoksit gideriminde, proses havasının kurutulmasında ve atık sularda ağır metal giderimi gibi endüstriyel alanlarda zeolitler kullanılmaktadır (Kayman, 2009).

1.4.2.1 Klinoptilolit

Doğal zeolit minerallerinden olan klinoptilolit diğer minerallere göre avantajlarından dolayı ayrı bir öneme sahiptir. Klinoptilolite volkanik sedimentlerde diğer zeolit minerallerine göre daha sık rastlanmaktadır. Bu sebeple klinoptilolit doğal zeolit kullanılan alanların neredeyse tamamında kullanılır. Elde edilebilirlik ve duyarlılık açısından klinoptilolit en ekonomik zeolit mineralidir (Merkle & Slaughter, 1967).

Klinoptilolit zeolit mineralinin birim hücresinde genellikle 24 su molekülü ve 72 oksijen atomu bulunur (Abusafa & Yücel, 2002). Klinoptilolitin monoklinik kristal örgü yapısı $[(Al_6Si_{30}O_{72})].24H_2O$ veya $(Na_6K_2CaMg)_3[(AlO_2)_6(SiO_2)]_{30}24H_2O$ formülleri ile gösterilir. Klinoptilolit ile hölandit minerali oldukça benzer olduğundan ayırt etmek oldukça zordur. Araştırmacılar aşağıdaki kriterlere bakarak hangisi olduğuna karar verilebilmektedir.

- Klinoptilolit mineralinin birim hücresinde $Na+K > Ca$ koşulu vardır. $(Na+K)/(Na+Ca+Mg+K)$ oranı 0,5'den büyükse olursa mineral hölandit, küçük olursa klinoptilolittir.
- $(Na+K)/(Mg+Ca)$ oranı 0,69'dan büyük ise klinoptilolit, küçük ise hölandittir.
- Si/Al oranı 4'den büyük ise klinoptilolit, küçük ise hölandittir.
- Hölandit ortalama 350°C'de faz dönüşümüne uğrarken klinoptilolit 800°C'ye kadar yapısını korumaktadır (Çalgan, 2016).

Klinoptilolit yapısında başta Na olmak üzere en çok bulunan katyonlar K, Ca ve Mg'dur. Kristal yapısında bulunan SiO_4 ve AlO_4 tetrahedralleri birleşerek ikincil yapı birimi olarak adlandırılan kompleks 4-4-1 halkalarını oluştururlar. Bu ikincil yapı birbirleri ile farklı şekilde birleşirken boşluk sistemi olarak adlandırılan iki boyutlu oyukları ve kanalları oluştururlar. Bu oyuk ve kanallarda su molekülleri ve değişebilir katyonlar yer alır. Katyonların 2.1-5.3 meq/gr aralığında iyon değişim kapasitesine sahip olması klinoptilolitin diğer kil minerallerine göre 2-10 kat daha fazla iyon değişim kapasitesine ulaşmasını sağlar. Klinoptilolitin kristal yapısında yer alan özellikle Na ve Ca katyonları evsel ve endüstriyel sıvı atıklar içerisinde kirletici olarak bulunan inorganik ve organik katyonlar ile kolay bir şekilde yer değiştirebilir. Ayrıca içme ve atık sularda bulunan amonyumun uzaklaştırılmasında, ağır metal ve gaz halindeki organik kirleticilerin giderim işlemlerinde de kullanılmaktadır (Ersoy, 2000).

1.5 Adsorpsiyon

Maddenin bir ortamda tutulmasına sorpsiyon, molekül, iyon veya atomların bir katı yüzeyde tutunmasına adsorpsiyon denir. Maddeyi tutan yüzeye adsorbent, yüzeyde tutunan maddeye ise adsorban denir. Yüzeyde tutunan maddenin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon adı verilir. Adsorpsiyon, adsorbanın fonksiyonel gruplarından dolayı oluşur, adsorbent kararlı bir bağ oluşturmak için etkileşir. Adsorbent yüzeyine aktif merkez denir ve burada yer alan atomlar arasındaki bağ kuvvetleri tam olarak doyurulmadığı için yabancı moleküllerin adsorpsiyonu gerçekleşir. Adsorbent üzerinde bulunan adsorban kendisinden daha kuvvetli adsorplanan adsorban tarafından yer değiştirir. Yer değiştiren adsorban adsorbent tarafından serbest bırakılır ya da desorplanır (Demir & Yalçın, 2014).

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorbentler doğal ve yapay olarak, doğal adsorbentler ise kendi içlerinde organik ve inorganik adsorbentler olarak ikiye ayrılır. Doğal adsorbentler, doğada kendiliğinden bulunur, ucuz, zehirsiz, çevreye zarar vermez ve tekrar kullanılabilir. Yapay adsorbentler ise fabrikalarda sentetik olarak üretilir. Üretilmeleri zor, yüksek maliyetli, zehirli olabilen ve çevreye zararlı olabilen maddelerdir. Yapay adsorbentlerin olumlu yanı ise istenilen özelliklere göre tasarlanabilmeleridir.

Atıksu arıtımında adsorpsiyon, düşük maliyetli olması yüksek oranda giderim sağlaması ayrıca tasarımı ve uygulaması kolay olması sebebiyle sıklıkla tercih edilen bir arıtma yöntemidir. Özellikle tekstil atık sularının arıtımında, arıtmadan sonra zararlı parçacıklar bırakan bazı giderim yöntemlerine göre boyayı parçalamadan atık sudan tümüyle ayırması en büyük avantajıdır. Bu sayede boyar maddenin giderimi sırasında kansorejen medde oluşma riskini ortadan kaldırır (Çiçekçi, 2019).

Üç çeşit adsorpsiyon tipi vardır bunlar aşağıda verilmiştir.

- Fiziksel adsorpsiyon
- Kimyasal adsorpsiyon
- Değişim (exchange) adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorban ve adsorbent arasındaki düşük çekim kuvveti olan Wan der Waals kuvvetlerinin etkileşimi ile meydana gelir. Bu kuvvet birbirleriyle kimyasal etkileşime girmeyen atomlar için çekici etki yaratır. Adsorplanan madde adsorbentin üzerinde hareketli haldedir yüzeyde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir yani geri dönüşümlüdür. Kimyasal adsorpsiyonda ise

kimyasal bağlar oluştuğundan adsorplanan madde ile adsorbent arasında daha kuvvetli bir çekim söz konusudur. Genellikle adsorbent üzerinde bir molekülle tek tabaka oluşturan adsorban molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler. Kimyasal adsorpsiyonda bağlar çok kuvvetli olduğundan tersinmezdir (Özdemir, 2005).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun arasında en sık görülen fark adsorpsiyonun ısısidir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon ısısı 40 – 400 kJ/mol iken fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon ısısı, yoğuşma ısısı kadardır ve genellikle 10 – 20 kJ/mol 'ü geçmez. Fiziksel adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi gerekmediği için düşük sıcaklıklarda bile adsorpsiyon oranı çok yüksektir. Diğer taraftan kimyasal adsorpsiyon, aktivasyon enerjisi gerektirir; adsorpsiyon sıcaklığa bağlıdır ve adsorpsiyon oranı düşüktür (Zahoor, 2011)

Değişim (exchange) adsorpsiyonu elektiriksel çekim ile gerçekleşmektedir ve iyon değişimi bu sınıfta yer almaktadır. Bu adsopsiyon tipinde adsorban ve adsorbent yüzeyi üzerindeki zıt elektiriksel yüklerin birbirini çekmesi önemlidir (Yıldız, 2020).

Adsorpsiyon olayında genel olarak belli bir sıcaklıkta adsorbent, artan adsorban konsantrasyonlarını içeren çözeltiler ile temas ettirilir. Dengeye geldikten sonra çözelti fazında kalan adsorban miktarı hesaplanır. Adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyondan sonraki çözelti konsantrasyonları farkından adsorplanan madde miktarı bulunur. Adsorpsiyon ve desorpsiyon eşitlendiğinde adsorpsiyon olayı dengeye geldiği farz edilir (Fil, 2007).

1.5.1 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Adsorbentin yapısı
- Adsorbentin tanecik boyutu
- Adsorbentin yüzey alanı
- Adsorbanın molekül büyüklüğü
- Adsorbanın çözünürlüğü
- Karıştırma hızı
- Temas süresi
- pH
- Sıcaklık

Adsorbentin yapısı, tanecik boyutu ve yüzey alanı adsorpsiyon hızında en etkili olan faktörlerden biridir. Örneğin tanecik boyutunun küçülmesi yüzey alanını arttırdığından daha fazla molekülün yüzeye tutunmasını sağlayacak ve adsorplama kapasitesini arttıracaktır.

Adsorbanın molekül büyüklüğü molekül ağırlığı ile alakalıdır. Molekül büyüklüğü taşınabilme özelliği ve gözeneklere difüzyonunda önemli rol oynar. Yani molekül büyüklüğü (ağırlığı) azaldıkça adsorpsiyon hızı artar (Yıldız, 2020). Adsorbanın çözücü içerisindeki çözünürlüğü adsorpsiyon hızı ile ters orantılıdır. Yani adsorbanın çözünürlüğünün yüksek olması daha kuvvetli çözücü-çözünen bağı anlamına ve adsorplanma hızının daha az olması anlamına gelir. Adsorban konsantrasyonunun artması ise adsorpsiyon hızını arttırmaktadır (Çiçekçi, 2019).

Genel olarak karıştırma hızının artmasıyla adsorpsiyon hızının artması beklenir bunun sebebi çözeltinin homojenliğinin artması ve adsorbent-adsorban arasındaki etkileşimi arttırmamasından kaynaklıdır.

Başlangıçta adsorbentin sahip olduğu yüksek yüzey alanı sayesinde adsorplama miktarının artması beklenir. Fakat temas süresi arttıkça tutulan madde miktarının etkisiyle yüzey azalır bunun sonucunda adsorplama miktarı da azalır. Doygunluk düzeyine ulaşıldığında adsorplama olayı dış yüzeyde değil gözeneklerin içinde olmaya başlamaktadır. İç yüzey alanının az olmasından dolayı da temas süresi arttıkça adsorplamanın azalmasına neden olmaktadır (Yıldız, 2020).

pH, adsorpsiyonu etkileyen önemli parametrelerde biridir. Bunun sebebi hidrojen iyonlarının adsorbent tarafından adsorplanması ve kısmende olsa pH'ın iyonizasyonu arttırmasıdır. Örneğin organik bazlar yüksek pH'larda daha iyi adsorbe olurken organik asitler, düşük pH'larda daha fazla adsorbe olurlar (Babuşcu, 2007).

Ortam sıcaklığı adsorbent gözeneklerinde farklılıklara neden olabilir ayrıca adsorbanın çözünürlüğünde ve moleküllerinin iyonlaşmasında etkilidir. Çoğu zaman adsorpsiyon olayı ekzotermik olduğundan sıcaklığının artması ile adsorban moleküllerinin adsorbent gözeneklerine olan difüzyonu artmaktadır (Çiçekçi, 2019).

1.5.2 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyonun doğasının anlaşılması, adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için önemlidir. Bellirli bir sıcaklıkta basınçla ya da konsantrasyonla yüzey örtülmesinin değişimine adsorpsiyon izotermi denir. Adsorban yüzeyinde tutunan madde konsantrasyonu ile çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında denge oluşuncaya kadar adsorpsiyon devam eder. Deneysel adsorpsiyon ölçümlerinin sonuçlarını genel olarak denge adsorpsiyon izotermi olarak ifade etmek mümkündür. (Özmetin, 2007). Adsorpsiyon işlemi sonucunda elde edilen veriler; q_t (mg/L) adsorplanan boyar madde miktarı, q_e (mg/g) ise adsorpsiyon kapasitesi yani birim kütle başına adsorplanan madde miktarı olarak adlandırılır. Adsorplanan boyar madde miktarı q_t (mg/L), adsorpsiyon kapasitesi q_e (mg/g) ve yüzde giderim verimi denklemleri aşağıda verilmiştir.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t).V}{m} \quad (1.2)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \quad (1.3)$$

$$\%Giderim\ Verimi = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1.4)$$

C_0 : başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e : denge anındaki adsorplanan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

m : adsorbent miktarı (g)

V : çözültü hacmi (L)

1.5.2.1 Langmuir İzotermi

Langmuir modeli tek tabakalı adsorpsiyon için en basit teorik modeldir. Bu modele göre katı yüzeyindeki her nokta aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir ve yüzey homojen bir enerjiye sahiptir. Adsorplanan moleküller arasında karşılıklı bir etkileşim olmaz. Bu sebeple birim yüzeydeki adsorplanan madde miktarının adsorpsiyon hızına etkisi olmaz. Adsorpsiyon aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanan komplekslerin yapıları aynıdır. Adsorpsiyon işleminde tek tabaka oluşur. En yüksek adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka haline geldiği andaki adsorpsiyondur. Desorpsiyon hızı ise yalnızca yüzeyde adsorplanan madde miktarına bağlıdır (McKay, 1996).

Denklem 1.5' te Langmuir izoterminin lineer formülü verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_e} \quad (1.5)$$

Bu denklemde;

q_e :Adsorbentin birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorban),

C_e :Çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L),

K_L :Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g),

q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)'dir (Okur, 2013).

Langmuir izotermi denklemline göre C_e 'ye karşı C_e/q_e grafik edilerek $1/q_m$ ve $1/q_m K_L$ değerleri bulunur. Ancak tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunu net olarak açıklayamaz. Bu sebeple Langmuir izoterm verileri ile boyutsuz ayırma faktörü olan R_L değeri bulunur. Bulunan R_L değeri adsorpsiyon modelinin uygun olup olmadığına dair araştırmacının tahminde bulunmasını sağlar (Youcef, Belaroui, & López-Galindo, 2019).

$$R_L = 1/(1 + K_L \times C_0) \quad (1.6)$$

Bu denklemde;

R_L : Langmuir izoterminin boyutsuz sabit ayırma faktörü,

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

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

Tablo 1.4: R_L değerleri tablosu.

R_L değerleri	
$R_L > 1$	Uygun değil
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

1.5.2.2 Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, fiziksel aynı zamanda tersinir bir adsorpsiyonu işaret eder. Bu izoterm heterojen yüzeylerde adsorpsiyon ısısının ve alakasının eşit dağılmadığını gösteren ve çok tabakalı adsorpsiyon için de tercih edilen bir modeldir (Koçer, 2013).

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (1.7)$$

Bu denklemde, C_e : Çözültide adsorplanmadan kalan maddenin denge anındaki konsantrasyonu (mg/L), q_e : Denge anında birim adsorbent üzerine adsorblanan madde miktarıdır (mg/g)'dir (Okur, 2013).

Freundlich izoterm denkleminin lineer gösterimi aşağıdaki gibidir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (1.8)$$

Yukarıdaki denklem kullanılarak veriler ile $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiği çizilir. Doğrunun eğiminden $1/n$ ve y ekseninin kesim noktasından $\ln K_F$ bulunur.

1.5.2.3 BET İzotermi

BET izotermi, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiştir. BET izotermi çok tabakalı adsorpsiyon prosesinin açıklanabilirliği açısından, Langmuir izotermine kıyasla daha kullanışlıdır. BET modeli, adsorbent yüzeyinde birden çok adsorplanmış tabaka oluştuğunu varsayar ve Langmuir izotermiminin her bir tabakaya uygulanış şekli olarak düşünülebilir (Özmetin, 2007).

BET izotermiminin denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e \cdot (1 - C_e)} = \frac{1}{q_m \cdot c} + \frac{(c-1)}{q_m \cdot c} \cdot C_e \quad (1.8)$$

Bu denkleme göre hesaplanan verilerden $C_e / (q_e \cdot (1 - C_e))$ 'nin C_e 'ye karşı eğrisi grafik edilir ve eğiminden $(c-1)/(q_m \cdot c)$ ve ekstrapolasyonu $1/(q_m \cdot c)$ değerleri bulunur. Adsorplama gücünün ölçüsü olan c sabiti aşağıdaki denkleme göre hesaplanır (Yıldız, 2020).

$$c \approx \exp[(q_1 - q_L) / RT] \Rightarrow c = e^{(q_1 - q_L) / RT} \quad (1.9)$$

Bu denklemde;

q_1 : Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısını (kJ/mol),

q_L : Adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısını (kJ/mol),

$q_1 - q_L = q$: Net adsorpsiyon ısısını (kJ/mol) ifade etmektedir.

1.5.2.4 Temkin İzotermi

Bazı maddeler arasında dolaylı olarak adsorbe olan etkileşimleri, adsorpsiyon izotermi üzerindeki etkilerin gözönünde bulundurularak ve bu etkileşimlerden kaynaklı tabakadaki moleküllerin tamamının adsorpsiyon ısısının, yüzeyin kaplanması ile doğrusal olarak azalacağı öne sürülmüştür (Savcı, 2010). Temkin İzotermi Denklem 1.10'daki gibi ifade edilmektedir.

$$q_e = B \cdot \ln A + B \cdot \ln C_e \quad (1.10)$$

Adsorpsiyon verileri analiz edilerek $\ln C_e$ 'ye karşı çizilen q_e grafiği A ve B sabitlerinin belirlenmesini sağlamaktadır. Adsorpsiyon ısısı ile ilgili olan B sabiti ise Denklem 1.11'deki hesaplanır.

$$B = RT/b \quad (1.11)$$

A: Denge bağlama sabiti(L/g)

T : Mutlak sıcaklık (K)

R : İdeal gaz sabiti (Jmol⁻¹/K)

1.5.2.5 Dubinin ve Radushkevich (D-R) İzotermi

Sorpsiyon eğrisinin, adsorbentin gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemlerde D-R izotermi oldukça sık kullanılır. D-R izoterm modeli ile adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal olduğuna karar verilir (Dubinin, Zaverina, & V., 1947).

D-R izoterm modelinin denklemi aşağıda verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (1.12)$$

Denklemden; q_e : adsorplanan boya (mol/g), q_m : maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mol/g), β : adsorpsiyon enerjisine bağlı katsayı (mol² /J²), ε : Polanyi potansiyelidir (Cebeci & Güler, 2012).

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (1.13)$$

1.5.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorplayan-adsorplanan temas süresi (alıkonma süresi) adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile ortaya konabilir. Adsorpsiyon hızına etki eden basamakların anlaşılması da adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesine bağlıdır.

Adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması 4 ana basamakta gerçekleşir. Bunlar;

1. Gaz ya da sıvı fazda ki adsorbat, adsorbanı kapsayan film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için genellikle ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbat durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (sınır tabakası difüzyonu) .
3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorbsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (parçacık içi difüzyon).
4. Son olarakta adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon) (Savcı, 2010).

Eğer adsorban haraketsiz fazda bulunuyor ise birinci basamak adsorpsiyon hızını belirleyen en yavaş basamaktır. Bu sebeple akışkan hareket ettirilir ise yüzey tabakası azalacağından adsorpsiyon hızı artacaktır. Dördüncü basamak hızı ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan adsorpsiyon hızını ikinci ve üçüncü basamak tayin eder. İkinci basamak adsorpsiyon sürecinin ilk dakikalarında ve üçüncü basamak ise geri kalan daha uzun süresinde meydana geldiğinden adsorpsiyon hızında etkili olan basamağın üçüncü basamak olacağı söylenebilir (Fil, 2007).

1.5.3.1 Birinci Derece Kinetik Model

Denklem 1.14'te birinci derece kinetik model verilmiştir.

$$-ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = K_1 \cdot t \quad (1.14)$$

Bu denklemde, C; t zamanındaki konsantrasyon; C₀, başlangıç konsantrasyonu, t; zamandır (Orbak, 2009).

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

Denklem 1.15'te yalancı birinci derece model verilmiştir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (1.15)$$

Verilen denklemde, q_e ; dengedeki emilen adsorbat miktarı, q_t ; t zamanında emilen adsorbat miktarı (mg/g), k_1 ; yalancı birinci dereceden adsorpsiyon sabiti(dk^{-1})'dir. t'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiği çizilerek k_1 ve korelasyon katsayısı (R^2) hesaplanır (Yin, Deng, Yu, Wang, & Xu, 2018).

1.5.3.3 İkinci Derece Kinetik Model

İkinci derece model için Denklem 1.16 kullanılarak elde edilen deneysel sonuçlara göre $1/(q_e - q_t)$ 'nin t ye göre grafik edilir ve doğruların eğimlerinden ikinci derece hız sabiti olan k_2 hesaplanır.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (1.16)$$

Denklemde; q_e : denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), q_t ; t anındaki adsorplanan madde miktarı (mg/g), t; süre, k_2 ; ikinci mertebeye hız sabitidir ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$) (Yıldız, 2020).

1.5.3.4 Yalancı (Pseudo) İkinci Derece Kinetik Model

Denklem 1.17 yalancı ikinci derece modeli verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (1.17)$$

Denklemde; k_2 : yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (g/mol dk), q_t : herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mol/g), t: zamandır (dk) (Fil, 2007).

1.5.3.5 İntra-Partikül Difizyon (Molekül İçi Difizyon) Modeli

Birinci ve ikinci derece denklemler tarafından net olarak ifade edilemeyen difizyon mekanizmaları intra-partikül modeli kullanılarak açıklanmaya çalışılır (Yıldız, 2020).

Denklem 1.18'de intra-partikül difizyon modeli verilmiştir.

$$q_t = k_i \cdot t^{0.5} + C \quad (1.18)$$

Denklemden q_t , t süresinde adsorplanan madde miktarı; k_i , İntra-partikül difüzyon hız sabiti ($\text{mg.g}^{-1}.\text{dk}^{0.5}$); C, kayma noktası; D, Difüzyon katsayısıdır (Orbak, 2009). Denklem 1.19 kullanılarak difüzyon katsayı bulunabilir.

$$t_{1/2} = \frac{0,030.r_0^2}{D} \quad (1.19)$$

1.5.4 Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik, fiziksel veya kimyasal değişim esnasında sistemin iç enerjisi, entalpisi, entropisi ve serbest enerjisinin değerlerini belirleyerek bunların reaksiyon şartlarını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi reaksiyonlar hakkında genel bir kanıya varmamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardım eder (Yalvaç, 2018).

$$K_D = \frac{q_e}{c_e} \quad (1.20)$$

Denklemden, K_D dağılım katsayısıdır, adsorbent yüzeyinin alacasını belirler. Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), Denklem 1.21 kullanılarak hesaplanabilir (Yıldız, 2020).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (1.21)$$

Aşağıdaki denklem kullanılarak entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değerleri hesaplanabilir.

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1.22)$$

1.5.5 Aktivasyon Enerjisi

Adsorpsiyon hız sabitinin sıcaklık ile bağıntısını veren eşitlik Denklem 1.23'te verilmiştir.

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{R_g \times T} \quad (1.23)$$

Denklemden E_a ; aktivasyon enerjisi (J/mol), R_g ; gaz sabiti (8.314 J/molK) ve k_0 ; Arrhenius sabitini ifade eder ve farklı sıcaklıklardaki hız sabitlerinden E_a ve k_0 değerlerini hesaplayabilmek için $\ln k_2$ 'ye karşılık $1/T$ eğrisi çizilir. Doğrunun eğiminden ve kaymasından k_0 ve E_a değerleri hesaplanır (Okumuş & Doğan, 2019).

1.6 Deneysel Tasarım ve Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY)

Proseslerin ve sistemlerin performansı üzerine yapılan çalışmalar genellikle deneyseldir. Deneysel çalışmaların temelinde deneme yanılma yaklaşımı kullanılarak problemlerin çözümüne ulaşmak amaçlanmaktadır (Salkım & Yılmaz, 2010). Optimum şartları belirlemede kullanılan klasik yöntemlerde, bir parametre değiştirirken, diğer parametreler adım adım sabit tutulmaktadır. Klasik yöntemleri kullanarak araştırma yapmak çok fazla deneysel işlem gerektirir, deneyler yorucu, maliyetli ve zaman alıcıdır (Özçelik, 2013). Bu nedenle son yıllarda birçok alanda deneysel tasarım yöntemleri kullanılmaktadır.

YYY'nin en geniş kullanım alanları çok sayıda değişkenin bulunduğu endüstrilerdir. Analizlerde kullanılan performans göstergeleri veya kalite karakteristiklerine yanıt (response) olarak adlandırılır. Genellikle endüstrilerde yaşanan problemlerin çözümünde birden fazla yanıt yer alır. Yanıt değişkenlerinde etkili olan girdilere bağımsız değişkenler denir. Bu bağımsız değişkenler yanıt değişkeni için belirlenen hedef doğrultusunda deneyi gerçekleştiren kişi tarafından değiştirilerek sonuçları analiz edilir (Akay, 2013).

Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY) aşağıdaki özellikleri nedeni ile sıklıkla tercih edilmektedir.

- Esnekliği nedeniyle çok çeşitli fonksiyonel formlar alabildiği için gerçek yanıt fonksiyonun tahmin edilebilmesini kolaylaştırması.
- Katsayı değerlerinin karmaşık hesaplamalar olmadan en küçük kareler yöntemi kullanılarak tahmin edilebilmesini sağlaması.
- YYY'nin problem çözümünde başarıyla uygulanabildiğini gösteren birçok deneysel çalışmanın olması.
- Optimum noktanın kolayca matematiksel olarak belirlenebilmesi (Aygün, 2012).

Kullanılan yöntem, faktörlerin deney tasarımı sırasında kullanılan seviye değerlerinin en iyi kombinasyonunu bularak optimum çıktı değerine ulaşmayı amaçlar (Karaoğlan & Meriç, 2018).

1.6.1 Merkezi Kompozit Tasarım (MKT)

Yanıt Yüzey Yöntemi'nde en sık kullanılan uygulama Merkezi Kompozit Tasarımı'dır. MKT deney stratejisi seviyeleri çoğunlukla -1 ve +1 şeklindedir. Kodlanan 2^k faktöriyel bölümünden, n_c sayıda ve seviyesi 0 şeklinde kodlanan merkez noktadan ve merkez noktanın α kadar uzağında 2^k sayıda eksen noktasından oluşur ve yapılacak olan toplam

deney sayısı olarak hesaplanır (Süzen, 2015). Denklem 1.24'te MKT'daki full quadratic model tasarımı verilmiştir.

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 \quad (1.24)$$

Burada, y ; tahmin edilen bağımlı değişken, β ; regresyon katsayıları, β_1 , β_2 , β_3 ; doğrusal katsayılar, β_0 ; regresyon denklem sabiti, β_{12} , β_{13} , β_{23} ; etkileşim katsayıları, β_{11} , β_{22} , β_{33} ; quadratic katsayılar olmaktadır (Ahmadi, Vahabzadeh, Bonakdarpour, & Mofarrah, 2005).

Merkezi Kompozit Tasarım yöntemi kullanılarak faktörlerin arasındaki etkileşim, parabolik etkiler, karesel ilişkiler belirlenebilir ve doğrusallığı gözlemlenebilir. Optimum şartlar belirlenerek deneysel hatanın olup olmadığı kontrol edilir.

1.7 Literatür Özeti

Doğan ve arkadaşları Maksilon Blue GRL'nin sepiyolit üzerinde adsorpsiyon izotermini Langmuir ve Freundlich modelleri gibi yaygın izoterm denklemleri ile korele etmiş, Langmuir modelinin, Freundlich modelinden daha iyi uyduğunu görmüşlerdir. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği deneyleri gerçekleştirerek sepiyolit tarafından Maksilon Blue GRL'nin uzaklaştırılma hızı, temas süresi, karıştırma hızı, başlangıç boya konsantrasyonu, iyonik güç, pH ve sıcaklık gibi değişken parametrelerle incelenmiştir. Kinetik deneyler, başlangıç boya konsantrasyonu, iyonik güç, pH ve sıcaklığın Maksilon Blue GRL'nin adsorpsiyon hızını etkileyebileceğini göstermiştir. Sorpsiyon verileri yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, kütle transferi ve partikül içi difüzyon modellerine yerleştirilmiş ve adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden modele göre tanımlanabildiği bulunmuştur. Hız sabiti ve adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Ek olarak, hız sınırlayıcı adımın partikül içi difüzyon olduğu bulunmuştur. Partikül içi difüzyon parametresindeki değişikliğe göre, adsorpsiyon süreçleri farklı aşamalara ayrılabilir. Aktivasyon enerjisi E_a , entalpi ΔH^0 , entropi ΔS^0 ve serbest enerji ΔG^0 gibi termodinamik aktivasyon parametreleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon reaksiyonunun kendiliğinden bir reaksiyon olmadığı; adsorpsiyonun fiziksel ve ayrıca endotermik olduğu görülmüştür (Dogan, Alkan, Demirbas, Özdemir, & Özmetin, 2006).

Çalışkan ve arkadaşları Basic Yellow boyasının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için modifiye Bigadiç zeoliti kullanarak kesikli sistemde deneyler gerçekleştirmişlerdir. Sabit bir başlangıç boya konsantrasyonu 50 mg/L, çalkalama hızı 250 rpm ve 25 ° C sıcaklık ile 180 dakikalık bir süre boyunca adsorpsiyon kinetiğini yalancı birinci, ikinci merteye ve partikül içi difüzyon modellerine uygulayarak araştırmışlardır. Ayrıca boya konsantrasyonları ile elde edilen deneysel denge verilerine 12-550 mg/L aralığında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinin doğrusal olmayan etkileri incelenmiştir. Bazık boya için zeolit numunelerinin adsorpsiyon kapasiteleri 17,8-21,2 mg/g aralığında bulunmuşlardır (Çalışkan, Harbeck, & Bektas, 2018).

Humelnicua ve arkadaşları Basic Blue 41 tekstil boyasının zeolit tuf (NerejuRomania) üzerindeki sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu kesikli sistemde incelemiştir. Tuf numunelerinin karakterizasyonu için SEM, EDX, FT-IR, N₂ gaz adsorpsiyon-desorpsiyon teknikleri uygulanmıştır. Başlangıç pH çözeltilisinin, boya konsantrasyonunun, adsorban ile boya arasındaki temas süresinin etkileri, tufün bileşimi ile ilişkili sıcaklık ve partikül büyüklüğü araştırılmıştır. Kinetik çalışmalar, adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modele uyumlu olduğunu göstermektedir. Deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin – Radushkevich izotermine uygulanmış, adsorpsiyon dengesi en iyi Langmuir izotermi tarafından tarif edilmiştir. Sıcaklığın 8°C'den 50°C'ye yükselmesi adsorpsiyon dengesini olumlu yönde etkilemiştir. İncelenen bazık tekstil boyası (~% 40 saf boya) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0,085 mm'lik ortalama çap parçacıkları için 50 ° C'de (pH 5'te) 192,31 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon prosesi için pozitif entalpi değişikliği, adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve Gibbs serbest enerjisi prosesin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir (Humelnicua, Baiceanu, Ignat, & Dulman, 2017).

Yapılan başka bir çalışmada nanoporoz silika üzerine maxilon blue GRL gideriminde 2.4 nm ortalama adsorbent çapında 1030 m²/g yüzey alanın da sentezlenmiş silika kullanılmıştır. XRD, SEM, FTIR analizleri ile adsorbent karakterize edilmiştir. Kinetik verilerin yalancı ikinci merteye modele, adsorpsiyon izoterm çalışmalarının Langmuir izotermine uygun olduğu görülmüştür. Tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi 345 mg/g olarak bulunmuştur (Mehrizi & Badiei, 2014).

Sulu çözeltilerden bazik Maxilon Blue GRL'nin gideriminin beyaz mermer ile yapıldığı bir çalışmada, başlangıç boya konsantrasyonu 2-16 mg/L, sulu çözeltinin başlangıç pH'sı 3-10, adsorban dozu 0.25-2 g/100 mL ve adsorpsiyon sıcaklığı 283 K-308 K gibi deneysel parametreler ile araştırılmıştır. Adsorpsiyon izotermelerinin adsorpsiyon davranışını inceleyebilmek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri analizlenmiş, Freundlich izoterm modelinin adsorpsiyon verilerinin Langmuir modeline göre daha iyi olduğu bulunmuştur. Normal pH'taki denge süresi 60 dakika, boyanın uzaklaştırılması için uygun pH 3 olarak bulunmuştur, ayrıca sıcaklık arttıkça adsorpsiyon derecesi azalmıştır. Termodinamik parametreler (ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0) hesaplanmıştır (Aljerboni & Alshirifi, 2012).

Maxilon mavi (GRL) boyasının sulu bir çözeltilen giderimi için kayın ağacı (talaş) kullanılan bir çalışma parçacık boyutu, boya konsantrasyonu, adsorpsiyon dozu, pH ve sıcaklık gibi çeşitli deneysel koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonunda azalma ve adsorban miktarında artış ile daha büyük oranda boya giderimi gözlenmiştir. GRL boya adsorpsiyon verileri, Langmuir, Freundlich ve Temkin gibi çeşitli izoterm modellerine uygulanmış, Langmuir modeline uyumlu olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon için optimum pH 6.7 olmuştur. Maksilon blue GRL boyasının adsorpsiyonu, adsorpsiyon işleminin endotermik doğasını gösteren artan sıcaklıkla artmıştır. Serbest enerji, entalpi ve entropi değişimi gibi termodinamik parametreler hesaplanmış, bu adsorbanın hem etkili hem de ekonomik olarak uygulanabilir olduğu bulunmuştur (Aljeboree, Radi, Ahmed, & Alkaim, 2014).

Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip yeni çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) ile sulu çözeltilen Maksilon Blue GRL boyasının adsorpsiyonu çalışmasında; MWCNT'lerin morfolojileri, X ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, tarayıcı elektron mikroskopisi (SEM), transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) ve Fourier transform-kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Maksilon Blue GRL'nin sulu çözeltilen MWCNT'lere adsorpsiyon özelliği, dozaj, çözelti pH'sı, başlangıç boya konsantrasyonu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. GRL'nin adsorpsiyonu, yaklaşık pH 10'da maksimum olmuştur. Hazırlanan MWCNT'lerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 260.7 mg/g olarak bulunmuştur. Deneysel verilere uyması için Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermeleri uygulanmıştır. Freundlich denge izotermi, adsorban yüzey bölgelerinin homojenliğini gösteren deneysel verilere uyum sağlamıştır. Termodinamik parametreler, adsorpsiyon sırasında serbest enerji (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve

entropi (ΔS^0) değişimleri incelenmiştir. GRL boyasının MWCNT'lere adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik bir süreç olduğu ve adsorpsiyonun yüksek sıcaklıkta iyi gerçekleştiği görülmüştür (Alkaim, Sadeq, Kamil, & Alshrefi, 2015).

Yüzey aktif madde (sodyum dodesil sülfat; SDS) kaplı manyetit nanoparçacıkların, kationik bir boya olan Basic Blue 41'in (BB 41) giderilmesi için kullanıldığı bir çalışmada, BB 41'in adsorpsiyon verimliliği üzerinde çözeltinin başlangıç pH'ı, SDS miktarı ve iyonik güç deneysel parametreleri seçilmiş ve optimize edilmiştir. Deneyler sonucunda, adsorpsiyon işlemi kinetiğinin çok hızlı olduğu ve boya adsorpsiyonu için dengenin 30 dakika sonra elde edilebildiği görülmüştür. Denge izoterm verileri Langmuir ve Freundlich modellerine denenmiş, Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinde BB 41'in adsorpsiyonu için en iyi korelasyonu vermiş, Langmuir modelinden adsorban için yüksek bir maksimum adsorpsiyon kapasitesi (2000.6 mg/g) elde edilmiştir (Yaminia, Faraji, Rajabi, & Nourmohammadian, 2018).

Eren (2009) kristal viyoleto bazik boyasının sulu çözeltiden ham ve manganez oksit ile modifiye edilmiş Ünye bentonit numunelerine adsorpsiyon davranışını, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin bir fonksiyonu olarak araştırmış, denge izotermelerini tanımlamak için Langmuir, Freundlich ve Dubinin – Radushkevich (D-R) adsorpsiyon modellerini uygulamıştır. Ham ve modifiye bentonit için Langmuir tek tabakalı adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0.32 ve 1.12 mmol/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon hızının hızlı ve adsorbe edilen boyanın yarısından fazlasının, oda sıcaklığında ham bentonit için ilk 55 dakikada ve modifiye bentonit için 5 dakikada giderildiği gözlenmiştir. Kinetik verileri tanımlamak için yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece kinetik ve intrapartikül difüzyon modellerini kullanmıştır (Eren, 2009).

Regti ve arkadaşları fosforik asit aktivasyonu ile hazırlanan *Persea americana* fındıklarından elde edilen aktif karbonun üzerine Basic Blue 41 boyasının adsorpsiyon çalışmasını gerçekleştirmiştir. Çalışma parametreleri pH (2-12) , adsorban miktarı (5-30 mg/50 mL), boya konsantrasyonu (25-125 mg/L), temas süresi (0–200 dk) ve sıcaklık (298–323 K) olarak seçilmiş ve adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. Deneysel izoterm verileri Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak analiz edilmiş, 625 mg/g'da maksimum tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi Langmuir modeli ile elde edilmiştir. Adsorpsiyon kinetik prosesi yalancı ikinci dereceden kinetik modele uymuştur. Termodinamik değerlendirmede, sürecin endotermik ($\Delta H^0 = 144.60$ kJ/mol) ve spontan (ΔG^0 , -11.64 ile -19.50 kJ/mol arasında değişmektedir) gerçekleştiği, entropinin pozitif

değeri ($\Delta S^0 = 524.3 \text{ J/molK}$) ise adsorban-adsorbat arayüzünde artan rastgeleliği göstermiştir (Regti, Laamari, Stiriba, & Haddad, 2017).

Parsa ve arkadaşları (2010), sulu ortamda Basic Blue 41 (BB41) boyasının nanokatalit destekli sonodegradasyonunu, Box-Behnken tasarımına dayanan yanıt yüzeyi yöntemi (RSM) kullanarak modellemiş ve optimize etmişlerdir. İncelenen değişkenler arasında pH, başlangıç boya konsantrasyonu, H_2O_2 konsantrasyonu ve sonoliz süresi yer alırken, her bir faktör üç seviyede değişmiştir: Düşük seviye (-1), Orta seviye (0) ve Yüksek seviye (+1). Ultrason destekli degradasyon için korelasyon değeri (R^2) 0.9114 elde edilmiştir. Düşük pH değerlerinde boya giderim oranının azaldığı kabul edilmiştir. Bununla birlikte, H_2O_2 konsantrasyonunu arttırarak ve başlangıç boya konsantrasyonunu azaltarak boya giderimi oranı (% 82.5) artmıştır (Parsa & Abbasi, 2010).

Kooli ve arkadaşları (2015), sulu çözeltilerden BB 41 boyar maddesinin gideriminde yerel kil minerali kullanmışlardır. 90°C 'de farklı asit-kil mineral oranlarında aktive edilen kil minerali, safsızlıklar olarak kaolinit ve kuvarsın yanı sıra smektit içermektedir. Asitle aktive edilen killer, daha düşük katyon değişim kapasitesi ve daha yüksek spesifik yüzey alanları sergilemiştir (Kooli, Liu, Al-Faze, & Suhaimi, 2015).

2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

2.1 Klinoptilolit Kil Mineralinin Hazırlanması

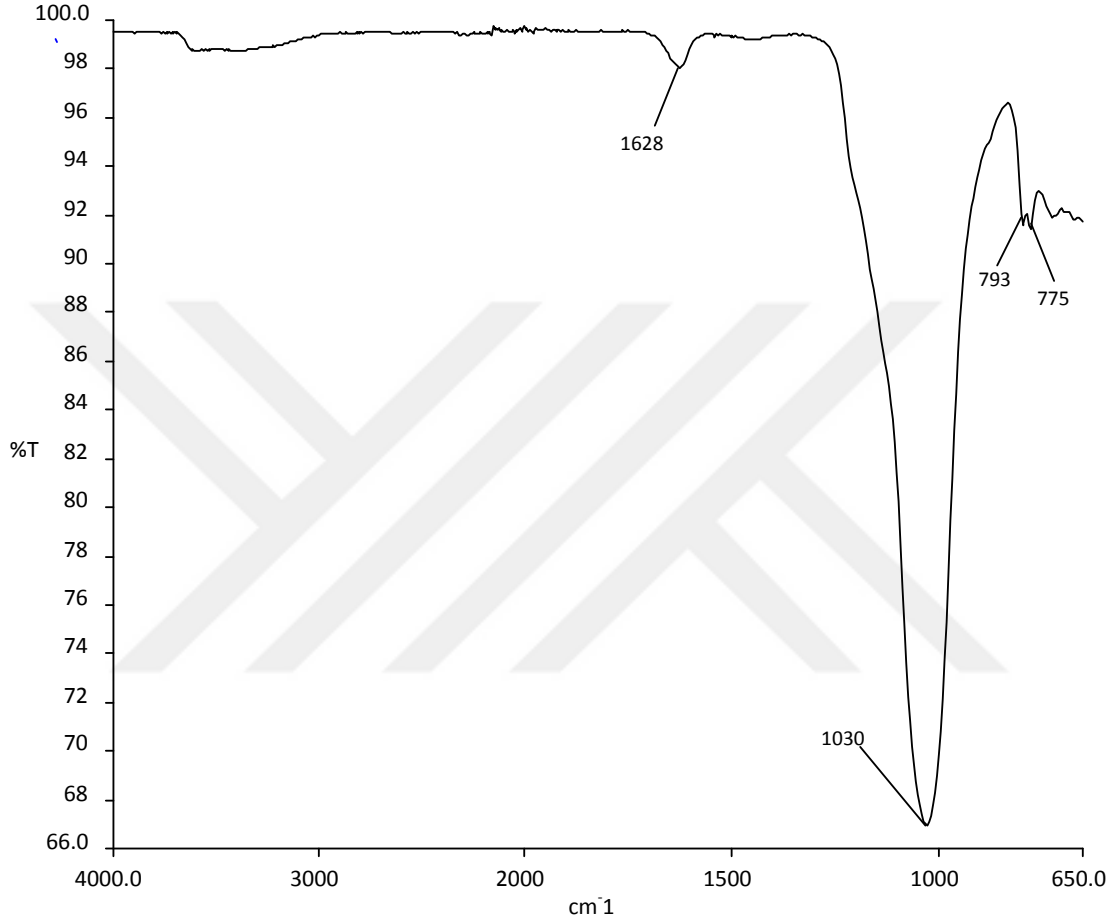
Çalışmada kullanılan Bigadiç klinoptiloliti Egezeolit Şirketi'nden temin edilmiştir. Kil öncelikle 105°C sıcaklıkta etüvde 2 saat boyunca kurutulmuş sonrasında öğütülerek gözenek çapı 200 µm olan elekten geçirilmiştir. Deneyleerde 200 µm altı olan Şekil 2.1'de gösterilen klinoptilolit kullanılmıştır.



Şekil 2.1: Öğütülmüş klinoptilolit.

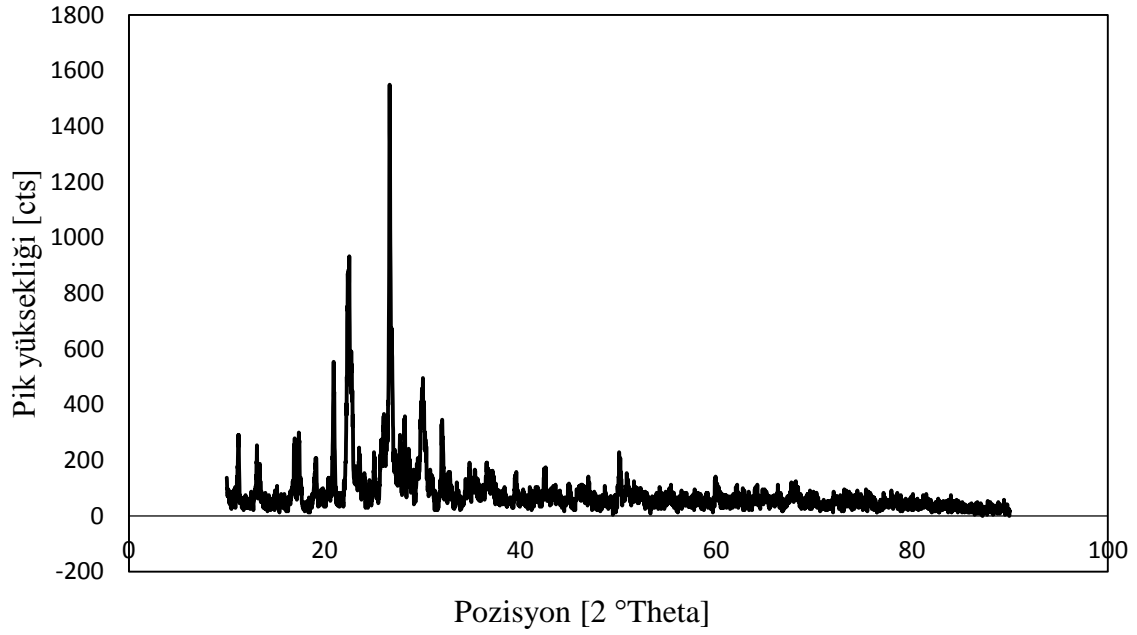
2.2 Klinoptilolit Mineralinin Karakterizasyonu

Maxilon Blue GRL boyasının adsorbsiyonunda kullanılan klinoptilolit mineralinin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için Fourier dönümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır. Klinoptilolit mineralinin FTIR sonuçları Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Klinoptilolit kil mineralinin FTIR sonuçları.

Çalışmada kullanılan klinoptilolit mineralinin tanımlanması için X-ışını kırınımı (XRD) incelemesi yapılmış ve Şekil 2.3’te gösterilmiştir.



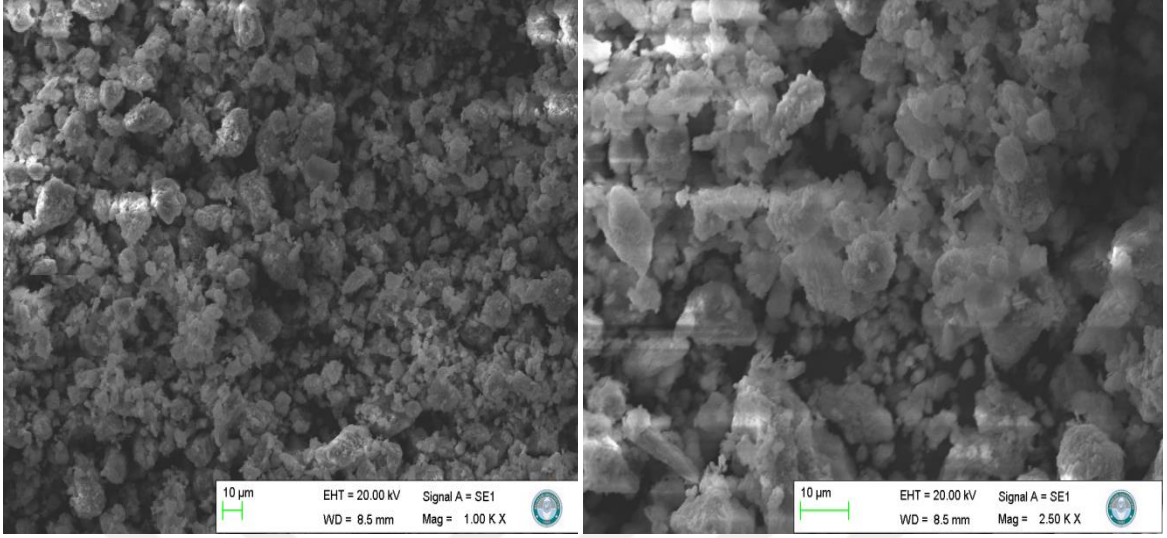
Şekil 2.3: Klinoptilolit kil mineralinin XRD sonuçları.

X-ışını floresansı (XRF) ile belirlenmiş olan klinoptilolit kimyasal yapısı Tablo 2.1’de verilmiştir.

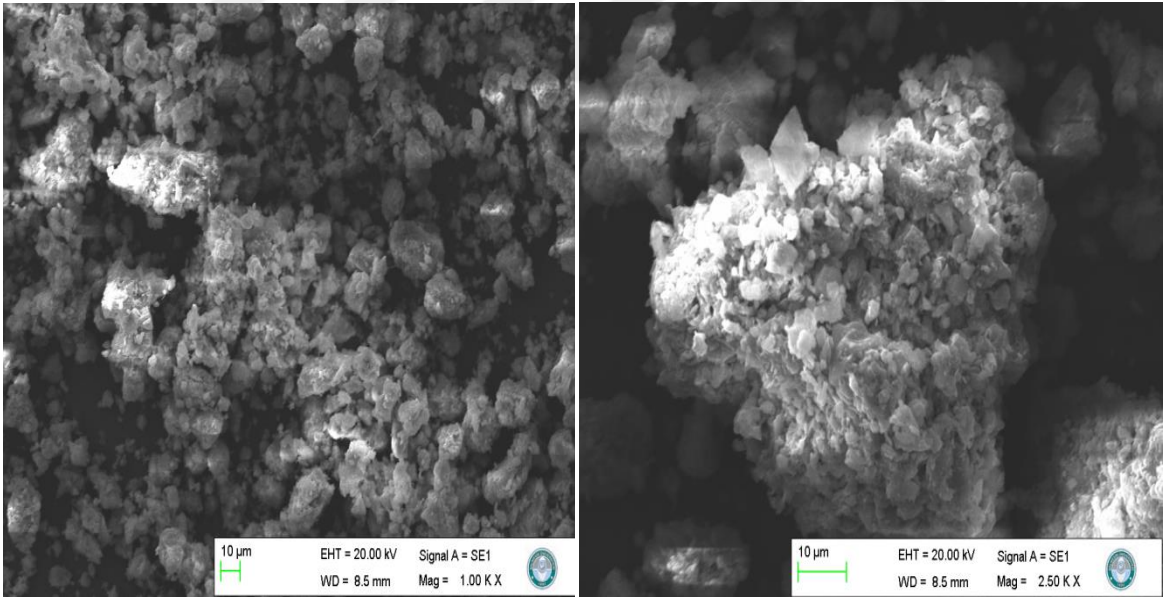
Tablo 2.1: Klinoptilolit kimyasal bileşimi.

%	%	%	%	%	%	%	%	%
SiO₂	Al₂O₃	CaO	K₂O	MgO	Fe₂O₃	SrO	Na₂O	TiO₂
67,53	12,59	4,23	3,1	1,36	1,35	0,37	0,17	0,08
%	%	%	%					
MnO	SO₃	Rb₂O	ZrO₂	As₂O₃	PbO	ZnO	CuO	Nb₂O₅
0,05	0,03	0,02	0,02	77 ppm	70 ppm	63 ppm	24 ppm	23 ppm

Maxilon Blue GRL'nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonundan önce ve sonraki SEM analiz görüntüleri Şekil 2.4 ve Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



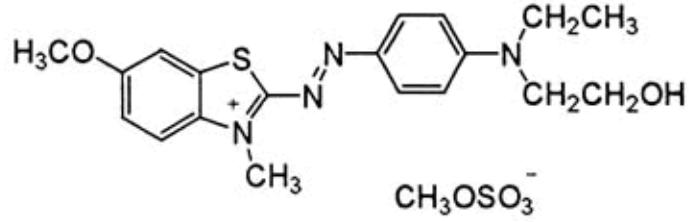
Şekil 2.4:Klinoptilolit SEM analizi.



Şekil 2.5 : Klinoptilolitinin Maxilon Blue GRL adsorpsiyonundan sonraki SEM analizi.

2.3 Boyar Madde

Deneyleerde bazik bir boya olan Maxilon Blue GRL diğer adıyla Basic Blue 41(BB 41) boyası kullanılmıştır. Boyanın formülü $C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$ ve moleköl ağırlığı 482.6 g/mol'dür. şekil 2.6'da Maxilon Blue GRL'nin yapısı, şekil 2.7'de Maxilon Blue GRL'nin görünümü verilmiştir.



şekil 2.6: Maxilon Blue GRL'nin yapısı.



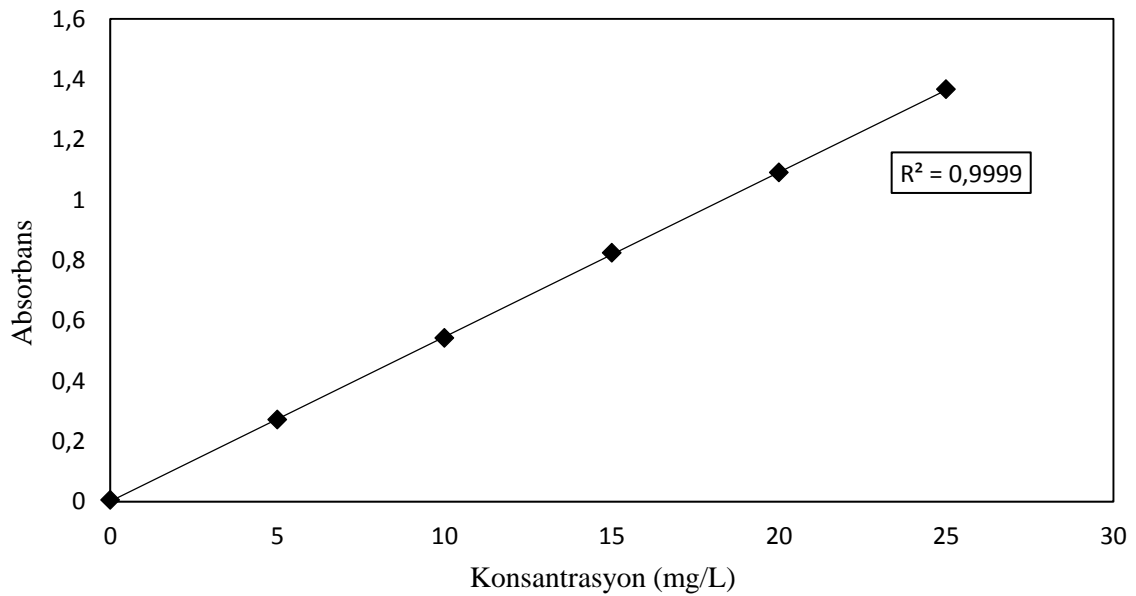
şekil 2.7: Maxilon Blue GRL.

2.4 DeneYlerde Kullanılan Cihazlar

DeneYlerde, Nüve FN 400 markalı etüv, JSR marka sheaker, OHAUS FRONTIER™ 5706 marka santrifüj cihazı, Presica XB220A marka hassas terazi, Labo SM 3 marka su sirkülatörü, Spectroquant Pharo 300 marka spektrofotometre cihazı, WTW pH 3110 marka pH metre cihazı, WTW CR 3200 marka termoreaktör, MTOPI S MS300HS marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

2.5 Spektrofotometre Kalibrasyonu

Kalibrasyon işlemi 100 ppm stok boya çözeltisinden hazırlanan 5, 10, 15, 20 ve 25 ppm'lik seyreltik çözeltiler ile 608 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.8'de kalibrasyon grafiği ve R^2 değerleri verilmiştir.



Şekil 2.8: Kalibrasyon grafiği.

2.6 Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarına 500 ppm 2 L Maxilon Blue GRL boyasından stok çözelti hazırlanarak başlanmıştır. Stok çözelti hazırlamak için öncelikle 1 gram Maxilon Blue GRL boyası tartılmış, sonrasında 2 litrelik balon jodede saf su içerisinde 120 dk 1000 rpm'de manyetik karıştırıcı üzerinde çözdürülmüştür. Çalışmalarda farklı başlangıç konsantrasyonlarında çözeltilerin hazırlanması için 500 ppm'lik stok çözelti kullanılmıştır.

0,1 N HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltilerin pH'ları ayarlanmıştır. Deneyler stok çözeltiden seyreltilerek hazırlanan 50 mL'lik numunelere 0,03 g zeolit eklenerek yapılmıştır. Ön denemelerde denge süresi 180 dk olarak bulunmuştur. Bu sebeple deneyler 180 dk boyunca 200 rpm karıştırma hızında sheaker kullanılarak yapılmıştır. 180 dk sonra sheakerdan çıkarılan numuneler 5 dk 5000 rpm' de santrifüjlenerek, sıvı fazından alınan numunelerin konsantrasyonları spektrofotometrede okunmuştur. Okunan değerlere göre adsorbent kapasitesi (q_e) hesaplanmasında Denklem 2.1 kullanılmıştır.

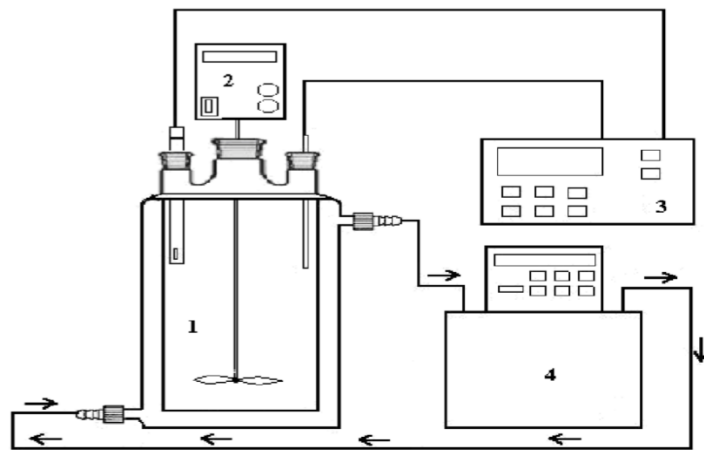
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \quad (2.1)$$

2.7 Adsorpsiyon Kinetik Çalışmaları

Adsorpsiyon kinetik çalışmalarında sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$), pH, karıştırma hızı (KH), katı/sıvı oranı (K/S) ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu etkisi araştırılmıştır. Deneyler kesikli sistemde 500 mL'lik hacimde ve sıcaklığı sabit tutmak için su sirkülatorüne bağlı ceketli reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin pH ayarlamaları 0,1 N HCl ve NaOH çözeltileri ile yapılmıştır. 180 dakikalık süre içerisinde belirli zamanlarda otomatik pipet ile numuneler alınarak 3 dk 6000 rpm' de santrifüjlenmiş, sıvı fazından alınan numunelerin konsantrasyon değerleri spektrofotometrede okunmuştur. Sonrasında klinoptilolit üzerine adsorblanan boyar madde miktarı aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t).V}{m} \quad (2.2)$$

Deneylerde kullanılan deney düzeneği Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9: Kinetik çalışmada kullanılan deney düzeneği (1.reaktör, 2.mekanik karıştırıcı, 3. pH-sıcaklık ölçer, 4. Termostat) (Özmetin, 2007).

2.8 Optimizasyon Çalışmaları

2.8.1 Deney Tasarımı

Optimizasyon yöntemi olarak endüstride sıkça kullanılan Yanıt Yüzey Yöntemi'nin Merkezi Kompozit Tasarım'ı seçilmiştir. Ön denemeler ile adsorpsiyon üzerinde en etkili parametreler ve aralıkları belirlenmiş, Tablo 2.2' de verilmiştir. Bağımlı değişken olarak klinoptilolit adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve giderim verimi, bağımsız değişken olarak ise başlangıç boyar madde konsantrasyonu, katı/sıvı oranı (K/S), pH ve sıcaklık seçilmiştir. Deney tasarımı dört faktör beş seviye ve yedi tekrar deneyi olmak üzere 31 adet deneyden oluşmaktadır. Optimizasyon yöntemi belirlediği deney sayısını $N=2^n+2n+n_0=2^4+2 \times 4+7=31$ şeklinde oluşturmuştur. Burada N deney sayısını, n parametre sayısını, n_0 ise tekrar deneylerini belirtmektedir.

Tablo 2.2: Deney tasarımında kullanılan parametreler.

Faktörler	- α	-1	0	1	+ α
A – Konsantrasyon(ppm)	50	100	150	200	250
B - K/S (g/L)	0,2	0,4	0,6	0,8	1
C - pH	4	5	6	7	8
D- Sıcaklık (°C)	15	25	35	45	55

2.8.2 Optimizasyon Deneylerinin Yapılışı

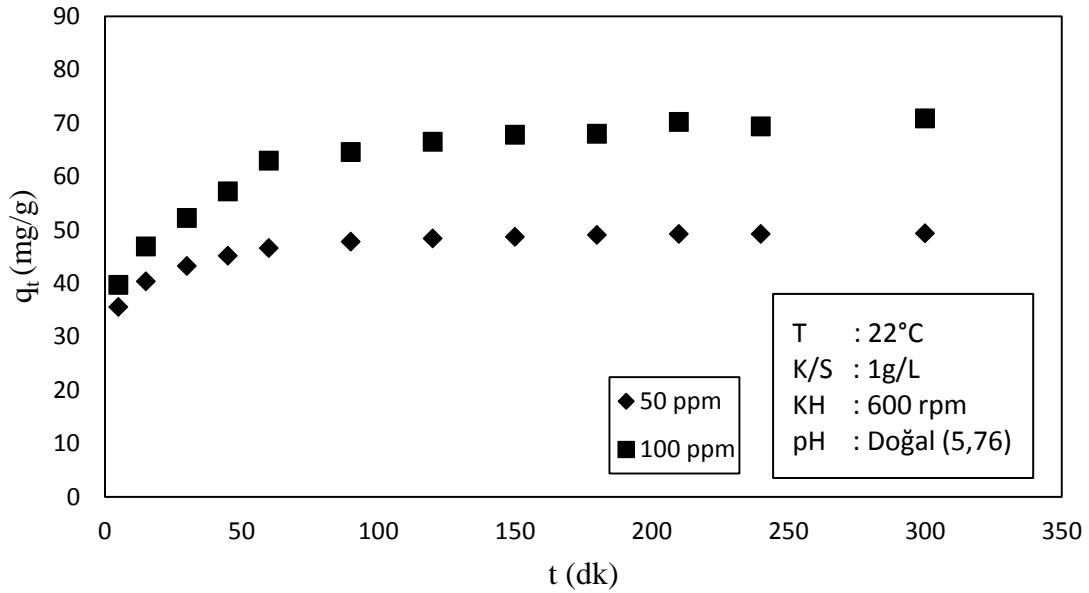
Tüm deneyler MKT'den edilen deneysel tasarım şartlarında 50 mL'lik çözelti hacimlerinde gerçekleştirilmiş, süre 180 dk, karıştırma hızı 200 rpm seçilmiştir. Öncelikle numunelerin pH ayarlamaları yapılmış, tasarımda belirlenen dozlar eklenerek karıştırılmaya bırakılmıştır. 180 dk sonunda alınan numuneler 5 dk 5000 rpm'de santrifüjlenerek, konsantrasyonları spektrofotometrede okunmuş, adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzde giderim verimleri ilgili denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Ön Denemeler

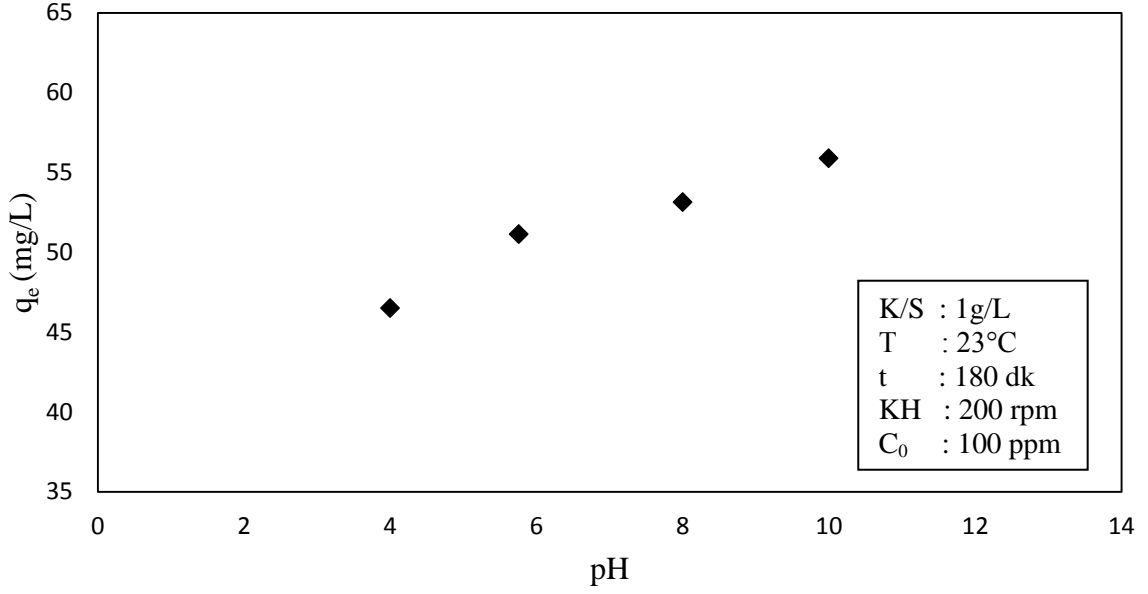
Ön denemelerde, adsorpsiyon denge süresini belirlemek amacı ile 50 ve 100 ppm başlangıç boyar madde konsantrasyonunda, 1g/L katı sıvı oranı, oda sıcaklığı, doğal pH (5,76) ve 600 rpm karıştırma hızı şartlarında kesikli sistemde deneyler yapılmıştır. 300 dakikalık bir zaman diliminde belirli aralıklarla çözeltiden alınan numuneler 3 dk 6000 rpm de santrifüjlenerek konsantrasyon değerleri spektrofotometrede okunmuştur. Okunan değerlere göre klinoptilolit üzerine adsorplanan boyar madde miktarı (q_t) hesaplanmasında Denklem 3.1 kullanılmış ve elde edilen veriler Şekil 3.1’de grafik edilmiştir.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t).V}{m} \quad (3.1)$$



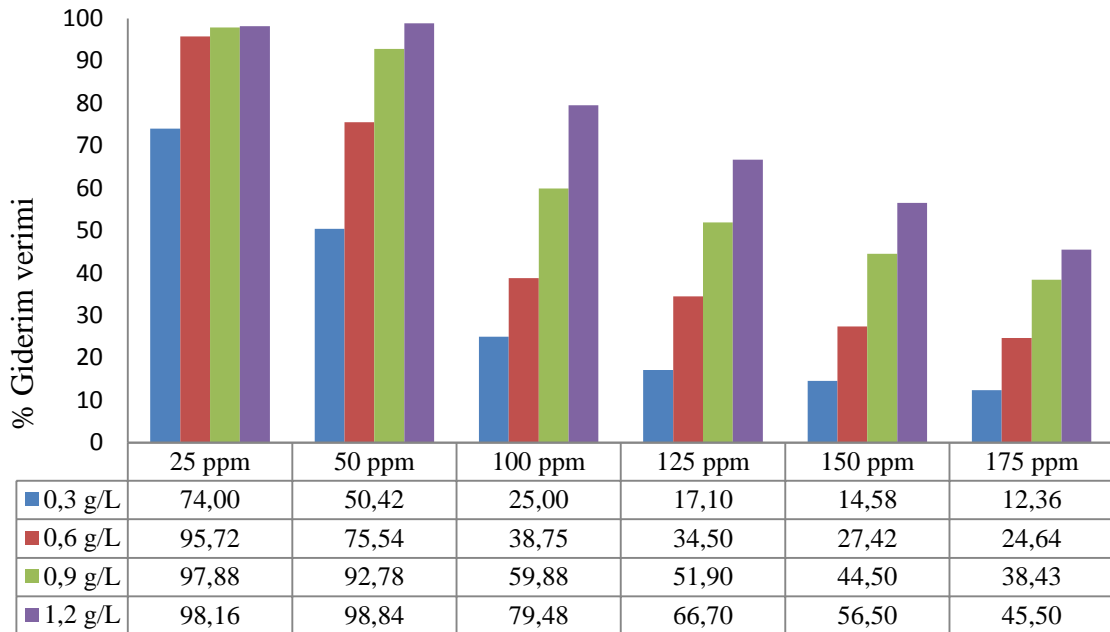
Şekil 3.1: Ön denemeler denge süresi belirleme çalışması.

Denge süresi belirlendikten sonra pH'nın etkisini görebilmek amacıyla NaOH ve HCl ile ayarlanmış olan numunelerle 4, Doğal (5,76), 8 ve 10 pH'larda deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Şekil 3.2 verilmiştir.

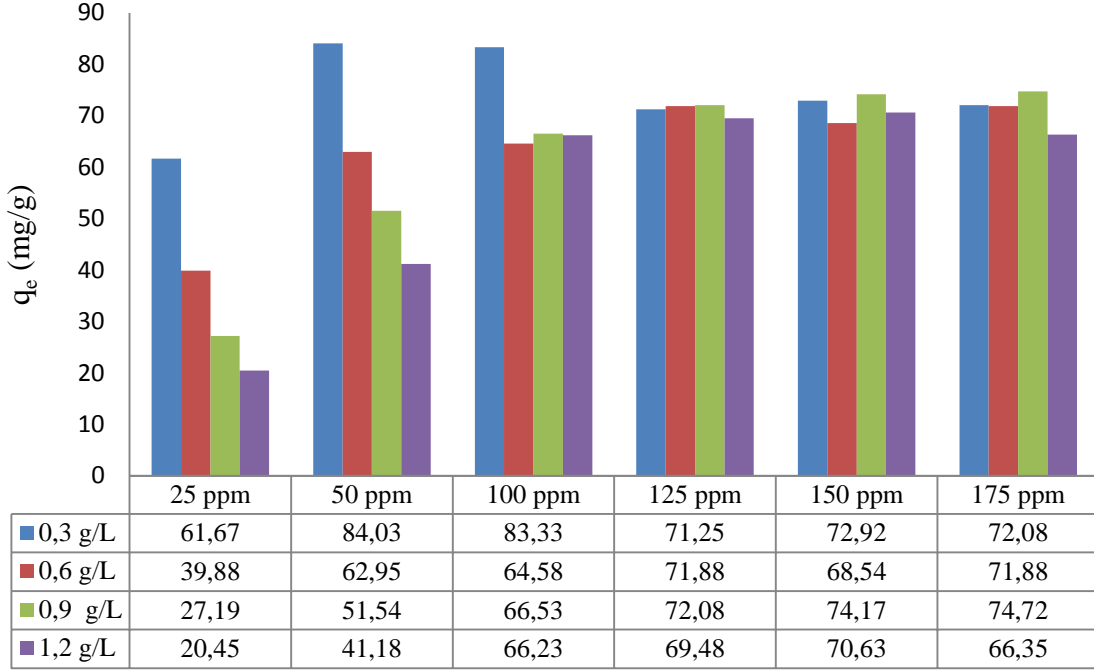


Şekil 3.2: Farklı pH'larda tutulan madde miktarı.

Denge süresi ve pH'ın etkisi görüldükten sonra uygun katı/sıvı oranını belirleyebilmek için farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve farklı klinoptilolit miktarlarıyla deneyler yapılmıştır. Sıcaklık, pH ve karıştırma hızı sabit tutularak yapılan deneylerin sonuçları % giderim verimleri için Şekil 3.3'de adsorbent tutma kapasitesi (qe) için ise Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.3: Konsantrasyona göre % giderim verimi.



Şekil 3.4: Konsantrasyona göre tutulan boyar madde miktarı.

3.2 Adsorpsiyon Çalışmaları

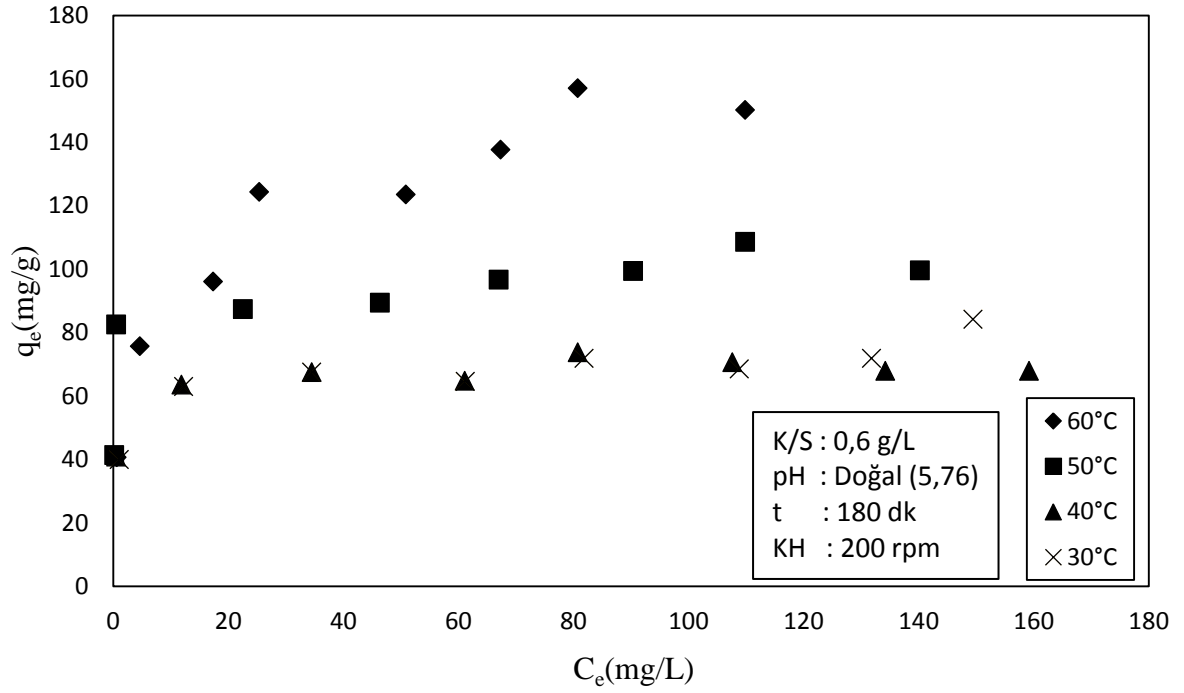
Maxilon Blue GRL boyasının klinoptilolit yüzeyine adsorpsiyonunda sıcaklık ve pH'nın etkisi incelenmiştir. Çalışma farklı başlangıç konsantrasyonlarında, 50 mL'lik hacimlerde, 0,03g klinoptilolit kullanılarak 3 saatte 200 rpm karıştırma hızında yapılmıştır.

3.2.1 Sıcaklık Etkisi

Maxilon Blue GRL'nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonunu incelemek için çözeltinin doğal pH'sında 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Yapılan bu deneyler sonucunda elde edilen veriler Tablo 3.1'de verilerek Şekil 3.5'te grafik edilmiştir. Grafik ve tablo incelendiğinde Maxilon Blue GRL'nin sıcaklık artışıyla klinoptilolit üzerine adsorpsiyonunun arttığı görülmektedir. Sıcaklığın belirli bir seviyeye kadar artması çözelti içinde bulunan moleküllerin kinetik enerjilerinin artmasını, adsorbent yüzeyine daha kolay ulaşmasını ve tutunmasını sağlamaktadır. Deneylerde farklı başlangıç konsantrasyonlarında çalışılan farklı sıcaklıklarda Maxilon Blue GRL boyasının en yüksek giderim verimi %99,32 olarak görülmüştür.

Tablo 3.1: Klinoptilolit yüzeyine Maxilon Blue GRL adsorpsiyonunun sıcaklıkla değişimi.

Deney şartları: Doğal pH(5,76); t:180 dk; K/S: 0,6g/L; KH: 200rpm				
C ₀	T(°C)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	% Giderim Verimi
25	30	1,07	39,88	95,72
50		12,23	62,95	75,54
75		34,50	67,50	54,00
100		61,25	64,58	38,75
125		81,88	71,88	34,50
150		108,88	68,54	27,42
175		131,88	71,88	24,64
200		149,50	84,17	25,25
25	40	0,50	40,83	98,00
50		11,86	63,57	76,28
75		34,50	67,50	54,00
100		61,13	64,79	38,88
125		80,75	73,75	35,40
150		107,63	70,63	28,25
175		134,25	67,92	23,29
200		159,25	67,92	20,38
25	50	0,17	41,38	99,32
50		0,50	82,50	99,00
75		22,55	87,42	69,93
100		46,38	89,38	53,63
125		67,00	96,67	46,40
150		90,38	99,38	39,75
175		109,88	108,54	37,21
200		140,25	99,58	29,88
25	60	0,62	40,63	97,52
50		4,61	75,65	90,78
75		17,38	96,04	76,83
100		25,38	124,38	74,63
125		50,88	123,54	59,30
150		67,38	137,71	55,08
175		80,75	157,08	53,86
200		109,88	150,21	45,06



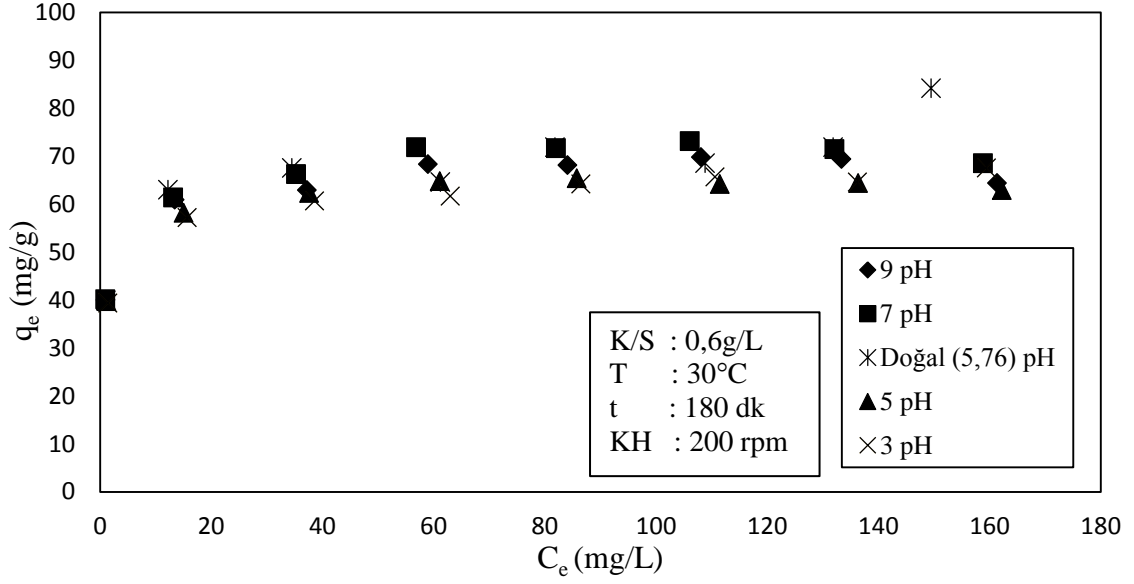
Şekil 3.5: Klinoptilolit üzerine Maxilon Blue GRL adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

3.2.2 pH Etkisi

Maxilon Blue GRL'in kilinoptilolit üzerine adsorpsiyonu farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında 3,5, doğal (5,76), 7 ve 9 pH'larda ayarlanan çözeltiler kullanılarak incelenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Tablo 3.2'de verilerek Şekil 3.6'da grafik edilmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek giderim verimi %96,32'dir. Grafik ve tablo incelendiğinde pH artışının adsorplanan madde miktarında önemli bir değişikliğe neden olmadığı görülmektedir.

Tablo 3.2: Klinoptilolit üzerine Maxilon Blue GRL boyasının adsorpsiyonununun pH ile değişimi.

Deney şartları: Sıcaklık: 30°C ; t:180 dk; K/S: 0,6g/L; KH: 200rpm				
C ₀	pH	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	% Giderim Verimi
25	3	1,41	39,32	94,36
50		15,70	57,17	68,60
75		38,63	60,63	48,50
100		63,00	61,67	37,00
125		86,50	64,17	30,80
150		110,63	65,63	26,25
175		136,25	64,58	22,14
200		159,50	67,50	20,25
25	5	1,15	39,75	95,40
50		15,08	58,20	69,84
75		37,63	62,29	49,83
100		61,13	64,79	38,88
125		85,75	65,42	31,40
150		111,50	64,17	25,67
175		136,38	64,38	22,07
200		162,25	62,92	18,88
25	Doğal (5,76)	1,07	39,88	95,72
50		12,23	62,95	75,54
75		34,50	67,50	54,00
100		61,25	64,58	38,75
125		81,88	71,88	34,50
150		108,88	68,54	27,42
175		131,88	71,88	24,64
200		149,50	84,17	25,25
25	7	0,92	40,13	96,32
50		13,16	61,40	73,68
75		35,25	66,25	53,00
100		56,88	71,88	43,13
125		82,00	71,67	34,40
150		106,13	73,13	29,25
175		132,13	71,46	24,50
200		158,88	68,54	20,56
25	9	0,98	40,03	96,08
50		13,45	60,92	73,10
75		37,25	62,92	50,33
100		59,00	68,33	41,00
125		84,13	68,13	32,70
150		108,13	69,79	27,92
175		133,38	69,38	23,79
200		161,38	64,38	19,31

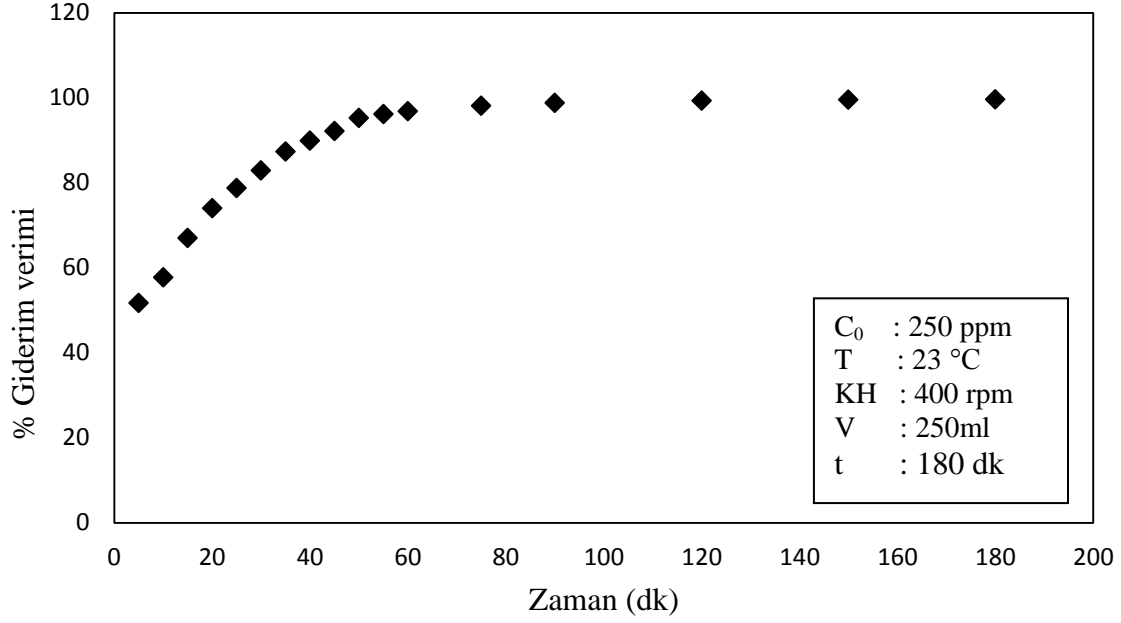


Şekil 3.6: Klinoptilolit üzerinde Maxilon Blue GRL adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.

Yüksek pH'ların boyar maddenin yapısında nasıl bir değişiklik yaptığının gözlenmesi amacı ile 250 mL çözelti pH'sı yaklaşık 11 civarına ayarlanarak 250 ppm başlangıç boyar madde konsantrasyonunda klinoptilolit ilave edilmeden 180 dk boyunca, belirli zaman aralıklarında çözülden numuneler alınarak konsantrasyonları ve denge pH'ları ölçülmüş sonuçlar Tablo 3.3'te grafiği Şekil 3.7'de verilmiştir. Süre arttıkça boyar maddenin rengini kaybettiği üç saat sonunda büyük bir renk değişiminin olduğu gözlenmiştir.

Tablo 3.3: Maxilon Blue GRL'nin pH ile değişimi.

250ppm başlangıç boya konsantrasyonu, pH=11 denemesi		
Süre dk	Denge pH	%Verim
5	10,992	51,700
10	10,994	57,700
15	10,999	66,950
20	10,998	73,950
25	10,992	78,700
30	10,983	82,850
35	10,976	87,300
40	10,967	89,850
45	10,957	92,100
50	10,946	95,228
55	10,931	96,148
60	10,923	96,772
75	10,890	98,056
90	10,804	98,748
120	10,745	99,308
150	10,677	99,532
180	10,628	99,600



Şekil 3.7: pH 11'in boya üzerindeki etkisi.

3.2.3 İzoterm Çalışmaları

Adsorpsiyon izotermeleri, adsorbent yüzeyi ile boyar madde arasında nasıl bir etkileşim olduğunun belirlenmesi açısından önemlidir. Bu yüzden birçok adsorpsiyon izoterm denklemi türetilmiştir. Adsorpsiyon, adsorplayan ve adsorplanan maddenin özelliklerine göre türetilmiş olan bu izotermelerden birine veya birkaçına uymaktadır.

Yaygın olarak kullanılan aşağıdaki beş izotermeye göre deneysel veriler analiz edilmiştir.

1. Langmuir İzotermi
2. Freundlich İzotermi
3. BET İzotermi
4. Temkin İzotermi
5. D-R İzotermi

Aşağıda verilen Langmuir izotermi denklemine göre deneysel veriler hesaplanmış Tablo 3.4 ve Tablo 3.5' te verilmiştir. C_e ' ye karşı C_e/q_e grafik edilmiş $1/q_m$ ve $1/q_m K_L$ değerleri bulunmuştur.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_e} \quad (3.2)$$

Freundlich izotermine ait denklem aşağıda verilmiştir. Bu denklemden deneysel verilere göre hesaplanan $\ln C_e$ ve $\ln q_e$ değerleri Tablo 3.4 ve Tablo 3.5' te verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (3.3)$$

Denklem 3.4' te BET izotermine ait denklem verilmiştir. Deneysel verilere göre C_e ve $C_e/q_e(1-C_e)$ değerleri hesaplanmış Tablo 3.4 ve Tablo 3.5' te verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e(1-C_e)} = \frac{1}{q_m \cdot c} + \frac{(c-1)}{q_m \cdot c} \cdot C_e \quad (3.4)$$

Aşağıda verilen Temkin izoterm denklemine göre q_e ve $\ln C_e$ değerleri mol cinsinden hesaplanmış Tablo 3.4 ve Tablo 3.5'te verilmiştir.

$$q_e = B \cdot \ln A + B \cdot \ln C_e \quad (3.5)$$

$$B = RT/b \quad (3.6)$$

Dubinin ve Radushkevich (D-R) izotermi için Denklem 3.7 ve Denklem 3.8 kullanılmıştır. Denklemlere göre $\ln q_e$ ve ϵ mol cinsinden hesaplanarak Tablo 3.4 ve Tablo 3.5'te verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_m - k\epsilon^2 \quad (3.7)$$

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (3.8)$$

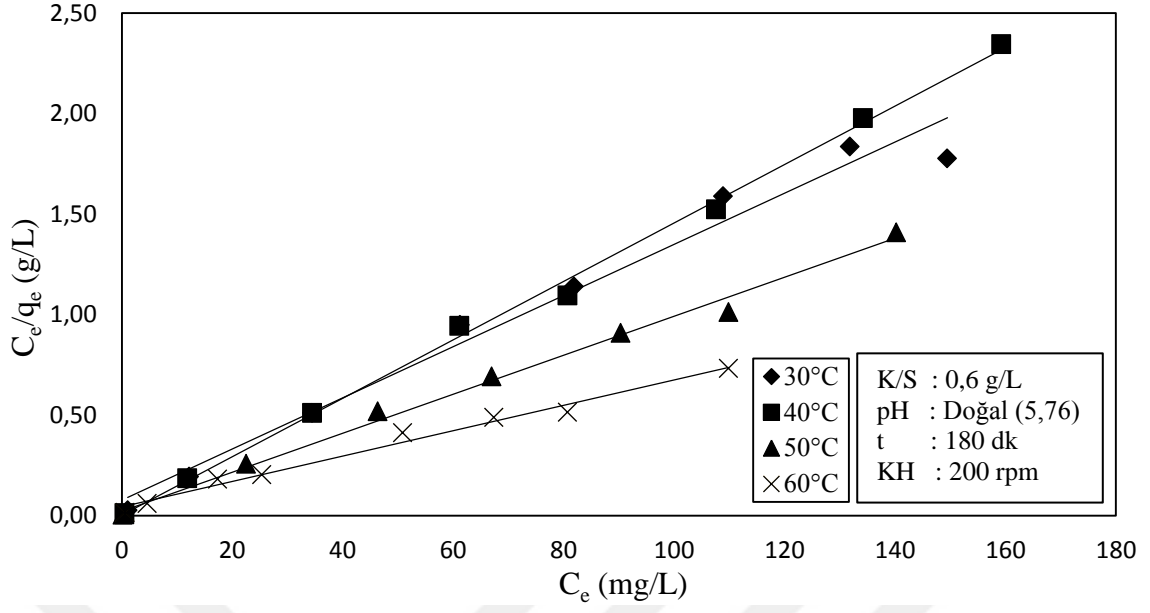
3.2.3.1 Sıcaklık Etkisi

Klinoptilolit üzerine Maxilon Blue GRL'nin adsorpsiyonu doğal pH'ta 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarda araştırılmıştır. Deneysel sonuçlarına göre Langmuir, Freundlich, BET, Temkin ve D-R izoterm denklemlerine göre hesaplanan veriler Tablo 3.4' te verilmiştir.

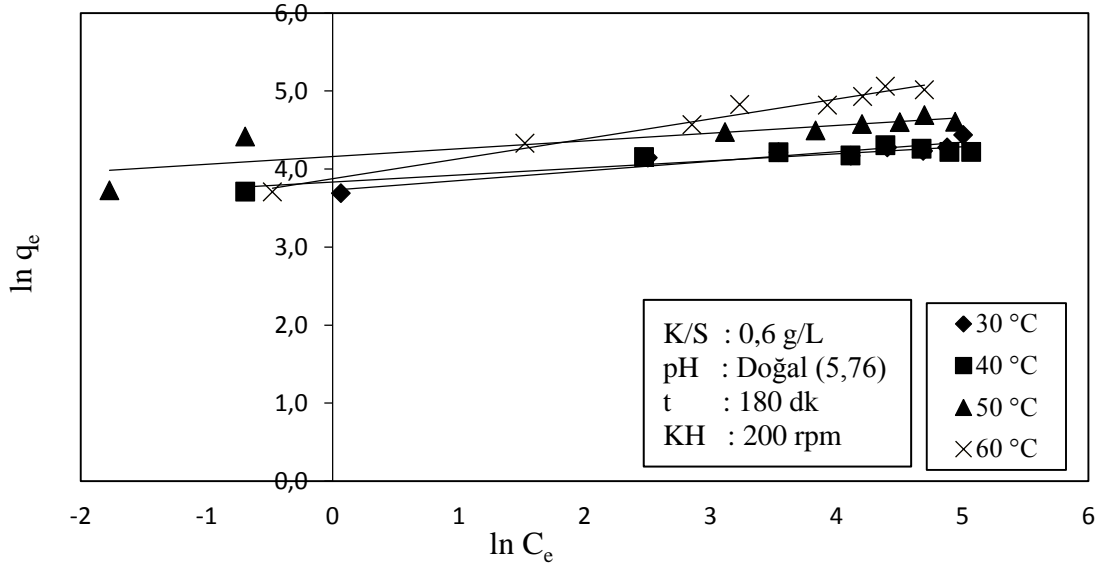
Tablo 3.4: Sıcaklık izoterm verileri.

Sıcaklık izoterm verileri											
Deneysel Şartlar: Doğal pH :5,76; t: 180dk; K/S:0,6 g/L; KH:200 rpm											
C_0 (mg/L)	T	C_e (mg/L)	C_e (mol/l)	q_e (mg/g)	q_e (mol/g)	C_e/q_e (g/L)	$\ln C_e$	$\ln q_e$	$C_e/q_e(1-C_e)$	$\ln C_e$	ϵ^2
25	30°C 303K	1,0700	0,000002	39,8833	0,000083	0,0268	0,0677	3,6860	-0,3833	-13,0193	32,7974
50		12,2300	0,000025	62,9500	0,000130	0,1943	2,5039	4,1423	-0,0173	-10,5831	26,6603
75		34,5000	0,000071	67,5000	0,000140	0,5111	3,5410	4,2121	-0,0153	-9,54598	24,0479
100		61,2500	0,000127	64,5833	0,000134	0,9484	4,1150	4,1680	-0,0157	-8,97198	22,6020
125		81,8750	0,000170	71,8750	0,000149	1,1391	4,4052	4,2749	-0,0141	-8,68175	21,8710
150		108,8750	0,000226	68,5417	0,000142	1,5884	4,6902	4,2274	-0,0147	-8,39674	21,1532
175		131,8750	0,000273	71,8750	0,000149	1,8348	4,8819	4,2749	-0,0140	-8,20509	20,6705
200		149,5000	0,000310	84,1667	0,000174	1,7762	5,0073	4,4328	-0,0120	-8,07965	20,3546
25	40°C 313K	0,5000	0,000001	40,8333	0,000085	0,0122	-0,6931	3,7095	0,0245	-13,7801	35,8597
50		11,8600	0,000025	63,5667	0,000132	0,1866	2,4732	4,1521	-0,0172	-10,6138	27,6201
75		34,5000	0,000071	67,5000	0,000140	0,5111	3,5410	4,2121	-0,0153	-9,54598	24,8415
100		61,1250	0,000127	64,7917	0,000134	0,9434	4,1129	4,1712	-0,0157	-8,97402	23,3533
125		80,7500	0,000167	73,7500	0,000153	1,0949	4,3914	4,3007	-0,0137	-8,69559	22,6288
150		107,6250	0,000223	70,6250	0,000146	1,5239	4,6787	4,2574	-0,0143	-8,40829	21,8813
175		134,2500	0,000278	67,9167	0,000141	1,9767	4,8997	4,2183	-0,0148	-8,18724	21,3062
200		159,2500	0,000330	67,9167	0,000141	2,3448	5,0705	4,2183	-0,0148	-8,01647	20,8620
25	50°C 323K	0,1700	0,000000	41,3833	0,000086	0,0041	-1,7720	3,7229	0,0049	-14,8589	39,9024
50		0,5000	0,000001	82,5000	0,000171	0,0061	-0,6931	4,4128	0,0121	-13,7801	37,0054
75		22,5500	0,000047	87,4167	0,000181	0,2580	3,1157	4,4707	-0,0120	-9,97121	26,7770
100		46,3750	0,000096	89,3750	0,000185	0,5189	3,8368	4,4928	-0,0114	-9,25018	24,8409
125		67,0000	0,000139	96,6667	0,000200	0,6931	4,2047	4,5713	-0,0105	-8,88225	23,8530
150		90,3750	0,000187	99,3750	0,000206	0,9094	4,5040	4,5989	-0,0102	-8,58298	23,0494
175		109,8750	0,000228	108,5417	0,000225	1,0123	4,6993	4,6871	-0,0093	-8,3876	22,5249
200		140,2500	0,000291	99,5833	0,000206	1,4084	4,9434	4,6010	-0,0101	-8,14352	21,8696
25	60°C 333K	0,6200	0,000001	40,6333	0,000084	0,0153	-0,4780	3,7046	0,0402	-13,565	37,5555
50		4,6100	0,000010	75,6500	0,000157	0,0609	1,5282	4,3261	-0,0169	-11,5587	32,0010
75		17,3750	0,000036	96,0417	0,000199	0,1809	2,8550	4,5648	-0,0110	-10,2319	28,3278
100		25,3750	0,000053	124,3750	0,000258	0,2040	3,2338	4,8233	-0,0084	-9,85318	27,2793
125		50,8750	0,000105	123,5417	0,000256	0,4118	3,9294	4,8166	-0,0083	-9,15757	25,3536
150		67,3750	0,000140	137,7083	0,000285	0,4893	4,2103	4,9251	-0,0074	-8,87667	24,5760
175		80,7500	0,000167	157,0833	0,000325	0,5141	4,3914	5,0568	-0,0064	-8,69559	24,0747
200		109,8750	0,000228	150,2083	0,000311	0,7315	4,6993	5,0120	-0,0067	-8,3876	23,2222

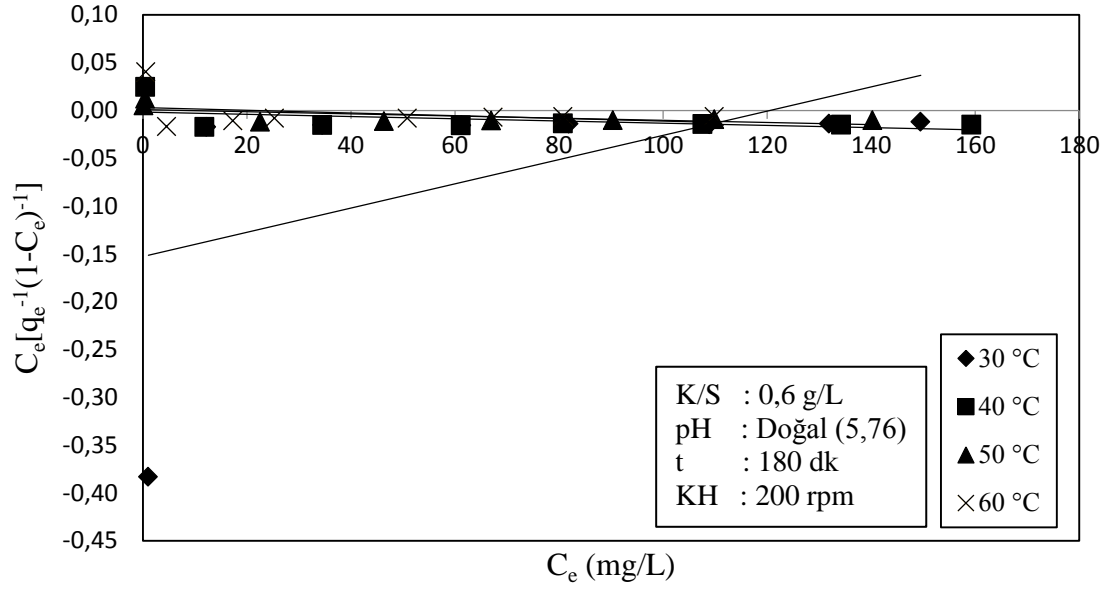
Tablo 3.4 verilerinden yararlanılarak sıcaklık değişimine göre Langmuir izotermi Şekil 3.8'de, Freundlich izotermi Şekil 3.9'da, BET izotermi Şekil 3.10'da, Temkin izotermi Şekil 3.11'de, D-R izotermi Şekil 3.12'de grafik edilmiştir.



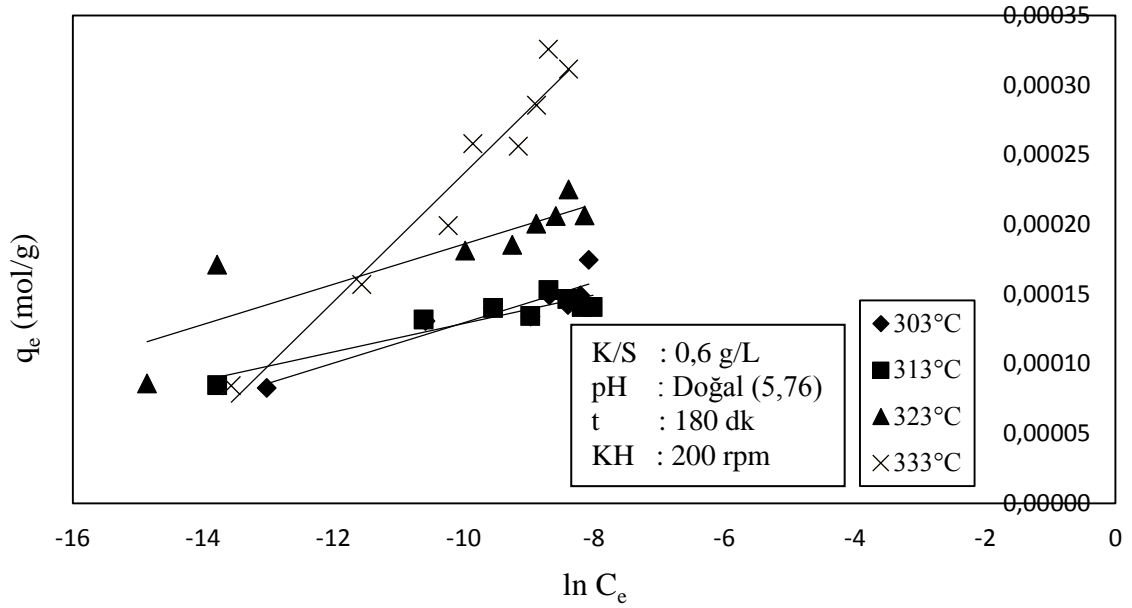
Şekil 3.8: Sıcaklık değişimine göre Langmuir izoterminin.



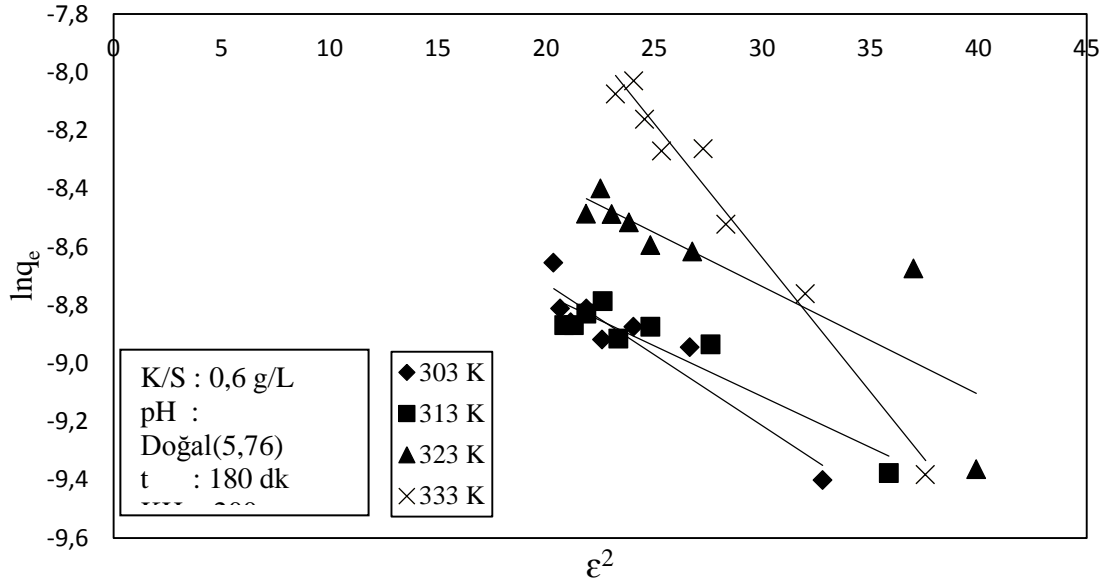
Şekil 3.9: Sıcaklık değişimine göre Freundlich izoterminin.



Şekil 3.10: Sıcaklık değişimine göre BET izotermi.



Şekil 3.11: Sıcaklık değişimine göre Temkin izotermi.



Şekil 3.12: Sıcaklık değişimine göre D-R izotermi.

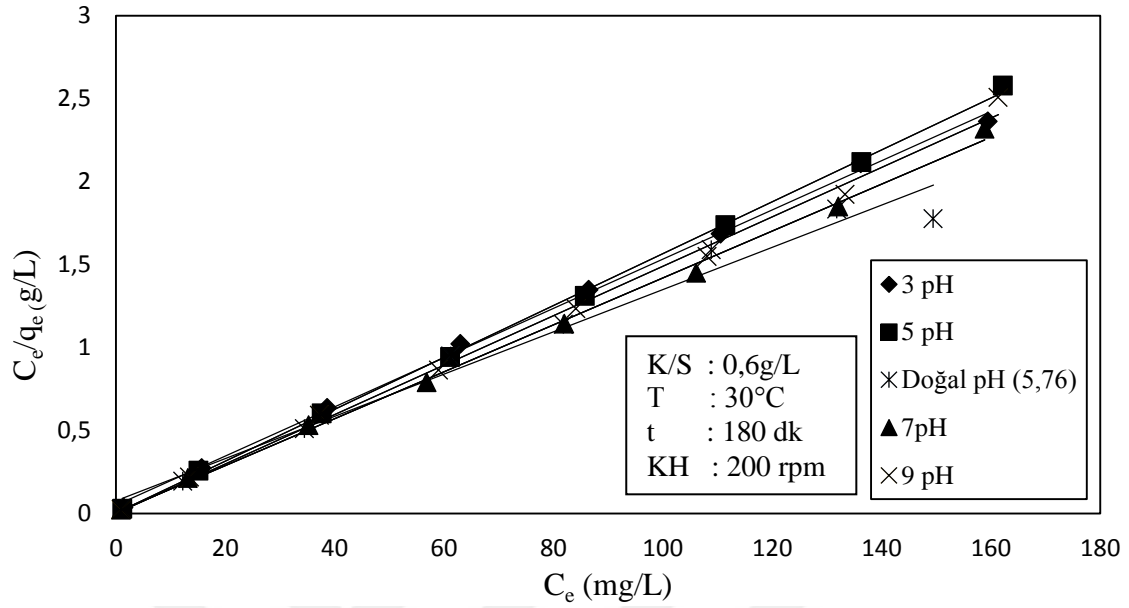
3.2.3.2 pH Etkisi

Klinoptilolit üzerine Maxilon Blue GRL'nin adsorpsiyonuna 25-200 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında, 30 °C sıcaklıkta 3, 5, Doğal (5.76), 7 ve 9 pH' larının etkisi araştırılmıştır. Dene sonuçlarına göre Langmuir, Freundlich, BET, Temkin ve D-R izoterm denklemlerine göre hesaplanan veriler Tablo 3.5'te verilmiştir.

Tablo 3.5: pH izoterm verileri.

pH izoterm verileri											
Deneysel Şartlar: Sıcaklık:30 °C; t: 180dk; K/S:0,6 g/L; KH:200 rpm											
C ₀ (mg/L)	pH	C _e (mg/L)	C _e (mol/l)	q _e (mg/g)	q _e (mol/g)	C _e /q _e (g/L)	ln C _e	ln q _e	C _e /q _e (1-C _e)	ln C _e	ε ²
25	3	1,4100	0,000003	39,3167	0,000081	0,0359	0,3436	3,6716	-0,0875	-9,4153	1,3504
50		15,7000	0,000033	57,1667	0,000118	0,2746	2,7537	4,0460	-0,0187	-9,0410	0,1556
75		38,6250	0,000080	60,6250	0,000126	0,6371	3,6539	4,1047	-0,0169	-8,9822	0,0644
100		63,0000	0,000131	61,6667	0,000128	1,0216	4,1431	4,1217	-0,0165	-8,9652	0,0397
125		86,5000	0,000179	64,1667	0,000133	1,3481	4,4601	4,1615	-0,0158	-8,9255	0,0290
150		110,6250	0,000229	65,6250	0,000136	1,6857	4,7061	4,1840	-0,0154	-8,9030	0,0227
175		136,2500	0,000282	64,5833	0,000134	2,1097	4,9145	4,1680	-0,0156	-8,9190	0,0184
200		159,5000	0,000331	67,5000	0,000140	2,3630	5,0720	4,2121	-0,0149	-8,8748	0,0157
25	5	1,1500	0,000002	39,7500	0,000082	0,0289	0,1398	3,6826	-0,1929	-9,4043	1,5762
50		15,0800	0,000031	58,2000	0,000121	0,2591	2,7134	4,0639	-0,0184	-9,0231	0,1617
75		37,6250	0,000078	62,2917	0,000129	0,6040	3,6277	4,1318	-0,0165	-8,9551	0,0661
100		61,1250	0,000127	64,7917	0,000134	0,9434	4,1129	4,1712	-0,0157	-8,9158	0,0409
125		85,7500	0,000178	65,4167	0,000136	1,3108	4,4514	4,1808	-0,0155	-8,9062	0,0292
150		111,5000	0,000231	64,1667	0,000133	1,7377	4,7140	4,1615	-0,0157	-8,9255	0,0225
175		136,3750	0,000283	64,3750	0,000133	2,1184	4,9154	4,1647	-0,0156	-8,9222	0,0184
200		162,2500	0,000336	62,9167	0,000130	2,5788	5,0891	4,1418	-0,0160	-8,9451	0,0155
25	Doğal (5,76)	1,0700	0,000002	39,8833	0,000083	0,0268	0,0677	3,6860	-0,3833	-13,0193	32,7974
50		12,2300	0,000025	62,9500	0,000130	0,1943	2,5039	4,1423	-0,0173	-10,5831	26,6603
75		34,5000	0,000071	67,5000	0,000140	0,5111	3,5410	4,2121	-0,0153	-9,5460	24,0479
100		61,2500	0,000127	64,5833	0,000134	0,9484	4,1150	4,1680	-0,0157	-8,9720	22,6020
125		81,8750	0,000170	71,8750	0,000149	1,1391	4,4052	4,2749	-0,0141	-8,6817	21,8710
150		108,8750	0,000226	68,5417	0,000142	1,5884	4,6902	4,2274	-0,0147	-8,3967	21,1532
175		131,8750	0,000273	71,8750	0,000149	1,8348	4,8819	4,2749	-0,0140	-8,2051	20,6705
200		149,5000	0,000310	84,1667	0,000174	1,7762	5,0073	4,4328	-0,0120	-8,0796	20,3546
25	7	0,9200	0,000002	40,1333	0,000083	0,0229	-0,0834	3,6922	0,2865	-9,3947	1,8533
50		13,1600	0,000027	61,4000	0,000127	0,2143	2,5772	4,1174	-0,0176	-8,9695	0,1845
75		35,2500	0,000073	66,2500	0,000137	0,5321	3,5625	4,1934	-0,0155	-8,8935	0,0705
100		56,8750	0,000118	71,8750	0,000149	0,7913	4,0409	4,2749	-0,0142	-8,8120	0,0439
125		82,0000	0,000170	71,6667	0,000149	1,1442	4,4067	4,2720	-0,0141	-8,8149	0,0305
150		106,1250	0,000220	73,1250	0,000152	1,4513	4,6646	4,2922	-0,0138	-8,7948	0,0236
175		132,1250	0,000274	71,4583	0,000148	1,8490	4,8837	4,2691	-0,0141	-8,8178	0,0190
200		158,8750	0,000329	68,5417	0,000142	2,3179	5,0681	4,2274	-0,0147	-8,8595	0,0158
25	9	0,9800	0,000002	40,0333	0,000083	0,0245	-0,0202	3,6897	1,2240	-9,3972	1,7717
50		13,4500	0,000028	60,9167	0,000126	0,2208	2,5990	4,1095	-0,0177	-8,9774	0,1807
75		37,2500	0,000077	62,9167	0,000130	0,5921	3,6177	4,1418	-0,0163	-8,9451	0,0667
100		59,0000	0,000122	68,3333	0,000142	0,8634	4,0775	4,2244	-0,0149	-8,8625	0,0423
125		84,1250	0,000174	68,1250	0,000141	1,2349	4,4323	4,2213	-0,0149	-8,8656	0,0298
150		108,1250	0,000224	69,7917	0,000145	1,5493	4,6833	4,2455	-0,0145	-8,8414	0,0232
175		133,3750	0,000276	69,3750	0,000144	1,9225	4,8932	4,2395	-0,0145	-8,8474	0,0188
200		161,3750	0,000334	64,3750	0,000133	2,5068	5,0837	4,1647	-0,0156	-8,9222	0,0156

Tablo 3.5'teki verilerden yararlanılarak pH değişimine göre Langmuir izotermi Şekil 3.13'te grafik edilmiştir.



Şekil 3.13: pH değişimine göre Langmuir izotermi.

3.2.3.3 İzotermilerin Karşılaştırılması

Maxilon Blue GRL'nin klinoptilolit yüzeyine adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich, BET, Temkin ve D-R izotermilerinin R^2 değerlerinin karşılaştırılması Tablo 3.6'da verilmiştir. Bu tablodaki korelasyon katsayılarına göre karşılaştırma yapıldığında R^2 değerlerinin 0,9773-0,9993 olması adsorpsiyonun Langmuir izotermine uygun olduğunu göstermiştir.

Tablo 3.6: Adsorpsiyon izoterm sonuçlarının karşılaştırılması.

Parametreler		Langmuir	Freundlich	BET	Temkin	D-R	
T (°C)	pH	R^2	R^2	R^2	R^2	R^2	E (kJ/mol)
30	Doğal (5,76)	0,9778	0,8870	0,2860	0,8574	0,8870	3,2009
40	Doğal (5,76)	0,9974	0,8713	0,2256	0,8666	0,8713	3,7851
50	Doğal (5,76)	0,9942	0,7219	0,4050	0,7707	0,7219	3,6761
60	Doğal (5,76)	0,9859	0,9759	0,0966	0,9507	0,9759	2,3275
30	3	0,9985	0,9541	0,3228	0,9724	0,9549	1,1647
30	5	0,9993	0,8862	0,2846	0,8975	0,9794	1,2779
30	Doğal (5,76)	0,9778	0,8870	0,2860	0,8574	0,8870	3,2009
30	7	0,9978	0,9106	0,2582	0,9187	0,9542	1,2768
30	9	0,9959	0,8842	0,2687	0,8894	0,9564	1,2999

Langmuir izotermine uygun olan adsorpsiyon prosesinin q_m , K_L (L/mg) ve R_L değerleri Tablo 3.7’de verilmiştir. R_L değerlerinin 0-1 aralığında olması, adsorbentin (klinoptilolitin) adsorpsiyon için uygun olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.7: Langmuir izotermi değerleri.

Parametreler		Langmuir İzotermi			
T (°C)	pH	R ²	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R _L
30	Doğal (5,76)	0,9778	78,6206	1003,0381	0,0396-0,8521
40	Doğal (5,76)	0,9974	68,8261	23609,5582	0,0013-0,2864
50	Doğal (5,76)	0,9942	103,1414	4470,8391	0,0167-0,9333
60	Doğal (5,76)	0,9859	158,1858	3597,0623	0,0595-0,9182
30	3	0,9985	67,4197	1335,1990	0,0209-0,7071
30	5	0,9993	64,1026	12820,5128	0,0020-0,2180
30	Doğal (5,76)	0,9778	78,6206	1003,0381	0,0396-0,8521
30	7	0,9978	70,9220	1074,5755	0,0286-0,8357
30	9	0,9959	67,1141	3355,7047	0,0082-0,5780

Prosesin Langmuir izotermine uygun olması adsorpsiyonun yüzeyde tek tabaka halinde olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda adsorbent yüzeyinin homojen olduğunu ve adsorplanan moleküllerin yüzey üzerinde hareket etmediklerini ifade etmektedir. Maxilon Blue GRL ile yapılan başka çalışmalarda da adsorpsiyonu açıklayan izotermi Langmuir izotermi olduğu görülmüştür (Doğan 2006; Adriana 2017; Mehrizi 2014).

3.3 Klinoptilolit Yüzeyinde Maxilon Blue GRL’nin Adsorpsiyon Kinetiği

Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL’nin adsorpsiyon hızı;

1. Çözeltinin sıcaklığı
2. Çözeltinin başlangıç boyar madde konsantrasyonu
3. Süspansiyon katı/sıvı oranı
4. Süspansiyon karıştırma hızı
5. Çözeltinin başlangıç pH’sı faktörlerine göre incelenmiştir.

3.3.1 Adsorpsiyon Hızına Sıcaklığın Etkisi

Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL'nin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi, 400 rpm karıştırma hızı, 1 g/L K/S oranı, doğal çözelti pH' sı ve 100 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonu şartları sabit tutularak 20, 30, 40, 50 ve 60°C sıcaklıklarda incelenmiştir.

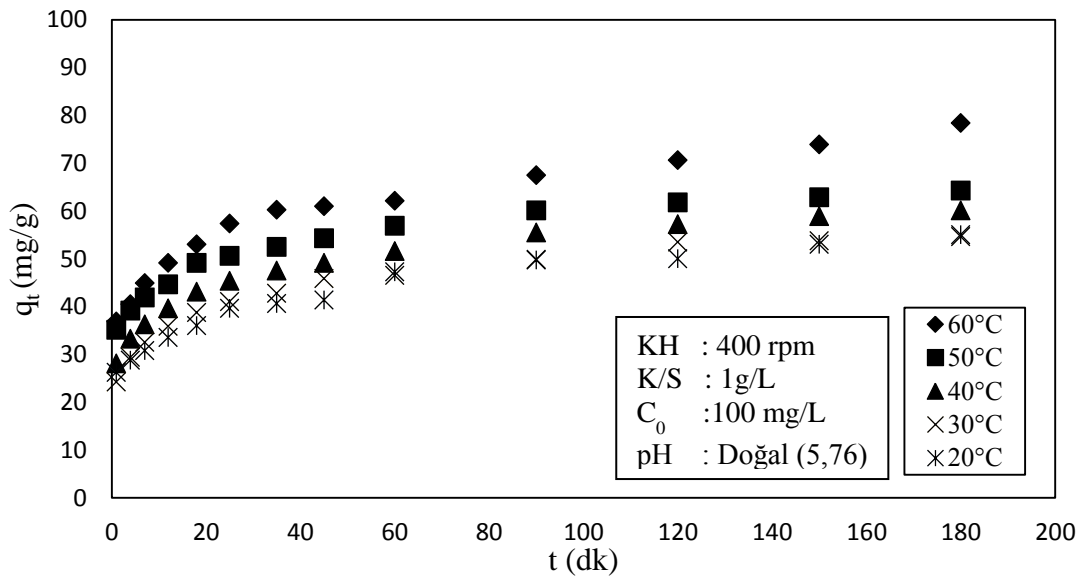
Deney sonuçlarına göre elde edilen veriler Tablo 3.8'de gösterilmiş ve Şekil 3.14'te grafik edilmiştir. Tablo ve grafik incelendiğinde sıcaklık artışıyla adsorplanan boyar madde miktarının arttığı görülmektedir.

Tablo 3.8: Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL'nin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi.

Deneysel şartlar: KH: 400 rpm; K/S: 1g/L; C ₀ :100 mg/L; pH: Doğal (5,76)							
Zaman, t (dk)	T (°C)	%Giderim	q _t (mg/g)	ln(q _e -q _t)	1/(q _e -q _t)	t/qt (dk/(mg/g))	
1	20	26,2500	26,2500	3,3586	0,0348	0,0381	
4		28,7500	28,7500	3,2677	0,0381	0,1391	
7		30,7500	30,7500	3,1884	0,0412	0,2276	
12		33,5000	33,5000	3,0681	0,0465	0,3582	
18		36,0000	36,0000	2,9444	0,0526	0,5000	
25		39,6250	39,6250	2,7327	0,0650	0,6309	
35		40,6250	40,6250	2,6655	0,0696	0,8615	
45		41,3750	41,3750	2,6119	0,0734	1,0876	
60		47,2500	47,2500	2,0477	0,1290	1,2698	
90		49,7500	49,7500	1,6582	0,1905	1,8090	
120		50,0000	50,0000	1,6094	0,2000	2,4000	
150		53,0000	53,0000	0,6931	0,5000	2,8302	
180		55,0000	55,0000	-	-	3,2727	
1		30	24,2500	24,2500	3,4136	0,0329	0,0412
4			29,3750	29,3750	3,2288	0,0396	0,1362
7	32,5000		32,5000	3,0967	0,0452	0,2154	
12	35,8750		35,8750	2,9312	0,0533	0,3345	
18	38,7500		38,7500	2,7647	0,0630	0,4645	
25	41,0000		41,0000	2,6119	0,0734	0,6098	
35	42,7500		42,7500	2,4744	0,0842	0,8187	
45	45,8750		45,8750	2,1691	0,1143	0,9809	
60	46,5000		46,5000	2,0949	0,1231	1,2903	
90	49,8750		49,8750	1,5581	0,2105	1,8045	
120	53,5000		53,5000	0,1178	0,8889	2,2430	
150	53,7500		53,7500	-0,1335	1,1429	2,7907	
180	54,6250		54,6250	-	-	3,2952	
1	40		28,1250	28,1250	3,4657	0,0313	0,0356
4			33,2500	33,2500	3,2912	0,0372	0,1203
7		36,2500	36,2500	3,1728	0,0419	0,1931	
12		39,6250	39,6250	3,0204	0,0488	0,3028	
18		43,1250	43,1250	2,8332	0,0588	0,4174	
25		45,3750	45,3750	2,6912	0,0678	0,5510	
35		47,5000	47,5000	2,5357	0,0792	0,7368	
45		49,1250	49,1250	2,3979	0,0909	0,9160	
60		51,6250	51,6250	2,1401	0,1176	1,1622	
90		55,5000	55,5000	1,5315	0,2162	1,6216	
120		57,2500	57,2500	1,0561	0,3478	2,0961	
150		58,8750	58,8750	0,2231	0,8000	2,5478	
180		60,1250	60,1250	-	-	2,9938	

Tablo 3.8: (Devam).

Deneysel şartlar: KH: 400 rpm; K/S: 1g/L; C ₀ :100 mg/L; pH: Doğal (5,76)							
Zaman, t (dk)	T (°C)	%Giderim	q _t (mg/g)	ln(q _e -q _t)	1/(q _e -q _t)	t/qt (dk/(mg/g))	
1	50	35,1250	35,1250	3,3716	0,0343	0,0285	
4		39,1250	39,1250	3,2239	0,0398	0,1022	
7		41,8750	41,8750	3,1079	0,0447	0,1672	
12		44,6250	44,6250	2,9768	0,0510	0,2689	
18		49,1250	49,1250	2,7163	0,0661	0,3664	
25		50,6250	50,6250	2,6119	0,0734	0,4938	
35		52,5000	52,5000	2,4639	0,0851	0,6667	
45		54,2500	54,2500	2,3026	0,1000	0,8295	
60		56,8750	56,8750	1,9981	0,1356	1,0549	
90		60,1250	60,1250	1,4171	0,2424	1,4969	
120		61,7500	61,7500	0,9163	0,4000	1,9433	
150		62,8750	62,8750	0,3185	0,7273	2,3857	
180		64,2500	64,2500	-	-	2,8016	
1		60	36,8750	36,8750	3,7257	0,0241	0,0271
4			40,5000	40,5000	3,6343	0,0264	0,0988
7	44,8750		44,8750	3,5115	0,0299	0,1560	
12	49,1250		49,1250	3,3759	0,0342	0,2443	
18	53,0000		53,0000	3,2338	0,0394	0,3396	
25	57,3750		57,3750	3,0445	0,0476	0,4357	
35	60,2500		60,2500	2,8973	0,0552	0,5809	
45	61,0000		61,0000	2,8550	0,0576	0,7377	
60	62,1250		62,1250	2,7881	0,0615	0,9658	
90	67,5000		67,5000	2,3865	0,0920	1,3333	
120	70,6250		70,6250	2,0477	0,1290	1,6991	
150	73,8750		73,8750	1,5041	0,2222	2,0305	
180	78,3750		78,3750	-	-	2,2967	

**Şekil 3.14:** Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL' nin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi.

3.3.2 Adsorpsiyon Hızına Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL'nin adsorpsiyon hızına başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi 30 °C sıcaklık, 400 rpm karıştırma hızı, 1 g/L katı sıvı oranı ve doğal çözelti pH şartları sabit tutularak 50, 75, 100, 125 ve 150 mg/L başlangıç çözelti konsantrasyonlarında incelenmiştir.

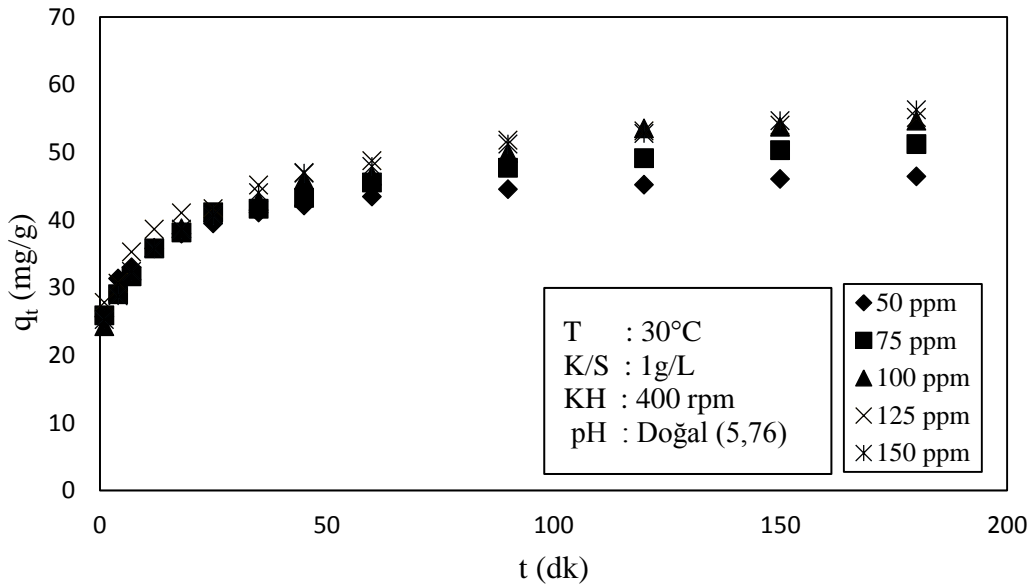
Deney sonuçlarına göre elde edilen veriler Tablo 3.9'da gösterilmiş ve Şekil 3.15'te grafik edilmiştir. Grafik ve tablo incelendiğinde başlangıç boyar madde konsantrasyonun artmasıyla adsorplanan madde miktarında artış olduğu görülmektedir.

Tablo 3.9: Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL'nin adsorpsiyon hızına başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi.

Deneysel şartlar: T: 30°C; K/S: 1g/L; KH:400 rpm; pH: Doğal (5,76)							
Zaman, t (dk)	C ₀ (mg/l)	%Giderim	q _t (mg/g)	ln(q _e -q _t)	1/(q _e -q _t)	t/qt (dk/(mg/g))	
1	50	51,3200	25,6600	3,0330	0,0482	0,0390	
4		62,6200	31,3100	2,7154	0,0662	0,1278	
7		65,9000	32,9500	2,6005	0,0742	0,2124	
12		71,5200	35,7600	2,3665	0,0938	0,3356	
18		75,8800	37,9400	2,1377	0,1179	0,4744	
25		78,9400	39,4700	1,9387	0,1439	0,6334	
35		82,1200	41,0600	1,6790	0,1866	0,8524	
45		84,2000	42,1000	1,4633	0,2315	1,0689	
60		86,9000	43,4500	1,0886	0,3367	1,3809	
90		89,0800	44,5400	0,6313	0,5319	2,0207	
120		90,3200	45,1600	0,2311	0,7937	2,6572	
150		92,0800	46,0400	-0,9676	2,6316	3,2580	
180		92,8400	46,4200	-	-	3,8776	
1		75	34,5000	25,8750	3,2314	0,0395	0,0386
4			38,6667	29,0000	3,0996	0,0451	0,1379
7			42,1667	31,6250	2,9737	0,0511	0,2213
12			47,6667	35,7500	2,7370	0,0648	0,3357
18			50,8333	38,1250	2,5699	0,0765	0,4721
25	54,8333		41,1250	2,3091	0,0994	0,6079	
35	55,5000		41,6250	2,2581	0,1045	0,8408	
45	57,6667		43,2500	2,0719	0,1259	1,0405	
60	60,7067		45,5300	1,7334	0,1767	1,3178	
90	63,5867		47,6900	1,2528	0,2857	1,8872	
120	65,4800		49,1100	0,7324	0,4808	2,4435	
150	67,0533		50,2900	-0,1054	1,1111	2,9827	
180	68,2533		51,1900	-	-	3,5163	
1	100		24,2500	24,2500	3,4136	0,0329	0,0412
4			29,3750	29,3750	3,2288	0,0396	0,1362
7			32,5000	32,5000	3,0967	0,0452	0,2154
12			35,8750	35,8750	2,9312	0,0533	0,3345
18			38,7500	38,7500	2,7647	0,0630	0,4645
25		41,0000	41,0000	2,6119	0,0734	0,6098	
35		42,7500	42,7500	2,4744	0,0842	0,8187	
45		45,8750	45,8750	2,1691	0,1143	0,9809	
60		46,5000	46,5000	2,0949	0,1231	1,2903	
90		49,8750	49,8750	1,5581	0,2105	1,8045	
120		53,5000	53,5000	0,1178	0,8889	2,2430	
150		53,7500	53,7500	-0,1335	1,1429	2,7907	
180		54,6250	54,6250	-	-	3,2952	

Tablo 3.9: (Devam).

Deneysel şartlar: T: 30°C; K/S: 1g/L; KH:400 rpm; pH: Doğal (5,76)						
Zaman, t (dk)	C ₀ (mg/l)	%Giderim	q _t (mg/g)	ln(q _e -q _t)	1/(q _e -q _t)	t/qt (dk/(mg/g))
1		22,2000	27,7500	3,3096	0,0365	0,0360
4		24,5000	30,6250	3,1987	0,0408	0,1306
7		28,2000	35,2500	2,9895	0,0503	0,1986
12		30,9000	38,6250	2,8034	0,0606	0,3107
18		32,8000	41,0000	2,6479	0,0708	0,4390
25		33,3000	41,6250	2,6027	0,0741	0,6006
35	125	36,1000	45,1250	2,3026	0,1000	0,7756
45		37,6000	47,0000	2,0949	0,1231	0,9574
60		39,0000	48,7500	1,8524	0,1569	1,2308
90		41,4000	51,7500	1,2164	0,2963	1,7391
120		42,5000	53,1250	0,6931	0,5000	2,2588
150		43,2000	54,0000	0,1178	0,8889	2,7778
180		44,1000	55,1250	-	-	3,2653
1		16,8333	25,2500	3,4340	0,0323	0,0396
4		19,1667	28,7500	3,3142	0,0364	0,1391
7		21,5833	32,3750	3,1728	0,0419	0,2162
12		23,9167	35,8750	3,0143	0,0491	0,3345
18		25,7500	38,6250	2,8693	0,0567	0,4660
25		27,1667	40,7500	2,7408	0,0645	0,6135
35	150	29,3333	44,0000	2,5055	0,0816	0,7955
45		31,2500	46,8750	2,2380	0,1067	0,9600
60		31,9167	47,8750	2,1253	0,1194	1,2533
90		34,1333	51,2000	1,6194	0,1980	1,7578
120		35,1667	52,7500	1,2528	0,2857	2,2749
150		36,4167	54,6250	0,4855	0,6154	2,7460
180		37,5000	56,2500	-	-	3,2000

**Şekil 3.15:** Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL adsorpsiyon hızına başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi.

3.3.3 Adsorpsiyon Hızına Süspansiyon Katı / Sıvı Oranı (K/S) Etkisi

Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL adsorpsiyonunun hızına katı/sıvı oranının etkisinin belirlenmesinde sıcaklık 30 °C, karıştırma hızı 400 rpm, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 100 mg/L sabit tutularak doğal çözelti pH'sında 0.9, 0.8, 0.7, 0.6 ve 0.5 g/L katı sıvı oranlarında adsorblanan madde miktarında ki zamanla değişim incelenmiştir.

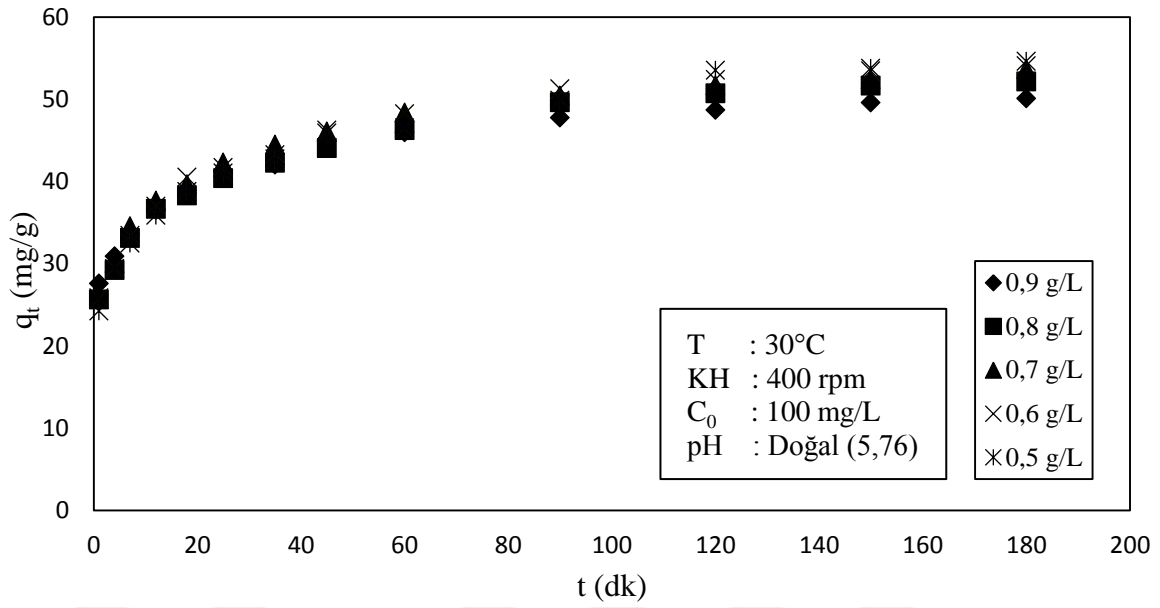
Deney sonuçlarına göre elde edilen veriler Tablo 3.10'da gösterilmiş ve Şekil 3.16'da grafik edilmiştir. Grafik ve tabloya göre katı/sıvı oranı arttıkça adsorplanan madde miktarında düşüş olmuştur. Bunun sebebi aynı başlangıç boyar madde konsantrasyonuna ve hacmine sahip olmalarına rağmen ortama ilave edilen adsorbent miktarının artması ile birim adsorbent miktarı başına düşen boyar maddenin azalmasıdır.

Tablo 3.10: Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL'in adsorpsiyon hızına süspansiyon katı/sıvı oranı (K/S) etkisi.

Deneysel şartlar: T: 30°C; KH: 400 rpm ; C ₀ :100 mg/L; pH: Doğal (5,76)							
Zaman, t (dk)	Katı/ Sıvı Oran (g/L)	%Giderim	q _t (mg/g)	ln(q _e -q _t)	1/(q _e -q _t)	t/q _t (dk/(mg/g))	
1	0,9	49,6250	27,5694	3,1136	0,0444	0,0363	
4		55,6250	30,9028	2,9533	0,0522	0,1294	
7		60,6250	33,6806	2,7968	0,0610	0,2078	
12		65,7500	36,5278	2,6060	0,0738	0,3285	
18		70,1250	38,9583	2,4082	0,0900	0,4620	
25		73,1250	40,6250	2,2457	0,1059	0,6154	
35		75,6250	42,0139	2,0867	0,1241	0,8331	
45		80,7400	44,8556	1,6519	0,1917	1,0032	
60		82,7100	45,9500	1,4164	0,2426	1,3058	
90		85,9300	47,7389	0,8473	0,4286	1,8853	
120		87,6300	48,6833	0,3285	0,7200	2,4649	
150		89,2600	49,5889	-0,7270	2,0690	3,0249	
180		90,1300	50,0722	-	-	3,5948	
1		0,8	41,0000	25,6250	3,2788	0,0377	0,0390
4			46,7500	29,2188	3,1333	0,0436	0,1369
7			53,0000	33,1250	2,9467	0,0525	0,2113
12			58,6250	36,6406	2,7427	0,0644	0,3275
18			61,2500	38,2813	2,6310	0,0720	0,4702
25	64,6250		40,3906	2,4662	0,0849	0,6190	
35	67,6250		42,2656	2,2929	0,1010	0,8281	
45	70,5000		44,0625	2,0926	0,1234	1,0213	
60	74,0000		46,2500	1,7781	0,1690	1,2973	
90	79,3900		49,6188	0,9361	0,3922	1,8138	
120	81,1700		50,7313	0,3629	0,6957	2,3654	
150	82,6200		51,6375	-0,6325	1,8824	2,9049	
180	83,4700		52,1688	-	-	3,4503	

Tablo 3.10: (Devam).

Deneysel şartlar: T: 30°C; KH: 400 rpm ; C ₀ :100 mg/L; pH: Doğal (5,76)						
Zaman, t (dk)	Katı/ Sıvı Oran (g/L)	%Giderim	q _t (mg/g)	ln(q _e -q _t)	1/(q _e -q _t)	t/q _t (dk/(mg/g))
1		36,0000	25,7143	3,3303	0,0358	0,0389
4		42,1250	30,0893	3,1600	0,0424	0,1329
7		48,3750	34,5536	2,9501	0,0523	0,2026
12		52,7500	37,6786	2,7715	0,0626	0,3185
18		55,5000	39,6429	2,6403	0,0713	0,4541
25		59,2500	42,3214	2,4283	0,0882	0,5907
35	0,7	62,2500	44,4643	2,2188	0,1087	0,7871
45		64,5000	46,0714	2,0267	0,1318	0,9767
60		67,7500	48,3929	1,6616	0,1898	1,2399
90		70,6250	50,4464	1,1676	0,3111	1,7841
120		72,3750	51,6964	0,6751	0,5091	2,3212
150		73,3750	52,4107	0,2231	0,8000	2,8620
180		75,1250	53,6607	-	-	3,3544
1		31,0000	25,8333	3,3404	0,0354	0,0387
4		35,2500	29,3750	3,2063	0,0405	0,1362
7		40,1250	33,4375	3,0265	0,0485	0,2093
12		44,3750	36,9792	2,8381	0,0585	0,3245
18		48,6250	40,5208	2,6058	0,0738	0,4442
25		50,0000	41,6667	2,5174	0,0807	0,6000
35	0,6	51,8750	43,2292	2,3826	0,0923	0,8096
45		55,5000	46,2500	2,0557	0,1280	0,9730
60		57,8750	48,2292	1,7636	0,1714	1,2441
90		61,5000	51,2500	1,0341	0,3556	1,7561
120		62,8750	52,3958	0,5108	0,6000	2,2903
150		64,1250	53,4375	-0,4700	1,6000	2,8070
180		64,8750	54,0625	-	-	3,3295
1		24,2500	24,2500	3,4136	0,0329	0,0412
4		29,3750	29,3750	3,2288	0,0396	0,1362
7		32,5000	32,5000	3,0967	0,0452	0,2154
12		35,8750	35,8750	2,9312	0,0533	0,3345
18		38,7500	38,7500	2,7647	0,0630	0,4645
25		41,0000	41,0000	2,6119	0,0734	0,6098
35	0,5	42,7500	42,7500	2,4744	0,0842	0,8187
45		45,8750	45,8750	2,1691	0,1143	0,9809
60		46,5000	46,5000	2,0949	0,1231	1,2903
90		49,8750	49,8750	1,5581	0,2105	1,8045
120		53,5000	53,5000	0,1178	0,8889	2,2430
150		53,7500	53,7500	-0,1335	1,1429	2,7907
180		54,6250	54,6250	-	-	3,2952



Şekil 3.16: Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL'nin adsorpsiyon hızına süspansiyon katı/sıvı oranı (K/S) etkisi.

3.3.4 Adsorpsiyon Hızına Karıştırma Hızının Etkisi

Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL'nin adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi belirlenmesinde, sıcaklık 30°C, katı/sıvı oranı 1 g/L, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 100 mg/L sabit tutularak doğal çözelti pH'sında 100, 200, 300 ve 400 rpm karıştırma hızları için adsorblanan madde miktarında ki zamanla değişim incelenmiştir.

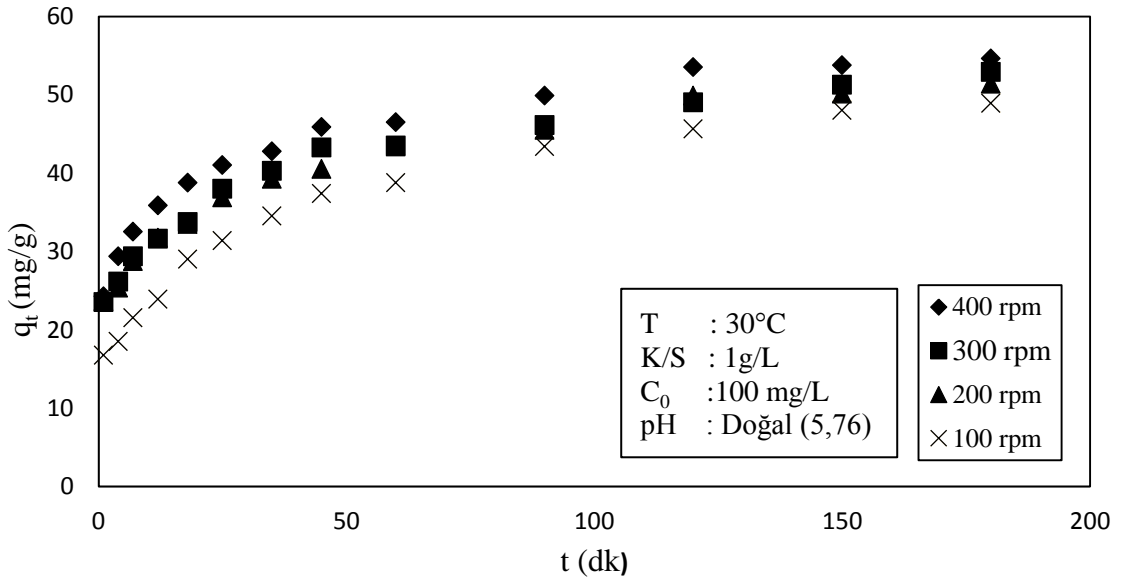
Deney sonuçlarına göre elde edilen veriler Tablo 3.11'de gösterilmiş ve Şekil 3.17'de grafiği çizilmiştir. Grafik ve tablo incelendiğinde karıştırma hızı arttıkça adsoplanan madde miktarında artış olduğu görülmüştür. Buna göre karıştırma hızının artması ile daha homojen karışım elde ederek daha fazla boyar madde adsoplanabildiği söylenebilir.

Tablo 3.11: Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL'nin adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi.

Deneysel şartlar: T: 30°C; K/S: 1g/L; C ₀ :100 mg/L; pH: Doğal (5,76)							
Zaman, t (dk)	Karıştırma hızı (rpm)	%Giderim	q _t (mg/g)	ln(q _e -q _t)	1/(q _e -q _t)	t/qt (dk/(mg/g))	
1	100	16,7500	16,7500	3,4696	0,0311	0,0597	
4		18,5000	18,5000	3,4136	0,0329	0,2162	
7		21,5000	21,5000	3,3096	0,0365	0,3256	
12		23,8750	23,8750	3,2189	0,0400	0,5026	
18		29,0000	29,0000	2,9895	0,0503	0,6207	
25		31,3750	31,3750	2,8622	0,0571	0,7968	
35		34,5000	34,5000	2,6655	0,0696	1,0145	
45		37,3750	37,3750	2,4423	0,0870	1,2040	
60		38,7500	38,7500	2,3150	0,0988	1,5484	
90		43,3750	43,3750	1,7047	0,1818	2,0749	
120		45,6250	45,6250	1,1787	0,3077	2,6301	
150		48,0000	48,0000	-0,1335	1,1429	3,1250	
180		48,8750	48,8750	-	-	3,6829	
1		200	23,6250	23,6250	3,3232	0,0360	0,0423
4			25,3750	25,3750	3,2581	0,0385	0,1576
7			28,7500	28,7500	3,1191	0,0442	0,2435
12			31,7500	31,7500	2,9768	0,0510	0,3780
18			33,5000	33,5000	2,8834	0,0559	0,5373
25	36,8750		36,8750	2,6741	0,0690	0,6780	
35	39,2500		39,2500	2,4953	0,0825	0,8917	
45	40,5000		40,5000	2,3865	0,0920	1,1111	
60	43,3750		43,3750	2,0794	0,1250	1,3833	
90	45,5000		45,5000	1,7707	0,1702	1,9780	
120	49,8750		49,8750	0,4055	0,6667	2,4060	
150	50,1250		50,1250	0,2231	0,8000	2,9925	
180	51,3750		51,3750	-	-	3,5036	
1	300		23,5000	23,5000	3,3801	0,0340	0,0426
4			26,1250	26,1250	3,2865	0,0374	0,1531
7			29,3750	29,3750	3,1570	0,0426	0,2383
12			31,6250	31,6250	3,0564	0,0471	0,3794
18			33,7500	33,7500	2,9510	0,0523	0,5333
25		38,0000	38,0000	2,6997	0,0672	0,6579	
35		40,2500	40,2500	2,5357	0,0792	0,8696	
45		43,2500	43,2500	2,2644	0,1039	1,0405	
60		43,5000	43,5000	2,2380	0,1067	1,3793	
90		46,1250	46,1250	1,9095	0,1481	1,9512	
120		49,0000	49,0000	1,3545	0,2581	2,4490	
150		51,2500	51,2500	0,4855	0,6154	2,9268	
180		52,8750	52,8750	-	-	3,4043	

Tablo 3.11: (Devam).

Deneysel şartlar: T: 30°C; K/S: 1g/L; C ₀ :100 mg/L; pH: Doğal (5,76)						
Zaman, t (dk)	Karıştırma hızı (rpm)	%Giderim	q _t (mg/g)	ln(q _e -q _t)	1/(q _e -q _t)	t/qt (dk/(mg/g))
1		24,2500	24,2500	3,4136	0,0329	0,0412
4		29,3750	29,3750	3,2288	0,0396	0,1362
7		32,5000	32,5000	3,0967	0,0452	0,2154
12		35,8750	35,8750	2,9312	0,0533	0,3345
18		38,7500	38,7500	2,7647	0,0630	0,4645
25		41,0000	41,0000	2,6119	0,0734	0,6098
35	400	42,7500	42,7500	2,4744	0,0842	0,8187
45		45,8750	45,8750	2,1691	0,1143	0,9809
60		46,5000	46,5000	2,0949	0,1231	1,2903
90		49,8750	49,8750	1,5581	0,2105	1,8045
120		53,5000	53,5000	0,1178	0,8889	2,2430
150		53,7500	53,7500	-0,1335	1,1429	2,7907
180		54,6250	54,6250	-	-	3,2952

**Şekil 3.17:** Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL'nin adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi.

3.3.5 Adsorpsiyon Hızına pH'nın Etkisi

Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL'nin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi belirlenmesinde sıcaklık 30 °C, karıştırma hızı 400 rpm, katı sıvı oranı 1 g/L, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 100 mg/L sabit tutularak 3, doğal (5,76), 7 ve 9 pH'larda adsorplanan boyar madde miktarında ki zamanla değişim incelenmiştir.

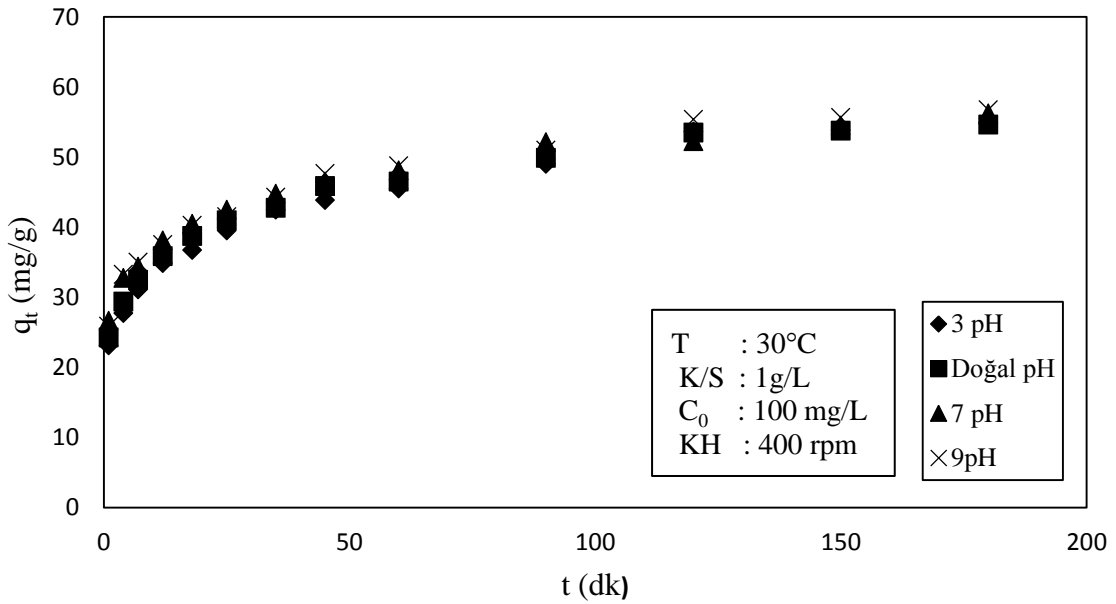
Deney sonuçlarına göre elde edilen veriler Tablo 3.12’de gösterilmiş ve Şekil 3.18’de grafiği çizilmiştir. Çalışılan çözelti pH’larında ki değişimle adsorplanan boyar madde miktarında önemli bir değişim olmadığı görülmüştür.

Tablo 3.12: Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL’nin adsorpsiyon hızına pH’in etkisi.

Deneysel şartlar: T: 30°C; K/S: 1g/L; C ₀ :100 mg/L; KH:400 rpm						
Zaman, t (dk)	pH	%Giderim	q _t (mg/g)	ln(q _e -q _t)	1/(q _e -q _t)	t/q _t (dk/(mg/g))
1		23,1250	23,1250	3,4539	0,0316	0,0432
4		27,7500	27,7500	3,2958	0,0370	0,1441
7		31,1250	31,1250	3,1623	0,0423	0,2249
12		34,8750	34,8750	2,9895	0,0503	0,3441
18		36,7500	36,7500	2,8904	0,0556	0,4898
25		39,5000	39,5000	2,7246	0,0656	0,6329
35	3	42,5000	42,5000	2,5055	0,0816	0,8235
45		43,8750	43,8750	2,3865	0,0920	1,0256
60		45,5000	45,5000	2,2246	0,1081	1,3187
90		49,0000	49,0000	1,7492	0,1739	1,8367
120		53,6250	53,6250	0,1178	0,8889	2,2378
150		53,8750	53,8750	-0,1335	1,1429	2,7842
180		54,7500	54,7500	-	-	3,2877
1		24,2500	24,2500	3,4136	0,0329	0,0412
4		29,3750	29,3750	3,2288	0,0396	0,1362
7		32,5000	32,5000	3,0967	0,0452	0,2154
12		35,8750	35,8750	2,9312	0,0533	0,3345
18		38,7500	38,7500	2,7647	0,0630	0,4645
25		41,0000	41,0000	2,6119	0,0734	0,6098
35	Doğal	42,7500	42,7500	2,4744	0,0842	0,8187
45		45,8750	45,8750	2,1691	0,1143	0,9809
60		46,5000	46,5000	2,0949	0,1231	1,2903
90		49,8750	49,8750	1,5581	0,2105	1,8045
120		53,5000	53,5000	0,1178	0,8889	2,2430
150		53,7500	53,7500	-0,1335	1,1429	2,7907
180		54,6250	54,6250	-	-	3,2952
1		26,6250	26,6250	3,3886	0,0338	0,0376
4		32,7500	32,7500	3,1570	0,0426	0,1221
7		34,3750	34,3750	3,0853	0,0457	0,2036
12		38,1250	38,1250	2,8973	0,0552	0,3148
18		40,5000	40,5000	2,7568	0,0635	0,4444
25		42,5000	42,5000	2,6210	0,0727	0,5882
35	7	44,7500	44,7500	2,4423	0,0870	0,7821
45		46,5000	46,5000	2,2773	0,1026	0,9677
60		48,1250	48,1250	2,0949	0,1231	1,2468
90		52,1250	52,1250	1,4171	0,2424	1,7266
120		52,2500	52,2500	1,3863	0,2500	2,2967
150		54,5000	54,5000	0,5596	0,5714	2,7523
180		56,2500	56,2500	-	-	3,2000

Tablo 3.12: (Devam).

Deneysel şartlar: T: 30°C; K/S: 1g/L; C ₀ :100 mg/L; KH:400 rpm						
Zaman, t (dk)	pH	%Giderim	q _t (mg/g)	ln(q _e -q _t)	1/(q _e -q _t)	t/q _t (dk/(mg/g))
1		25,8750	25,8750	3,4299	0,0324	0,0386
4		33,2500	33,2500	3,1570	0,0426	0,1203
7		35,0000	35,0000	3,0796	0,0460	0,2000
12		37,5000	37,5000	2,9575	0,0519	0,3200
18		40,2500	40,2500	2,8034	0,0606	0,4472
25		41,5000	41,5000	2,7246	0,0656	0,6024
35	9	44,2500	44,2500	2,5257	0,0800	0,7910
45		47,6250	47,6250	2,2110	0,1096	0,9449
60		48,7500	48,7500	2,0794	0,1250	1,2308
90		51,0000	51,0000	1,7492	0,1739	1,7647
120		55,3750	55,3750	0,3185	0,7273	2,1670
150		55,6250	55,6250	0,1178	0,8889	2,6966
180		56,7500	56,7500	-	-	3,1718

**Şekil 3.18:** Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL'nin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi.

3.4 Kinetik Modeller

Maxilon Blue GRL boyasının klinoptilolit üzerine adsorpsiyon kinetiği dört farklı model üzerinde incelenmiştir. Denklem 3.9'a göre yalancı birinci derece model için t'ye karşı ln(q_e-q_t) grafiği çizilmiş k₁ ve korelasyon katsayısı (R²) hesaplanmıştır.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (3.9)$$

İkinci derece model için Denklem 3.10 kullanılarak elde edilen deneysel sonuçlardan $1/(q_e - q_t)$ 'ye karşılık t grafik edilmiştir ve doğruların eğimlerinden ikinci derece hız sabiti olan k_2 hesaplanmıştır.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (3.10)$$

Denklem 3.11'e göre yalancı ikinci derece model için t 'ye karşı t/q_t grafiği çizilmiştir. Her parametre için R^2 değerleri bulunmuş ve doğrunun kaymasından k_2 değeri hesaplanmıştır.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (3.11)$$

Denklem 3.12 kullanılarak yarılanma süresi $t_{1/2}$ hesaplanmıştır. Yarılanma süresi başlangıç boyar madde konsantrasyonunun yarısının giderilmesi için gerekli olan süredir. Aynı zamanda adsorpsiyon hızının bir ölçüsü olarak ta düşünülebilir.

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e} \quad (3.12)$$

İntrartikül difüzyon modelinde denklem 3.12 kullanılarak $t^{0.5}$ 'e karşı q_t grafiği çizilmiştir. Bu denklemde k_i intra partikül difüzyon hız sabitidir. Bu modelin uygun olduğunun kabul edilebilmesi için grafik edilen doğrunun düz olması gerekmektedir.

$$q_t = k_i \cdot t^{0.5} + C \quad (3.12)$$

Difüzyon katsayısı olan D aşağıdaki Denklem 3.13'e göre hesaplanmıştır. (Bu denklemdeki r_0 , taneciklerin küresel olduğu varsayılarak $2,5 \times 10^{-3}$ cm olarak kabul edilmiştir.)

$$t_{1/2} = \frac{0,030 \cdot r_0^2}{D} \quad (3.13)$$

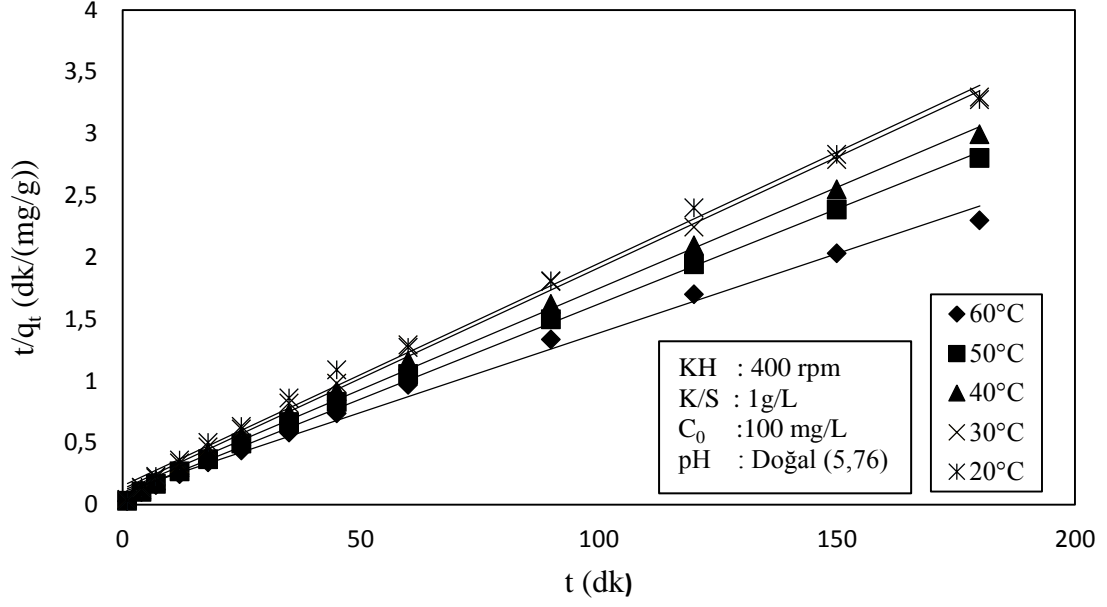
Tablo 3.13: Kinetik modellerde hesaplanan değerler-1.

Parametreler					Kinetik modeller					
T (°C)	C ₀ (mg/L)	K/S (g/L)	KH (rpm)	pH	Yalanci	ikinci	Yalanci ikinci derece			
					birinci	derece	R ²	R ²	R ²	Model q _e (mg/g)
20	100	1	400	Doğal	0,9698	0,8359	0,9945	55,5556	0,002126	8,4667
30	100	1	400	Doğal	0,9798	0,8295	0,9970	55,8659	0,002503	7,1508
40	100	1	400	Doğal	0,9905	0,8178	0,9972	60,9756	0,002376	6,9024
50	100	1	400	Doğal	0,9915	0,8861	0,9981	64,9351	0,002761	5,5779
60	100	1	400	Doğal	0,9692	0,9096	0,9932	78,1250	0,001580	8,1016
30	50	1	400	Doğal	0,9699	0,7359	0,9994	46,9484	0,005779	3,6854
30	75	1	400	Doğal	0,9845	0,8184	0,9982	51,8135	0,003329	5,7979
30	100	1	400	Doğal	0,9743	0,8295	0,9970	55,8659	0,002503	7,1508
30	125	1	400	Doğal	0,9896	0,8913	0,9982	55,8659	0,003023	5,9218
30	150	1	400	Doğal	0,9828	0,8559	0,9962	57,1429	0,002345	7,4629
30	100	0,5	400	Doğal	0,9743	0,8295	0,9970	55,8659	0,002503	7,1508
30	100	0,6	400	Doğal	0,9919	0,7762	0,9983	55,2486	0,002962	6,1105
30	100	0,7	400	Doğal	0,9768	0,9342	0,9986	54,3478	0,003319	5,5435
30	100	0,8	400	Doğal	0,9937	0,7641	0,9982	53,1915	0,003114	6,0372
30	100	0,9	400	Doğal	0,9865	0,7641	0,9990	50,7614	0,004196	4,6954
30	100	1	100	Doğal	0,9768	0,6812	0,9935	51,0204	0,001592	12,3112
30	100	1	200	Doğal	0,9744	0,8427	0,9955	52,6316	0,002224	8,5421
30	100	1	300	Doğal	0,9744	0,7960	0,9950	53,4759	0,002190	8,5401
30	100	1	400	Doğal	0,9743	0,8295	0,9970	55,8659	0,002503	7,1508
30	100	1	400	3	0,9647	0,8094	0,9956	56,1798	0,002152	8,2697
30	100	1	400	Doğal	0,9743	0,8295	0,9970	55,8659	0,002503	7,1508
30	100	1	400	7	0,9698	0,8654	0,9970	56,4972	0,002731	6,4802
30	100	1	400	9	0,9700	0,8358	0,9966	57,8035	0,002455	7,0462

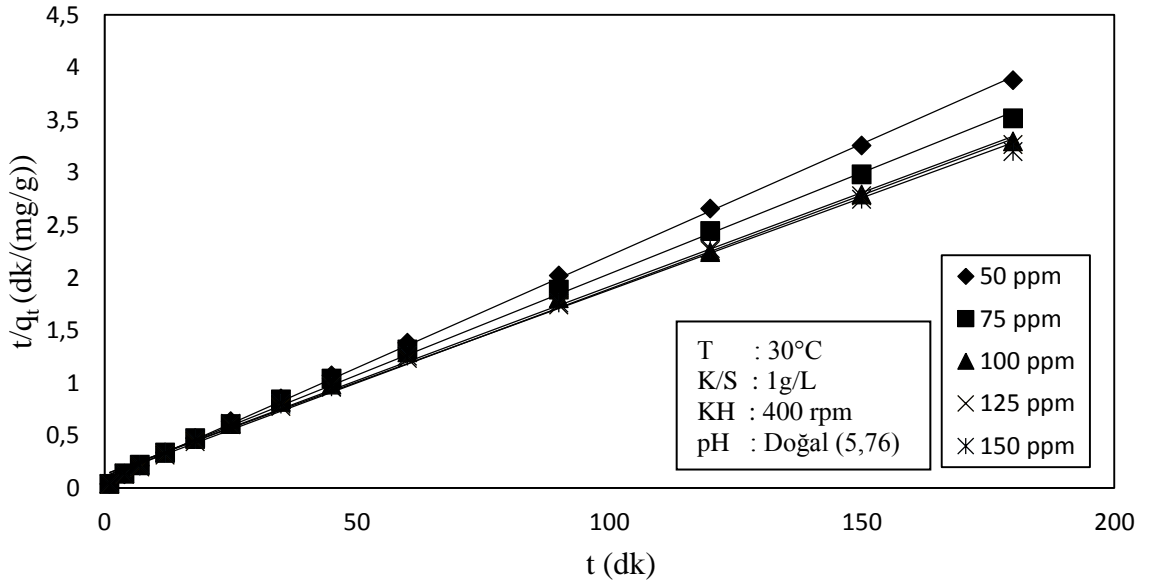
Tablo 3.14:Kinetik modellerden hesaplanan değerler-2.

T (°C)	Parametreler				Adsorpsiyon mekanizması					
	C ₀ (mg/L)	K/S (g/L)	KH (rpm)	pH	İntra – partikül difüzyon				Difizyon kats.	t _{1/2} (s)
					k _{i1}	R ²	k _{i2}	R ²	D (cm ² /s).10 ¹⁰	
20	100	1	400	Doğal	3,0041	0,9815	1,4132	0,8996	3,6909	508
30	100	1	400	Doğal	3,3195	0,9641	1,1306	0,8306	4,3701	429
40	100	1	400	Doğal	3,4394	0,9706	1,1860	0,9992	4,5274	414
50	100	1	400	Doğal	3,2320	0,9750	1,0317	0,9972	5,6024	335
60	100	1	400	Doğal	4,0640	0,9523	2,7236	0,9808	3,8573	486
30	50	1	400	Doğal	2,5003	0,9395	0,4990	0,9848	8,4793	221
30	75	1	400	Doğal	2,9656	0,9613	0,8950	0,9976	5,3899	348
30	100	1	400	Doğal	3,3195	0,9641	1,1306	0,8306	4,3701	429
30	125	1	400	Doğal	3,1533	0,9658	0,8411	0,9959	5,2771	355
30	150	1	400	Doğal	3,5011	0,9820	1,2972	0,9949	4,1874	448
30	100	0,5	400	Doğal	3,3195	0,9641	1,1306	0,8306	4,3701	429
30	100	0,6	400	Doğal	3,3264	0,9659	0,7272	0,9936	5,1142	367
30	100	0,7	400	Doğal	3,3004	0,9639	0,7900	0,9876	5,6373	333
30	100	0,8	400	Doğal	3,0160	0,9657	0,8556	0,9771	5,1762	362
30	100	0,9	400	Doğal	2,7553	0,9765	0,6066	0,9911	6,6554	282
30	100	1	100	Doğal	3,6046	0,9826	1,4506	0,9801	2,5383	739
30	100	1	200	Doğal	3,0483	0,9881	1,3915	0,8420	3,6583	513
30	100	1	300	Doğal	3,2261	0,9801	1,7263	0,9947	3,6592	512
30	100	1	400	Doğal	3,3195	0,9641	1,1306	0,8306	4,3701	429
30	100	1	400	3	3,3440	0,9691	1,3684	0,8000	3,7789	496
30	100	1	400	Doğal	3,3195	0,9641	1,1306	0,8306	4,3701	429
30	100	1	400	7	3,0883	0,9625	1,1001	0,8875	4,8224	389
30	100	1	400	9	3,1918	0,9629	1,3640	0,8312	4,4350	423

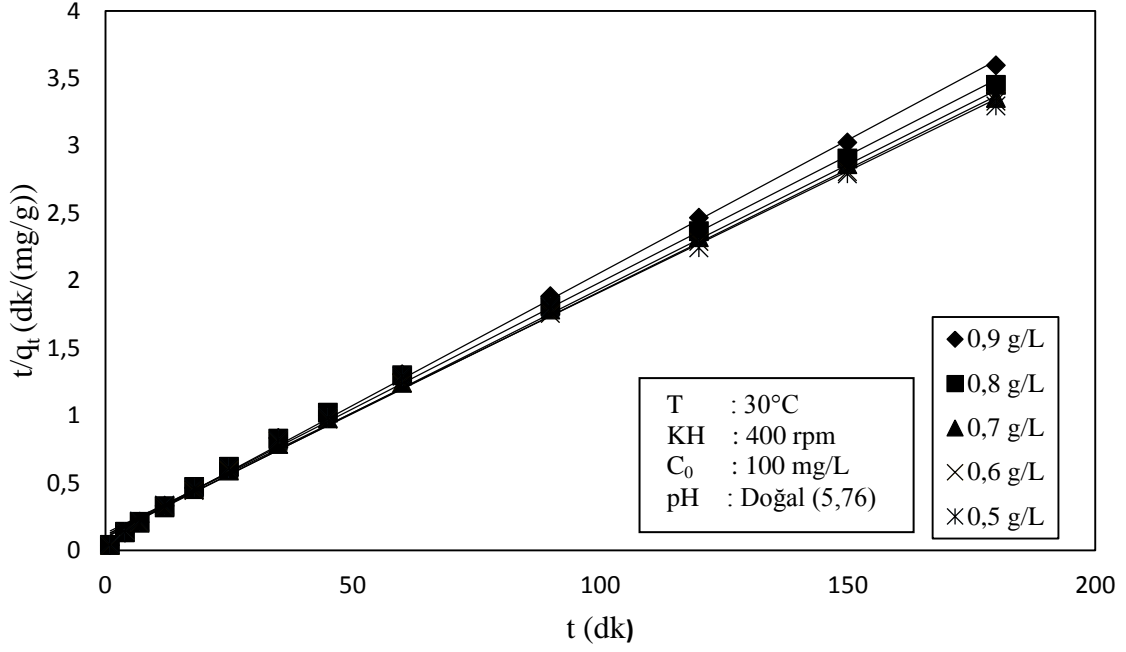
Tablo 3.13 ve Tablo 3.14 incelediğinde R² değerlerinin 1'e en yakın olduğu model yalancı ikinci derecedir. Bu sebeple adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceye uyduğunu söylenebilir. Maxilon Blue GRL boyar madde adsorpsiyonuna ait tüm yalancı ikinci derece grafikleri Şekil 3.19-23 arasında gösterilmiştir.



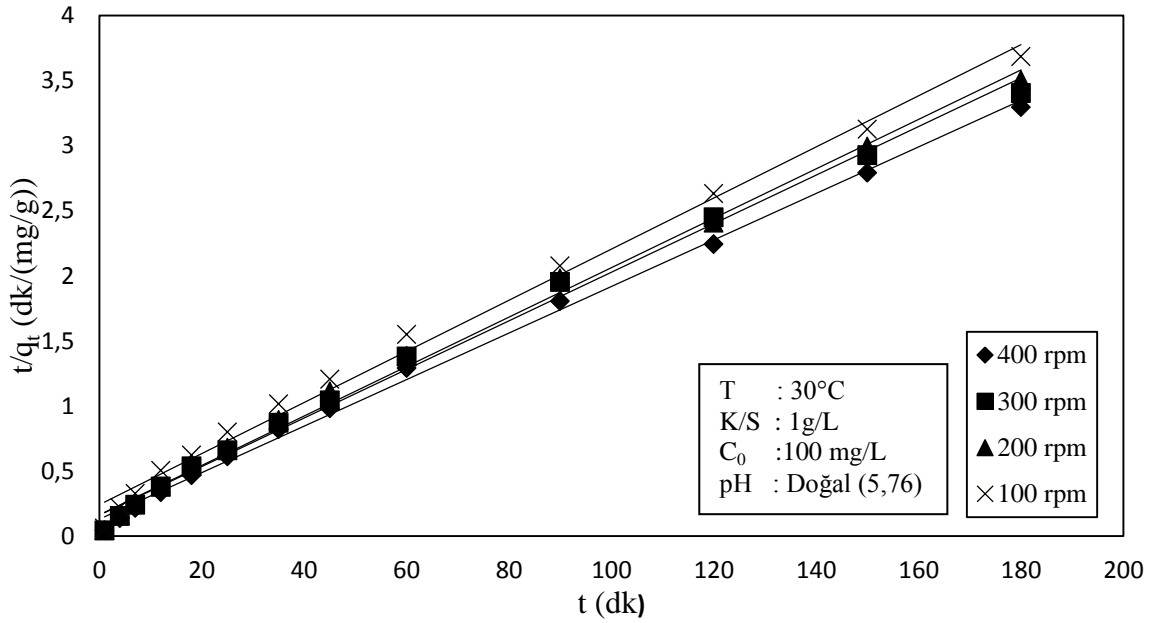
Şekil 3.19: Farklı sıcaklıklarda Maxilon Blue GRL'nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli.



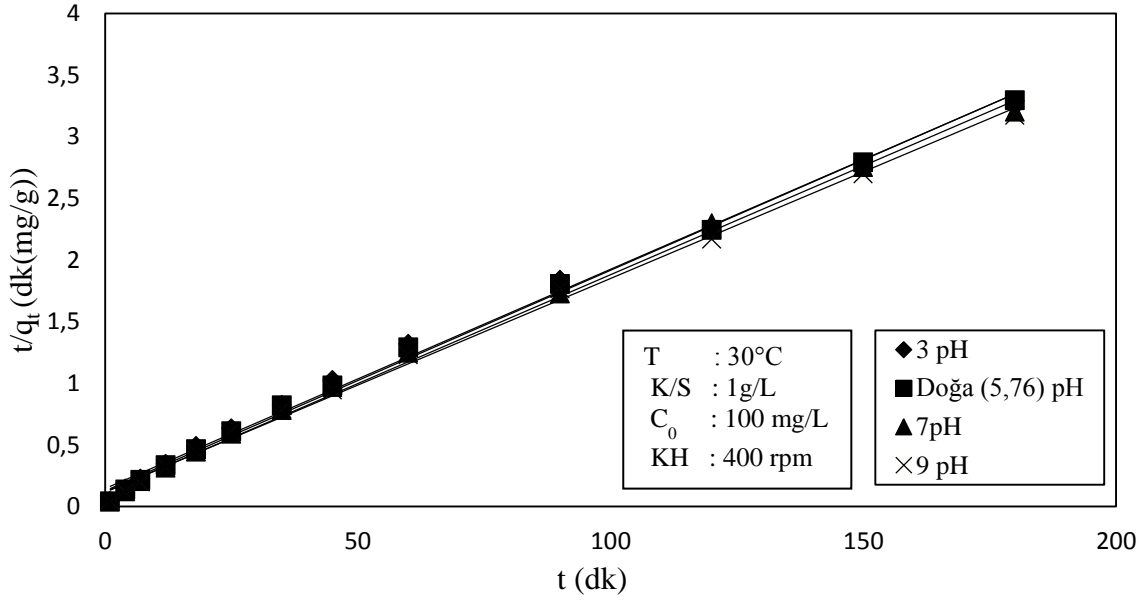
Şekil 3.20: Farklı başlangıç konsantrasyonlarında Maxilon Blue GRL'in klinoptilolit üzerine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli.



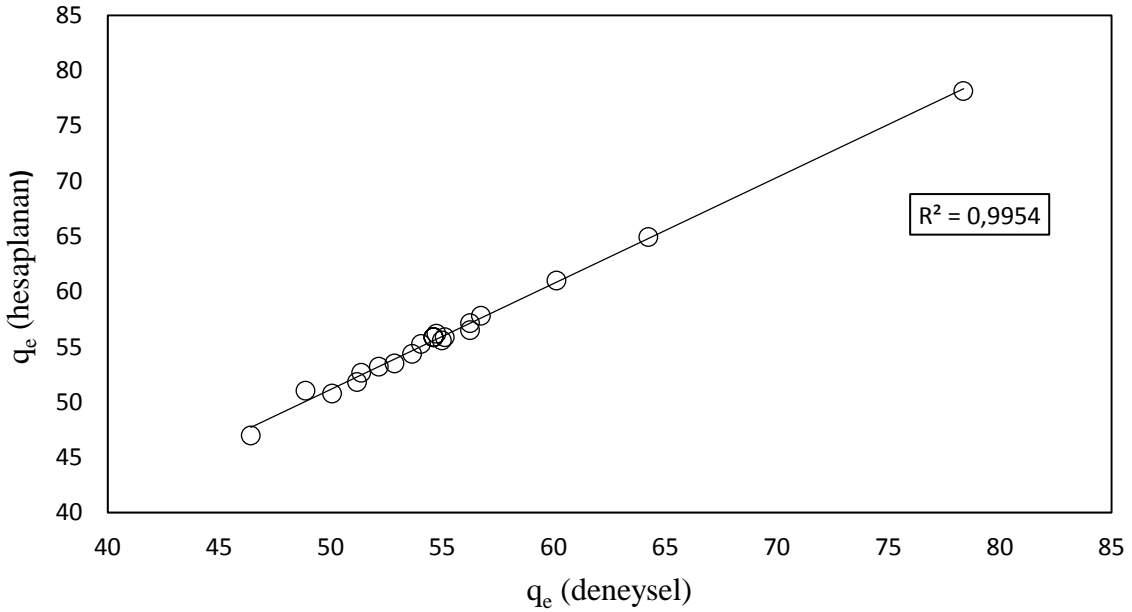
Şekil 3.21: Farklı katı/sıvı oranlarında Maxilon Blue GRL'nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli.



Şekil 3.22: Farklı karıştırma hızlarında Maxilon Blue GRL'nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli.



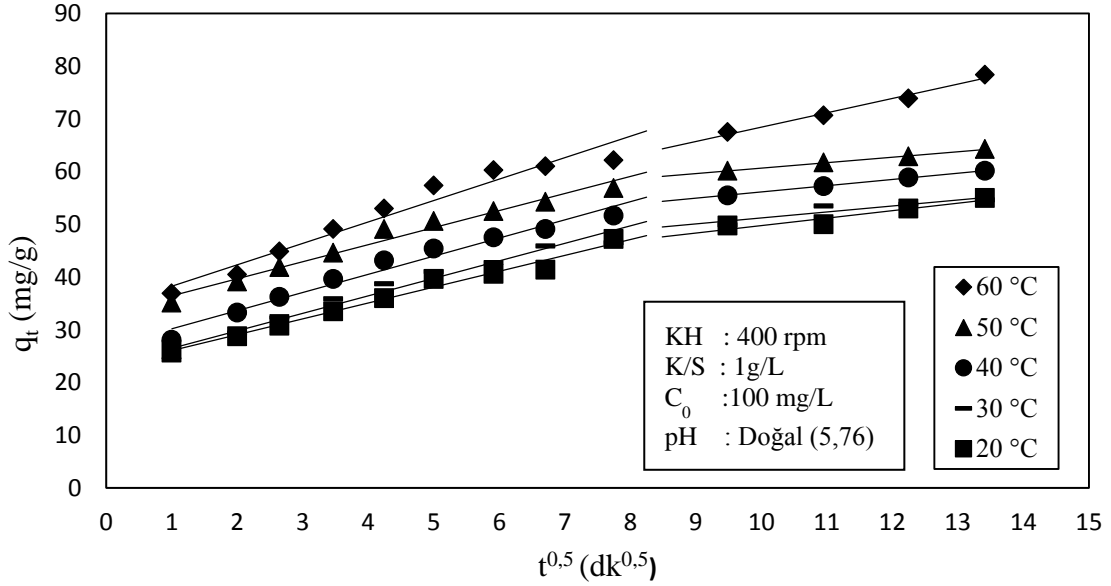
Şekil 3.23: Farklı pH'larda Maxilon Blue GRL'nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeli.



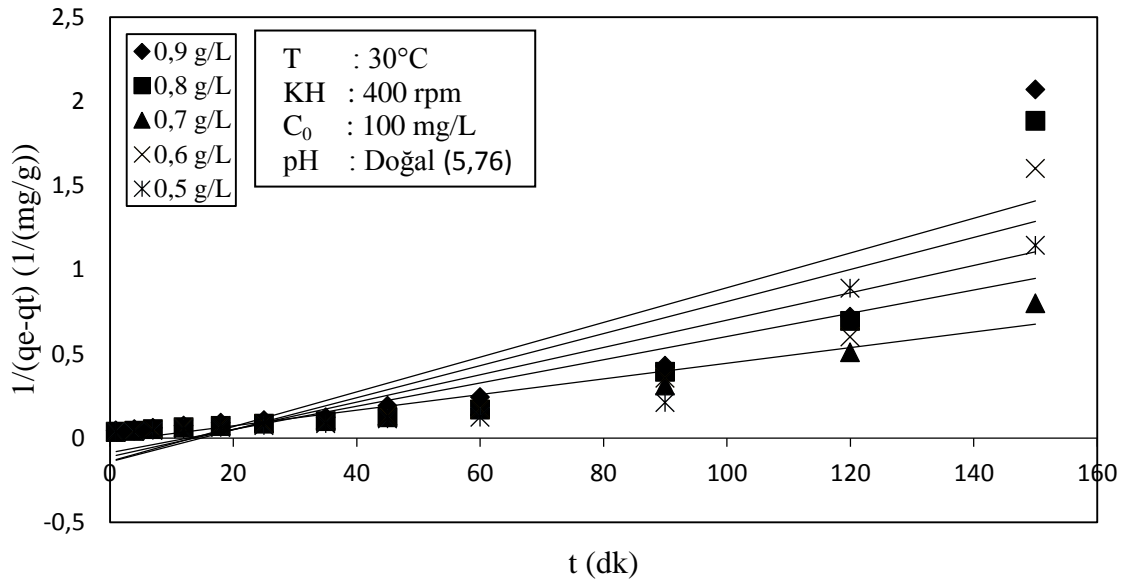
Şekil 3.24: Maxilon Blue GRL'nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik modeline göre q_e (deneysel)'le karşı q_e (hesaplanan) grafiği.

Yalancı ikinci derece kinetik modeline göre q_e (deneysel)'ye karşı q_e (hesaplanan) Şekil 3.24'te grafik edilmiştir. Bu grafikten elde edilen R^2 değerinin 0,9954 olması klinoptilolit üzerine adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modeline uygun olduğunu doğrulamaktadır.

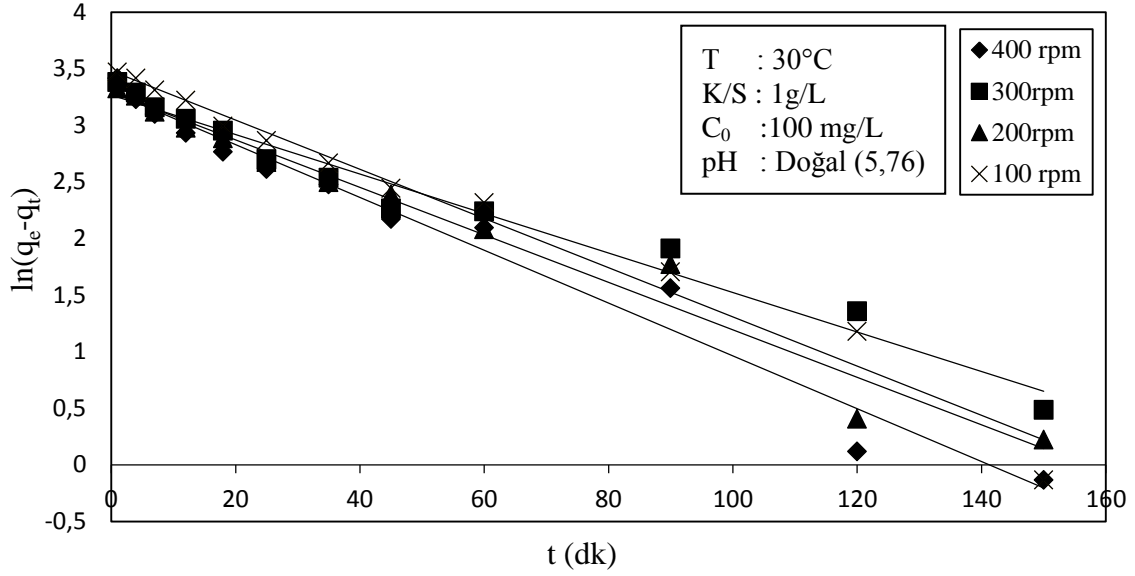
Şekil 3.25’ te farklı sıcaklıklarda Maxilon Blue GRL’nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonuna ait intra partikül difzyon modeli, Şekil 3.26’da farklı katı/sıvı oranlarında Maxilon Blue GRL’in klinoptilolit üzerine adsorpsiyonuna ait ikinci derece kinetik modeli ve Şekil 3.27’de farklı karıştırma hızlarında boyanın klinoptilolit üzerine adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik modeli grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 3.25: Farklı sıcaklıklarda Maxilon Blue GRL’nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonuna ait intra partikül difzyon modeli.



Şekil 3.26: Farklı katı/sıvı oranlarında Maxilon Blue GRL’nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonuna ait ikinci derece kinetik modeli.



Şekil 3.27: Farklı karıştırma hızlarında Maxilon Blue GRL'nin klinoptilolit üzerine adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetik modeli.

3.5 Termodinamik Parametreler

Adsorpsiyon prosesine ait termodinamik veriler Denklem 3.14 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (3.14)$$

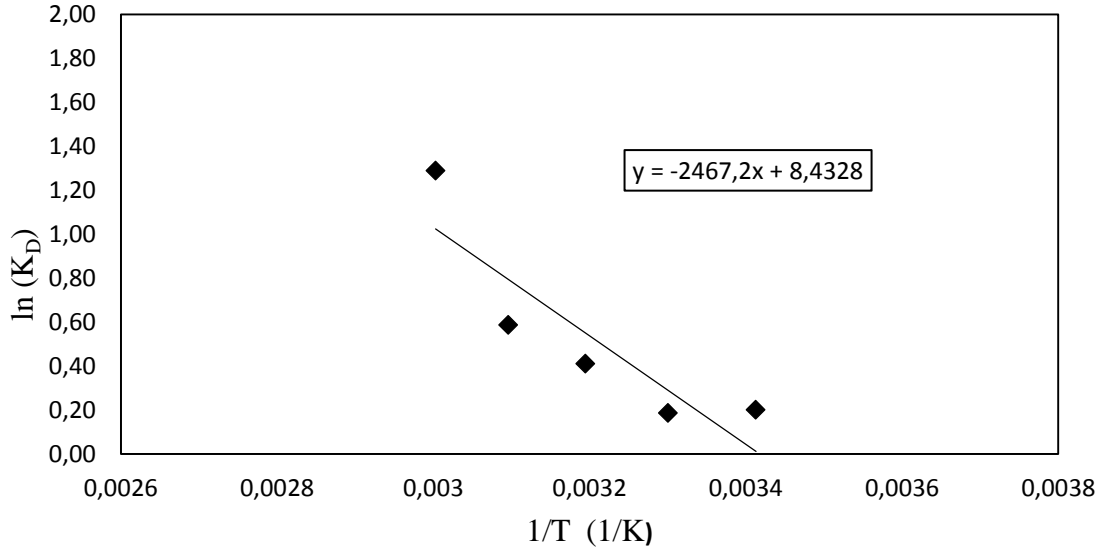
Tüm sıcaklıklar için Gibbs serbest enerjisi (ΔG° , J/mol) aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır. Bu denklemde K_D dağılım katsayısıdır ve adsorbent yüzeyinin alakasını ortaya koyar.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (3.15)$$

Entalpi (ΔH° , J/mol) ve entropi (ΔS° , J/molK) değişimlerini hesaplamak için Van't Hoff eşitliği (Denklem 3.16) kullanılmıştır.

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3.16)$$

Bu denklemde R gaz sabiti (8.314 J/molK), T mutlak sıcaklık (K)'dir. Şekil 3.28'de $1/T$ ye karşı $\ln K_D$ grafik edilmiştir, bu grafikten elde edilen doğruyu eğim ve kaymasından ΔH° ve ΔS° değerleri hesaplanmış ve Tablo 3.15'te verilmiştir.



Şekil 3.28: Van't Hoff eşitliği grafiği.

Tablo 3.15: Termodinamik parametre değerleri.

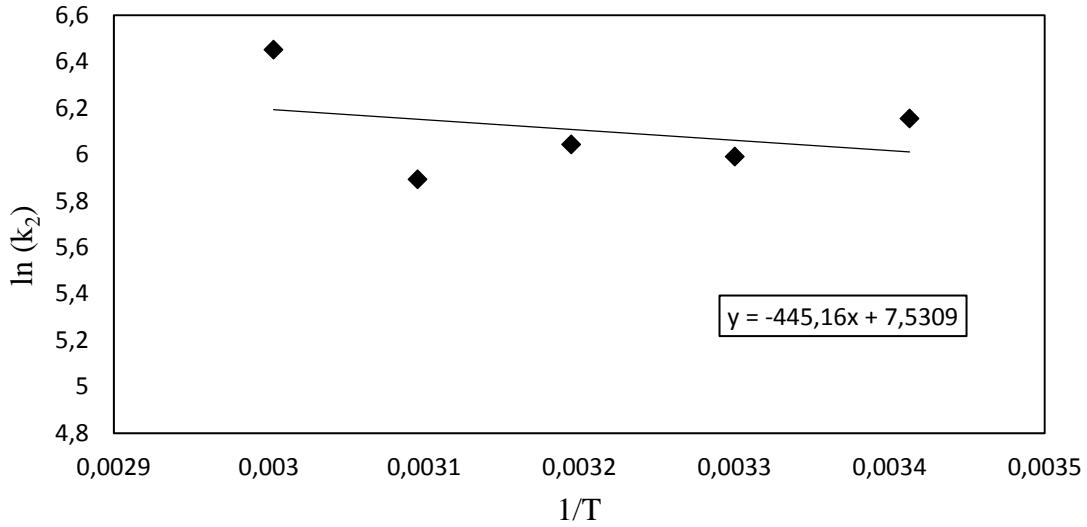
T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)
333	-3,5650		
323	-1,5743		
313	-1,0687	20,5123	0,0701
303	-0,4674		
293	-0,4888		

ΔG° değerlerinin negatif olması adsorpsiyon işleminin termodinamik olarak oda sıcaklığında gerçekleşebildiğini göstermektedir ve sıcaklık arttıkça ΔG° değerinin azaldığı görülmektedir. ΔH° değerlerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik bir proses olduğunu kanıtlamaktadır. Pozitif ΔS° değeri adsorbent ile çözelti ara yüzeyi arasındaki rastgele davranışlardan kaynaklanmaktadır.

3.6 Aktivasyon Enerjisi

Denklem 3.17' ye göre $1/T$ 'ye karşı $\ln k_2$ grafik edilerek Şekil 3.29'da verilmiştir. Bu grafikte ki doğrunun eğiminden $-E_a/Rg$ değeri bulunmuş buradan da aktivasyon enerjisi (E_a) 3,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin 40 kJ'den küçük olması adsorpsiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{Rg \times T} \quad (3.17)$$



Şekil 3.29: Klinoptilolit yüzeyinde Maxilon Blue GRL adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisi.

3.7 Maxilon Blue GRL'nin Adsorpsiyonuna Ait Yarı-Amprik Kinetik Eşitlik

Adsorbent olarak klinoptilolitin kullanıldığı kinetik çalışmalardan elde edilen deneysel sonuçlar ve bu sonuçlara göre yalancı ikinci derece kinetik model kullanılarak hesaplanan veriler ile adsorpsiyon parametrelerinin etkisini de içeren yarı amprik kinetik bir model geliştirilmiştir. Model geliştirilirken t/q_t 'nin tüm parametrelerden etkilendiği varsayılmış Denklem 3.18'de ki gibi bir yaklaşım yapılmıştır.

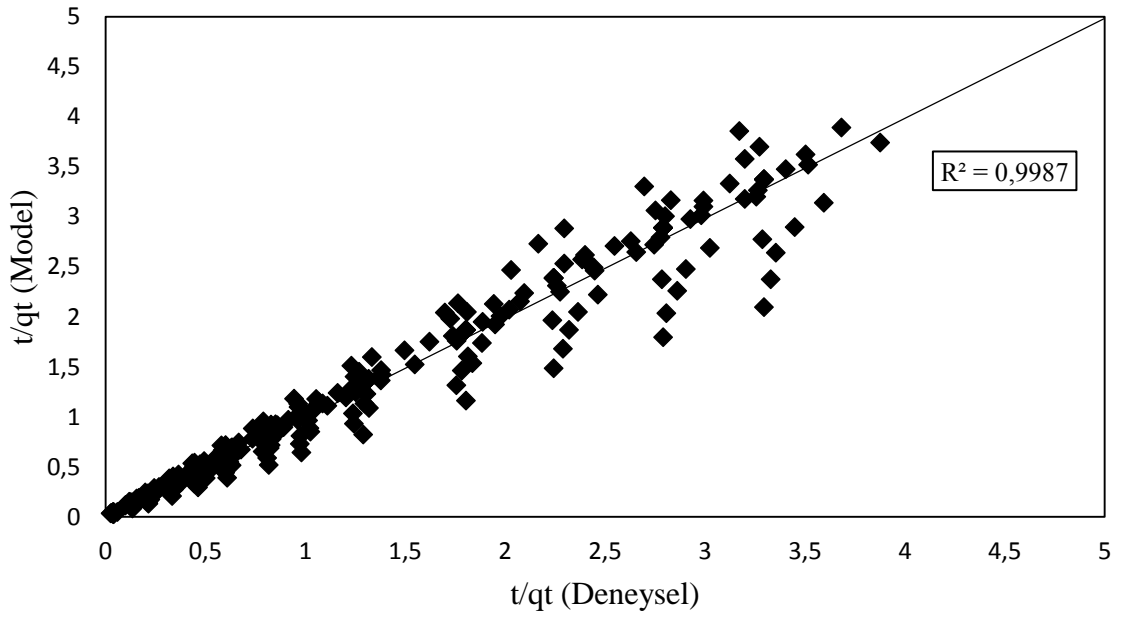
$$t/q_t = a \times t^{X1} \times T^{X2} \times C^{X3} \times (K/S)^{X4} \times KH^{X5} \times pH^{X6} \quad (3.18)$$

Bu denklemde; a; sabit değer, t; zaman(dk), T; sıcaklık(K), C; konsantrasyon(ppm), K/S; katı/sıvı oranı (g/L), KH; karıştırma hızı(rpm), X1, X2, X3, X4, X5 ve X6 parametreler için üstel değerleri göstermektedir. Yarı amprik kinetik modelin geliştirilmesinde statistica paket programı kullanılmıştır. Toplam 300 deney sonucu programa girilmiş ve

değerlendirme yapılmıştır. Programdan korelasyon katsayısı R^2 değerinin 0,95 olduğu görülmüş ve denklem 3.19 elde edilmiştir. Bu denklem ile istenen parametre seviyelerinde t/q_t 'ler hesaplanabilir.

$$t/q_t = 0,188792 \times t^{0,853074} \times T^{-0,226713} \times C^{-0,148386} \times (K/S)^{0,686814} \times KH^{-0,102941} \times pH^{0,299327} \quad (3.19)$$

Deneysel sonuçlar ve amprik modelden elde edilen t/q_t 'ler grafik edilerek Şekil 3.30'da gösterilmiştir.



Şekil 3.30: Deneysel sonuçlardan ve amprik eşitlikten elde edilen t/q_t değerlerinin karşılaştırılması.

Deneysel sonuçlardan ve amprik modelden elde edilen t/q_t değerlerine göre çizilen grafiğin R^2 'si 0,9987 olarak bulunmuştur. Buna göre amprik modelden elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların birbiri ile uyumlu olduğunu söyleyebiliriz.

3.8 Optimizasyon

Klinoptilolit üzerine Maxilon Blue GRL boyasının adsorpsiyonunun optimizasyonunda Yanıt Yüzey Yöntemi (YYY)'nin Merkez Kompozit Tasarımı (MKT) kullanılmıştır. Konsantrasyon (50-250 ppm), K/S (0,2-1 g/L), pH (4-8) ve sıcaklık (15-55°C) parametrelerinin matrisi ile oluşturulmuş deney tasarımında belirlenen şartlarda, 180 dk 200 rpm'de deneyler yapılarak bağımlı değişken olarak seçilen adsorpsiyon kapasitesi ve giderim veriminin alacağı değerler araştırılmıştır. Deney tasarımı, deney tasarımındaki

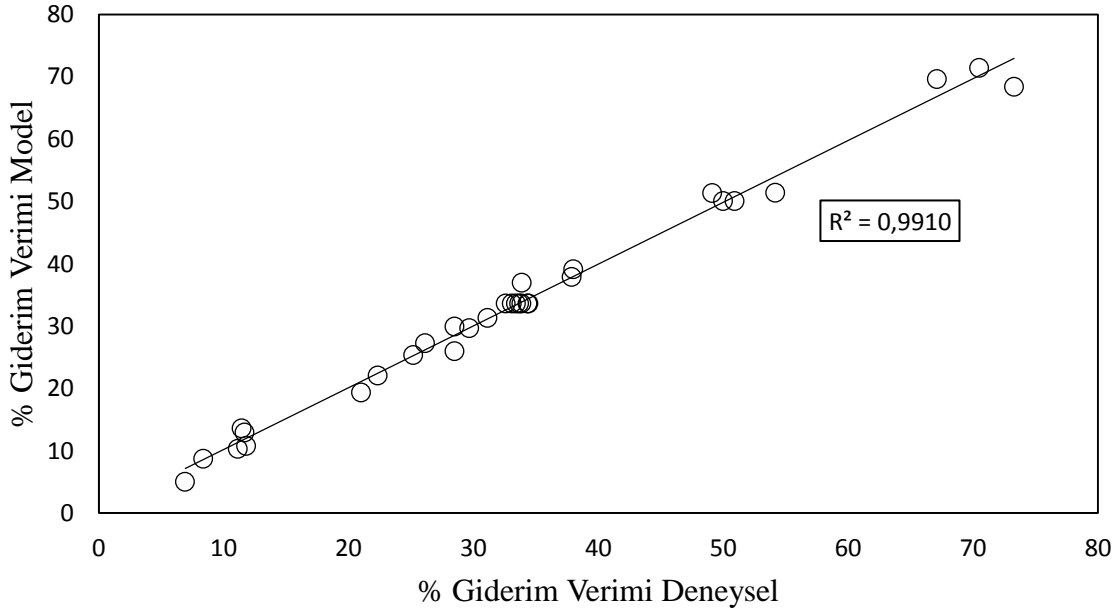
şartlarda gerçekleştirilen deneylerin sonuçları ve modelin tahmin ettiği sonuçlar Tablo 3.16’da verilmiştir.

Tablo 3.16: YYY deney tasarımı ve sonuçları.

Deney No	Konsantrasyon(ppm) A	K/S(g/L) B	pH C	Sıcaklık(°C) D	%Giderim Verimi		q _e (mg/g)	
					Deneyssel	Model	Deneyssel	Model
1	100	0,4	5	25	28,5000	29,9451	71,2500	69,8350
2	200	0,4	5	25	8,3750	8,7312	41,8750	41,9250
3	100	0,8	5	25	50,0000	50,0675	62,5000	57,1930
4	200	0,8	5	25	21,0000	19,3380	52,5000	52,6040
5	100	0,4	7	25	26,1250	27,2515	65,3125	65,2370
6	200	0,4	7	25	11,8125	10,7720	59,0625	52,4440
7	100	0,8	7	25	49,1250	51,3583	61,4063	59,2740
8	200	0,8	7	25	25,1875	25,3632	62,9688	69,8020
9	100	0,4	5	45	38,0000	39,1300	95,0000	90,8960
10	200	0,4	5	45	11,1250	10,3380	55,6250	57,7130
11	100	0,8	5	45	67,1250	69,6117	83,9063	90,4810
12	200	0,8	5	45	31,1250	31,3041	77,8125	80,6180
13	100	0,4	7	45	33,8750	36,9833	84,6875	84,5400
14	200	0,4	7	45	11,6875	12,9257	58,4375	66,4740
15	100	0,8	7	45	70,5000	71,4494	88,1250	90,8040
16	200	0,8	7	45	37,8750	37,8762	94,6875	96,0580
17	50	0,6	6	35	73,2800	68,3826	61,0667	64,3730
18	250	0,6	6	35	11,4500	13,5955	47,7083	41,7170
19	150	0,2	6	35	6,9167	5,0043	51,8750	54,3110
20	150	1	6	35	50,9167	50,0772	76,3750	71,2540
21	150	0,6	4	35	22,3333	22,1015	55,8333	56,7780
22	150	0,6	8	35	28,5000	25,9800	71,2500	67,6200
23	150	0,6	6	15	29,6667	29,6918	74,1667	79,7900
24	150	0,6	6	55	54,1667	51,3897	135,4167	127,1080
25	150	0,6	6	35	34,3333	33,6190	85,8333	84,0480
26	150	0,6	6	35	33,0833	33,6190	82,7083	84,0480
27	150	0,6	6	35	32,5833	33,6190	81,4583	84,0480
28	150	0,6	6	35	33,8333	33,6190	84,5833	84,0480
29	150	0,6	6	35	34,4167	33,6190	86,0417	84,0480
30	150	0,6	6	35	33,4167	33,6190	83,5417	84,0480
31	150	0,6	6	35	33,6667	33,6190	84,1667	84,0480

% Giderim verimi ve q için sırası ile R² değerleri 99,10 ve 95, 31 olarak elde edilmiştir. % Giderim verimine ait veriler kullanılarak deneysel sonuçlar ve modelin verdiği sonuçlar Şekil 3.31’de grafik edilmiştir. Tablo ve grafik incelendiğinde deneysel veriler ve modelden elde edilen verilerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. R² değerinin 1’e

yakın çıkması deneysel veriler ile modelden elde edilen verilerin uyumlu olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.31: YYY'ye göre % Giderim verimi (deneysel- model) grafiği.

Deneysel sonuçlardan yola çıkarak MKT modeli % giderim verimi için aşağıdaki denklemi türetmiştir. Bu denklem kullanılarak deney yapmadan istenilen parametrenin değeri değiştirilerek elde edilebilecek giderim verimi hesaplanabilir.

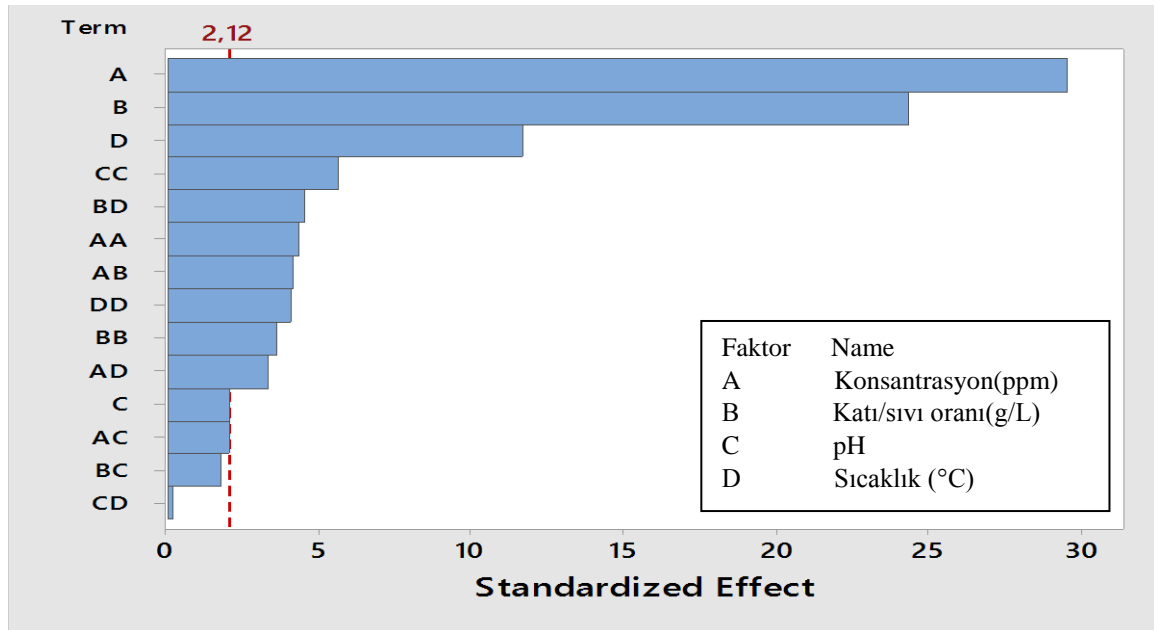
$$\begin{aligned} \% \text{Giderim Verimi} = & -18,0 - 0,362 \text{ Konsantrasyon(ppm)} + 62,4 \text{ K/S(g/L)} + 22,69 \text{ pH} - \\ & 0,959 \text{ Sıcaklık(}^\circ\text{C)} + 0,000737 \text{ Konsantrasyon(ppm)*Konsantrasyon(ppm)} - \\ & 38,0 \text{ K/S(g/L)*K/S(g/L)} - 2,395 \text{ pH*pH} + 0,01730 \text{ Sıcaklık(}^\circ\text{C)*Sıcaklık(C)} - \\ & 0,2379 \text{ Konsantrasyon(ppm)*K/S(g/L)} + 0,0237 \text{ Konsantrasyon(ppm)*pH} - \\ & 0,00379 \text{ Konsantrasyon(ppm)*Sıcaklık(}^\circ\text{C)} + 4,98 \text{ K/S(g/L)*pH} \\ & + 1,295 \text{ K/S(g/L)*Sıcaklık(}^\circ\text{C)} + 0,0137 \text{ pH*Sıcaklık(}^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

Klinoptilolit üzerine Maxilon Blue GRL'nin adsorpsiyonunda bağımsız değişkenlerin etkisinin belirlenmesi amacıyla % giderim verimi için ANOVA analizi yapılmıştır. Tablo 3.17'de çalışmaya ait ANOVA analizlerinin sonuçları verilmiştir. ANOVA analizinde $P < 0,05$ olan parametreler adsorpsiyon üzerinde etkilidir. Tabloda $P < 0,05$ olan parametreler koyu renkli yazılmıştır. Buna göre yüzde giderim üzerinde etkili olan parametreler konsantrasyon, K/S ve sıcaklıktır. İkili parametre etkileşimlerine bakıldığında ise konsantrasyon*K/S, konsantrasyon*sıcaklık ve K/S*sıcaklık etkileşimlerinin etkili olduğu görülmektedir.

Tablo 3.17: % Giderim verimi ANOVA analizi.

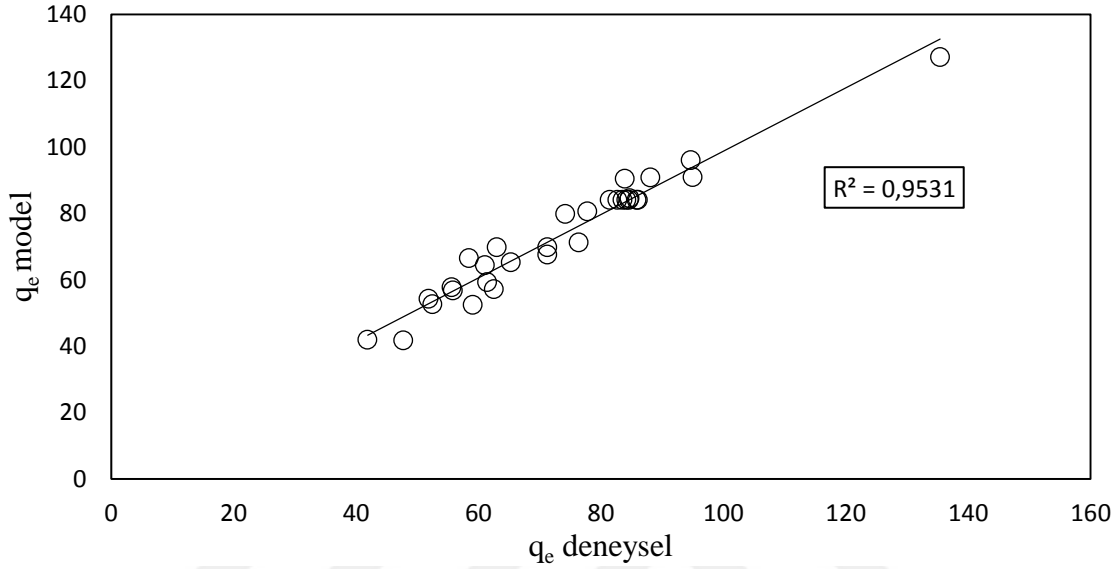
	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	Ortalama kare	F değeri	P değeri
Model	14	9033,97	645,28	125,57	0,0000
Linear	4	8278,55	2069,64	402,74	0,0000
Konsantrasyon(ppm)	1	4502,44	4502,44	876,16	0,0000
K/S(g/L)	1	3047,35	3047,35	593,00	0,0000
pH	1	22,56	22,56	4,39	0,0520
Sıcaklık(°C)	1	706,20	706,20	137,42	0,0000
Square	4	461,53	115,38	22,45	0,0000
Konsantrasyon(ppm)*Konsantrasyon(ppm)	1	97,08	97,08	18,89	0,0000
K/S(g/L)*K/S(g/L)	1	66,03	66,03	12,85	0,0020
pH*pH	1	163,97	163,97	31,91	0,0000
Sıcaklık(°C)*Sıcaklık(°C)	1	85,63	85,63	16,66	0,0010
2-Way Interaction	6	293,88	48,98	9,53	0,0000
Konsantrasyon(ppm)*K/S(g/L)	1	90,55	90,55	17,62	0,0010
Konsantrasyon(ppm)*pH	1	22,41	22,41	4,36	0,0530
Konsantrasyon(ppm)*Sıcaklık(°C)	1	57,43	57,43	11,18	0,0040
K/S(g/L)*pH	1	15,88	15,88	3,09	0,0980
K/S(g/L)*Sıcaklık(°C)	1	107,32	107,32	20,88	0,0000
pH*Sıcaklık(°C)	1	0,30	0,30	0,06	0,8120

Şekil 3.32'ye göre % Giderim verimi üzerinde en etkili parametrelerin hangileri olduğu sırası ile görülmektedir. Şekilde 2,12 değerini geçen her parametre giderim verimi üzerinde etkilidir.



Şekil 3.32: % Giderim verimine göre standardize edilmiş parametre etkileri.

Tablo 3.16’da q_e ’ ye ait veriler kullanılarak Şekil 3.33’de grafik edilmiştir. Tablo ve grafik incelendiğinde deneysel veriler ve modelden elde edilen verilerin birbirine çok yakın olduğu ve R^2 değerinin 0,9531 olduğu görülmektedir. R^2 değerinin 1’e yakın çıkması deneysel veriler ile modelden elde edilen verilerin uyumlu olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.33: MKT’ye göre q_e deneysel- q_e model grafiği.

MKT q_e ’ nin hesaplanabilmesi için aşağıdaki denklemi türetmiştir.

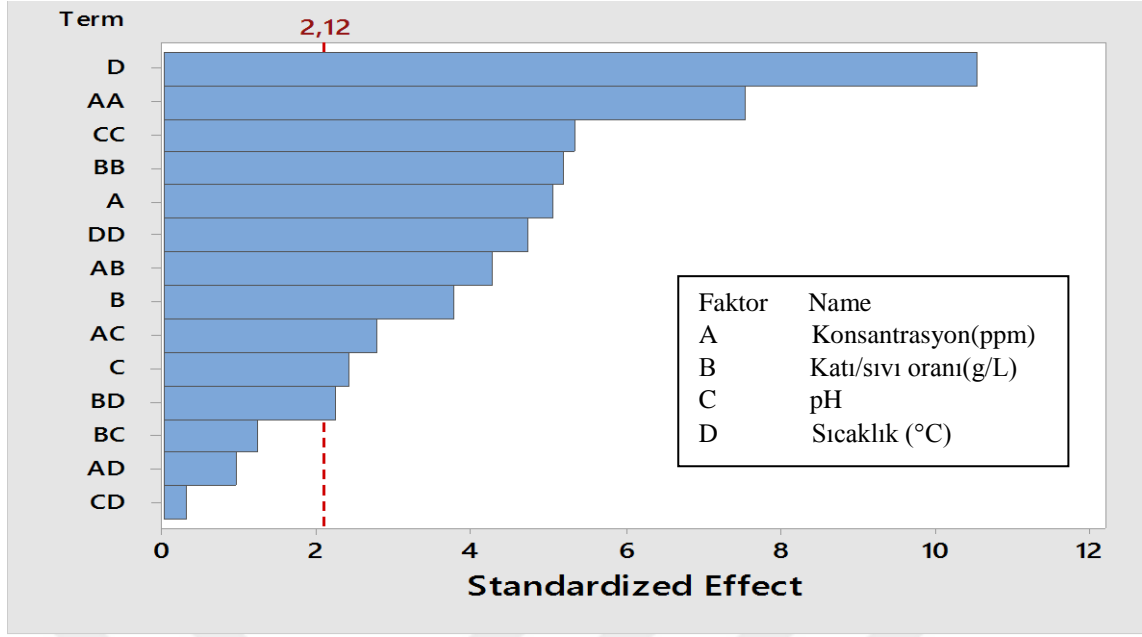
$$\begin{aligned}
 q_e(\text{mg/g}) = & -64,6 + 0,106 \text{ Konsantrasyon(ppm)} - 10,4 \text{ K/S(g/L)} + 53,4 \text{ pH} - 2,47 \text{ Sıcaklık(}^\circ\text{C)} \\
 & - 0,003100 \text{ Konsantrasyon(ppm)*Konsantrasyon(ppm)} - 132,9 \text{ K/S(g/L)*K/S(g/L)} \\
 & - 5,46 \text{ pH*pH} + 0,0485 \text{ Sıcaklık(C)*Sıcaklık(}^\circ\text{C)} + 0,583 \text{ Konsantrasyon(ppm)*K/S(g/L)} \\
 & + 0,0756 \text{ Konsantrasyon(ppm)*pH} - 0,00264 \text{ Konsantrasyon(ppm)*Sıcaklık(}^\circ\text{C)} \\
 & + 8,35 \text{ K/S(g/L)*pH} + 1,528 \text{ K/S(g/L)*Sıcaklık(}^\circ\text{C)} - 0,044 \text{ pH*Sıcaklık(}^\circ\text{C)}
 \end{aligned}$$

Klinoptilolit üzerine Maxilon Blue GRL’nin adsorpsiyonunda bağımsız değişkenlerin etkisinin belirlenmesi amacıyla q_e verilerine göre ANOVA analizi yapılmıştır. Tablo 3.18’de çalışmaya ait ANOVA analizlerinin sonuçları verilmiştir. ANOVA analizinde $P < 0,05$ olan parametreler adsorpsiyon üzerinde etkilidir. Tabloda $P < 0,05$ olan parametreler koyu renkli yazılmıştır. Buna göre proses üzerinde etkili olan parametreler konsantrasyon, K/S, pH ve sıcaklıktır. İkili parametrelere bakıldığında ise konsantrasyon*K/S, konsantrasyon*pH ve K/S*sıcaklık olduğu görülmektedir.

Tablo 3.18: q_e (mg/g) ANOVA analizi.

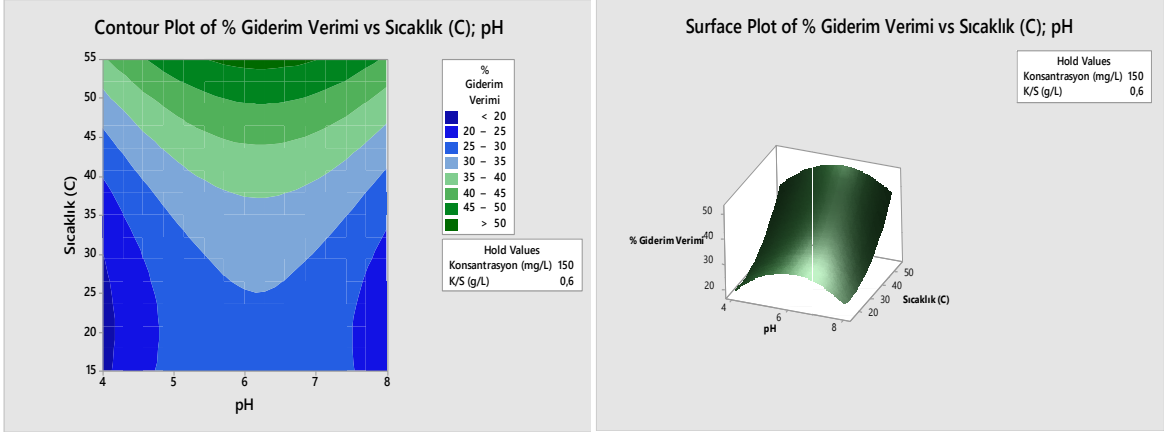
	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	Ortalama kare	F değeri	P değeri
Model	14	9784,10	698,87	23,24	0,0000
Linear	4	4735,30	1183,82	39,37	0,0000
Konsantrasyon(ppm)	1	769,90	769,93	25,60	0,0000
K/S(g/L)	1	430,60	430,58	14,32	0,0020
pH	1	176,30	176,32	5,86	0,0280
Sıcaklık(°C)	1	3358,40	3358,45	111,69	0,0000
Square	4	4051,50	1012,87	33,68	0,0000
Konsantrasyon(ppm)*Konsantrasyon(ppm)	1	1717,90	1717,85	57,13	0,0000
K/S(g/L)*K/S(g/L)	1	808,20	808,22	26,88	0,0000
pH*pH	1	853,20	853,17	28,37	0,0000
Sıcaklık(°C)*Sıcaklık(°C)	1	672,70	672,73	22,37	0,0000
2-Way Interaction	6	997,40	166,23	5,53	0,0030
Konsantrasyon(ppm)*K/S(g/L)	1	543,80	543,84	18,09	0,0010
Konsantrasyon(ppm)*pH	1	228,50	228,53	7,60	0,0140
Konsantrasyon(ppm)*Sıcaklık(°C)	1	27,80	27,81	0,92	0,3510
K/S(g/L)*pH	1	44,60	44,62	1,48	0,2410
K/S(g/L)*Sıcaklık(°C)	1	149,50	149,49	4,97	0,0400
pH*Sıcaklık(C)	1	3,10	3,09	0,10	0,7530

Şekil 3.34 q_e üzerinde etkili parametrelerin hangileri olduğunu göstermektedir. 2,12 değerinin üzerindeki her parametre adsorbent kapasitesini etkilemektedir.

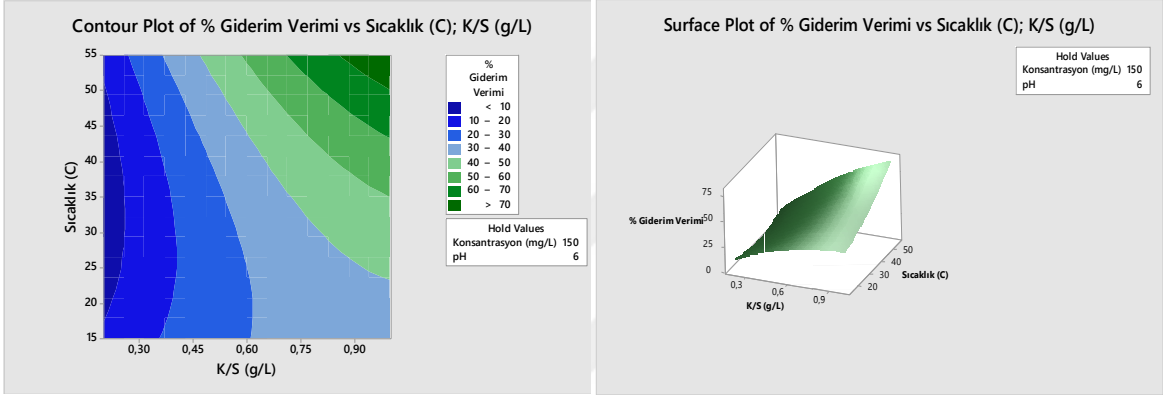


Şekil 3.34: q_e değerlerine göre standardize edilmiş parametre etkileri.

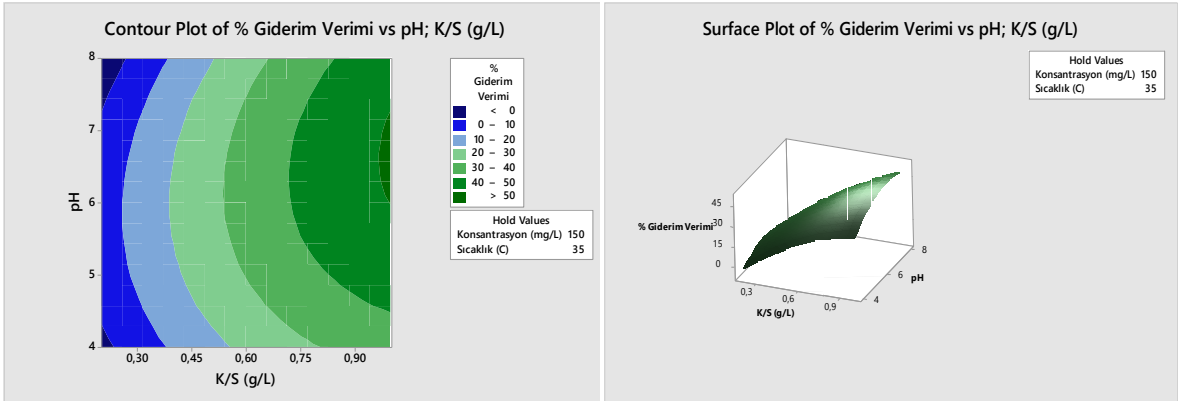
Optimizasyon çalışmalarına göre Maxilon Blue GRL'in klinoptilolit üzerine adsorpsiyonunda etkili olan parametrelerin birbiri ile olan etkileşimini gösteren contour ve surface grafikleri Şeki 3.35-46 arasında verilmiştir. Grafikler incelendiğinde ikili parametrelerin değişik değerleri için % giderim verimi ve adsorbent kapasitesinin nasıl değişeceği görülmektedir. YYY'nin optimizasyon yöntemi olarak seçilmesindeki en büyük avantaj belirli bir deney sayısında deney yaptıktan sonra parametrelerin farklı değerleri için bağımsız değişkenlerin alabileceği değeri deney yapmadan görebilmektir.



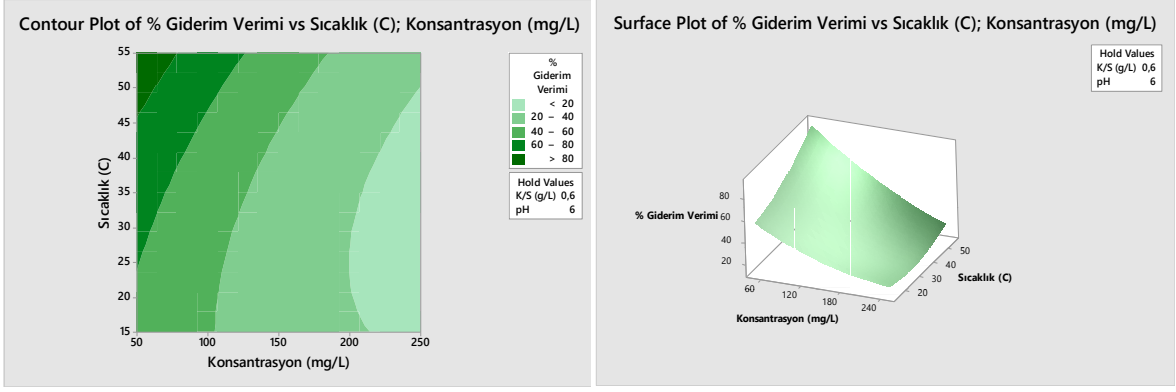
Şekil 3.35: % Giderim verimi sıcaklık-pH ilişkisi contour ve surface grafikleri.



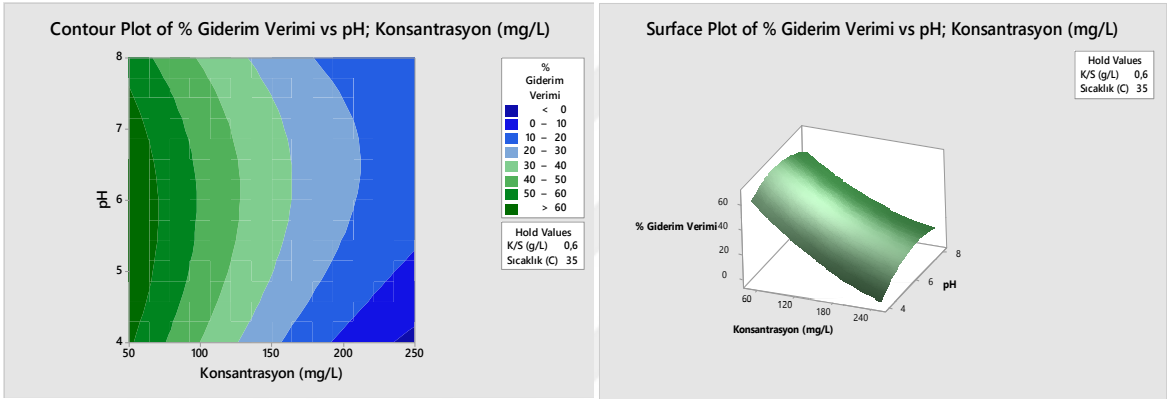
Şekil 3.36: % Giderim verimi sıcaklık-K/S oranı ilişkisi contour ve surface grafikleri.



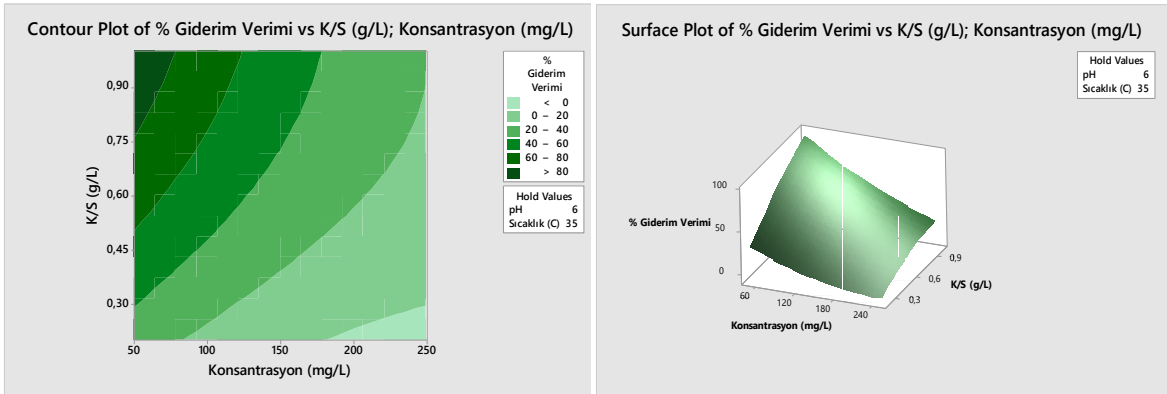
Şekil 3.37: % Giderim verimi pH-K/S oranı ilişkisi contour ve surface grafikleri.



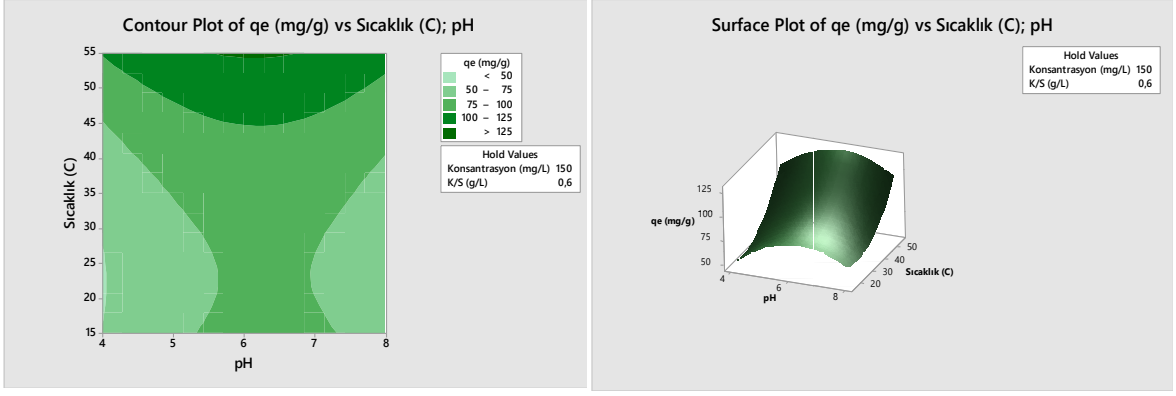
Şekil 3.38: % Giderim verimi sıcaklık-konsantrasyon ilişkisi contour ve surface grafikleri.



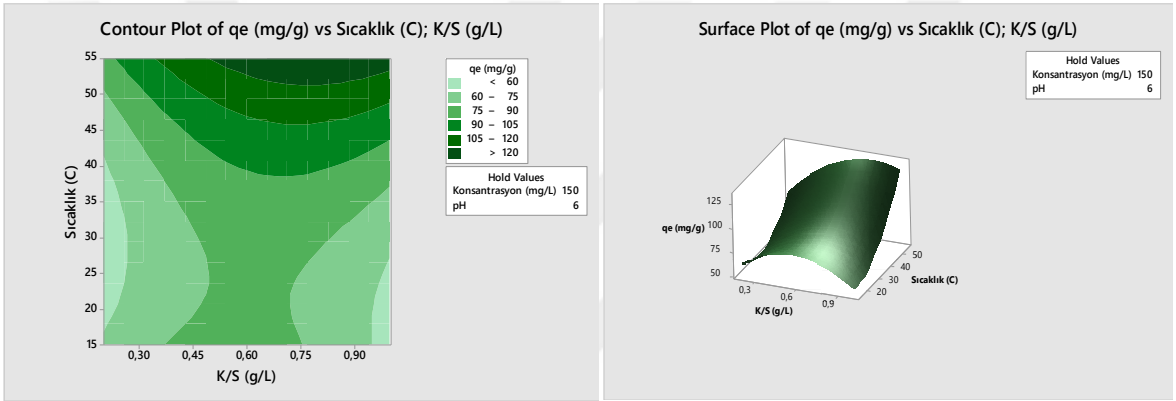
Şekil 3.39: % Giderim verimi pH-konsantrasyon ilişkisi contour ve surface grafikleri.



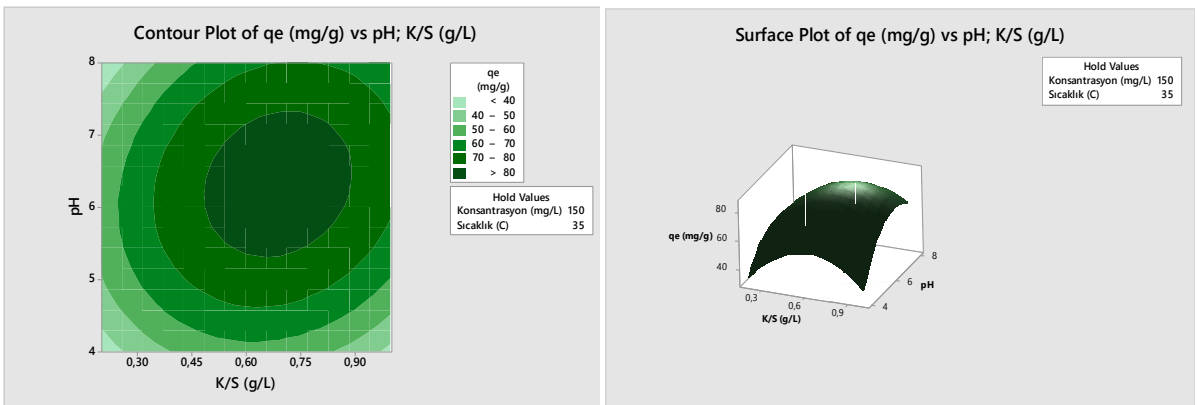
Şekil 3.40: % Giderim verimi K/S oranı-konsantrasyon ilişkisi contour ve surface grafikleri.



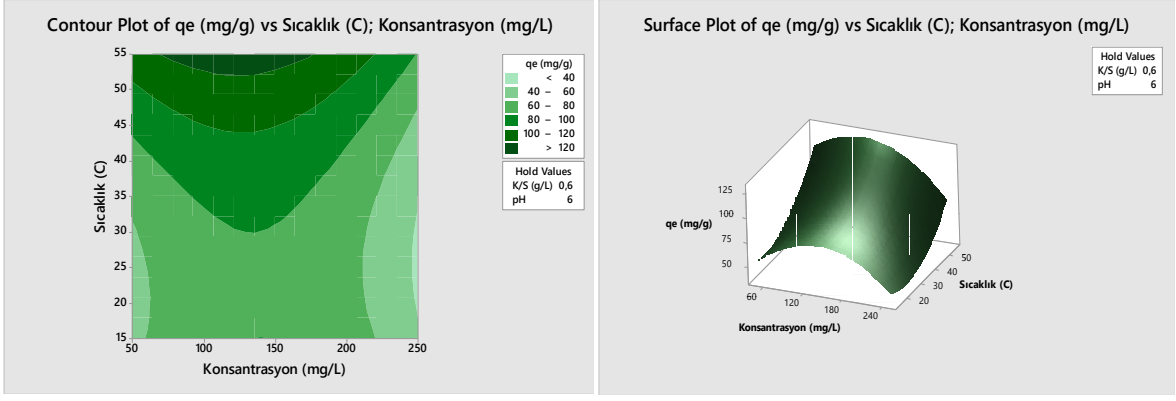
Şekil 3.41: Adsorpsiyon kapasitesinde sıcaklık-pH ilişkisi contour ve surface grafikleri.



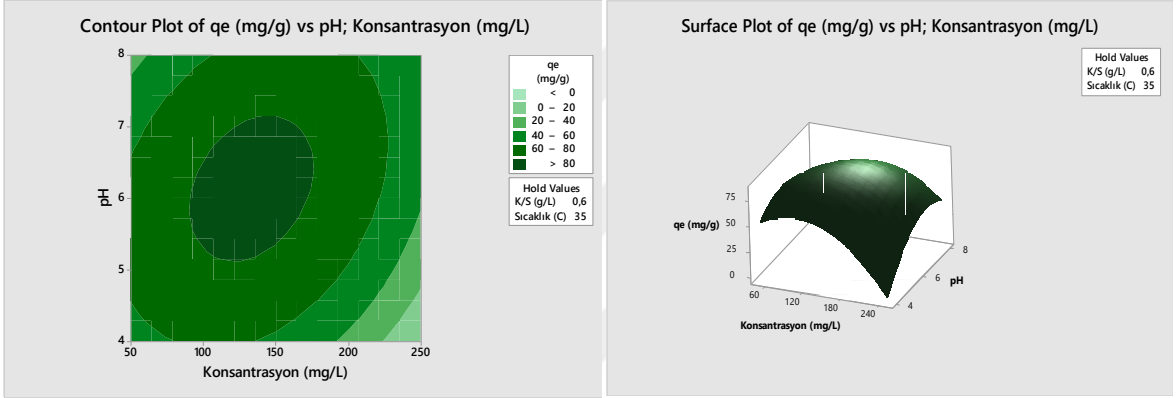
Şekil 3.42: Adsorpsiyon kapasitesinde sıcaklık-K/S oranı ilişkisi contour ve surface grafikleri.



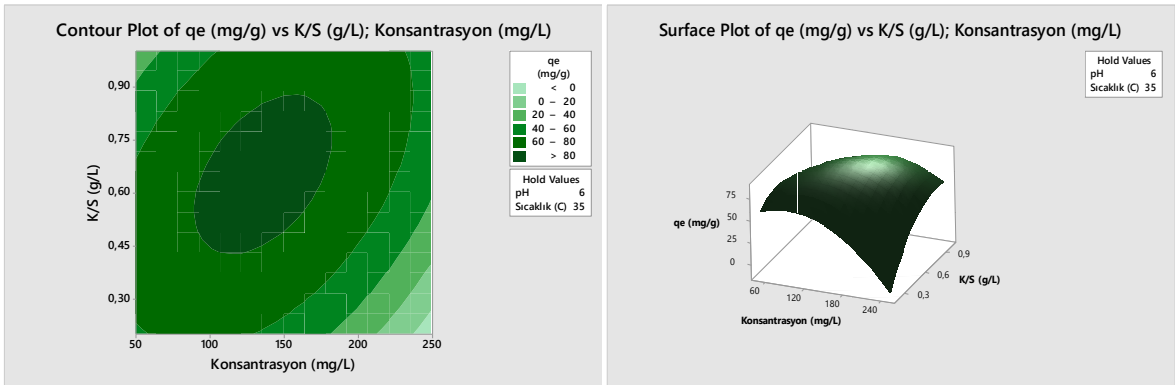
Şekil 3.43: Adsorpsiyon kapasitesinde pH- K/S oranı ilişkisi contour ve surface grafikleri.



Şekil 3.44: Adsorpsiyon kapasitesinde sıcaklık-konsantrasyon ilişkisi contour ve surface grafikleri.



Şekil 3.45: Adsorpsiyon kapasitesinde pH-konsantrasyon contour ve surface grafikleri.



Şekil 3.46: Adsorpsiyon kapasitesinde K/S oranı-konsantrasyon ilişkisi contour ve surface grafikleri.

% Giderim verimi ve adsorbent kapasitesini maksimum yapan değerler %95 güven seviyesinde model yardımıyla ile belirlenmiş ve Tablo 3.19’ da verilmiştir. Tablo 3.19’ da gösterilen optimum şartlarda, 200 rpm sabit karıştırma hızında ve denge süresi olan 180 dk’ da üç tekrarlı deneyler gerçekleştirilerek ortalamaları alınmıştır. Maxilon Blue GRL boyasının klinoptilolit üzerine maksimum adsorpsiyonu için modelin önerdiği optimum şartlar, optimum şartlara göre yapılan deney sonuçları ve model sonuçları Tablo 3.19’da gösterilmiştir.

Tablo 3.19:YYY’den elde edilen optimum şartlar ve sonuçlar.

	Konsantrasyon (ppm)	pH	K/S (g/L)	Sıcaklık (°C)	Model	Deneysel
% Giderim verimi	50	6,18	1	55	100	99,40
q_e (mg/g)	150	6,3	0,8	55	132,70	136,25

Tablo 3.19’ da ki veriler incelendiğinde optimum şartlarda yapılan deneylerden elde edilen sonuçların model ile uyumlu olduğu, optimum şartlarda çalışıldığında % 100’ e yakın bir boya giderimi ve 136,25 mg/g adsorbent kapasitesi elde edilebileceği görülmektedir.

4. SONUÇLAR

Maxilon Blue GRL boyasının sulu çözeltilerden Bigadiç zeoliti (klinoptilolit) ile gideriminin incelendiği bu çalışma kapsamında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Kil minerali karakterizasyon çalışmalarında;

Kil mineralinin tanımlanabilmesi için FTIR, XRD, XRF ve SEM analizleri yapılmıştır. Tüm analiz sonuçlarına göre çalışmada kullanılan kilin zeolit minerallerinden klinoptilolit olduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında;

Çalışmada sıcaklık ve pH'nın klinoptilolitin adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın artışı ile adsorplanan boyar madde miktarının arttığı fakat pH değişiminin adsorpsiyon üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Adsorpsiyon prosesinin uygun olduğu izotermi belirlemek için Freundlich, Langmuir, BET, Temkin ve D-R izotermi incelenmiş ve en uygun izotermin Langmuir izotermi olduğu görülmüştür.

Langmuir izoterminin uygun olması adsorpsiyonun homojen bir yüzeyde ve tek tabakalı olarak gerçekleştiğini, İzotermdeki RL değerinin 0-1 arasında olması klinoptilolitin Maxilon Blue GRL gideriminde kullanılabilecek uygun bir adsorbent olduğunu göstermektedir.

Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında;

Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında sıcaklık, konsantrasyon, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve pH etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık, konsantrasyon, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızının artması ile arttığı, pH'nın ise önemli bir değişime sebep olmadığı tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon kinetiği çalışma verileri yalancı birinci derece, ikinci derece, yalancı ikinci derece ve intra-partikül modelleri ile denenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kinetik modelin yalancı ikinci dereceye uyduğu görülmüştür. Yalancı ikinci derece verileri kullanılarak statistica paket programı ile yarı amprik bir model elde edilmiştir.

Adsorpsiyon termodinamik parametreleri hesaplanmış ve Gibbs serbest enerjisinin (ΔG°) -0,4888 ile -3,5650 kJ/mol arasında değiştiği, entalpinin (ΔH°) 20,5123 kJ/mol ve entropinin (ΔS°) 0,0701 J/molK olduğu bulunmuştur. Gibbs serbest enerjisinin negatif

olması adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Entalpi değerinin pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermiştir.

Kinetik çalışmalardan elde edilen verilere göre aktivasyon enerjisi 3,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin 40 kJ/mol değerinin altında olması fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiğini desteklemektedir.

Optimizasyon çalışmaları;

Adsorpsiyon prosesinin optimizasyonu Yanıt Yüzey Yöntemi'nin Merkezi Kompozit Tasarımı'na göre yapılmıştır. Bağımsız değişken olarak konsantrasyon, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve pH parametreleri bağımlı değişken olarak giderim verimi ve adsorpsiyon kapasitesi seçilmiştir. Deneysel çalışmalarda R^2 değeri, % giderim verimi için 99,10 adsorbent kapasitesi için 95,31 bulunmuştur. R^2 değerlerinin 1'e yakın bulunması deneysel veriler ile model verilerinin uygun olduğunu kanıtlamaktadır.

% Giderim veriminde optimum şartlar 50 ppm başlangıç konsantrasyonu, 6,18 pH, 1 g/L katı/sıvı oranı, 55 °C sıcaklık olarak belirlenmiş ve yapılan deneyler sonucunda verim %99,40 olarak bulunmuştur. Adsorbent kapasitesi için optimum şartlar 150 ppm başlangıç konsantrasyonu, 6,3 pH, 0,8 g/L, 55°C olarak belirlenmiş ve yapılan deneyler sonucunda 136,25 mg/g adsorbent kapasitesi elde edilmiştir.

ANOVA analizlerine göre % giderim veriminde sırası ile konsantrasyon, katı/sıvı oranı ve sıcaklığın, adsorbent kapasitesi q_e (mg/g) 'da ise tüm parametrelerin etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Model kullanılarak farklı değerlerde % giderim veriminin ve adsorbent kapasitesinin hesaplanabileceği denklemler türetilmiş, parametrelerin tekli ve ikili etkileşimleri grafikler ile açıklanmıştır.

Bu çalışma sonucunda ucuz ve kolay bulunabilen Bigadiç zeolitinin Maxilon Blue GRL boyasının gideriminde kullanılabileceği söylenebilir.

5. KAYNAKLAR

- Abusafa, A., and Yücel, H. (2002). Removal of ^{137}Cs from Aqueous Solutions Using Different Cationic Forms of a Natural Zeolite: Clinoptilolite. *Separation and Purification Technolog*, 28(2),103-116.
- Ahmadi, M., Vahabzadeh, F., Bonakdarpour, B., and Mofarrah, E. (2005). Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation. *Materials, Journal of Hazardous*, 123(1-3),187-195.
- Akay, U. (2013). *Tekstil endüstrisindeki atıksulardan renk ve KOİ gideriminin yanıt yüzey yöntemi ile eniyilenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.348587).
- Akdoğan, İ. (2018). *Modifiye doğal zeolit (klinoptilolit) kullanılarak hazırlanan heterojen katalizörlerin α -pinen izomerizasyon reaksiyonundaki katalitik aktivitelerinin araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.519547).
- Aljeboree, A., Radi, N., Ahmed, Z., and Alkaim, A. F. (2014). The use of sawdust as by product adsorbent of organic pollutant from wastewater: Adsorption of maxilon blue dye. *International Journal of Chemical Sciences* , 12(4),1239-1252.
- Aljerbori, A. M., and Alshirifi, A. N. (2012). Effect of Different Parameters on the Adsorption of Textile Dye. *Asian Journal of Chemistry* , 24(12),5813-5816.
- Alkaim, A. F., Sadeq, Z. S., Kamil, D., and Alshrefi, S. (2015). Preparation, structure and adsorption properties of synthesized multiwall carbon nanotubes for highly effective removal of maxilon blue dye. *Korean Journal of Chemical Engineering*, <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0078-y>.
- Arasan, T. (2015). *Kil karakterizasyonunda ön işlemlerin etkisi ve uygulamaları* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.424337).
- Aygün, A. (2012). *Tekstil endüstrisi reaktif ve dispers boya banyo atıksularının elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı: Yanıt yüzey yöntemi ile optimizasyon* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.315861).
- Baburşah, S. (2004). *Tekstil endüstri atıksularının gerikazanımı ve yeniden kullanılması* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.152124).
- Babuşcu, F. (2007). *Modifiye ve ham zeolit kullanarak boyar madde adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.203006).
- Cebeci, M. S., and Güler, Ü. A. (2012). Doğal ve aktifleştirilmiş anaerobil çamur kullanılarak metilen mavisi boyasının biyosorpsiyonu:Denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar. *DEU Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 13(41),13-28,

- Çalğan, E. (2016). *Borlu atıksulardan Bigadiç zeoliti kullanılarak sertlik ve bor gideriminin optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.432266).
- Çalışkan, Y., Harbeck, S., and Bektas, N. (2018). Adsorptive Removal of Basic Yellow Dye Using Bigadiç Zeolites: FTIR Analysis, Kinetics, and Isotherms Modeling. *Marmara Research Centre, TUBITAK*.
- Çiçekçi, A. (2019). *Doğal şeftali çekirdeği ile malahit yeşilinin adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No. 541234).
- Demir, E., and Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7 (2), 70-79.
- Dogan, M., Alkan, M., Demirbas, Ö., Özdemir, Y., and Özmetin, C. (2006). Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 124,89–101.
- Dokuzoğlu, Z. (2008). *Boyar madde içeren tekstil atıksularının ileri oksidasyon işlemiyle biyolojik arıtılabilirliğinin artırılması* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.246481).
- Dubinin, M. M., Zaverina, E. D., and V., L. V. (1947). Sorption and Structure of Active Carbons. I. Adsorption of Organic Vapors. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 21, 1351-1362.
- El-Shishtawy, R. M., and Melegy, A. A. (2001). Geochemistry and Utilization of Montmorillonitic Soil for Cationic Dye Removal. *Adsorption Science and Technology*, 19(8), 609-620.
- Eren, E. (2009). Removal of basic dye by modified Unye bentonite, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3),1355-1363.
- Ersoy, B. (2000). Klinoptilolit (doğal zeolit): özellikleri, kullanım alanları ve Türkiye açısından önemi. *Journal of science*, 2(1),41-52.
- Fil, B. A. (2007). *Montmorillonit'in tekstil boyar maddesi (Metilen mavisi) gideriminde kullanımının araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.352051).
- Hai, F. I., Yamamoto, K., & Fukushi, K. (2007). Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Faculty of Science*, 37 (4), 315-377.
- Humelnicua, I., Baiceanu, A., Ignat, M.-E., and Dulman, V. (2017). The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. *Process Safety and Environmental Protection*, 105,274-287.
- Karaoğlan, A. D., and Meriç, A. (2018). Nikel kaplama prosesinde verimli olarak kullanılan nikel oranının yanıt yüzey. *Pamukkale Univ Muh Bilim Derg.*, 25(4), 507-512.

- Kaykıoğlu, G., and Debik, E. (2006). Anaerobik Arıtım Prosesleri ile Tekstil Atıksularından Renk Giderimi, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi* ,59-68.
- Kayman, E. (2009). *Sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının kestane kabuğu ve kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.251478).
- Koçer, O. (2013). *Zeytin posası (pirina) üzerine malaşit yeşili'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No. 415361).
- Kooli, F., Liu, Y., Al-Faze, R., and Suhaimi, A. A. (2015). Effect of acid activation of Saudi local clay mineral on removal properties of basic blue 41 from an aqueous solution. *Applied Clay Science*, 116, 23-30 .
- McKay, G. (1996). *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. CRC Press.
- Mehrizi, M. Z., and Badiei, A. (2014). Highly efficient removal of basic blue 41 with nanoporous silica. *Water Resources and Industry*, 5, 49-57.
- Merkle, A., and Slaughter, M. (1967). Mineralogical notes the crystal structure of heulandite. *The American Mineralogist*, 52, 273-27.
- Okumuş, Z. Ç., and Doğan, T. H. (2019). Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi,. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 15, 561-570.
- Okur, M. (2013). Teskil atıksularındaki metal kompleks boyar maddelerinin yumurta kabuğu ile giderimi. *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, 28(4), 777-785.
- Orbak, İ. (2009). *Aktif karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi* (Doktora Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No. 252372).
- Özçelik, S. (2013). *Kapiler elektroforez yöntemi ile PVI kaplı kapilerde inorganik anyonların hassas analizi: Kemometrik deneysel tasarım ile metod optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.350454).
- Özdemir, Y. (2005). *Katyonik boyar maddelerin sepiyolit yüzeyinde adsorpsiyonu ve adsorpsiyon kinetiği* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.169045).
- Özmetin, E. (2007). *İllitin elektrokinetik özellikleri ve sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi* (DoktoraTezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.199525).
- Parsa, J. B., and Abbasi, M. (2010). Modeling and optimizing of sonochemical degradation of Basic Blue 41 via response surface methodology. *Central European Journal of Chemistry*, 8(5),1069-1077 .
- Regti, A., Laamari, M. R., Stiriba, S.-E., and Haddad, M. E. (2017). Removal of Basic Blue 41 dyes using Persea americana-activated carbon prepared by phosphoric acid action. *International Journal of Industrial Chemistry volume*, 8, 187–195.

- Rott, U., and Minke, R. (1999). Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry. *Water Science of Technology*. <https://doi.org/10.2166/wst.1999.0030>
- Salkım, İ., and Yılmaz, A. E. (2010). Rectangular microstrip patch antenna design using Taguchi's method. *2010 IEEE 18th Signal Processing and Communications Applications Conference*, <https://doi.org/10.1109/SIU.2010.5651390>.
- Savcı, S. (2010). *Veteriner ve beşeri amaçlı kullanılan bazı farmasötiklerin canlı aktif çamur tarafından adsorpsiyonunun incelenmesi* (Doktora Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.276872).
- Süzen, Y. (2015). *Tekstil endüstrisi boyar maddelerinin fenton oksidasyonu ile sulu ortamlardan giderimi ve yanıt yüzey yöntemiyle (YYY) optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.421375).
- Turro, N. J. (2000). From Boiling Stones to Smart Crystals: Supramolecular and Magnetic Isotope Control of Radical–Radical Reactions in Zeolites. *Accounts of Chemical Research*, 33, 637-646.
- TÜBİTAK. (2013). *Boyar madde içeren atıksu arıtma tesislerinin işletilmesine yönelik el kitabı*. Ankara, 109G083 Nolu TÜBİTAK Kamag Projesi.
- Yalvaç, G. M. (2018). *Karbonize mandalina kabuğu ve sıfır değerlikli nano demir içeren adsorbentlerin hazırlanması ve malahit yeşilinin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.513514).
- Yaminia, Y., Faraji, M., Rajabi, A. A., and Nourmohammadian, F. (2018). Ultra Efficient Removal of Basic Blue 41 from Textile Industry's Wastewaters by Sodium Dodecyl Sulphate Coated Magnetite Nanoparticles: Removal, Kinetic and Isotherm Study. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 5(2),205-215.
- Yıldız, M. (2020). *Tekstil endüstrisinde kullanılan malahit yeşili boyar maddesinin illit minerali ile giderimi* (Yüksek Lisans Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.90319).
- Yin, J., Deng, C., Yu, Z., Wang, X., and Xu, G. (2018). Effective removal of lead ions from aqueous solution using nano illite/smectite clay: Isotherm, kinetic, and thermodynamic modeling of adsorption. *Water*, <https://doi.org/10.3390/w10020210>.
- Youcef, L. D., Belaroui, L. S., and López-Galindo, A. (2019). Adsorption of a cationic methylene blue dye on an Algerian palygorskite. *Applied Clay Science*, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105145>.
- Zahoor, M. (2011). *Bazı organik maddelerin adsorpsiyon-filtrasyon ve adsorpsiyon-membran hibrid sistemleri ile sulardan uzaklaştırılması* (Doktora Tezi). Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi. (Tez No.282809).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Nilgün VOLKAN

Doğum tarihi ve yeri : 1994 /BİGA

e-posta : nilgun1710@gmail.com-nil1994@hotmail.com

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/İş Sağlığı ve Güvenliği (Tezsiz)	2020
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Çevre Mühendisliği	2017
Lise	Biga Atatürk Anadolu Lisesi	2012