T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

RENKLİ ATIKSULARDAN ENDÜSTRİYEL ATIK MALZEME (LİÇ ATIĞI) KULLANILARAK ADSORPSİYON SİSTEMİNDE BOYA GİDERİMİ

Muhammed Kamil ÖDEN

DOKTORA TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat-2015

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

DOKTORA TEZİ

RENKLİ ATIKSULARDAN ENDÜSTRİYEL ATIK MALZEME (LİÇ ATIĞI) KULLANILARAK ADSORPSİYON SİSTEMİNDE BOYA GİDERİMİ

Muhammed Kamil ÖDEN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR

2015, 195 Sayfa

Jüri
Yrd. Doç. Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR
Doç. Dr. Mustafa KARATAŞ
Doç. Dr. Şükrü DURSUN
Doç. Dr. M. Emin ARGUN
Yrd. Doç. Dr. Oğuzhan GÖK

Bu tez çalışması, rezerv bakımından Dünya'da söz sahibi olduğumuz değerli bir maden olan bor minerali kullanılarak çevre mühendisliği alanındaki atıksu arıtımında kullanımına ilişkin veriler yer almaktadır. Çalışma sırasında bor cevheri, bor zenginleştirme atığı (liç atığı), hidroklorik asit (HCl) ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı, Ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı ve HCl+Ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı adsorban olarak kullanılmış olup sulu çözeltilerden renk giderme verimleri araştırılmıştır. Malzemelerin, taramalı elektron mikroskobu (SEM), x-ışını kırınım yöntemi (XRD) ve fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri yaptırılmıştır. Tez çalışması kapsamında boya konsantrasyonu, adsorban dozu, temas süresi, pH, karıştırma hızı ve sıcaklık kriterlerinin etkisi araştırılmıştır. Sentetik atıksu hazırlamak için Metilen Mavisi (Basic Blue 9, C.I. 52015) ve Malahit Yeşili (Basic Green 4, C.I. 42000) boyar maddeleri kullanılmıştır. Renk giderim verimleri kullanılan adsorban türüne göre değişmekle birlikte %72 ile başlayıp %92 'a kadar çıkmıştır.

Renk giderim çalışması sonucunda elde edilen deneysel verilerin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygunluğu değerlendirilmiştir. Ayrıca kinetik model parametreleri ve gibbs serbest enerji değişimi ($\Delta G°$), entalpi değişimi ($\Delta H°$) ve entropi değişimi ($\Delta S°$) gibi termodinamik parametreler de değerlendirilmiştir. Malahit yeşili ve metilen mavisi için adsorpsiyon kapasiteleri ise adsorban çeşidine göre sırasıyla 19,23 mg/g ile 500 mg/g arasında ve 2,02 mg/g ile 250 mg/g arasında bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, bor cevherinin, bor zenginleştirme atığının ve modifikasyonlarının renk giderim çalışmalarında kullanılabileceğini ve yüksek verim elde edilebileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: bor, bor zenginleştirme atığı, liç atık, adsorpsiyon, renk giderim verimi, boya giderimi, kinetik, izoterm, termodinamik

ABSTRACT

Ph.D THESIS

COLOUR REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS WITH THE USE OF INDUSTRIAL WASTE MATERIAL (LEACH WASTE) THROUGH THE ADSORPTION SYSTEM

Muhammed Kamil ÖDEN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY

THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY IN ENVIROMENTAL ENGINEERING

Advisor: Assist. Prof. Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR

2015, 195 Pages

Jury

Assist. Prof. Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR
Assoc. Prof. Dr. Mustafa KARATAŞ
Assoc. Prof. Dr. Şükrü DURSUN
Assoc. Prof. Dr. M. Emin ARGUN
Assist. Prof. Dr. Oğuzhan GÖK

In this thesis study, the data are provided regarding wastewater treatment application in the field of Environmental Engineering by the use of a valuable mineral, boron, which has its largest deposits in Turkey. In the study, boron ore, boron enrichment waste (leach waste), HCI-modified boron enrichment waste, Ultrasound-modified boron enrichment waste and HCl+Ultrasound-modified boron enrichment waste were utilized as adsorbents, and colour removal efficiency from aqueous solution was investigated. Scanning Electron Microscope (SEM) Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-Ray Diffraction (XRD) analyses were conducted on the materials. The effects of dye concentration, adsorbent dose, contact time, pH, stirring speed and temperature criteria were investigated. Methylene Blue (MB, Basic Blue 9, C.I. 52015) and Malachite Green (BG, Basic Green 4, C.I. 42000) as colourants were used in order to prepare synthetic waste water. Colour removal efficiency varied according to the adsorbent used, being 72% minimum and 92% maximum.

The suitability of the data obtained from colour removal studies to Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models were evaluated. Besides, thermodynamic parameters such as kinetic model parameters and gibbs free energy ΔG^0 change, enthalpy ΔH^0 and entropy ΔS^0 change were also examined. The adsorption capacities were found between 19,23 mg/g and 500 mg/g according to type of adsorbent for malachite green removal and 2,02 mg/g and 250 mg/g for methylene blue. The findings of this study indicate that boron ore, boron enrichment waste and its modifications can be utilized in colour removal studies and that high efficiency can be obtained.

Keywords: boron, boron enrichment waste, leach waste, adsorption, colour removal efficiency, dye removal, kinetics, isotherm, thermodynamics

ÖNSÖZ

Bu araştırmanın, Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulmuştur. Aynı zamanda bu çalışmanın Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü (BAP) tarafından 13101005 nolu proje ile desteklenmesinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Akademik çalışma ve araştırmalarım ile birlikte doktora tez çalışmamın büyük bir kısmını birlikte yürüttüğüm, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan, desteğini hiç esirgemeyen, kardeşi gibi gören, yol gösteren, değerli hocam merhum Doç. Dr. Celalettin ÖZDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda sağladığı akademik katkı ve verdiği manevi destek için danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR'a teşekkürlerimi sunarım. Tez süresi boyunca yönlendiren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Tez izleme komitesi üyelerim Sayın Doç. Dr. Mehmet Emin ARGUN ve Yrd.Doç.Dr. Oğuzhan GÖK hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın araştırma ve laboratuar çalışmalarım sırasında manevi desteklerini esirgemeyerek yanımda olmaya çalışan değerli öğrencilerime, arkadaşlarıma ve hocalarım Doç. Dr. Serkan ŞAHİNKAYA, Yrd. Doç. Dr. Erkan KALIPÇI, Okut. Yusuf DEMİR, Öğr. Gör. Dr. Zehra GÖK ile Araş. Gör. Hamza AYSAN'a teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen Sarayönü Meslek Yüksek Okulu müdürü Sayın Prof. Dr. Süleyman SOYLU'ya ve Çevre Mühendisliği Bölümü Başkanı Sayın Doç. Dr. Şükrü DURSUN'a teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde bana yardımcı olan Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne ve Bigadiç Bor İşletmesine teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca malzeme ile ilgili bilgi ve tecrübeleri ile yönlendiren, Jeoloji Mühendisliği Bölümünden Sayın Yrd. Doç. Dr. Ferhat BAYRAM, İnşaat Mühendisliği Bölümünden Sayın Yrd. Doç. Dr. Atila DEMİRÖZve Kimya Mühendisliği Bölümünden Sayın Yrd. Doç. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca,tüm öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme şükran,saygı ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Muhammed Kamil ÖDEN
KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **IV**

ABSTRACT ..... **V**

ÖNSÖZ ..... **VI**

İÇİNDEKİLER ..... **VII**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **XI**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **XIII**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **XVIII**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Çevre ve Atıksu 1

1.2. Çalışmanın Amacı ve Önemi 2

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **4**

2.1. Renkli Atıksu ve Renk Ölçümü 4

2.1.1.Görsel Karşılaştırma Metodu 5
2.1.2.Renklilik Sayısı (RES) 5
2.1.3.Spektrofotometrik Metod 6
2.1.4. Tristumulus Filtre Metodu 6
2.1.5. ADMI Tristumulus Filtre Yöntemi 7
2.2. Boya ve Boyar Madde Çeşitleri 7

2.2.1.Azo Boya 9
2.2.2.İndigo Boya 9
2.2.3.Antrokinon Boya 10
2.2.4.Kükürt Boya 10
2.2.5.Metal Kompleks Boya 10
2.2.6.Polimetin Boya 11
2.2.7.Aril Karbonyum Boya 11
2.2.8.Ftalosiyanin Boya 11
2.2.9.Nitro Boya 11
2.2.10.Kromofor Grup Boya 11
2.2.11.Reaktif Boya 12
2.2.12.Naftolas Boyar Maddeleri 12
2.3. Atıksuda Renk Giderim/Arıtım Metodları 12

2.3.1.Kimyasal Oksidasyon 13
2.3.2.Membran Ayırma Prosesleri 14
2.3.3.Koagülasyon-Flokülasyon 15
2.3.4.Anaerobik Yöntemle Renk Giderim 16
2.3.5.Adsorpsiyon 17

2.3.5.1.Adsorpsiyon Mekanizması 18
2.3.4.2.Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler 18
2.3.5.2.1. Temas Süresi 18
2.3.5.2.2. Yüzey Alanı 19
2.3.5.2.3. Sıcaklık 19
2.3.5.2.4. pH 20
2.3.5.2.5. Karıştırma Hızı 20
2.3.5.2.6. Adsorplanan Madde 20
2.3.5.2.7. Adsorban 21
2.3.5.2.8. Yüzey Gerilimi 21
2.3.5.2.9. Diğer Özellikler 22
2.3.5.3.Adsorpsiyon Çeşitleri 21
2.3.5.3.1. Fiziksel Adsorpsiyon 22
2.3.5.3.2. Kimyasal Adsorpsiyon 23
2.3.5.3.3. Değişim Adsorpsiyonu 24
2.3.5.4.Adsorpsiyon İzotermleri 24
2.3.5.4.1. Langmuir İzotermi 25
2.3.5.4.2. Freundlich İzotermi 27
2.3.5.4.3. Temkin İzotermi 28
2.3.5.4.4. BET İzotermi 30
2.3.5.4.5. İzotermlerin Sınıflandırılması 31
2.3.5.4.6. İzoterm Verilerin Kullanılması 32
2.3.5.5.Adsorpsiyon Kinetiği 33
2.3.5.5.1. Hayali Birinci Mertebe Kinetik Denklem 34
2.3.5.5.2. Hayali İkinci Mertebe Kinetik Denklem 35
2.3.5.5.3. Elovich Denklemi 36
2.3.5.5.4. Tanecik (Partikül) İçi Difüzyon 37
2.3.5.5.5. Sıvı Film Difüzyonu 38
2.3.5.6.Adsorpsiyon Termodinamiği 39
2.4. Bor Elementi ve Cevheri 40
2.5. Türkiye'de Bor Cevheri 45
2.6. Bor Ürünleri Üretim Yöntemi 51
2.7. Bor Sektörel Kullanım Alanları ve Bor Atığı 52
2.8. Farklı Adsorban Maddeler ile Yapılan Akademik Çalışmalar 54

3. MATERYAL VE YÖNTEM 65

3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler 65
3.2. Deney Kimyasalları 65
3.3. Deney Cihazları 65
3.4. Deneyde Kullanılan Adsorbanlar 66
3.4.1. Doğal Bor Cevheri 66
3.4.2. Bor Zenginleştirme Atığı 66
3.4.3. HCl ile Modifiye Edilmiş Bor Zenginleştirme Atığı 67
3.4.4.Ultrases ile Modifiye Edilmiş Bor Zenginleştirme Atığı 67
3.4.5. Ultrases+HCl Modifiye Edilmiş Bor Zenginleştirme Atığı 67

3.5. Deneyde Kullanılan Boya Çeşitleri 68
3.5.1. Metilen Mavisi 68
3.5.2. Malahit Yeşili 69

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 70

4.1. Boya Konsantrasyonları 70

4.2. Metilen Mavisi Boyası ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışması 70

4.2.1. Süre ve Adsorban Doz Optimizasyonu 70
4.2.2. pH Optimizasyonu 75
4.2.3. Karıştırma Hızı Optimizasyonu 78
4.2.4. Sıcaklığın Optimizasyonu 80
4.2.5. Kinetik Çalışması 83
4.2.5.1. Doğal Bor Cevheri Kinetik Çalışma Verileri 83
4.2.5.2. Bor Zenginleştirme (Liç) Atığı Kinetik Çalışma Verileri 85
4.2.5.3. HCl ile Modifiye Edilmiş Liç Atığı Kinetik Çalışma Verileri 86
4.2.5.4.Ultrases ile Modifiye Edilmiş Liç Atığı Kinetik Çalışma Verileri 87
4.2.5.5. HCl+Ultrases ile Modifiye Edilmiş Liç Atığı Kinetik Verileri 88
4.2.6. İzoterm Çalışması 90
4.2.6.1. Doğal Bor Cevheri İzoterm Çalışma Verileri 90
4.2.6.2. Bor Zenginleştirme Atığı İzoterm Çalışma Verileri 91
4.2.6.3. HCl ile Modifiye Edilmiş Liç Atığı İzoterm Çalışma Verileri 93
4.2.6.4. Ultrases ile Modifiye Edilmiş Liç Atığı İzoterm Çalışma Verileri 94
4.2.6.5. HCl+Ultrases ile Modifiye Edilmiş Liç Atığı İzoterm Verileri 95
4.2.7. Termodinamik Çalışma Çalışması 97
4.3. Malahit Yeşili Araştırması 100

4.3.1. Süre ve Adsorban Doz Optimizasyonu 100
4.3.2. pH Optimizasyonu 105
4.3.3. Karıştırma Hızı Optimizasyonu 107
4.3.4. Sıcaklığın Optimizasyonu 109
4.3.5. Kinetik Çalışması 112
4.3.5.1. Doğal Bor Cevheri Kinetik Çalışma Verileri 112
4.3.5.2. Bor Zenginleştirme Atığı Kinetik Çalışma Verileri 113
4.3.5.3. HCl ile Modifiye Edilmiş Liç Atığı Kinetik Çalışma Verileri 114
4.3.5.4. Ultrases ile Modifiye Edilmiş Liç Atığı Kinetik Çalışma Verileri 116
4.3.5.5. HCl+Ultrases ile Modifiye Edilmiş Liç Atığı Kinetik Verileri 117
4.3.6. İzoterm Çalışması 118
4.3.6.1. Doğal Bor Cevheri İzoterm Çalışma Verileri 118
4.3.6.2. Bor Zenginleştirme Atığı İzoterm Çalışma Verileri 119
4.3.6.3. HCl ile Modifiye Edilmiş Liç Atığı İzoterm Çalışma Verileri 120
4.3.6.4. Ultrases ile Modifiye Edilmiş Liç Atığı İzoterm Çalışma Verileri 122
4.3.6.5. HCl+Ultrases ile Modifiye Edilmiş Liç Atığı İzoterm Verileri 123
4.3.7. Termodinamik Çalışma Çalışması 125
4.4. Adsorban Malzemelere Ait Analizler 128

4.4.1. FTIR Analizleri 128
4.4.2. SEM AnalizleriGörüntüleri 133
4.4.3. XRD Analizleri 137

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....142

5.1. Doğal Bor Cevheri Optimizasyon Sonuçları.....142
5.2. Bor Zenginleştirme Atığı Optimizasyon Sonuçları.....143
5.3. HCl ile Modifiye Edilmiş Liç Atığı Optimizasyon Sonuçları.....144
5.4. Ultrases ile Modifiye Edilmiş Liç Atığı Optimizasyon Sonuçları 144
5.5. HCl+ Ultrases ile Modifiye Edilmiş Liç Atığı Optimizasyon Sonuçları 145
5.6. Kinetik Hesaplama Sonuçları.....146
5.7. İzoterm Hesaplama Sonuçları 148
5.8. Termodinamik Hesaplama Sonuçları 156
5.9. Öneriler.....160

6. EKLER.....161

7. KAYNAKLAR.....162

8. ÖZGEÇMİŞ.....175

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$\mathbf{C_a}$: Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

$\mathbf{C_o}$: Çözeltinin başlangıç madde konsantrasyonu (mg/L)

Ce : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

h: Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.saat)' dır.

$\boldsymbol{a_t}$:Toth sabiti (L/g) 'dır.

b: Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti (L/mg)

C: Adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir.

$\mathbf{k_i}$: Partikül içi difüzyon sabiti (mg/g.dakika^2)

$\mathbf{K_c}$: Adsorpsiyon denge sabiti

$\mathbf{K_f}$:Adsorplama kapasitesi (deneysel olarak hesaplanır) (L/gr)

$\mathbf{K_T}$:Temkin izoterm sabiti (L/mg)

$\mathbf{k_1}$: Birinci derece kinetik sabiti (dak^{-1})

$\mathbf{k_2}$: İkinci derece reaksiyon sabiti (g mg^{-1} dak^{-1})

M : Adsorban Kütlesi (gr)

n : Adsorplama yoğunluğu (şiddeti) (Birimsiz)

qe: Denge Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorban)

qm: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

$\mathbf{q_t}$: Herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

R: Gaz sabiti (J/mol.K)

$\mathbf{R^2}$:Korelasyon Katsayısı

T:Mutlak Sıcaklık (Kelvin)

t : Temas süresi

V: Çözeltinin hacmi (L)

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

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

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

Kısaltmalar

dak : Dakika

g : Gram

K : Kelvin

L : Litre

mg : Miligram

mL : Mililitre

MM : Metilen mavisi

MY : Malahit yeşili

ppm : Milyonda bir kısım, parts per million

rpm : Karıştırma hızı, revolutions per minute (devir/dak)

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu (TEM)

EDX :Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi)

FTIR :Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)

XRD : X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınım Yöntemi)

DPT :Devlet Planlama Teşkilatı

TÜİK : Türkiye İstatistik Kurumu

BOİ : Biyolojik Oksijen İhtiyacı (mg L^{-1})

KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg L^{-1})

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Bir süspansiyondaki disperse partiküllerin koagülasyonu 16
Şekil 2.2. Nalçak (2012)'ye göre Langmuir izoterminin lineerize şekli 26
Şekil 2.3. Nalçak (2012)'ye göre Freundlich izoterminin lineerize şekli 28
Şekil 2.4. Nalçak (2012)'ye göre Temkin izoterminin lineerize şekli 29
Şekil 2.5. Nalçak (2012)'ye göre BET izoterminin lineerize şekli 31
Şekil 2.6. Giles izotermleri 31
Şekil 2.7 Bor atomunun kabuk yapısı ve elementel borun (a) görünümü (b) H_3BO_3 kristal yapısı 42
Şekil 2.8. Bazı bor cevheri resimleri 50
Şekil 2.9. Bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün üretimi 51
Şekil 2.10. Çeşitli bor ürünlerinin tüketim alanları 52
Şekil 2.11. Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı 53
Şekil 2.12. Negatif basınç yüklü, yüksek enerjili kavitasyon kabarcıgı 64
Şekil 2.13. Pozitif basınç yüklü, düşük enerjili normal hava kabarcığı 64
Şekil 3.1. Metilen mavisi kimyasal yapısı 68
Şekil 3.2. Malahit yeşili kimyasal yapısı 69
Şekil 4.1. Metilen mavisi boya konsantrayonuna karşılık absorbans grafiği 70
Şekil 4.2. Malahit yeşili boya konsantrayonuna karşılık absorbans grafiği 70
Şekil 4.3. Bor cevherinin metilen mavisi giderim veriminin adsorban dozuna bağlı zamanla değişimi 71
Şekil 4.4. Bor atığının (liç atığı) metilen mavisi giderim veriminin adsorban dozuna bağlı zamanla değişimi 72
Şekil 4.5. HCl ile modifiye edilmiş bor atığın metilen mavisi giderim veriminin adsorban dozuna bağlı zamanla değişimi 73
Şekil 4.6. Ultrases ile modifiye edilmiş bor atığın metilen mavisi giderim veriminin adsorban dozuna bağlı zamanla değişimi 73
Şekil 4.7. Ultrases+ HCl ile modifiye edilmiş bor atığın metilen mavisi giderim veriminin adsorban dozuna bağlı zamanla değişimi 74
Şekil 4.8. Farklı başlangıç pH değerleri için MM giderim verimi değişimi, a) bor cevheri, b) bor atığı (liç atığı), c) HCl ile modifiye edilmiş bor atığı, d) ultrases ile modifiye edilmiş bor atığı, e) ultrases+ HCl ile modifiye edilmiş bor atığı 77

Şekil 4.9. Farklı karıştırma hızı için mm giderim verimi değişimi a) bor cevheri, b) bor atığı (liç atığı), c) HCl ile modifiye edilmiş bor atığı, d) ultrases ile modifiye edilmiş bor atığı, e) ultrases+ HCl ile modifiye edilmiş bor atığı 79
Şekil 4.10. Sıcaklığa bağlı olarak MM Giderim verimlerinin değişimi, a) bor cevheri, b) bor atığı (liç atığı), c) HCl ile modifiye edilmiş bor atığı, d) ultrases ile modifiye edilmiş bor atığı, e) ultrases+ HCl ile modifiye edilmiş bor atığı..... 81
Şekil 4.11. Bor cevherinin metilen mavisi için kinetik değişim verileri, a) Lagergren yalancı 1. dereceden kinetik modeli, b) yalancı 2. dereceden kinetik model, c) partiküliçi difüzyon grafiği 84
Şekil 4.12. Bor liç atığının metilen mavisi için kinetik değişim verileri, a) Lagergren Yalancı 1. dereceden kinetik modeli grafiği, b) yalancı 2. dereceden kinetik model grafiği, c) partiküliçi difüzyon grafiği 86
Şekil 4.13. HCl ile Modifiye edilmiş bor liç atığının metilen mavisi için kinetik değişim verileri, a) Lagergren yalancı 1. dereceden kinetik modeli, b) yalancı 2. dereceden kinetik model, c) partiküliçi difüzyon grafiği..... 86
Şekil 4.14. Ultrases ile Modifiye edilmiş bor liç atığının metilen mavisi için kinetik değişim verileri, a) Lagergren Yalancı 1. dereceden kinetik modeli, b) yalancı 2. dereceden kinetik model, c) partiküliçi difüzyon grafiği 87
Şekil 4.15. HCl +Ultrases ile modifiye edilmiş bor liç atığının metilen mavisi için kinetik değişim verileri, a) Lagergren yalancı 1. dereceden kinetik modeli, b) yalancı 2. dereceden kinetik model, c) partiküliçi difüzyon grafiği 89
Şekil 4.16. Bor Cevherinin metilen mavisi giderimi için izoterm değişim verileri, a) Freundlich izoterm grafiği, b) Langmuir izoterm grafiği, c) Temkin izoterm grafiği..... 91
Şekil 4.17. Bor zenginleştirme atığının metilen mavisi giderimi için elde edilen izoterm değişim verileri, a) Freundlich izoterm grafiği, b) Langmuir izoterm grafiği, c) Temkin izoterm grafiği 92
Şekil 4.18. HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığının metilen mavisi giderimi içinelde edilen izoterm değişim verileri, a) Freundlich izoterm grafiği, b) Langmuir izoterm grafiği, c) Temkin izoterm grafiği 93
Şekil 4.19. Ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığının metilen mavisi giderimi içinelde edilen izoterm değişim verileri, a) Freundlich izotermgrafiği, b) Langmuir izoterm grafiği, c) Temkin izoterm grafiği..... 95

Şekil 4.20. HCl+Ultrases ile Modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığının metilen mavisi giderimi için elde edilen izoterm değişim verileri, a) Freundlich izoterm grafiği, b) Langmuir izoterm grafiği, c) Temkin izoterm grafiği 96
Şekil 4.21. MM giderimi için elde edilen termodinamik değişim verileri, a) doğal bor cevheri, b) bor zenginleştirme atığı, c) HCl ile modiiye edilmiş bor zenginleştirme atığı, d) ultrases ile modiiye edilmiş bor zenginleştirme atığı, e) HCl +ultrases ile modiiye edilmiş bor zenginleştirme atığı 98
Şekil 4.22. Bor cevherinin malahit yeşili giderim veriminin adsorban dozuna bağlı zamanladeğişimi 100
Şekil 4.23. Bor atığının (liç atığı) malahit yeşili giderim veriminin adsorban dozuna bağlı zamanla değişimi 101
Şekil 4.24. HCl ile modifiye edilmiş bor atığın malahit yeşili giderim veriminin adsorban dozuna bağlı zamanla değişimi..... 102
Şekil 4.25. Ultrases ile modifiye edilmiş bor atığın malahit yeşili giderim veriminin adsorban dozuna bağlı zamanla değişimi 103
Şekil 4.26. Ultrases+HCl ile modifiye edilmiş bor atığın malahit yeşili giderim verimininadsorban dozuna bağlı zamanla değişimi..... 104
Şekil 4.27. Farklı başlanğıç pH değerleri için malahit yeşili giderim verimi değişimi, a) bor cevheri, b) bor zenginleştirme atığı (liç atığı), c) HCl ile modifiye edilmiş bor atığı, d) ultrases ile modifiye edilmiş bor atığı, e) ultrases+ HCl ile modifiye edilmiş bor atığı..... 106
Şekil 4.28. Farklı karıştırma hızları için malahit yeşili giderim verimi değişimi, a) bor cevherib) bor zenginleştirme atığı (liç atığı), c) HCl ile modifiye edilmiş bor atığı, d) ultrases ile modifiye edilmiş bor atığı, e) ultrases+ HCl ile modifiye edilmiş bor atığı 108
Şekil 4.29. Sıcaklığa bağlı olarak malahit yeşili giderim verimlerinin değişimi, a) bor cevheri, b) bor zenginleştirme atığı (liç atığı), c) HCl ile modifiye edilmiş bor atığı, d) ultrases ile modifiye edilmiş bor atığı, e) ultrases+ HCl ile modifiye edilmiş bor atığı 110
Şekil 4.30. Bor cevherinin malahit yeşili için kinetik değişim verileri, a) Lagergren yalancı 1. dereceden kinetik modeli grafiği, b) yalancı 2. dereceden kinetik model grafiği, c) partiküliçi difüzyon grafiği 113
Şekil 4.31. Bor liç atığının malahit yeşili için kinetik değişim verileri, a) Lagergren

yalancı 1. dereceden kinetik modeli grafiği, b) yalancı 2. dereceden kinetik model grafiği, c) partiküliçi difüzyon grafiği 114
Şekil 4.32. HCl ile modifiye edilmiş bor liç atığının malahit yeşili için kinetik değişim verileri, a) Lagergren yalancı 1. dereceden kinetik modeli grafiği, b) yalancı 2. dereceden kinetik model grafiği, c) partiküliçi difüzyon grafiği. 115
Şekil 4.33. Ultrases ile modifiye edilmiş bor liç atığının malahit yeşili için kinetik değişim verileri, a) Lagergren yalancı 1. dereceden kinetik modeli grafiği, b) yalancı 2. dereceden kinetik model grafiği, c) partiküliçi difüzyon grafiği 116
Şekil 4.34. HCl + ultrases ile modifiye edilmiş bor liç atığının malahit yeşili için kinetik değişim verileri, a) Lagergren yalancı 1. dereceden kinetik model grafiği,b) yalancı 2. dereceden kinetik model grafiği, c) partiküliçi difüzyon grafiği 117
Şekil 4.35. Doğal bor cevherinin malahit yeşiline ait izoterm değişim grafikleri, a) Freundlich izoterm grafiği, b) Langmuir izoterm grafiği, c) Temkin izoterm grafiği 119
Şekil 4.36. Bor zenginleştirme atığının malahit yeşiline ait izoterm değişim grafikleri, a) Freundlich izoterm grafiği, b) Langmuir izoterm grafiği, c) Temkin izoterm grafiği 120
Şekil 4.37. HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığının malahit yeşiline ait izoterm değişim grafikleri, a) Freundlich izoterm grafiği, b) Langmuir izoterm grafiği, c) Temkin izoterm grafiği 121
Şekil 4.38. Ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığının malahit yeşiline ait izoterm değişim grafikleri, a) Freundlich izoterm grafiği, b) Langmuir izoterm grafiği, c) Temkin izoterm grafiği 123
Şekil 4.39. HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığının malahit yeşiline ait izoterm değişim grafikleri, a) Freundlich izoterm grafiği, b) Langmuir izoterm grafiği, c) Temkin izoterm grafiği 124
Şekil 4.40. MY giderimi için elde edilen termodinamik değişim verileri, a) doğal bor cevheri, b) bor zenginleştirme atığı, c) HCl ile modiiye edilmiş bor zenginleştirme atığı, d) ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı, e) HCl+ultrases ile modiiye edilmiş bor zenginleştirme atığı. 126
Şekil 4.41. Ham bor cevherine ait FTIR analizi grafiği 129
Şekil 4.42. Bor zenginleştirme atığına ait FTIR analizi grafiği 129
Şekil 4.43. HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığına ait FTIR analizi grafiği 130

Şekil 4.44. Ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığına ait FTIR analizi grafiği 130
Şekil 4.45. HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığına ait FTIR analizi grafiği 131
Şekil 4.46. Doğal bor cevherine ait SEM görüntüleri 133
Şekil 4.47. Bor zenginleştirme (liç) atığına ait SEM görüntüleri 134
Şekil 4.48. HCl ile modifiye edilmiş bor liç atığına ait SEM görüntüleri 134
Şekil 4.49. Ultrases ile modifiye edilmiş bor liç atığına ait SEM görüntüleri 135
Şekil 4.50. HCI+ultrases kombinasyonu ile modifiye edilmiş liç atığına ait SEM görüntüleri 135
Şekil 4.51. Doğal bor cevherime ait XRD analiz grafikleri 138
Şekil 4.52. Bor zengileştirme atığına (liç atığı) ait XRD analiz grafikleri 138
Şekil 4.53. HCl ile modifiye edilmiş liç atığına ait XRD analiz grafikleri 139
Şekil 4.54. Ultrases ile modifiye edilmiş liç atığına ait XRD analiz grafikleri 140
Şekil 4.55. HCl+ultrases kombinasyonu ile modifiye edilmiş liç atığına ait XRD analiz grafiği 141

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Boya sınıfları ve özellikleri 8
Çizelge 2.2. Dağılma sabiti ve elverişlilik ilkesi 27
Çizelge 2.3. Bor elementinin atomik yapı özellikleri 42
Çizelge 2.4. Bor elementinin kimyasal özellikleri 43
Çizelge 2.5 Bor elementinin fiziksel özellikleri 43
Çizelge 2.6. Dünya bor rezervleri 44
Çizelge 2.7 Yıllara göre dünya bor ürünleri tüketimi (milyon ton) 45
Çizelge 2.8. Eti maden rezerv miktarı 46
Çizelge 2.9 a) Eti Maden'in yurtiçi bor satışları (Bor Sektör Raporu, 2012) ve (b) Eti Maden'in yurtdışı bor satışları 46
Çizelge 2.10 Bor minerallerinin çeşitleri ve hakkında bilgi 47
Çizelge 2.11 Bor ürünleri hakkında şematik bilgi 49
Çizelge 4.1 Kabul edilen süre ve adsorban doz değerine karşılık renk giderim verimi 74
Çizelge 4.2. Kabul edilen pH değerine karşılık renk giderim verimi 78
Çizelge 4.3. Kabul edilen karıştırma hızı değerine karşılık renk giderim verimi 80
Çizelge 4.4 Kabul edilen sıcaklık değerine karşılık renk giderim verimi 82
Çizelge 4.5 Kullanılan adsorbanlara ait metilen mavisi giderimi için termodinamikhesaplamaları 99
Çizelge 4.6. Süre ve adsorban doz değerine karşılık malahit yeşili için giderim verimi 104
Çizelge 4.7. Kabul edilen pH değerine karşılık renk giderim verimi 107
Çizelge 4.8 Kabul edilen karıştırma hız değerine karşılık renk giderim verimi 109
Çizelge 4.9. Kabul edilen sıcaklık değerlerine karşılık renk giderim verimi 111
Çizelge 4.10. Kullanılan adsorbanlara ait metilen mavisi giderimi için termodinamik hesaplamaları 127
Çizelge 5.1. Doğal bor cevheri için belirlenen arıtım kriterleri 143
Çizelge 5.2. Bor zenginleştirme atığı için belirlenen arıtım kriterleri 143
Çizelge 5.3. HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için belirlenen arıtım kriterleri 144

Çizelge 5.4. Ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için belirlenen arıtım kriterleri 145
Çizelge 5.5. HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için belirlenen arıtım kriterleri 146
Çizelge 5.6. Metilen mavisi gideriminde adsorban olarak kullanılan malzemelere ait belirlenen kinetik arıtım kriterleri 147
Çizelge 5.7. Malahit yeşili gideriminde adsorban olarak kullanılan malzemelere ait belirlenen kinetik arıtım kriterleri 148
Çizelge 5.8. Metilen mavisi gideriminde adsorban olarak kullanılan malzemelere ait belirlenen Freundlich izoterm arıtım kriterleri 151
Çizelge 5.9. Metilen mavisi gideriminde adsorban olarak kullanılan malzemelere ait belirlenen Langmuir izoterm arıtım kriterleri 152
Çizelge 5.10. Metilen mavisi gideriminde adsorbent olarak kullanılan malzemelere ait belirlenen Temkin izoterm arıtım kriterleri 153
Çizelge 5.11. Malahit yeşili gideriminde adsorbent olarak kullanılan malzemelere ait belirlenen Freundlich izoterm arıtım kriterleri 154
Çizelge 5.12. Malahit yeşili gideriminde adsorbent olarak kullanılan malzemelere ait belirlenen Langmiur izoterm arıtım kriterleri 155
Çizelge 5.13. Malahit yeşili gideriminde adsorbent olarak kullanılan malzemelere ait belirlenen Temkin izoterm arıtım kriterleri 156
Çizelge 5.14. Metilen mavisine ait termodinamik veriler 158
Çizelge 5.15. Malahit yeşiline ait termodinamik veriler 159

1. GİRİŞ

1.1 Çevre ve Atıksu

Dünya nüfusunun sürekli olarak artması, teknolojik gelişmelere yenilerinin eklenmesi, endüstriyel faaliyetlerin nitelik ve nicelik olarak artmasına yol açmaktadır. Endüstrilerin üretimlerini hızla arttırmaları bir yandan doğal kaynakların tükenmesine yol açarken diğer yandan su, hava ve toprak kirliliğine yol açmaktadır. Kullanılan sular, kirlenmiş olarak tekrar doğal su ortamlarına verilmektedir. Endüstrilerden kaynaklanan atıksular, evsel atıksulara göre kaynak, miktar ve karakter açısından büyük farklılıklar gösterirler. Endüstriyel atıksuların doğaya yaptığı etkiler çok daha önemli düzeyde doğal dengeyi değiştirici ve bazı durumlarda geri dönülmez nitelikte olmaktadır. Bu nedenle çevre kirlenmesine neden olan etkenlerin kontrol altına alınması ve endüstri tesisinin çıkış sularının doğal su ortamlarını kirletmesini engelleyecek şekilde arıtılması gerekmektedir (Yılmaz, 2007).

Renkli atıksular genellikle endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanmakta olup, bu endüstrilerin başında ise tekstil, deri, gıda, kâğıt v.b. gelmektedir. Tekstil endüstrisi renkli atıksu oluşturan sektörlerin başında gelmektedir. Özellikle boya ve terbiye adımlarında yüksek miktarlarda su tüketilmekte ve buna bağlı olarak fazla miktarlarda atıksu oluşmaktadır.

Tekstil, hayvansal veya bitkisel ürünler olan lifli yapıların kullanılması veya geliştirilmesi neticesinde oluşan ürünler bütünü veya sektörün genel adıdır. Giydiğimiz ve dekorasyon amaçlı kullandığımız birçok ürünü de kapsayan, imalatı mevcut olan bir sektördür. Kullanılması tasarlanan ham olarak floradan elde edilen pamuk, keten, jut, sisal vb. ayrıca faunadan elde edilen ipek, yün veya kıl materyallerin belirlenmiş olan proseslerden geçirilerek kullanıma hazır hale getirilen ürünün ve bunu gerçekleştiren sektörün ismi olarak tanımlanabilmektedir (Öden, 2010).

Oluşan bu renkli atıksular hem deşarj parametrelerinin sağlanmasında, hem de alıcı ortamda sorunlar oluşturabilmektedir. Bunun yanısıra görüntü ve koku kirliliğine de neden olacağı bir gerçektir. Bu renkli atıksuların doğrudan alıcı ortama deşarj edilmesi, yüzey sularındaki canlıları öldürme ihtimali veya olağan yaşam döngüsüne dışarıdan karışacağı için bu canlıların yaşam alanlarında olumsuzluklara neden olma ihtimali bulunmaktadır. Altunay (2010) çalışmasında da bu duruma benzer olarak boya molekülleri çeşitli yollarla doğal sulara karıştığında boya konsantrasyonuna ve temas

zamanına bağlı olarak organizmalar üzerinde akut ya da kronik etkilere neden olmaktadır, demiştir. Boyar maddelerin oluşturduğu bu renk sorunu günümüzde daha da önem kazanmıştır.

Yüzey suları, renkliliği yüksek atıksuların desarjları ile de renklenebilir. Bu tür atıklar arasında en dikkate değer olanları tekstil endüstrilerinin boya üniteleri ve kağıt endüstrilerinin kağıt hamuru ünitelerinden gelen renkli atıksulardır. Boya endüstrisi atıksuları çok çeşitli olabilir. Kâgıt hamuru ünitelerinden çıkanlar ise içinde lignin türevleri ve çok miktarda çözünmüş madde içeren atıksulardır. Lignin türevleri renk verici ve biyolojik faaliyetlere dayanıklıdır. Bu maddelerin çoğu doğal su çevrimi içinde parçalanır (Akgün, 1999; Yılmaz, 2007).

Tekstil endüstrisi atıksularının arıtımı için klasik metotlar renk giderimi ve organik maddenin azaltılmasına prensibi ile katkı sağlamaktadır. Boya dışındaki kirleticilerin çoğu kimyasal ve fiziksel metotlarla giderilebilmesi gibi atıksulardan boyar madde giderimi içinde koagülasyon/flokülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon gibi çesitli fiziksel/kimyasal metotlarla biyolojik arıtma sistemleri kullanılabilmektedir. Boyar maddelerin biyolojik parçalanmaya karşı dayanıklı olması nedeniyle biyolojik yöntemler renk gideriminde yetersiz olabilmektedir. Özellikle reaktif boyaların su içerisinde yüksek çözünürlüğe sahip olması konvansiyonel koagülasyon ve aktif çamur yöntemleri ile arıtılabilirliğini zorlaştırmaktadır (Chern ve Huang, 1998; Al-Degs ve ark., 2000; Kapdan ve Kargı, 2000; Yoo ve ark., 2001). Alternatif arıtma metotları olarak adsorpsiyon, membran, ozon (O_3), hidrojen peroksit (H_2O_2), fenton; UV/H_2O_2, klorlama, elektrokimyasal arıtım gibi yöntemler sayılabilir. Ancak bu yöntemler ile çok yüksek renk giderim verimi elde edilmesine rağmen oldukça pahalıdır (Özdemir, 2007).

1.2 Çalışmanın Amacı ve Önemi

Son yıllarda fotokatalitik oksidasyon, ozonlama, ultrases ve fenton sistemi gibi birçok homojen ve heterojen ileri oksidasyon prosesleri tekstil atıksularından toksisite ve rengin gideriminde etkili bir şekilde kullanılmaktadır. O_3, UV/O_3, UV/H_2O_2 gibi ileri oksidasyon prosesleri (AOPs) yeraltı suları ve endüstriyel atıksular içerisindeki organik maddelerin ayrıştırılmasında geniş bir alanda kullanılmaktadır (Bahadır, 2012). Atıksu arıtımında kullanılan birçok arıtma metodunun ve prosesininde (örneğin; fenton, membran, UV, ozon, adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon v.b.) önemli ölçüde boyar madde giderimi gerçekleştirdiği literatürde çalışmalardan anlaşılmaktadır. Bu

metodların arasında birbirine olan üstünlüklerini belirlemede bazı kriterler öne çıkmaktadır.

Tekstil atıksularının arıtımında ozonla kimyasal oksidasyon prosesinin kullanımı son yıllarda oldukça fazla ilgi görmeye başlamıştır (Bahadır, 2012). Bunların başında arıtılacak olan atıksuyun ve/veya suyun muhteviyatı, oluştuğu kaynak, spesifik kirletici kompozisyonu, meteorolojik ve bölgesel özellikler v.b. parametreler bulunmaktadır. Bunların arasında yer alan adsorpsiyon prosesi, ekonomik olarak uygunluğu ve farklı adsorbanlarla boyar madde giderim çeşitliliği nedeniyle öne çıkmaktadır. Adsorban seçimi ve dozları gerek arıtma verimi, gerekse maliyet açısından çok önemlidir. Bu nedenle doğal maddelerin ve zirai/endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atık malzemeler veya yan ürünlerin adsorban olarak kullanımı önem kazanmaktadır. En yaygın kullanılan adsorbanlar arasında farklı materyallerden üretilen aktifleştirilmiş karbon, doğal killer, zeolit, uçucu küller, turba (çürümüş bitkilerden oluşan yer kömürü), demir çelik cürufu, çin külü, mısır koçanı, ağaç talaşı, silisli toprak, biyosorbentler, biyokütle vb. farklı maddeler sayılabilir (Al-Degs ve ark., 2000; Yoo ve ark., 2001; Aksu ve Tezer, 2005; Can ve Yıldız, 2005; Chen ve ark., 2005; Yener ve ark., 2006; Gürkan ve Çoruh, 2012; Kucukcongar ve ark., 2014; Zeferino ve ark., 2014).

Son yıllarda boyar maddelerin adsorpsiyonunda organik potansiyelde, ekonomik malzemelerin kullanılması yaygınlaşmakta; bu amaçla farklı malzemeler araştırma konusu olmakta ve renk gideriminde kullanılmaktadır. Dünya bor rezervinin yaklaşık %72,2'sinin Türkiye'de bulunduğu bilinen bir gerçektir (Batar ve ark., 2009). Ayrıca bor endüstrisi zenginleştirme atığı moloz veya posa olarak atık kategorisinde bulunan bir malzemedir ve mevcut endüstrilerden çevre sağlığı açısından uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu bakımdan bor cevheri ve bor zenginleştirme atığının kullanılması, yeni bir adsorbanın ortaya konması ve atık malzemeye ekonomik bir değer kazandırılması bakımından önem arz etmektedir. Yapılan bu tez çalışmasında, ülkemizde rezerv bakımından oldukça zengin olan bor cevheri ve bor zenginleştirme atığı kullanılarak, farklı özelliklere sahip iki boyar maddenin sulardan adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Ayrıca bor zenginleştirme atığında farklı modifikasyonlar yapılarak, adsorplama özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Renkli Atıksu ve Renk Ölçümü

Sularda renklenme oluşumu en çok yeşil bitkiler neden olur. Tanin, humik asit ve ligninin parçalanmasından ortaya çıkan humik asit tuzları en önemli renk verici yapılardır. Demirin (+3) humik asit ile oluşturduğu tuzu ve ürünleri olarak ortamda bulunması, büyük bir renk kaynağı oluşturur. Gerçekte suyun doğal rengini negatif (-) yüklü kolloidal partiküller oluşturur.

Bundan dolayı, üç değerlikli bir metal iyonuna sahip tuzların ortama eklenmesi (Al^{+3} ve Fe^{+3} gibi) ile yapılan koagülasyon, bu rengin giderilmesini sağlar. Yüzey suları oldukça renkli görünümlü olabilir. Bunun nedeni, renkli askıda katı maddelerdir. Drenaj alanı kırmızı toprak olan akarsular, bu havzadan geçişleri sırasında oldukça renkli olurlar (Akgün, 1999; Yılmaz, 2007).

Yapılan çalışmalarda boyaların memelilere ve sucul organizmalara zehirlilik etkisi saptanmıştır. Bu boyaların % 2' lik kısmında balıklar için LC_{50} değerinin <1 mg/dm^3 ve % 96'sında 10 mg/dm^3'nin üstünde olduğu belirlenmiştir. Su içerisinde reaktif boya derişimi 0.005 mg/dm^3 olduğunda boya gözle teşhis edilebilir ve bundan dolayı estetik alanlarda boya derisimlerinin artışına izin verilmez. Bu kabulle alıcı ortamlara renk boşaltma zehirleyicilik faktöründen başka bir gerekçe olarak estetik nedenlerden dolayıda istenmez (O'Neill ve ark., 1999; Yılmaz, 2007).

ISO 7887 standardındana göre renk ölçümü yapılmadan önce numunenin bulanıklığı giderilmelidir. Bulanıklık giderilirken dikkat edilmesi gereken nokta rengin korunmasıdır. Bulanıklığın giderilmesi için filtrasyon ve santrifüj yöntemleri kullanılmaktadır. Filtrasyon ile bulanıklığın giderilmesi bazı durumlarda gerçek rengin de giderilmesini sağlar. Santrifüj yönteminde ise; santrifüj hızına, numunenin miktarına ve özelliğine bağlı olarak farklı sonuçlar elde edilebilir. Sularda renk tayini, görsel karşılaştırma metodu ile ve spektrofotometre, kolorimetre gibi renk ölçme cihazları yardımıyla enstrümental olarak gerçekleştirilir. Görsel karşılaştırma metodu içme suyunda renk tayini için uygun bir yöntemdir. Fakat endüstriyel atıksularda bu yöntem kullanılmaz. Endüstriyel atıksularda renk, enstrimantal yöntemlerle tayin edilir (Bahadır, 2012).

2.1.1. Görsel Karşılaştırma Metodu

Bu yöntemde renk, bilinen konsantrasyonlardaki renkli standart çözeltilerle numunenin karşılaştırılması vasıtasıyla tespit edilir. Karşılaştırma işlemi özel olarak yapılmış ve uygun bir şekilde kalibre edilmiş renkli cam disklerle yapılır.

Pt-Co (Platin-Kobalt) metodu standart bir metottur. 1 mg/L platin ile üretilen renk, standart renk birimi olarak kabul edilir. Ölçümlerde 500 mg/L platin içeren K_2PtCl_6'dan stok çözelti hazırlanır. Uygun tonu sağlamak için kobalt klorür eklenir. Stok çözeltinin rengi 500 birimdir. Çalışma standartları bu çözelti seyreltilerek hazırlanır. Standart çözeltiler, "Nessler Tüpleri" olarak adlandırılan camdan yapılmış renk karşılaştırma tüplerine konur. 0'dan 70'e kadar olan tonlarda çalışılır. Eğer numune 70 birimden fazla renge sahipse, ölçüm numunenin destile su ile seyreltilmesinden sonra yapılır ve sonuçlar seyrelme göz önüne alınarak hesaplanır (Samsunlu, 1999)

Pt-Co (Platin-Kobalt) metodu, içilebilir suların ve doğal maddelerin oluşturduğu rengi içeren sularda yapılan renk ölçümlerinde kullanılır. Aşırı renkli ve endüstriyel atıksular için uygulanabilir değildir (Samsunlu, 1999). Bu amaçla RES (Renklilik Sayısı) parametresi önerilmiştir (Barlas, 1999).

2.1.2. Renklilik Sayısı (RES)

Hazen (Pt-Co) renk ölçüm yöntemi sadece doğal suların renk ölçümünde kullanılabilmektedir. Numunenin hekzakloroplatinat standart çözeltisiyle karşılaştırılmasıyla rengin birimi "mg/L Pt–Birimi" şeklinde belirlenmektedir. Bu yöntemde kirletici metaller kullanılmaktadır. Bu nedenle özellikle Avrupa Birliği ülkelerinde Hazen yöntemi terk edilmektedir. 1994 yılında yayınlanan uluslararası Avrupa Normu EN ISO 7887'ye göre doğal sular ve açık renkli endüstriyel atıksuların rengi optik bir cihaz yardımıyla ölçülmektedir. Numunenin 0,45 mikrometre membran filtreden süzülmesinden sonra burada ölçülen "gerçek renk" tir.

Bir su numunesinin renginin şiddeti, en yüksek absorpsiyonlarının görüldüğü dalga boylarındaki ışık absorpsiyonları ile karakterize edilir ve ekstinksiyonun (extinction, sönümlenme, ortadan kaldırma) bir spektrofotometre yardımıyla ölçülmesiyle kantitatif olarak belirlenir. Genel olarak sarı-kahverengi renge çalan suların çoğu ve evsel atıksu arıtma tesislerinin çıkış suları 436 nm dalga boyunda

ölçülürler. Endüstriyel atıksu arıtma tesislerinin çıkış suları kesin ve belirli ekstinksiyon maksimumları göstermezler. Bu tip suların renklerini belirleyebilmek için belirli dalga boylarında ölçümler yapılır. Endüstriyel atıksuların rengini yukarıda verilen uluslararası norma göre belirleyebilmek için görünür ışık spektrumu içinde yer alan üç dalga boyu seçilmiştir: λ(1)=436 nm, λ(2)=525 nm, λ(3)=620 nm.

λ=436 nm (Hg 436 nm)'de ölçüm zorunludur. λ(2) ve λ(3) dalga boylarında ise belirlenen değerlerde bazı sapmalar olabilir. Karakterizasyonun daha başarılı olması için ekstinksiyon maksimumuna yakın değerlerde ölçüm yapılması faydalı olabilir. Ölçümden önce çözünmemiş maddelerin girişimini önlemek için su numunesi filtre edilmelidir. Fakat filtrasyonun kendisi de bazı istenmeyen durumlara neden olabilir (örnek: hava ile temas sonucu oluşabilecek çökelmeler). Demir ve mangan bileşikleri filtre tarafından tutulabilir veya filtrasyon sırasında renkli bir oksidasyon basamağına yükseltgenebilirler. Çok ince kolloidlerin varolması durumunda berrak bir süzüntü elde edilemeyebilir. Bu durumda sonuçlar verilirken kolloid partiküllerin varlığından da bahsedilmelidir (Barlas, 1999).

2.1.3. Spektrofotometrik Metod

Filtre edilmiş numunenin rengi, numuneyi izlerken algılanan rengin tarif edildiği terimlerle ifade edilir. Renk (kırmızı, yeşil, sarı), "baskın dalga boyu" terimi ile, parlaklık derecesi "lüminans" terimi ile, doygunluğu ise "saflık" terimi ile ifade edilir. Bu değerler en uygun şekilde, filtre edilmiş numunenin ışık geçirgenliği karakteristiklerinden spektrofotometre yardımı ile tespit edilir. Bu metot içme sularına, yüzeysel sulara, evsel ve endüstriyel atıksulara uygulanabilir (Şengül ve Müezzinoğlu 1997; Bahadır, 2012).

2.1.4. Tristumulus Filtre Metodu

Bu metot su ve atıksu analizlerinde Amerikan Boya Üreticileri Enstitüsü (ADMI) tarafından standart metot olarak kullanılmaktadır (Standard Methods, 1998). Filtre fotometresi içindeki fotoelektrik pil ve özel ışık kaynağı ile donatılmış 3 adet Tristumulus filtresi, genel kontrol amaçlarına uygun renk datası oluşturmak için kullanılır (Şengül ve Müezzinoğlu 1997).

Çözelti vasıtasıyla her üç filtre için tristumulus ışık iletkenliği oranı tespit edilir. İletkenlik değerleri daha sonra trikromatik sabitlere ve renk karakteristiği değerlerine dönüştürülür. Bu metot, içme sularına yüzeysel sulara, evsel ve endüstriyel atıksulara uygulanabilir. Bazı durumlar dışında bu metodun spektrofotometrik metoda yakın değerleri vardır (Bahadır, 2012).

2.1.5. ADMI (Amerikan Boya Üreticileri Enstitüsü) Tristumulus Filtre Yöntemi

Tristumulus metodunun geliştirilmesiyle elde edilmiştir. Bu yöntemle numunenin rengi renk tonuna bağlı olarak, Adams-Nickerson tarafından bulunan formül yardımıyla numuneler arasındaki renk farklılıkları hesaplanarak belirlenir. Örneğin iki numunenin rengi görsel olarak birbirinin aynısıysa ADMI renk değerleri de aynı olacaktır. Yöntemin modifikasyonu Amerikan Boya İmalatçıları Enstitüsü tarafından yapılmıştır (Apha, 1995).

2.2. Boya ve Boyar Madde Çeşitleri

Materyallerin görsel güzelliğini arttırmak ve daha dayanıklı olması için yapılan renklendirme işleminde kullanılan maddelere boyar madde denir. Bunlar inorganik veya organik yapıda olabilirler. Tekstil endüstrisinde çoğunlukla organik yapılı maddeler kullanılmaktadır. Yapay organik boyar maddelerin üretimi 1800'lü yılların ortasında başlamıştır. O zamana kadar boyama işlemlerinde bitki, hayvan ve minerallerden elde edilen boyar maddeler kullanılmıştır. Sentetik boyalar ise ilk defa 1856'da bulunmuştur (Shore, 1990a; Benli, 2006).

Boyar maddeler, kimyasal yapılarına, çözünürlük ve boyama özelliklerine göre sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma şekilleri arasında çok az ilişki vardır. Kimyasal yapı bakımından büyük bir grubu oluşturan azo boyar maddeleri, boyama özelliklerine göre yapılan sınıflamada her grupta yer alır (Gezergen Asma, 1998; Akgün,1999).

Boyar maddeler, noniyonik, anyonik ve katyonik özelliktedirler. Noniyonik, pigment boyar madde; OH, SO_2, NH_2 gibi grupları içeren dispers boyar madde ve bazı 1:2 metal kompleks boyar maddeleridir. Anyonik boyar madde, reaktif, direkt, asit, krom, 1:1 metal kompleks, suda çözünmüş küp ve kükürt boyar maddeleridir. Katyonik boyar maddeler ise bazik boyar maddelerdir (Özdemir, 2007).

Boyar maddelerin sınıflandırılması farklı araştırmacılara göre değişiklik göstermekte olup en yaygın olan, boyar maddelerin çözünürlüklerine (suda çözünen/çözünmeyen), boyama özelliklerine ve kimyasal yapılarına göre yapılan sınıflandırmadır (Shore, 1990a). Boyaların sınıflandırılmasında daha çok kimyasal yapılarına (kromofor grubuna) ve uygulama metotlarına göre sınıflandırma kullanılmaktadır. Boya sınıfı, özellikleri, elyaf tipi, boya-elyaf bağ mekanizması ve uygulama metodu bakımından yer alan boyaların sınıflandırılmasına ilişkin bilgiler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Boya sınıfları ve özellikleri (Buckly, 1992; Özdemir, 2007)

Boya Sınıfı	Özellikleri	Elyaf Tipi	Boya-Elyaf Bağ Mekanizması	Uygulama Metodu
Asit	Anyonik, Suda çözünürlüğü fazla, yas haslığı zayıf	Naylon, yün	İyonik Bağ	pH 3-5, asidik karakterde, 50-110 ^{0}C sıcaklık aralığında
Metal Kompleks Asit (Krom Kobalt	Anyonik, çözünürlüğü düşük, yaş hazlığı az	Naylon, yün	İyonik Bağ	Asit boyaları ile birlikte, pH 5-7 arasında
Direkt	Anyonik, Suda çözünürlüğü fazla, yas haslığı zayıf	Pamuk viskon	İyonik Bağ	Hafif alkali karakterde, 98 ^{0}C sıcaklıkta, NaCl veya Na_2SO_4 ilavesi
Dispers	Kolloidal Dispersiyon, suda çözünülürlüğü çok düşük, yaş haslığı iyi	Polyester, akrilik, naylon, asetat	Kolloidal impregnasyon adsorpsiyon	pH 4,5'da 130 ^{0}C sıcaklıkta
Bazik veya Katyonik	Katyonik suda çözünürlüğü fazla	Akrilik	İyonik Bağ	pH 4-6, Asisik karakterde, 100-105 ^{0}C aralığında
Reaktif	Anyonik, Suda çözünürlüğü fazla, yas haslığı iyi	Pamuk, viskos, yün	Kovelent Bağ	Alkali ortamda tuz ilavesi ile uygulanır
Sülfür	Kolloidal suda çözünmez	Pamuk, viskon	Boya elyaf üzerine çökelir	Boya, alkali sodyum sülfürde çözünür, hava veya peroksit ile elyaf üzerine çökelir.
Vat	Kolloidal suda çözünmez	Pamuk, viskon	Boya elyaf üzerine çökelir	Boya, alkali sodyum sülfürde çözünür, hava veya peroksit ile elyaf üzerine çökelir.
Azo	Kolloidal suda çözünmez	Pamuk, viskon	Boya elyaf üzerine çökelir	Boya kromoforu ilave edilir, elyaf üzerine çökelmesi için kaynatılır.
Mordan veya Krom	Anyonik, Suda çözünürlüğü çok iyi, yas haslığı iyi	Yün	Elyaf Krom	Asidik ortamda sodyumdikromat ilavesi ile 98 ^{0}C sıcalıkta uygulanır

2.2.1. Azo Boya

Azo boyar maddeler, yapısında amino- ya da oksi-grup olduğundan dolayı bazik veya asidik özellik göstermektedirler. Azo boyar maddelerin asidik özellikleri, molekül yapısında sülfo- grupları bulunduğunda yükselmektedir. Yapısında sülfo grup olan azo boyar maddeleri Na tuzları (çözünen azo boyalar), Ba ve Ca tuzları olarak (çözünmeyen azo boyalar, laklar) kullanılmaktadırlar. Yapısında sülfo- ve karboksil- grup olmayan azo boyar maddeler suda çözünmezler. Bu tip boyar maddeler, pigment boyar maddeler grubunda yer almaktadırlar. Ayrıca yağlarda çözünen azo boyar maddeler de bulunmaktadır. Bunlar yağlarda, alkollerde, benzende ve diğer organik çözücülerde ve suda çözünmektedirler. Bu boyaların yapısında sülfo-, nitro- grupları ve halojenler bulunmamaktadır (Koçak, 2011)

Azo boyar maddeler grubunda bütün renkli boyar maddeler (sarı, kırmızı, mor, mavi, yeşil, kahve, siyah) yer almaktadır. Azo boyar maddelerin kimyasal yapısı ile renk arasında bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Boyar madde molekülündeki azo-grupların sayısı arttığında renk şiddeti artmaktadır. Ayrıca, boyar madde molekülünde benzen türevleri yerine naftalin türevleri kullanıldığında, aynı zamanda boyar madde mo1ekülünde -OH, $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-CH_3$ halojenler gibi grupların sayısı arttığında, rengin şiddetinin arttığı belirtilmektedir. Azo boyar madde molekülünün yapısında sülfo- veya karboksil- grupların olmasının renge hiçbir etki göstermediği belirtilmektedir (Kurbanova ve ark., 1998; Seventekin, 1998).

Azo boyar maddelerin yapısındaki azo grupları, bağımsız aromatik halkalara bağlanmış durumdadır. Aromatik bileşiklerin yapısında bulunan azo gruplarının absopsiyon spektrumlarında, absorpsiyon bantlarının düşük dalga boylarında olduğu (örneğin azometan bandı, 222-342 nm), azo grubunun güçlü bir kromofor olduğu, aromatik sistemlere bağlandıkları zaman absorpsiyon bantlarının görülebilir dalga boylarına (400-700 nm) kaydığı belirtilmiştir (Labudzinska ve ark.,1993).

2.2.2. İndigo Boya

İndigo boyar maddeler bilinen en eski boyar madde olarak kabul edilmektedir. Günümüzde indigo boyar maddelerin en önemli üyesi indigodur. İndigo boyar maddeleri suda çözünmezler. Bu yüzden suda çözünmelerini sağlamak için bazik ortamda indirgenirler (Altunay, 2010).

2.2.3. Antrokinon Boya

Antrakinon boyar maddelerin antrakinon türevleri oldukları belirtilmiştir. Bu sınıfta yer alan boyar maddeler; oksi-antrakinon, asidik antrakinon ve polisiklik küpe boyar maddeleridir. Oksi - antrakinon boyar maddeleri, antrokinon türevleri olup; dioksi-, trioksi- ve polioksi antrakinonlardır. Dioksi antrokinon grubunda en yaygın olarak bulunan boyar madde alizarin kırmızısıdır. Dioksi antrokinon grubunda ise yer alan boyar madde 1,4-dioksiantrakinon olan kinizarin boyar maddesidir. Trioksi antrakinonlar teknik öneme sahip olup; 1-,2-,3-trioksi antrokinon antragalloldur ve antresen kahvesi ve alizarin kahve boyar maddesi olarak kullanıldığı belirtilmektedir (Kurbanova ve ark., 1998; Koçak, 2011).

2.2.4. Kükürt Boya

Bu gurubun üyeleri kükürt içeren karmaşık yapılı organik bilesiklerdir. Amino ve nitro grupları içeren organik bileşiklerin sülfür veya sodyum sülfit ile yüksek sıcaklıkta tepkimesi sonucu elde edilir. Selülozik elyafın boyanmasına yararlar. Sülfür boyalar suda çözünmezler, kimyasal indirgeyici maddelerle alkali çözeltide çözünür hale getirdikten sonra yüksek sıcaklıkta (100 ^{0}C) kullanılırlar (Gezergen Asma, 1998; Akgün, 1999).

2.2.5. Metal Kompleks Boya

Metal kompleksleri şeklinde imal edilen yüksek haslıkta yün ve poliamid elyaf boyar maddeleridir. Belirli gruplara sahip bazı azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile olusturdukları boyar maddelerdir. Kompleks olusumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr ve Ni iyonları kullanılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir (Gezergen Asma, 1998).

2.2.6. Polimetin Boya

Uzun konjuge zincir içermektedir. Örneğin ß-karoten zinciri 22 tane metin grubuna sahiptir ve 450–478 nm dalga boyunda absorplama yapar. En önemli polimetin boyası olarak karotenler örnek verilebilir (Altunay, 2010)**.** Yapısında polimetin (-CH=) ve heteroatomlar olan bileşiklerdir. Bu sınıf boyalar katyon boyalar olup poliakrilonitril liflerinin boyanması için kullanılmaktadırlar (Koçak, 2011).

2.2.7. Aril Karbonyum Boya

Aril karbonyum boyar maddeleri, tarihi olarak tekstil lifleri için ilk elde edilen sentetik boyar maddelerdir. Muavenie bu boyar madde sınıfına dahildir. Aril karbonyum kromofor grubun önemi azalmakla birlikte özellikle bazik boyar maddeler sınıfında kullanılmaktadır (Altunay, 2010)**.**

2.2.8. Ftalosiyanin Boya

Ftalosiyanin kromofor grubu 20. yüzyılda keşfedilen en önemli kromofor grup olarak kabul edilmektedir. Hem boyar maddelerde hem de pigmentlerde önemlidir. Metal ftalosiyaninler parlak ve keskin renk verme kabiliyetine sahiptirler (ε=100 000). Güçlü renk verme kabiliyetleri ftalosiyanin kromoforları ekonomik olarak cazip hale getirmektedir. Metal kompleks yapmamış ftalosiyaninler 664–699 nm'ler arasında absorpsiyon yaparlar (Hunger, 2003).

2.2.9. Nitro Boya

Tipik olarak iki ya da daha fazla nitro grubu içeren aromatik halkadan meydana gelir. Ticari açıdan çok önemli bir sınıf değildir. Ticari olarak ilk kullanılan nitro boyar maddesi pikrik asittir (Altunay, 2010)**.**

2.2.10. Kromofor Grup Boya

Yukarıda sınıflandırılan boyar madde sınıflarından başka kromofor gruplar da vardır. Düşük ticari öneme sahip oldukları için doğrudan bir grup olarak dikkate

alınmamaktadır. Bu gruplara örnek olarak stilben, formazanlar, kumarinler ve naftolaktamlar verilebilir (Altunay, 2010).

2.2.11. Reaktif Boya

Reaktif boyar maddeler selülozik elyafın boya ve baskısına yarayan önemli bir boyar madde grubunu teskil ederler. Yapılarındaki reaktif grup, selüloz, yün, ipek, poliamid gibi elyaf türleri ile reaksiyona girebildiğinden bu elyaflar için boyar madde olarak kullanılabilir. Bu boyaların elyafa fiksasyonu % 60–90 arasında degişmektedir (Shore,1990b; Clarke ve Anliker, 1980; Zollinger, 1991; Hunter ve Renfrew, 1999; Özdemir, 2007).

Özellikle pamuklu boyaması, dünyadaki toplam marketin % 20-30'unu temsil etmektedir. Tekstil endüstrisinde en büyük renk çeşitliliğine sahip boya sınıfını olusturan bu boyar maddeler, % 20 – 40 nispetinde çıkıs suyuna renkli atıksu formunda karısmaktadır (William ve Leonard, 1997; Wu ve ark., 1998; Özdemir, 2007). Bu boyar maddelerin boya banyolarındaki konsantrasyonları 10–1000 mg/L arasında değişmektedir (İnce ve Tezcanlı, 1999; Özdemir, 2007). Bu boyalar aerobik şartlar altında parçalanmazlar, ancak anaerobik şartlar altında azo bağı, renksiz, fakat toksik ve kanserojenik olan aromatik aminlere dönüşebilirler (Pearcea ve ark., 2003; Özdemir, 2007).

2.2.12. Naftolas Boyar Maddeleri

Azoik boyar maddeler adı da verilen bu sınıf, başlıca pamuk kısmen de ipek, asetat ipeği, naylon ve polyester elyafın boyanmasına yarar. Sulu ortamda boyama yapılabilmesi için moleküle $-SO_3H$, -COOH gibi çözünürleştirici gruplar sübstitüve (benzen sınıfı) edilmistir. Molekülde bu gibi hidrofil grupların bulunması, yıkama haslıklarının düşmesine neden olur (Demirci, 2007).

2.3. Atıksuda Renk Giderim/Arıtım Metotları

Endüstriden oluşan atıksular miktar ve bileşim yönünden çok değişkendir. Bu atıksuların kaynağı, liflerdeki mevcut doğal safsızlıklar ve proseslerde kullanılan kimyasal maddelerdir (Özdemir, 2007). Genellikle boyama işleminde kullanılan

kimyasal maddelerden krom gibi ağır metaller, su ürünlerine toksik etki yaparlar. Fenolik maddeler ise alıcı ortamda tat ve koku meydana getirirler. Yıkamalardan kaynaklanan süspansiyon katılar, bulanıklık meydana getirirler. Yine atıksulardaki yağ alıcı ortamda estetik v.b. sorunlara yol açar. Atıksularda bulunan yağ, gres ve sabun genellikle emülsiyon haldedir. Bazı hallerde emülsiyon parçalanarak köpük ve yapışkan birikintilerinin oluşumuna neden olur. Sabun ve bitkisel yağlar biyolojik olarak ayrışabilirler. Fakat yün ve sentetik örme işlemlerinde kullanılan bazı mineraller, yağlar, biyolojik olarak ayrışamaz. Bunlar daha sonra yapılacak havalandırma işleminde, oksijen transferini azaltırlar. Boya moleküllerine, kumaşın türüne ve boyama işlemlerinin özelliğine göre çeşitli katkı maddeleri ilave edilmesi, bunların arıtılma işlemlerini daha da güçleştirmektedir. Çok çeşitli türde olan bu maddeler genelde uzun, birden fazla aromatik halka, birden fazla çift bağ ve değişik fonksiyon grupları taşımaları nedeni ile biyolojik ayrışabilirlikleri az olan, dayanıklı ve kalıcı kimyasal maddelerdir. Çevresel açıdan taşıdığı bu özellikleri ile toksik olup, pek çoğu da kanserojendir (Thompson, 1974). Ayrıca tekstil atıksularının arıtılmasında sadece toksik özelliğinden dolayı değil aynı zamanda renk, bulanıklık gibi özelliklerden dolayı büyük dikkat gösterilmektedir (ICI Watercare, 1991; Buckley, 1992).

Renk giderimi, her bir boyar madde için, UV spektrofotometrede görünebilir dalga boyu aralığı tarattırılarak maksimum absorbansın elde edildigi dalga boyunda ölçülmektedir (Swaminathan ve ark., 2003).

Çesitli boyar maddelerin kullanıldıgı endüstride atıksuların düşük işletme maliyeti nedeniyle sıkça kullanılan klasik aktif çamur sistemleri ile arıtılmasında renk parametresi giderilememekte ve verildikleri alıcı ortamda estetik ve çevresel problemlere sebep olmaktadır (Alp ve ark., 2000; Naim ve El Abd, 2002).

2.3.1. Kimyasal Oksidasyon

Su ve atıksu arıtımında kimyasal oksidasyon, çeşitli nedenlerle istenmeyen bileşiklerin zararsız hale dönüştürülmesi veya daha sonraki arıtma işlemleri için uygun yapıya getirilmesi amacıyla uygulanır (Babuşcu, 2007). Kimyasal oksidasyon uygulamaları; oksitleme ürünlerinin zararlı olmaması, arıtma veriminin yüksek olması ve uygun sürede gerçekleşmesi, oksitleyici maddenin ekonomik olmama nedeniyle kısıtlamaktadır. (Gahr ve ark.,1994; Babuşcu, 2007).

Ozonlama ile dispers boyalar hariç diğer tüm boyalarda yüksek renk giderme verimleri elde edilmiştir. Sıcaklığın, organik madde konsantrasyonlarının, tekstil boyar madde miktarının ve diğer kirletici miktarlarının artması ozon tüketimini ve dolayısıyla işletme masraflarını da artırır (Kuo,1992).

Son yıllarda klorlama ile özellikle tekstil atıksularının renginin giderilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Klorlama ile tekstil atıksularının rengi tamamen giderilememiştir. Fakat gerekli klor dozajı klor gazına eşdeğer olarak 500 – 1000 mg/L' dir (Kabdaşlı ve ark., 1995).

Nötralizasyon: Tekstil atıksuyunun asitli boyama suları yüzünden kuvvetli asidik özellik veya bazik yıkama/merserizasyon suları yüzünden kuvvetli alkali özellik gösterebildiğinden atıksuyun pH'ının ayarlanması işlemi olarak karsımıza nötralizasyon ünitesi çıkmaktadır.

Fenton Prosesi: Fenton metodu, 1984 yılında H.J.H Fenton tarafından kesfedilmis metottur. Fe^{+2} ve hidrojen peroksit (H_2O_2) arasındaki birim reaksiyonunu açıklamıştır. Zincirleme reaksiyonlar sonucu hidroksil radikallerinin ($OH^{\cdot}$) meydana geldigini belirtmiştir. Olusan hidroksil radikalleri oldukça yüksek oksitleme gücüne sahiptirler. Hidrojen peroksit – ferro iyonu sistemi Fenton reaktifi olarak bilinmektedir. Atıksu arıtma tekniklerinden Fenton prosesi, atıksuda oksitlenebilir maddelerin gideriminde kullanılmaktadır. Fenton reaksiyonu; KOI azalmasını, toksisite ve renk giderimi gerçekleştirir. Çökelme sonucu Fenton çamuru oluşur (Özdemir ve ark., 2008; Öden, 2010).

2.3.2. Membran Ayırma Prosesleri

Son yıllarda membran prosesleri sayesinde düşük kaliteli suların güvenilir, emniyetli ve ekonomik olarak kullanımının mümkün olduğu kanıtlanmıştır. Membran prosesi ile arıtılarak tekrar kullanımı mümkün olan atıksu kaynakları evsel atıksular ve endüstriyel alanlarda kanal ve nehirlerdeki kirlenmis yüzey sularıdır. Endüstriyel atıksu arıtma tesisleri bu proses için kaynak olabilir, fakat gıda, içki ve sağlıkla ilgili diğer endüstrilerde membran prosesi çıkışı içilebilir su kalitesine getirilse dahi bu sektörlerde kullanılmaz.

Membran prosesleri birçok sektörün atıksuyunun arıtımı safhasında kullanılmaktadır. Organik veya inorganik kirliliği yüksek düzenli çöp depo alanı sızıntı

sularının arıtımında; metal üretiminden kaynaklanan ve çözünür yağ içeren atıksuların arıtımında; metal işleme yıkama sularında çözücü-su ve yağ-su karışımlarının arıtımında da membran prosesleri kullanılır. Tekstil endüstrisindeki ıslak prosesler boya, deterjan ve askıda katı yönünden çok yüksek kalitede ve miktarda su gerektirir. Atıksu arıtma tesisinin çıkış standartlarını sağlaması için konvansiyonel fizikokimyasal ve biyolojik arıtma tesisleri kullanılır. Aktif çamur çıkısının ultrafiltrasyon ve ters osmoz proseslerinden geçirildikten sonra tekstil endüstrisinin tüm ıslak proseslerinde kullanılabileceği belirtilmektedir (Öztürk ve ark., 2005).

2.3.3. Koagülasyon-Flokülasyon

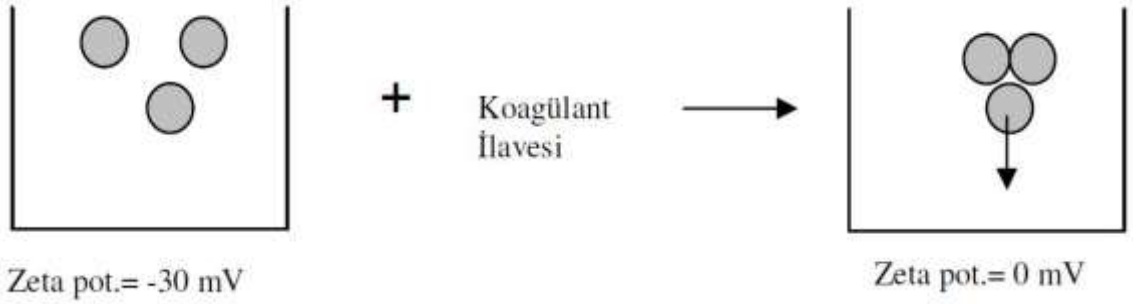
Bu yöntemin temel esası atıksu içerisinde bulunan ve giderilmesi istenen çözünmüş ve askıdaki katı maddelerin koagülant olarak adlandırılan kireç, magnezyum, demir klorür ve demir sülfat vb. gibi kimyasalların ilavesi ile floklar haline getirilerek uzaklaştırılması işlemidir. Ancak son zamanlarda boyar maddelerin yapılarında meydana gelen değişimler boyar maddelerin artık bu kimyasallarla uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır (Hazel,1995).

Koagülasyon, kolloidal süspansiyon içindeki yüklü partiküllerin zıt yüklü iyonlarla karşılıklı çarpışması ile nötralize edilip bir araya toplanarak çökelmelerin sağlanması olayıdır. Bu amaçla, uygun kimyasal maddeler ilave edilir. Alum atıksuların arıtımı için uzun sürelerden beri geniş ölçüde kullanılmaktadır. Koagülasyon, kolloidal partiküllerin net yüzey yükünün azaltılması sonucu elektrostatik itme kuvvetiyle sıkışması ile bir araya gelip yeterli Van Der Waals kuvvetiyle tutunup birikmesi ile gerçekleştirilir. Elektrolitteki zıt yüklerin neden olduğu elektriksel çift tabakanın itme potansiyelindeki azalma, yüzey yükünün azalması ile sağlanır (Eckenfelder, 1989).

Koagülasyon, askıda ve kolloid formdaki atık maddelerin giderilmesinde kullanılır. 1 nm (10^{-7} cm) – 0,1 nm (10^{-8} cm) boyuttaki parçacıklar kolloid olarak tanımlanırlar. Bu partiküller kendiliğinden çökemezler ve klasik fiziksel arıtma yöntemleriyle giderilemezler (Öztürk ve ark. 2005).

Koagülasyon ve flokülasyon prosesi üç ana bölümden meydana gelmektedir. Birincisi koagülant ilavesi ile hızlı karıştırma, ikincisi yardımcı koagülant madde ilavesi ile yavaş karıştırma ve son olarak oluşan yumakların çökeltilmesi için çökelme işlemlerinden oluşur (Şekil 2.1). Hızlı karıştırma işlemi ile koagülant maddenin suya hızlı bir şekilde homojen olarak dağılması sağlanır. Bu işlem oldukça kısa olmakla

birlikte 15 saniye -5 dk arasında gerçekleşebilir. Ancak süre uzadıkça oluşan yumakların kırılması söz konusu olabilir. Bu uygulamada hız 200 rpm - 300 rpm arasında kullanılabilir. Yavaş karıştırma işlemi taneciklerin bir araya getirilip yumakların daha da büyük hale getirilmesi için yapılır. Karıştırma genellikle 15-45 dk arasında ve 20-120 rpm arasında gerçekleştirilmektedir. Oluşan yumakların çökelerek uzaklaştırılması için çökeltim süresi 30-60 dk arasındadır (Şengül ve Küçükgül, 1997).



Şekil 2.1 Bir süspansiyondaki disperse partiküllerin koagülasyonu (Alptekin, 2006)

Flokülasyon, koagülasyon işlemi sonucunda destabilize edilmiş küçük flokların yavaş karıştırılarak birleşmesi ve hızlı çökebilen büyük flokların oluşması işlemidir. Flokülasyon işlemi polimer maddelerin bağımsız partiküller arasında köprü oluşturulmasıdır. Bu mekanizma, büyük organik polimerlerin, kolloid parçacıkları adsorbsiyonu ve parçacık-polimer-parçacık bağlanma meydana gelmesi ile oluşan restabilizasyondur. Kolloid üzerinde polimerin adsorbe olabileceği yerlerin olması durumunda çökelme gerçekleşir (Güney, 2013).

2.3.4. Anaerobik Yöntemle Renk Giderimi

Son zamanlarda, tekstil atıksularının arıtımında anaerobik ve/veya aerobik sistemlerin birlikte kullanılması üzerine çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Burada anaerobik sistem birinci aşamada azo boyar maddelerin sahip olduğu çift azo bağının parçalanması ve ortaya çıkan parçalanma ürünlerinin ise aerobik bir sistem tarafından son ürünlere oksitlenmesinden ibarettir. Aerobik biofilm sistemler ise tekstil atıksularının arıtımındaki en uygun sistemlerdir (Takımcı, 1996).

Anaerobik arıtma yöntemleri üzerine yapılan laboratuvar şartlarında ise renk giderimi için iyi sonuçlar alınmasına rağmen, bir takım problemler mevcuttur. Gerçek

bir tekstil atıksuyunda sülfat ve nitrat gibi iyonların bulunması sistemin verimini azaltabilmektedir. Ayrıca anaerobik arıtımda olusan H_2S gazı diğer önemli bir problemdir. Tekstil atıksularının anaerobik arıtımında azo boyar maddelerin parçalanması sonucu aromatik aminlerin olusumu ancak anaerobik bir ortamda gerçeklesmektedir (Basıbüyük ve ark., 1998). Tekstil boyama atık sularının anaerobik arıtılmasında karsılasılan diğer bir problem de boyar maddelerin belirli konsantrasyonlarda mikroorganizmalar üzerinde inhibisyon etkisi yapmalarıdır (Gezergen Asma,1998).

Karataş ve arkadaşlarının (2010) çalışmasında; renk ve KOI giderimi için sürekli beslemeli anaerobik yukarı akışlı çamur yatak reaktör (YAÇYR) - sürekli karıştırmalı aerobik reaktör (SKAR) ardışık sistem kullanılarak renk giderimi araştırılmıştır. Çalışmada ardışık anaerobik-aerobik reaktörde 150 mg/L RB 5 boya konsantrasyonu kullanıldığında renk ve KOI giderimi %99.8 ve %95 olarak elde edilmiştir (Karataş ve ark., 2010).

2.3.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon ilk olarak Lowitz tarafından 1785 yılında gözlemlenmiş ve hemen ardından, şeker arıtımı süresince renk giderim prosesi olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi amacıyla en yaygın olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbonun asidik, bazik ve disperse boyalar için uygun olduğu fakat direk boyalar için ise renk gideriminin zor olduğu belirtilmiştir (McKay, 1982).

Adsorpsiyon tüm katı yüzeyler üzerinde mevcut doymamış ve dengesiz moleküler kuvvetlerin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Böylece katı bir yüzey, bir sıvı veya gaz ile temas ettirildiğinde, katı ile sıvı veya gazın yüzey kuvvet alanları arasında bir etkileşim oluşur. Katı yüzey molekülleri; gaz ya da sıvının atomları ya da iyonlarını çekip yüzeyinde tutarak bu kalıntı kuvvetleri karşılama eğilimindedir. Dökme gaz veya buhar fazı içinde gaz veya sıvı, gaz veya buhar niteliğine rağmen, katı yüzeyin yakın çevresinde katı yüzeyden daha büyük bir konsantrasyon oluşturur. Yüzeyde aşırılığa neden olan bu prosese adsorpsiyon denir. Yüzeyine adsorbe olunan maddeye adsorban ve yüzeye bağlanan maddeye adsorbat denir (Zahoor, 2011).

Kimyasal adsorpsiyon prosesinde adsorbatlar, adsorban yüzeyine kovalent bağla tutunurlar (Göde, 2002). Bu nedenle reaksiyon tek yönlüdür yani tersinmez yapıdadır. Adsorplanmış tabaka molekülleri tek tabaka kalınlığındadır (Başbuğ, 2008).

Konvansiyonel metodlar için fazla kararlı olan kirleticilerin gideriminde oldukça verimlidir. Ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede boya giderimi saglar. Adsorpsiyonun, atıksuda zararlı kalıcı küçük parçacıklar bırakan bazı temizleme yöntemlerine göre en belirgin avantajı; boyayı bölmeden, parçalamadan atıksudan tamamen ayırmasıdır. Bu da boyar maddenin giderilme aşamasında kanserojenik madde oluşma riskini ortadan kaldırır (Kayacan, 2007).

2.3.5.1. Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon bir denge prosesidir ve adsorplananın çözeltide kalan derisimi ile katı yüzeye tutunan derişimi arasında dinamik bir denge oluşuncaya kadar sürer. Dengenin bu durumunda adsorplananın katı ve sıvı fazları arasında belirli dağılımı vardır. Adsorpsiyon dengesini belirlemek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözeltide kalan adsorplanan derişimine karşı adsorbanın birim ağırlığında adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir ve adsorpsiyon izotermi adı verilen değerler elde edilir (Lambert ve ark., 1997; Yerlikaya, 2008).

2.3.5.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

2.3.5.2.1. Temas Süresi

Filiz (2007) tarafından yapılan araştırmada, adsorban ile temas süresinin çok önemli olduğu ve adsorbanın, etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplayabildiğinden bahsedilmektedir. Adsorpsiyon işleminde tutunma olduğu ve malzeme ilk başta bu potansiyele sahip olduğu için, başlangıçta adsorpsiyon hızı çok yüksektir; süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında bir düşüş ve azalma görülür.

Arıtım metodu olarak adsorpsiyon prosesleri seçiminde adsorban ve adsorbata ait optimum sürenin bulunması, özellikle adsorpsiyon metodunun uygulanabilir olup olmadığının tespitinde hem de kullanılacak olan bu adsorbat karakterine sahip endüstriyel atıksuyun arıtılmasında önemlidir.

2.3.5.2.2. Yüzey Alanı

Adsorbanın fizikokimyasal yapısının, adsorpsiyon hızı ve kapasitesi üzerinde büyük etkisi olabilir. Adsorpsiyon hızı ve kapasitesi, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan, özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbanın gözenekli veya parçacıklı bir yapıya sahip olması tercih edilir. Mikroorganizmalarla iyon adsorpsiyonu da pH, sıcaklık, organizmanın spesifik yüzey özellikleri gibi adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden etkilenir (Yörükogulları, 2000).

Adsorbanın yüzey alanı; kimyasal bir reaksiyonda yüzey alanı büyüklüğünün reaksiyonu olumlu yönde artırdığını söyleyebiliriz. Burada da adsorbanın yüzey alanının büyük olması demek, onun adsorbat ile temasının daha fazla olması demektir. Dolayısıyla alan büyüdükçe adsorpsiyon da artar (Kayacan, 2007; Etci, 2008).

Şahinoğlu (2013) tarafından çalışmada, özgül yüzey alanının büyüklüğü gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Adsorplayıcının gözenek boyut dağılımına gözeneklerin büyüklük dağılımı da denir. Bir katının adsorplama kuvveti bu katının doğası yanında birkaç özelliğine bağlıdır. Bunlar; özgül gözenek hacmi, özgül yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişme olduğundan bahsedilmektedir (Sarıkaya, 1997).

2.3.5.2.3. Sıcaklık

Toprak (2010) çalışmasında, genel olarak sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkisi vardır. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorban partikülünün gözeneklerine doğru ve sınır tabakasından difüzyon oranı artar. Buna ek olarak sıcaklık değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesini değiştireceğinden bahsedilmektedir (Wang ve Li, 2007).

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir kriter olup, adsorpsiyonun tipini de karakterize eder. Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristallenme enerjisi mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi mertebesinde olduğu bilinmektedir (Mustafaoğlu, 2011).

2.3.5.2.4. pH

Ortamın pH'ı, birçok nedenden dolayı adsorpsiyonu/biyosorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha fazla adsorbe olurken organik bazlar yüksek pH'larda daha iyi adsorplanırlar (Weber, 1972).

Çözeltinin pH değeri; parçacık yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik ya da bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir. Çözelti fazında bulunan adsorbat, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artar. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksit iyonlarının oldukça güçlü adsorplanma yetenekleridir. Ortamda fazlaca hidrojen ve hidroksit iyonu bulunursa, bu iyonlar adsorbat iyonları ile yüzeye bağlanma yarışına gireceklerdir. Bu da yüzeyin adsorbat molekülleri ile daha az kaplanma riskinin olması demektir bu durum adsorbatın iyonik yapısı ile ilişkilidir. Dolayısıyla adsorpsiyon da nötr duruma göre daha az olacaktır (Kayacan, 2007; Etci, 2008).

2.3.5.2.5. Karıştırma Hızı

Karıştırma hızı arttıkça adsorbat ve adsorban moleküllerinin çarpışma olasılığı fazla olacağından adsorpsiyon hızı artar. Fakat karıştırma hızının çok fazla olması adsorbat ile adsorban arasındaki bağı bozacağından belli bir karıştırma hızının üzerine çıkılmamalıdır. Ayrıca fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olma durumunda da karıştırma hızının etkisi farklı olacaktır (Mustafaoğlu, 2011).

2.3.5.2.6. Adsorplanan Madde

Çözünebilir bileşikler, çözücüler için kuvvetli bir çekiciliğe sahiptir. Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa yani hidrofilik özellikleri ne kadar güçlü ise yüzeye tutunma o kadar az olur. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofobik maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanır. Ancak çok kolay çözünen bazı bileşikler bazen kolaylıkla adsorbe olurken, zayıf bir şekilde çözünen birçok bileşik de kolay kolay adsorbe olmamaktadır (Weber

1972; Keskinler ve ark., 1994). Bu nedenle suda çözünebilme özelliği adsorpsiyon prosesinde, farklı sonuçlar gösterebilen bir özelliktir (Mustafaoğlu, 2011).

Adsorpsiyon sistemindeki bileşenlerden olan adsorbatın konsanstrayonunun miktarıda adsorpsiyon üzerine etkisinin olacağıda bir gerçektir.

2.3.5.2.7. Adsorban

Adsorpsiyon bir yüzey etkileşimi olduğundan adsorpsiyonun büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbanın geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması ve gözenekli bir yapıda olması arzu edilen bir durumdur. Çünkü adsorpsiyon miktarı, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısım olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenek boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin arttığı belirtilmiştir (Weber ve Moris 1964).

Adsorbanın gözenek büyüklüklerinin artması, adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere tutunabilme şanslarının artması yani adsorpsiyonun artması anlamına gelir. Adsorbatın molekül büyüklüğü; eğer adsorpsiyon oranı parça içine difüzyon aşaması ile kontrol ediliyorsa ve adsorplanacak maddenin molekül kütlesi küçükse reaksiyon genellikle daha hızlı olur. Molekül büyüklüğü fazla olan adsorbatın gözeneklere adsorpsiyonu zordur. Dolayısıyla molekül büyüklüğünün azalması demek adsorpsiyonun artması demektir (Kayacan, 2007; Etci, 2008).

2.3.5.2.8. Yüzey Gerilimi

Adsorpsiyon, yüzey reaksiyonları ve bunlarla alakalı kuvvetlerle (faz sınırları ya da yüzey sınırları gibi) bağlantılıdır. Yüzey gerilimini azaltabildiğimiz ölçüde bahsedilen kuvvetlerin etkileri azaltılarak adsorpsiyonun daha kolay gerçekleşmesi sağlanabilir. Yüzey gerilimini azaltmakla yüzeyi genişletilmiş olur. Gerilimi azaltmak için sıvı fazı oluşturan moleküller arası bağların koparılması ve bu moleküllerle diğer faz arasındaki bağların oluşması sağlanmalıdır. Bu nedenle de bir sıvının yüzeyini artırmak için bir yandan da yüzey gerilimi ile ilgili çalışılabilir (Kayacan, 2007; Etci, 2008).

2.3.5.2.9. Diğer Özellikler

Adsorbatın ve adsorbanın hidrofilik ya da hidrofobik olması adsorpsiyonu etkiler. Suda hidrofilik bir madde, hidrofobik diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Polar adsorbanlar hidrofiliktirler. Zeolit, poroz alümina, silika jel ve alüminosilikatlar bunlara örnek olarak gösterilebilir. Polar olmayan adsorbanlar ise genelde hidrofobiktirler. Örnek olarak; karbon esaslı adsorbanlar, polimer adsorbanlar ve silikalit sayılabilir. Ayrıca, çözeltideki moleküllerin lifobik (çözelti sevmeme) karakteri veya katıya olan yüksek ilgileri de adsorpsiyonu olumlu yönde etkiler. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir (Kayacan, 2007; Etci, 2008).

2.3.5.3. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon işleminde adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan moleküller arasındaki etkili olan kuvvetler dikkate alındığında adsorpsiyon prosesi fiziksel, kimyasal ve değişim olmak üzere üç başlık altında incelenmektedir (Özçimen, 2007).

2.3.5.3.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat molekülleri ile adsorban yüzeyi arasında fiziksel etkileşimler önem taşımaktadır. Adsorban yüzeyindeki aktif bölgeler ile adsorbat molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu; ancak, adsorbat ve adsorban molekülleri arasında herhangi bir elektron alışverişi ya da elektron paylaşımının söz konusu olmadığı bir adsorpsiyon çeşididir. Fiziksel adsorpsiyonda etkili olan Van der Waals kuvvetlerinin zayıf olmasından dolayı etkileşimlerin tamamı tersinir özellik göstermekte ve bu nedenle difüzyon etkilerinden dolayı adsorpsiyon prosesi yavaş bir şekilde gelişse de, aynı sıcaklıkta sistemde bir desorpsiyon gözlenmektedir (Sarıkaya, 2003; Beler Baykal, 2010; Güneren, 2010).

Fiziksel adsorpsiyonda zayıf Van der Waals bağları ile tutunan adsorbat molekülleri adsorban yüzeyinde gevşek bir tabaka oluşturup, hareketli bir konuma sahiptirler. Ayrıca bu adsorpsiyon süreci, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize

edilmekte; bu nedenle, aktivasyon enerjisine gerek duyulmaksızın adsorpsiyon işlemi gerçekleşmektedir. (Noll ve ark., 1991; Beler Baykal, 2010; Güneren, 2010)

Tek ya da çok tabakalı gerçekleşebilen fiziksel adsorpsiyon işlemi, tersinir ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilme özelliği ile endüstriyel uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır. Tersinir olma özelliği sayesinde, adsorbat molekülleri ile dolan adsorban, desorpsiyon işlemi ile rejenere edilerek tekrar kullanıma hazır hale getirilebilmektedir. Bu durum aynı zamanda adsorbat moleküllerinin geri kazanımını da sağlamaktadır. Son yıllarda geliştirilen ve mevcut adsorbanlara alternatif olan, mikrobiyolojik adsorbanlarla metal iyonlarının ortamdan uzaklaştırılması biyosorpsiyon başlığı altında fiziksel adsorpsiyona örnek oluşturmaktadır. (Sarıkaya, 2003; Beler Baykal, 2010; Güneren, 2010)

2.3.5.3.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, moleküller adsorban yüzeyine fiziksel adsorpsiyonda bahsi geçen Van der Waals bağlarından çok daha kuvvetli olan iyonik ya da kovalent bağları ile bağlanmaktadırlar. Bu işlem sırasında adsorbatın elektronik konfigürasyonu önemli ölçüde değişerek adsorban yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluşturmaktadır. Adsorban yüzeyinin tamamı monomoleküler tabaka ile kaplandığında adsorbanın adsorplama kapasitesi dolmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal tepkimelerle gerçekleşip, kuvvetli bağlarla adsorban ve adsorbat moleküllerinin kimyasal yapılarını değiştirdiği için tersinmez bir işlemdir. Bu nedenle kullanılan adsorbanın ya da adsorbatın geri kazanımı söz konusu değildir (Sarıkaya, 2003; Beler Baykal, 2010; Güneren, 2010).

Fiziksel adsorpsiyonun aksine kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan moleküller adsorban yüzeyinde hareket etmezler. Yüksek adsorpsiyon ısısından dolayı aktivasyon enerjisi gerektiren bu süreçte, ekzotermik bir tepkime söz konusu ise açığa çıkan ısı genellikle daha da büyük olur. Çoğu kimyasal adsorpsiyon süreci ekzotermik olmasına rağmen, hidrojen gazının cama tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyon süreçleri endotermik olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon özellikle kimyasal reaksiyonlardaki katı katalizör uygulamalarında görülmektedir (Sarıkaya, 2003; Noll ve ark., 1991; Güneren, 2010)

2.3.5.3.3. Değişim Adsorpsiyonu

Genellikle iyonik adsorpsiyon olarak bilinen değişim adsorpsiyonu, iyonların elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile adsorban yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunması esasına dayanmaktadır. Zıt elektrik yüklerine sahip adsorban yüzeyi ile adsorbat moleküllerinin birbirini çekmesi ile gerçekleşen değişim adsorpsiyonunda, adsorban ve adsorbatın iyon yükleri ve adsorbanın gözenek yapısı önem taşımaktadır. Adsorbanla zıt elektrik yüküne sahip iyonlardan, yükü fazla çapı küçük olan iyon daha iyi adsorbe olmaktadır. Ortamdaki iyonların eş yüklü olması durumunda ise, çapları daha küçük olan iyonlar adsorban yüzeyi tarafından tercih edilmektedir (Beler Baykal, 2010; Güneren, 2010).

Adsorpsiyon sürecinin yukarıda özetlenen adsorpsiyon çeşitlerinden sadece biri ile açıklanması oldukça zordur. Birçok adsorpsiyon işleminde farklı adsorpsiyon türleri birlikte veya ardı ardına görülebilmektedir (Beler Baykal, 2010; Güneren, 2010).

2.3.5.4. Adsorpsiyon İzotermleri

Matematiksel olarak denge, adsorpsiyon izotermleri ile açıklanmaktadır. Birçok araştırmacı farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Başlıca kullanılan izotermler aşağıda listelenmiştir:

1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi
2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi
3. Brauner, Emmet, Teller (BET) Adsorpsiyon İzotermi
4. Temkin Adsorpsiyon İzotermi
5. Harkins- Jura Adsorpsiyon İzotermi
6. Redlich-Peterson Adsorpsiyon İzotermi
7. Dubinin –Kaganer Adsorpsiyon İzotermi
8. Polonyi Adsorpsiyon İzotermi
9. Kiselev Adsorpsiyon İzotermi
10. De Boer- Lippens (BL) Adsorpsiyon İzotermi
11. Sylgin- Frumkin Adsorpsiyon İzotermi

Bu adsorpsiyon izotermlerinden en çok kullanılanları ilk üç modeldir (Bektaş ve Engin 2006; Mustafaoğlu, 2011). Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak, birçok araştırmacı deneysel çalışmaları sonrasında farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En genel kullanım gören izotermler: Freundlich, Langmuir ve Brauner, Emmet, Teller (BET)'dir (Filiz, 2007).

2.3.5.4.1. Langmuir İzotermi

Filiz (2007)'nin çalışmasında bulunan bilgiye göre; Langmuir bağıntısına göre adsorban yüzeyi enerji açısından benzerdir. Atom veya moleküller, adsorplayıcı yüzeyinde aktif merkezler tarafından tutulur ve oluşan film monomoleküler kabul edilir. Irving Langmuir tarafından oluşturulan bu bağıntıda kabul edilen varsayımlar aşağıda listelenmiştir:

- Adsorpsiyon, yüzeyde monomoleküler yani tek bir tabaka üzerinde gerçekleşir,
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir; belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı, yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir,
- Adsorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyiyle doğru orantılıdır,
- Aslında bütün adsorban yüzey alanları aktif olmamasına rağmen alanların ortalama etkisi kullanılır; bu anlamda bütün yüzeyin aynı adsorpsiyon etkisine sahip olduğu kabul edilir,
- Adsorplanan moleküller arasında bir girişim yoktur.

Bu izotermi açıklayan birçok kaynak vardır; kaynaklardaki terimsel ifadeler farklılık göstermelerine rağmen işaret ettikleri sonuç aynıdır.

$$qe = \frac{KL*Ce}{1+\mathrm{aL}*\mathrm{Ce}} \tag{2.1}$$

$$qe = \frac{Qmax*aL*Ce}{1+\mathrm{aL}*\mathrm{Ce}} \tag{2.2}$$

Burada;

Ce : adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

qe : birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L : adsorbanın adsorptivitesine bağlı Langmuir sabiti (L/g)

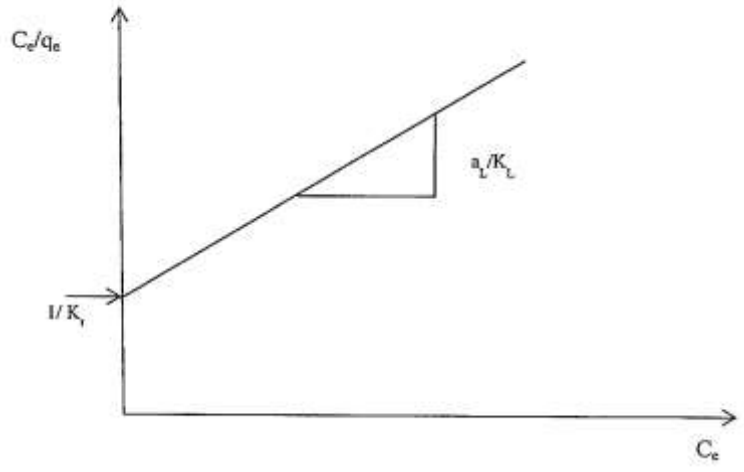
a_L : adsorpsiyon enerjisine bağlı Langmuir sabiti (L/mg), (b olarak da gösterilir)

Qmax (K_L/a_L): tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir (mg/g), (qm olarak da gösterilebilir)

(2.1) eşitliğindeki Langmuir sabitlerinin bulunabilmesi için, bağıntının doğrusallaştırılması gerekir:

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{KL} + \frac{aL}{KL} * Ce \qquad (2.3)$$

Ce/qe değerini, Ce değerine göre değişimin grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi a_L/K_L sabitini, kesim noktası ise $1/K_L$ sabitini verir. Burada K_L, denge sabiti olup, K_L/a_L oranı teorik doygunluk kapasitesini ifade eder. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder. Çizelge 2.2'de dağılma sabiti ve elverişlilik ilkesi arasındaki bağıntıyı göstermektedir.



Şekil 2.2. Nalçak (2012)'ye göre langmuir izoterminin lineerize şekli (Şengül ve Küçükgül, 1997)

$$RL = \frac{1}{1+aL*C0} \quad (2.4)$$

a_L : Langmuir sabiti (L/mg)

C_0 : maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

Çizelge 2.2 Dağılma sabiti ve elverişlilik ilkesi (Filiz, 2007)

Dağılma Sabit Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L>1$	Elverişli olmayan
$R_L=1$	Lineer
$0<R_L<1$	Elverişli
$R_L=0$	Tersinmez

2.3.5.4.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, belli bir miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının başlangıçta hızla artacağı, belli bir süre sonra, adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaşmasıyla daha yavaş bir artış göstereceği esasına dayanmaktadır. Freundlich izoterminde adsorpsiyon dengesi şu bağıntı ile ifade edilir;

$$qe = \frac{x}{m} = KF * Ce^{1/n} \quad (2.5)$$

Burada,

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

m : adsorban miktarı (g),

x : m kütlesi tarafından adsorplanan adsorbat miktarı,

Ce : adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (m/L),

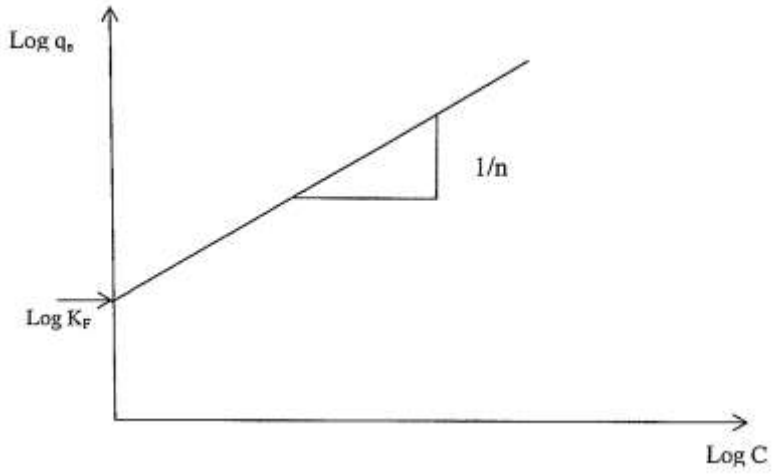
K_F : deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi,

n : deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon yoğunluğudur.

K_F ve n her deney için farklı değerlere sahiptir. Bunlara *Freundlich sabitleri* denir. Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanını logaritmasının alınarak doğrusal hale getirilmesiyle aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$\log\frac{x}{\mathrm{m}} = \log KF + \frac{1}{\mathrm{n}}\, logCe \qquad (2.6)$$

log qe'nin log Ce'ye karşı değişiminin grafiğe dökülmesiyle Freundlich sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kestiği nokta log K_F'yi ve eğimi 1/n'i verir. 1/n heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojen ise, 1/n değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir (Filiz, 2007).



Şekil 2.3 Nalçak (2012)'ye göre Freundlich izoterminin lineerize şekli (Şengül ve Küçükgül, 1997)

2.3.5.4.3. Temkin İzotermi

Temkin izotermi, adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün Freundlich eşitliğindeki gibi üstel olmayıp, doğrusal olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir. Temkin izotermi eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilebilir (Temkin ve Pyzhev, 1940; Bozkan, 2012; Aysan, 2014).

$$qe = \frac{RT}{b}.\ln(a_t.Ce) \qquad (2.7)$$

Temkin izoterminin doğrusallaştırılmış hali aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$qe = \frac{RT}{b} \ln a_t + \frac{RT}{b} \ln Ce \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte $\frac{RT}{b} = K_T$ şeklinde tanımlanır ve aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$qe = K_T . \ln a_t + K_T . \ln Ce \quad (2.9)$$

qe değerleri ln Ce' ye karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrudan a_t ve K_T sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası In a_T'yi ve eğimi ise K_T 'yi vermektedir.

Bu eşitlikte,

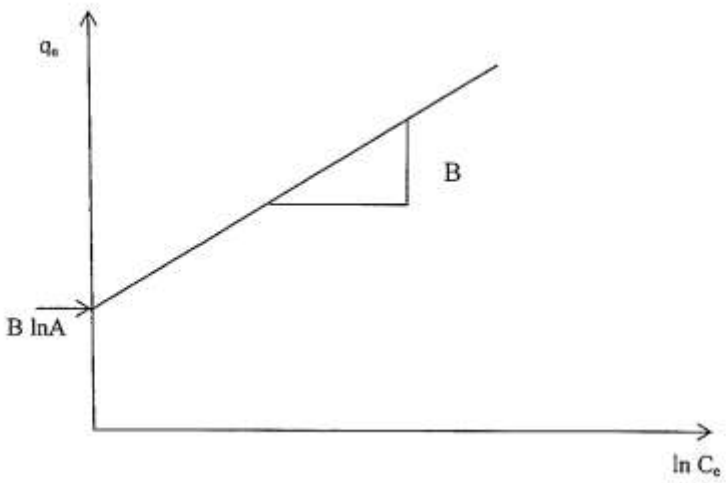
Ce : Denge konsantrasyonu (çözeltide adsorplanmadan kalan derişim) (mg/L)

K_T : Temkin izoterm sabiti (L/mg)

R : Gaz sabiti (J/mol.K)

T : Sıcaklık (K)

a_T : Toth sabiti (L/g) 'dır.



Şekil 2.4. Nalçak (2012)'ye göre temkin izoterminin lineerize şekli (Şengül ve Küçükgül, 1997)

qe değerleri ln Ce' ye karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden B değeri, kesiminde de A değeri hesaplanabilir (Yurtsever, 2008; Nalçak, 2012).

2.3.5.4.4. BET İzotermi

BET izotermi, Brauner, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiştir. Çok tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiği kabul edilir. İlk adsorplanan molekül tabakası üzerinde farklı moleküller tabakaların oluştuğu düşünülür. Her bir adsorplanan tabaka Langmuir izoterm modelindeki tek tabaka olarak değerlendirilir. Bu izotermde aşağıdaki varsayımlar kabul edilir:

- Adsorbanın yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce multimoleküler tabakalar oluşur.
- Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelir.
- Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri, gazın sıvılaşmasındaki kuvvetlerin aynıdır.

BET izotermi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{qe}{qm} = \frac{b*Ce}{(Cs-Ce)*[1+(b-1)*\frac{Ce}{Cs}]} \qquad (2.10)$$

Burada,

qm : birim adsorban kütlesi başına adsorplanan maksimum madde miktarı (mg/g)

Ce : adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

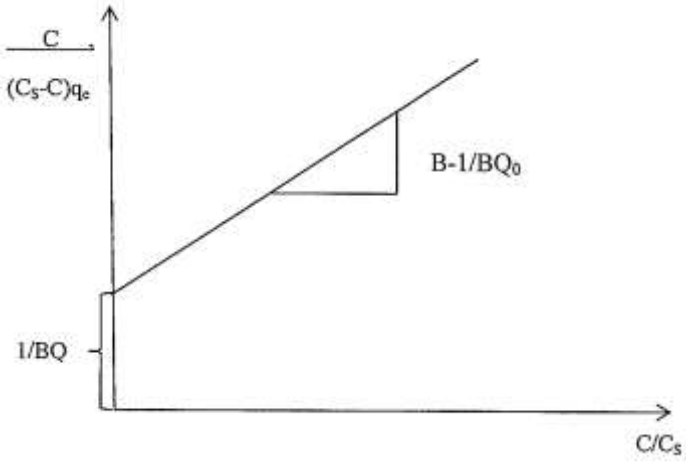
Cs : adsorbatın çözeltideki doyguluk konsantrasyonu (mg/L)

b (B) : yüzeyle adsorplanan arasında enerji alışverişi ile ilgili sabit,

(2.10) eşitliğinin doğrusallaştırılmasıyla:

$$\frac{Ce}{qe*(Cs-Ce)} = \frac{1}{b*qm} + \frac{b-1}{b*qm} * (\frac{Ce}{Cs}) \qquad (2.11)$$

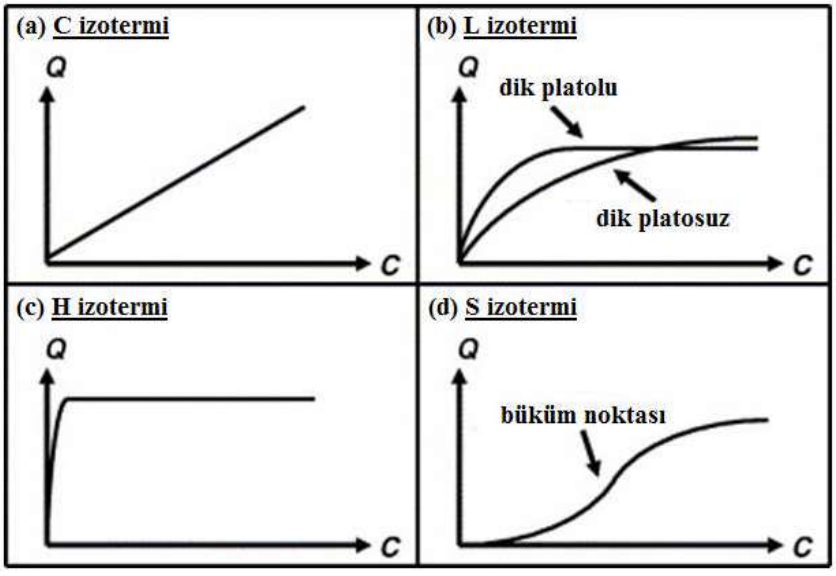
bağıntısı elde edilir. Buna göre, Ce/[qe*(Cs-Ce)] değerlerine karşılık, Ce/Cs değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilecek doğrunun kesim noktasından $1/b*q_m$, eğiminden ise $(b-1)/(b*q_m)$ değerleri bulunabilir. b ve q_m sabitleri aşağıdaki grafik yardımıyla hesaplanmaktadır.



Şekil 2.5. Nalçak (2012)'ye göre BET izoterminin lineerize şekli (Şengül ve Küçükgül)

2.3.5.4.5. İzotermlerin Sınıflandırılması

Zahoor (2011) tarafından yapılan araştırmadaiçerisinde Giles ve arkadaşları (1960) adsorpsiyon izotermlerinin 4 grupta sınıflandırıldığından bahsedilmiştir. Bu sınıflandırma izoterm şekline dayalıdır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Giles izotermleri

C izoterminde eğri sıfır orijinli bir çizgidir (Şekil 2.6a). Bu; çözelti içinde kalan ve katı üzerine adsorplanan bileşik konsantrasyonu arasındaki oran her konsantrasyonda aynı olduğu anlamına gelir. Bu oran genellikle "dağıtım kaytsayısı" ya da "partisyon katsayısı" olarak adlandırılmıştır. C izoterm, doğru bir açıklamadan ziyade genellikle kolay kullanımlı yaklaşım olarak kullanılır (dar bir aralıkta konsantrasyon ya da eser

miktarda gözlenen kirleticiler gibi çok düşük konsantrasyonlarda). Ama bu izotermin sadeliği doğrulama olmadığı takdirde hatalı sonuçlara yol açabilir. Örneğin, katı, sınırlı bir miktarda adsorpsiyon kapasitesine sahipse, olası bir plato nedeniyle izoterm nonlineer olabilir (Limousin ve ark., 2007).

L izoterminde çözelti içinde kalan ve adsorbe bileşiğin konsantrasyonu arasındaki oran, çözeltinin konsantrasyonu arttıkça azaltır ve sonuçta içbükey bir eğri sağlar (Şekil 2.6.b). Bu, katının kademeli bir doygunluğa ulaştığını gösterir ve genellikle iki alt grupta değerlendirilir: (i) eğrisi, (katı sınırlı bir soğurma kapasitesine sahip) sıkı bir asimptotik platoya ulaşır (ii) eğrisinde (katı açıkça sınırlı bir soğurma kapasitesi göstermiyor) herhangi bir plato bulunmaz. Fakat bir izotermin birinci alt grubuna mı yoksa ikinciye mi ait olduğunu öğrenmek genellikle pratik olarak zordur (Limousin ve ark., 2007).

H izotermi sadece başlangıç bükümü çok yüksek olan L izoterm (Şekil 2.6.c) şekline benzeyen özel bir durumdur. Bu durumda, bu bakış termodinamik açıdan mantıklı olmasa bile, bileşiğin bazen ilk eğimi sonsuzdan ayırt edilemeyen böyle yüksek bir afinite sergilemesiyle diğerlerinden ayırt edilir durumu göstermektedir (Toth, 1995).

S izoterminde eğri sigmoidal olup bundan dolayı dönüm noktası vardır (Şekil 2.6.d). Bu tür izoterm her zaman en az iki zıt mekanizmanın bir sonucudur. Polar olmayan organik bileşikler buna tipik bir örnektir: Killer ile düşük bir yakınlığı vardır. Fakat en kısa sürede bir kil yüzeyi bu bileşikler tarafından kaplandığı gibi, diğer organik moleküller daha kolay absorbe edilir (Karimi-Lotfabad ve ark., 1996; Pignatello, 2000). Bu olguya "kooperatif adsorpsiyon" denir (Hinz, 2001) ve aynı zamanda yüzey aktifler için de görülmektedir (Smith ve ark., 1990; Smith ve Galan, 1995; Groisman ve ark., 2004).

Çözünebilir bir ligand varlığı da metalik türler için bir sigmoidal izoterm sağlayabilir. Düşük metal konsantrasyonlarında, adsorpsiyon ligand varlığı ile sınırlıdır. Ligand doyurulmalıdır, sonra adsorpsiyon normal olarak oluşur (Sposito, 1984). Dönüm noktası adsorpsiyonun kompleksleşmeye baskın geldiği konsantrasyonu göstermektedir.

2.3.5.4.6. İzoterm Verilerinin Kullanılması

Deneysel olarak elde edilen tüm veriler bütün izoterm denklemlerine uygulanıp, çeşitli grafikler elde edilir. Bu grafiklerden yola çıkılarak adsorpsiyon sürecinin hangi

izotermle en iyi açıklandığı bulunur. En uygun izoterm çeşidi, verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm çeşididir. Adsorpsiyon izotermleri, tek basamaklı kesikli adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında kullanılmaktadır. Sisteme giren ve sistemden çıkan maddelere göre kütle dengesi
yazıldığında:

$$V * (C_0 - Ce) = m * (qe - q_0) = m * qe \qquad (2.12)$$

bağıntısı elde edilir. Burada,

V : çözeltinin hacmi (L)

C_o : çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e : adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

m adsorban miktarı (g)

q_o : adsorpsiyon öncesi birim adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (mg/g)

q_e : adsorpsiyon sonrası birim adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat miktarı (mg/g)

(2.12) eşitliği düzenlenirse, qe yerine deneysel olarak bulunan ve adsorpsiyonu en iyi açıklayan izotermin qe değeri yazılırsa:

$$\frac{m}{V} = \frac{C0-Ce}{qe} = \frac{C0-Ce}{\frac{qm*K*Ce}{1+K*Ce}} = \frac{C0-Ce}{KF*Ce^{1/n}} \qquad (2.13)$$

bağıntısı elde edilir. Bu denklem yardımıyla belli bir hacimdeki atıksuda bulunan kirleticinin, istenilen derişime kadar düşürülmesi için gerekli adsorban miktarı bulunabilir. Deneysel veriler sayesinde ön tahminler yapılarak, tasarım yapılmasını kolaylaştırır (McKay, 1996; Sarıkaya, 2000; Al-Degs ve ark., 2006; Filiz, 2007)

2.3.5.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon sürecinin yürütüldüğü sistemlerin tasarımının yapılabilmesi için adsorpsiyon mekanizmasının ve kinetiğinin bilinmesi gerekmektedir. Kinetik modeller,

adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile sıcaklık, süre, pH ve karıştırma hızı gibi parametrelere bağlı olarak değişen adsorpsiyon mekanizmasını belirleyen eşitliklerdir.

Adsorbatın adsorplanma hızının hesaplanmasında kullanılan kinetik model eşitliği, özellikle su arıtmada kullanılan kesikli sistemlerin optimum işletme koşullarının belirlenmesi için önem taşımaktadır. (Li ve ark., 2008; Özcan ve ark., 2009). Adsorpsiyon hızının hesaplanmasında kullanılan kinetik parametrelerin belirlenmesiyle, başlangıç adsorbat derişiminin, temas süresinin ve adsorban miktarının etkileri analiz edilebilmektedir. (Li ve ark., 2008; Rao ve ark., 2009).

Adsorpsiyon süreci genel olarak daha önceki bölümlerde açıklandığı gibi farklı mekanizmalar tarafından kontrol edilebilmektedir. Çözeltide taşınım, film difüzyonu, gözenek difüzyonu ve sorpsiyon basamaklarından hangisi veya hangilerinin hız sınırlayıcı basamak olduğu kinetik analiz ile belirlenmektedir.

Adsorpsiyon mekanizmasının ve kinetiğinin belirlenmesi için araştırmacılar tarafından birçok kinetik model geliştirilmiştir. Ağır metallerin adsorpsiyon süreçleri genellikle adsorban yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar ile metal iyonları arasındaki kimyasal etkileşimlerden önemli ölçüde etkilenmektedir. Bu etki özellikle katyon değişim kapasitesi yüksek olan adsorbanlarda, metal organik komplekslerin oluşumu veya katyon değişimi söz konusu ise gözlenmektedir. Kimyasal etkilerin yanı sıra, sıvı filmden difüzyon, mikro ve makro gözenekler içine difüzyon gibi taşınım olayları da adsorpsiyon mekanizmasını ve kinetiğini belirleyen adımlardır. Kontrol basamağına göre adsorpsiyon mekanizmasının ve kinetiğinin belirlenmesi için araştırmacılar tarafından geliştirilen başlıca kinetik modeller; kimyasal etkileşimleri temel alan birinci ve ikinci mertebe yalancı kinetik model ile Elovich modeli, kütle transferini temel alan tanecikler içerisine difüzyon ve sıvı film difüzyon modelleridir (Lewinsky, 2007).

2.3.5.5.1. Yalancı Birinci Mertebe Kinetik Denklem

Lagergren tarafından 1898 yılında önerilen yalancı birinci mertebe kinetik model, katı sıvı sistemleri için adsorban kapasitesinin zamanla değişimini ifade etmekte ve (2.14) numaralı eşitlikte görülen Lagergren denklemine dayanmaktadır (Lewinsky, 2007; Güneren, 2010).

$$\frac{dqt}{dt} = k1(qe - qt) \qquad (2.14)$$

Lagergren denkleminde yer alan q_e ve q_t sırasıyla denge durumunda ve herhangi bir t zamanında birim miktar adsorban tarafından adsorplanan adsorbat miktarını başka bir ifade ile adsorpsiyon kapasitesini tanımlamakta olup, birimleri mg/g'dır. Yalancı birinci mertebe kinetik model denkleminde yer alan k_1 ise adsorpsiyon hız sabiti olup birimi dak^{-1}'dır (Lewinsky, 2007). (2.14) numaralı kinetik model denkleminin t=0 zamanında q_t=0 ve t=t zamanında q_t=q_t sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda (2.15) ve (2.16) numaralı denklemler elde edilmektedir.

$$\ln(qe - qt) = \ln qe - k1 * t \quad (2.15)$$

$$\log(qe - qt) = \log qe - \frac{k1}{2{,}303} * t \quad (2.16)$$

Yalancı birinci mertebe kinetik model denkleminde yer alan k_1 ve qe değerlerini hesaplamak için, log (qe-qt) ile (t) verileri arasında çizilen doğruların eğim ve kesim değerlerinden yararlanılmaktadır.

2.3.5.5.2. Yalancı İkinci Mertebe Kinetik Denklem

Adsorpsiyon mekanizmasının açıklanabilmesi amacı ile Ho ve McKay tarafından 1999 yılında geliştirilen yalancı ikinci mertebe kinetik model denklemi (2.17) numaralı eşitlikle ifade edilmiştir (Li ve ark., 2008 ; Wu ve ark., 2009; Özdeş, ve ark., 2009; Güneren, 2010).

$$\frac{dqt}{dt} = k2(qe - qt)^2 \quad (2.17)$$

Denklemde yer alan qe ve qt sırasıyla denge anında ve herhangi bir t anındaki adsorplanan adsorbat miktarı olup birimleri mg/g' dır. Birimi g/mg.dak olan k_2 ise adsorpsiyon hız sabitini temsil etmektedir. Yalancı ikinci mertebe kinetik model denklemi t=0 için qt=0 ve t=t için qt=qt sınır koşullarına göre integre edilirse (2.18) numaralı denklem elde edilmektedir (Lewinsky, 2007; Wu ve ark., 2009).

$$\frac{t}{qt} = \frac{t}{k2 * qe^2} + \frac{1}{qe} * t \quad (2.18)$$

(2.18) numaralı eşitliğe göre, t'ye karşı t/qt grafiğinin eğim ve kesim noktasından qe ve k_2 değerleri hesaplanabilmektedir. Yani, denge anında adsorplanan adsorbat miktarı (qe) hesaplanabilmektedir. Lineer (2.18) numaralı eşitlikteki kesim noktasından ($h=k_2qe^2$), adsorpsiyon başlangıç hızı olup birimi mg/g.dak' dır (Li ve ark., 2008, Özdeş, ve ark., 2009). Denge anında adsorplanan adsorbat miktarları ile doğrudan ilişkili olan yalancı ikinci mertebe kinetik modelinde, daha çok kimyasal adsorpsiyonun hızı belirleyen adım olduğu kabul edilmektedir. Kimyasal adsorpsiyonun hızı belirleyen adım olması, adsorbat ile adsorban arasında elektron değişimi veya paylaşımı sonucu, bağların yeniden biçimlendirilmesinin söz konusu olduğunu göstermektedir (Ho ve McKay, 1999; Li ve ark., 2008; Özacar ve ark., 2008).

2.3.5.5.3. Elovich Denklemi

Güneren tarafından yapılan çalışma içerisinde (2010), "Ho ve McKay tarafından 1999 yılında önerilen Elovich denklemi, heterojen katı yüzeylerde gerçekleşen ikinci dereceden kimyasal adsorpsiyonu açıklamada oldukça başarılı bir kinetik modeldir ve aşağıdaki eşitlikte ifade edilmektedir" denilmektedir (Lewinsky, 2007).

$$\frac{dq}{dt} = \propto \exp(-\beta q_t) \qquad (2.19)$$

Elovich denkleminde yer alan ve birimi mg/g olan qt herhangi bir t anındaki adsorplanan adsorbat miktarını temsil etmektedir. Denklemde görülen α, başlangıç anındaki adsorpsiyon hız sabiti ve β ise adsorbat tarafından kaplanan yüzeye ve kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisine bağlı olan desorpsiyon sabiti olup birimleri sırası ile $mg.dak^2/g$ ve g/mg.dak'dır. Güneren (2010) çalışmasında Chien ve Clayton'un (2.19) numaralı eşitlikle verilen Elovich denklemini basitleştirmek amacı ile, $\alpha\beta t > 1$ olarak kabul edip, t=0 anında qt=0 ve t=t anında qt=qt sınır koşullarına göre integral alarak (2.20) numaralı eşitliği elde ettiğinden bahsetmektedir (Lewinsky, 2007; Özcan ve ark., 2009).

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} lnt \qquad (2.20)$$

Yukarıdaki denkleme göre lnt değerlerine karşı qt değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kayımından sırasıyla β ve α sabitleri hesaplanabilmektedir. Elovich denkleminin, yalancı birinci ve ikinci mertebe kinetik modellerden farklı olarak, sistemde var olan herhangi bir mekanizmayı tahmin etmek gibi bir özelliği bulunmamaktadır. Ancak heterojen adsorbanların adsorpsiyonunun tanımlanmasında oldukça yardımcı bir modeldir (Özacar ve ark., 2008; Güneren, 2010).

2.3.5.5.4. Tanecik (Partikül) İçi Difüzyon

Kimyasal etkilerin yanı sıra, sıvı filmden difüzyon, mikro ve makro gözenekler içine difüzyon gibi taşınım olayları da adsorpsiyon mekanizmasını ve kinetiğini belirleyen adımlardır. Kimyasal etkilerin açıklanmasında kullanılan yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller ve Elovich denklemi adsorpsiyon sürecinde yer alan difüzyon mekanizmasını açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Bu sebeple geliştirilmiş olan modeller, kütle transferi ile gerçekleşen adsorpsiyon süreçlerine ışık tutmaktadır (Güneren, 2010).

Partikül içi difüzyon hız eşitliği, kademeli denge sistemlerindeki hız değişimini açıklamak maksadı ile ileri sürülen bir hız eşitliğidir (Weber ve Morris, 1964). Genel olarak başlangıç hızı eşitlik (2.21) ile gösterilir.

$$qt = f\,(t)^{1/2} \tag{2.21}$$

Bu eşitlik bir hız sabiti yardımı ile partikül içi difüzyon modeline uyumlu hale getirildiğinde ise eşitlik (2.22) elde edilir.

$$qt = ki\,(t)^{1/2} + c \tag{2.22}$$

Bu eşitlikteki k_i; partikül içi difüzyon hız sabitini ifade etmektedir ($mg/g.dak^{1/2}$) (Etci, 2008). t ise herhangi bir anda adsorban tarafından adsorplanan adsorbat miktarını temsil etmektedir (Güneren, 2010).

Adsorpsiyon sürecinin tanecik içerisine difüzyon basamağı tarafından kontrol edilip edilmediğini anlamak için (2.22) numaralı denklemde yer alan qt ve $t^{1/2}$ değerleri arasında grafik çizilir (Lewinsky, 2007).

Bu modelde eğri iki veya daha fazla kademeyle tanımlanır. Eğrinin eğimi fazla olan ilk kademesi dış yüzey adsorpsiyonu veya ani adsorpsiyon kademesidir. Burada partikül içi difüzyon hızı kontrol eder. Üçüncü kademe ise, son denge kademesidir. Bu kademede, çözeltideki adsorbat konsantrasyonu azaldığı için, partikül içi difüzyon hızı azalmaya başlar (Nalçak, 2012).

Burada, k_i partikül içi difüzyon hız sabiti ($mg/g.min^2$), c adsorban ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir. Hız sabiti ki, qt'nin $t^{1/2}$'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden hesaplanır. c ise kesişim değerine eşittir (Bozkan, 2012).

Bundan başka kesim noktası "c" sınır tabakası kalınlığı hakkında bilgi verebilir. Buna göre "c" ne kadar büyükse sınır tabakasının etkisi de o kadar büyüktür. Başka bir deyişle "c" deki her artış sınır tabakasındaki adsorplanan adsorbatın miktarı hakkında bilgi verir (Argun, 2007).

2.3.5.5.5. Sıvı Film Difüzyonu

Sıvı faz içerisinde bulunan adsorbatın, adsorban yüzeyine doğru hareketinin yavaş olduğu durumların açıklanabilmesi amacıyla Boyd tarafından 1947 yılında geliştirilmiş olan model, sıvı film difüzyonu olarak bilinmektedir. Sıvı film difüzyon modeli (2.23) numaralı denklemde görülen basit bir ilişki ile tanımlanmaktadır (Lewinsky, 2007).

$$\ln (1-F) = -k_{fd}\, t \qquad (2.23)$$

Denklemde yer alan F, herhangi bir t anında adsorplanan adsorbat miktarının denge anında adsorplanan adsorbat miktarına oranıdır.

$$F = qt/qe \qquad (2.24)$$

Sıvı film difüzyonu hız sabiti olan k_{fd}, ln(1-F)'ye karşılık t grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmaktadır. Çizilen grafikteki doğrunun orjinden geçmesi, adsorpsiyon sürecinin hız sınırlayıcı basamağının sıvı film difüzyonu olduğunu göstermektedir. Eğer doğru orjinden geçmiyor ise, adsorpsiyon süreci üzerinde diğer mekanizmaların da etkili olduğu anlaşılmaktadır (Güneren, 2010).

2.3.5.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi reaksiyonların istemliliği hakkında genel bir kriter ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur. Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına "ısı kapsamı" ya da "entalpi" denir ve ΔH ile simgelenir. Fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü Entropi ifade eder. Bir diğer deyişle sistemde içe dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır ve ΔS ile simgelenir. Denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir (Özli 2010; Mustafaoğlu, 2011).

Adsorpsiyon termodinamiği, adsorpsiyon davranışları üzerine fikir edinmek için çalışılmıştır. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi parametreler eşitlik 2.25 - 2.28'de termodinamik denklemlere göre hesaplanır. 1/T'e karşı lnKc grafiği çizilerek ΔH° ve ΔS° bulunur.

$$\Delta G° = -RT \ln Kc \qquad (2.25)$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \qquad (2.26)$$

Kc, adsorplanan adsorbat konsantrasyonunun, çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonuna oranıdır. ΔG° eşitlik 2.25'den hesaplanırken, ΔH° ve ΔS° ln Kc'ye karşı 1/T grafiğinin doğru denklemi üzerinden hesaplanır. Bütün bu değerler hesaplanmış tablo ve grafiklerle gösterilmiştir.

$$\ln Kc = (\Delta S° / R) - (\Delta H° / R) \cdot 1/T \qquad (2.27)$$

Burada ΔG° (kJ/mol) aktivasyon serbest enerjisi, ΔH° (kJ/mol) aktivasyon entalpisi ve ΔS° (kJ/mol K) ise aktivasyon entropisidir.

$$\ln Kc = (\Delta S° / R) - ((\Delta H° / R) \cdot (1/T)) \qquad (2.28)$$

Burada gaz sabiti R= (8,314 J / mol K), (T) Kelvin cinsinden sıcaklık değeri, (K) adsorpsiyon denge sabiti olarak tanımlanır. Kc değeri aşağıdaki formülle ifade edilebilir.

$$Kc = (C_0\text{-}Ce) / Ce \quad (2.29)$$

Burada C_0 başlangıç konsantrasyonu, Ce ise adsorpsiyon neticesinde adsorplanmadan kalan konsantrasyonudur (Mustafaoğlu, 2011).

2.4. Bor Elementi ve Cevheri

Özder (2013)'e göre; bor, kelime kökeni olarak Arapça buraq/baurach ve Farsça'da burah kelimelerinden gelen bir elementtir. Borun saf elementi ilk kez 1808 yılında Fransız Kimyager J. L. Gaylussac ve Baron L. J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir (Erdoğmuş, 2006).

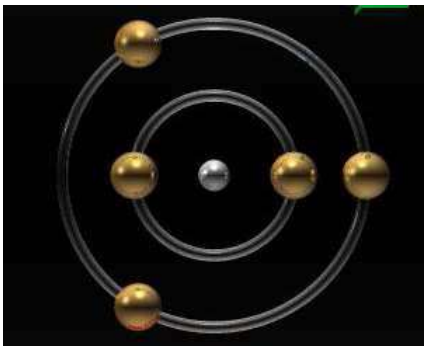
Bor, periyodik tabloda **B** simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 olan metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir (Suarez vd., 1985; Tanrıseven, 2013). Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2\ 2s^2 2p^1$,dir.

Bor elementi ^{8}B, ^{10}B, ^{11}B , ^{12}B, ^{13}B izotoplarından oluşmaktadır. En kararlı izotopları ^{10}B ve ^{11}B ,dir. Bu izotopların tabiatta bulunma oranları sırasıyla % 19.1-20.3 ve % 79.7-80.9'dir. ^{10}B izotopu, çok yüksek termal nötron tutma özelliği gösterir. Böylelikle nükleer malzemeler ve nükleer enerji santrallerinde kullanılabilmektedir. Türkiye'de ^{10}B izotop oranı yüksek bor cevher yatakları bulunmaktadır. Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, bor bileşiklerinin birçok endüstride kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır; ancak farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalize bor, görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir (BOREN, 2014a).

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral strüktür 1200 ^{0}C'nin üzerinde bozulur ve 1500 ^{0}C'de

beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000 ^{0}C'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşür. Bor, yerkabuğunda yaygın olarak bulunan 51. elementtir. Bor tabiatta hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir. Yaygın olarak bulunan bor minerallerinden bir tanesi bir tür aluminoborosilikat minerali olan ve yapısında %10'a kadar bor içerebilen turmalin'dir. Ancak, sanayide alkali ve toprak alkali bor mineralleri olan tinkal ($Na_4B_4O_2$. $10H_2O$), kernit ($Na_2B_4O_7$. $4H_2O$), kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}$. $5H_2O$) ve üleksit ($NaCaB_5O_9$. $8H_2O$) kullanılmaktadır. Ticari maden yatakları sınırlı olup en çok Türkiye ve ABD'de bulunmaktadır. Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur (BOREN, 2014a).

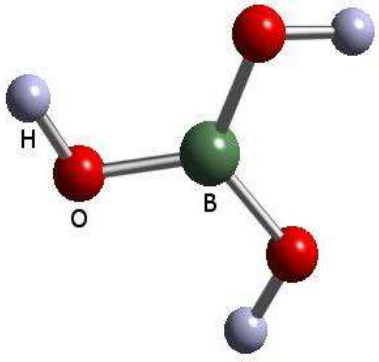
Bor, element olarak çok çeşitli bileşik yapma kapasitesine ve nötronları absorbe etme özelliğine sahip olup bu nedenle sanayinin vazgeçilmez hammaddelerinden bir tanesidir. Bor mineralleri, yapılarında farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren doğal bileşiklerdir. Doğada yaklaşık 230'dan fazla bor minerali mevcut olup bunların ticari öneme sahip olan başlıcaları; tinkal, kolemanit, kernit, üleksit, pandermit, borasit, szaybelit ve hidroborasit'tir. Çizelge 2.10'da bu minerallerin kimyasal formulleri ve B_2O_3 içerikleri verilmektedir. Türkiye'de yaygın olarak bulunan bor mineralleri ise; sodyum bazlı tinkal, kalsiyum bazlı kolemanit ve sodyum+kalsiyum bazlı üleksit'dir. Bu mineraller, öncelikle fiziksel işleme tabi tutularak zenginleştirilir (konsantre bor), daha sonra rafine edilerek çeşitli bor kimyasallarına dönüştürülür. İfade kolaylığı açısından bu ürünlerin tamamı "Bor" olarak adlandırılmaktadır (ETİMADEN, 2012). Şekil 2.7.'de bor atomunun kabuk yapısı ve elementel borun görünümü ve borik asit (H_3BO_3) kristal yapısı yer almaktadır. Bor elementinin atomik yapı özellikleri Çizelge 2.3'de, kimyasal özellikleri ise Çizelge 2.4.'de yer almaktadır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 2.7. (a) Bor atomunun kabuk yapısı (Özder, 2013) , (b) Elementel borun görünümü (c) Borikasit (H_3BO_3) kristal yapısı (Özder, 2013)

Çizelge 2.3 Bor elementinin atomik yapı özellikleri (BOREN, 2014a)

Özellik	**Değer**
Atomik Çapı	1.17 Å
Atomik Hacmi	4.6 cm3/mol
Kristal yapısı	Rhombohedral
Elektron Konfigürasyonu	$1s^2\ 2s^2p^1$
İyonik Çapı	0.23 Å
Elektron Sayısı (yüksüz)	5
Nötron Sayısı	6
Proton sayısı	5
Valans Elektronları	$2s^2p^1$

Çizelge 2.4 Bor elementinin kimyasal özellikleri (BOREN, 2014a)

Özellik	Değer
Elektrokimyasal Eşdeğer	0.1344 g/amp-hr
Elektronegativite (Pauling)	2.04
Füzyon Isısı	50.2 kJ/mol
İyonizasyon potansiyeli	Birinci: 8.298 İkinci: 25.154 Üçüncü: 37.93
Valans elektron potansiyeli (-eV)	190

Çizelge 2.5 Bor elementinin fiziksel özellikleri (BOREN, 2014a)

Özellik	Değer
Atomik Kütlesi	10.811
Kaynama Noktası	4275 K - 4002°C - 7236°F
Termal Genleşme Katsayısı	0.0000083 cm/cm/°C (0°C)
Kondüktivite	Elektriksel: 1.0E -12 106/cm Termal: 0.274 W/cmK
Yoğunluk:	2.34 g/cc @ 300K
Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal
Elastik Modülü	Bulk: 320/GPa
Atomizasyon Entalpisi	573.2 kJ/mole @ 25°C
Füzyon Entalpisi	22.18 kJ/mole
Buharlaşma Entalpisi	480 kJ/mole
Sertlik	Mohs: 9.3 Vickers: 49000 MN m^{-2}
Buharlaşma Isısı	489.7kJ/mol
Ergime Noktası	2573 K - 2300°C - 4172°F
Molar Hacmı	4.68 cm^3/mole
Fiziksel Durumu	(20°C & 1 atm): Katı
Spesifik Isısı	1.02 J/gK
Buhar Basıncı	0.348 Pa@2300°C

Bor ve türevleri uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Tarihçesine bakılınca, bor tuzlarının dört bin yıl önce ilk kez Tibet'te kullanıldığı, Babiller tarafından değerli eşyaların ergitilmesinde, Mısırlılarca mumyalamada, Eski Yunan ve Romalılarca da

zemine serpilerek arena temizliği için kullanıldığı saptanmıştır. 875 yılında ise, Araplar ilk kez bor tuzlarından ilaç yapmışlardır.

Modern bor endüstrisi, 13. yy'da Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmıştır. 1830 yılında İtalya'da borik asit üretimi başlamıştır. Aynı zaman diliminde 1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Daha sonra, Nevada, California, Caliko Moutain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir. Yurdumuzda ise ilk işletmenin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizannamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine 20 senelik işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir (BOREN, 2014b). Dünya bor rezervlerine ait yüzde dağılım ve rezerv hakkında bilgi Çizelge 2.6'de verilmiştir.

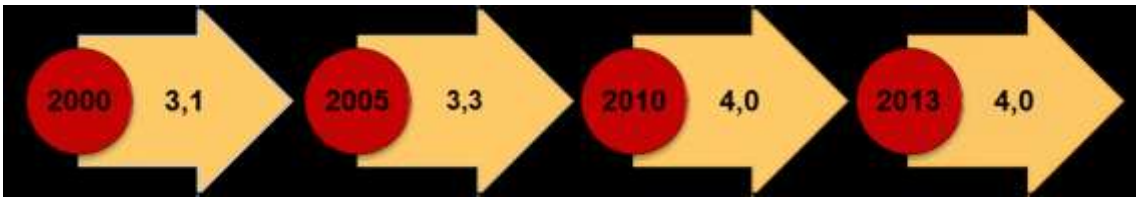
Çizelge 2.6 Dünya bor rezervleri (ETİMADEN, 2012)

Ülkeler	**Toplam Rezerv (1000 ton B_2O_3)**	**Dağılım (%)**
Türkiye	935,800	72.5
ABD	80,000	6.2
Rusya	100,000	7.7
Çin	47,000	3.6
Arjantin	9,000	0.7
Bolivya	19,000	1.5
Şili	41,000	3.2
Peru	22,000	1.7
Kazakistan	15,000	1.2
Sırbistan	22,000	1.7
Toplam	**1,290,800**	**100**

Sonuç olarak, dünya toplam bor rezervi sıralamasında Türkiye yaklaşık %73'lük pay ile ilk sıradadır. Dünya toplam bor rezervi ve bugünkü tüketim değerleri dikkate alındığında, dünyada çok uzun yıllar bor cevheri sıkıntısı yaşanmayacağı görülmektedir.

Dünya fiili bor üretimi 2012 yaklaşık 3,8 milyon ton (1,8 milyon ton B_2O_3) civarında gerçekleşmiştir. Fiili bor üretiminin B_2O_3 bazda bölgesel dağılımı; Avrupa (Türkiye) %42 pay ile birinci sırada yer alırken, bunu ABD %29, Güney Amerika %15 ve Asya %14 payla takip etmiştir .

Çizelge 2.7. Yıllara göre dünya bor ürünleri tüketimi (milyon ton) (ETİMADEN, 2013)



Dünya bor pazarında Eti Maden ve RT Borax talebin yaklaşık %72'sini karşılarken yıllar itibariyle pazara giren ve kapasitelerini artıran Rusya, Çin, Şili ve Arjantin gibi ülkeler de bor pazarından pay almaya başlamıştır. Öte yandan Eti Maden 2013 yılında da 2005 yılında yakaladığı dünya bor sektöründeki liderliğini korumuştur (ETİMADEN, 2013).

2.5. Türkiye'de Bor Cevheri

Eti Maden bünyesinde bulunan dört İşletme Müdürlüğü'nde bor kimyasalları ve eşdeğeri ürünler (boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, borik asit, bor oksit, kalsine tinkal, susuz boraks ve öğütülmüş kolemanit) üretilerek iç ve dış piyasalara sunulmaktadır. Bor kimyasalları ve eşdeğeri ürünlerin üretimi çoğunlukla Kırka'da olmak üzere Bandırma ve Emet'te yapılmaktadır. Bor kimyasallarında en fazla üretim payına boraks pentahidrat ve borik asit sahiptir. 1998 yılından itibaren öğütülmüş kolemanit, 2006 yılından itibaren bor oksit, 2008 yılından itibaren de kalsine tinkal ve susuz boraks üretimine başlanmıştır. 2009 yılında zirai bor üretim tesisi tamamlanmıştır. 2011 yılında ise IV. Boraks Pentahidrat Üretim Tesisi, Borik Asit Tesisi Tevsii, 2012 yılında ise Boraks Fabrikası Modernizasyonu ve Borik Asit Fabrikası Modernizasyonu yatırımları tamamlanarak faaliyete geçmiştir. Ayrıca, tamamlanan 400.000 ton/yıl kapasiteli Bigadiç Konsantratör ve Öğütme Tesisi (Öğütme Ünitesi) üretime başlamıştır. Türkiye'de bilinen bor yatakları özellikle Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya'da bulunmaktadır. Türkiye'de rezerv açısından en çok bulunan bor mineralleri tinkal ($Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$) ve kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$)'tir. Türkiye'de önemli tinkal yatakları Kırka'da, kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bunlara ilaveten, Bigadiç'te az miktarda üleksit rezervi mevcut olup Kestelek'te kolemanit yanında zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir. Rezerv miktarları mineral bazında aşağıda verilmektedir. Eti maden rezerv miktarı Çizelge 2.8.'de yer almaktadır.

Eti bor maden ocağı görüntüsü ve Biğadiç bor maden ocağı görüntüsü Ek 2'de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Eti Maden rezerv miktarı (ETİMADEN, 2012)

Cevher	Toplam (ton)
EMET (Kolemanit)	1,794,246,347
KIRKA (Tinkal)	841,326,769
BİGADİÇ (Kolemanit-Üleksit)	637,130,678
KESTELEK (Kolemanit)	5,623,063
TOPLAM	**3,278,326,857**

Türkiye'de bor tüketimi, Eti Maden'in 2012 yılı bazında yurtiçi bor satışı toplam 59 bin ton olarak gerçekleşmiş olup, sektörlere göre dağılımı Çizelge 2.9 verilmektedir.

Çizelge 2.9 (a) Eti Maden'in yurtiçi bor satışları (ETİMADEN, 2012) ve (b)Eti Maden'in yurtdışı bor satışları (ETİMADEN, 2013)

(a)

Yurtiçi Bor Satışı	Cam	Seramik	Metal Sanayi	Ambalaj-Yapıştırıcı	Tarım	Deterjan-Temizlik	Diğer	Toplam
Miktar, ton	23,196	21,748	1,450	1,374	1,072	151	9,876	58,867
Pay, %	39.4	36.9	2.5	2.3	1.8	0.3	16.8	100

(b)

Yurtdışı Bor Satışı	Cam	Seramik	Metal Sanayi	Ambalaj-Yapıştırıcı	Tarım	Deterjan-Temizlik	Yalıtım	Çimento	Diğer	Toplam
Miktar, ton	23,000	26,243	3,525	1,425	1,465	350	6,676	1,750	3,539	67,980
Pay, %	33.84	38.6	5.19	2.10	2.16	0.51	9.82	2.57	5.21	100

Özder (2013)'e göre; bilinen bor mineralleri; kristal suyu içeren boratlar, bileşik boratlar (hidroksil veya diğer tuzlar ile), borik asit, susuz boratlar, borofluoritler, borosilikat mineralleri başlıkları altında sınıflandırılabilirler (DPT, 2001). Ekonomik anlamda en önemli bor mineralleri kalsiyum, sodyum, magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde bulunur ve bu elementlerine göre sınıflandırılırlar. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları, tinkal, kolemanit, üleksit, probertit, borasit, pandermit, szaybelit, hidroborasit ve kernittir (KESK/ESM, 2003).

Boraks (Tinkal) ($Na_2B_4O_7$ - $10H_2O$)

Özder (2013)'e göre; kimyasal bileşimi $Na_2B_4O_7$ - $10H_2O$ olan boraks (tinkal) monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 2–2,5 Mohs arasında değişir. Özgül ağırlığı 1,7 g/cm^3'dür. Bor içeriği % 11,3; B_2O_3 içeriği % 36,5'dir. En belirgin özelliği suda kolay çözünmesidir. Çözünürlük ve çözünme hızı, sıcaklık ile artar. Genellikle renksiz ve saydam olmasına karşın, bünyesindeki diğer bileşenlere göre pembe veya sarımsı gri renklerde taşıyabilmektedir (Ediz, ve ark., 2001). Tinkal çabuk bozunarak, suyunu kaybederek tinkalkonite ($Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 3H_2O$) dönüşebilir. Killer ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Türkiye'de Eskişehir-Kırka yatağında bulunmaktadır (DPT, 2001).

Kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}$ - $10H_2O$)

Özder (2013)'e göre; killer içinde cevher boşluklarında iri, parlak, saydam kristaller halinde bulunur. Türkiye'de Emet, Bigadiç, Kestelek yataklarında ve dünyada A.B.D'de bulunur. Kolemanit minerali monokliniktir. Kimyasal bileşimi $Ca_2B_6O_{11}$ - $10H_2O$'dur. Beyaz-gri ve yeşilimsi gri gibi tipik renkleri vardır. Sertliği 4–4,5 Mohs ve özgül ağırlığı 2,5 -2,4 g/cm^3'dür. Suda çok düşük bir çözünürlüğe sahip olup, asitte kolay çözünmektedir. Bor içeriği % 15,7; B_2O_3 içeriği %50,8'dir (Ediz ve Özdağ., 2001).

Çizelge 2.10 Bor minerallerinin çeşitleri ve hakkında bilgi (BOREN, 2014c)

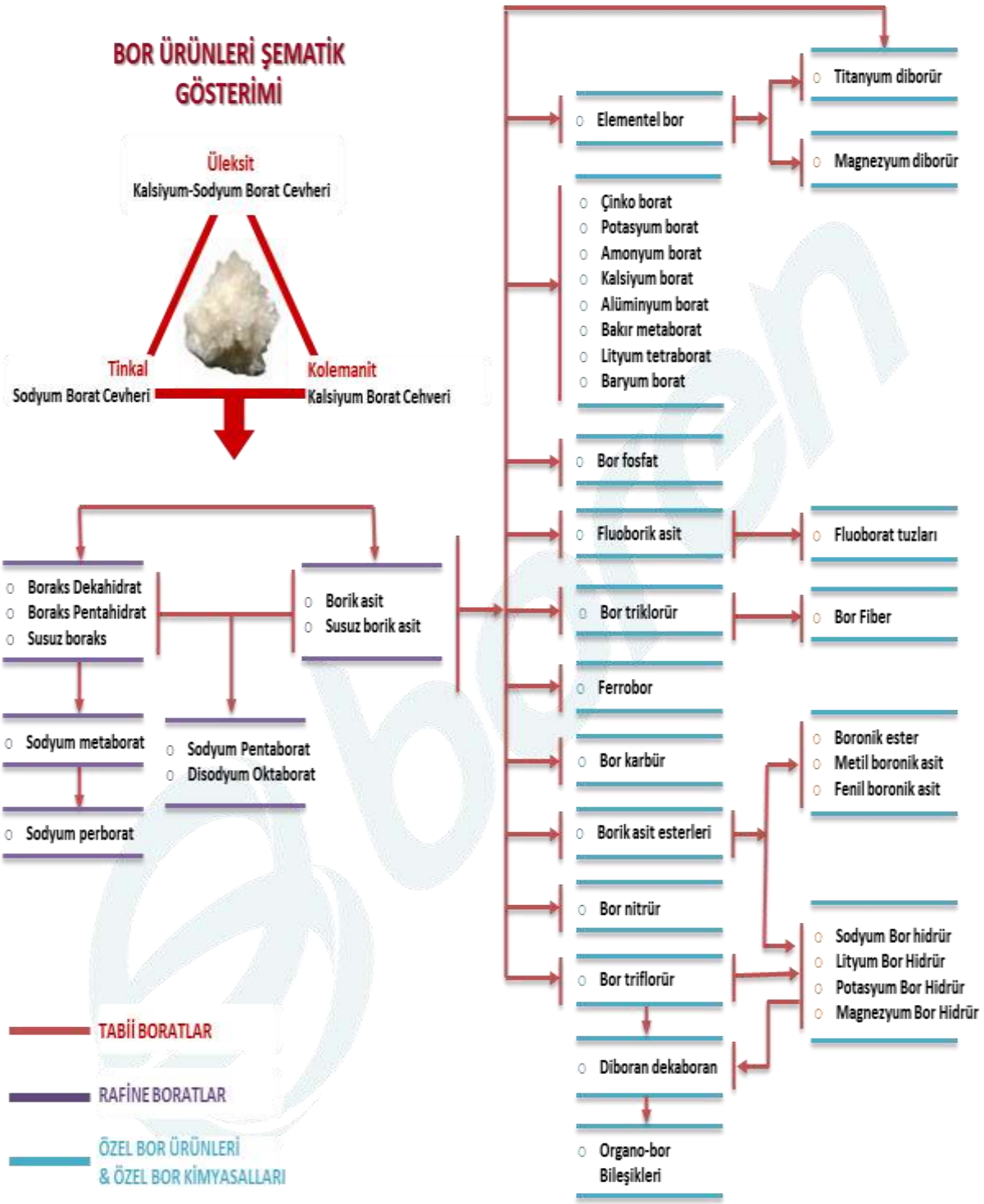
Tip	Mineral	Bileşim	% B_2O_3	Notlar
Hidrojen Boratlar	Sassolit	H_3BO_3	56,3	Doğal borik asittir ve ilk kez İtalya'da üretilmiştir.
Sodyum Boratlar	Tinkal (Borax)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	36,5	Kırka, ABD, Arjantin, Bolivya, Hindistan
	Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7.5H_2O$	48,8	Genellikle aksesuar olarak kullanılmaktadır.
	Kernit (Rasorit)	$Na_2B_4O_7.4H_2O$	51,0	Kernit yatakları Arjantin'in Tincalayu ve Blanca bölgelerinde bulunmaktadır. Ayrıca Türkiye, ABD ve Çin'de vardır.
Sodyum-Kalsiyum Boratlar	Üleksit (Boronatrokalsit)	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	43,0	Üleksit yatakları, Şili, ABD, Peru, Sırbistan, Bolivya, Çin ve Türkiye'de bulunmaktadır.
	Probertit (Kramerit)	$NaCaB_3O_9.5H_2O$	49,6	ABD'de Death Valley bor yataklarında bulunmaktadır.

Çizelge 2.10 Devamı

Tip	Mineral	Bileşim	% B_2O_3	Notlar
Kalsiyum Boratlar	Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	50,8	En büyük rezerv Türkiye'dedir.
	Pandermit (Priseit)	$CaB_{10}O_{19}.7H_2O$	49,8	Peru, Bigadiç ve Kırka bor yataklarında bulunmaktadır.
	Nobleit	$CaB_6O_{10}.4H_2O$	62,0	ABD'de Death Valley bor yataklarında bulunmaktadır.
	İnyoit	$Ca_2B_6O_{11}.13H_2O$	37,6	ABD'de Death Valley bor yataklarında bulunmaktadır.
	Meyerhofferit	$Ca_2B_6O_{11}.7H_2O$	46,7	ABD'de Death Valley bor yataklarında bulunmaktadır.
Kalsiyum Borosilikatlar	Datolit	$CaBSiO_4OH$	24,9	Datolit yatakları esas olarak Rusya'nın Doğu bölgelerinde ve Kazakistan'da bulunmaktadır.
	Danburıt	$CaB_2Si_2O_8$	28,3	Danbury, Connecticut,ABD
	Havlit	$Ca_4Si_2B_{10}O_{23}.5H_20$	44,5	Bigadiç, Susurluk
Magnezyum Boratlar	Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}.6H_2O$	50,5	Arjantin'de kolemanit ile birlikte hidroborasit oluşumu da bulunmakta ve ağırlıklı olarak seramik sanayinde kullanılmaktadır. Ayrıca Kazakistan ve Türkiye'de vardır.
	İnderborit	$CaMgB_6O_{11}.11H_2O$	41,5	İnder Gölü,Kazakistan
	Aşarit (Szaybelit)	$MgBO_2OH$	41,4	Bu mineral oluşumu ağırlıklı olarak Kazakistan ve Çin'de bulunmaktadır.
	Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62,2	Türkiye'de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında oldukça sık görülür. Kolemanit, üleksit bazen tünelit ve veaçit-a ile birlikte rastlanır.
	Kurnakovit	$Mg_2B_6O_{11}.15H_2O$	37,3	İnder Gölü,Kazakistan
	İnderıt	$MgB_3O_3(OH)_5•5(H_2O)$	37,3	İnder Gölü,Kazakistan
	Suanit	$Mg_2B_2O_5$	46,3	Suan,Kuzey Kore
	Kotoit	$Mg_3B_2O_6$	36,5	Bundjiro Koto (1856-1935)
	Pinnoit	$MgB_2O_4.3H_2O$	42,5	Almanya ve Death Valley,Kaliforniya
Diğer Boratlar	Kahnit	$CaAsBO_6.2H_2O$	11,7	Emet,Kütahya
	Vonsenit	$(Fe,Mg)_2FeBO_5$	10,3	Magnus Vonsen (1879-1954), Riverside, Kaliforniya
	Ludvigit	$(Fe,Mg)_4Fe_2B_2O_7$	17,8	Ernst Ludwig (1842-1915)
	Tunelit	$SrB_6O_{10}.4H_2O$	52,9	George Tunnel (1900-1996)
	Bakerit	$Ca_4B_4(BO_4)(SiO_4)3(OH)3•(H_2O)$	27,9	Death Valley, Kaliforniya
	Searlesit	$NaBSi_2O_5(OH)_2$	17	Searles Gölü,Kaliforniya
	Teepleit	$Na_2B(OH)_4Cl$	21,7	John Edgar Teeple (1874-1931), Searles Gölü, Kaliforniya

Çizelge 2.11'de bor ürünleri hakkında şematik bilgi yer almakta olup Şekil 2.8'de ise bazı bor cevherlerine ait resimler bulunmatadır.

Çizelge 2.11 Bor ürünleri hakkında şematik bilgi (BOREN, 2014d)

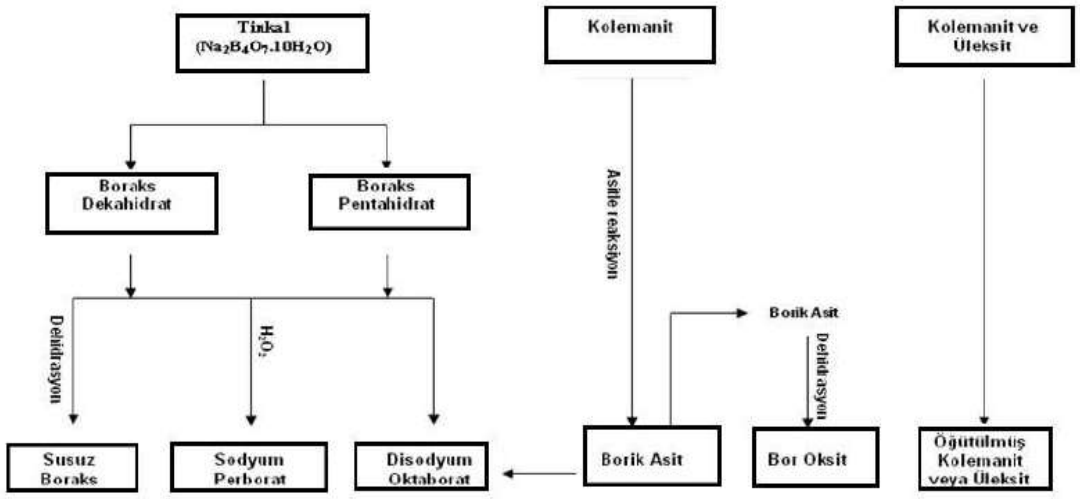




Şekil 2.8. Bazı bor cevheri resimleri

2.6. Bor Ürünleri Üretim Yöntemi

Bor mineralleri, çeşitli madencilik yöntemleri kullanılarak elde edildikten sonra fiziksel işleme tabi tutularak zenginleştirilir. Daha sonra, konsantre bor denilen zenginleştirilmiş ürünler, kimyasal süreçlere tabi tutularak rafine edilir ve çeşitli bor kimyasallarına dönüştürülür. Örneğin, boraks pentahidrat sodyum bazlı tinkal mineralinden, borik asit ise kalsiyum bazlı kolemanit mineralinden elde edilir. Bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün üretimine ilişkin diyağram Şekil 2.9'de verilmiştir.



Şekil 2.9 Bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün üretimi (ETİMADEN, 2012)

Bazı Önemli Bor Kimyasalların Üretim Prosesleri

· *Boraks Pentahidrat:* Boraks santrifüjlerinden ayrılan nemli boraks dekahidrat kristalleri belli bir sıcaklığa ulaşmış pentahidrat reaktörlerine beslenir. Reaktörden alınan doymuş çözelti; çöktürme, filtreleme, kristalizasyon, kurutma işlemlerinden geçirilerek minimum %47,8 B_2O_3 tenörlü boraks pentahidrat ürünü elde edilir.

· *Borik Asit:* Konsantre kolemanit cevheri; kırma, öğütme, sülfürik asit ile reaksiyon, filtreleme, kristalizasyon ve kurutma işlemlerinden geçirilerek minimum %56 B_2O_3 tenörlü borik asit ürünü elde edilir.

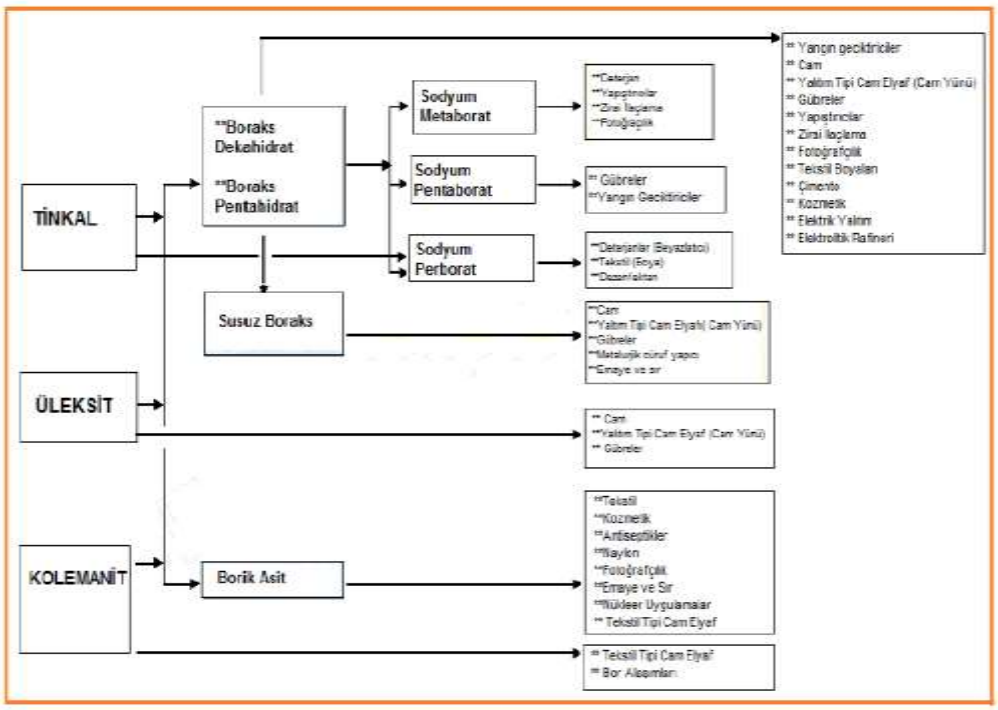
· *Bor Oksit:* Bor oksit üretimi, borik asitin kristal suyunun uzaklaştırılması ile gerçekleşir. Bunkerden alınan borik asit kurutucuya beslenir. Kurutma, soğutma, eleme işleminden sonra elde edilen bor oksit depolanır.

· *Kalsine Tinkal:* Tuvönan tinkalin döner fırında kalsine edilmesi ile bünye suyunun uzaklaştırılarak 1-5 mol arasında değişen %45-62 B_2O_3 içerikli mikronize kalsine tinkal elde edilir.

· *Susuz Boraks:* Boraksın kalsine edildikten sonra ergitme fırınında yaklaşık 980 ^oC'de ergitilmesi sonucunda elde edilir. Ergimiş boraks yeterli akışkanlığa ulaştığında fırın dışına alınır ve su soğutmalı tamburlardan geçirilerek amorf yapıda susuz boraks elde edilir. Elde edilen ürün pazarlanmak üzere kırıcılardan geçirilir (ETİMADEN, 2012).

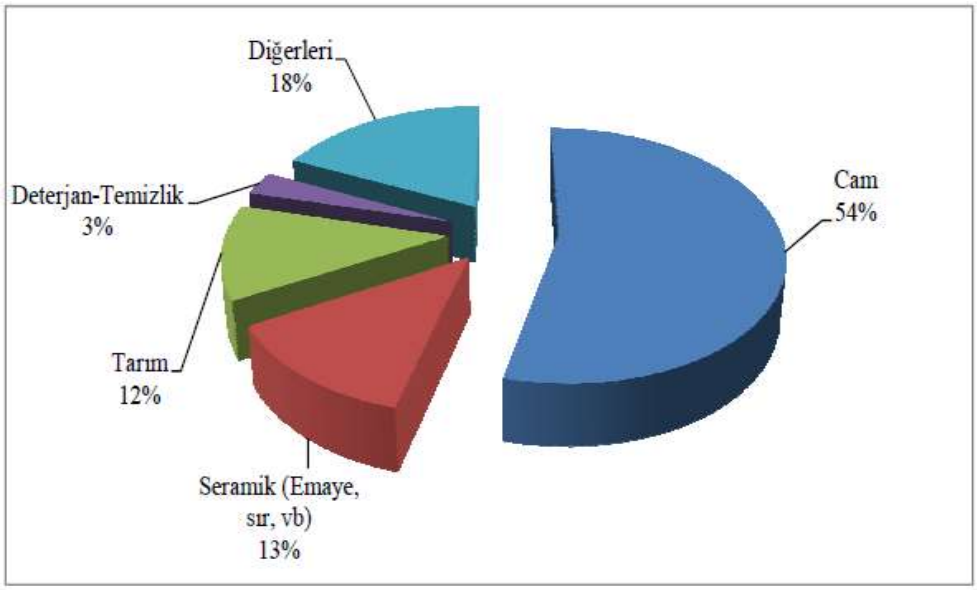
2.7. Bor Sektörel Kullanım Alanları ve Bor Atığı

Bor nihai kullanım alanı olan sektörlerde çoğunlukla bor kimyasalları şeklinde tüketildiği gibi konsantre bor olarak doğrudan da tüketilebilmektedir. Bor ürünleri; uzay ve hava araçları, nükleer uygulamalar, askeri araçlar, yakıtlar, elektronik ve iletişim sektörü, tarım, cam sanayi, kimya ve deterjan sektörü, seramik ve polimerik malzemeler, nanoteknolojiler, otomotiv ve enerji sektörü, metalurji ve inşaat gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Şekil 2.10'de çeşitli bor ürünlerinin tüketim alanlarını göstermektedir.



Şekil 2.10. Çeşitli bor ürünlerinin tüketim alanları (ETİMADEN, 2012)

Tüketilen bor ürünlerinin %85'e yakını cam (yalıtım tipi cam elyafı, tekstil tipi cam elyafı, borosilikat cam), seramik-frit, tarım ve deterjan sektörlerinde yoğunlaşmıştır (ETİMADEN, 2013). Şekil 2.11'de bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı verilmektedir.



Şekil 2.11 Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı (ETİMADEN, 2012)

Bor endüstrisinde açığa çıkan atıkları genel olarak sınıflandırmak gerekirse; açık ocaklardan cevher çıkarılırken açığa çıkan atıklar, cevher zenginleştirilirken açığa çıkan katı ve sıvı konsantratör atıkları ve rafine bor ürünleri üretilirken açığa çıkan katı ve sıvı atıklardır (Özder, 2013).

Ülkemizde her yl bor mineralleri üretimi sırasında 600.000 ton atık ortaya çıkmaktadır. Türkiye'nin en büyük bor işletmelerinden olan, Eskişehir Eti Maden İşletmeleri Kırka Bor İşletmesi'nde hâlihazırda 6 adet atık barajı mevcut olup her 4 yılda bir yeni bir atık barajına ihtiyaç duyulmaktadır (Batar ve ark., 2009).

Özder (2013) tarafından yapılan çalışmada, Balıkesir-Bigadiç atıkları, montmorillonit, jips ve kalsit ihtiva etmektedir. Bor atıklarının kil içeriği bakımından zengin oluşu, söz konusu atıkların değerlendirilmesine yönelik bilimsel çalışmaları; seramik başta olmak üzere, tuğla ve çimento sektörüne yönlendirmiştir. Bu çalışmalarda, bor atıklarından yeni bir ürün eldesinin yanında, bu ürünlerin fiziksel ve fîzikomekanik özellikleri üzerindeki etkisine yer verilmesi dikkat çekilmesi gereken bir diğer husustur. Bor atıklanmn çeşitli sektörlerde hammadde veya katkı maddesi olarak

kullanımına yönelik Türkiye'de yapılan çalışmalar, değerlendirildikleri alanlara göre gruplandırılarak verilmiştir (Yaman, 1997; Yeşilkaya, L., 1989).

2.8. Farklı Adsorban Maddeler ile Yapılan Akademik Çalışmalar

Su ve atıksulardan boyar maddelerin gideriminde uygulanan arıtma metotlarının (fenton, membran, UV, ozon, kimyasal oksidasyon v.b.) birbirine olan üstünlüklerini belirlemede bazı kriterler öne çıkmaktadır. Bunların başında arıtılacak olan atıksuyun ve/veya suyun muhteviyatı, oluştuğu kaynak, spesifik kirletici kompozisyonu, meteorolojik ve bölgesel özellikler v.b. gibi parametreler bulunmaktadır. Bunların arasında yer alan adsorpsiyon mekanizması, adsorban kullanımı çeşitliliği ile çok zengindir. Kullanılacak adsorbanın seçimi ve uygulanacak dozların belirlenmesi gerek arıtma verimi gerekse maliyet açısından çok önemlidir. Bu nedenle atıksu arıtımında daha ucuz ve kolay elde edilebilir adsorbanlarla ilgili pek çok çalışma yapılmaktadır.

Adsorpsiyonda yüksek verimi nedeniyle en çok kullanılan adsorban maddesi aktifleştirilmiş karbondur (Akgün, 1999). Aktif karbon ile yapılan çalışmalarda bugüne kadar iyi sonuç alınmıştır. Ancak, aktif karbon pahalı bir adsorbandır Aktif karbonun veriminin yüksek olmasına rağmen maliyetininde yüksek olması (Ramakrishna ve Viraraghavan, 1997; El Geundi, 1991), daha ucuz aktif karbona alternatif adsorbanların araştırılmasına neden olmuştur (Yılmaz, 2007). Doğal killer, zeolit, termik santral uçucu külleri, turba (çürümüş bitkilerden oluşan yer kömürü), demir çelik cürufu, uçucu kül, çin külü, mısır koçanı, ağaç talaşı ve silisli toprak gibi doğal veya zirai/endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan son veya yan ürünlerin adsorban olarak kullanımı ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Son yıllarda boyar maddelerin adsorpsiyonunda organik potansiyelde ayrıca ekonomik malzemelerin kullanılması yaygınlaşmakta ve bu amaçla farklı malzemeler araştırma konusu olmakta ve renk gideriminde kullanılmaktadır.

Meyve atıkları, cüruf, kayısı çekirdeği, ceviz kabuğu, bentonit kili, mısır koçanı, fıstık kabukları, pirinç kabukları, pamuk artıkları ve diğer tarımsal atıklardan (Al-Degs, ve ark., 2000; Yoo, ve ark., 2001; Aksu, 2005; Can ve Yıldız, 2005; Chen, ve ark., 2005; Yener, ve ark., 2006; Gürkan ve Çoruh, 2012) elde edilen malzemeler denenmiş ve renk gideriminde değişik ölçülerde başarılı olunmuştur.

Zeferino ve ark., (2014), tarafından yapılan çalışmada adsorban olarak hindistan cevizi kullanılmıştır. Hindistan cevizi ağacıda kullanılabilmekte fakat ana ürün örneğin hindistan cevizi içi ve yağı, hindistan cevizi sütü, laurik asit, elyaf, un ve hindistan

cevizi suyu (olgunlaşmamış meyvede) meyveler içermektedir. Bu ana ürünlerin örneğin kompozit uygulamalar, sabunlar, bazı içeçekler, hayvan yemleri, detarjanlar ve kozmetik gibi kullanıldığı farklı alanlar da bulunmaktadır (Silva ve ark., 2000). Alternatif düşük maliyetli biyosorbanlar atıksudan mevcut olan kirletici (metal iyonları, boyalar ve diğer doğal ve inorganik maddeler) maddelerin çıkarılması için kullanılabilir. Daha önce sulu çözelti içinde çeşitli metal iyonları tutmak için, adsorban olarak hindistan cevizi lif kullanıldığı bildirilmiştir (Sousa ve ark., 2007).

Turba, sert kömür ve kahverengi kömür de adsorban olarak kullanılabilir, fakat bunlar modern standartlara uymamaktadır. Aktif alümina ve alüminyum oksit de adsorban olarak kullanılmaktadır. Çöktürücü ve yumaklaştırıcıların ilavesi ile alümina ve benzerlerinin etkisi artar (Özdemir, 2007).

Haşhaşın kapsülünde ihtiva ettiği alkaloidlerinden (Morfin, Thebain, Kodein, v.s), %44-54 yağ ihtiva eden tohumundan (yağ sanayinde, pasta ve börek yapımında, çerez olarak), küspesinde hayvan yemi olarak, sapından da yakacak olarak faydalanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada haşhaş sapının selülozik özelliğinden dolayı adsorpsiyon çalışmasında adsorban madde olarak kullanılmıştır (Karacanlı, 2011).

Atıksu arıtımında birçok farklı adsorbanın yanında zeolitler de kullanılmaktadır. Zeolitler oluşum bakımından volkanik ve sedimanter zeolitler olmak üzere iki ana gruba ayrılabilir. Volkanik zeolitler, bazaltların oyuk ve çatlaklar boyunca yerleşmiştir. Magmatik aktivitenin son asamasını temsil eden sıvı çözeltilerin etkisiyle kristal hale gelmislerdir. Zeolitleşme, lav ile kısmen ekzotermik hidrasyon reaksiyonlarından ve kısmen de yeraltı sıcaklık gradyanı etkisiyle ısınan meteorik suyun reaksiyonu sonucunda oluşur. Sedimanter zeolitler ise sedimanter kayaçlarda genelde volkanik esaslı sedimanların göl veya yüzey suyu ile alteresyonu sonucu oluşmuş önemli zeolit mineralleri analsim, klinoptilolit, mordenit, filipsit, erionit, lömontit, sabazit, wairakit ve ferrierit'dir (Ersoy, 2000; Özdemir, 2007).

Etçi tarafından 2008 yılında yapılan çalışmada adsorban madde olarak olarak beydellit kullanmıştır.

Tuz Gölü (Konya-Türkiye)'nden izole edilmiş olan dört adet Dunaliella cinsine ait izolat kullanılarak Dunaliella türlerinin renk giderim kapasitelerine bakılmıştır (Kaçka, 2010).

Farklı bir çalışmada ağır metal gideriminde adsorban olmak üzere laboratuvara getirilen kayısı çekirdeğinin ağacı (*P.armeniaca)* ve sığır kuyruğu bitkisi

(s*crophulariaceae* *Verbascum* cheiranthifolium BOISS.var.cheiranthifolium) kullanılmıştır (Köysüren, 2013).

Adsorpsiyon sisteminde Cd(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II) ve Cr(VI) iyonlarının kimyasal olarak modifiye edilmiş ağaç malzemeleri (çam kabuğu, çam kozalağı ve meşe talaşı) adsorban olarak kullanılarak giderimi incelenmiştir (Argun, 2007).

Ayrıca birçok adsorpsiyon mekanizmasındaki arıtım çalışmasında kullanılan bazı adsorbanlar karşımıza çıkmaktadır. Bunlar ise; modifiye hindistan cevizi kabuğu ve kil (Nalçak, 2012), pirina (Koçer, 2013), vermikülit (Uysal, 2012), perlit (GP) ve mangan oksit ile modifiye edilmiş GP (Mn-MGP) (Şahinoğlu, 2013), sepiyolit (Küncek, 2007) gibi daha birçok farklı adsorban bulunmaktadır.

Türkman ve ark. (2001) tarafından Manisa kentinden getirilen klinoptilolit zeolitinin, endüstriyel atıksulardan kurşun uzaklaştırma çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada kesikli deney düzeneğinde, farklı karıştırma zamanları, karıştırma hızları ve Pb^{+2} konsantrasyonları için sentetik su ve kurşun-çinko madeni işleme tesisi ham atıksu numunelerinde sürekli akışlı kolonda yapılmıştır. Aktive edilmiş zeolit için 5 ve 10 dakika karıştırma sürelerinde kurşun giderme verimi aktive edilmemişe göre %11-%15 daha fazla olmuştur. Aktive edilen zeolitin 30 dk. karıştırma süresi sonunda maksimum giderme verimi %98 olarak belirlenmiştir. 110 mg/L kurşun içeren kurşun-çinko madeni ham atıksuyu, 5 g aktive edilmiş klinoptilolit kolonundan geçirilmiş ve yüksek giderme verimi elde edilmiştir (Türkman ve ark., 2001)

Elmacı ve ark. (2005) tarafından yapılan araştırmada, yaygın olarak kullanılan 3 alg türü (*Chara* sp., *Cladophora* sp. ve *Chlorella* sp.) sentetik olarak hazırlanan bir hidroliz boyar maddenin Remazol Turkish Blue-G ve Zn(II), Cd(II), Co(II) ağır metallerinin biyosorpsiyonu icin kullanılmıştır. Kesikli olarak yürütülen denemelerde, değişik boyar madde (40-100 mg/L) ve ağır metal konsantrasyonu (20-60 mg/L) ve değişen pH aralığından (2,0-8,0) alg türlerinin biyosorpsiyon karakteristikleri araştırılmıştır. En iyi giderimin sağlandığı optimum pH *Cladaphora* sp. ile yapılan çalışmada Cd(II), Zn(II) ve Co(II) için sırasıyla; 6,0; 5,0 ve 5,0; *Chara* sp. ile yapılan çalışmada 6,0; 5,0 ve 6,0; *Chlorella* sp. ile yürütülen çalışmada 5,0; 6,0 ve 5,0 olarak belirlenmiştir. Ağır metal çalışmasında en iyi giderim *Cladophora* sp. ile elde edilmiştir. Boyar madde giderimin de üç alg turu için optimum pH 2,0 olarak bulunmuştur. Boyar madde ile yapılan çalışmada en iyi giderim verimi ise *Chlorella* sp. ile elde edilmiştir (Elmacı ve ark., 2005).

Yılmaz (2007) tarafından yapılan çalışmada, sulu çözeltiden bazik özellikteki Astrazon Blue BG, Astrazon Red 6B ve Astrazon Yellow 7 GLL boyar maddelerinin düşük maliyetli toz bentonit kili kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle giderimi amaçlanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinde, farklı pH aralıklarında adsorpsiyon kapasitesinin çok farklılık göstermediği belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği üzerine boya konsantrasyonun etkisi için 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L, adsorban miktarının etkisi için 0.05, 0.1, 0.5 ve 1 g/L arasındaki değerlerle çalışılmıştır. Deneyler 25 ^{0}C sıcaklık ve 100 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Denge adsorpsiyon kapasitesi ve yüzde giderimi sırasıyla 100 mg/L başlangıç boya derişiminde ilk 5 dk'lık temas süresinde Astrazon blue BG için 97.21 mg/g (94.34), Astrazon Red 6B için 194.01 mg/g (%97.40), Astrazon Yellow 7GLL için 94.4 mg/g (%94.40)'dır (Yılmaz, 2007).

Küncek (2007) tarafından yapılan çalışmada, ultrasonik işlem sırasında oluşan akustik kavitasyonun sepiyolit minerallerinin özgül yüzey alanları üzerine etkisi ve bunun sonucunda metilen mavisi (MB) boyar maddesinin ve Pb^{2+} iyonlarının sepiyolit minerali üzerine adsorpsiyonu ve adsorpsiyon modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerali adsorban olarak kullanılmıştır. 322,09 m^2/g olarak ölçülen sepiyolit mineralinin özgül yüzey alanı 5 saatlik ultrasonik işlem uygulaması sonunda 487,36 m^2/g'a çıkarılmıştır. Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit mineralleri üzerine MB boyar maddesi ve Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu için yapılan denge çalışmalarında adsorpsiyon dengesi en iyi Langmuir izotermi ile ifade edilebilmiştir. MB boyar maddesi için doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerallerinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 72,46 mg/g ve 120,48 mg/g olarak bulunmuştur. Pb^{2+} iyonları için doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerallerinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 112,36 mg/g ve 208,33 mg/g olarak bulunmuştur (Küncek, 2007).

Fakı (2007) tarafından yapılan çalışmada, zeolit yataklı kolon reaktörde gerçekleştirilen deneylerde tekstil endüstrisinde boyama işlemlerinde kullanılan Everzol Yellow 3 RS H/C reaktif azo boyar maddesi ile hazırlanan boya çözeltisi, yapay atıksu ve gerçek tekstil atıksuyu kullanılmıştır. Adsorban malzeme zeolit Manisa-Gördes yöresinden temin edilmiştir. Doğal zeolitin yüzeyi reaktif boyayı adsorplama kabiliyetini artırmak için tipik kuatarner amin yüzey aktif maddesi hegzadesil trimetil amonyum bromür (HTAB) ile modifiye edilmiştir. Kesikli sistem adsorpsiyon deneylerinde, HTAB-zeolitine boyar madde adsorpsiyonunda, başlangıç boya

konsantrasyonu (15-90 mg/L), adsorpsiyon süresi, sıcaklık (22°C, 30°C ve 36°C) ve malzeme tipinin (İncal ve Enli zeolitleri) etkileri incelenmiştir. Kesikli sistem denge değerlerinden Langmuir ve Freundlich izotermleri hesaplanarak deneysel verilerin Freundlich izotermine daha uygun olduğu saptanmıştır. 3 g/L HTAB ile modifiye edilen zeolit yatak en iyi performansı göstermiştir. 25 cm yatak yüksekliği 50 cm'ye göre ve İncal zeoliti Enli zeolitine göre biraz daha iyi performans göstermiştir. Zeolit yatakta, gerçek tekstil atıksuyundan renk giderim verimi boya çözeltisi ve yapay atıksuya göre daha düşük kalmıştır. Rejenerasyon çalışmalarında, pH=12'de 1.5 g/L NaOH ve 30 g/L NaCl içeren çözelti kullanılmış ve farklı sıcaklıklarda (30°C ve 60°C) çalışılarak en uygun rejenerasyon şartları araştırılmıştır. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen rejenerasyon islemi daha verimli olmuştur (Fakı, 2007).

Filiz (2007) tarafından yapılan çalışmada, mezbaha işlemlerinin sonrasında atık olarak açığa çıkan hayvan kemiklerinden elde edilen HA (Hidroksiapatit) ile yumurta ve kabuklu deniz canlılarının kabuklarından elde edilen kalsiyum esaslı maddelerin, sulardan ağır metallerin giderilmesinde adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır (Filiz, 2007).

Ko ve ark. (2004) ağırlıkça % 70-76 Kalsiyum hidroksiapatit (CaHAP) içeren kemik ile sulu çözeltilerden Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının giderimini incelemişlerdir. Kolon ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında metal iyonlarının çoklu bileşimleri kullanılmıştır (Cu-Cd, Cu-Zn, Cd-Zn). Adsorplanabilme kapasiteleri kıyaslandığında maksimum adsorplanabilen metal iyonunun Cu(II), en az adsorplanabilen metal iyonunun ise Zn(II) olduğu görülmüştür (Ko ve ark., 2004; Filiz, 2007).

Koçer (2013) tarafından yapılan çalışmada, prina, sulu çözeltiden Malaşit yeşili boyar maddesinin adsorpsiyonu için bir adsorban olarak kullanılmıştır. Prina yüzeyine Malaşit yeşili'nin adsorpsiyonu üzerine, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, çözelti pH'sı, adsorban dozu ve sıcaklığın etkisi zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Ayrıca, iyonik şiddet, desorpsiyon, izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmalar da gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon dengesine 120. dakikada ulaşılmıştır. Artan konsantrasyon, sıcaklık ve pH ile adsorplanan boya miktarının arttığı, iyonik şiddetin artması ile adsorpsiyonun azaldığı tespit edilmiştir. Tüm deneysel şartlar altında maksimum adsorpsiyonun %98,69 olduğu görülmüştür (Koçer, 2013).

Bozkan (2012) tarafından yapılan diğer doğal malzeme çalışmasında, sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemi ile boyar madde giderimi çalışılmış ve adsorban olarak

pirina kullanılmıştır. Çalışmanın etkinliğini kanıtlayabilmek üzere süreye, doza, hıza, sıcaklığa ve pH'ya bağlı çalışarak optimum düzeyde en iyi verim elde edilmeye çalışılmıştır. Deneylerde "Metilen Mavisi ve Kristal Violet" boyar maddeleri ile hazırlanan sulu çözeltinin arıtılması için süre (dk), doz (mg), hız (rpm), sıcaklık (^{0}C), pH parametreleri denenmiştir. Çalışma sonucunda Metilen Mavisi için; optimum süre 60 dakika, optimum doz 175 mg/200 mL, optimum hız 250 rpm, optimum sıcaklık 25 ^{0}C, optimum pH 10 olarak bulunmuştur. Kristal Violet için; optimum süre 120 dakika, optimum doz 175 mg/200 mL, optimum hız 200 rpm, optimum sıcaklık 25 ^{0}C,optimum pH 10 olarak bulunmuştur (Bozkan, 2012).

Zirai atıklar ile çevresel kirleticilerin giderilmesine örnek olarak, Yüksek ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışma gösterilebilir; çalışmaya göre Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) gibi ağır metallerin pirinç kabuklarıyla metal kaplama endüstriyel atıksudan adsorbsiyonu potansiyel düşük maliyetli doğal materyal ile arıtım yöntemi araştırılmıştır (Yüksel ve ark., 2007).

Bilgin ve Balkaya (2003) tarafından yapılan çalışmada, Konya yöresine ait merinos koyun yünü kullanılarak herhangi bir ön işlemden geçirilmeden yünün kurşun adsorpsiyonunda kullanımı araştırılmış ve elde edilen sonuçlar farklı yünler kullanılarak gerçekleştirilen benzer çalışmaların sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda, atıksudan kurşun adsorpsiyonuna yün miktarı ve temas süresinin etkisi incelenmiştir

Nuhoğlu ve Malkoç (2007) tarafından yapılan çalışmada ise, bir işletmeden temin edilen, palamut kabuk ve kadehlerinden tanenli madde ve valeks elde edildikten sonra oluşan palamut meşesi atıkları ile kesikli adsorpsiyon sistemlerinde Cr(VI) iyonlarının giderimi çalışılmıştır.

Bentli ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmaya (2002) göre cevher zenginleştirme tesislerinden çıkan atıklar genellikle ince boyutlu katı veya pülp halindedir. Çevre bilinci gelişmeden önce bu atıklar maden alanlarının yakınındaki sahalara, artık barajlarına, denizlere, göllere veya nehirlere boşaltılmaktaydı. Günümüzde ise zenginleştirme tesis atıklarndan yararlanmak veya eğer bu mümkün değilse en uygun biçimde bertaraf etme yoluna gidilmektedir. Gelişmiş ülkeler başta olmak üzere, Dünya'nın birçok ülkesinde araştırmacılar ve işletmeler bu konuda yoğun çaba harcamaktadır. Yapılan araştırmalar daha çok yapı malzemeleri üretimine, cam ve seramik endüstrilerine hammadde hazırlamaya yöneliktir (Bentli ve ark., 2002).

Baştuğ (2008) tarafından yapılan çalışmada, Cd^{2+}, Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının palmiye kabuğu kökenli aktif karbon kullanılarak sulu çözeltilerden adsorpsiyonu ve borik asitin etkisi incelenmistir. Elde edilen sonuçlara göre Pb^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonun optimum pH değerleri 5, Cu^{2+} adsorpsiyonunun optimum pH değeri 6 olarak bulunmuştur. Cu^{2+} ve Cd^{2+} adsorpsiyonu 40 dk'da dengeye ulaşırken, Pb^{2+} adsorpsiyonu 50 dk'da dengeye ulaşmıştır. Pb^{2+} ve Cd^{2+} için optimum adsorban dozu 350 mg/300 ml, Cu^{2+} için optimum adsorban dozu 70 mg/50 ml olarak bulunmuştur. Elde edilen deneysel veriler hem lineer hemde non lineer regresyon modeli ile açıklanmıştır. Her üç metal iyonunun adsorpsiyonu için optimum sıcaklıgın 25 ^{0}C olduğu belirlenmiştir. Her üç metal iyonunun adsorpsiyonunun başlangıç metal konsantrasyonu artısı ile arttığı gözlenmiştir (Baştuğ, 2008).

Eti Bor A.Ş. Emet Bor İşletmesi tarafından üretilen tüvenan kolemanit cevherinin tenörü %27-29 B_2O_3'tür. Tüvenan cevherin zenginleştirilmesi amacı ile 1972 yılında kurulan konsantratör tesisinde, %38-45 B_2O_3 tenörlü satılık konsantreler üretilirken, tesisin teknolojisi gereği -3mm malzeme atık barajına gönderilmektedir. Yeni baraj atığının tenörü ortalama %14-16 B_2O_3 iken, eski baraj atığının tenörü %17-24 B_2O_3 arasındadır. Bu durumun ülkemiz açısından bir kayıp olduğu düşünülerek, eski barajdaki atığın yeniden değerlendirilebilirliği araştırılmıştır (Erkan ve ark., 2003). Jig ve sallantılı masa deneylerinden, bir ön konsantre niteliğindeki ürün %22.31 B_2O_3 tenör ve %42.38 B_2O_3 verimi ile elde edilmiştir. Denemeler arsenik minerallerinin de flotasyon yönteminde %3.83 As tenör ve %96.35 verim ile kazanılabileceğini göstermiştir (Erkan ve ark., 2003).

Chong ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada, adsorpsiyon-flokülasyon mekanizması ile palmiye yağı değirmen (fabrika) kazanı taban külü ve uzun zincirli polimerleri veya flokülentleri kullanılarak seramik endüstrisi atıksuyundan bor giderimi önerilmektedir. Seramik endüstrisi atıksuyu bulanık ve süt rengindedir içerisinde ise 15 mg/L ile 2000 mg/L askıda katı madde bulunabilmektedir. Sonuç olarak 2 mm'den daha büyük kaba malzemeler daha uygun adsorban olduğu göstermektedir. Bor ise uygun optimizasyon şartlarından (pH=8, doz=40 gr kül/300 mL atıksu, Temas Süresi= 1 saat) % 80 oranında giderilebilmektedir (Chong ve ark., 2009).

Yılmaz ve arkadaşları (2011) tarafından yapılan çalışmada, elektro-koagülasyonda çamur ile Bomaplex Red CR-L boyasının giderim potansiyeli araştırılmıştır. Burada farklı Bomaplex Red CR-L konsantrasyonlarında, değişen çamur

miktarı, sıcaklık, pH ve karıştırma hızı kriterleri araştırılmıştır. Bomaplex Red CR-L boyasının düşük pH değerlerinden giderim veriminin yüksek olduğu görülmüştür. Elektrokoagülasyon prosesinde sulu çözeltiden giderilcek boya konsantrasyonun maksimum adsorpsiyonu pH 2'de, 0,5 gram kireçlenmiş çamuru dozunda ve 20 dakikalık temas süresinde kaydedilmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri test edilmiş olup Langmuir izotermi Freundlich izotermine göre daha uygun olduğu gözlemlenmiştir (Yılmaz, ve ark., 2011).

Petrucci ve Montanaro (2011) tarafından yapılan çalışmada, bor kaplanmış elmas elektrotu kullanılarak bir elektro-kimyasal oksidasyon prosesine tipik bir boyama prosesinin durulama ve yumuşatma tankından sonra alınan ve içerisinden Reaktif Mavisi 19 (Reactive Blue 19) boyar maddesi bulunan gerçek bir madencilik atıksuyunun arıtımı için test edilmiştir. Bu çıkış suyu esas olarak klorürler ya da sülfatları ve karbonatları boyama yardımcı maddeler ile birlikte, boyalarla karmaşık bir karışım halinde bulunmaktadır. Elektroliz sabit akım şartları altında bir bölünmemiş elektroliz hücresinde gerçekleştirilmiştir. Karbonat etkisi kapsamlı olarak pH, sıcaklık ve yanı sıra akım yoğunluğunda da araştırılmıştır. Prosesin verimliliği renk açısından, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOI) ve Toplam Organik Karbon (TOK) giderimi için değerlendirilmiştir (Petrucci ve Montanaro, 2011).

Sertkaya (2007) tarafından yapılan çalışmada, Etibor A.Ş. Kütahya Emet işletme tesisinden temin edilen kolemanit atık numunesine biyoliç ve kimyasal liç yöntemleri uygulanmıştır. Biyoliç işleminde Ç.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü'nden temin edilen *Aspergillus niger* kullanılmıştır. Biyoliç deneylerinde farklı katı oranlarındaki pH, potansiyel değişim (mV), sıcaklık, organik asit (oksalik ve sitrik asit) miktarı, % B_2O_3 çözeltiye alma verim değerlerine bakılmıştır. Biyoliç uygulamasında en iyi çözünme verimini %3 katı oranında (pH 3.98, mV 180.8 ve 32 ºC sıcaklık) % 97.31 ile kimyasal liç deneylerinde ise % 5 katı, 20 g/L asit derişimi ve 30 °C sıcaklıkta % 64.08 ile elde edilmiştir (Sertkaya, 2007).

Atar ve Olgun (2007) tarafından yapılan çalışmada, kolemanit cevheri atıkları (CW), sulu çözeltiden Asit Mavisi 062 anyonik boya (AB 062) giderilmesi için adsorban olarak kullanılmıştır. Kolemanit cevheri atıkları üzerine AB 062 boyasının adsorpsiyonu açısından temas süresi, kalsinasyon sıcaklığı, partikül boyutu, pH, adsorban dozajı ve sıcaklık parametreleri açısından incelenmiştir. Kolemanit cevheri atıklarının (CW) bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri örneğin partikül boyutu ve kalsinasyon sıcaklığı gibi boya giderimi üzerine önemli etkileri bulunmaktadır.

Adsorpsiyon mekanizmaları arasında bulunan üç basitleştirilmiş kinetik modelleri arasından yani yalancı-birinci dereceden, yalancı-ikinci dereceden ve partiküliçi difüzyon modelleri araştırmak için test edilmiştir (Atar ve Olgun, 2007).

Olgun ve Atar (2009) tarafından yapılan çalışmada, Basic Yellow 28 (BY 28) ve Basic Red 46 (BR 46) boyalarının bor işleme tesislerinden üretilen bor atığı üzerine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Denge adsorpsiyon izotermleri ve kinetik çalışmaları incelenmiştir. Kinetik çalışma sonucunda, BY 28 ve BR 46 boyalarının adsorpsiyon kinetik çalışması yalancı ikinci derece modele uyduğu görülmüştür. Sonuç olarak bor atığı (BW) bazik boyalar için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir ve adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık artışı ile biraz azaldığını gözlemlemiştir. Basic Yellow 28 (BY 28) ve Basic Red 46 (BR 46) boyalarının sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi 75.00 ve 74.73 mg/g olarak belirlenmiştir (Olgun ve Atar, 2009).

Olgun ve Atar (2009) tarafından yapılan çalışmada, Basic Blue 41 (BB 41) ve Acid Blue 225 (AB 225) boyar maddelerinin bor zenginleştirme tesisinin atığından elde edilen bor atığı ile kesikli deneyler ile adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Proses uygulamalarından başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi, pH ve adsorban dozu çalışılmıştır. Kinetik çalışmalar, her iki boya adsorpsiyonu sonucunda yalancı ikinci derece kinetiğine uygun olduğu gözlemlenmiştir. Bazik boya sorpsiyonu yüksek pH değerlerinde artmakta olup tersi durum ise asidik boyalar için geçerlidir (Atar ve Olgun, 2009).

Kesikli ve sabit yataklı reaktörde bor zenginleştirme tesisinden elde edilen bor atığının sulu çözeltiden çinko Zn(II) ve kadmiyum Cd(II) iyonlarının adsorpsiyon performansı araştırılmıştır (Atar ve ark., 2012). Arıtma prosesi işlemleri sırasında optimum şartların belirlenmesi aşamasından çözeltinin pH'ı, temas süresi, başlangıç çözelti konsantrasyonu ve adosrbent dozu gözlemlenerek elde edilmiştir. İki metal iyonu içinde adsorpsiyon çalışması sırasından 40 dakika temas süresinden hızlı bir giderim gözlemlenmiştir (Atar ve ark., 2012).

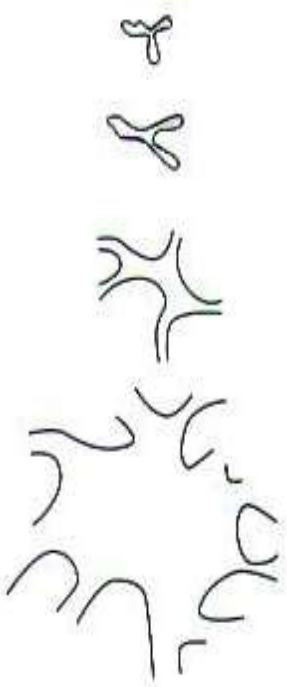
Literatür taraması ile karşımıza birçok doğal ve sentetik malzeme ile yapılmış atıksu arıtım çalışmaları çıkmaktadır. Burada adsorban olarak bor kullanımına ilişkin bazı çalışmalar örnek olarak verilmiş olup, bu çalışmalarda kullanılan malzemelerin bir kısmında farklı modifikasyon işlemleri yapılmıştır. Modifikasyon işlemleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik metodlar ile yapılabilmektedir. Örneğin; UV, ozon, ultrases, kimyasal oksidasyon, yüzey kaplama, yakma, asit ve baz ile v.b. bir çok metod bulunmaktadır.

Küncek (2007) tarafından yapılan çalışma içerisinde “20 kHz civarındaki ses dalgaları ultrasonik dalgalardır. Ultrasonik dalgalar günümüzde çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Ultrasonik dalgalar ilk olarak 1929–1935 yılında tıbbi araştırmalarda ve metal algılayıcılarında kullanılmaya başlanmıştır. Ses dalgalarının su içerisinde hızla ilerlemesi, çarptığı cisimden geri yansıması ve kaynağa dönmesi prensibiyle 2. Dünya Savası’nda denizaltı sonar cihazlarının kullanılması seklinde ortaya çıkmıştır. İlk dönemlerde daha çok Japonlar ve Ruslar tarafından geliştirilen ultrasonik sistemler 1950’li yıllara dek Amerika ve Avrupa’da çok bilinmemekte ve kullanılmamaktadır. Tüm araştırma ve geliştirmeler ilk dönemlerde tıbbi çalışmalar üzerine yoğunlaşmıştır ki bugün hala kullanılan Doppler ultrason cihazları Japonlar tarafından geliştirilmiştir (Mason ve Lorimer, 1988)” denilmektedir.

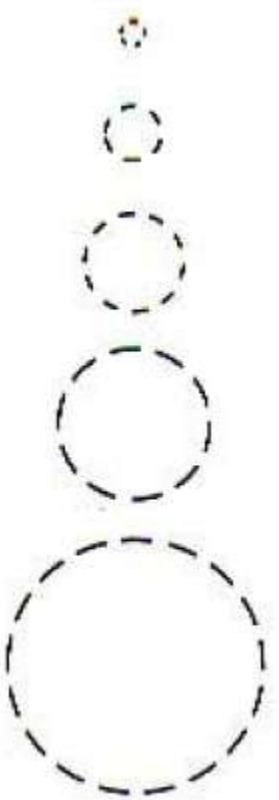
Ultrases yayıldıgı ortamda bir enerji yayan ses dalgaları üretir. Bu büyük enerji, ortam içerisinde çok hızlı bir şekilde gelisen ve patlayan/çöken gaz ve buhar kabarcıkları üretmektedir. Bu olaya “ Akustik Kavitasyon “ denir (Petrier ve ark., 1998).

Akustik kavitasyon (Ultrases uygulaması) son yıllarda bir ileri oksidasyon prosesi olarak görülmektedir ve çevre mühendisliği alanı ve bazı bilim dallarında araştırma konusu olmaktadır (Öden, 2010).

Negatif basınç yüklü, yüksek enerjili kavitasyon kabarcığı (Şekil 2.12) ve pozitif basınç yüklü düşük enerjili normal hava kabarcığı (Sekil 2.13) görülmektedir (Küncek, 2007)



Şekil 2.12 Negatif basınç yüklü, yüksek enerjili kavitasyon kabarcıgı



Şekil 2.13 Pozitif basınç yüklü, düşük enerjili normal hava kabarcığı

Küncek (2007) tarafındsn çalışmada Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit mineralleri üzerine MB boyar maddesi ve Pb^{2+} iyonlarının adsorpsiyonu için yapılan denge çalışmalarında adsorpsiyon dengesi en iyi Langmuir izotermi ile ifade edilebilmiştir. MB boyar maddesi için doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerallerinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 72,46 mg/g ve 120,48 mg/g olarak bulunmuştur. Pb^{2+} iyonları için doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerallerinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 112,36 mg/g ve 208,33 mg/g olarak bulunmustur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Araştırma konusu kapsamında desikatör, 100 – 250 – 1000 – 2000 ve 5000 mL balon joje, Nessler tüpleri, 50-100-250-1000 mL erlen, 2000 mL Nüçe erleni, 50-100-250-600 mL beher, membran filtre kağıdı 0,45 µm 47mm çap, otomatik pipet, pipet, 100-250-500-1000 mL mezür, pH metre probu, hassas terazi tartım kapları v.b. gibi birçok malzeme kullanılmıştır.

3.2. Deney Kimyasalları

Çalışma kapsamında laboratuvarda kullanılan 6 N H_2SO_4 çözeltisi, 0,1 N H_2SO_4 çözeltisi, 6 N NaOH çözeltisi, 0,1 N NaOH çözeltisi balon jojede hazırlanarak kullanılmıştır.

3.3. Deney Cihazları

*Çalkalamalı İnkübatör :*Kesikli adsorpsiyon deneylerinde bir tane ısıtmalı çalkalayıcı (ZHWY-200B, ZHICHENG Analytical Co., Ltd, Çin) kullanıldı**.** Cihazda 14 tane erlenmayer haznesi bulunmakla beraber karıştırma süresi, karıştırma hızı ve sıcaklık gibi parametreler için dijital ayar bölümleri bulunmaktadır.

*Etüv**:*** Bınder marka olan etüv cihazı ile çalışmalar tamamlanmıştır.

Saf Su Cihazı: Elektro-Mag marka M3 modelinde olan saf su cihazı laboratuvar çalışmalarında kullanılmıştır.

Isıtmalı Manyetik Karıştırıcı: VELP Scientifica ARE marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, 1~10 devir/saniye aralığında karıştırma hızına ve 50~350ºC aralığında sıcaklıklara ayarlanabilmektedir.

Spektrofotometre: Hach Lange DR 2800 UV-Visible spektrofotometre kullanılmıştır.

pH Metre: pH değerleri Hach Multi-HQ40d Instruments marka 58258-00 numaralı model masa üstü pH metre ile ölçülmüştür.

Hassas Terazi: Sartorius marka TE 214 S model hassas terazi kullanılmıştır.

Vakum Filtre Düzeneği: KNF Neuberger D-79112 model peristaltik pompa kullanılmıştır. Karıştırma işlemlerinden sonra 0,45 μm'lik membran filtrelerle çözeltiler filtrelenerek renk konsantrasyonu analiz edildi.
Ultrasonic ses banyosu: Bandelin Sonerex marka ultrasonik ses banyosu kullanılmıştır. Ses banyosunun dakika ve sıcaklık değerleri de mevcuttur.
Karıştırıcı: Heidolp Insrument marka D -91126 RZR-1 modeli tekli karıştırıcı kullanılmıştır. Cihazın hız ayarlama kısmı bulunmaktadır fakat bu çalışma kapsamında 120 watt sabit güçte çalıştırılmıştır.

3.4. Deneyde Kullanılan Adsorbanlar

Boyar madde ile hazırlanmış olan sentetik atıksuyun adsorpsiyon yöntemi ile arıtılması için kullanılacak atık malzeme Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. İşletmenin kullandığı ham bor cevheri ve tesisin zenginleştirme işlemleri sonucunda oluşan liç atığı doktora tez kapsamında kullanılmıştır. Ham cevher ve atık malzeme herhangi bir fiziksel veya kimyasal modifikasyona tabi tutulmadan arıtım etkisi araştırılmıştır. Ayrıca atık malzeme (liç atığı) HCl ile kimyasal ve ultrases ile fiziksel yöntemlerle modifiye edilmiş ve buna ek olarak HCl ve ultrases birlikte modifikasyonu yapılarak sentetik atıksudan boya giderimi verimliliği incelenmiştir.

3.4.1. Doğal Bor Cevheri

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü'nde dört adet açık işletme maden ocağından tüvenan kolemanit ve üleksit cevheri üretilmektedir. Tüvenan cevher 1980 yılında devreye giren konsantratör tesisinde zenginleştirilerek konsantre kolemanit, konsantre üleksit, 1998 yılında devreye alınan öğütme tesisinde öğütülmüş kolemanit ve öğütülmüş üleksit üretilmektedir (ETİMADEN, 2012).

3.4.2. Bor Zenginleştirme Atığı

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü tesisinde zenginleştirilerek konsantre kolemanit üretimi sırasında oluşan atıktan

alınmıştır. Bu atık malzeme laboratuvar şartlarında 103 ^{0}C'de kurutulmuş toz hale getirilip kullanılmadan önce desikatörde muhafaza edilmiştir.

3.4.3. HCl ile Modifiye Edilmiş Bor Zenginleştirme Atığı

Hidroklorik asit (HCl) aktif yüzeylerin fazlalaştırılması ve adsorplama işleminin arttırılmasını adsorbanın verimini olumlu yönde etkilemek maksadı ile kullanılmıştır. Asit ile modifikasyon işleminde amaçlanan ise mevcut adsorbanın dışarıdan ilave edilen asit ile yüzey alanın büyütülmesi ve renk tutabilme özelliğinin arttırılması ve bu şekilde giderim verimliliğinin yükseltilmesidir.

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü tesisinden alınan zenginleştirme atığı öncelikle desikatörde bekletilmiştir. Daha sonra tartılıp alınan bor zenginleştirme atığının HCl ile teması sağlanmıştır. Bu amaçla tartılan bor liç atığı 500 mL'lik behere eklenmiş ve üstüne saf su ile HCl ilave edilerek modifikasyonu yapılmıştır. Modifiye edilen malzeme 10 kez yıkanarak temizlenmiş ve arıtım için hazır hale getirilmiştir.

3.4.4. Ultrases ile Modifiye Edilmiş Bor Zenginleştirme Atığı

Ultrases yayıldığı ortamda enerji yayan ses dalgaları üretir. Bu büyük enerji, ortam içerisinde çok hızlı bir sekilde gelişen ve patlayan/çöken gaz ve buhar kabarcıkları üretmektedir. Bu olaya " Akustik Kavitasyon" denir (Petrier ve ark., 1998).

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü tesisinden alınan zenginleştirme atığının öncelikle ultrases ile teması sağlanmıştır. Bor liç atığından alınan malzeme 500 mL'lik behere eklenmiş ve üstüne saf su ilave edilerek yaklaşık 60 dakika sese maruz bırakılarak karıştırma sureti ile modifikasyonu yapılmıştır. Modifiye edilen malzeme yıkanarak temizlenmiş olup arıtım için kullanılmıştır.

3.4.5. Ultrases+HCl ile Modifiye Edilmiş Bor Zenginleştirme Atığı

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü tesisinden alınan zenginleştirme atığından alınan malzeme hem HCl ile hem de ultrases ile aynı anda modifiye edilmiştir. Bor liç atığı 500 mL'lik behere eklenmiş, üstüne saf

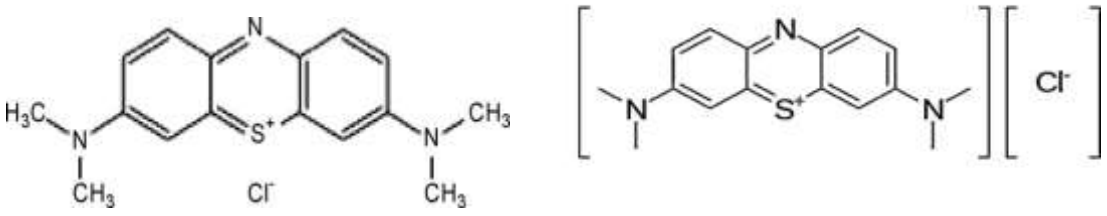
su ile HCl eklenmiş ve yaklaşık 60 dakika sese maruz bırakılarak karıştırma sureti ile modifikasyonu yapılmıştır. Modifiye edilen malzeme 10 kez yıkanarak temizlenmiş olup arıtım için kullanılmıştır.

Burada elde edilen malzemenin yüzey değişiminin ultrases ve HCl ile birlikte modifiyede sinerjik bir etki yapması ve atıksuda yer alan renk pigmentlerinin ve/veya boyar madde yapılarının daha fazla adsorbe edilerek verime olan katkısı incelenmiştir.

3.5. Deneyde Kullanılan Boyar Maddeler

3.5.1. Metilen Mavisi

Metilen Mavisi (MM), (MB, Basic Blue 9, C.I. 52015) bazik grubundan bir boyadır. Moleküler formülü $C_{16}H_{18}N_3ClS$ (molekül ağırlığı 373,91 g/mol)'dir ve boyanın kimyasal yapısı Şekil 3.1'de gösterilmiştir (Rastogi ve ark., 2008; Vucˇurovic´ ve ark., 2012; Zhang ve ark., 2013). Stok metilen mavisi çözeltisi, distile su içerisinde gerekli metilen mavisi miktarının çözülmesi ile hazırlandı (1000 mg/L). Stok çözeltiden istenen konsantrasyon saf su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.



(a) Rastogi ve ark., 2008 **(b)** Zhang ve ark., 2013

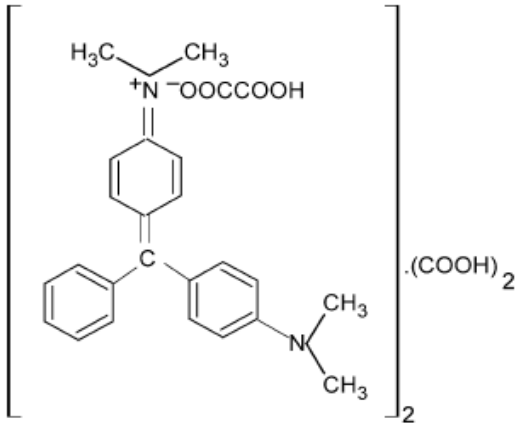
Şekil 3.1 Metilen mavisi kimyasal yapısı

100 mg/L stok metilen mavisi boyası konsantrasyonunda yapılan çalışmalarda Hach Lange DR 2800 markalı UV-VIS spektrofotometrede, maximum absorbans değeri 661 nm dalga boyunda (λ) yapılmıştır. Boya kalibrasyonu eğrisi ve boya konsantrasyonunun belirlenmesi için 0-300 mg/L konsantrasyon aralığında (seyreltme ile) çalışma yapılmıştır. Araştırma sürecinde metilen mavisi (MM) ile hazırlanan sentetik atıksu 100 mg/L konsantrasyonundadır.

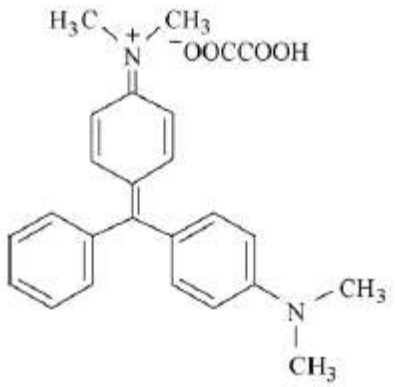
3.5.2. Malahit Yeşili

Malahit Yeşili (MY) (BG, Basic Green 4, C.I. 42000) bazik grubundan bir boya olduğu için adsorbat olarak seçilmiştir ve Şekil 3.2'de kimyasal yapısı yer almaktadır. Moleküler formülü $C_{23}H_{25}N_2Cl$ (molekül ağırlığı 365 g/mol ve max: 618 nm)'dir.

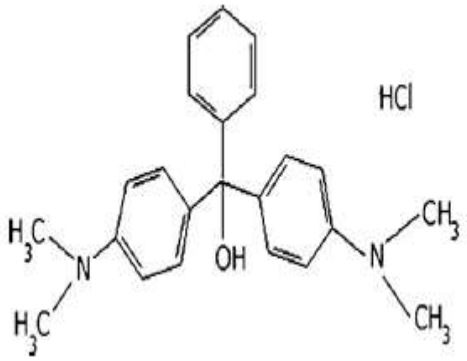
Çalışma sırasında 50 mg/L stok malahit yeşili konsantrasyonundan yapılan her bir numunenin maximum absorbans değeri 618 nm dalga boyunda (λ) Hach Lange DR 2800 markalı UV-Vis spektrofotometrede okuma yapılmıştır. Boya kalibrasyonu eğrisi ve boya konsantrasyonunun belirlenmesi için 0-300 mg/L konsantrasyon aralığında (seyreltme ile) çalışma yapılmıştır. Araştırma sürecinde malahit yeşili (MY) ile hazırlanan sentetik atıksu 50 mg/L konsantrasyonundadır.



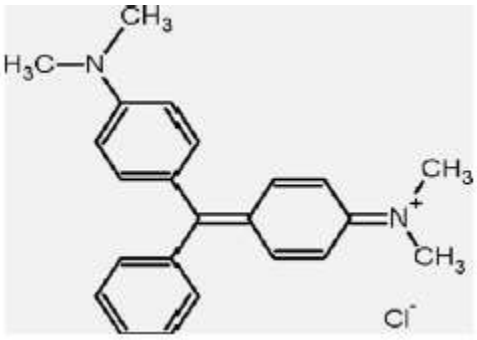
(a) Mittal, 2006



(b) Baek ve ark., 2010



(c) Chowdhury ve ark., 2011



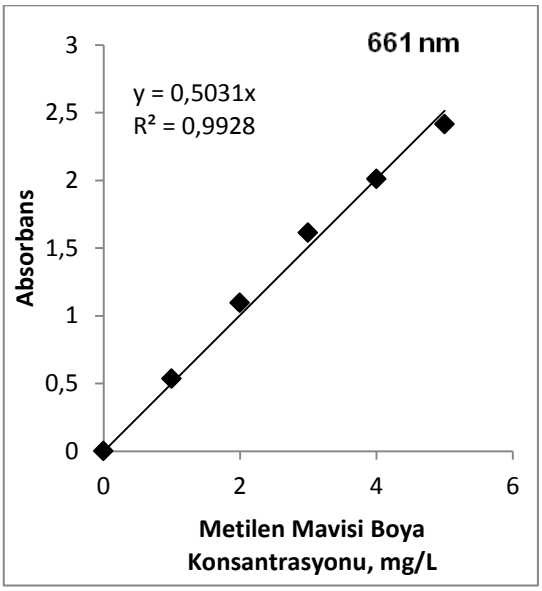
(d) Chowdhury ve Saha, 2010

Şekil 3.2. Malahit yeşili farklı kimyasal yapı gösterimleri

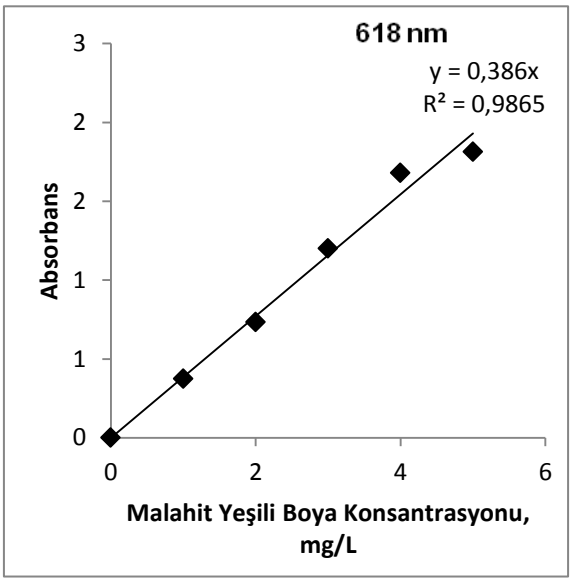
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Boya Konsantrasyonları

Çalışma kapsamında boyalar için yapılan literatür taraması ve laboratuvardaki ön denemeler neticesinde MM için 100 mg/L ve MY için ise 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda sentetik boya çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltiler için arıtmadan sonra analiz için seyreltme yapılmıştır. Aşağıdaki Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de ilgili boya çözeltilerine ait kalibrasyon ve grafikler yer almaktadır.



Şekil. 4.1. Metilen mavisi boyası kalibrasyon grafiği



Şekil. 4.2. Malahit yeşili boyası kalibrasyon grafiği

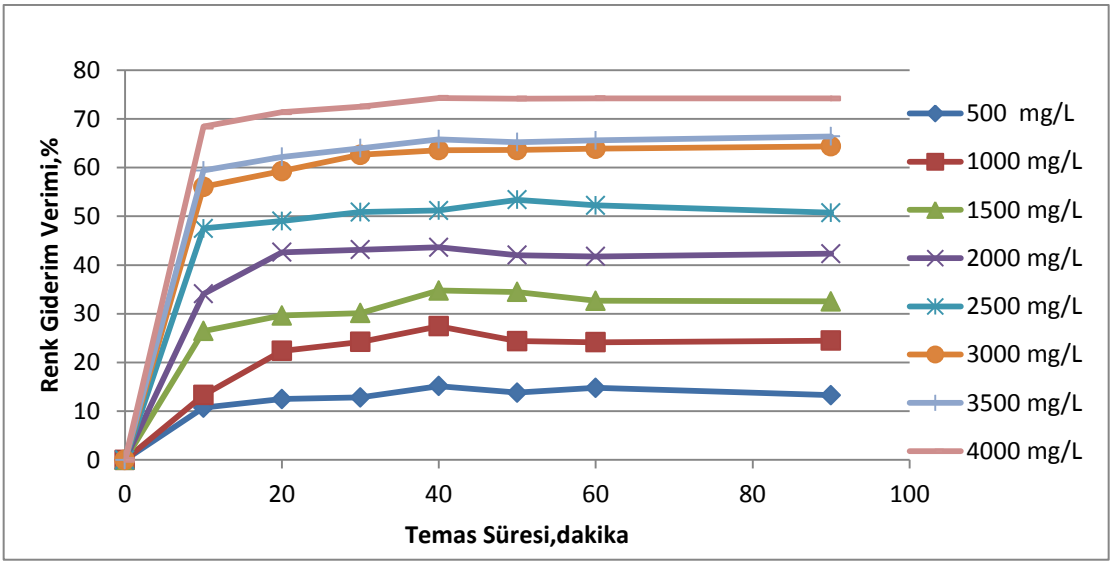
4.2. Metilen Mavisi Boyası İle Yapılan Adsorpsiyon Çalışması

4.2.1. Süre ve Adsorban Doz Optimizasyonu

Araştırma sırasında laboratuvarda stok MM çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksu ile beş farklı adsorban (bor cevheri, bor atık (liç atığı), HCl ile modifiye edilmiş bor atığı, ultrases ile modifiye edilmiş bor atığı ve HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor atığı) için renk giderim verimi araştırılmış ve en uygun değerler kabul edilerek

araştırmaya devam edilmiştir. Araştırma sürecinde metilen mavisi (MM) ile hazırlanan sentetik atıksu 100 mg/L konsantrasyonundadır.

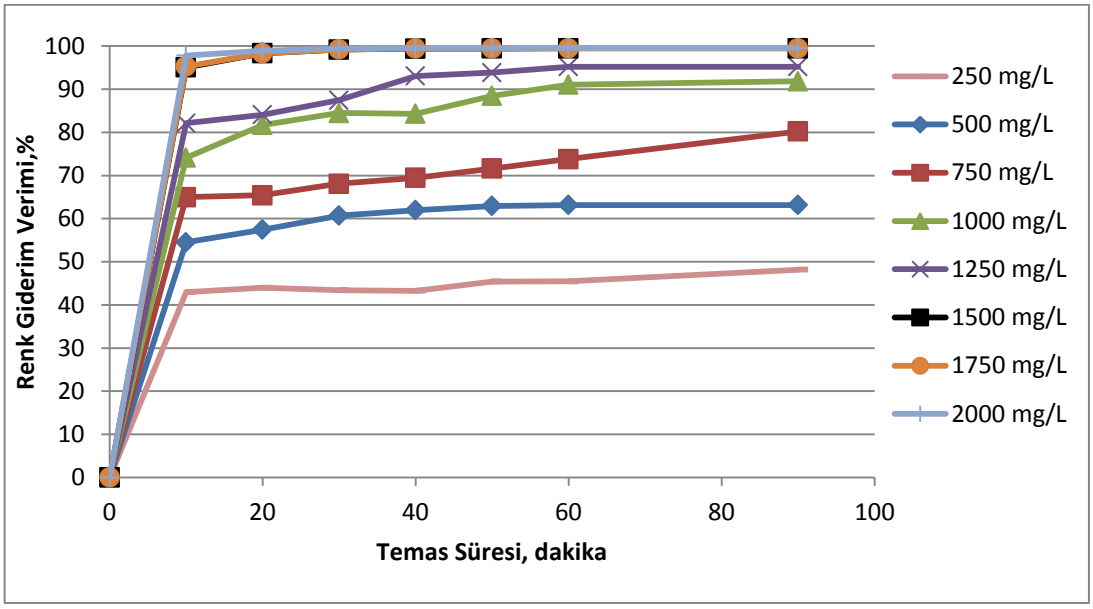
Laboratuvar çalışma şartları 25 ^{0}C sıcaklık altında, sentetik atıksuyun orijinal pH değerinde (5-6,5 aralığı) ve 200 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi sonra filtre edilerek, spektrofotometrede okunmuş ve Şekil 4.3'deki yer alan değerler elde edilmiştir. Bor cevheri için 100-800 mg/200 mL adsorban dozları arasında 0-150 dakika temas süresi aralığında renk giderim verimi 90. dakikadan sonra tamamen sabitlenmiştir. Bu bağlamda aşağıda 90 dakika temas süresine kadar geçen değişimler verilmiştir. Grafik detayına bakıldığında temas süresi 40 dakikaya ulaştığında ve 600 mg adsorban dozlandığında giderim verimi % 64 olarak görülmüştür. Çalışma adsorban dozu ve temas süresi seçilirken renk giderim veriminin sabitlendiği ve saha uygulamasında fizibıl (uygun) olacak değerler dikkate alınarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3. Bor cevherinin metilen mavisi giderim veriminin adsorban dozuna bağlı zamanla değişimi

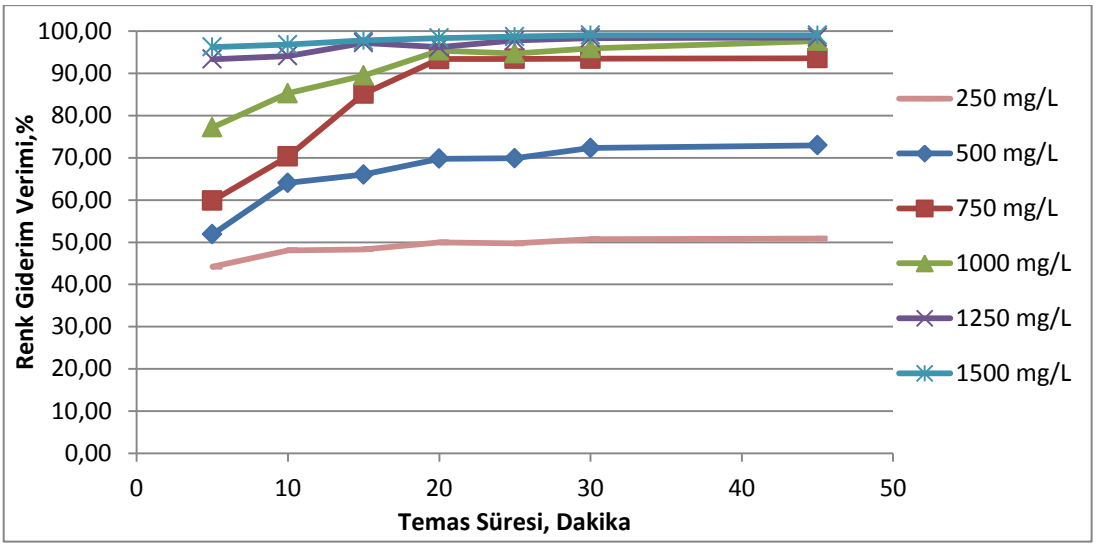
Laboratuvar çalışma şartları 25 ^{0}C sıcaklık altında, sentetik atıksuyun orijinal pH değerinde (5-6,5 aralığı) ve 200 rpm karıştırma hızında spektrofotometrede okunmuş ve Şekil 4.4'de yer alan değerler elde edilmiştir. Bor zenginleştirme atığı için 50 - 400 mg/200 mL adsorban dozları arasında 0-150 dakika temas süresi aralığında renk giderim verimi 90. dakikadan sonra tamamen sabitlenmiştir. Bu bağlamda aşağıda 90. dakika temas süresine kadar geçen değişimler verilmiştir. Çalışma sonucunda elde

edilen veriye göre 40 dakika temas süresinde 150 mg adsorban dozu eklenen numunede % 70 renk giderimi elde edildiği görülmüştür.



Şekil 4.4. Bor atığının (liç atığı) metilen mavisi giderim veriminin adsorban dozuna bağlı zamanla değişimi

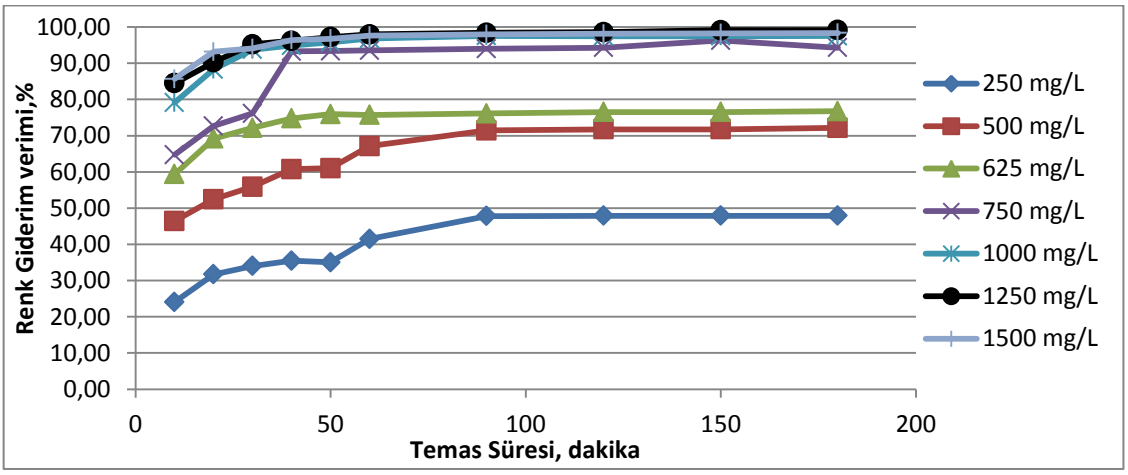
Laboratuvar çalışma şartları 25 ^{0}C sıcaklık altında, sentetik atıksuyun pH 10 değerinde ve 200 rpm karıştırma hızında spektrofotometrede okunmuş ve Şekil 4.5'de yer alan değerler elde edilmiştir. pH değerinin arttırılmasının nedeni, kullanılan boyar madde çözeltisine HCl ile modifiye edilmiş bor atığı ile dozlandığında ortam pH'sının düşmesi ve renk giderim veriminin üzerine negatif etki yapmasıdır. Bu yüzden pH değeri arttırılarak optimum (uygun değer) veya denge hali olarak 10 seçilmiştir. HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için 50 - 300 mg/200 mL adsorban dozları arasında 0-150 dakika temas süresi aralığında renk giderim verimi 45. dakikadan sonra tamamen sabitlenmiştir. Bu bağlamda aşağıda 45 dakika temas süresine kadar geçen değişimler verilmiştir. Çalışma sonucunda, 30 dakika temas süresinde 100 mg adsorban dozu eklenen numunede % 72 renk giderimi elde edildiği görülmüştür.



Şekil 4.5. HCl ile modifiye edilmiş bor atığın metilen mavisi giderim veriminin adsorban dozuna bağlı zamanla değişimi

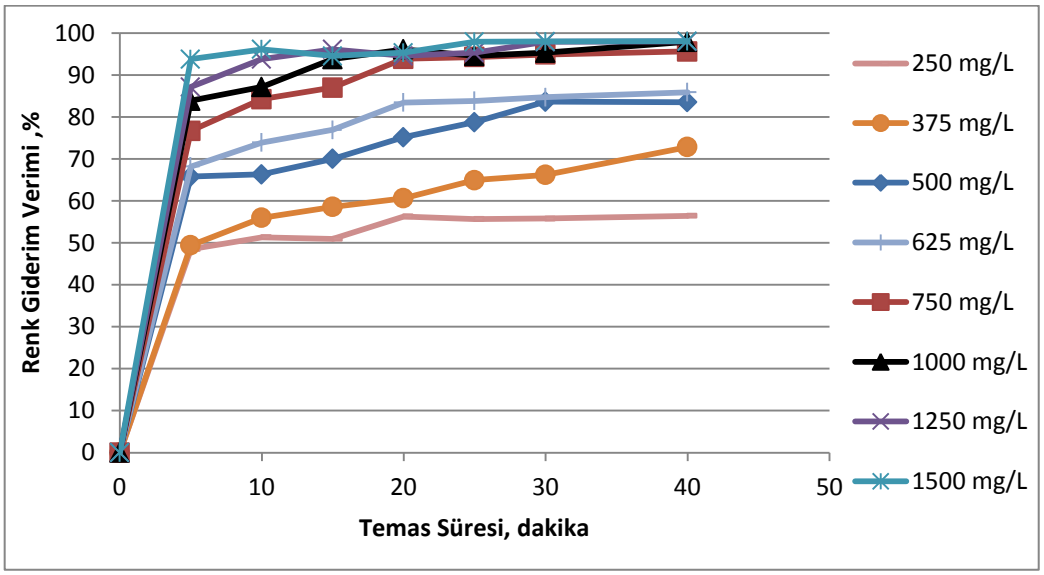
Ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı 25 ^{0}C sıcaklık, orijinal pH (5-6,5 aralığı) değerinde ve 200 rpm karıştırma hızında sentetik atıksudan alınan numune spektrofotometrede okunmuş ve Şekil 4.6.'da yer alan değerler elde edilmiştir. Ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için 50 - 300 mg/200 mL adsorban dozları arasında 0-180 dakika temas süresi aralığında renk giderim verimi 90 dakikadan sonra tamamen sabitlenmiştir. Çalışma adsorban dozu ve temas süresi seçilirken renk giderim veriminin sabitlendiği en uygun değerler dikkate alınmıştır.

Çalışma sonucunda 40 dakika temas süresinde 125 mg (625 mg/L) adsorban dozu eklenen numunede % 75 renk giderimi elde edildiği görülmüştür.



Şekil 4.6. Ultrases ile modifiye edilmiş bor atığın metilen mavisi giderim veriminin adsorban dozuna bağlı zamanla değişimi

Sentetik olarak hazırlanan atıksu 25 ^{0}C sıcaklık, pH 10 değerinde ve 200 rpm karıştırma hızında çalışılmış ve alınan numune spektrofotometrede okunarak Şekil 4.7'de yer alan değerler elde edilmiştir. HCl ve ultrases ile birlikte modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için 50 - 300 mg/200 mL adsorban dozları arasında 0-150 dakika temas süresi aralığında renk giderim verimi 40 dakikadan sonra tamamen sabitlenmiştir. Bu bağlamda aşağıda 40 dakika temas süresine kadar geçen değişimler verilmiştir.



Şekil 4.7. Ultrases+ HCl ile modifiye edilmiş bor atığın metilen mavisi giderim veriminin adsorban dozuna bağlı zamanla değişimi

Çalışmada elde edilen veriye göre, 20 dakika temas süresinde 125 mg (625 mg/L) adsorban dozu eklenen numunenin %83 renk giderimi elde ettiği görülmüştür. Araştırma sırasında diğer optimizasyon kriterleri sabit tutularak, temas süresi ve adsorban dozu için belirlenen kriterlere ilişkin bilgi Çizelge 4.1'de yer almaktadır.

Çizelge 4.1. Kabul edilen süre ve adsorban doz değerine karşılık metilen mavisi giderim verimi

	Giderim Verimi, %	**Optimum Doz, mg/L**	**Temas Süresi, dk**
Bor Cevheri	64	3000	40
Bor Atık (Liç Atığı)	70	750	40
HCl Modifikasyonlu	72	500	30
Ultrases Modifikasyonlu	75	625	40
HCl+Ultrases Modifikasyonlu	83	625	20

Araştırma neticesinde bor cevheri için 3000 mg/L doz ve 40 dakika temas süresinde, bor zenginleştirme atığı için 750 mg/L doz ve 40 dakika temas süresinde, HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için 500 mg/L doz ve 30 dakika temas süresinde, Ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için 625 mg/L doz ve 40 dakika temas süresinde ve HCl+Ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için 625 mg/L adsorban dozu ve 20 dakika temas süresi seçilmiştir.

Yılmaz (2007) tarafından yapılan çalışmada, 100 mg/L başlangıç boya derişiminde denge adsorpsiyon kapasitesi ilk 5 dk'lık temas süresinde gerçekleşmiştir. Yılmaz ve ark. (2011) sulu çözelti içerisinde maksimum boya adsorpsiyonunu, elektrokoagülasyondan alınan 0.5 gram arıtma çamuru ile pH 2'de 20 dakika temas süresinde elde etmiştir.

Fakı'nın çalışmasında (2007), 3 g/L HTAB (Hexadecyl trimethyl ammonium bromide) modifiye İncal zeoliti için baslangıç boya konsantrasyonun ve zamanın adsorpsiyona etkisine bakıldığında adsorplama kapasitesi adsorpsiyon süresiyle birlikte 20 dk'ya kadar hızla artış göstermiştir. 20. dk'dan sonra yavaşlayan adsorpsiyon kapasitesi 30. dk'da dengeye ulaşmıştır.

Atar ve Olgun tarafından yapılan çalışmada (2007), adsorban olarak kolemanit cevheri atığı kullanılmış olup adsorban dozu olarak 2 g/L'den sonraki dozların ihmal edilebileceği gözlemlenmiştir. Olgun ve Atar (2009), çalışma temas süresini araştırmasında, adsorplanan boya miktarı süre ile artmakta olup dengeye ulaştığı temas süresi olarak BY 28 (Basic Yellow 28) için 60 dakika ve BR 46 (Basic Red 46) için 90 dakika olarak belirlemiştir.

Atar ve Olgun tarafından (2009), basic blue 41 (BB 41) ve acid blue 225 (AB 225) isimli boyaların bor atığı üzerine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Temas süresi ile ilgili olarak 298 Kelvin (25 ^{0}C) sıcaklıkta ilk 10 dakika içerisinde BB 41 için % 99,55 ve AB 225 için % 98,41 giderim elde edilmiştir. Her iki boyanın atık malzeme üzerine tutulması ile ilgili dengeye ulaşması yaklaşık 90 dakika içinde gerçekleşmiştir.

4.2.2. pH Optimizasyonu

Araştırma sırasında laboratuvarda hazırlanan stok MM (Metilen mavisi) çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksu ile beş farklı adsorban (bor cevheri, bor atık (liç atığı), HCl ile modifiye edilmiş bor atığı, ultrases ile modifiye edilmiş bor atığı ve HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor atığı) için renk giderim verimi araştırılmış ve en

uygun değerler kabul edilerek araştırmaya devam edilmiştir. İlgili adsorbanlara ait pH grafikleri Şekil 4.8'de verilmiştir.

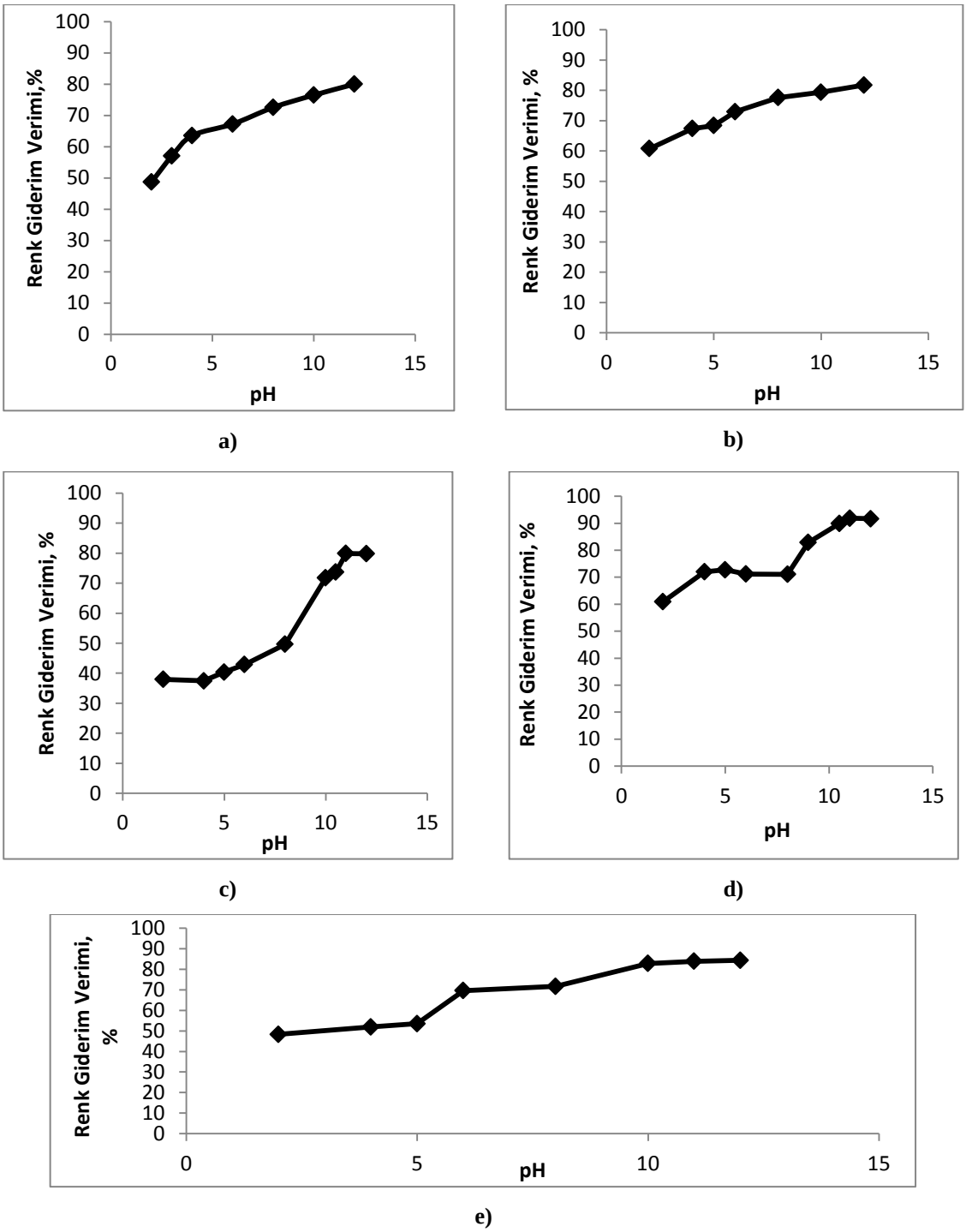
Daha önce belirlenen optimum doz ve temas süreleri kullanılarak, 25 ^{0}C sıcaklık altında ve 200 rpm karıştırma hızında pH optimizasyonu için laboratuvar çalışmaları yapılmıştır. Sentetik atıksuyun pH'ı 1-13 aralığında farklı değerlerde ayarlanmış ve çalışma sonucunda Çizelge 4.2'de yer alan optimum pH değerine karşılık giderim verimleri tespit edilmiştir.

Kayacan (2007) tarafından yapılan metilen mavisi giderim çalışmasında, MKP (alpakut kokları) koklarında pH değeri arttıkça, adsorpsiyon değerininde arttığı belirlenmiştir. Sadece pH 6 ve 8 değerleri arasında adsorpsiyon sabit bir değer yakalamış, sonra tekrar artmıştır. DB (Çakırca kokları) koklarında da pH değeri arttıkça, adsorpsiyon değerininde arttığı belirlenmiştir.

Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2011), borik asit kenetleme grubunu aşılama ile kompozit malzeme imal edilmiştir. pH 4-9 aralığında çalışılmış ve pH'daki artış bor adsorpsiyon kapasitesinde bir artışa neden olmuştur. Maksimum değer pH 9'da gözlemlenmiştir. pH'ın daha da artmasıyla bor adsorpsiyon kapasitesi düşmeye başlamıştır.

Olgun ve Atar'ın tarafından yapılan çalışmada (2009), bor işleme tesisinden üretilen bir atık üzerine Basic Yellow 28 (BY 28) ve Basic Red 46 (BR 46) giderimi araştırılmıştır. Başlangıç pH'ına bağlı olarak pH 9'da maksimum verim elde edilmiştir.

Atar ve Olgun'un çalışmasında (2009), basic blue 41 (BB 41) ve acid blue 225 (AB 225) isimli boyaların bor atığı üzerine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Bor atığı boya adsorpsiyonu üzerine pH etkisi geniş bir pH aralığında (1-11) ile araştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyon BB 41 için pH 9'da ve AB 225 için ise pH 1'de gerçekleşmiştir.



Şekil 4.8. Farklı başlangıç pH değerleri için MM giderim verimi değişimi, a) bor cevheri, b) bor atığı (liç atığı), c) HCl ile modifiye edilmiş bor atığı, d) ultrases ile modifiye edilmiş bor atığı, e) ultrases+ HCl ile modifiye edilmiş bor atığı

Çizelge 4.2. Kabul edilen pH değerine karşılık renk giderim verimi

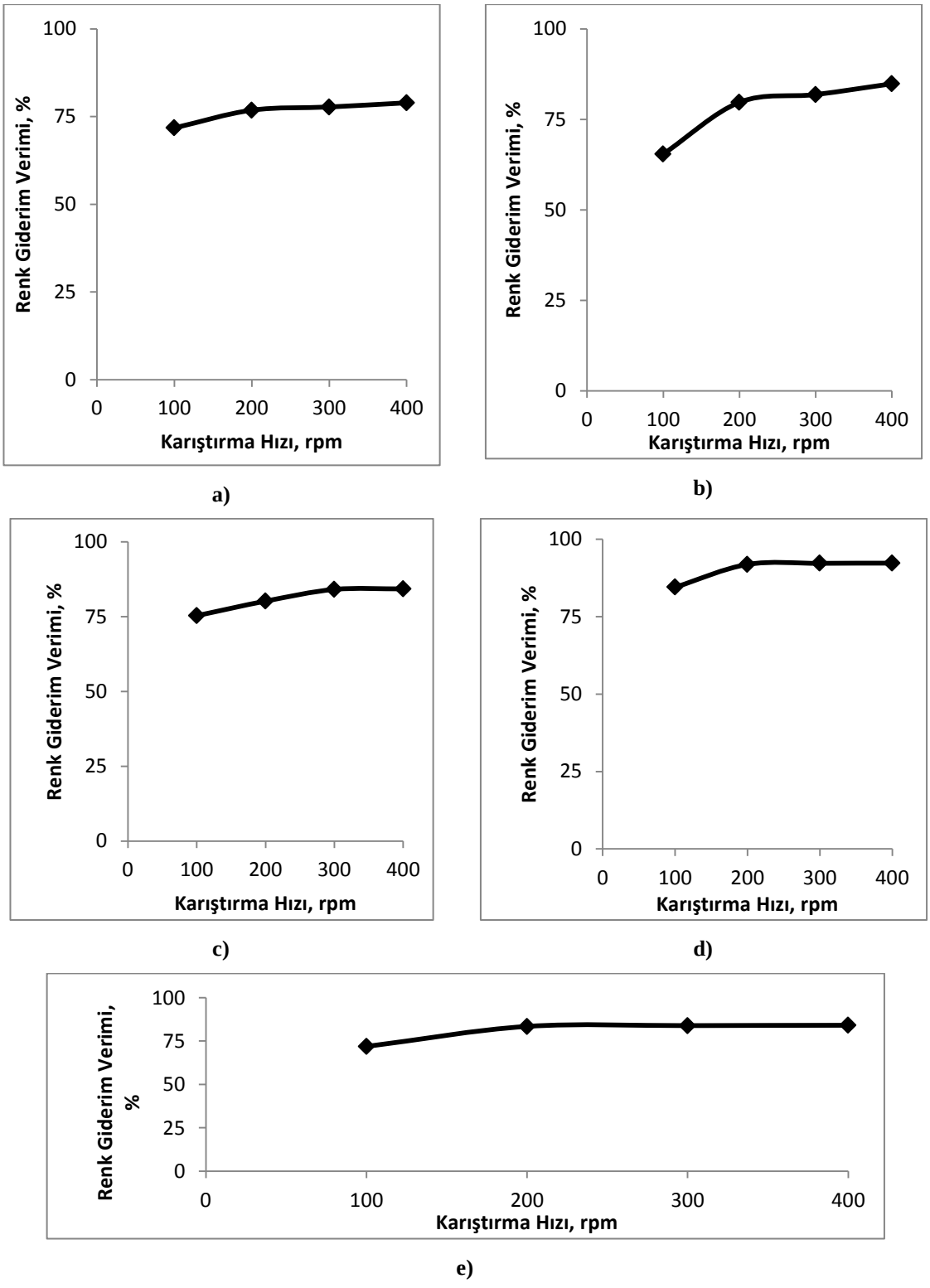
	Giderim Verimi, %	**Optimum pH**
Bor Cevheri	76	10
Bor Atık (Liç Atığı)	77	8
HCl Modifikasyonlu	79	11
Ultrases Modifikasyonlu	91	11
HCl+Ultrases Modifikasyonlu	84	11

pH optimizasyonu sırasında bor cevheri için 3000 mg/L doz ve 40 dakika temas süresi, bor zenginleştirme atığı için 750 mg/L doz ve 40 dakika temas süresi, HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için 500 mg/L doz ve 30 dakika temas süresi, Ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için 625 mg/L doz ve 40 dakika temas süresi ve HCl+Ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için 625 mg/L adsorban dozu ve 20 dakika temas süresinde araştırma gerçekleştirilmiştir.

4.2.3. Karıştırma Hızı Optimizasyonu

Laboratuvar ortamında sentetik atıksuyun karıştırma hızlarına karşılık elde edilen renk giderim verimleri Şekil 4.9.'da farklı adsorbanlar için verilmiştr. Burada 100-400 rpm arasında değişen farklı hız değerlerinde adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Karıştırma hızı optimizasyonu çalışmasında, daha önceki laboratuvar çalışmalarında belirlenen pH, optimum doz ve temas süreleri kullanılmış olup 25 ^{0}C sıcaklık değerinde laboratuvar çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucu filtrelenen numune spektrofotometrede okunmuş ve Çizelge 4.3.'de yer alan değerler elde edilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen veriye göre Şekil 4.9'da optimum hız değerine karşılık giderim verimeri tespit edilmiştir.



Şekil 4.9. Farklı karıştırma hızı için MM giderim verimi değişimi a) bor cevheri, b) bor atığı (liç atığı), c) HCl ile modifiye edilmiş bor atığı, d) ultrases ile modifiye edilmiş bor atığı, e) ultrases+ HCl ile modifiye edilmiş bor atığı

Kayacan (2007) yaptığı çalışmada, MKP (alpakut kokları) koklarında adsorpsiyon değerinin karıştırma hızı arttıkça önce azalmakta (100-200 rpm arasında), daha sonra da keskin bir şekilde artmakta olduğu belirlenmiştir (200-400 rpm arasında). DB (Çakırca kokları) koklarında ise adsorpsiyon değeri karıştırma hızı arttıkça artmaktadır ve sadece 200-300 rpm arasında bu artışın ivmesi düşmektedir. Yılmaz (2007)'in çalışmasındaki deneyler, 25 ^{0}C sıcaklık ve 100 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Akkuş (2007) yaptığı deneysel çalısmalar sonucunda optimum değerlerin 500 dev/dk. karıştırma hızı, 25 ºC çözelti sıcaklıgı ve 45 dk. karıstırma süresi oldugunu gözlemlemiştir.

Çizelge 4.3. Kabul edilen karıştırma hızı değerine karşılık renk giderim verimi

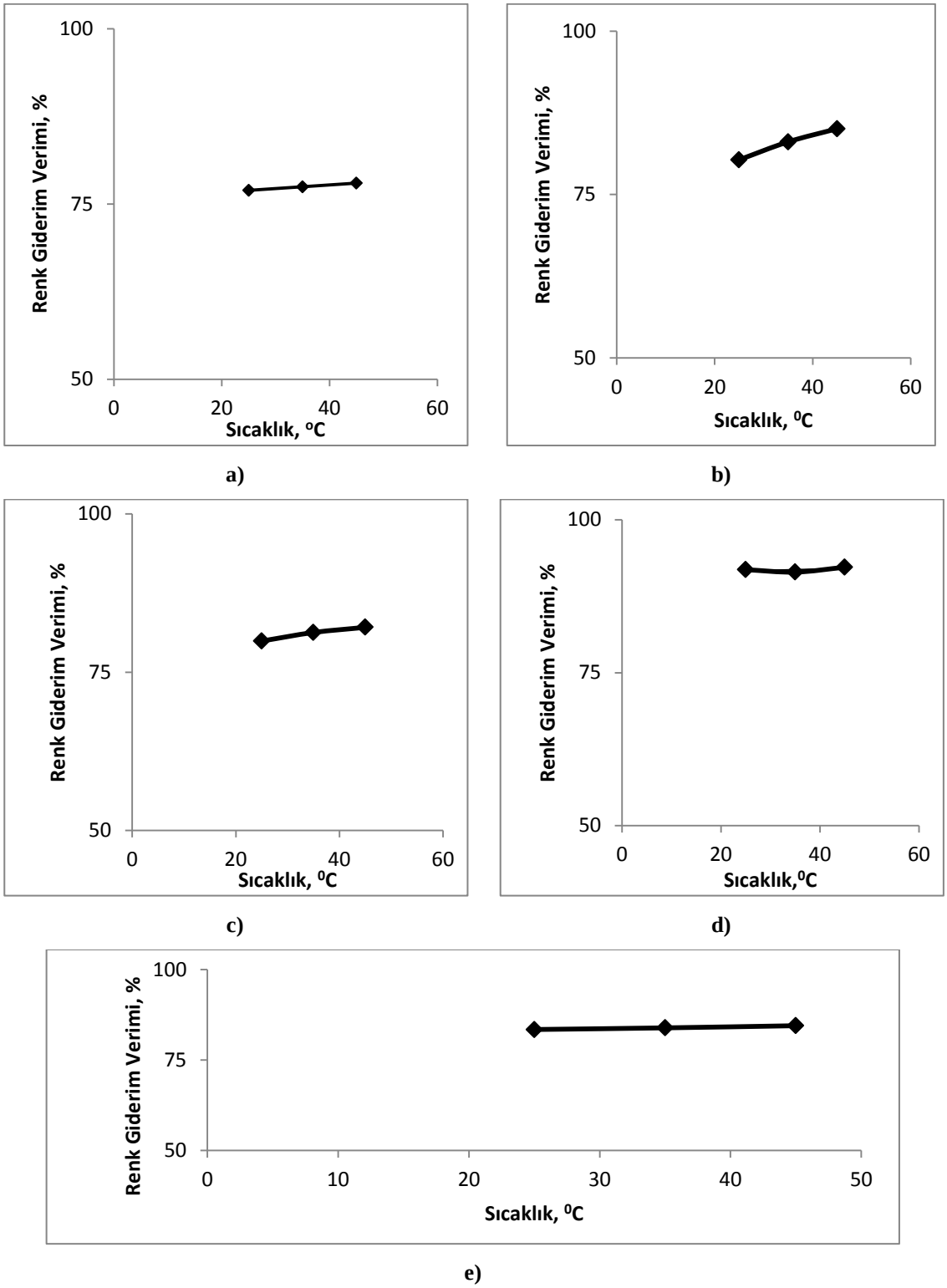
	Giderim Verimi, %	**Karıştırma Hızı, rpm**
Bor Cevheri	76	200
Bor Atık (Liç Atığı)	79	200
HCl Modifikasyonlu	80	200
Ultrases Modifikasyonlu	91	200
HCl+Ultrases Modifikasyonlu	83	200

Hız optimizasyonu sırasında bor cevheri için 3000 mg/L doz ve 40 dakika temas süresi, bor zenginleştirme atığı için 750 mg/L doz ve 40 dakika temas süresi, HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için 500 mg/L doz ve 30 dakika temas süresi, Ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için 625 mg/L doz ve 40 dakika temas süresi ve HCl+Ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için 625 mg/L adsorban dozu ve 20 dakika temas süresinde araştırma gerçekleştirilmiştir. Yılmaz ve ark. (2011), 100-300 rpm aralığı içinde farklı karıştırma hızları kullanılarak araştırma yapmış olup karıştırma hızı daha başka deneylerde 200 rpm olarak alınmıştır. Atar ve arkadaşları (2012) tarafından yapılan çalışmalarında, bor atık malzeme ile sabit yataklı reaktörde sulu çözelti içerisinden çinko ve kadmiyum gidermek için karıştırma hızı olarak 200 rpm değeri kullanılmıştır.

4.2.4. Sıcaklık Optimizasyonu

Renk giderim çalışması ortam sıcaklığı araştırmasında, laboratuvarda sentetik atıkuyun sıcaklık değişimine karşılık gelen renk giderim değerleri Şekil 4.10'da beş

farklı adsorban dozları için görülmektedir. Burada 25 ^{0}C ile 45 ^{0}C arasında değişen farklı sıcaklık değerlerinden adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.10. Sıcaklığa bağlı olarak MM giderim verimlerinin değişimi, a) bor cevheri, b) bor atığı (liç atığı), c) HCl ile modifiye edilmiş bor atığı, d) ultrases ile modifiye edilmiş bor atığı, e) ultrases+ HCl ile modifiye edilmiş bor atığı

Sıcaklık optimizasyonu çalışmasında, daha önceki laboratuvar çalışmalarında belirlenen pH, hız optimum doz ve temas süresi değerleri kullanılmış olup sıcaklık için optimum değer tespit edilmeye çalışılmıştır. Çalışma sonucu filtrelenen numune spektrofotometrede okunmuş ve Çizelge 4.4.'de yer alan değerler elde edilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen veriye göre Çizelge 4.4.'de optimum sıcaklık değerine karşılık giderim verimeri tespit edilmiştir.

Çizelge 4.4. Kabul edilen sıcaklık değerine karşılık renk giderim verimi

	Giderim Verimi, %	**Sıcaklık, ^{0}C**
Bor Cevheri	77	25
Bor Atık (Liç Atığı)	80	25
HCl Modifikasyonlu	80	25
Ultrases Modifikasyonlu	92	25
HCl+Ultrases Modifikasyonlu	84	25

Sıcaklık optimizasyonu sırasında bor cevheri için 3000 mg/L doz ve 40 dakika temas süresi, bor zenginleştirme atığı için 750 mg/L doz ve 40 dakika temas süresi, HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için 500 mg/L doz ve 30 dakika temas süresi, Ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için 625 mg/L doz ve 40 dakika temas süresi ve HCl+Ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için 625 mg/L adsorban dozu ve 20 dakika temas süresinde araştırma gerçekleştirilmiştir.

Kayacan tarafından yapılan çalışmada (2007), alpakut kokları (MKP) koklarında sıcaklık arttıkça adsorpsiyonda azalma görülürken, çakırca kokları (DB) koklarında sıcaklık arttıkça adsorpsiyonda artma gözlemlenmiştir. Fakı'nın çalışmasında (2007), Reaktif Yellow 176 reaktif boyar maddesinin 3 g/L Hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HTAB) ile modifiye edilmiş İncal ve Enli zeolitleri üzerine adsorplanması proseslerine sıcaklığın etkisi, 30 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu için 22 °C, 30 °C ve 36 °C'lerde incelenmiştir. 3 g/L HTAB modifiye İncal zeoliti için, 30. dk'dan sonra boyanın zeolit üzerine adsorpsiyonunun dengeye ulaştığı kabul edilirse, 30 mg/L boya başlangıç konsantrasyonu için, 22°C'deki denge durumunda olup araştırmada adsorpsiyonunun endotermik olarak gerçekleşmektedir. Li ve ark., (2011), çalışmasını oda sıcaklığında 303 Kelvin'de (30 ^{0}C) yapmıştır.

Atar ve Olgun'un çalışmasında (2007), adsorban olarak kolemanit cevheri atık (KA) ile sulu çözeltiden anyonik boya olan Acid Blue 062 (AB 062) giderimi araştırılmıştır. Kolemanit üzerine AB 062 adsorpsiyonuna temas süresi, kalsinasyon sıcaklığı, parçacık boyutu, adsorban dozu ve sıcaklık açısından incelenmiştir. Adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi araştırılmış olup 25, 35, 45, ve 55 ◦C'de izoterm değerleri hesaplanmıştır. Burada çalışmanın ekzotermik olduğu ve sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlemlenmiştir.

Olgun ve Atar tarafından yapılan çalışmada (2009), her iki boya maddesinin de bor atık üzerine adsorplanması sıcaklığın artması ile azalmakta olduğu ve ekzotermik olduğu gözlemlenmiştir.

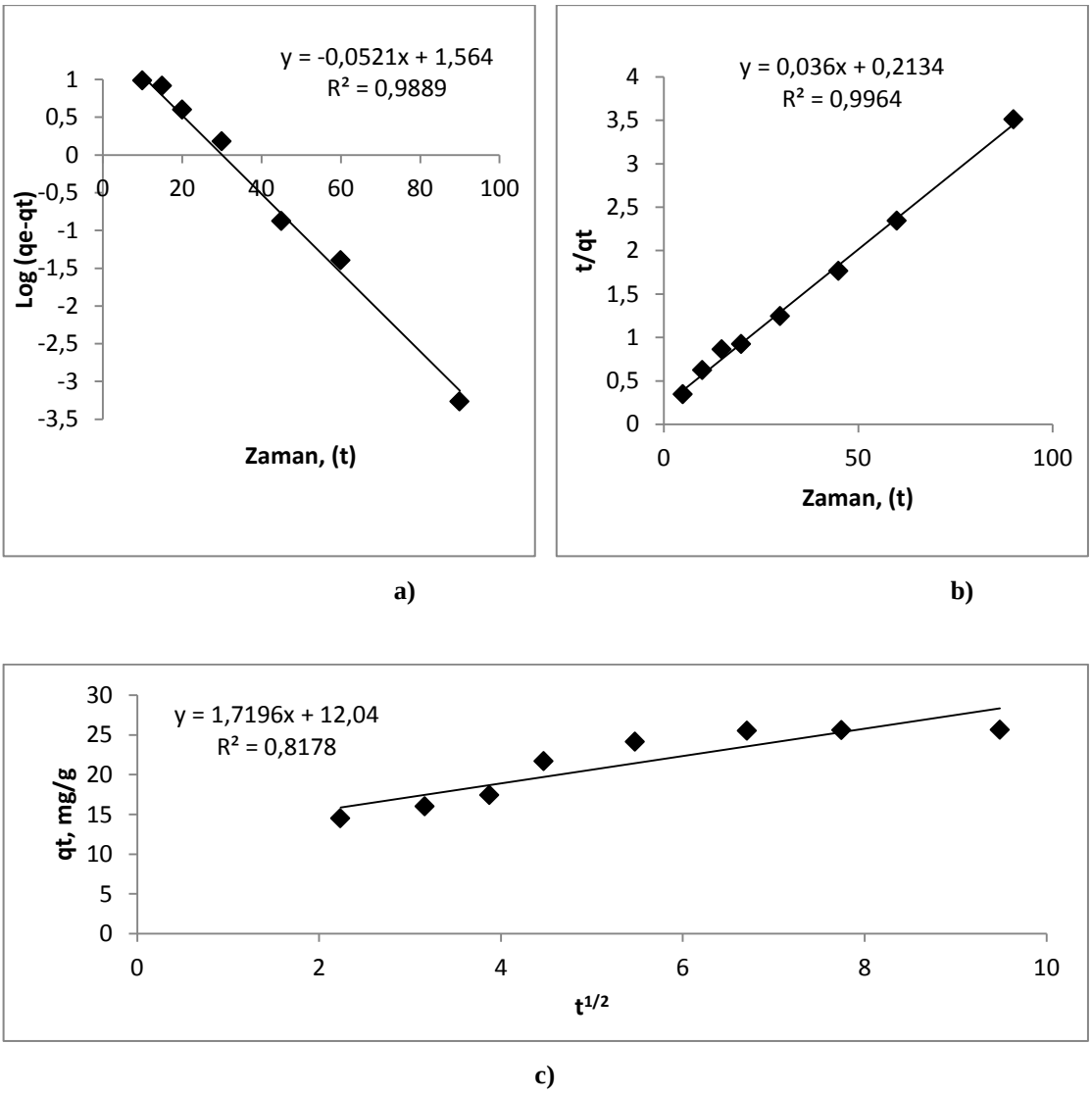
Atar ve Olgun çalışmalarında (2009), basic blue 41 (BB 41) ve acid blue 225 (AB 225) isimli boyaların bor atığı üzerine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Sıcaklık ile yapılan çalışmada araştırma değerleri 298, 308, 318 ve 328 Kelvin'dir. Bu süreçte çalışma ekzotermik gerçekleşmekte olup 298 K'de denge gerçekleşmiştir.

4.2.5. Kinetik Çalışma

Çalışma kapsamında laboratuvarda stok MM çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksu ile beş farklı adsorban (bor cevheri, bor atık (liç atığı), HCl ile modifiye edilmiş bor atık, ultrases ile modifiye edilmiş bor atık ve HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor atık) için renk giderim verimi araştırılmış ve en uygun kinetik model tespit edilmeye çalışılmıştır. Araştırma kapsamı Yalancı I. ve II. derece kinetik modeller ile partikül içi difüzyon kullanılarak tespit edilmeye çalışılmıştır. *2.3.5.5 Adsorpsiyon Kinetiği* başlığı altındaki denklemlere göre hesaplamalar yapılmıştır.

4.2.5.1. Doğal Bor Cevheri Kinetik Çalışma Verileri

Stok MM çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksu ile bor cevheri için renk giderim verimi araştırılmış ve bor cevherine ait kinetik çalışması yapılmıştır. Burada adsorban dozu 600 mg/200mL, temas süresi 40 dakika, pH 10, operasyon karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık ise 25 ^{0}C'dir. Daha önce belirlenen optimizasyon kriterleri doğrultusunda prosesin kinetik veri ve grafikleri ortaya konmuştur. Kinetik veriler Şekil 4.11'de verilmiştir.

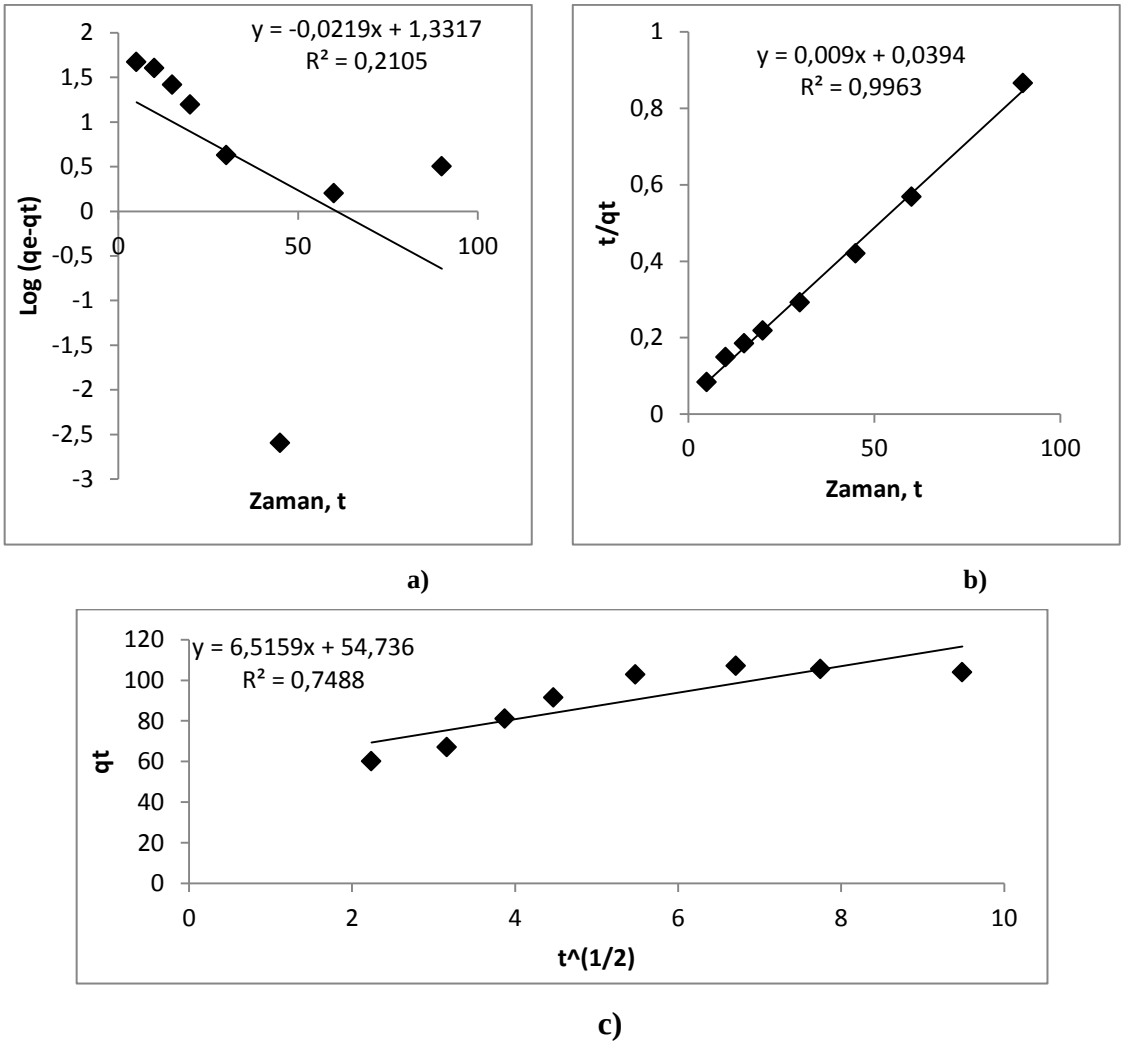


Şekil 4.11. Bor cevherinin metilen mavisi için kinetik değişim verileri, a) Lagergren yalancı 1. dereceden kinetik modeli, b) yalancı 2. dereceden kinetik model, c) partikül içi difüzyon grafiği

Metilen mavisi gideriminde bor cevheri kullanılarak laboratuvarda, kinetik model tespiti araştırılmış olup elde edilen grafiklerden de görüldüğü üzere bor cevheri kullanılarak metilen mavisi giderimi için yalancı 2. dereceden kinetik modele uyduğu görülmüştür.

4.2.5.2. Bor Liç Atığı Kinetik Çalışma Verileri

Stok metilen mavisi çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksudan bor liç (zenginleştirme) atığı ile renk giderim verimi araştırılmış ve bor zenginleştirme atığına ait kinetik çalışma sonuçları Şekil 4.12'de verilmiştir. Adsorban dozu 150 mg/200mL, temas süresi 40 dakika, pH 8, operasyon karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık ise 25 ^{0}C'dir. Daha önce belirlenen optimizasyon kriterleri doğrultusunda prosesin kinetik veri ve grafikleri ortaya konmuştur.

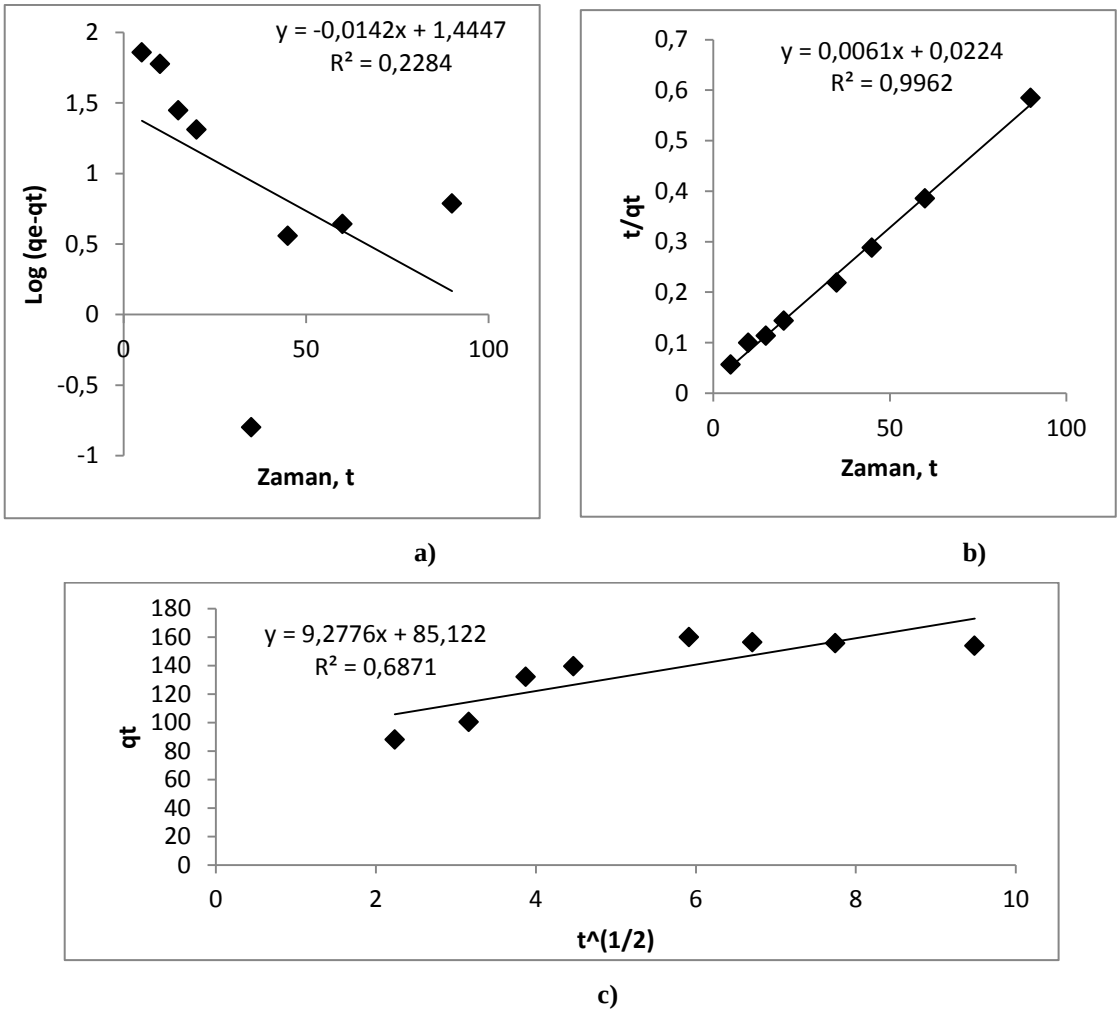


Şekil 4.12. Bor liç atığının metilen mavisi için kinetik değişim verileri, a) Lagergren yalancı 1. dereceden kinetik modeli grafiği, b) yalancı 2. dereceden kinetik model grafiği, c) partikülliçi difüzyon grafiği

Metilen mavisi gideriminde bor çevheri kullanılarak laboratuvarda, kinetik model tespiti araştırılmış olup elde edilen grafiklerdende görüldüğü üzere bor liç atığı kullanılarak metilen mavisi gideriminin yalancı 2. dereceden kinetik modele uyduğu görülmüştür.

4.2.5.3. HCl ile Modifiye Edilmiş Bor Liç Atığı Kinetik Çalışma Verileri

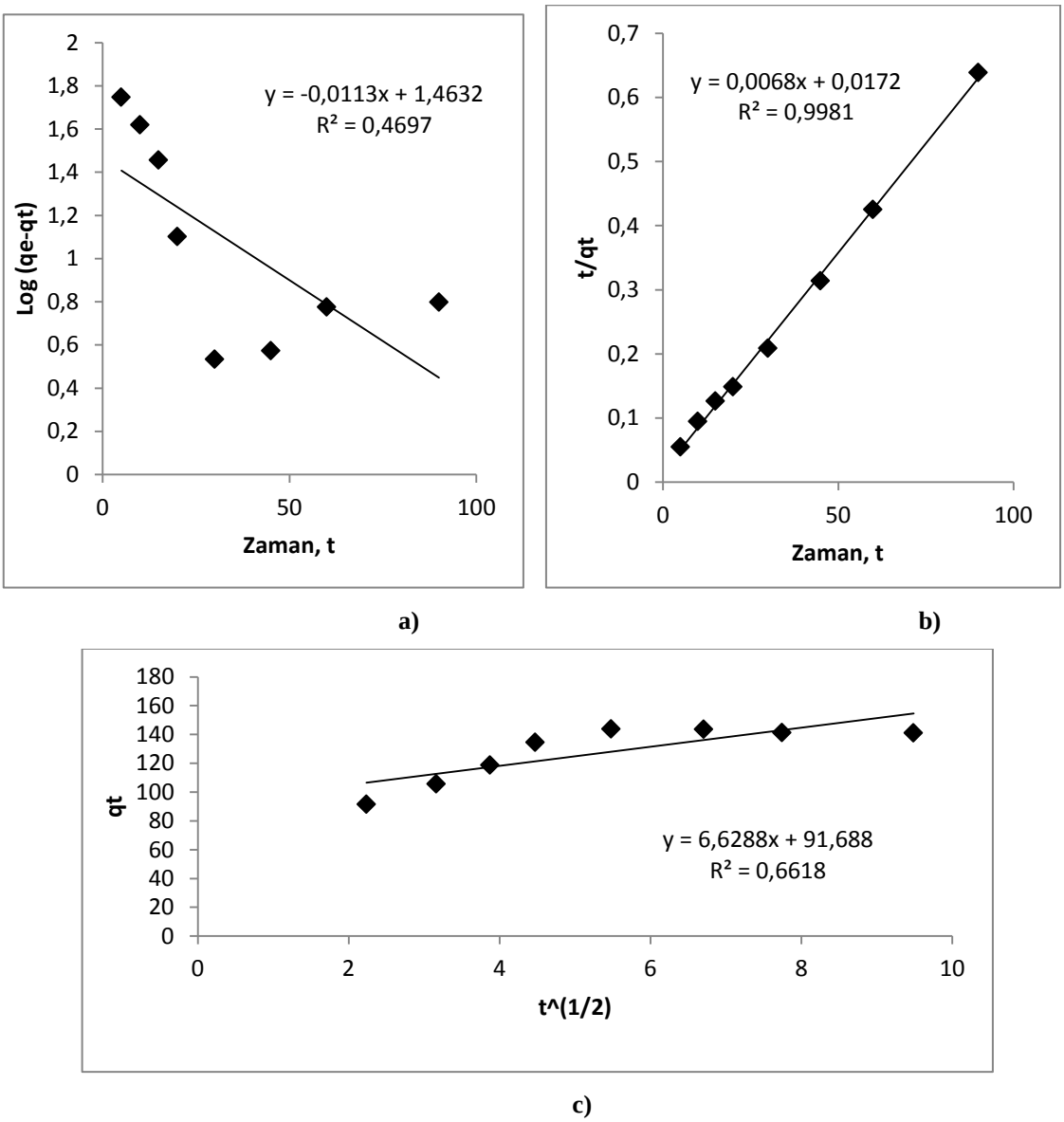
Stok metilen mavisi çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksudan HCl ile modifiye edilmiş bor liç (zenginleştirme) atığı kullanılarak renk giderim verimi araştırılmış ve HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığına ait kinetik çalışma, adsorban dozu 100 mg/200mL, temas süresi 30 dakika, pH 11, operasyon karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık ise 25 ^{0}C laboratuvar şartlarında gerçekleştirilmiştir. Daha önce belirlenen optimizasyon kriterleri doğrultusunda prosesin kinetik veri ve grafikleri ortaya konmuştur. Kinetik veriler Şekil 4.13'de verilmiştir. Metilen mavisi gideriminde HCl ile modifiye edilmiş bor liç atığı kullanılarak laboratuvarda, kinetik model tespiti araştırılmış olup elde edilen grafiklerden de görüldüğü üzere yalancı 2. dereceden kinetik modele uyduğu görülmüştür.



Şekil 4.13. HCl ile modifiye edilmiş bor liç atığının metilen mavisi için kinetik değişim verileri, **a)** Lagergren yalancı 1. dereceden kinetik modeli, **b)** yalancı 2. dereceden kinetik model, **c)** partiküliçi difüzyon grafiği

4.2.5.4. Ultrases ile Modifiye Edilmiş Bor Liç Atığı Kinetik Çalışma Verileri

Stok metilen mavisi çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksudan ultrases ile modifiye edilmiş bor liç (zenginleştirme) atığı ile renk giderim verimi araştırılmış ve ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığına ait kinetik çalışmada adsorban dozu 125 mg/200mL, temas süresi 40 dakika, pH 11, operasyon karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık ise 25 ^{0}C alınmıştır. Daha önce belirlenen optimizasyon kriterleri doğrultusunda prosesin kinetik veri ve grafikleri ortaya konmuştur. Kinetik veriler Şekil 4.14'de verilmiştir.



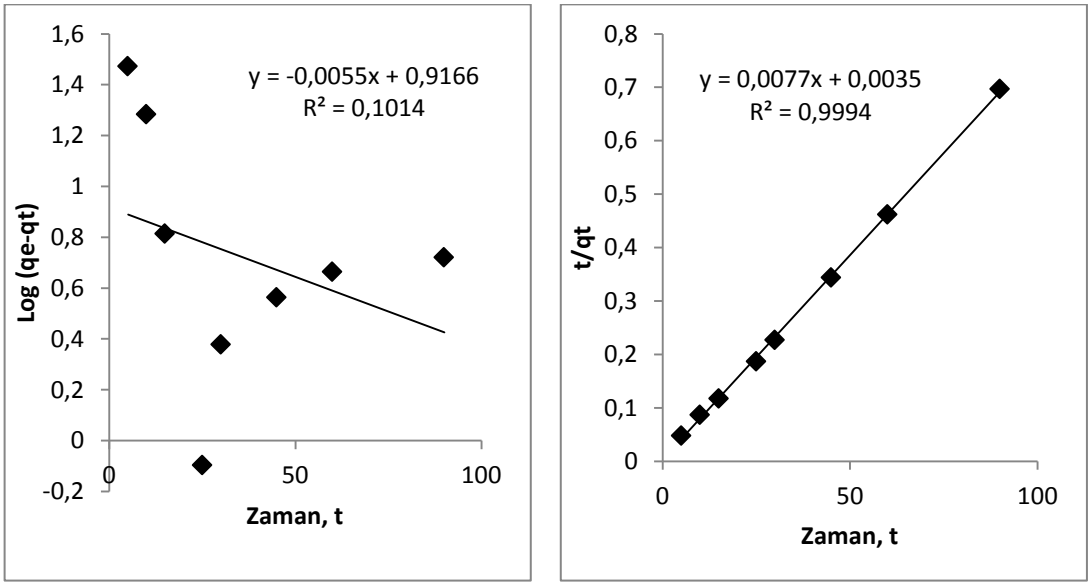
Şekil 4.14. Ultrases ile modifiye edilmiş bor liç atığının metilen mavisi giderimi için kinetik değişim verileri, a) Lagergren yalancı 1. dereceden kinetik modeli grafiği, b) 2. dereceden kinetik model grafiği, **c)** partiküliçi difüzyon grafiği

Metilen mavisi gideriminde ultrases ile modifiye edilmiş bor liç atığı kullanılarak laboratuvarda, kinetik model tespiti araştırılmış olup elde edilen grafiklerden görüldüğü üzere bor liç atığı kullanılarak metilen mavisi gideriminin yalancı 2. dereceden kinetik modele uyduğu görülmüştür.

4.2.5.5. HCl+ Ultrases ile Modifiye Edilmiş Bor Liç Atığı Kinetik Çalışma Verileri

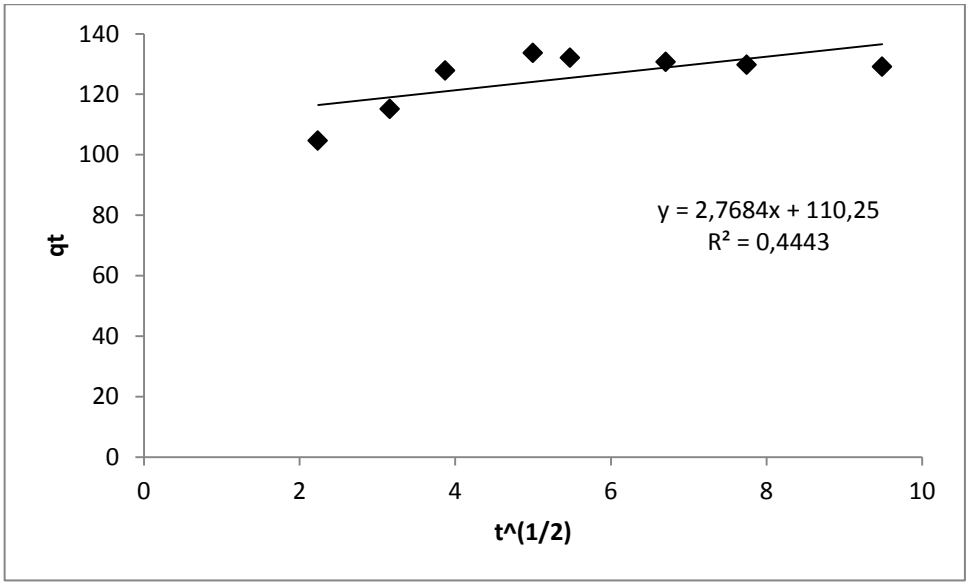
Stok metilen mavisi çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksu ile HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor liç (zenginleştirme) atığı için renk giderim verimi araştırılmış ve HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığına ait kinetik çalışma için adsorban dozu 125 mg/200mL, temas süresi 20 dakika, pH 11, operasyon karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık ise 25 ^{0}C olarak belirlenmiştir. Daha önce belirlenen optimizasyon kriterleri doğrultusunda prosesin kinetik veri ve grafikleri ortaya konmuştur. Kinetik verilen Şekil 4.15'de verilmiştir.

Metilen mavisi gideriminde HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor liç atığı kullanılarak laboratuvarda, kinetik model tespiti araştırılmış olup elde edilen grafiklerdende görüldüğü üzere bor liç atığı kullanılarak metilen mavisi gideriminin yalancı 2. dereceden kinetik modele uyduğu görülmüştür.



a)

b)



c)

Şekil 4.15 HCl+ ultrases ile modifiye edilmiş bor liç atığının metilen mavisi giderimi için kinetik değişim verileri, a) Lagergren yalancı 1. dereceden kinetik modeli grafiği, b) yalancı 2. dereceden kinetik model grafiği, c) partikül içi difüzyon grafiği

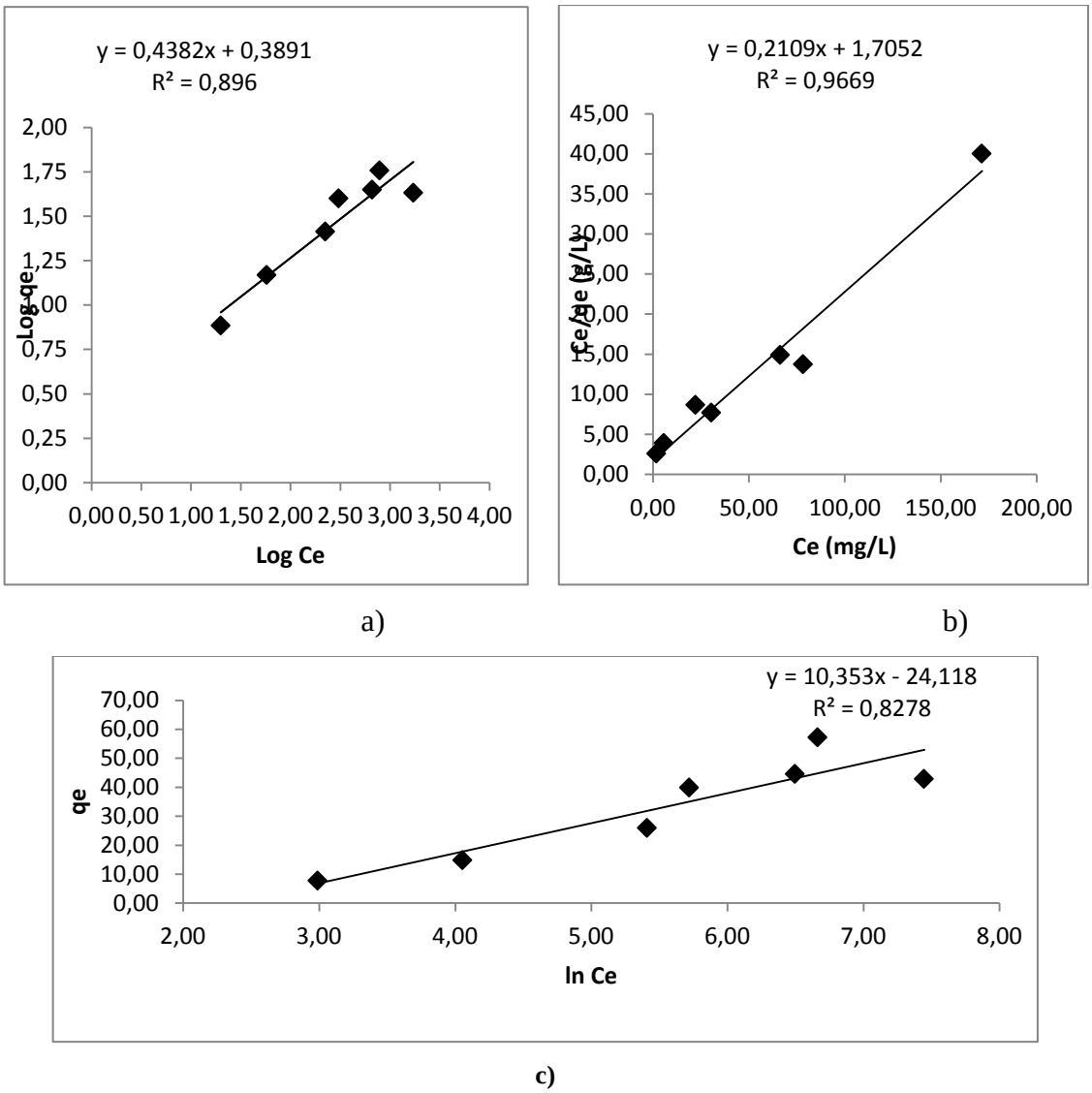
4.2.6. İzoterm Çalışması

Çalışma kapsamında laboratuvarda hazırlanan stok metilen mavisi çözeltisinden beş farklı adsorban (bor cevheri, bor atık (liç atığı), HCl ile modifiye edilmiş bor atık, ultrases ile modifiye edilmiş bor atık ve HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor atık) kullanılarak renk giderim verimi araştırılmış ve en uygun izoterm model tespit edilmeye çalışılmıştır. Araştırma kapsamı Freundlich, Langmuir ve Temkin İzotermleri yaklaşımları verilere uygulanmıştır. *2.3.5.4 Adsorpsiyon İzotermleri* başlığı altındaki denklemlere göre hesaplamalar yapılmıştır.

4.2.6.1. Doğal Bor Cevheri İzoterm Çalışması

Stok metilen mavisi çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksu ile bor cevheri için renk giderim verimi, adsorban dozu 600 mg/200mL, temas süresi 40 dakika, pH 10, operasyon karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık ise 25 ^{0}C olduğu laboratuvar şartlarında belirlenmiştir. Daha önce belirlenen optimizasyon kriterleri doğrultusunda prosesin izoterm sabitleri ve grafikleri ortaya konmuştur. İzoterm çalışması 0-300 mg/L boya konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. İzoterm grafikleri Şekil 4.16'da verilmiştir.

Metilen mavisi gideriminde adsorban olarak bor cevheri kullanılarak, uygun izoterm grafiği tespiti araştırılmış olup elde edilen grafiklerden görüldüğü üzere bor cevheri kullanılarak metilen mavisi gideriminin Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

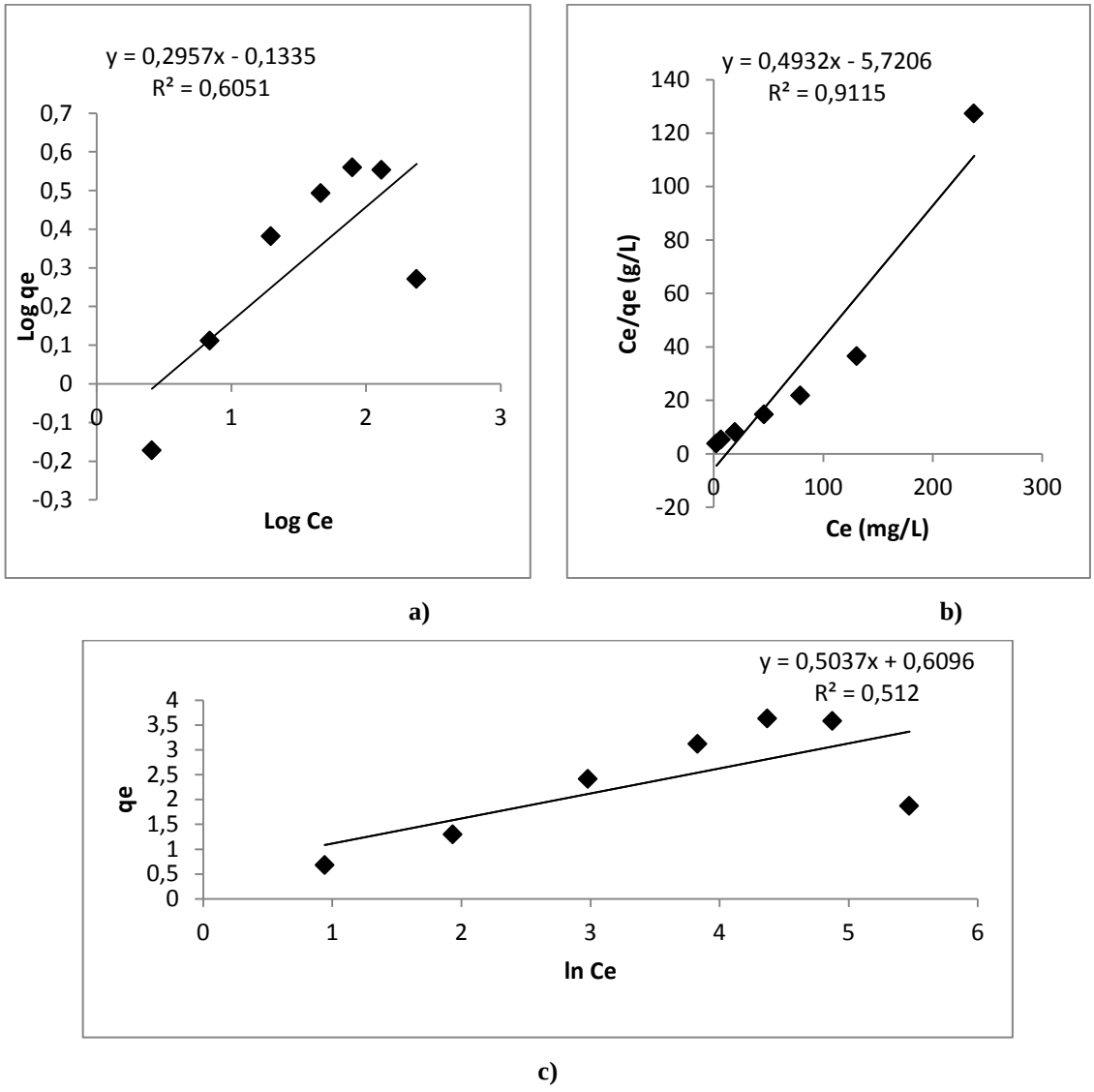


Şekil 4.16 Bor cevheri ile metilen mavisi giderimi için izoterm değişim verileri, **a)** Freundlich izoterm grafiği, **b)** Langmuir izoterm grafiği, **c)** Temkin izoterm grafiği

4.2.6.2. Bor Zenginleştirme Atığı İzoterm Çalışması

Stok metilen mavisi çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksudan bor liç (zenginleştirme) atığı ile renk giderim verimi araştırılmış ve bor zenginleştirme atığına ait izoterm çalışması yapılmıştır. Adsorban dozu 150 mg/200mL, temas süresi 40 dakika, pH 8, operasyon karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık ise 25 ^{0}C alınarak prosesin izoterm veri ve grafikleri ortaya konmuştur. İzoterm çalışması 0-300 mg/L boya konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. İzoterm çalışması 0-

300 mg/L boya konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. İzoterm grafikleri Şekil 4.17'de verilmiştir.

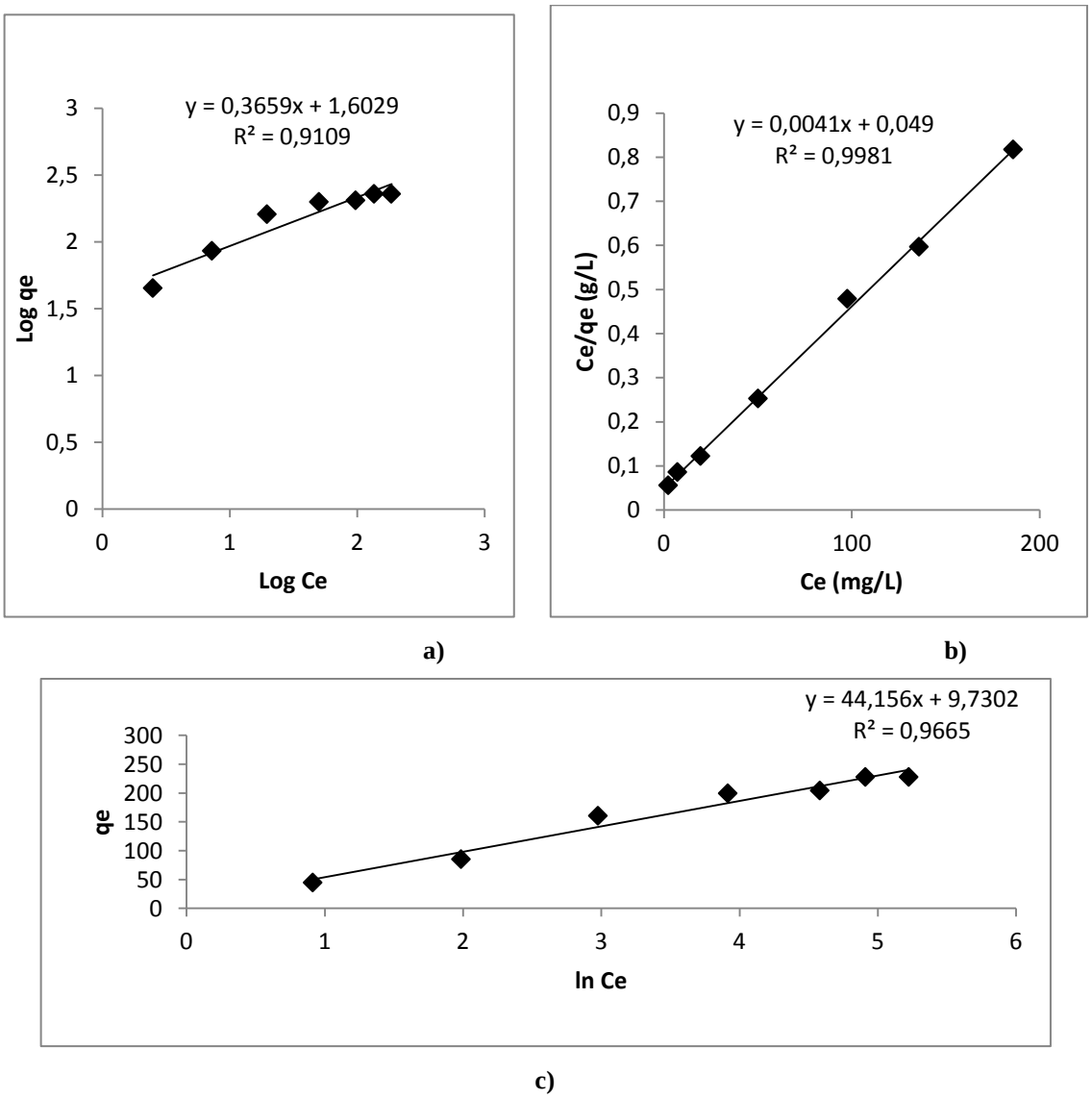


Şekil 4.17 Bor zenginleştirme atığının metilen mavisi giderimi için elde edilen izoterm değişim verileri, a) Freundlich izoterm grafiği, b) Langmuir izoterm grafiği, c) Temkin izoterm grafiği

Metilen mavisi gideriminde adsorban olarak bor zenginleştirme atığı kullanılarak, uygun izoterm grafiği tespiti araştırılmış olup elde edilen grafiklerdende görüldüğü üzere bor zenginleştirme atığı kullanılarak metilen mavisi giderimi için Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

4.2.6.3. HCl ile Modifiye Edilmiş Bor Zenginleştirme Atığı İzoterm Çalışması

Stok metilen mavisi çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksuda HCl ile modifiye edilmiş bor liç (zenginleştirme) atığı için adsorpsiyon izoterm çalışmaları yapılmıştır. Adsorban dozu 100 mg/200mL, temas süresi 30 dakika, pH 11, operasyon karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık ise 25 ^{0}C'dir. Daha önce belirlenen optimizasyon kriterleri doğrultusunda prosesin izoterm veri ve grafikleri ortaya konmuştur. İzoterm çalışması 0-300 mg/L boya konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. İzoterm grafikleri Şekil 4.18'de verilmiştir.



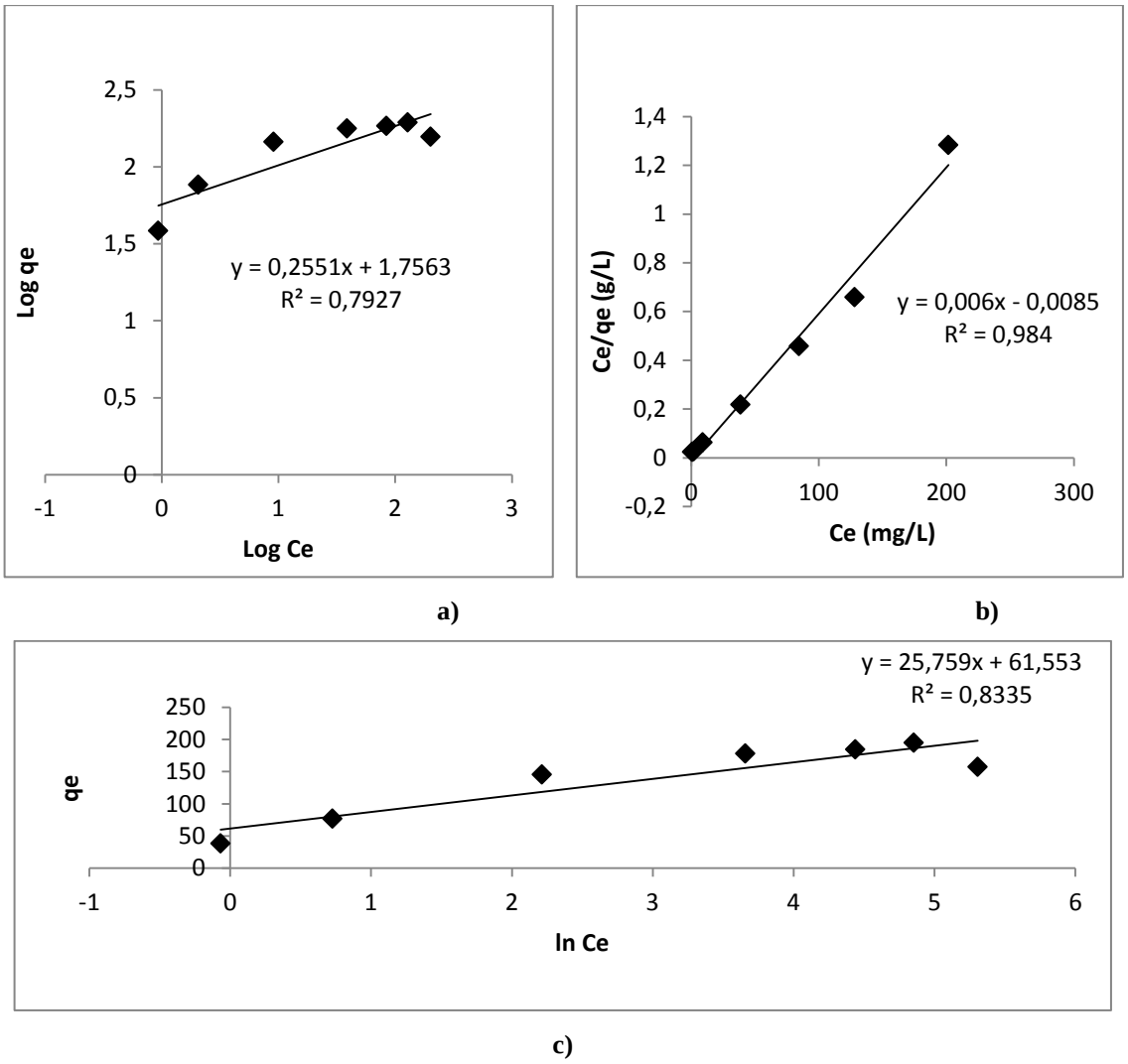
Şekil 4.18 HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığının metilen mavisi giderimi için elde edilen izoterm değişim verileri, a) Freundlich izoterm grafiği, b) Langmuir izoterm grafiği, c) Temkin izoterm grafiği

Metilen mavisi gideriminde adsorban olarak HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı kullanılarak, uygun izoterm grafiği tespiti araştırılmış olup elde edilen grafiklerdende görüldüğü üzere HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı kullanılarak metilen mavisi giderimi için Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

4.2.6.4. Ultrases ile Modifiye Edilmiş Bor Zenginleştirme Atığı İzoterm Çalışması

Stok MM çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksu ile ultrases ile modifiye edilmiş bor liç (zenginleştirme) atığı için yapılan izoterm çalışması yapılmıştır. Burada adsorban dozu 125 mg/200mL, temas süresi 40 dakika, pH 11, operasyon karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık ise 25 ^{0}C'dir. Daha önce belirlenen optimizasyon kriterleri doğrultusunda prosesin izoterm veri ve grafikleri ortaya konmuştur. İzoterm çalışması 0-300 mg/L boya konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.19'da izoterm grafikleri verilmiştir.

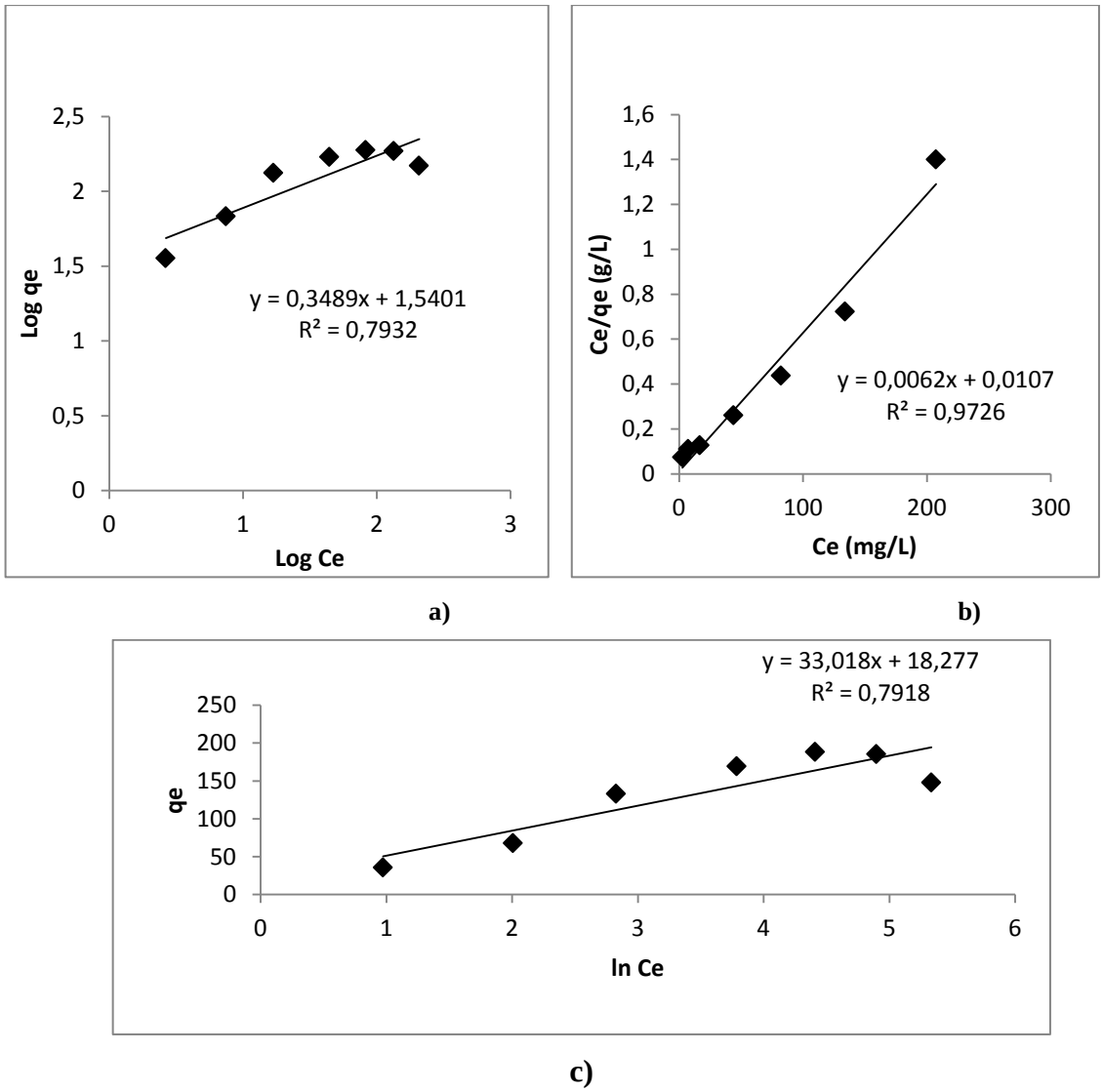
Metilen mavisi gideriminde adsorban olarak ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı kullanılarak, uygun izoterm grafiği tespiti araştırılmış olup elde edilen grafiklerdende görüldüğü üzere ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı kullanılarak metilen mavisi giderimi için Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.



Şekil 4.19 Ultrases İle modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığının metilen mavisi giderimi için elde edilen izoterm değişim verileri, **a)** Freundlich izoterm grafiği, **b)** Langmuir izoterm grafiği, **c)** Temkin izoterm grafiği

4.2.6.5. HCl+Ultrases ile Modifiye Edilmiş Bor Zenginleştirme Atığı İzoterm Çalışması

Stok metilen mavisi çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksuda HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor liç (zenginleştirme) atığı kullanılarak adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorban dozu 125 mg/200mL, temas süresi 20 dakika, pH 11, operasyon karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık ise 25 ^{0}C olacak şekilde ortam şartları ayarlanmış ve 0-300 mg/L başlangıç boya konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen izoterm deneylerine ait sonuçlar Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20 HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığının metilen mavisi giderimi için elde edilen izoterm değişim verileri, a) Freundlich izoterm grafiği, b) Langmuir izoterm grafiği, c) Temkin izoterm grafiği

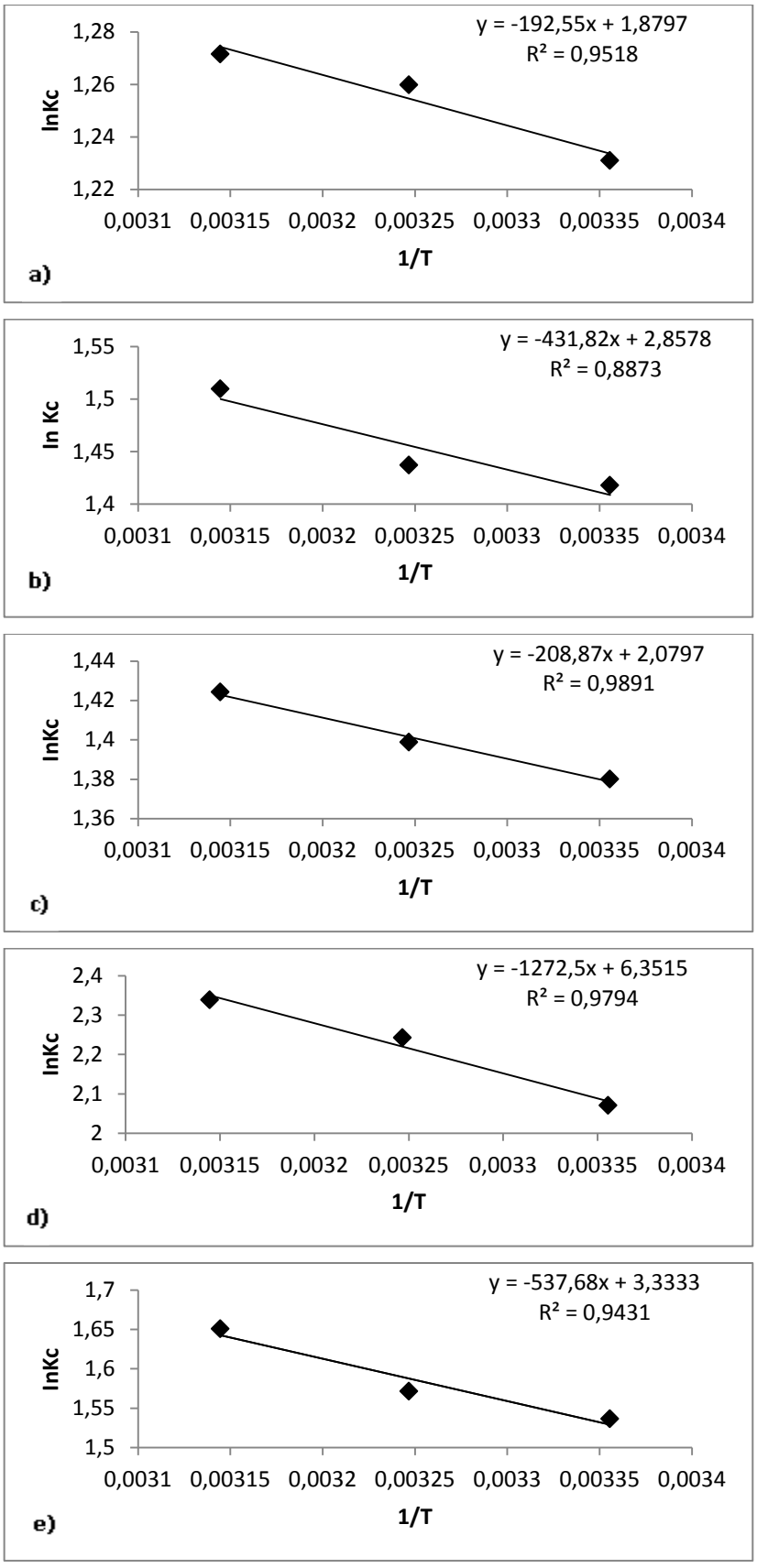
Metilen mavisi gideriminde adsorban olarak HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı kullanılarak, uygun izoterm grafiği tespiti araştırılmış olup elde edilen grafiklerdende görüldüğü üzere HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı kullanılarak metilen mavisi giderimi için Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

4.2.7. Termodinamik Çalışma

Çalışma kapsamında laboratuvarda hazırlanan stok Metilen Mavisi çözeltisinden beş farklı adsorban (bor cevheri, bor atığı (liç atığı), HCl ile modifiye edilmiş bor atığı, ultrases ile modifiye edilmiş bor atığı ve HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor atığı) kullanılarak renk giderim verimi araştırılmış ve termodinamik veriler tespit edilmeye çalışılmıştır. Termodinamik veriler hesaplanırken sıcaklık olarak 298, 308, 318 Kelvin değerleri dikkate alınmıştır. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) değerleri hesaplanmıştır.

Doğal bor cevheri, bor zenginleştime atığı (liç atığı), HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştime atığı, ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştime atığı ve HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştime atığı kullanılarak gerçekleştirilen metilen mavisi giderimi çalışması için termodinamik detaylar araştırılmış olup 298, 308, 318 Kelvin sıcaklıklarına ait veriler elde edilmiştir (Çizelge 4.5). Elde edilen veriler doğrultusunda ln K_c'ye karşı 1/T çizilerek (Şekil 4.21) bulunan denklem yardımıyla ΔH^o, ΔS^o ve ΔG^o değerleri hesaplanmıştır. *2.3.5.6 Adsorpsiyon Termodinamigi* başlığı altındaki denklemlere göre hesaplamalar yapılmıştır.

Adsorpsiyon termodinamiği, adsorpsiyon davranışları üzerine fikir edinmek için çalışılmıştır. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi parametreler termodinamik denklemlere göre hesaplanır Argun, 2007; Köysüren, 2013). Farklı renk boyar maddelerin giderimi için Adsorpsiyon termodinamiğinin belirlenmesinde; sırasıyla 25 ^oC, 35 ^oC, 45 ^oC 'de aynı başlangıç konsantrasyonlarında renkli sentetik atıksu çözeltileri için elde edilen In Kc ve 1/T denge degerlerindeki bağıntı araştırılmıştır. Bu araştırma ile kantitatif olarak bulunan ifadeler yardımıyla değerlendirme yapılmıştır. Gibbs serbest enerjisinin negatif olması adsorpsiyon prosesinin normal şartlarda kendiliğinden gerçekleşebildiğini ve sıcaklıkla orantılı olarak istemliliğinin arttığını göstermektedir. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) negatif çıkmıştır. Proses entalpisi açısından bütün bir adsorpsiyon sistemi endotermik görünmektedir. $\Delta H > 0$ ve $\Delta S > 0$ olmasından dolayı adsorpsiyon normal ve yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşebilir.



Şekil 4.21 MM giderimi için elde edilen termodinamik değişim verileri, a) doğal bor cevheri, **b)** bor zenginleştirme atığı, **c)** HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı, **d)** ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı, **e)** HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı

Çizelge 4.5. Kullanılan adsorbanlara ait metilen mavisi giderimi için termodinamik hesaplamaları

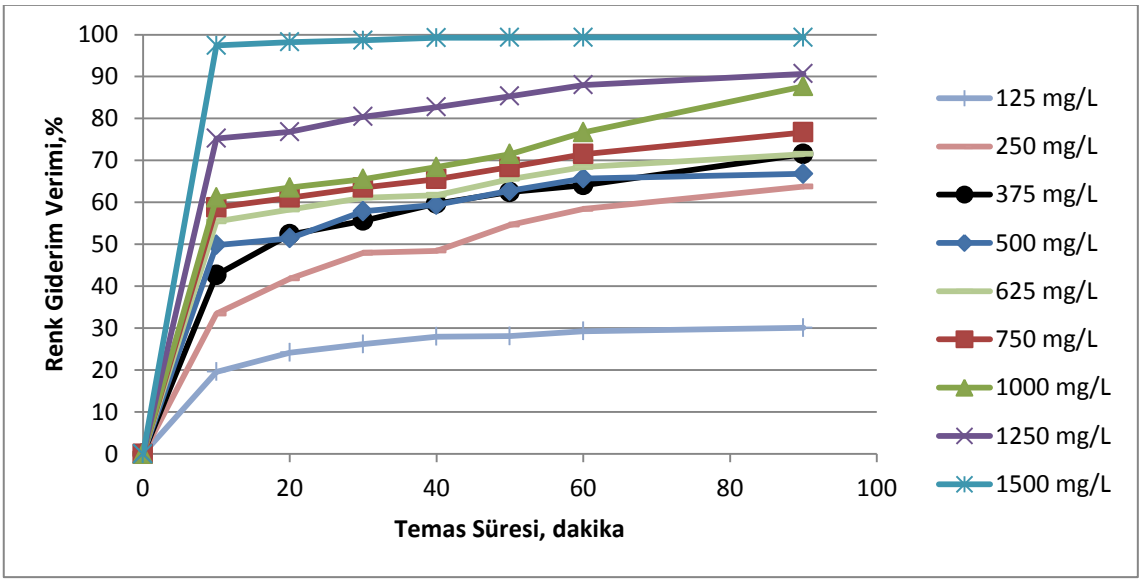
Sıcaklık, ^{0}C	Sıcaklık, ^{0}K	C_o, mg/L	q_e	K_c	1/T
Doğal Bor Cevheri					
25	298	100	25,8	3,42477876	0,0033557
35	308	100	25,9666667	3,52488688	0,00324675
45	318	100	26,0333333	3,56621005	0,00314465
Bor Zenginleştirme Atığı					
25	298	100	26,83333	4,128205	0,003356
35	308	100	26,93333	4,208333	0,003247
45	318	100	27,3	4,524862	0,003145
HCl ile Modiiye Edilmiş Bor Zenginleştirme Atığı					
25	298	100	26,6333333	3,97512438	0,0033557
35	308	100	26,7333333	4,05050505	0,00324675
45	318	100	26,8666667	4,15463918	0,00314465
Ultrases ile Modiiye Edilmiş Bor Zenginleştirme Atığı					
25	298	100	29,6	7,928571	0,003356
35	308	100	30,13333	9,416667	0,003247
45	318	100	30,4	10,36364	0,003145
HCl+Ultrases ile Modiiye Edilmiş Bor Zenginleştirme Atığı					
25	298	100	27,43333	4,649718	0,003356
35	308	100	27,6	4,813953	0,003247
45	318	100	27,96667	5,21118	0,003145

4.3. MALAHİT YEŞİLİ ARAŞTIRMASI

4.3.1. Süre ve Adsorban Doz Optimizasyonu

Araştırma sırasında laboratuvarda hazırlanan stok malahit yeşili çözeltisinden beş farklı adsorban (bor cevheri, bor atık (liç atığı), HCl ile modifiye edilmiş bor atık, ultrases ile modifiye edilmiş bor atık ve HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor atık) kullanılarak renk giderim verimi araştırılmış ve en uygun değerler kabul edilerek araştırmaya devam edilmiştir. Araştırma sürecinde malahit yeşili (MY) ile hazırlanan sentetik atıksu 50 mg/L konsantrasyonundadır.

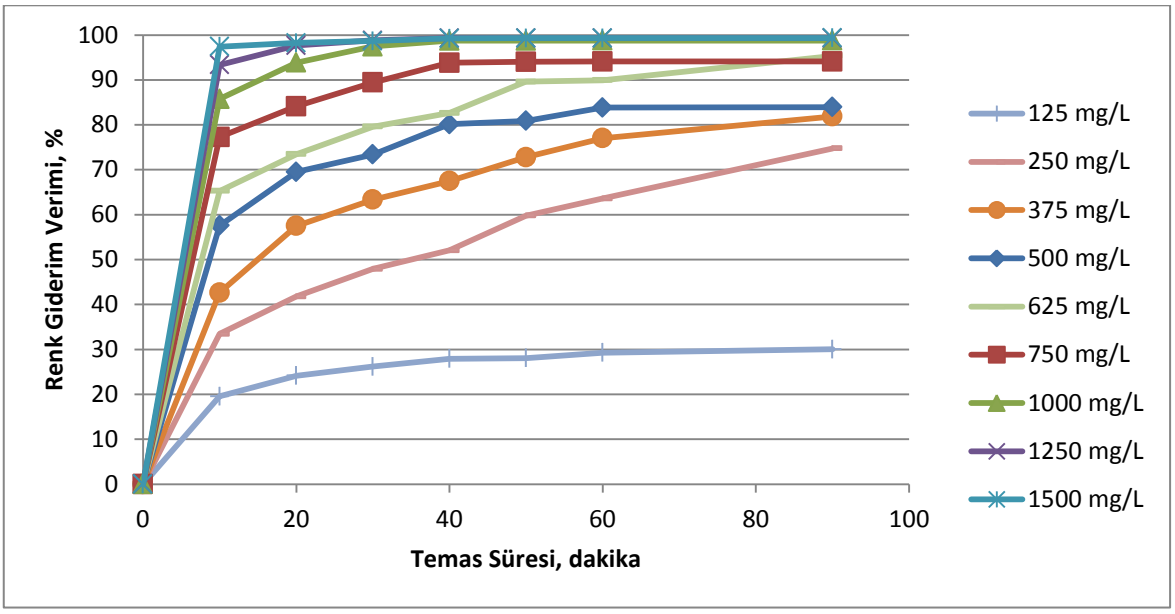
Bor cevherine ait uygulama süresi ve adsorban dozu için laboratuvar çalışma şartları olarak 25 ^{0}C sıcaklık altında, sentetik atıksuyun orijinal pH değerinde (5-6,5 aralığı) ve 200 rpm karıştırma hızında adsorpsiyon deneyleri yapılmış numuneler spektrofotometrede okunmuş ve Şekil 4.22'de yer alan değerler elde edilmiştir. 25 - 300 mg/200 mL adsorban dozları arasında 0-150 dakika temas süresi aralığında renk giderim verimi 90. dakikadan sonra tamamen sabitlenmiştir. Bu bağlamda 90. dakika temas süresine kadar geçen değişimler verilmiştir. Çalışma adsorban dozu ve temas süresi seçilirken renk giderim veriminin sabitlendiği ve saha uygulamasında fizibıl (uygun) olacak değerler dikkate alınarak belirlenmiştir. Çalışma sonucunda Şekil 4.22'da 50. dakika temas süresinde 200 mg/200mL (1000 mg/L) adsorban dozu eklenen numunenin % 71 renk giderimi elde edildiği görülmüştür



Şekil 4.22. Bor cevherinin malahit yeşili giderim veriminin adsorban dozuna bağlı zamanla değişimi

Şekil 4.23'ün elde edilmesinde laboratuvar çalışma şartları 25 ^{0}C sıcaklık, orijinal pH değeri (5 - 6,5 aralığı) ve 200 rpm karıştırma hızı olarak belirlenmiş, adsorpsiyon deneyleri sonucu alınan numuneler spektrofotometrede okunmuştur. 25-300 mg/200 mL adsorban dozları arasında 0-150 dakika temas süresi aralığında renk giderim verimi 90. dakikadan sonra tamamen sabitlenmiştir. Bu bağlamda yukarıda 90. dakika temas süresine kadar geçen değişimler verilmiştir.

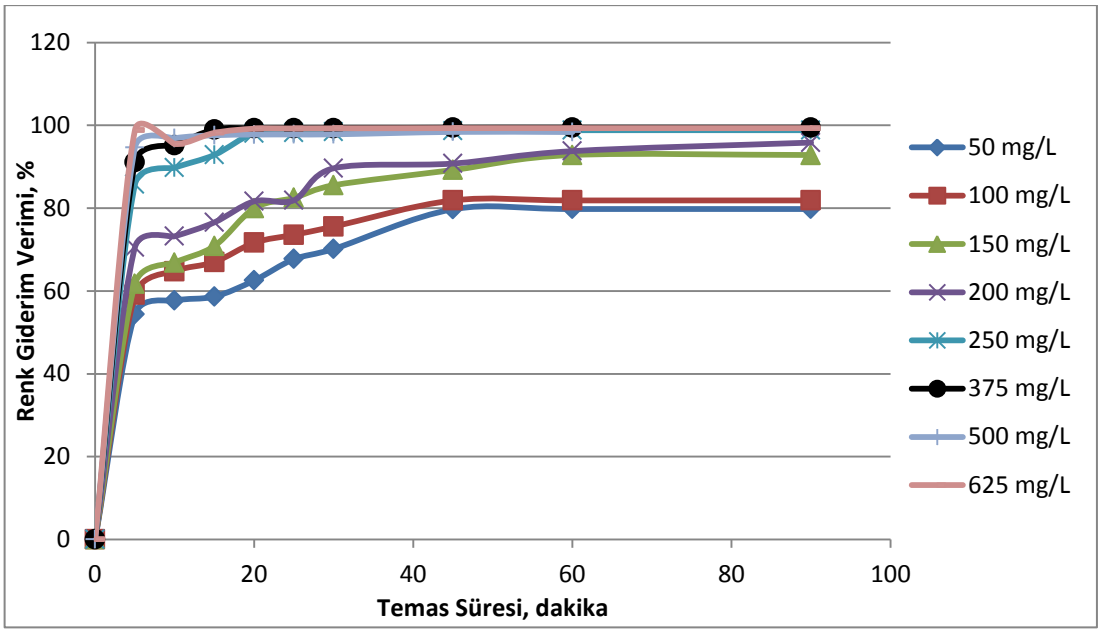
Çalışma sonucunda elde edilen veriye göre 40. dakika temas süresinde 100 mg/200mL (500 mg/L) adsorban dozu eklenen numunenin % 80 renk giderimi elde edildiği görülmüştür.



Şekil 4.23. Bor atığının (liç atığı) malahit yeşili giderim veriminin adsorban dozuna bağlı zamanla değişimi

Şekil 4.24'deki grafik 25 ^{0}C sıcaklıkta, sentetik atıksuyun pH 10 değerinde ve 200 rpm hızında karıştırma yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen numunelerin spektrofotometrede okunmasıyla bulunan değerlere göre oluşturulmuştur. 25 - 300 mg/200 mL adsorban dozları arasında 0-150 dakika temas süresi aralığında renk giderim verimi 90. dakikadan sonra tamamen sabitlenmiştir. Bu bağlamda yukarıda 90. dakika temas süresine kadar geçen değişimler verilmiştir.

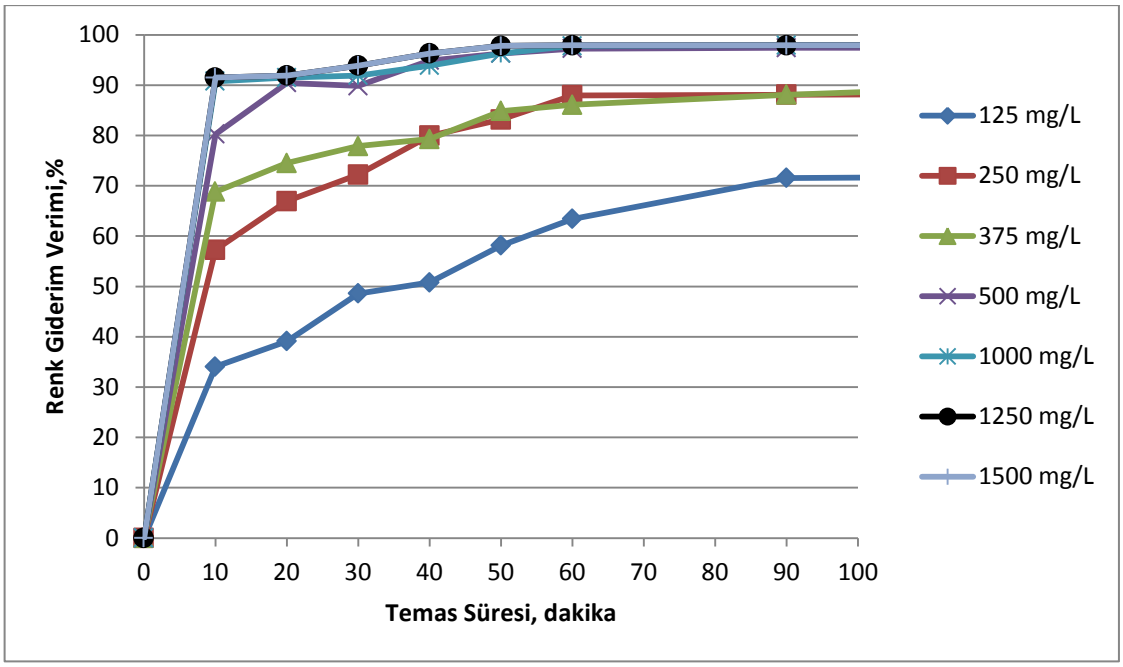
Çalışmada elde edilen veriye göre 20. dakika temas süresinde 40 mg/200 mL (200 mg/L) adsorban dozu eklenen numunede % 81 renk giderimi elde edildiği görüşmüştür.



Şekil 4.24 HCl ile modifiye edilmiş bor atığın malahit yeşili giderim veriminin adsorban dozuna bağlı zamanla değişimi

Şekil 4.25.'in oluşturulmasında laboratuvar çalışma şartları 25 ^{0}C sıcaklık, sentetik atıksuyun orijinal pH değerinde (5-6,5 aralığı) ve 200 rpm karıştırma hızındadır. Adsorpsiyon deneyi sonucu elde edilen numuneler spektrofotometrede okunmuş ve grafikte yer alan değerler elde edilmiştir. 25 - 300 mg/200 mL adsorban dozları arasında 0-150 dakika temas süresi aralığında renk giderim verimi 90. dakikadan sonra tamamen sabitlenmiştir, bu nedenle 90. dakika temas süresine kadar geçen değişimler verilmiştir.

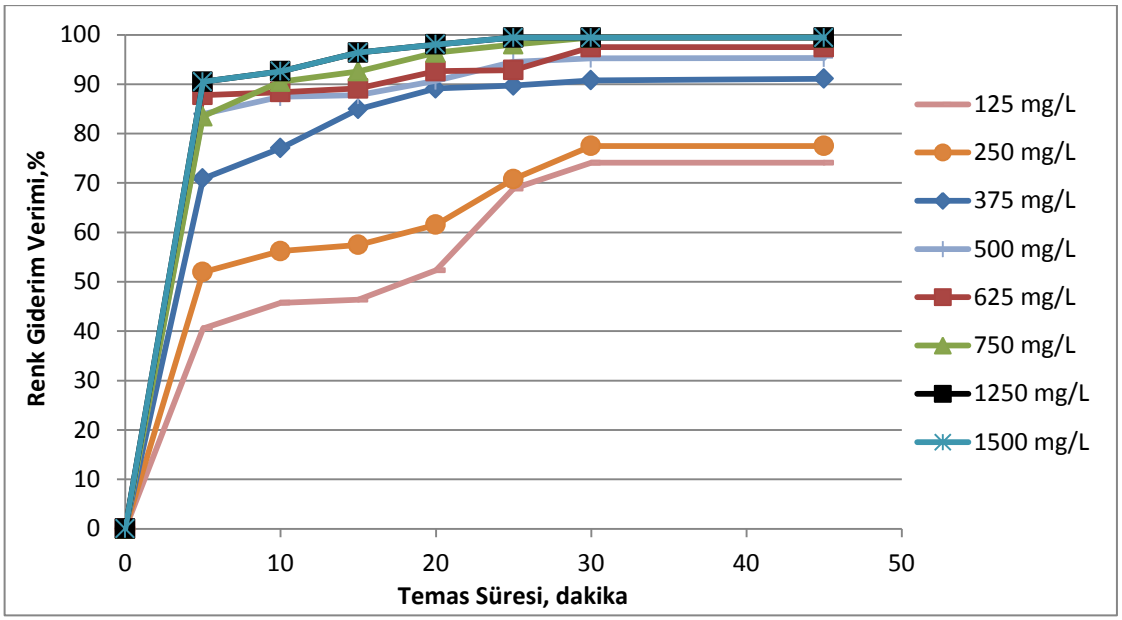
Çalışma sonucunda elde edilen veriye göre 30. dakika temas süresinde 75 mg/200 mL (375 mg/L) adsorban dozu eklenen numunenin % 77 renk giderimi elde edildiği görülmüştür



Şekil 4.25. Ultrases ile modifiye edilmiş bor atığın malahit yeşili giderim veriminin adsorban dozuna bağlı zamanla değişimi

25 ^{0}C sıcaklık altında, sentetik atıksuyun pH 9 değerinde ve 200 rpm karıştırma hızında kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve alınan numuneler spektrofotometrede okunarak Şekil 4.26.'de yer alan değerler elde edilmiştir. 25 - 300 mg/200 mL adsorban dozları arasında 0-150 dakika temas süresi aralığında renk giderim verimi 90. dakikadan sonra tamamen sabitlenmiştir ve grafikte 90. dakika temas süresine kadar geçen değişimler verilmiştir.

Çalışma sonucunda elde edilen veriye göre 10. dakika temas süresinde 75 mg/200 mL (375 mg/L) adsorban dozu eklenen numunede % 77 renk giderimi elde edildiği görülmüştür



Şekil 4.26. Ultrases+HCl ile modifiye edilmiş bor atığın malahit yeşili giderim veriminin adsorban dozuna bağlı zamanla değişimi

Araştırma sırasında diğer ortam şartları sabit tutularak, temas süresi ve adsorban dozu için belirlenen kriterlere ilişkin bilgi Çizelge 4.6'da yer almaktadır.

Çizelge 4.6. Süre ve adsorban doz değerine karşılık malahit yeşili için giderim verimi

	Giderim Verimi, %	**Optimum Doz, mg/L**	**Temas Süresi, dk**
Bor Cevheri	71	1000	50
Bor Atık (Liç Atığı)	80	500	40
HCl Modifikasyonlu	81	200	20
Ultrases Modifikasyonlu	77	375	30
HCl+Ultrases Modifikasyonlu	77	375	10

Atar ve Olgun çalışmalarında (2007), adsorban olarak kolemanit cevheri atığı (KA) ile sulu çözeltiden anyonik boya olan Acid Blue 062 (AB 062) giderimini araştırmışlardır. Kolemanit üzerine AB 062 adsorpsiyonunda temas süresi, kalsinasyon sıcaklığı, partikül boyutu, adsorban dozu ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Çalışmada boya gideriminin değişimi AB 062 adsorpsiyonu sırasında belirli zaman aralıkları (10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, ve180 dakika) ile belirlenmiş, dengenin 90. dakikadan

sonra kurulduğu ve adsorban dozu olarak 2 g/L'den sonraki dozlar ihmal edilebileceği gözlemlenmiştir.

Fakı çalışmasında (2007), zeolit yataklı kolon reaktörde tekstil endüstrisinde boyama işlemlerinde kullanılan Everzol Yellow 3 RS H/C reaktif azo boyar maddesi ile hazırlanan boya çözeltisi, yapay atıksu ve gerçek tekstil atıksuyu ile araştırma yapmıştır. Çalışmada optimum zeolit miktarı 0.8 g/50 ml olarak bulunmuştur.

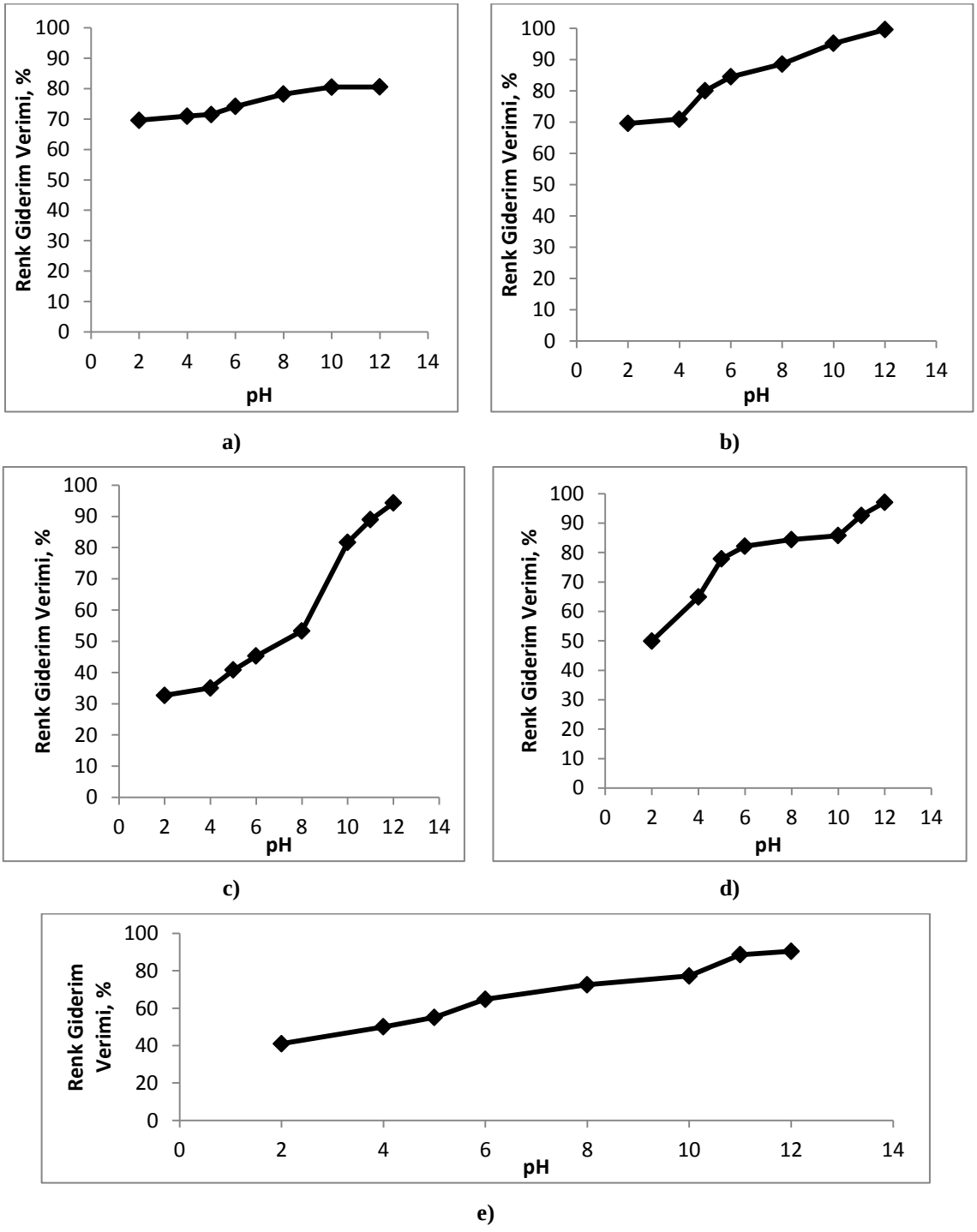
Atar ve Olgun yaptıkları bir çalışmada (2009), basic blue 41 (BB 41) ve acid blue 225 (AB 225) isimli boyaların bor atığı üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Temas süresi ile ilgili olarak 298 ^{0}K (25 ^{0}C) sıcaklıkta ilk 10 dakika içerisinde BB 41 için % 99,55 ve AB 225 için % 98,41 giderim elde edilmiştir. Her iki boyanın atık malzeme üzerine tutulması ile ilgili dengeye ulaşmasının yaklaşık 90 dakika içerisinde olduğu belirlenmiştir.

4.3.2. pH Optimizasyonu

Laboratuvar ortamında sentetik atıkuyun farklı başlanğıç pH değerlerine karşılık renk giderim değişimleri Şekil 4.27.'de farklı adsorban maddeler için görülmektedir. 1-14 arasında değişen farklı pH değerlerinden adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir ve numunenin orijinal pH aralığı olarak 5-6,5 arasındadır.

Grafiklerin eldesinde daha önce belirlenen optimum doz ve temas süreleri kullanılarak, 25 ^{0}C sıcaklık altında ve 200 rpm karıştırma hızında laboratuvar çalışmaları yapılmıştır. Çalışma sonucu filtrelenen numune spektrofotometrede okunmuş ve Çizelge 4.7.'de yer alan değerler elde edilmiştir.

Atar ve Olgun'un çalışmasında (2007), adsorban olarak kolemanit cevheri atığı (KA) ile sulu çözeltiden anyonik boya olan Acid Blue 062 (AB 062) giderimi araştırılmıştır. Boya giderimi üzerine pH'ın etkisi çalışılmış olup, başlangıç boya konsantrasyonu 100 mg/L ve farklı pH değerleri (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, ve 10) olarak ayarlanmıştır. 2g/L kolemanit cevher atığı eklenen erlenler 90 dakika boyunca çalkalanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi 7'den daha düşük pH değerlerinde daha yüksektir. Boya adsorpsiyonu pH 1'de daha belirgin olmaktadır. Fakat bu çalışmada asit boya grubu kullanılmıştır.



Şekil 4.27. Farklı başlangıç pH değerleri için malahit yeşili giderim verimi değişimi, a) bor cevheri, b) bor zenginleştirme atığı (liç atığı), c) HCl ile modifiye edilmiş bor atığı, d) ultrases ile modifiye edilmiş bor atığı, e) ultrases+ HCl ile modifiye edilmiş bor atığı

Çizelge 4.7. Kabul edilen pH değerine karşılık renk giderim verimi

	Giderim Verimi, %	**Uygun Görülen pH**
Bor Cevheri	71	5-6,5
Bor Atık (Liç Atığı)	80	5-6,5
HCl Modifikasyonlu	81	10-11
Ultrases Modifikasyonlu	84	8-9
HCl+Ultrases Modifikasyonlu	77	10-11

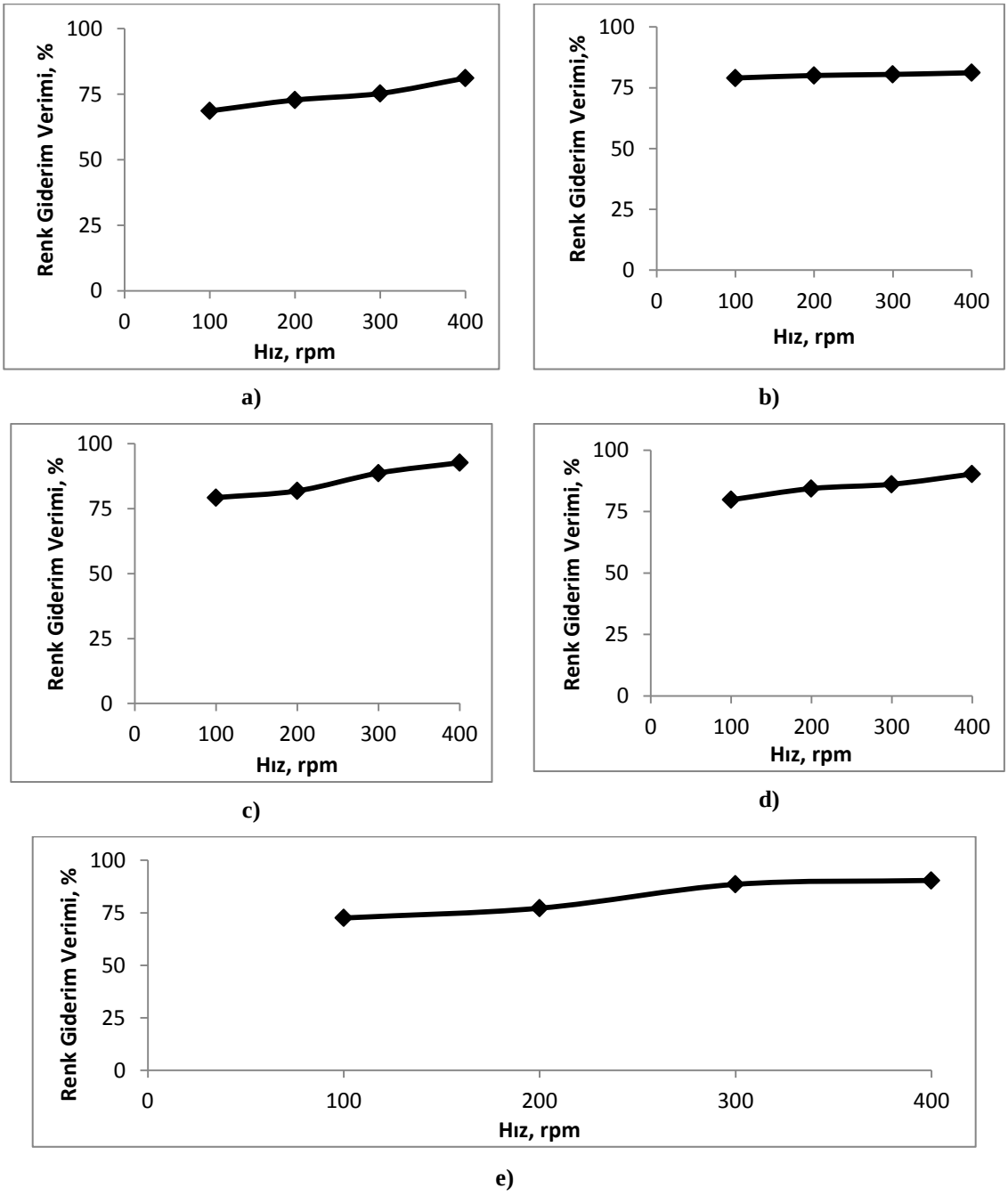
Atar ve Olgun (2009), çalışmalarında basic blue 41 (BB 41) ve acid blue 225 (AB 225) boyalarının bor atığı üzerine adsorpsiyonu araştırmıştır. Bor atığı üzerine boya adsorpsiyonu geniş bir pH 1-11 aralığı içinde araştırılmıştır. Maksimum adsorpsiyon BB 41 için pH 9'da ve AB 225 için ise pH 1'de gerçekleşmiştir.

Li ve ark. (2011), bir yeni bir bor adsorbanı, borik asitin kenetleme grubuna aşılama ile kompozit malzeme imal edilmiştir. pH 4-9 arasında çalışılmış ve pH'daki artış ile bor adsorpsiyon kapasitesinde bir artışa gözlemlenmiştir. Maksimum değer pH 9'da elde edilmiştir. pH'ın daha da artmasıyla bor adsorpsiyon kapasitesi düşmeye başlamıştır.

4.3.3. Karıştırma Hızı Optimizasyonu

Optimum karışırma hızının tespiti için laboratuvar ortamında hazırlanan sentetik atıksuyun karıştırma hızı değişimine karşılık gelen renk giderim verimleri Şekil 4.28'de beş farklı adsorban için verilmiştir. Deneyde 100-400 rpm arasında değişen farklı hız değerlerinde adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Karıştırma hızı optimizasyonu çalışmasında, daha önceki laboratuvar çalışmalarında belirlenen pH, optimum doz ve temas süreleri kullanılmış olup 25 ^{0}C sıcaklık değerinde laboratuvar çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucu filtrelenen numune spektrofotometrede okunmuş ve Çizelge 4.8.'de yer alan değerler elde edilmiştir.



Şekil 4.28. Farklı karıştırma hızları için malahit yeşili giderim verimi değişimi, a) bor cevheri b) bor zenginleştirme atığı (liç atığı), c) HCl ile modifiye edilmiş bor atığı, d) ultrases ile modifiye edilmiş bor atığı, e) ultrases+ HCl ile modifiye edilmiş bor atığı

Çizelge 4.8. Kabul edilen karıştırma hız değerine karşılık renk giderim verimi

	Giderim Verimi, %	**Karıştırma Hızı, rpm**
Bor Cevheri	72	200
Bor Atık (Liç Atığı)	80	200
HCl Modifikasyonlu	81	200
Ultrases Modifikasyonlu	84	200
HCl+Ultrases Modifikasyonlu	77	200

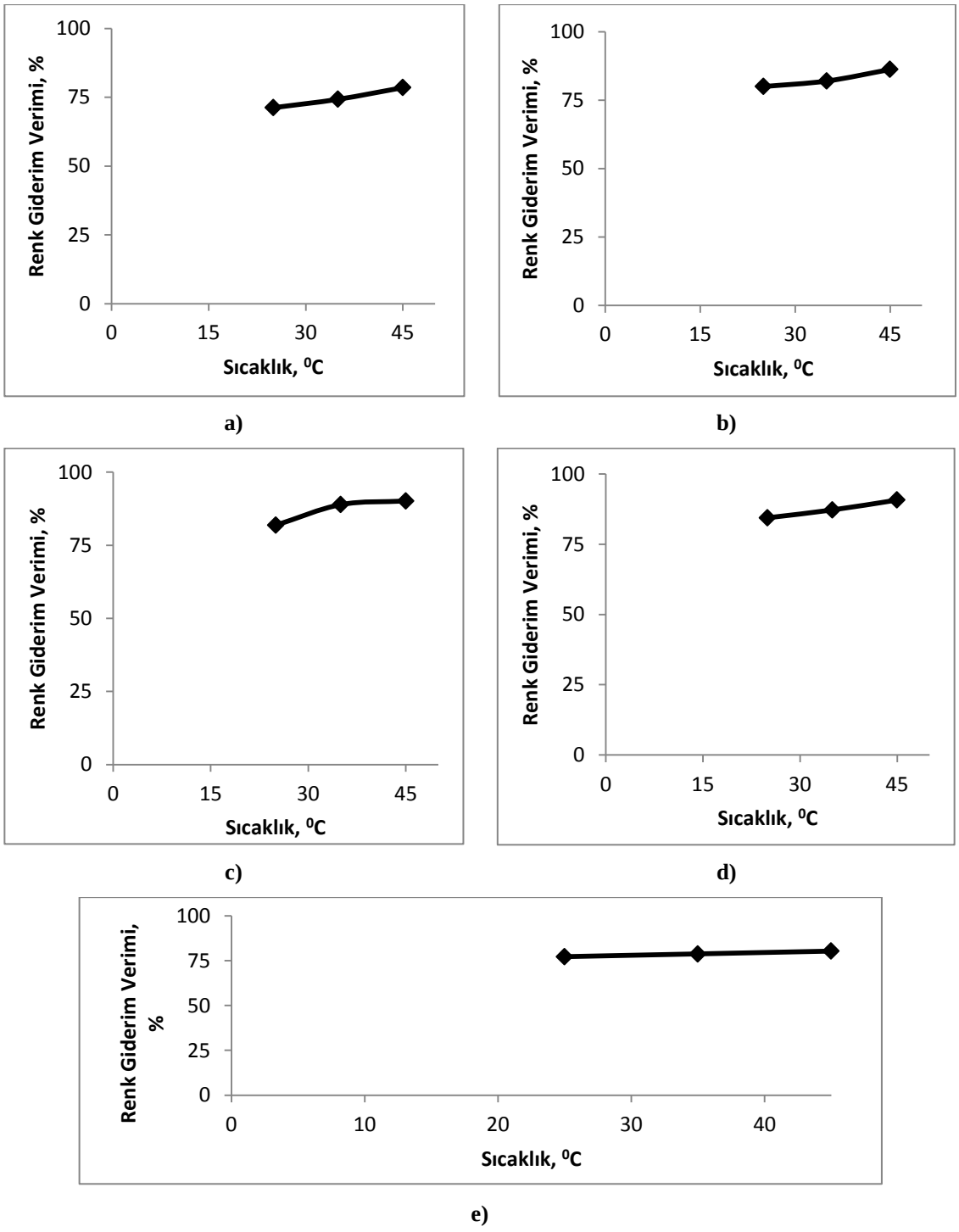
Yılmaz yaptığı çalışmasında (2007), kesikli adsorpsiyon deneylerini, 25 ^{0}C sıcaklık ve 100 rpm karıştırma hızında gerçekleştirmiştir. Yılmaz ve ark. (2011), 100-300 rpm aralığı içinde farklı karıştırma hızları kullanılarak araştırma yapmış olup karıştırma hızı çoğunlukla deneyler de 200 rpm olarak alınmıştır.

Atar ve ark. (2012), çalışmasında bor atık malzeme ile sabit yataklı reaktörde sulu çözelti içerisinden çinko ve kadmiyum giderimi yapmışlar ve çalışmada karıştırma hızı olarak 200 rpm değeri kullanılmıştır.

4.3.4. Sıcaklık Optimizasyonu

Renk giderim çalışması ortam sıcaklığı araştırmasında, laboratuvarda sentetik atıkuyun sıcaklık değişimine karşılık gelen renk giderim ilişkileri aşağıdaki Şekil 4.29'de beş farklı adsorban için görülmektedir. Burada 25 – 45 ^{0}C arasında değişen farklı sıcaklık değerlerinde adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklık optimizasyonu çalışmasında, daha önceki laboratuvar çalışmalarında belirlenen pH, hız optimum doz ve temas sürelesi değerleri kullanılmış olup sıcaklık için optimum değer tespit edilmeye çalışılmıştır. Çalışma sonucu filtrelenen numune spektrofotometrede okunmuş ve Çizelge 4.9.'de yer alan değerler elde edilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen veriye göre tablodaki optimum sıcaklık değerine karşılık giderim verimleri tespit edilmiştir.



Şekil 4.29. Sıcaklığa bağlı olarak malahit yeşili giderim verimlerinin değişimi, a) bor cevheri, b) bor zenginleştirme atığı (liç atığı), c) HCl ile modifiye edilmiş bor atığı, d) ultrases ile modifiye edilmiş bor atığı, e) ultrases+ HCl ile modifiye edilmiş bor atığı

Çizelge 4.9. Kabul edilen sıcaklık değerlerine karşılık renk giderim verimi

	Giderim Verimi, %	**Sıcaklık, ^{0}C**
Bor Cevheri	72	25
Bor Atık (Liç Atığı)	80	25
HCl Modifikasyonlu	82	25
Ultrases Modifikasyonlu	85	25
HCl+Ultrases Modifikasyonlu	80	25

Yılmaz ve ark. (2011), atık çamur ile boya adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini belirlemek için 293, 303 ve 313 Kelvin değerlerinde araştırma yapmıştır. Sıcaklığın adsorpsiyon işleminde iki önemli etkisi olduğundan bahsetmiştir. Sıcaklığın artması, viskozitenin azalması nedeniyle, adsorbat moleküllerinin dış sınır tabakasındaki absorbe olan madde moleküllerinin ve gözekler içerisine adsorbe olan partüküllerin difüzyon hızını arttırdığı bilinmektedir. Ayrıca farklı sıcaklıklar ile belirli bir adsorbat için adsorbanın denge kapasitesinde değişiklik yapabilecektir. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon değerleri karşılaştırıldığında, adsorpsiyon kapasitesi yüksek sıcaklıklarda düşük sıcaklıklara göre daha yüksek bulunmuştur.

Li ve ark., (2011), adsorpsiyon çalışmasını oda sıcaklığında 303 ^{0}K'de (30 ^{0}C) yapmıştır. Çalışmada adsorban olarak bor kaplanarak yeni bir malzeme oluşturulmuş ve sentetik denizsuyu içerisinde iyonlar adsorplanmıştır.

Olgun ve Atar (2009), sıcaklık ile ilgili kısımla alakalı olarak her iki boya maddesininde bor atık üzerine adsorplanması sıcaklığın artması ile azalmakta olup ekzotermik olduğu gözlemlenmiştir**.**

Atar ve Olgun'un (2009), çalışmasında basic blue 41 (BB 41) ve acid blue 225 (AB 225) isimli boyaların bor atığı üzerine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Sıcaklık ile yapılan çalışmada araştırma değerleri 298, 308, 318 ve 328 Kelvin'dir. Bu süreçte çalışma ekzotermik gerçekleşmekte olup 298 Kelvin'de denge olmaktadır.

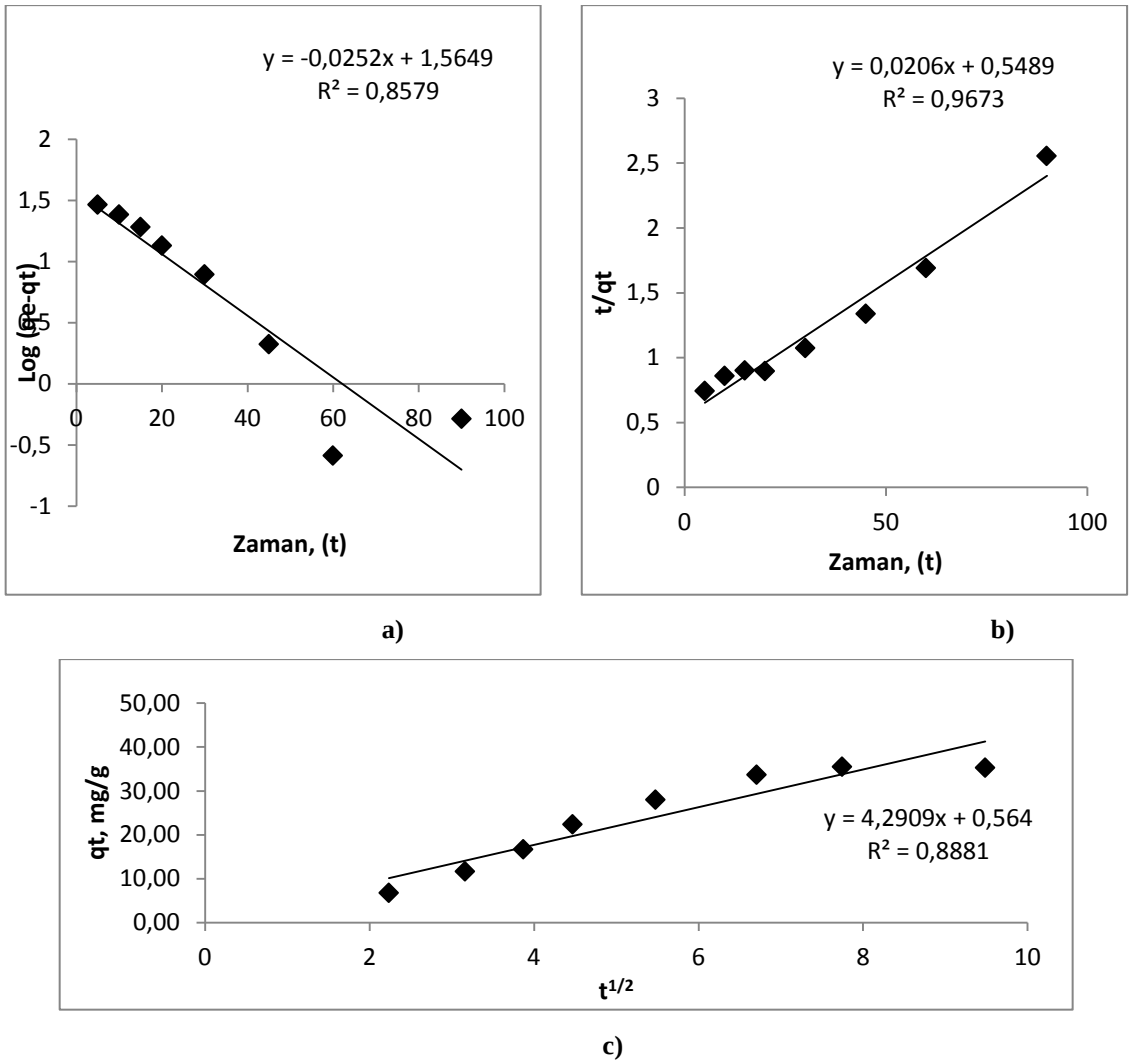
4.3.5. Kinetik Çalışma

Çalışma kapsamında laboratuvarda hazırlanan stok malahit yeşili çözerltisinden hazırlanan sentetik atıksu ile beş farklı adsorban (bor cevheri, bor atık (liç atığı), HCl ile modifiye edilmiş bor atık, ultrases ile modifiye edilmiş bor atık ve HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor atık) için renk giderim verimi araştırılmış ve en uygun kinetik model tespit edilmeye çalışılmıştır. Araştırma kapsamı Yalancı I. ve II. derece kinetik modeller ile partikül içi difüzyon kullanılarak tespit edilmeye çalışılmıştır. Şekil 4.54-68'de ilgili adsobentlere ait kinetik grafikleri yer almaktadır. Araştırma sürecinde malahit yeşili (MY) ile hazırlanan sentetik atıksu 50 mg/L konsantrasyonundadır. *2.3.5.5 Adsorpsiyon Kinetiği* başlığı altındaki denklemlere göre hesaplamalar yapılmıştır.

4.3.5.1. Bor Cevheri Kinetik Çalışma Verileri

50 mg/L stok malahit yeşili çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksu ile bor cevheri için renk giderim verimi araştırılmış ve bor cevherine ait kinetik çalışması Şekil 4.30'da verilmiştir. Burada adsorban dozu 200 mg/200mL, temas süresi 50 dakika, orijinal pH, operasyon karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık ise 25 ^{0}C'dir. Daha önce belirlenen optimizasyon kriterleri doğrultusunda prosesin kinetik veri ve grafikleri ortaya konmuştur.

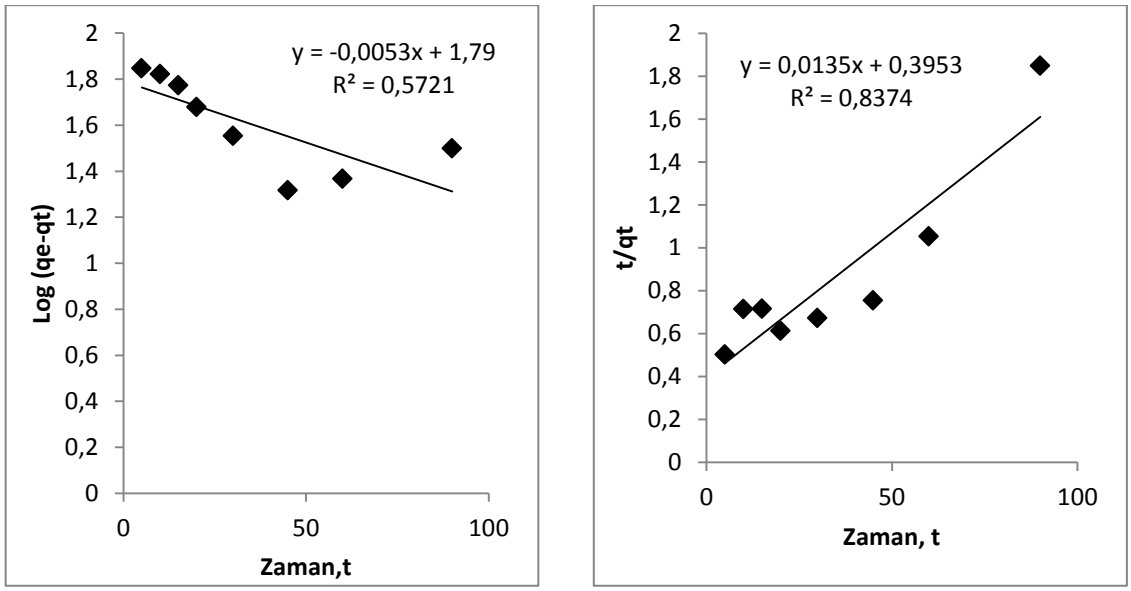
Malahit yeşili gideriminde bor çevheri kullnılarak laboratuvarda, kinetik model uygunluğu araştırılmış olup elde edilen grafiklerdende görüldüğü üzere bor cevheri kullanılarak malahit yeşili giderimi için yalancı 2. dereceden kinetik modele uyduğu görülmüştür.

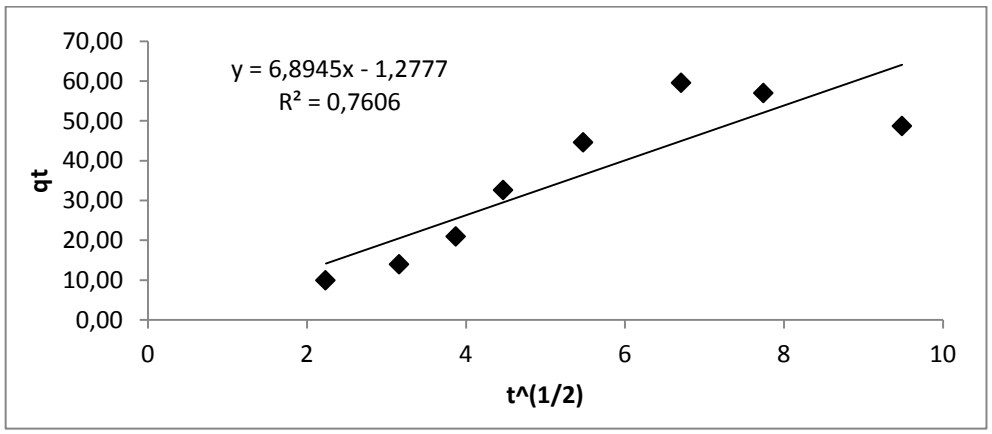


Şekil 4.30. Bor cevherinin malahit yeşili için kinetik değişim verileri, **a)** Lagergren yalancı 1. dereceden kinetik modeli grafiği**, b)** yalancı 2. dereceden kinetik model grafiği, **c)** partiküliçi difüzyon grafiği

4.3.5.2. Bor Liç Atığı Kinetik Çalışma Verileri

50 mg/L stok malahit yeşili çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksu ile bor zenginleştirme atığı için renk giderim verimi araştırılmıştır. Burada adsorban dozu 100 mg/200mL, temas süresi 40 dakika, orijinal pH, operasyon karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık ise 25 ^{0}C'dir. Daha önce belirlenen optimizasyon kriterleri doğrultusunda prosesin kinetik veri ve grafikleri ortaya konmuştur. Kinetik verilen Şekil 4.31'da verilmiştir.





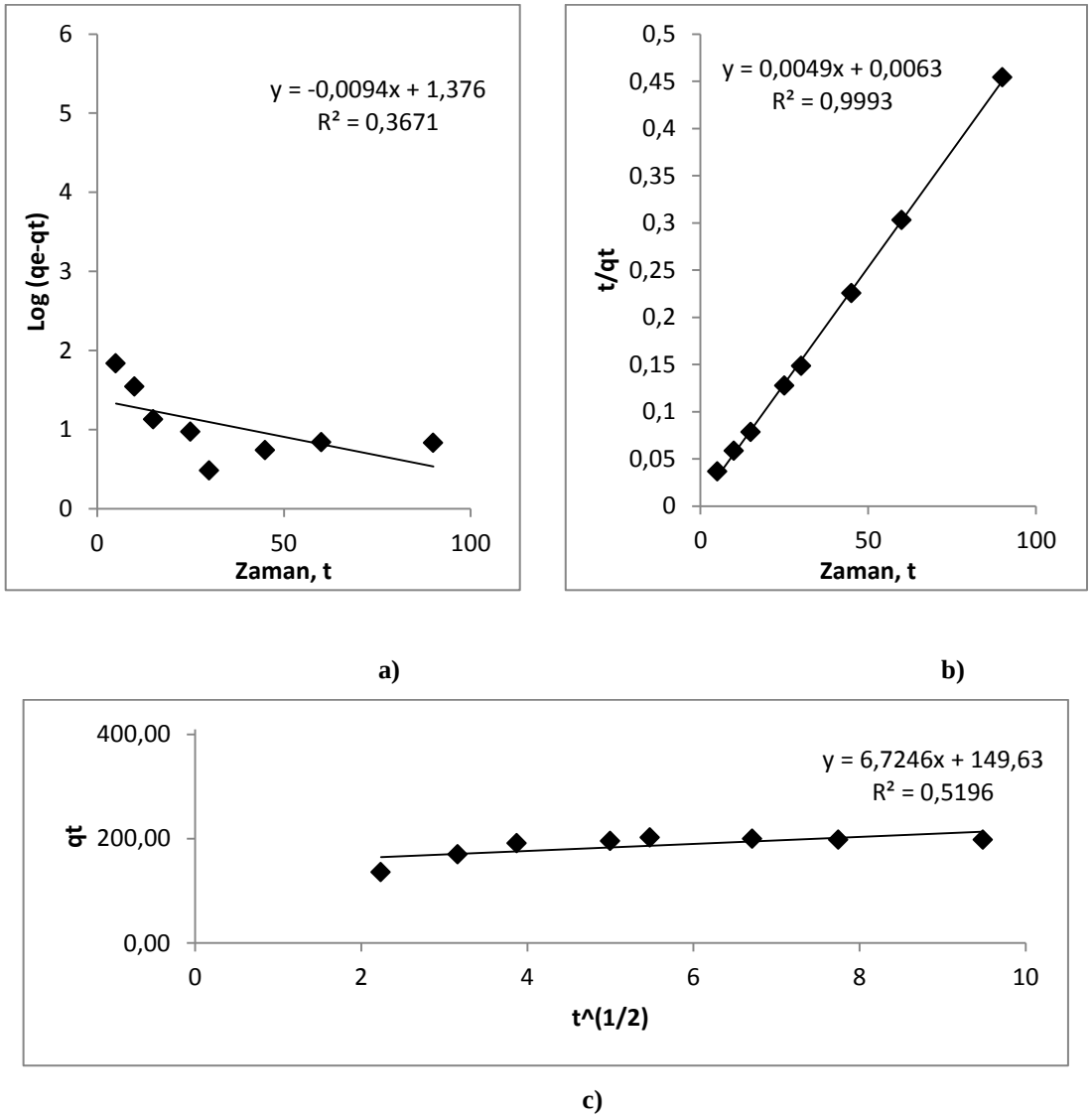
Şekil 4.31. Bor liç atığının malahit yeşili için kinetik değişim verileri, **a)** Lagergren yalancı 1. dereceden kinetik modeli grafiği, **b)** yalancı 2. dereceden kinetik model grafiği, **c)** partiküliçi difüzyon Grafiği

Malahit yeşili gideriminde bor çevheri kullanılarak laboratuvarda, kinetik model uygunluğu araştırılmış olup elde edilen grafiklerdende görüldüğü üzere bor cevheri kullanılarak malahit yeşili giderimi için yalancı 2. dereceden kinetik modele uyduğu görülmüştür.

4.3.5.3. HCl ile Modifiye Edilmiş Bor Liç Atığı Kinetik Çalışma Verileri

50 mg/L stok malahit yeşili çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksu ile HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için renk giderim verimi araştırılmıştır. Burada adsorban dozu 40 mg/200mL, temas süresi 20 dakika, pH 10, operasyon karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık ise 25 ^{0}C'dir. Daha önce belirlenen optimizasyon

kriterleri doğrultusunda prosesin kinetik veri ve grafikleri ortaya konmuştur. Kinetik verilen Şekil 4.32'de verilmiştir.



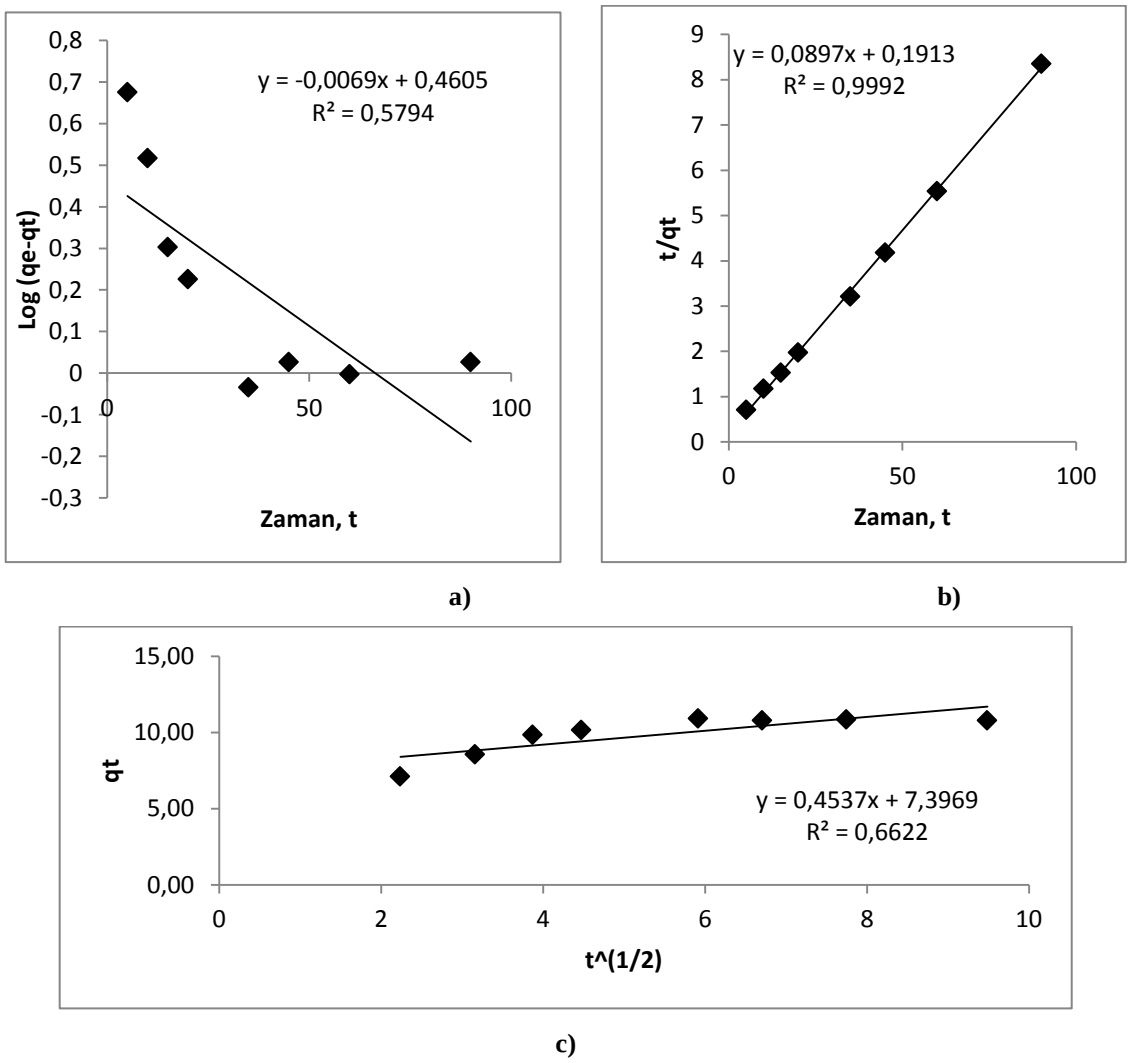
Şekil 4.32. HCl ile modifiye edilmiş bor liç atığının malahit yeşili için kinetik değişim verileri, **a)** Lagergren yalancı 1. dereceden kinetik modeli grafiği, **b)** yalancı 2. dereceden kinetik model grafiği, **c)** partiküliçi difüzyon grafiği

Malahit yeşili gideriminde bor çevheri kullnılarak laboratuvarda, kinetik model uygunluğu araştırılmış olup elde edilen grafiklerdende görüldüğü üzere bor cevheri kullanılarak malahit yeşili giderimi için yalancı 2. dereceden kinetik modele uyduğu görülmüştür.

4.3.5.4. Ultrases ile Modifiye Edilmiş Bor Liç Atığı Kinetik Çalışma Verileri

50 mg/L stok malahit yeşili çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksu ile ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için renk giderim verimi araştırılmış ve bor cevherine ait kinetik çalışması Şekil 4.33'de verilmiştir. Çalışmada adsorban dozu 75 mg/200mL, temas süresi 30 dakika, pH 8, operasyon karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık ise 25 ^{0}C'dir. Daha önce belirlenen optimizasyon kriterleri doğrultusunda prosesin kinetik veri ve grafikleri ortaya konmuştur.

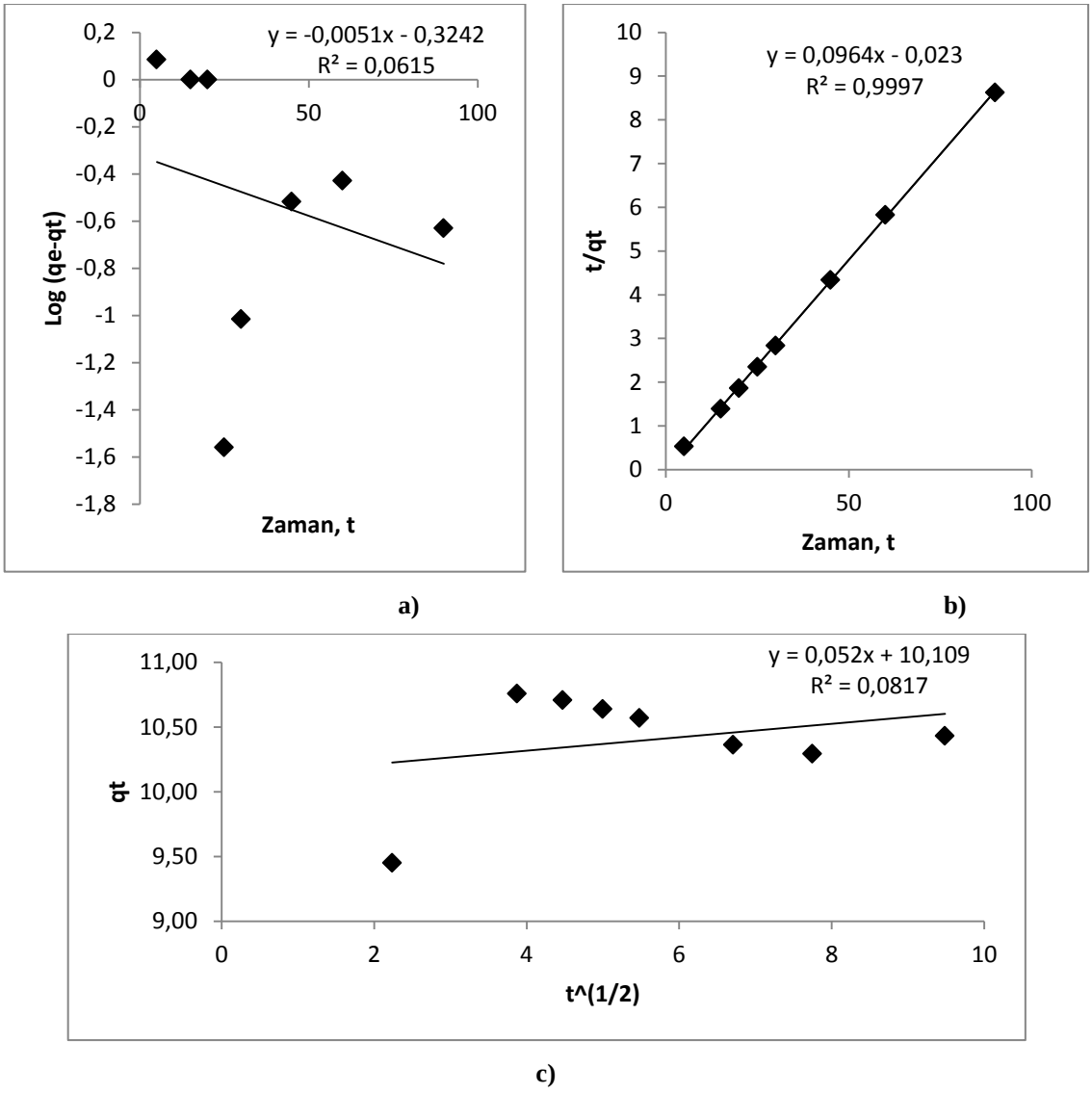
Malahit yeşili gideriminde bor çevheri kullnılarak laboratuvarda, kinetik model uygunluğu araştırılmış olup elde edilen grafiklerdende görüldüğü üzere bor cevheri kullanılarak malahit yeşili giderimi için yalancı 2. dereceden kinetik modele uyduğu görülmüştür.



Şekil 4.33. Ultrases ile modifiye edilmiş bor liç atığının malahit yeşili için kinetik değişim verileri, **a)** Lagergren yalancı 1. dereceden kinetik modeli grafiği, **b)** yalancı 2. dereceden kinetik model grafiği, **c)** partiküliçi difüzyon grafiği

4.3.5.5. HCl+ Ultrases ile Modifiye Edilmiş Bor Liç Atığı Kinetik Çalışma Verileri

50 mg/L stok malahit yeşili çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksu ile HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için renk giderim verimi araştırılmış ve bor cevherine ait kinetik çalışması Şekil 4.34'de verilmiştir. Burada adsorban dozu 75 mg/200mL, temas süresi 10 dakika, pH 10, operasyon karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık ise 25 ^{0}C'dir.



Şekil 4.34. HCl+ ultrases ile modifiye edilmiş bor liç atığının malahit yeşili için kinetik değişim verileri, **a)** Lagergren yalancı 1. dereceden kinetik model grafiği, **b)** yalancı 2. dereceden kinetik model grafiği, **c)** partiküliçi difüzyon grafiği

Malahit yeşili gideriminde bor çevheri kullnılarak laboratuvarda, kinetik model uygunluğu araştırılmış olup elde edilen grafiklerdende görüldüğü üzere bor cevheri kullanılarak malahit yeşili giderimi için yalancı 2. dereceden kinetik modele uyduğu görülmüştür.

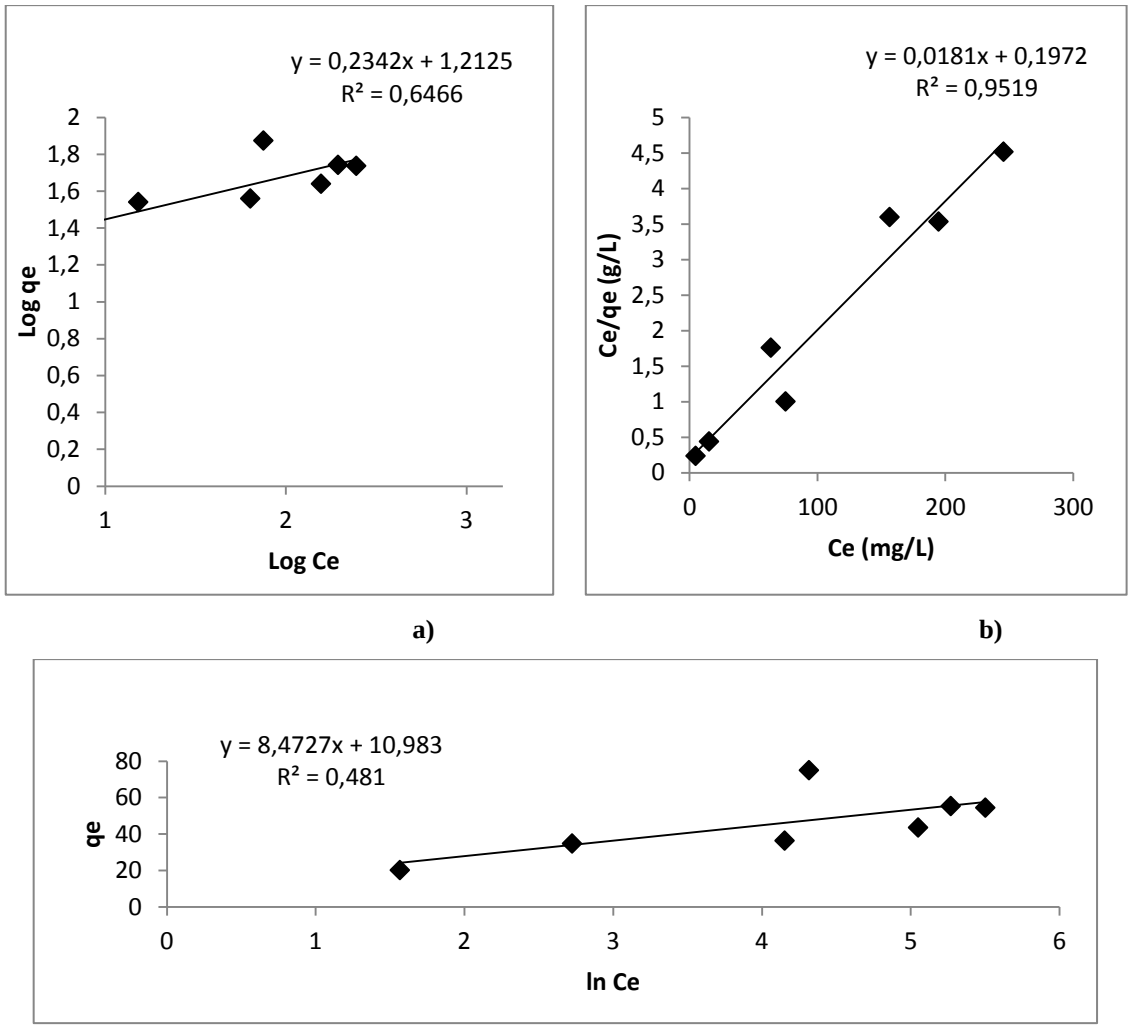
4.3.6. İzoterm Çalışma

Çalışma kapsamında laboratuvarda 50 mg/L stok stok malahit yeşili çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksu ile beş farklı adsorban (bor cevheri, bor atık (liç atığı), HCl ile modifiye edilmiş bor atık, ultrases ile modifiye edilmiş bor atık ve HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor atık) için renk giderim verimi araştırılmış ve en uygun izoterm model tespit edilmeye çalışılmıştır. Araştırma kapsamında Freundlich, Langmuir ve Temkin izotermleri kullanılarak uygun yaklaşım tespit edilmeye çalışılmıştır. *2.3.5.4 Adsorpsiyon İzotermleri* başlığı altındaki denklemlere göre hesaplamalar yapılmıştır.

4.3.6.1. Doğal Bor Cevheri İzoterm Çalışması

Araştırma sırasında laboratuvarda hazırlanan 50 mg/L stok stok malahit yeşili çözeltisinden bor cevheri ile renk giderim verimi araştırılmış ve bor cevherine ait izoterm çalışması aşağıda Şekil 4.35'de verilmiştir. Burada adsorban dozu 200 mg/200mL, temas süresi 50 dakika, orijinal pH, operasyon karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık ise 25 ^{0}C alınmıştır. Daha önce belirlenen optimizasyon kriterleri doğrultusunda prosesin veya operasyonun izoterm veri ve grafikleri ortaya konmuştur. İzoterm çalışması 0-300 mg/L boya konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

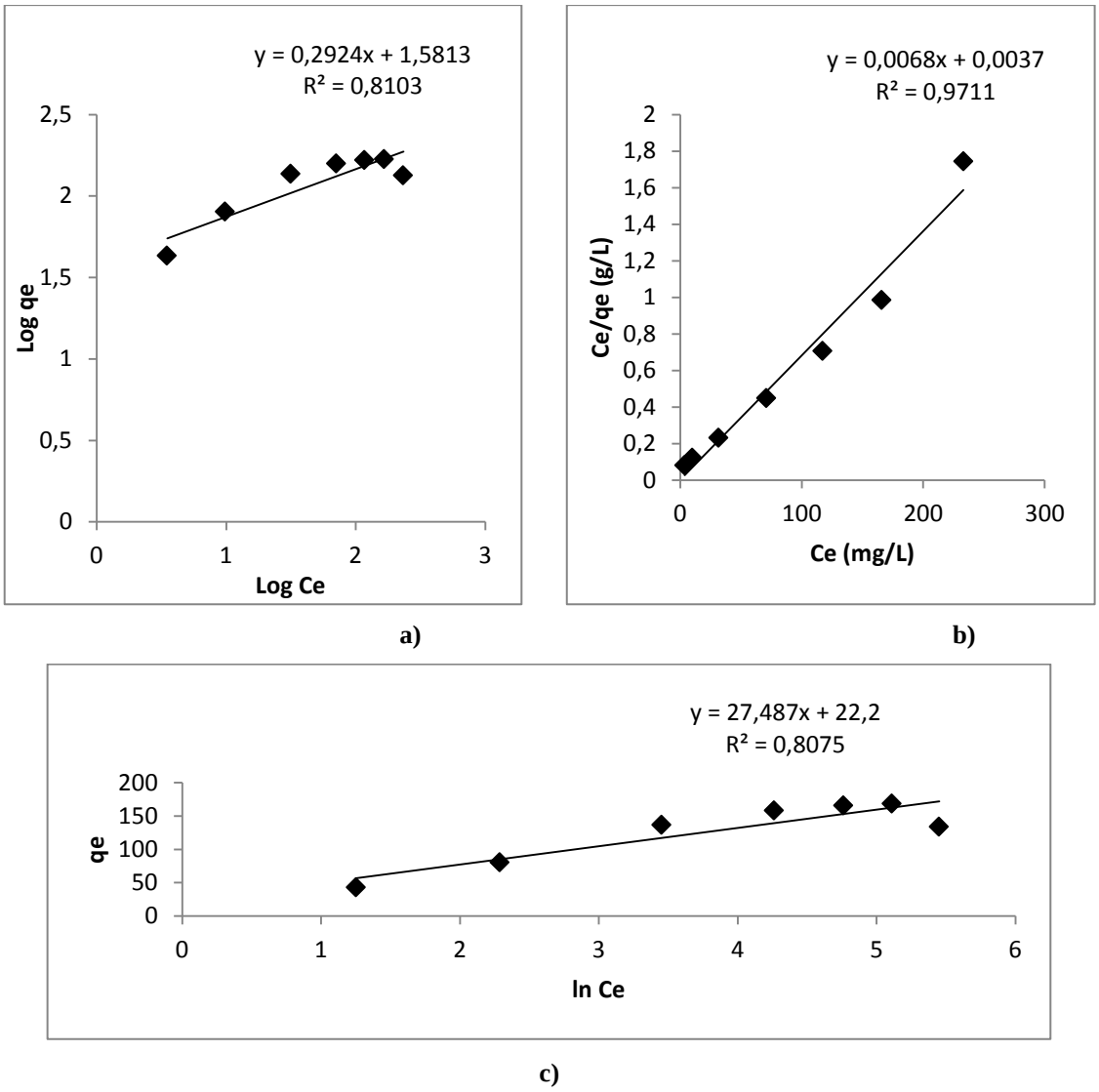
Malahit yeşili gideriminde adsorban olarak doğal bor cevheri kullanılarak, uygun izoterm grafiği tespiti araştırılmış olup elde edilen grafiklerdende görüldüğü üzere bor cevheri kullanılarak metilen mavisi giderimi için Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.



Şekil 4.35. Doğal bor cevherinin malahit yeşiline ait izoterm değişim grafikleri, **a)** Freundlich izoterm grafiği, b) Langmuir izoterm grafiği, c) Temkin izoterm grafiği

4.3.6.2. Bor Zenginleştirme Atığı İzoterm Çalışma Verileri

Stok malahit yeşili çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksu ile bor zenginleştirme atığı için renk giderim verimi araştırılmış ve bor zenginleştirme atığı ait izoterm çalışması Şekil 4.36'de verilmiştir. Burada adsorban dozu 100 mg/200mL, temas süresi 40 dakika, orijinal pH, operasyon karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık ise 25^0C'dir. Daha önce belirlenen optimizasyon kriterleri doğrultusunda prosesin izoterm veri ve grafikleri ortaya konmuştur. İzoterm çalışması 0-300 mg/L boya konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.



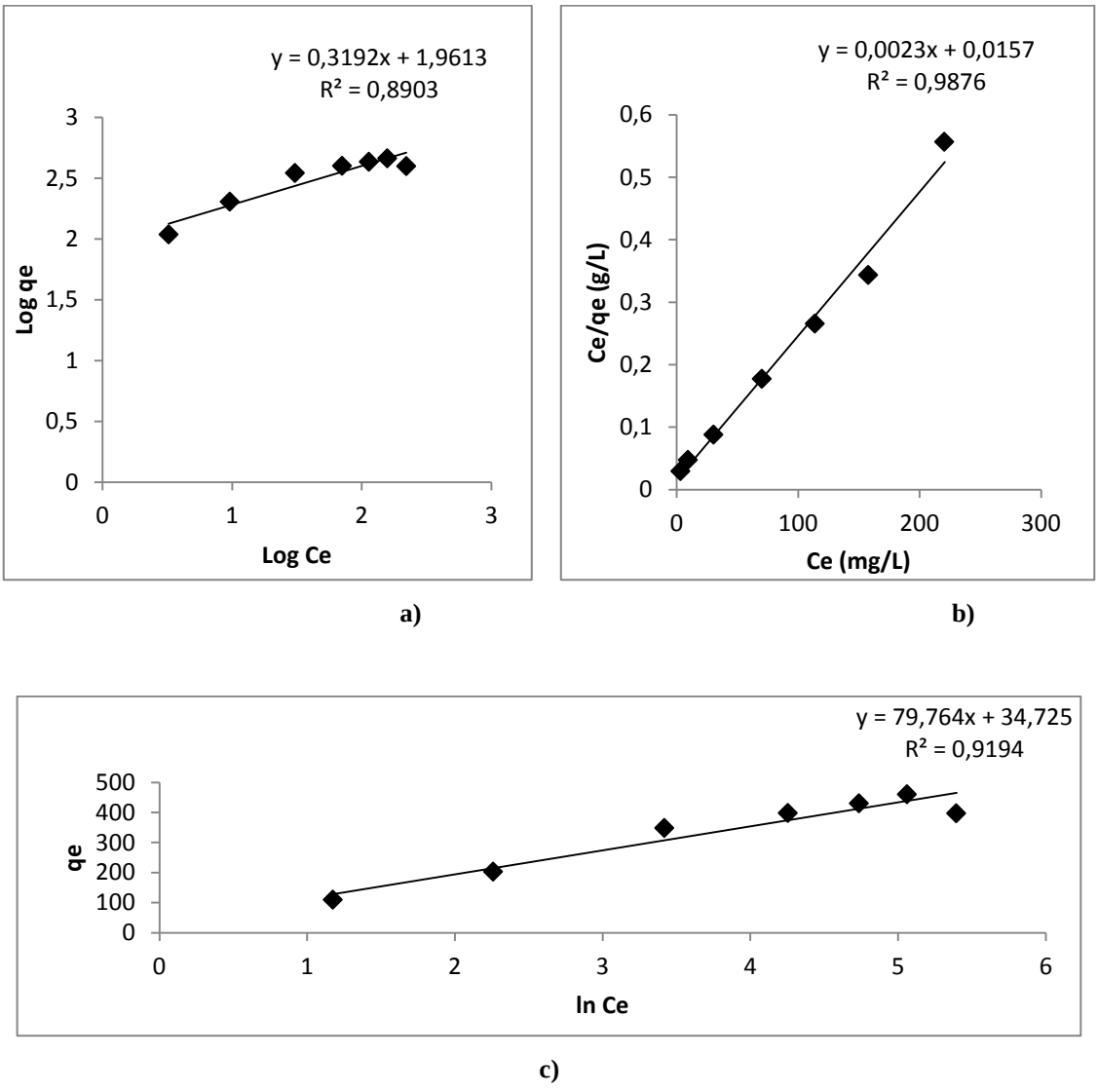
Şekil 4.36. Bor zenginleştirme atığının malahit yeşiline ait izoterm değişim grafikleri, **a)** Freundlich izoterm grafiği, **b)** Langmuir izoterm grafiği, **c)** Temkin izoterm grafiği

Malahit yeşili gideriminde adsorban olarak bor zenginleştirme atığı kullanılarak, uygun izoterm grafiği tespiti araştırılmış olup elde edilen grafiklerdende görüldüğü üzere bor zenginleştirme atığı kullanılarak metilen mavisi giderimi için Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

4.3.6.3. HCl ile Modifiye Edilmiş Bor Zenginleştirme Atığı İzoterm Çalışma Verileri

Araştırma sırasında laboratuvarda hazırlanan 50 mg/L stok malahit yeşili çözeltisinde HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı ile renk giderim verimi araştırılmış ve HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı ait izoterm çalışma

sonuçları Şekil 4.37'de verilmiştir. Burada adsorban dozu 40 mg/200mL, temas süresi 20 dakika, pH 10, operasyon karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık ise 25 ^{0}C olarak alınmıştır. Daha önce belirlenen optimizasyon kriterleri doğrultusunda prosesin izoterm veri ve grafikleri ortaya konmuştur. İzoterm çalışması 0-300 mg/L boya konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir



Şekil 4.37. HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığının malahit yeşiline ait izoterm değişim grafikleri, **a)** Freundlich izoterm grafiği, **b)** Langmuir izoterm grafiği, **c)** Temkin izoterm grafiği

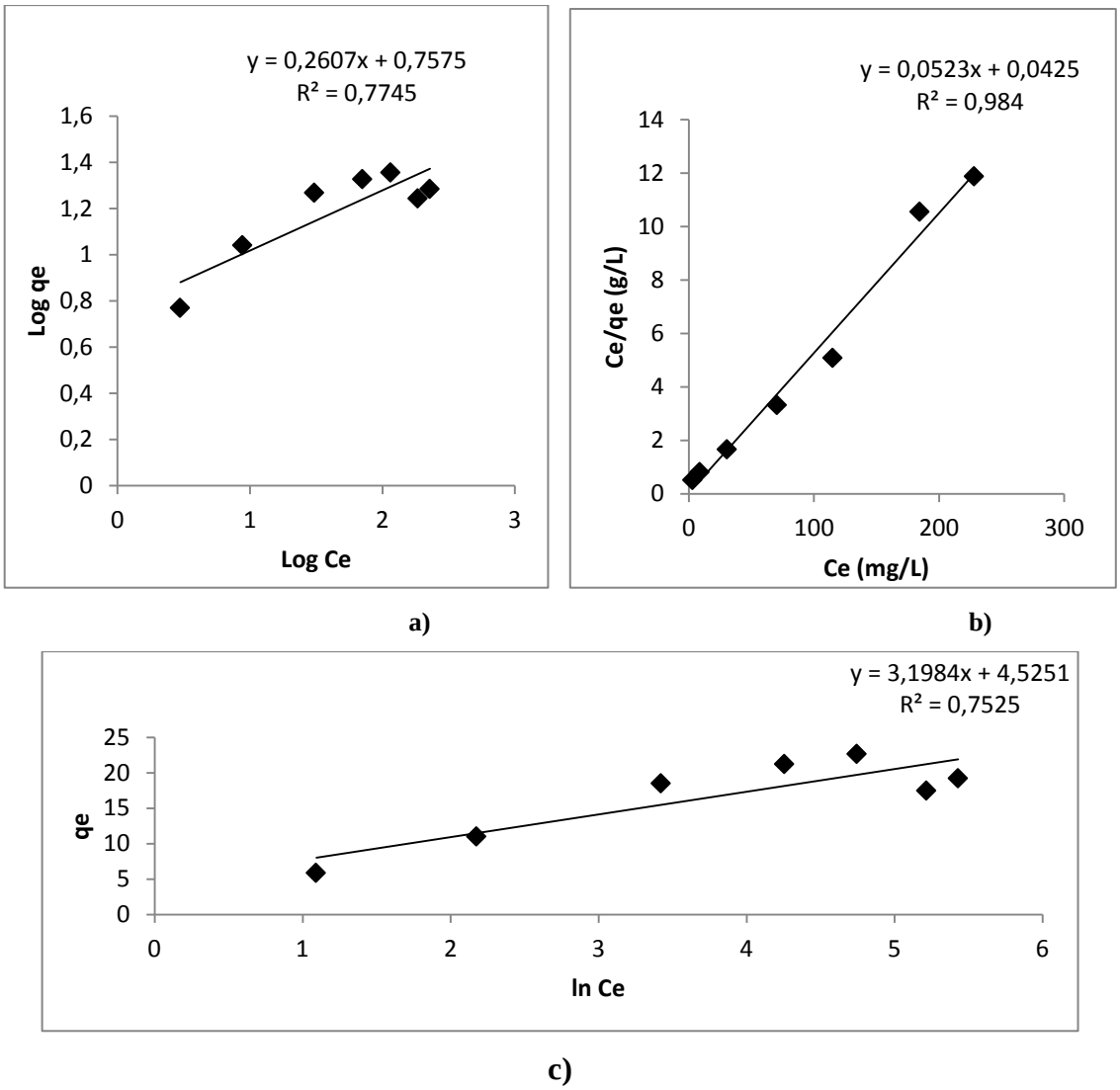
Malahit yeşili gideriminde adsorban olarak HCI ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı kullanılarak, uygun izoterm grafiği tespiti araştırılmış olup elde

edilen grafiklerdende görüldüğü üzere HCI ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı kullanılarak metilen mavisi giderimi için Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

4.3.6.4. Ultrases ile Modifiye Edilmiş Bor Zenginleştirme Atığı İzoterm Çalışma Verileri

Stok malahit yeşili çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksu ile ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için renk giderim verimi araştırılmış ve ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığına ait izoterm çalışması sonuçları Şekil 4.38'de verilmiştir. Burada adsorban dozu 75 mg/200mL, temas süresi 30 dakika, pH 8, operasyon karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık ise 25 ^{0}C'dir. Daha önce belirlenen optimizasyon kriterleri doğrultusunda prosesin izoterm veri ve grafikleri ortaya konmuştur. İzoterm çalışması 0-300 mg/L boya konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

Malahit yeşili gideriminde adsorban olarak ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı kullanılarak, uygun izoterm grafiği tespiti araştırılmış olup elde edilen grafiklerdende görüldüğü üzere ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı kullanılarak metilen mavisi giderimi için Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

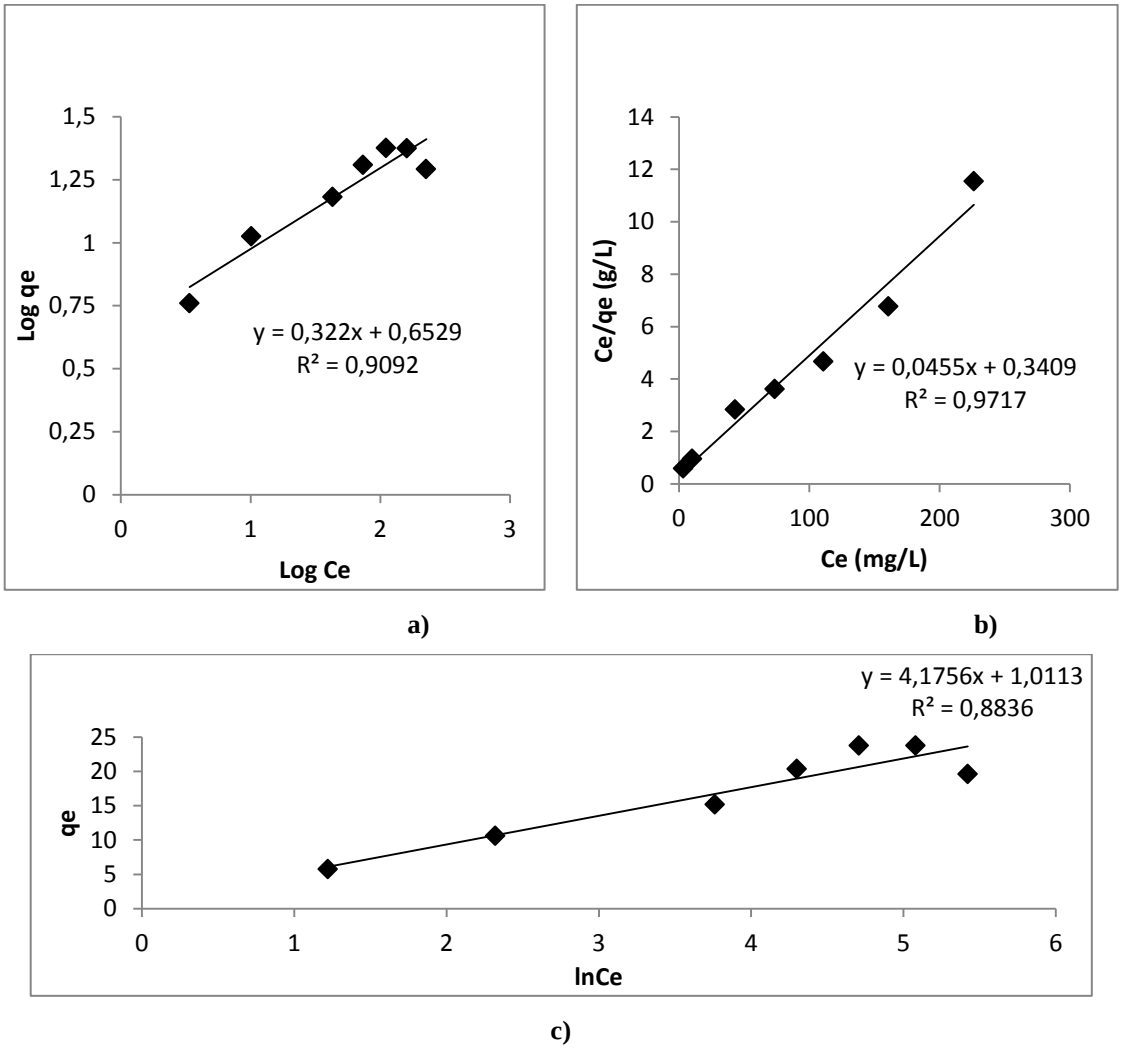


Şekil 4.38. Ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığının malahit yeşiline ait izoterm değişim grafikleri, **a)** Freundlich izoterm grafiği, **b)** Langmuir izoterm grafiği, **c)** Temkin izoterm grafiği

4.3.6.5. HCl+Ultrases ile Modifiye Edilmiş Bor Zenginleştirme Atığı İzoterm Çalışma Verileri

Stok malahit yeşili çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksuda ile HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için renk giderim verimi araştırılmış ve bu çalışmaya ait izoterm sonuçları Şekil 4.39'de verilmiştir. Burada adsorban dozu 75 mg/200mL, temas süresi 10 dakika, pH 10, operasyon karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık ise 25 ^{0}C'dir. Daha önce belirlenen optimizasyon kriterleri doğrultusunda

prosesin izoterm veri ve grafikleri ortaya konmuştur. İzoterm çalışması 0-300 mg/L boya konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.39. HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığının malahit yeşiline ait izoterm değişim grafikleri, **a)** Freundlich izoterm grafiği, **b)** Langmuir izoterm grafiği, **c)** Temkin izoterm grafiği

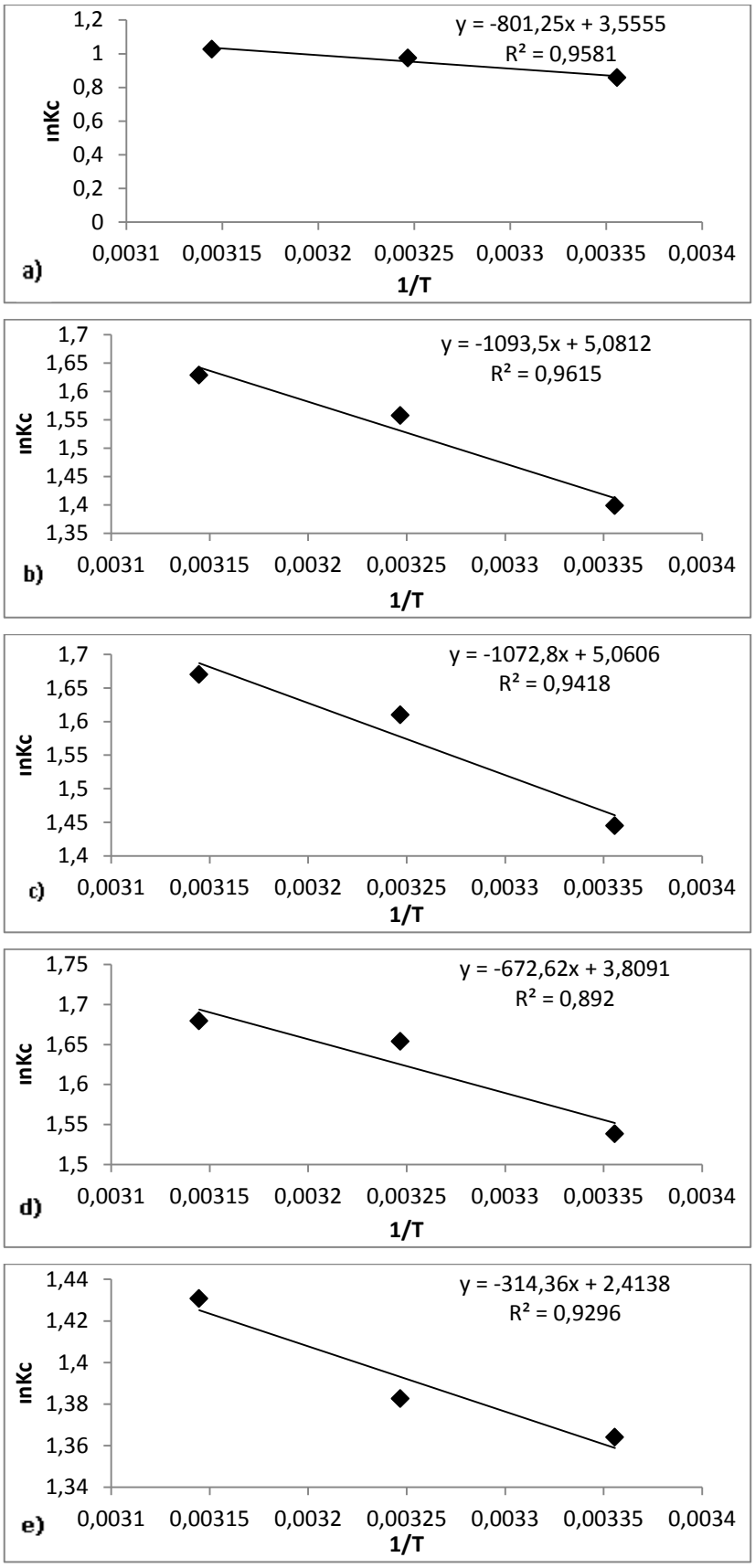
Malahit yeşili gideriminde adsorban olarak HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı kullanılarak, uygun izoterm grafiği tespiti araştırılmış olup elde edilen grafiklerdende görüldüğü üzere HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı kullanılarak metilen mavisi giderimi için Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür.

4.3.7. Termodinamik Çalışma

Çalışma kapsamında laboratuvarda hazırlanan 50 mg/L stok malahit yeşili çözeltisinden hazırlanan sentetik atıksu ile beş farklı adsorban (bor cevheri, bor atık (liç atığı), HCl ile modifiye edilmiş bor atık, ultrases ile modifiye edilmiş bor atık ve HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor atık) ile renk giderim verimi araştırılmış ve termodinamik veriler tespit edilmeye çalışılmıştır.

Doğal bor cevheri, bor zenginleştime atığı (liç atığı), HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştime atığı, ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştime atığı ve HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştime atığı kullanılarak gerçekleştirilen malahit yeşili giderimi çalışması için termodinamik detaylar araştırılmış olup elde edilen veriler doğrultusunda ln K_c'ye karşı 1/T çizilerek Şekil 4.40'da bulunan denklem yardımıyla Gibbs serbest enerji değişimi ($\Delta G°$), entalpi değişimi ($\Delta H°$) ve entropi değişimi ($\Delta S°$) değerleri hesaplanmıştır. *2.3.5.6 Adsorpsiyon Termodinamiği* başlığı altındaki denklemlere göre hesaplamalar yapılmıştır.

Doğal bor cevheri, bor zenginleştime atığı (liç atığı), HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştime atığı, ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştime atığı ve HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştime atığı kullanılarak gerçekleştirilen malahit yeşili giderimi çalışması için termodinamik detaylar araştırılmış olup 298, 308, 318 Kelvin sıcaklıklarına ait veriler elde edilmiştir (Çizelge 4.10).



Şekil 4.40 MY giderimi için elde edilen termodinamik değişim verileri, a) doğal bor cevheri, **b)** bor zenginleştirme atığı, **c)** HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı, **d)** ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı, **e)** HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı

Çizelge 4.10. Kullanılan adsorbanlara ait metilen mavisi giderimi için termodinamik hesaplamaları

Sıcaklık, ^{0}C	Sıcaklık, ^{0}K	Co, mg/L	qe	Kc	1/T
Doğal Bor Cevheri					
25	298	50	11,7	2,355705	0,003356
35	308	50	12,1	2,649635	0,003247
45	318	50	12,26667	2,787879	0,003145
Bor Zenginleştirme Atığı					
25	298	50	13,36667	4,050505	0,003356
35	308	50	13,76667	4,747126	0,003247
45	318	50	13,93333	5,097561	0,003145
HCl ile Modiiye Edilmiş Bor Zenginleştirme Atığı					
25	298	50	13,48667	4,24109	0,003356
35	308	50	13,89	5,002401	0,003247
45	318	50	14,02667	5,313131	0,003145
Ultrases ile Modiiye Edilmiş Bor Zenginleştirme Atığı					
25	298	50	13,72	4,656109	0,003356
35	308	50	13,99	5,22665	0,003247
45	318	50	14,04667	5,361323	0,003145
HCl+Ultrases ile Modiiye Edilmiş Bor Zenginleştirme Atığı					
25	298	50	13,27333	3,911591	0,003356
35	308	50	13,32333	3,985045	0,003247
45	318	50	13,45	4,181347	0,003145

Adsorpsiyon termodinamiği, adsorpsiyon davranışları üzerine fikir edinmek için çalışılmıştır. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi parametreler termodinamik denklemlere göre hesaplanır (Argun, 2007; Köysüren, 2013). Farklı renk boyar maddelerin giderimi için Adsorpsiyon termodinamiğinin belirlenmesinde; sırasıyla 25 ^{o}C, 35 ^{o}C, 45 ^{o}C 'de aynı başlangıç

konsantrasyonlarında renkli sentetik atıksu çözeltileri için elde edilen In Kc ve 1/T denge degerlerindeki bağıntı araştırılmıştır. Bu araştırma ile kantitatif olarak bulunan ifadeler yardımıyla değerlendirme yapılmıştır. Gibbs serbest enerjisinin negatif olması adsorpsiyon prosesinin normal şartlarda kendiliğinden gerçekleşebildiğini ve sıcaklıkla orantılı olarak istemliliğinin arttığını göstermektedir. Gibbs serbest enerji değişimi ($\Delta G°$) negatif çıkmıştır. Proses entalpisi açısından bütün bir adsorpsiyon sistemi endotermik görünmektedir. $\Delta H > 0$ ve $\Delta S > 0$ olmasından dolayı adsorpsiyon normal ve yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşebilir.

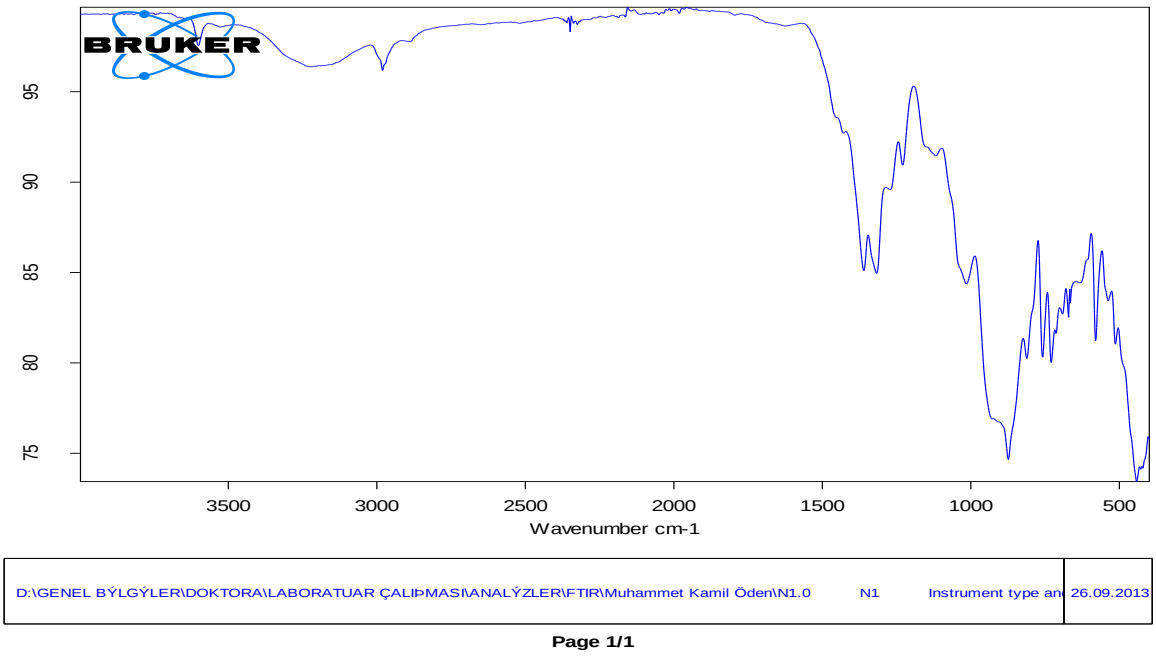
4.4. Adsorban Malzemelere Ait Analizler

Tez çalışmasında beş farklı adsorban (bor cevheri, bor atık (liç atığı), HCl ile modifiye edilmiş bor atık, ultrases ile modifiye edilmiş bor atık ve HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor atık) için Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X-Işını Kırınım yöntemi (XRD) analizleri Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (İLTEK) yaptırılmıştır. Bu analizlere ait görüntüler ve sonuçlar aşağıda yer almaktadır.

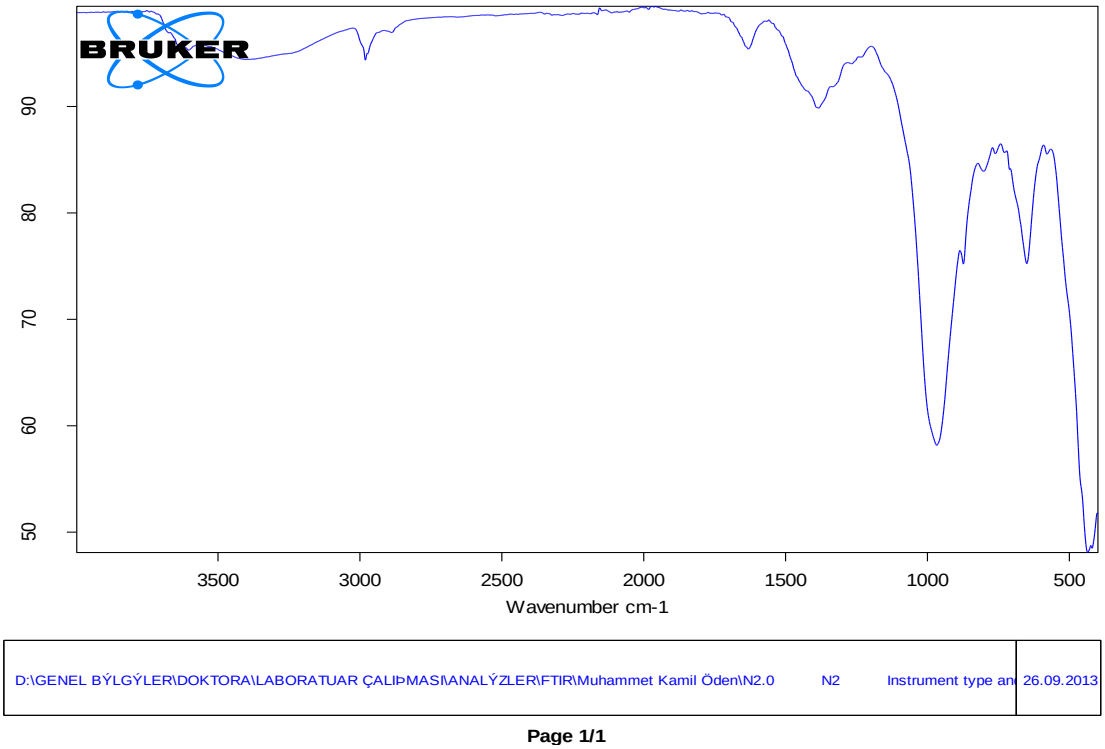
4.4.1. FTIR Analizleri

Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi incelenmek istenen örnek makromolekülleri fonksiyonel gruplarınnın titreşimlerinden kaynaklanan yapısal, kompozisyonel ve fonksiyonel bilgilerin elde edilmesini sağlayan bir tekniktir. FTIR pektrumlarından kimyasal konsantrasyon, kompozisyon, konformasyon ve içerilen fonksiyonel gruplar gibi pek çok kalitatif ve kaltitatif bilgi elde etmek mümkündür.

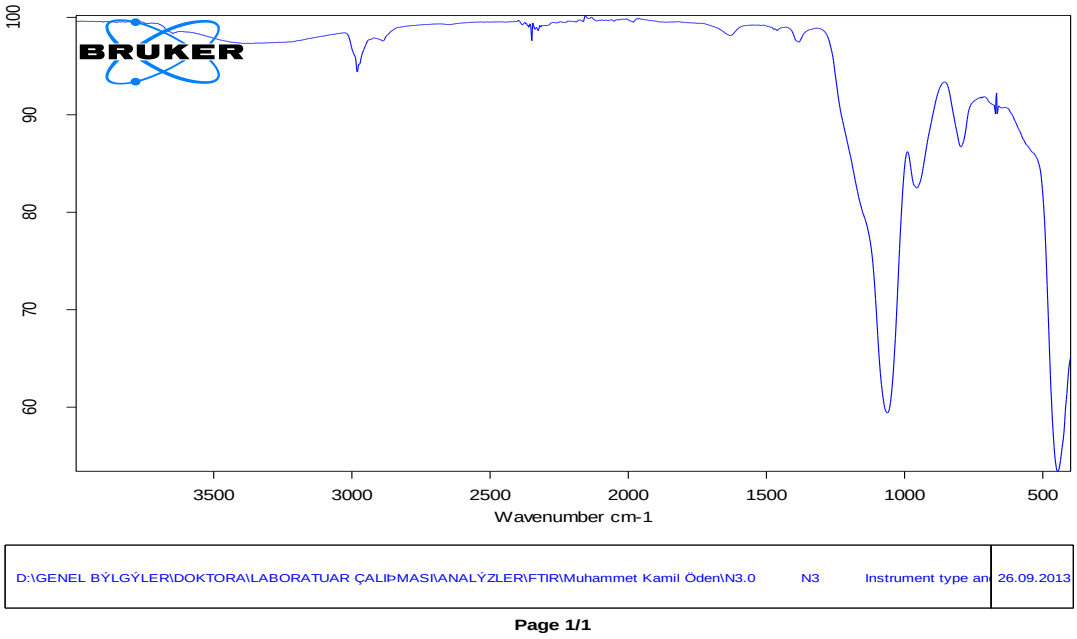
Adsorban olarak kullanılan ham bor cevheri, bor atık ve bor atık modifikasyon işlemlerinden sonra çekilen FTIR spektrumları Şekil 4.41-45 arasında verilmiştir.



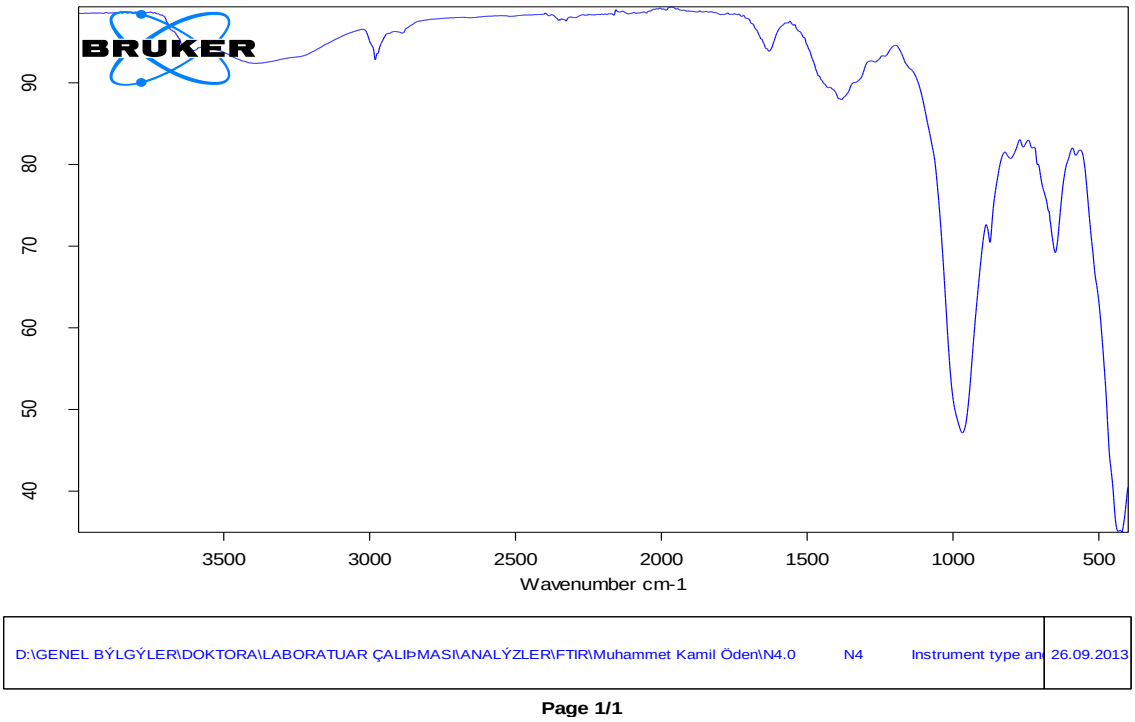
Şekil 4.41. Ham bor cevherine ait FTIR analizi grafiği



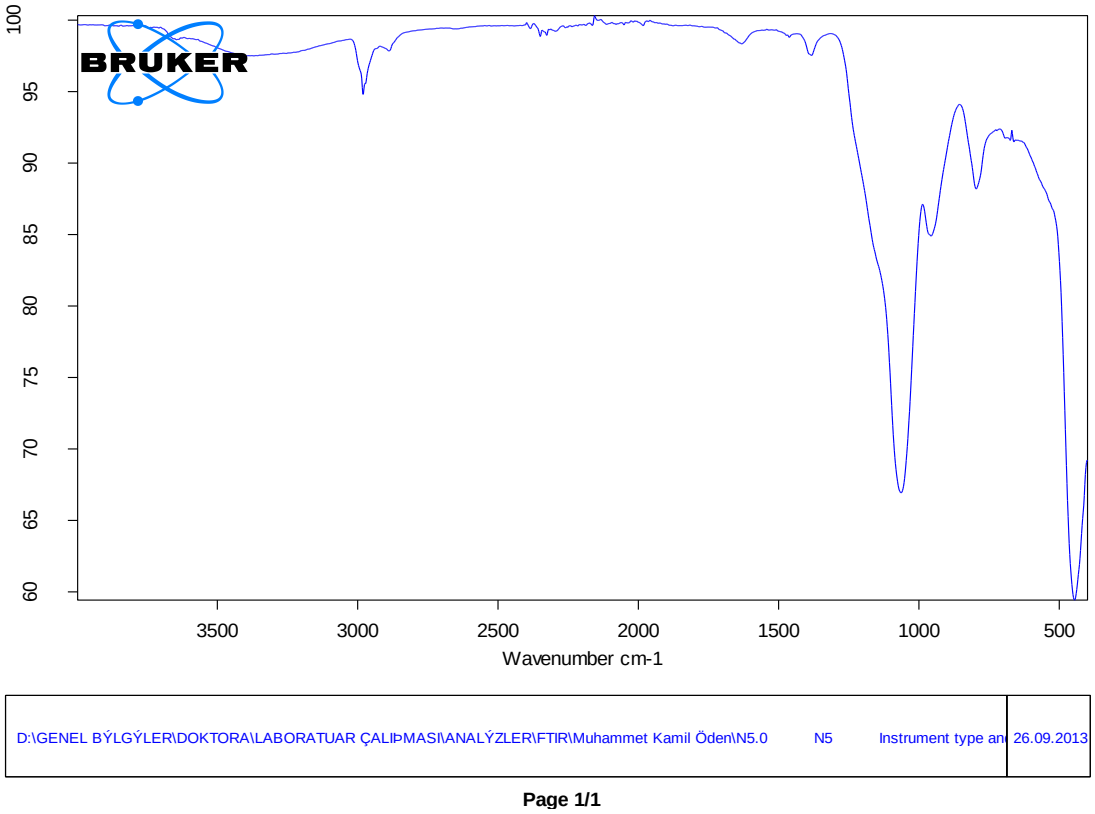
Şekil 4.42. Bor zenginleştirme atığına ait FTIR analizi grafiği



Şekil 4.43. HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığına ait FTIR analizi grafiği



Şekil 4.44. Ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığına ait FTIR analizi grafiği



Şekil 4.45. HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığına ait FTIR analizi grafiği

Kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.\ 5H_2O$) ve üleksit ($NaCaB_5O_9.8H_2O$) yapısında B-O bağı içeren yapılardır. Bu yüzden B_2O_3 içeriği olan kolemanit yapısı için gözlenmesi gereken $\nu3(BO_3)$ 1280, 1228 cm^{-1} bantlarını ham bor cevherinin FT-IR spektrumunda görebilmekteyiz. Hem kolemanit hem de üleksit içeren ham bor cevherinde B-O bağına ait karakteristik bant 1426 ve 1130 cm^{-1} deki gerilme titreşim pikleri de bor ve oksijen bağı içeren yapıyı desteklemektedir. Yapılarda Ca-O ve Na-O ait titreşim bantları da 730 ve 880 cm^{-1} aralığındaki piklerle desteklenebilir. Karakteristik OH grubuna ait titreşim bantları 638, 3534 cm^{-1} eğilme ve gerilme titreşimlerine aittir ki bu yapıdaki hem kolamanitteki hemde ileksitteki kristal suyundan veya nem kaynaklı bir hidroksil varlığını göstermektedir (Gündoğmaz ve Güler, 2008).

Bor zenginleştirme atığının FT-IR spektrumunda kolemanit yapısının büyük bir kısmı uzaklaştırılması ile meydana gelen atık yapısının 103 ^0C'de kurutulmasına ait bir toz örneğidir. Spektrum incelendiğinde kolemanitin uzaklaştırılmasından dolayı azalan B_2O_3 içeriği 1426 cm^{-1} deki pik şiddetinin azalması ile bu durumu ispat etmektedir. Bununla birlikte B_2O_3 karakteristik piklerinde 1130, 1280, 1228 deki pikler de bor zenginleştirme atığında gözlenmemektedir. Kolemanitin 400 ^0C'de suyundan tamamen

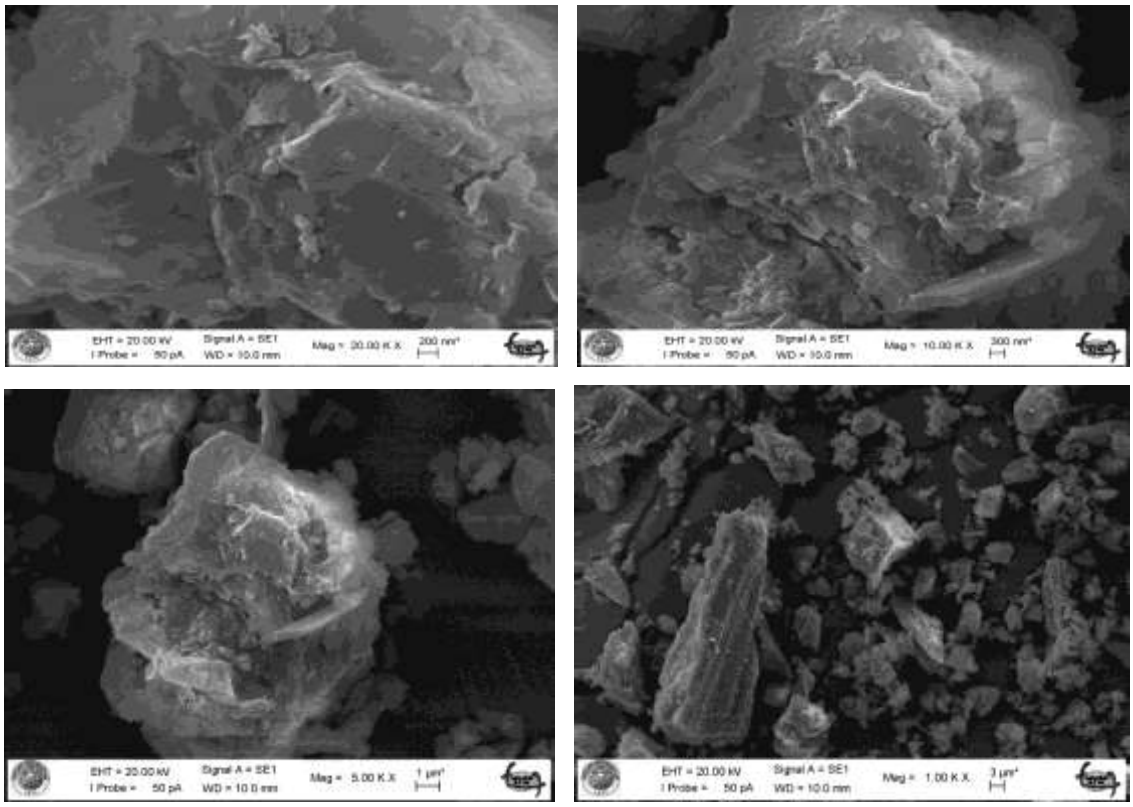
ayrıştığı, üleksitin ise 855 ^{0}C'de tamamen suyu kaybettiği bilinmektedir. 103 ^{0}C'de kurutma işlemi dehidroksilasyon ile kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.\ 3H_2O$) yapısına, üleksit ise $NaCaB_5O_6(OH)_3.3H_2O$ yapısına dönüşmektedir. Bu durum bor zenginleştirme atığında da 2500 cm^{-1} de OH piklerini hala görmemizi desteklemektedir. Ancak atık yapısında bulunması muhtemel kuvars kristalleri de kolemanitin uzaklaştırılması ile bor zenginleştirme atığındaki varlığını ispat etmektedir. 990 cm^{-1} de Si-OH varlığına ait titreşim bandı ve 2900 cm^{-1} 'de SiO_2 ye ait gerilme titreşim pikleri gözlenmektedir.

HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığında toz örneğinin FT-IR spektrumu gözlenmektedir. Spektrum incelendiğinde kolemanitin HCl ile etkileşimi sonucu borik asit ve kalsit yapıları muhtemel olarak oluşabilir. Eğer ısıtma ile HCl etkileşimi olsaydı soğumada tamamen kalsit ve borik asite dönüştüğü söylenebilirdi. Isıtma işlemi olmadığı için bu yapıların oluşma içeriği düşük ancak muhtemeldir. Bu durumu bor zenginleştirme atığında gözlenen B-O titreşim bandına ait 1426 cm^{-1} deki pik ise HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığının gözlenmemesi ile destekleyebiliriz. 1050 cm^{-1} deki şiddetli pik SiO_2 deki Si-O-Si gerilme titreşim pikine aittir. 2900 cm^{-1}'de SiO_2 ye ait gerilme titreşim pikide kuvars içeriğinin yapıda mevcut olduğunu göstermektedir.

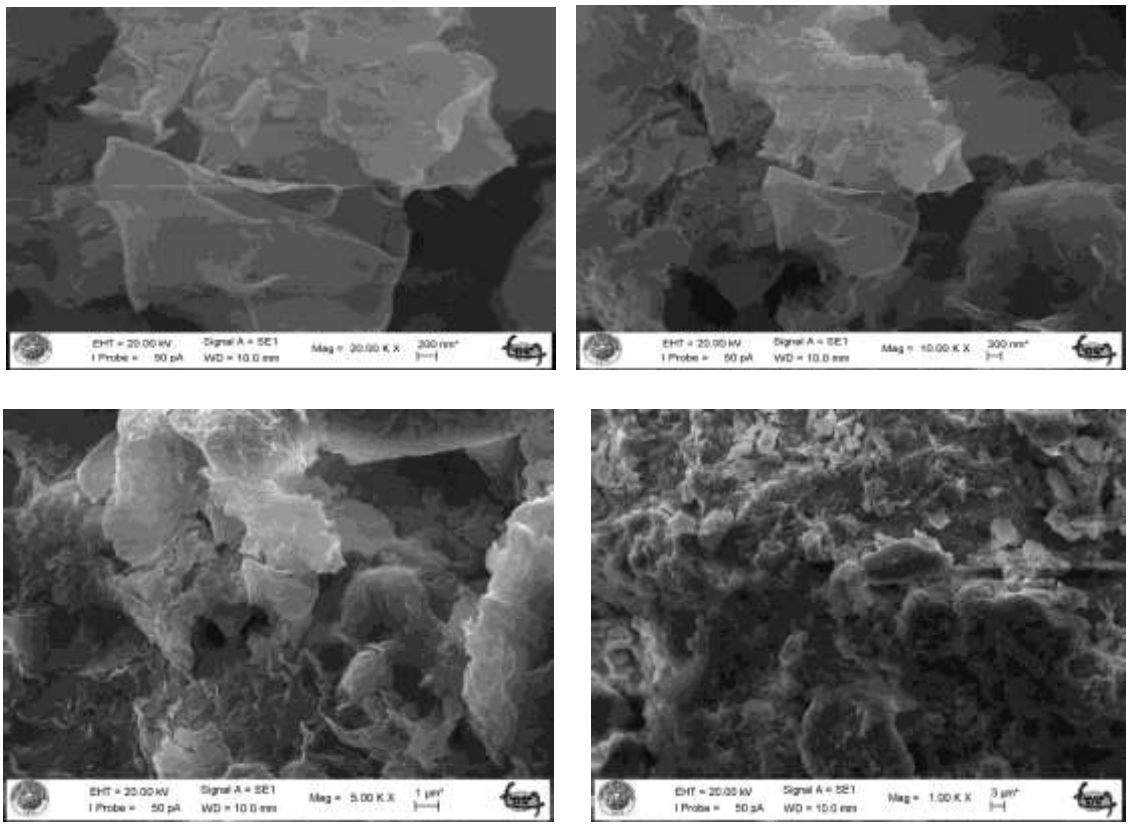
Ultrases kullanılarak yapılan modifikasyonda ise modifikasyon yapılmadan önceki zenginleştirilmiş bor atığı üzerinde yeni bir bağ oluşumu göstermediğini FT-IR spektrumları üst üste çakıştırıldığında söyleyebiliriz. HCl ve Ultrases modifikasyonlu adsorbanın spektrumu incelendiğinde ise HCl ile modifiye edilmiş ile aynı değişim gösteren yapıların mevcut olduğunu göstermektedir. HCl ile modifiye edilmiş adsorbandan tek farkı pik şiddetlerinin biraz daha arttığını görebilmekteyiz. Örneğin şiddeti biraz artmış 1050 ve 2900 cm^{-1} deki pik şiddetleri HCl ve ultrases modifikasyonlu adsorbanın da, HCl ile modifiye edilmiş adsorbana gore daha şiddetlidir.

4.4.2. SEM Analizi ve Görüntüleri

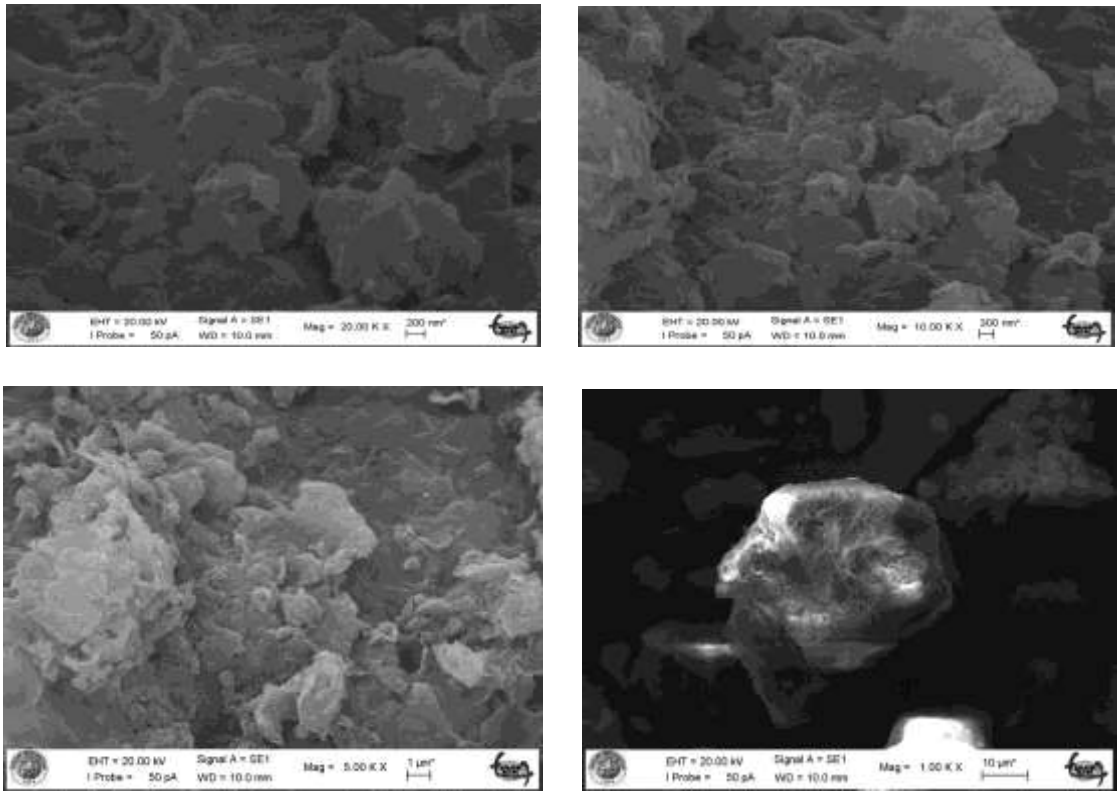
Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması ile malzemeyi analiz etmeye yardımcı olur. Adsorban olarak kullanılan ham bor cevheri, bor atık ve bor atık modifikasyon işlemlerinden sonra çekilen SEM fotoğrafları Şekil 4.46-50 arasında verilmiştir. Fotoğraflardan en gözenekli adsorban olarak HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor atık olup ve sırası ile bor cevherine kadar geriye gidilmesi durumunda yüzey pürüzlülüğü ve porozite azalmaktadır. Adsorbanın pürüzlüğünü ve gözenekliliğinin kimyasal modifikasyon ile arttığı anlaşılmaktadır. Burada HCl ile modifikasyon ile malzeme içerisinde bulunun karbonat ve silisin reaksiyona cevap verdiği ve modifiye bakiye kısmın ise daha fazla adsorptivite gösterdiği düşünülmektedir.



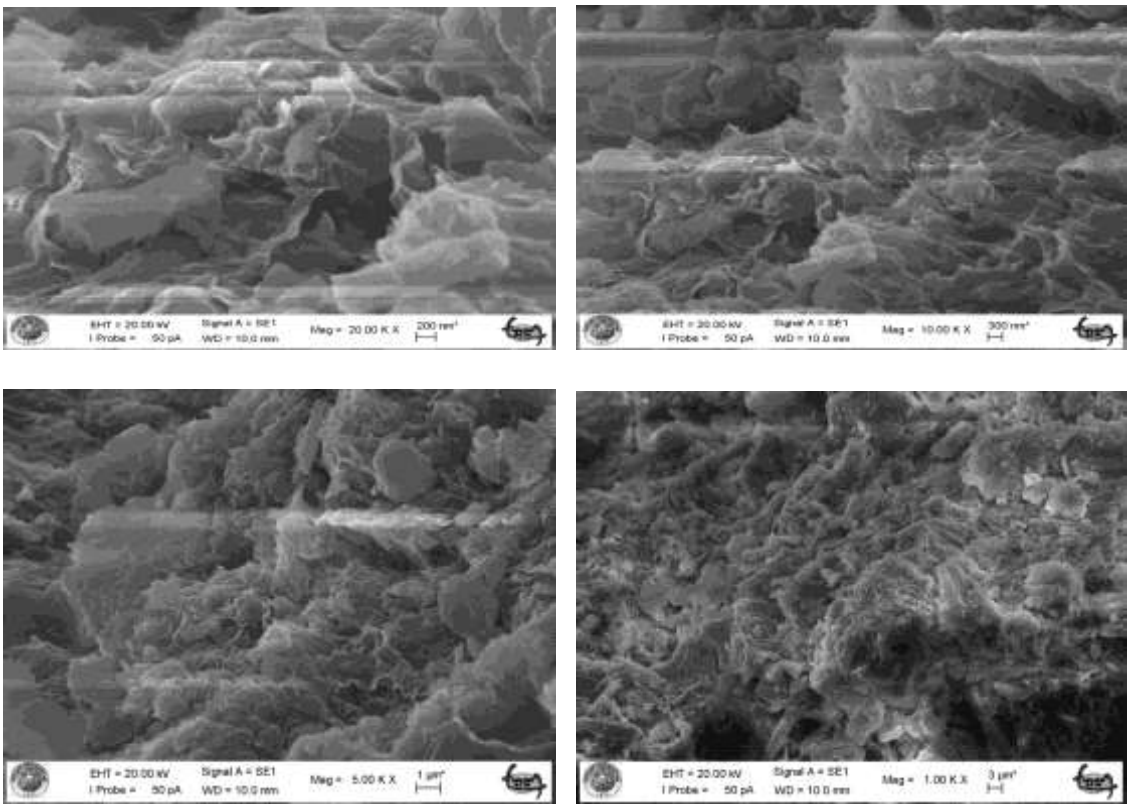
Şekil 4.46. Doğal bor cevherine ait SEM görüntüleri



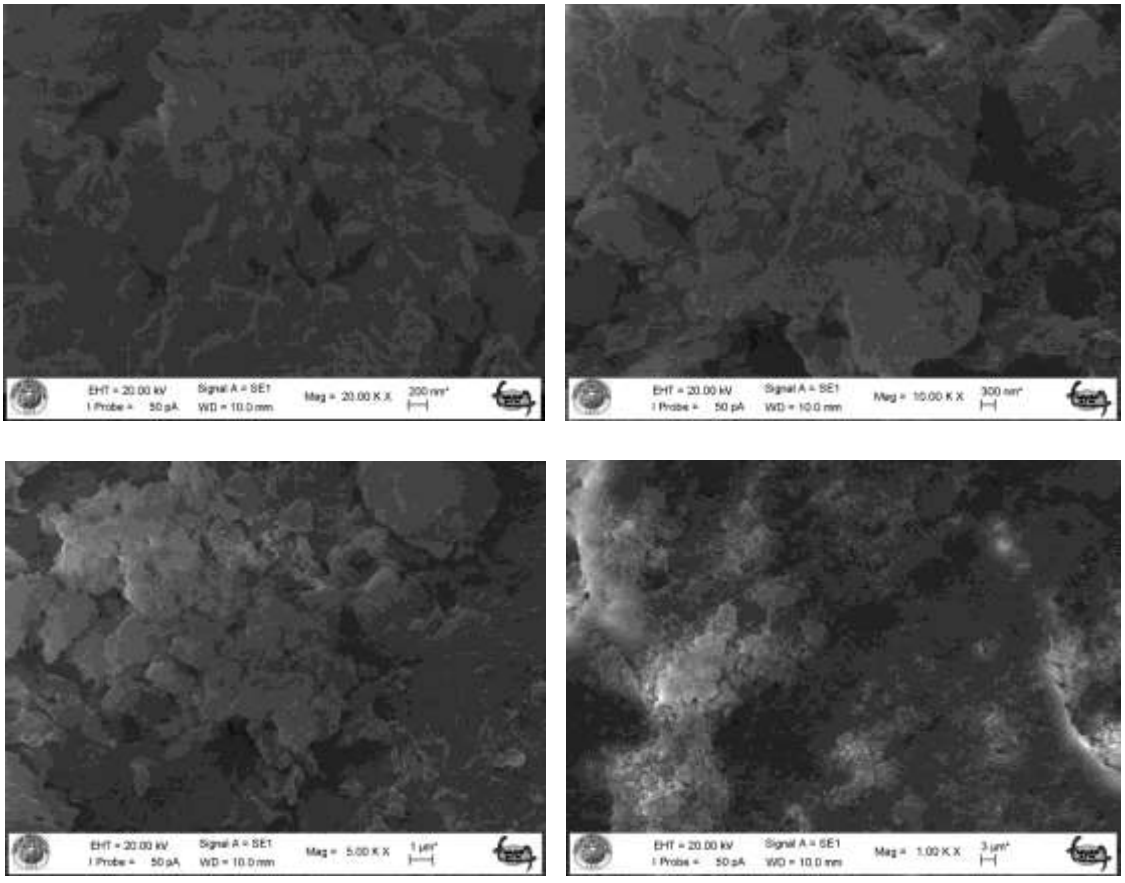
Şekil 4.47. Bor zenginleştirme (liç) atığına ait SEM görüntüleri



Şekil 4.48. HCl ile modifiye edilmiş bor liç atığına ait SEM görüntüleri



Şekil 4.49. Ultrases ile modifiye edilmiş bor liç atığına ait SEM görüntüleri



Şekil 4.50. HCI+ultrases kombinasyonu ile modifiye edilmiş liç atığına ait SEM görüntüleri

1 μm'lik SEM görüntüleri incelendiğinde ham bor cevherinde daha düz bir yüzey gözlenirken bor zenginleştirme atığındaki aynı boyuttaki SEM görüntüsünde daha poröz bir tabakanın olduğunu görebiliriz.

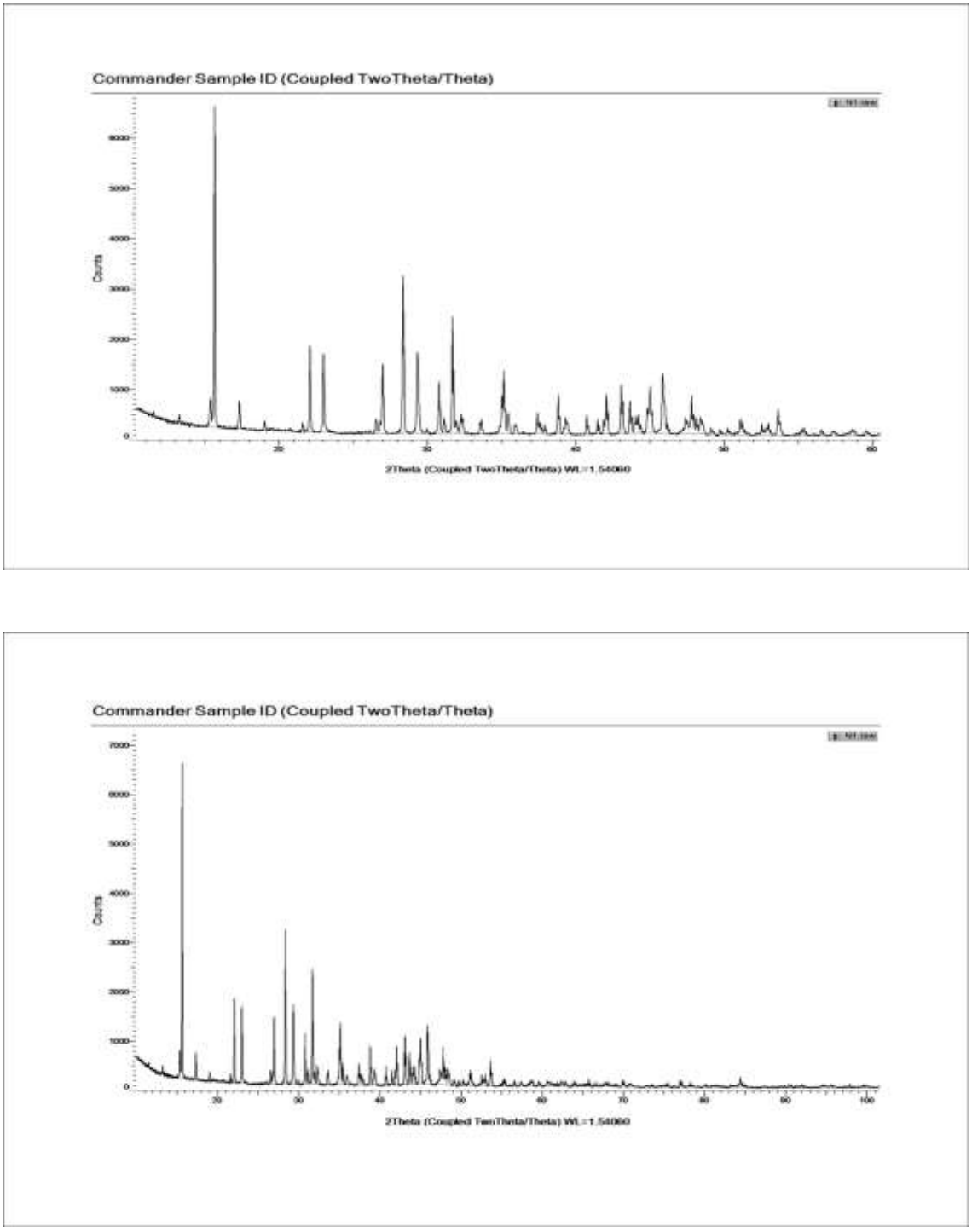
HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı, ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı ve HCl+ultrases kombinasyonu ile modifiye edilmiş liç atıklarının yüzey görüntüleri incelendiğinde modifikasyon sonucu en yüksek poröziteninin ultrases ile yapılan modifikasyona ait olduğunu söyleyebiliriz. FT-IR spektrumundada bor zenginleştirme atığının yapısı ile ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı yapısı arasında herhengi bir yeni bağ oluşumu gözlememiştik. Bu kapsamda FT-IR spektrumlarıda hemen hemen aynı olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak SEM görüntüleri kıyaslandığında bor zenginleştirme atığında daha büyük ve az sayıda boşlukların olduğunu ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığında ise çok sayıda ve daha küçük boşluklara sahip yüzeylerin olduğunu görmekteyiz. Bu durum yüzey aktivitesini artırarak adsorblama kapasitesini artırmaktadır. HCl+ultrases kombinasyonu ile modifiye edilmiş liç atığı için ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığına göre daha düz bir yüzeye sahip olduğunu söyleyebiliriz (Turan Beyli, 2011).

4.4.3. XRD Analizleri

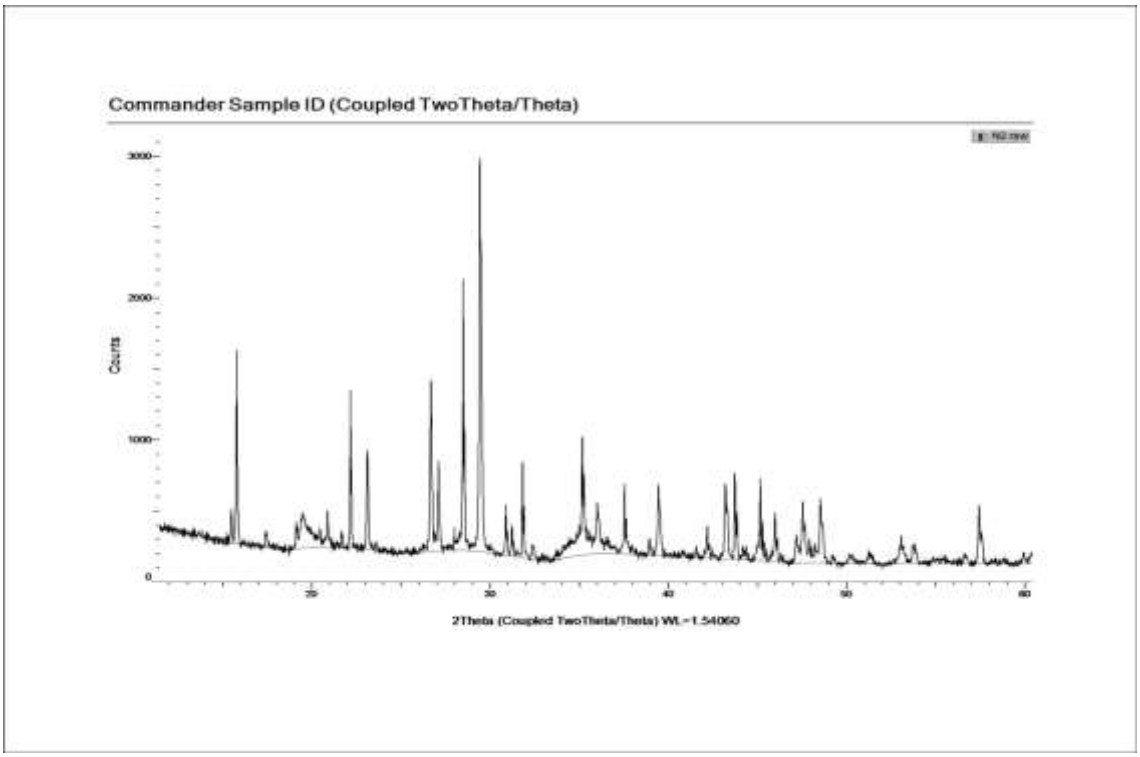
X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Beş farklı adsorban (bor cevheri, bor atık (liç atığı), HCl ile modifiye edilmiş bor atık, ultrases ile modifiye edilmiş bor atık ve HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor atık) için XRD analizleri yaptırılmış olup analizlere ait görüntüler Şekil 4.51-55 yer almaktadır.

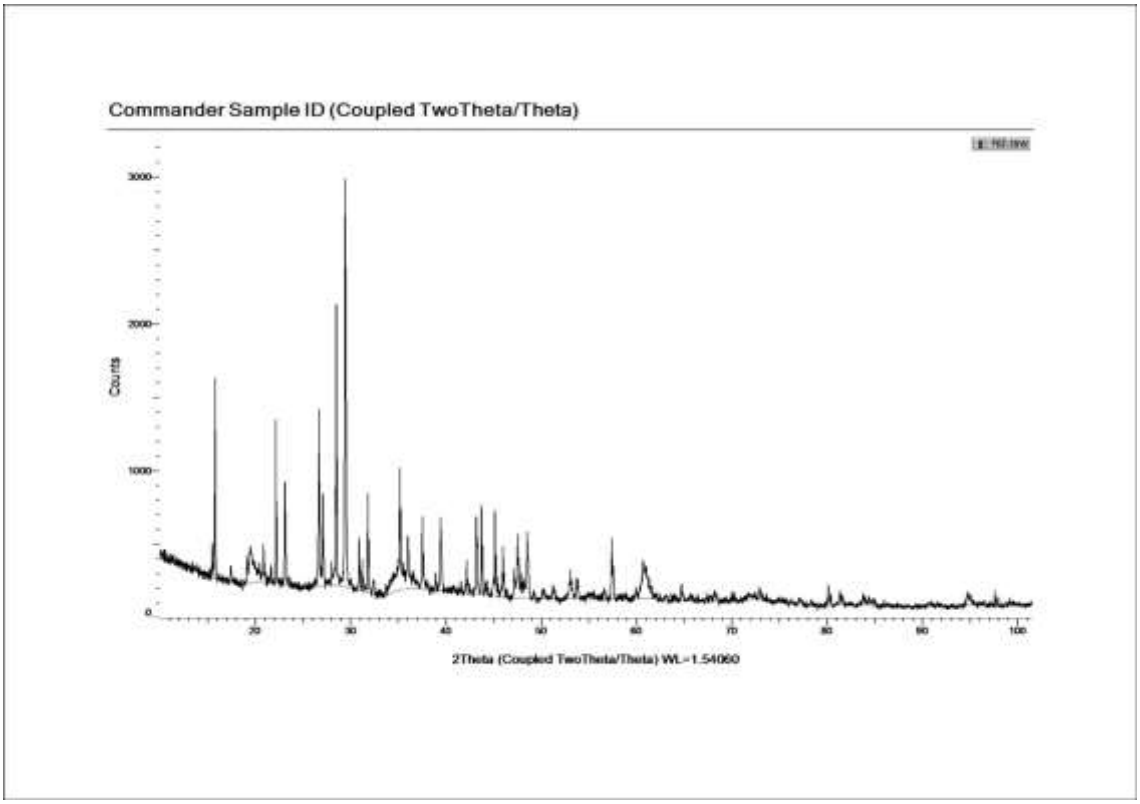
Bor ve bor atık modifikasyonlarının kristal yapısında termal aktivasyonla ortaya çıkan değişimlerin tanımlanması amacıyla XRD analizi çalışmaları yapılmıştır. Burada bilindiği üzere mineralojik açıdan malzemeler %100 saflıkta olmadığından ve kullanılan bor zenginleştirme atığının tesisin çıkışından alınması nedeniyle içerisinde farklı özellikteki minerallerin bulunma ihtimali kabul edilmesi gereken bir gerçektir. Burada yapılan piklerin incelenmesi neticesinde yapısal olarak beklenen durumun aksi bir durum gözlemlenmemiştir. Fakat kimyasal modifikasyon işlemine maruz bırakılan

adsorbanın yapısal olarak verilen piklerin kuvars olarak gözlendiği görülmüştür. Bunun sebebi olarak ise asit ile modifikasyona giren malzemenin içeriğindeki malzemelerin reaksiyona girmesi ve yapısal olarak sert olan kuvarsın ortamda daha ön plana çıktığı gerçeğidir. Kuvarsın bulunmasının arıtıma olan etkisi olarak ise asit ile eriyen karbonatlı yapının kuvarsın yüzeyini de kapladığı düşünülmektedir.

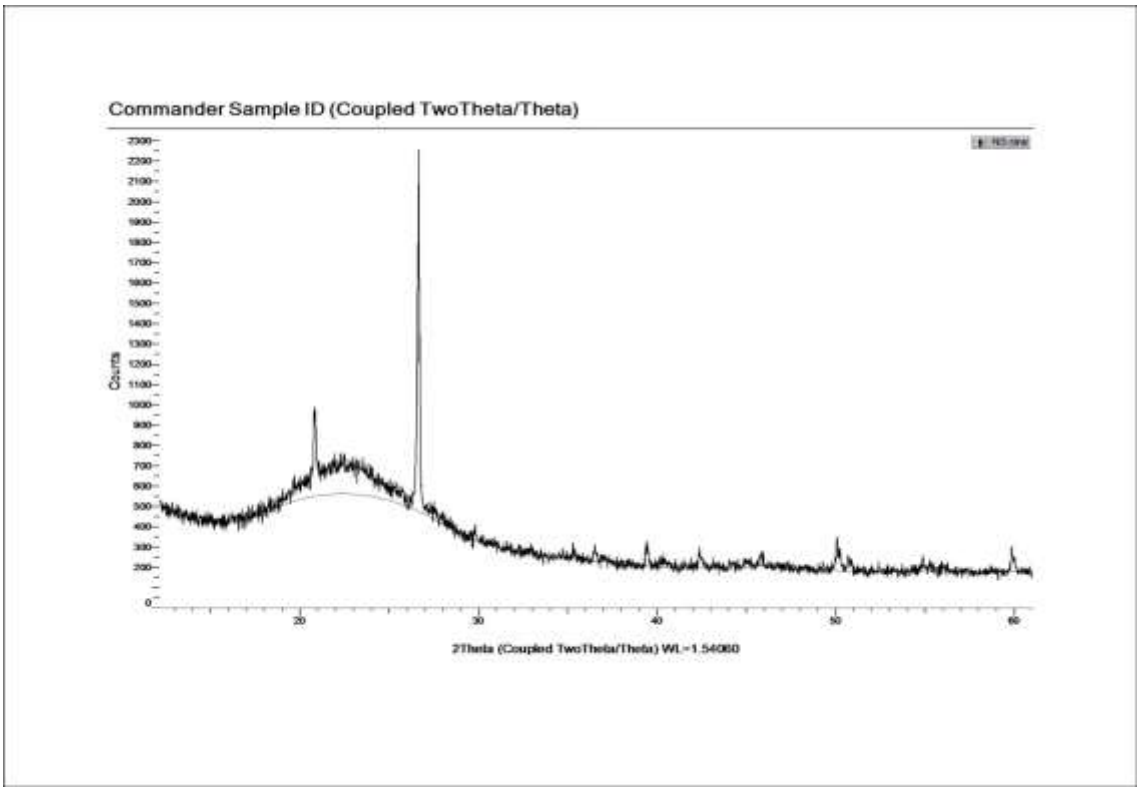


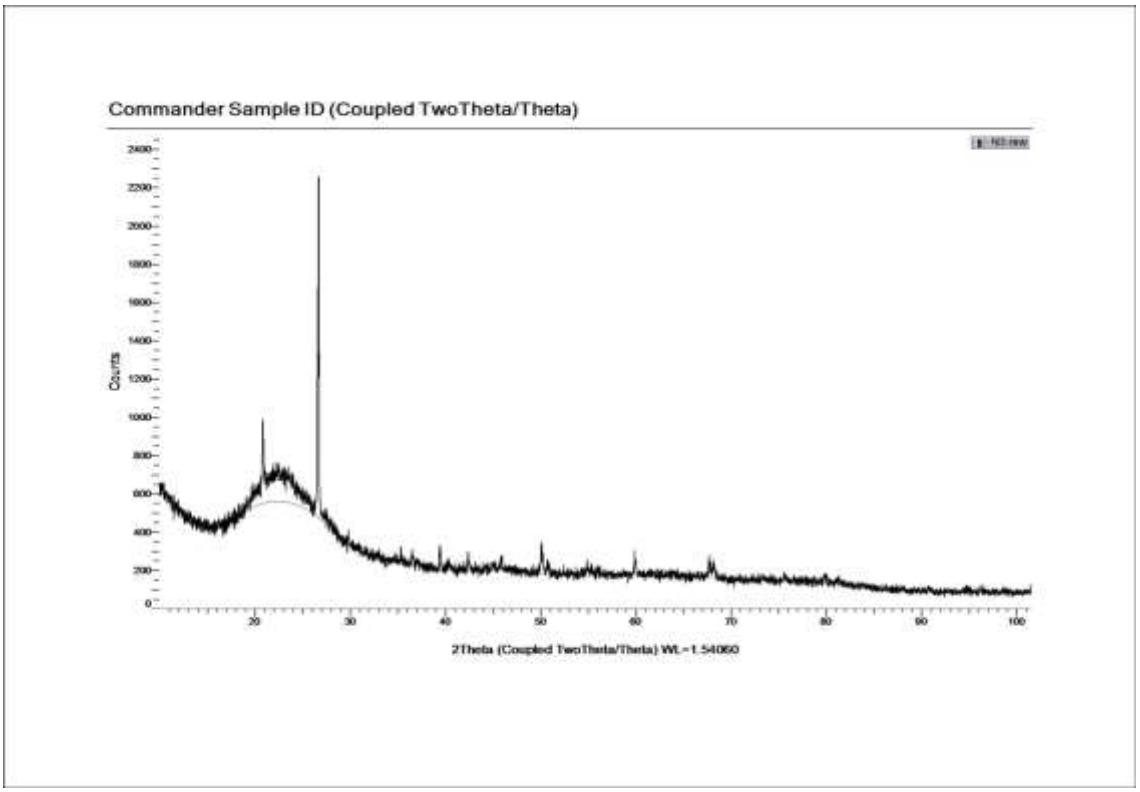
Şekil 4.51. Doğal bor cevherime ait XRD analiz grafikleri



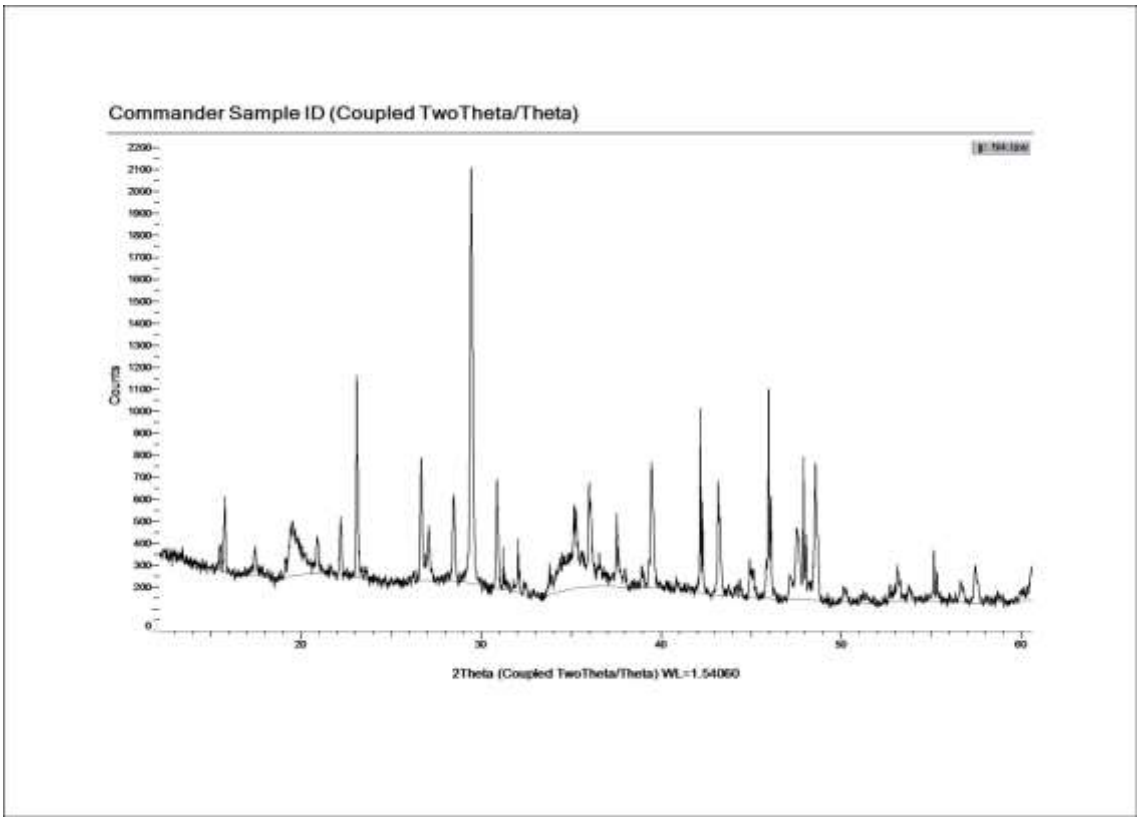


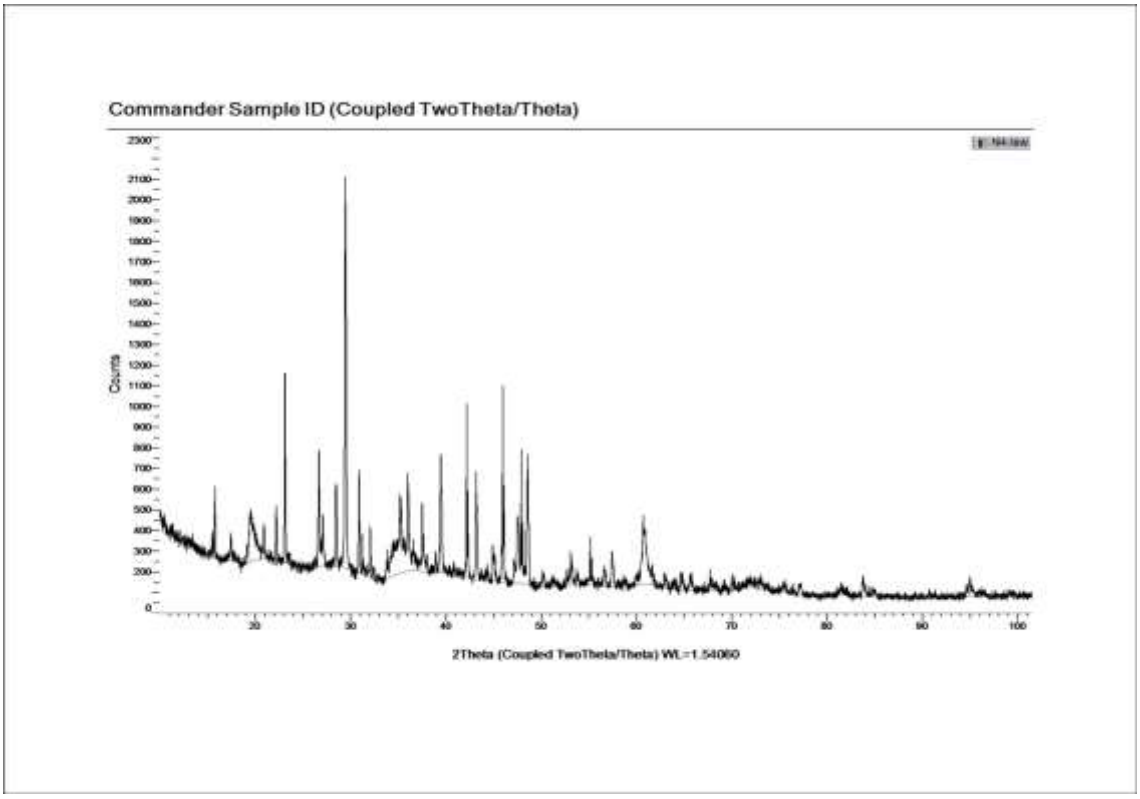
Şekil 4.52. Bor zenginleştirme (liç) atığına ait XRD analiz grafikleri



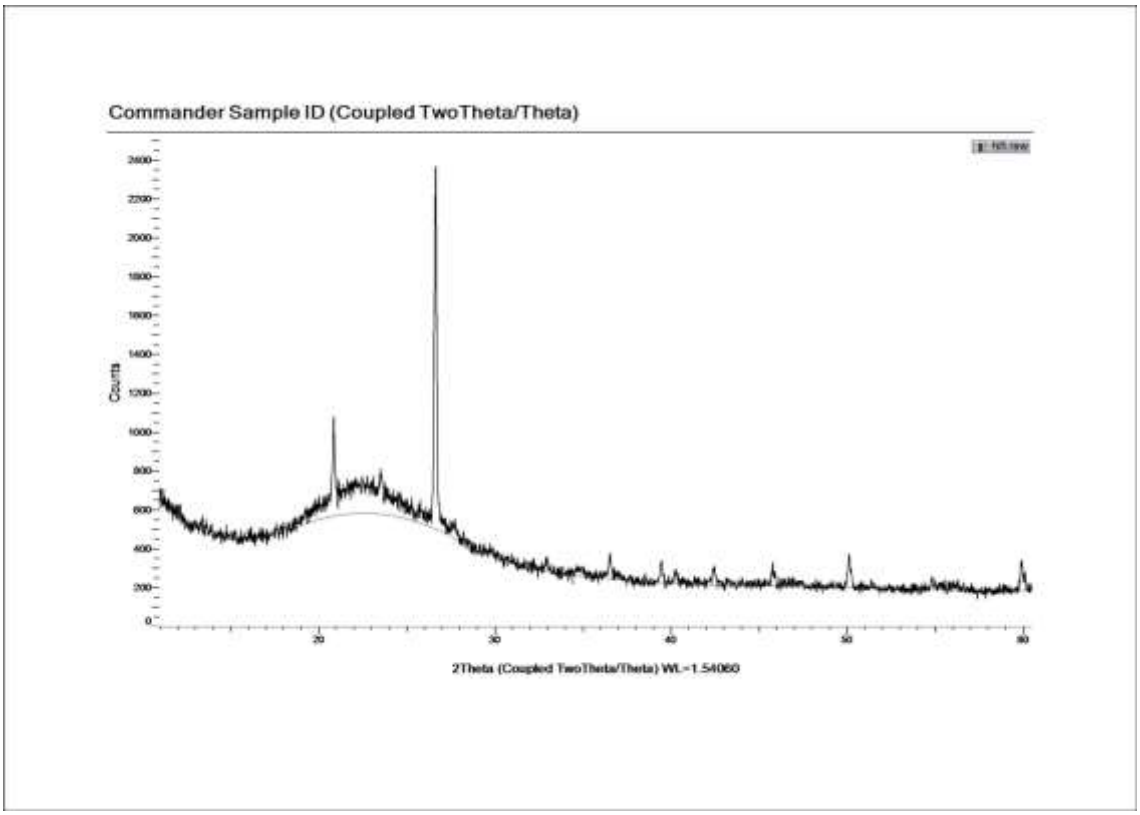


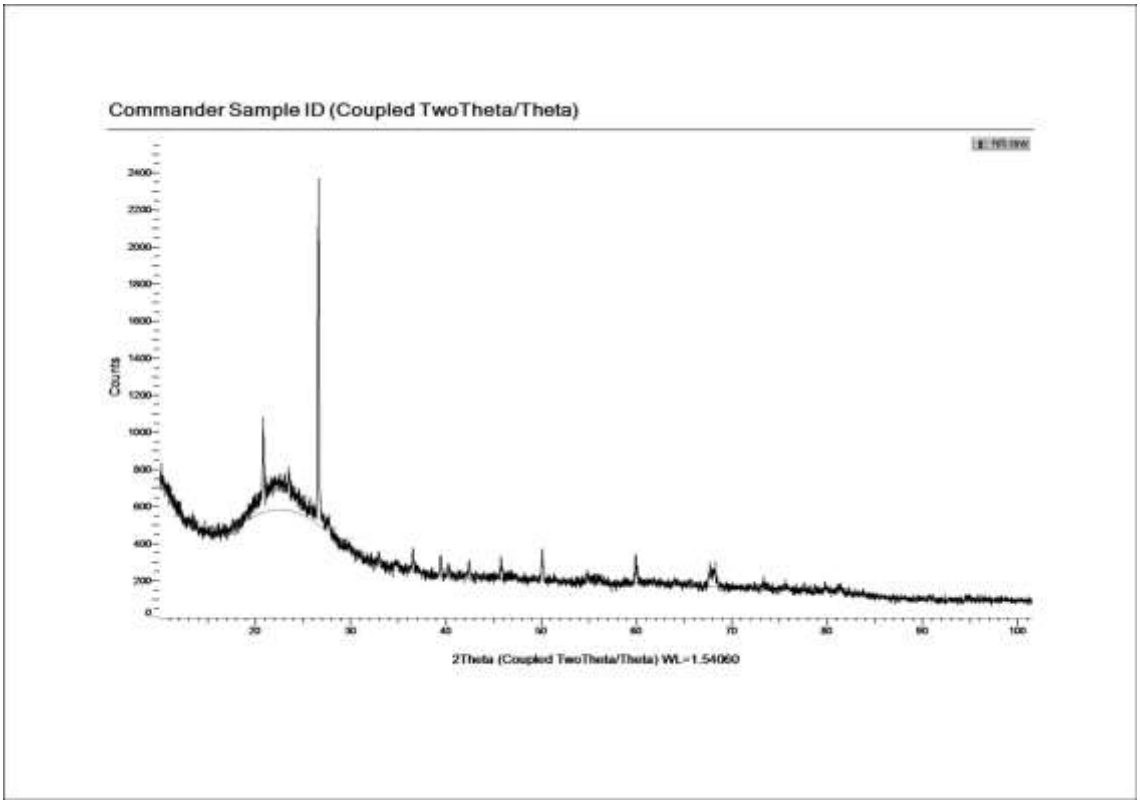
Şekil 4.53. HCl ile modifiye edilmiş liç atığına ait XRD analiz grafikleri





Şekil 4.54. Ultrases ile modifiye edilmiş liç atığına ait XRD analiz grafikleri





Şekil 4.55. HCl+ultrases kombinasyonu ile modifiye edilmiş liç atığına ait XRD analiz grafiği

Ham bor cevherinde kolemanit içeriğine ait 2θ=14-16, 22, 22-24.27.29.31 pikleri gözlenmektedir. Bor cevheri yapısında ayrıca 2θ=11'de jips mineralleri gözlenebilmektedir. 2θ=30'de ise dolamit yapısına ait pik bulunmaktadır. Bir kısım mineral kartları daha detaylı incelenmesi durumunda ise olması muhtemel mineraller daha net açıklanabilinmektedir. Bor zenginleştirme atığının yapısının modifikasyonunda HCl kullanılması toz morfolojisinde kristal yapının kaybolması ve morfolojinin amorf yapıya kaydığını göstermektedir. Ultrases ile modifikasyonda ise bor zenginleştirme atığına ait kristal yapının korunduğu gözlenmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Renkli atıksular gelişen endüstriyel faaliyetler nedeniyle günümüzde önem kazanmış bir kirletici parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışma kapsamında da renkli atıksu oluşmasına sebep olan farklı boyar maddelerin arıtılması araştırılmıştır. Arıtılması çalışması ise adsorpsiyon mekanizmasında kullanılacak farklı adsorbanlar ile gerçekleştirilmiştir. Aşağıda ise beş farklı adsorban [bor cevheri, bor atık (liç atığı), HCl ile modifiye edilmiş bor atık, ultrases ile modifiye edilmiş bor atık ve HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor atık] kullanılarak tespit edilen optimim değer kabulleri hakkında bilgiler yer almaktadır.

5.1. Doğal Bor Cevheri Optimizasyon Sonuçları

100 mg/L stok metilen mavisi ve 50 mg/L stok malahit yeşili içeren sentetik atıksudan bor cevherinin adsorban olarak kullanıldığı arıtım çalışmasında renk giderimi araştırılmış ve temas süresi, adsorban dozu, pH, karıştırma hızı ve uygulama sıcaklığı için yapılan optimizasyon belirleme çalışmasında Çizelge 5.1. elde edilmiştir. Bu bağlamda metilen mavisi için 40 dakika uygulama ile 600 mg/200 mL adsorban ilavesi, pH 10 değerinde karıştırma hızının ise 200 rpm temas süresinin 25 ^{0}C olduğu bir arıtım sırasında % 77 renk giderim verimi elde edilmiştir. Malahit yeşili için ise 50 dakikalık temas süresinde 200 mg/200 mL adsorban dozu ilavesi ile orijinal pH değerinde 200

rpm karıştırma hızınında ve 25 ^{0}C ortam sıcaklığında % 72 renk giderim verimi elde edilmiştir.

Çizelge 5.1. Doğal bor cevheri için belirlenen arıtım kriterleri

	Metilen Mavisi					**Malahit Yeşili**				
	Süre, dakika	**Doz, mg/L**	**pH**	**Hız, rpm**	**Sıcaklık, ^{0}C**	**Süre, dakika**	**Doz, mg/L**	**pH**	**Hız, rpm**	**Sıcaklık, ^{0}C**
	40	3000	10	200	25	50	1000	Orj	200	25
Renk Giderim,%	77					72				

5.2. Bor Zenginleştirme Atığı Optimizasyon Sonuçları

100 mg/L stok metilen mavisi ve 50 mg/L stok malahit yeşili içeren sentetik atıksudan bor zenginleştirme atığının adsorban olarak kullanıldıgı arıtım çalışmasında renk giderimi araştırılmış ve temas süresi, adsorban dozu, pH, karıştırma hızı ve uygulama sıcaklığı için yapılan optimizasyon belirleme çalışmasında Çizelge 5.2. elde edilmiştir. Bu bağlamda metilen mavisi için 40 dakika uygulama ile 150 mg/200 mL adsorban ilavesi, pH 8 değerinde karıştırma hızının ise 200 rpm temas süresinin 25 ^{0}C olduğu bir arıtım sırasında % 80 renk giderim verimi elde edilmiştir. Malahit yeşili için ise 40 dakikalık temas süresinde 100 mg/200 mL adsorban dozu ilavesi ile orijinal pH değerinde 200 rpm karıştırma hızınında ve 25 ^{0}C ortam sıcaklığında % 80 renk giderim verimi elde edilmiştir.

Çizelge 5.2. Bor zenginleştirme atığı için belirlenen arıtım kriterleri

	Metilen Mavisi					**Malahit Yeşili**				
	Süre, dakika	**Doz, mg/L**	**pH**	**Hız, rpm**	**Sıcaklık, ^{0}C**	**Süre, dakika**	**Doz, mg/L**	**pH**	**Hız, rpm**	**Sıcaklık, ^{0}C**
	40	750	8	200	25	40	500	Orj	200	25
Renk Giderim,%	80					80				

5.3. HCl ile Modifiye Edilmiş Bor Zenginleştirme Atığı Optimzasyon Sonuçları

100 mg/L stok metilen mavisi ve 50 mg/L stok malahit yeşili içeren sentetik atıksudan HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığının adsorban olarak kullanıldığı arıtım çalışmasında renk giderimi araştırılmış ve temas süresi, adsorban dozu, pH, karıştırma hızı ve uygulama sıcaklığı için yapılan optimizasyon belirleme çalışmasında Çizelge 5.3. elde edilmiştir. Bu bağlamda metilen mavisi için 30 dakika uygulama ile 100 mg/200 mL adsorban ilavesi, pH 11 değerinde karıştırma hızının ise 200 rpm temas süresinin 25 ^{0}C olduğu bir arıtım sırasında % 80 renk giderim verimi elde edilmiştir. Malahit yeşili için ise 20 dakikalık temas süresinde 40 mg/200 mL adsorban dozu ilavesi ile pH 10 değerinde 200 rpm karıştırma hızınında ve 25 ^{0}C ortam sıcaklığında % 82 renk giderim verimi elde edilmiştir.

Çizelge 5.3. HCl ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için belirlenen arıtım kriterleri

	Metilen Mavisi					**Malahit Yeşili**				
	Süre, dakika	**Doz, mg/L**	**pH**	**Hız, rpm**	**Sıcaklık, ^{0}C**	**Süre, dakika**	**Doz, mg/L**	**pH**	**Hız, rpm**	**Sıcaklık, ^{0}C**
	30	500	11	200	25	20	200	10	200	25
Renk Giderim,%	80					82				

5.4. Ultrases ile Modifiye Edilmiş Bor Zenginleştirme Atığı Optimzasyon Sonuçları

100 mg/L stok metilen mavisi ve 50 mg/L stok malahit yeşili içeren sentetik atıksudan ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığının adsorban olarak kullanıldığı arıtım çalışmasında renk giderimi araştırılmış ve temas süresi, adsorban dozu, pH, karıştırma hızı ve uygulama sıcaklığı için yapılan optimizasyon belirleme çalışmasında Çizelge 5.4. elde edilmiştir. Bu bağlamda metilen mavisi için 40 dakika uygulama ile 125 mg/200 mL adsorban ilavesi, pH 11 değerinde karıştırma hızının ise

200 rpm temas süresinin 25 ^{0}C olduğu bir arıtım sırasında % 92 renk giderim verimi elde edilmiştir. Malahit yeşili için ise 30 dakikalık temas süresinde 75 mg/200 mL adsorban dozu ilavesi ile pH 8 değerinde 200 rpm karıştırma hızınında ve 25 ^{0}C ortam sıcaklığında % 85 renk giderim verimi elde edilmiştir.

Çizelge 5.4. Ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için belirlenen arıtım kriterleri

	Metilen Mavisi					**Malahit Yeşili**				
	Süre, dakika	**Doz, mg/L**	**pH**	**Hız, rpm**	**Sıcaklık, ^{0}C**	**Süre, dakika**	**Doz, mg/L**	**pH**	**Hız, rpm**	**Sıcaklık, ^{0}C**
	40	625	11	200	25	30	375	8	200	25
Renk Giderim,%	92					85				

5.5. HCl+Ultrases ile Modifiye Edilmiş Bor Zenginleştirme Atığı Optimzasyon Sonuçları

100 mg/L stok metilen mavisi ve 50 mg/L stok malahit yeşili içeren sentetik atıksudan HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığının adsorban olarak kullanıldığı arıtım çalışmasında renk giderimi araştırılmış ve temas süresi, adsorban dozu, pH, karıştırma hızı ve uygulama sıcaklığı için yapılan optimizasyon belirleme çalışmasında Çizelge 5.5. elde edilmiştir. Bu bağlamda metilen mavisi için 20 dakika uygulama ile 125 mg/200 mL adsorban ilavesi, pH 11 değerinde karıştırma hızının ise 200 rpm temas süresinin 25 ^{0}C olduğu bir arıtım sırasında % 84 renk giderim verimi elde edilmiştir. Malahit yeşili için ise 10 dakikalık temas süresinde 75 mg/200 mL adsorban dozu ilavesi ile pH 10 değerinde 200 rpm karıştırma hızınında ve 25 ^{0}C ortam sıcaklığında % 80 renk giderim verimi elde edilmiştir.

Çizelge 5.5. HCl+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı için belirlenen arıtım kriterleri

	Metilen Mavisi					**Malahit Yeşili**				
	Süre, dakika	**Doz, mg/L**	**pH**	**Hız, rpm**	**Sıcaklık, ^{0}C**	**Süre, dakika**	**Doz, mg/L**	**pH**	**Hız, rpm**	**Sıcaklık, ^{0}C**
	20	625	11	200	25	10	375	10	200	25
Renk Giderim,%	84					80				

5.6. Kinetik Hesaplama Sonuçları

2.3.5.5. Adsorpsiyon Kinetiği başlığı altında, kinetik çeşitleri ve hesaplamaları hakkında detaylı bilgi verilmiştir. Bu bilgilere istinaden yapılan laboratuvar araştırmasına ait kinetik veriler *4.2.5.ve 4.3.5 Kinetik Çalışma* başlığı altında detaylı olarak anlatılmış olup grafik ve tablo içerisinde verilmiştir. Adsorpsiyon metodu kullanılarak gerçekleştirilen arıtım çalışmalarına ait kinetik hesaplamalar sentetik atıksu içerisinde çözünmüş olan maddelerin kullanılan veya seçilen adsorbanlar tarafından adsorplama hızını belirten ve bu metodun reaksiyonunun tamamlanması için proses temas süresi hakkında bilgi vermektedir. Laboratuvar deneysel çalışmaları sırasında kinetik hesaplamalar Yalancı birinci derece kinetik modeli, Yalancı ikinci derece kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modellerine uygunluğu araştırılmış ve en uygun model tespit edilmiştir.

Araştırma deney sonuçları metilen mavisi için Şekil 4.11-4.15'de ve malahit yeşili için Şekil 4.30-4.34'deki grafik halinde tez içerisinde verilmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak reaksiyon hızı ile ilgili kinetik sabitler Çizelge 5.6. ve Çizelge 5.7.'de sunulmuştur. Elde edilen tüm veriler bu çizelgeler içerisinde yer almaktadır.

Renk giderim çalışmalarında kullanılan metilen mavisi adsorpsiyonu için verilen birinci dereceden yalancı kinetik, ikinci dereceden yalancı kinetik ve partikül içi değerlerine bakıldığında (Çizelge 5.6.), R^2 değerleri, İkinci derece reaksiyon kinetiğinde 1'e daha yakın çıktığı ve bu nedenle yalancı İkinci dereceden kinetik modeline daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. İlaveten hesaplanan qe değerleri ise Çizelge 5.6.'da verilmiştir. Burada ikinci dereceden yalancı kinetik modelin qe_{hes} değerleri deneysel qe değerlerine daha yakın olduğuda gözlemlenmiştir.

Diğer renk giderim çalışmalarında kullanılan malahit yeşili adsorpsiyonu için verilen birinci dereceden yalancı kinetik, ikinci dereceden yalancı kinetik ve partikül içi değerlerine bakıldığında (Çizelge 5.7.), R^2 değerleri, ikinci derece reaksiyon kinetiğinde 1'e daha yakın çıktığı ve bu nedenle yalancı ikinci dereceden kinetik modeline daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. Adsorpsiyon mekanizmasında hem fiziksel hemde kimyasal adsorpsiyon azda olsa gerçekleşmekte olduğu bir gerçek olup mekanizma olarak çuğunlukla kimyasal adsorpsiyon ile araştırma anlatılabilmektedir. İlaveten hesaplanan qe değerleri ise Çizelge 5.7.'de verilmiştir. Burada ikinci dereceden yalancı kinetik modelin qe_{hes} değerleri deneysel qe değerlerine daha yakın olduğuda gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.6. Metilen mavisi gideriminde adsorban olarak kullanılan malzemelere ait belirlenen kinetik arıtım kriterleri

METİLEN MAVİSİ									
	Lagergren Yalancı 1. Tip Kinetik Modeli			Yalancı 2. Tip Kinetik Model			Partikülİçi Difüzyon		
	K_1 (1/dak)	R^2	qe_{hes} (mg g^{-1})	K_2 (dak.g mg^{-1})	R^2	qe_{hes}	K_{int} (mg g^{-1} $dak^{-0.5}$)	R^2	C
Bor Cevheri (BC)	0,0225	0,988	36,6437	0,0060	0,996	27,7778	1,719	0,817	12,04
Bor Zenginleştirme Atığı (BZA)	0,0091	0,210	21,4289	0,0020	0,996	111,1111	6,515	0,748	54,73
Bor Zenginleştirme Atığı HCl Modifikasyonu (BZAHCl)	0,0060	0,228	27,7971	0,0016	0,996	166,6667	9,277	0,687	85,12
Bor Zenginleştirme Atığı Ultrases Modifikasyonu (BZAU)	0,0047	0,469	29,0402	0,0021	0,998	166,6667	6,628	0,661	91,68
Bor Zenginleştirme Atığı HCl +Ultrases Modifikasyonu (BZAHU)	0,0021	0,101	8,2413	0,0163	0,999	142,8571	2,768	0,444	110,2

Çizelge 5.7. Malahit yeşili gideriminde adsorban olarak kullanılan malzemelere ait belirlenen kinetik arıtım kriterleri

MALAHİT YEŞİLİ									
	Lagergren Yalancı 1. dereceden Kinetik Modeli			Yalancı 2. Dereceden Kinetik Model			Partikülİçi Difüzyon		
	K1 (1/dak)	R^2	qe_{hes} (mg g^{-1})	K2 (dak.g mg^{-1})	R^2	qe_{hes}	kid (mg g^{-1} $dak^{-0.5}$)	R^2	qe_{hes}
Bor Cevheri (BC)	0,0108	0,857	36,6437	0,0007	0,967	50	4,29	0,888	0,564
Bor Zenginleştirme Atığı (BZA)	0,0026	0,755	59,2925	0,00049	0,967	83,3334	7,028	0,863	2,959
Bor Zenginleştirme Atığı HCl Modifikasyonu (BZAHCl)	0,0039	0,367	23,7684	0,00267	0,999	250	6,724	0,519	149,6
Bor Zenginleştirme Atığı Ultrases Modifikasyonu (BZAU)	0,0026	0,579	2,8840	0,0414	0,999	11,2359	0,453	0,662	7,396
Bor Zenginleştirme Atığı HCl +Ultrases Modifikasyonu (BZAHU)	0,0026	0,053	0,1006	2,3522	0,998	10,3092	0,045	0,054	9,993

5.7. İzoterm Hesaplama Sonuçları

Farklı renk boyar maddelerin giderimi için adsorpsiyon izoterminin belirlenmesinde; sırasıyla 25^{o}C, 35 ^{o}C, 45 ^{o}C 'de farklı başlangıç konsantrasyonlarında renkli sentetik atıksu çözeltileri için elde edilen qe ve Ce denge konsantrasyonları Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon modelleri arasındaki bağıntı araştırılmıştır. Bu araştırma ile kantitatif olarak yukarıda yer alan farklı izotermler ile uyumu ortaya konacaktır. 4.2.6. ve *4.3.6. İzoterm Çalışma* başlıkları altında detaylı incelenmiş ve elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Laboratuvar deneysel verilerinde metilen mavisi gideriminde kullanılan ham bor cevheri araştırması izotermler grafiği Şekil 4.16, bor zenginleştirme atığı araştırması izotermler grafiği Şekil 4.17., HCI ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı izotermler grafiği Şekil 4.18 Ses ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı izotermler grafiği Şekil 4.19 ve son olarakta HCI+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı izotermler grafikleri ise Şekil 4.20'de verilmiştir. Diğer bir boyar madde olan malahit yeşilinin gideriminde kullanılan ham bor cevheri araştırması izotermler grafiği Şekil 4.35, bor zenginleştirme atığı araştırması izotermler grafiği Şekil 4.36, HCI ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı izotermler grafiği Şekil 4.37, ses ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı izotermler grafiği Şekil 4.38 ve son olarakta HCI+ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı izotermler grafikleri ise Şekil 4.39'de verilmiştir.

Bu grafiklerden yararlanılarak Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon modellerine hesap verileri ise metilen mavisi için Çizelge 5.8. - 5.10.'da aşağıda sunulmuştur. Malahit yeşili için ise Çizelge 5.11. - 5.13.'da verilmiştir. Deneysel çalışma sırasında gözlemlenen renk konsantrasyonu artarken giderim verimleri % 95'lerden % 20'lere kadar düşmüştür. Argun (2007) çalışmasında ağır metal adsorpsiyonu kapasitesininde zamanla azalmayı yorumlarken, sabit bir adsorban dozu için bazı konsantrasyonlarda maksimum adsorpsiyon gerçekleşir ve bundan sonra daha fazla metal ilave etmek adsorpsiyonu artırmaz, çünkü bütün aktif yüzeyler dolduğundan bahsetmiştir. Bu tez çalışmasında ise renk giderim verimindeki artışın zamanla düşmesinin sebeplerinden biri mevcut tüm adsorbanların sahip olduğu aktif yüzey alanları sınır olmaktadır. Arıtım için kullanılmakta olan adsorbanın miktarında ve yüzeyinde bir artış olmazken yani sabit iken renk konsantrayonundaki artış, adsorbanın yüzeyinde bir doygunluğa ulaşmasına sebep olabilmektedir. Artık ne kadar renk konsantrasyonu arttırırsak arttıralım kullanılan adsorbanın miktarının sabit olmasından ve yüzey aktif alanının doygunluğa ulaşmasından dolayı alabileceği maksimum adsorpsiyon ile malzeme tutabilmektedir. Diğer olası sebeplerden biri ise deneysel çalışma başlangıç renk konsantrasyonu belirli oranda arttırılırken kullanılan adsorban malzemelerinin yüzeyindeki kovalent etkileşme kademeli olarak azalabilmekte ve bu iddiaya paralel olarak renk boyar maddelerini tutmak için daha düşük bir çekiciliğe sahip olan elektrostatik etkileşme oranının artması gösterilebilir. Adsorpsiyon mekanizmasında hem fiziksel hemde kimyasal adsorpsiyon azda olsa gerçekleşmekte olduğu bir gerçek olup mekanizma olarak çuğunlukla kimyasal adsorpsiyon ile

araştırma anlatılabilmektedir. Güneren (2010)'un çalışmasında yer alan bilgiye göre kimyasal adsorpsiyon kimyasal tepkimelerle gerçekleşip, kuvvetli bağlarla adsorban ve adsorbat moleküllerinin kimyasal yapılarını değiştirdiği için tersinmez bir işlem fiziksel adsorpsiyonun aksine kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan maddeler adsorban yapısında hareket etmez denilmektedir.

Literatürde Langmuir modeli, adsorban yüzeyinin homojen olduğunun bir göstergesi olduğu belirtilmektedir. Langmuir adsorpsiyon izoterminin temel varsayımı da adsorban yüzeyinde adsorbatın tek tabakalı olmasına dayanmaktadır. Deneysel izoterm modelleri seçimi için sabitleri karşılaştırıldığında (Çizelge 5.8.- 5.13) regrasyon katsayısının (R^2) daha büyük olmasından dolayı çalışılan sıcaklık ve konsantrasyon aralıklarında Metilen mavisi ve malahit yeşili için Langmiur adsorpsiyon izoterminin en uygun model olduğu görüldü. Filiz (2007)'nin çalışmasında yer alan bilgiye göre; adsorpsiyon, yüzeyde monomoleküler yani tek bir tabaka üzerinde gerçekleşir, adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir; belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı, yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir, adsorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyiyle doğru orantılıdır, aslında bütün adsorban yüzey alanları aktif olmamasına rağmen alanların ortalama etkisi kullanılır; bu anlamda bütün yüzeyin aynı adsorpsiyon etkisine sahip olduğu kabul edilir ve adsorplanan moleküller arasında bir girişim yoktur.

Bununla birlikte Freundlich ve Temkin izotermleri için hesaplanan R^2 değerleri de kabul edilebilir düzeydedir.

Yapılan adsorpsiyon izotermleri arıtım denge halinde iken renk konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak sıvı faz ve adsorban arasında renk boyar maddelerinin tutulmasının veya paylaşılmasının bir göstergesi (parametresi) olması açısından adsorpsiyon proseslerinin tasarımında ve boyutlandırılmasında önemli bir yeri bulunmaktadır.

Çizelge 5.8. Metilen mavisi gideriminde adsorban olarak kullanılan malzemelere ait belirlenen Freundlich izoterm arıtım kriterleri

	FREUNDLİCH ADSORPSİYON İZOTERMİ			
Kullanılan Adsorban	**T (Kelvin)**	**K_f**	**R^2**	**1/n**
Bor Cevheri (BC)	298	2,4490	0,896	0,438
Bor Zenginleştirme Atığı (BZA)	298	1,3583	0,605	0,295
Bor Zenginleştirme Atığı HCl Modifikasyonu (BZAHCl)	298	39,9944	0,91	0,365
Bor Zenginleştirme Atığı Ultrases Modifikasyonu (BZAU)	298	57,0164	0,792	0,255
Bor Zenginleştirme Atığı HCl +Ultrases Modifikasyonu (BZAHU)	298	34,6736	0,793	0,348

Çizelge 5.9. Metilen mavisi gideriminde adsorban olarak kullanılan malzemelere ait belirlenen Langmuir izoterm arıtım kriterleri

		LANGMİUR ADSORPSİYON İZOTERMİ				
Kullanılan Adsorban	**T(K)**	***b (aL)* (mg/g)**	***KL* (L/mg)**	**R^2**	**RL**	**qmax**
Bor Cevheri (BC)	298	0,1231	0,5865	0,966	0,0750	4,7619
Bor Zenginleştirme Atığı (BZA)	298	0,0861	0,1748	0,911	0,1039	2,0283
Bor Zenginleştirme Atığı HCl Modifikasyonu (BZAHCl)	298	0,0816	20,4081	0,998	0,1091	250
Bor Zenginleştirme Atığı Ultrases Modifikasyonu (BZAU)	298	0,75	125	0,984	0,0131	166,6667
Bor Zenginleştirme Atığı HCl +Ultrases Modifikasyonu (BZAHU)	298	0,6	100	0,972	0,0163	166,6666

Çizelge 5.10. Metilen mavisi gideriminde adsorban olarak kullanılan malzemelere ait belirlenen Temkin izoterm arıtım kriterleri

	TEMKİN ADSORPSİYON İZOTERMİ			
Kullanılan Adsorban	**T(K)**	**KT**	**at**	**R^2**
Bor Cevheri (BC)	298	10,35	0,0046	0,827
Bor Zenginleştirme Atığı (BZA)	298	0,503	16,2455	0,512
Bor Zenginleştirme Atığı HCl Modifikasyonu (BZAHCl)	298	44,15	1,6610	0,966
Bor Zenginleştirme Atığı Ultrases Modifikasyonu (BZAU)	298	25,75	245,6355	0,833
Bor Zenginleştirme Atığı HCl +Ultrases Modifikasyonu (BZAHU)	298	33,01	3,5765	0,791

Çizelge 5.11. Malahit yeşili gideriminde adsorban olarak kullanılan malzemelere ait belirlenen Freundlich izoterm arıtım kriterleri

	FREUNDLİCH ADSORPSİYON İZOTERMİ			
Kullanılan Adsorban	**T (Kelvin)**	**K_f**	**R^2**	**1/n**
Bor Cevheri (BC)	298	16,2929	0,646	0,234
Bor Zenginleştirme Atığı (BZA)	298	38,1065	0,810	0,292
Bor Zenginleştirme Atığı HCl Modifikasyonu (BZAHCl)	298	91,4113	0,890	0,319
Bor Zenginleştirme Atığı Ultrases Modifikasyonu (BZAU)	298	5,7147	0,774	0,26
Bor Zenginleştirme Atığı HCl +Ultrases Modifikasyonu (BZAHU)	298	4,4874	0,909	0,322

Çizelge 5.12. Malahit yeşili gideriminde adsorban olarak kullanılan malzemelere ait belirlenen Langmiur izoterm arıtım kriterleri

	LANGMİUR ADSORPSİYON İZOTERMİ					
Kullanılan Adsorban	**T(K)**	***b (aL)* (mg/g)**	***KL* (L/mg)**	**R^2**	**RL**	**qmax**
Bor Cevheri (BC)	298	0,0913	5,0761	0,952	0,1795	55,5555
Bor Zenginleştirme Atığı (BZA)	298	2	333,3334	0,971	0,0099	166,6667
Bor Zenginleştirme Atığı HCl Modifikasyonu (BZAHCl)	298	0,1333	66,6667	0,987	0,1304	500
Bor Zenginleştirme Atığı Ultrases Modifikasyonu (BZAU)	298	1,2380	23,8095	0,984	0,0158	19,2307
Bor Zenginleştirme Atığı HCl +Ultrases Modifikasyonu (BZAHU)	298	0,1323	2,9411	0,971	0,1312	22,2223

Çizelge 5.13. Malahit yeşili gideriminde adsorban olarak kullanılan malzemelere ait belirlenen Temkin izoterm arıtım kriterleri

	TEMKİN ADSORPSİYON İZOTERMİ			
Kullanılan Adsorban	**T(K)**	**KT**	**at**	**R^2**
Bor Cevheri (BC)	298	8,472	19,7712	0,481
Bor Zenginleştirme Atığı (BZA)	298	27,48	6,4248	0,807
Bor Zenginleştirme Atığı HCl ModifikasyonuZAHCl)	298	79,76	2,7246	0,919
Bor Zenginleştirme Atığı Ultrases Modifikasyonu (BZAU)	298	3,198	25,9984	0,752
Bor Zenginleştirme Atığı HCl +Ultrases Modifikasyonu (BZAHU)	298	4,175	1,7464	0,883

5.8. Termodinamik Hesaplama Sonuçları

Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi reaksiyonların istemliliği hakkında genel bir kriter ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur. Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına "ısı kapsamı" ya da "entalpi" denir ve ΔH ile simgelenir. Fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü entropi ifade eder. Bir diğer deyişle sistemde içe dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır ve ΔS ile simgelenir. Denge halinin ve

istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir (Özli 2010; Mustafaoğlu, 2011).

Adsorpsiyon termodinamiği, adsorpsiyon davranışları üzerine fikir edinmek için çalışılmıştır. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi parametreler termodinamik denklemlere göre hesaplanır (Argun, 2007; Köysüren, 2013).

Farklı renk boyar maddelerin giderimi için adsorpsiyon termodinamiğinin belirlenmesinde; sırasıyla 25^{o}C, 35 ^{o}C, 45 ^{o}C 'de aynı başlangıç konsantrasyonlarında renkli sentetik atıksu çözeltileri için elde edilen In Kc ve 1/T denge degerlerindeki bağıntı araştırılmıştır. Bu araştırma ile kantitatif olarak bulunan ifadeler yardımıyla değerlendirme yapılmıştır.

Laboratuvar deneysel verilerinde metilen mavisi giderimi araştırmasında termodinamik grafikler Şekil 4.21 ve Çizelge 4.5.'de verilmiştir. Diğer bir boyar madde olan malahit yeşilinin giderimi araştırmasında termodinamik hesaplamalar ve grafikler Şekil 4.40 ve Çizelge 4.10'da verilmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak termodinamik verileri ise metilen mavisi için Çizelge 5.14.'de ve malahit yeşili için ise Çizelge 5.15.'de aşağıda sunulmuştur.

Gibbs serbest enerjisinin negatif olması adsorpsiyon prosesinin normal şartlarda kendiliğinden gerçekleşebildiğini ve sıcaklıkla orantılı olarak istemliliğinin arttığını göstermektedir. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) negatif çıkmıştır. Proses entalpisi açısından bütün bir adsorpsiyon sistemi endotermik görünmektedir.

Çizelge 5.14 ve Çizelge 5.15.'e göre adsorpsiyon prosesinin entropi değişimi pozitif olmaktadır, yani düzensizlik (entropi) adsorpsiyonla artmaktadır. Argun (2007) çalışmasındaki yorumlara göre bu durum adsorban ve adsorbat arasındaki enerji dağılımının değişmesi ile açıklanabilir. Şöyle ki; adsorpsiyon gerçekleşmeden önce, adsorban yüzeyinin yakınındaki serbest haldeki renk verici boyar madde miktarı bir sonraki adsorplanmış hallerine göre daha çoktur. Adsorpsiyondan sonra renk verici boyar madde tamamen veya büyük oranda çözeltiden uzaklaştırılamamakta ve çözeltide kalan daha az sayıdaki renk verici boyar madde düzensiz bir yapı oluşturmaktadır.

Sistemin entropi (düzensizlik) değişimi adsorpsiyondan sonraki entropi ile adsorpsiyon öncesi entropi farkına eşit olduğundan pozitif olacaktır. Sonuç olarak, adsorpsiyonun artması ile azalan sayıdaki molekülün döngüsel (rotasyonel) ve çevrimsel (translasyonel) enerji dağılımı artacağı için pozitif Δ*S* oluşacak ve adsorpsiyon prosesi boyunca katı-sıvı ara yüzeyinde düzensizlik (entropi, rasgelelik)

artacaktır. Ayrıca sıcaklığın artması da az sayıda serbest haldeki molekülerin kinetik enerjilerini artıracağından sistemin endotermik olmasının entropinin pozitif olmasında katkısı olduğu söylenebilir. Termodinamiğin 2. ve 3. yasalarına göre de sistemin entropisini artıran veya serbest entalpisini azaltan olaylar kendiliğinden yürümektedir. $\Delta H > 0$ ve $\Delta S > 0$ olmasından dolayı adsorpsiyon normal ve yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşebilir.

Çizelge 5.14. Metilen mavisine ait termodinamik veriler

Adsorban Çeşidi	**T (K)**	**lnb**	**ΔG (kJ mol^{-1})**	**ΔH (kJ mol^{-1})**	**ΔS (kJ mol^{-1} K^{-1})**
Bor Cevheri	298	1,2310	-3,0549	1,6004	0,0156
	308	1,2598	-3,2111		
	318	1,2715	-3,3673		
Bor Atık (Liç Atığı)	298	1,4178	-3,9635	3,5899	0,0237
	308	1,4370	-3,7259		
	318	1,5095	-3,9635		
HCl Modifikasyonlu	298	1,3800	-3,4149	1,7359	0,0172
	308	1,3988	-3,5877		
	318	1,4242	-3,7606		
Ultrases Modifikasyonlu	298	2,0704	-5,1596	10,5754	0,0528
	308	2,2424	-5,6876		
	318	2,3383	-6,2157		
HCl+Ultrases Modifikasyonlu	298	1,5368	-3,7881	4,4696	0,0277
	308	1,5715	-4,0652		
	318	1,6508	-4,3423		

Çizelge 5.15. Malahit yeşiline ait termodinamik veriler

Adsorban Çeşidi	T (K)	lnb	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS (kJ mol^{-1} K^{-1})
Bor Cevheri	298	0,8568	-2,1465	6,6611	0,0295
	308	0,9744	-2,4421		
	318	1,0252	-2,7377		
Bor Atık (Liç Atığı)	298	1,3988	-3,50134	9,087202	0,0422
	308	1,5575	-3,92378		
	318	1,6287	-4,34621		
HCl Modifikasyonlu	298	1,4448	-3,6239	8,9126	0,0420
	308	1,6099	-4,0445		
	318	1,6701	-4,4652		
Ultrases Modifikasyonlu	298	1,53818	-3,8450	5,5919	0,0316
	308	1,6537	-4,1617		
	318	1,6792	-4,4784		
HCl+Ultrases Modifikasyonlu	298	1,3639	-3,3652	2,6130	0,0200
	308	1,3825	-3,5659		
	318	1,4306	-3,7665		

5.9. Öneriler

Tez çalışmasında bor cevheri ve bor zenginleştirme tesisi atığı, atıksudan boyar madde gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Bor zenginleştirme atığı (liç atığı) kurutulup kullanıma hazır hale getirildikten sonra fiziksel ve kimyasal olarak modifiye edilmiştir. Modifikasyon işlemleri olarak birçok farklı uygulama araştırılmış, HCl ve ultrases ile modifikasyon işlemleri tercih edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında farklı ortam şartlarının, su ortamından farklı iki boyar maddenin giderimine etkisi de incelenmiş ve optimum şartlar belirlenmiştir.

Çalışma bor ve bor endüstrisini ön plana çıkarmakta olup, bor cevherinin ve bu madenin işlenmesi sonucu oluşan endüstriyel atığın yeniden değerlendirilmesi amacıyla farklı disiplinlerde kullanımına katkı sağlayacaktır. Gerçek hayatta çevreyi tehdit eden bor zenginleştirme atığı (liç atığı) gibi endüstriyel atık malzemelerin çevre açısından faydalı olabilecek kullanımlarının teşviki ve yeni fikirlerin doğmasına bu çalışma katkı sağlayacaktır. Bu araştırma ile birçok farklı atık malzemeye katma değer sağlanabilir ve çevresel kirletici olmasının geri planda bırakılması sağlanarak atığın, farklı bir kirleticinin giderimi konusundaki verimliliği ön plana çıkarılmış olunabilecektir.

Madencilik faaliyetlerinin atıkları kısmı ile yapılan çalışmaların amacı, doğal kaynakların kullanılabilir olanlarının geri kazanımının arttırılması, atık içerisinde yer alan yeniden kullanılabilecek maddelerin kurtarılması ve çevrenin dolayısıyla da insana zararlı olan maddelerin ortadan kaldırılması veya daha zararsız hale getirilmesidir. Yapılan bu çalışmalar ve elde edilen bu veriler gelecekte ve günümüzde bor işletmelerinin en önemli problemlerinden biri açığa çıkan atıksu ve cevher atıklarının depolanması ve bertarafı olacaktır. Bu anlamda bor işletmeleri atıklarla ilgili bilimsel çalışmaları desteklenmeli ve teşvik edilmelidir.

Tez çalışmasının laboratuvar ölçekli olması nedeniyle, elde edilen verilerin saha ve/veya gerçek atıksuda giderime yönelik araştırılması sonucunda daha net ve uygulamaya yönelik çıkarımlar elde edilebilecektir. Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar, farklı fiziksel ve/veya kimyasal modifikasyonlarının da uygulanabileceği bor zenginleştirme atığının su ortamlarından farklı özelliklerdeki kirleticilerin adsorpsiyon prosesiyle giderimindeki etkinliğini yorumlamaya katkı sağlayacaktır.

6. EKLER:

EK-1

Eti Maden (a) Bor Maden Ocağı Görüntüsü ve (b) Biğadiç Bor Maden Ocağı Görüntüsü (Etimaden, 2012)



(a)



(b)

7. KAYNAKLAR

Akgün, T., 1999, Adsorpsiyon teknikleriyle tekstil atıksularının renklerin giderilmesi, Yük. Lis. Tezi, İ.Ü. Çevre Müh Anabilim Dalı, İstanbul.

Akkuş, B., 2007, Atıksuların arıtılmasında uygun adsorban seçimi, Yüksek Lisans Tezi, *Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü*, Manisa.

Aksu, Z., (2005), Aplication of Biosorption For The Removal of Organic Pollutants: a rewiev, *Process Biochemistry* 40, p: 997–1026.

Al-Degs, Y., Khrausheh, M. A. M., Allen, S.J., Ahmad, M.N., 2000, Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Water Research*, vol.,34, (3), ss. 927-935.

Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., Issa, A. A., Khraisheh, M. A. And Walker, G. M., 2006. Sorption of zn(ıı), pb(ıı), and co(ıı) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies, Article in Press, *Water Research,* vol. 40, no. 14, pp. 2645–2658.

Alp, K., Sevimli, M.F., Övez, S., Öztürk, İ. ve Yazgan, M., 2000. Tekstil endüstrisi atıksularında fiziko-kimyasal yöntemlerle renk giderimi, *GAP Çevre Kongresi, Harran Üniversitesi, Mühendislik ve Ziraat Fakültesi*, Şanlıurfa, 2, 671-680.

Alptekin, A. M. 2006. Doğal taş atıksularının flokülasyon/koagülasyon yöntemiyle arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı*, Afyonkarahisar.

Altunay, V., 2010, Boyar maddelerin gideriminde değişik adsorbanların kullanımının araştırılması: zeolit ve uçucu kül, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi, ÇEVRE Mühendisliği Anabilim Dalı*, ANKARA

Apha, Awwa, Wef, 1995, Standart methods for the examination of water and wastewater, part 2120, 2.1-2.7, 0-87553-223-3.

Argun M.E., 2007, Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Adsorbanlar Kullanarak Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.

Atar, N, Olgun, A., 2007, Removal of acid blue 062 on aqueous solution using calcinated colemanite ore waste, *Journal of Hazardous Materials* 146 , 171–179.

Atar, N., Olgun, A., 2009, Removal of basic and acid dyes from aqueous solutions by a waste containing boron impurity, *Desalination* 249, 109–115.

Atar, N., 2012, Sulu çözeltiden anyonik tekstil boyarmaddelerin, fosfatın ve nitratın bor endüstri atığı kullanarak kesikli ve sürekli sistemlerde adsorpsiyonu,

Doktora Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Anabilim Dalı*, Kütahya.

Atar, N., Olgun, A., Wangb S., 2012, Adsorption of cadmium (II) and zinc (II) on boron enrichment process waste in aqueous solutions: Batch and fixed-bed system studies, *Chemical Engineering Journal* 192, 1–7

Aysan, H., 2014, Doğal mineraller kullanılarak adsorbsiyon yöntemi ile atıksulardan ağır metal giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı*, Konya.

Babuşçu, F., 2007, Modifiye ve ham zeolit kullanılarak boyarmadde adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *GYTE, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Gebze.

Bahadır, E. B., 2012, Tekstil endüstrisi arıtılmış atıksularında renk ve öncelikli kirleticilerin ozon teknolojisi ile gideriminin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Namık Kemal Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı*, Tekirdağ.

Baek, M.H., Ijagbemi, C. O., O., S. J., Kim, D. S., 2010. Removal of malachite green from aqueous solution using degreased coffee bean, *Journal of Hazardous Materials* 176,820–828.

Barlas, H., 1999, Endüstriyel atıksular için renk parametresi önerisi, *Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III, 14-15 Ekim 1999, Tübitak GYTE*, 576-585.

Başbuğ Melda, 2008. Bentonit ponza ile sulu çözeltiden ve tekstil atıksuyundan boya adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisligi Anabilim Dalı,* Isparta, 11-12.

Basıbüyük, M., Yüceer, A., Yılmaz, T., 1998, Tekstil atıksularında renk giderilmesinde kullanılan ileri teknolojiler , *Kayseri Atıksu Sempozyumu*, Kayseri.

Baştuğ, F., 2008. Palmiye kabugu kökenli aktif karbon adsorpsiyonu ile agır metal giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisligi Anabilim Dalı*, Isparta.

Batar, T., Köksal, S. N., Yersel, Ş.E., 2009. Atık bor, atık kağıt ve perlit katkılı sıva malzemesinin üretimi ve karakterizasyonu, *Ekoloji* 18, 72, 45-53.

Bektaş, N., ve Engin, G., 2006. Adsorpsiyon proseslerinde kullanılan genel amaçlı izoterm modellerinin incelenmesi, *CEVKOS*, Gebze.

Beler Baykal, B., 2010. Adsorption and ıon exchange in environmental engineering, environmental sciences and engineering program, *(Ders Notları) Istanbul Technical University*, Istanbul.

Benli, H., 2006. Boya Teknolojisi ders notları, *Erciyes Üniversitesi Kocasinan Meslek Yüksek Okulu Tekstil Bölümü*, Kayseri.

Bentli I., Özdemir O., Çelik M.S., Ediz N., 2002. Bor atıkları ve değerlendirilme stratejileri, *1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı*, s 250-258 28.

Bilgin, A., Balkaya, N., 2003, Atıksudan kurşun adsorpsiyonunda koyun yünü kullanımı, *Çev-Kor*, Cilt: 12 Sayı: 47, 1-4.

Boren, 2014a, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü(BOREN), [Online], http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi [Ziyaret Tarihi: Mart 2014].

Boren, 2014b, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN), [Online], http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-tarihcesi [Ziyaret Tarihi: 20 Şubat 2014].

Boren, 2014c, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (Boren), [Online], http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-mineralleri [Ziyaret Tarihi: Mart 2014].

Boren, 2014d, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (Boren), [Online], http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-urunleri, [Ziyaret Tarihi: 16 Mart 2014].

Bor Faaliyet Raporu, 2012, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (Eti Maden), *Bor Faaliyet Raporu*, 2012, 1-73

Bozkan, H., 2012, Azo boyalarının zeytin atığı (pirina) kullanılarak adsorpsiyon metodu ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Konya.

Buckley, C. A., 1992. Membrane technology for the treatment of dyehouse effluents, *Wat. Sci. And Tecn.*, 25,203 – 9.

Can, Y.M., Yıldız, E., 2005, Phospate removal from water by fly ash: factorial experimental design, *Journal of Hazardous Materials*., 6-12.

Chen, X.C., Wang, Y.P., Lin, Q., Shi, J.Y., Wu, W.X., Chen, Y.X., 2005, Biosorption of copper(ıı) and zinc(ıı) from aqueous solution by pseudomonas putida cz1. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 46, p; 101–107.

Chern, J. M. and Huang, S. N., 1998. Study of nonlinear wave propagation theory. 1. dye adsorption by activated carbon, *Industrial Chemical Reas*., 37,253-257.

Chong, M. F., Lee, K. P., Chieng, H. J., Ramli, I. I. S. B., 2009, Removal of boron from ceramic industry wastewater by adsorption–flocculation mechanism using palm oil mill boiler (POMB) bottom ash and polymer, *Water Research* 43, 3326 – 3334.

Chowdhury, S., Chakraborty, S., Saha, P., 2011. Biosorption of basic green 4 from aqueous solution by ananas comosus (pineapple) leaf powder, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 84, 520–527

Chowdhury, S., Saha, P., 2010, Sea shell powder as a new adsorbent to remove basic green 4 (malachite green) from aqueous solutions: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal* 164,168–177

Clarke, E. A. and Anliker, R., 1980. Organic dyes and pigments, ın: the handbook of environmental chemistry-. 3. part a, anthropogenic compounds, *Hutzinger, O., (Ed.), Springer-Verlag, Heidelberg,* 181-215.

Demirci Cerrah, 2007, Pamuklu tekstil endüstrisi atıksularındaki rengin foto fenton prosesiyle giderimi, Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi*, Elazığ.

DPT, 2001, Bor tuzları, madencilik özel ihtisas komisyonu raporu (2608-OİK:619), *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı,* Cilt II, 65 s.

Eckenfelder, W. W. Jr. 1989. Industrial water polution control (Second Edition), *McGraw-Hill Internal Editions, Civil Engineering Series,* Printed in Singapore.

Ediz, N. ve Özdağ, H., 2001, Bor mineralleri ve ekonomisi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi,* 2, 4-133-151s.

El Geundi, M. S., 1991, Colour removal from textile effluents by adsorption techniques, *Water Res.*, 25 : 271-273.

Elmacı A., Yonar T., Özengin N., Türkoğlu H., 2005, Zn(II), Cd(II), Co(II) ve remazol turkish blue-g boyar maddesinin sulu cozeltilerinde kurutulmut chara sp., cladophora sp. ve chlorella sp. turleri ıle biyosorpsiyonun araştırılması, *Ekoloji*, 14, 55, 24-31.

Erdoğmuş, E. 2006, Çimentoya bor katkısı, uçucu kül, yüksek fırın cürufu ilavesiyle özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* 7s., İstanbul.

Erkan, Z., A., Akar, A., Savaş, M., 2003. Emet bor işletme müdürlüğü hisarcık baraj atıklarının değerlendirilebilirliğinin araştırılması, *Baü Fen Bil. Enst. Derg.*, 5.1

Ersoy, B., 2000. Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit (doğal zeolit) üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması, Doktora tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalı,* İstanbul.

Etci, Ö., 2008, Ağır metal içeren atıksulardan doğal kil minerali beydellit ile kadmiyum ve kurşun giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *GYTE, Çevre Mühendisliği*, Gebze.

Etimaden, 2012, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (Eti Maden), Strateji Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Mayıs 2013.

Etimaden, 2013, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (Eti Maden), *Strateji Geliştirme Dairesi Başkanlığı,* Mayıs 2014.

Fakı, A., 2007, Reaktif tekstil boyarmaddelerinin zeolit kolonda adsorpsiyon yolu ile giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı,* İstanbul.

Filiz, E., 2007, Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul.

Gahr, F., Hermanutz, F. And Oppermann, W., 1994, Ozonation – an important technique to comply with new german laws for textile wastewater treatment, *Wat. Res.,* 30, 255-263.

Gezergen Asma, S., 1998, Tekstil sanayi atıksularının arıtılması üzerine bir arastırma, Yük. Lis. Tezi*, GYTE Çevre Müh. A.B.D.,* Gebze/ Kocaeli.

Giles C. H., Macewan T. H., Nakhwa S. N., Smith D., 1960, Studies in adsorption. Part IX. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisims and in measurement of specific surface areas of solids, *Journal of Chemical Society*, 30, 3973-3993.

Göde, F., 2002. Reçinelerle agır metal adsorpsiyonu ve atık sulara uygulanması, Doktora Tezi, *S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,* 119s, Konya.

Groisman, L., Rav-Acha, C., Gerstl, Z., Mıngelgrın, U., 2004, Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and shortchain orgnaoclays. *Appl. Clay Sci.* 24, 159–166.

Gündoğmaz, G., Güler, H., 2008, Kolemanit ve diamonyum fosfatın farklı yüksek sıcaklıklar da oluşturduğu ürünlerin yapılarının karakterizasyonu, *Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, BAÜ FBE Dergisi* Cilt:10, Sayı:1, 3-18 Temmuz

Güney, S., 2013, Elektrokoagülasyon prosesinin çevre mühendisliğindeki uygulamaların araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Uludağ Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı,* Bursa.

Güneren E., 2010, Sulu çözeltideki kurşun ve bakır iyonlarının bentonit ile adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı,* İstanbul.

Gürkan, E., ve Çoruh., S., 2012, Tekstil atıksularının gideriminde atık döküm kumlarının kullanımı, *Tüketim Toplumu Ve Çevre Sempozyumu*, Bildiri Kitabı, sf. 15-32, Karabük.

Hazel, B.G., 1995, Industry evaluation of colour reduction and removal, In colour in dyehouse effluent, *The Society of Dyers and Colourists*, 59–72.

Hinz, C., 2001, Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma 99,* 225–243.

Ho, Y.S., McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 451-465.

Hunger K., 2003, Industrial Dyes , ISBN 3-527-30426-6, *Wiley-VCH, Germany*, 712, 13-17, 68-72, 595.

Hunter, A. and Renfrew, M., 1999, Reactive dyes for textile fibres, the chemistry of activated Ω-bonds as reactive groups and miscellaneous topics, *Society of Dyers and Colourists, Formerly Senior Research Chemist Zeneca Specialties,* Blackley, Manchester.

ICI Watercare, 1991, Color in the textile effluent environmental brief No.1. In Introduction to the environmental brief, *ICI Colours Textile Dyes Technology Group.*

İnce, N. H., Tezcanlı, G., 1999, Treatability of textile dyebath effluents by advanced oxidation: preparation for reuse, *Wat. Sci.Tech.*, 40(1), 183-190.

Jarandol-Piskanja, 2013, Jarandol-Piskanja 2010/2013 Borate Exploration Project, Erin Ventures Inc. [Online], http://www.erinventures.com/pdf/piskanja_investors_presentation.pdf

Kabdaşlı I., Tünay O., Artan R. ve Orhon D. 1995, Acrylic dyeing wastewaters characterization and treatability, *In: Proc. Of 3rd International Confence Appropriate Waste Management Technology for Developing Countries*, Nagpur, India, 239.

Kaçka, A., 2010, Dunaliella türlerinin boya giderim ve biyomas üretim kapasitelerin belirlenmesi, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı,* Ankara.

Kapdan, İ. K. ve Kargı, F., 2000, Atıksulardan tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi, *Turkish Journal of Engineering Environmental Science,* 24,161-169.

Karacanlı, S., 2011, Haşhaş sapı ile bazı ağır metallerin uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Müh. Bölümü,* Isparta.

Karataş, M., Dursun, Ş., Argun, M. E., 2010. The Decolorization of Azo Dye Reactive Black 5 in a Sequential Anaerobic-Aerobic System, Ekoloji 19, 74, 15-23.

Karımı-Lotfabad, S., Pıckard, M.A., Gray, M.R., 1996, Reactions of polynuclear aromatic hydrocarbons on soil, *Environ. Sci. Technol.* 30, 1145–1151.

Kayacan, S., 2007, Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı,* Ankara.

Kesk/Esm, 2003, KESK/ESM, TMMOB Jeoloji, *Kimya, Metalurji Mühendisleri Odaları*, 2003, Bor, Ankara, 330s.

Keskinler, B., Çakıcı A. ve Yıldız E., 1994, Çevre mühendisliğinde temel işlemler ve prosesler, *A. Ü., Mühendislik Fakültesi, Çevre Müh. Böl., Ders Notları* No:35, 356, F Erzurum.

Koçak, G., 2011, Bacillus subtilis ile reaktif black 5 boyar maddesinin renk giderim kinetiğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi, Çukurova Üniversitesi,* Adana.

Koçer O., 2013, Zeytin posası (pirina) üzerine malaşit yeşili'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı,* Kilis.

Ko, D. C. K., Cheung, C. W., Choy, K. K. H., Porter, J. F. and McKay, G., 2004, Sorption equilibria of metal ions on bone char, *Chemosphere,* 54, 273-281.

Köysüren, H. N., 2013, Sucul ortamdan ağır metal iyonlarının modifiye edilmiş doğal materyaller kullanılarak giderimi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı,* Konya.

Kucukcongar S., Gocer M., Onen V., 2014, The Removal of reactive dye from aquoeus solutions by natural zeolite, *4th International Conference of Ecosystems (ICE2014),* 351-356, Tirana, Albania.

Kuo, W.G., 1992, Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, *Wat. Res.,* 26 (7), 881-886.

Küncek, İ., 2007, Ultrasonik işlem ile sepiyolit mineralinin sulu ortamdan ağır metal ve boyarmadde gideriminde adsorbent olarak kullanımının geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı,* Mersin.

Kurbanova, R., Mirzaoğlu, R., Ahmedova, G., Şeker, R., Özcan, E., 1998, Boya ve tekstil kimyası ve teknolojisi, 1. Baskı, Konya.

Labudzinska, A., Galka, S., Gorczynska, K., 1993, Studies of the carbazole azo dyes by means of uv/vıs spectroscopy, *J. of Molecular Structure,* 294, 247-250.

Lambert, S. D. , Graham N., J., D., Sollars C., J. and Fowler C., D., 1997, Evaluation of ınorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Wat, Sci. Tech.,* 36(2-3),173-180.

Lewinsky, A.A., 2007, Hazardous materials and wastewater: treatment, removal and analysis, *Nova Science Publishers,* New York.

Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., and Guo, S., 2008, Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies, *Industrial Crops and Products*, 28, 294-302.

Li, X., Liu, R., Wu, S., Liu, J., Cai, S., Chen, D., 2011, Efficient removal of boron acid by N-methyl-D-glucamine functionalized silica–polyallylamine composites and its adsorption mechanism, *Journal of Colloid and Interface Science*, 361, 232–237.

Limousın, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthe`S, V., Krimissa, M., 2007, Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22, 249–275.

Mason, T.J. and Lorimer, J.P. 1988, Sonochemistry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry, *Ellis Horwood*, Chichester.

Mc Kay, G., 1982, Adsorption of dyestuff from aqueous solutions with activated carbon, *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 32, 759–772.

McKay, G., 1996, Use of asdorbents for the removal of pollutants from wastewaters, *CRC Press*, USA.

Mittal, A., 2006, Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using hen feathers, *Journal of Hazardous Materials*, B133, 196–202.

Mustafaoğlu, D., 2011, Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon yöntemiyle fenol giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı,* ERZURUM.

Naim, M. M. and El Abd, Y. M., 2002, Removal and recovery of dyestuffs from dyeing wastewaters, *Separation and Purification Methods*, 31(1),171- 228.

Nalçak, M., 2012, Doğal kil ve hindistan cevizi kabuğu ile çözeltilerden al (III) adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı,* Sakarya.

Noll, K.E., Gounaris, V., and Hou, W.S., 1991, Adsorption technology for air and water pollution control, *CRC Press.*

Nuhoğlu, Y., Malkoç E., 2007, Cr(Vı) iyonunun gideriminde palamut meşesi atığının kullanımı, *TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Yaşam Çevre Teknoloji,* İzmir.

Olgun, A., Atar, N., 2009, Equilibrium and kinetic adsorption study of basic yellow 28 and basic red 46 by a boron industry waste, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 148–156.

O'Neill, C., Hawkes, S. R., Hawkes, D. L., Wilcox, S. J., 1999, Anaerobic treatment of a simulated textile effluent, *J. Chem. Technol. Biotechnol*., 74(10), 993-999.

Öden, M.K., 2010, Sentetik tekstil atıksularında boyar maddelerin fenton prosesi ile arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi , Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Konya.

Özacar, M., Şengil, İ.A., and Türkmenler, H., 2008, Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tanin resin, *Chemical Engineering Journal*, 143, 32-42.

Özcan, A.S., Gök, Ö., and Özcan, A., 2009, Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 499-509.

Özçimen, D., 2007, Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Özdemir, Ö., 2007, Modifiye edilmiş zeolit yataklı reaktörde tekstil endüstrisi boyahane atıksularından renk gideriminin araştırılması, Doktora Tezi, *İ.T.Ü. Fen Bil. Ens.* İstanbul.

Özdemir C., Sahinkaya S.Onüçyıldız M., 2008, Treatment of pesticide wastewater by physicochemical and fenton processes, *Asian Journal Of Chemistry*, Vol.20, No.5, 3795-3804.

Özder, E., 2013, Bigadiç bor işletmesi endüstri atıklarının değerlendirilmesi, Doktora Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*,Kütahya.

Özdeş, D., Gündoğdu, A., Kemer, B., Duran, C., Şentürk, H.B., and Soylak, M., 2009, Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by a waste mud from copper mine industry: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study, *Journal of Hazardous Materials,* 166, 1480-1487.

Özli, H.Ş., 2010, Sulu çözeltilerden Cu(ıı) ve Pb(ıı) iyonlarının limon kabuğu ve kömürleşmiş limon kabuğu ile adsorpsiyonu. Yüksek lisans Tezi*, Atatürk Üniversitesi, Kimya Müh. Ana Bilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü,* Erzurum.

Öztürk, İ., Timur, H., Koşkan, U. 2005. Atıksu arıtımının esasları, *T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı,* Ankara.

Pearcea, C. I., Lloydb, J. T. and Guthriea, J. T., 2003, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, *Dyes and Pigments*, 53,179-196.

Petrier, C., Jiang, Y., Lamy, M.-F., 1998, Ultrasound and environment: sonochemical destruction of chloroaromatic derivates, *Environ.Sci.Technol.*32, 1216.

Petrucci, E., Montanaro, D., 2011, Anodic oxidation of a simulated effluent containing Reactive Blue 19 on a boron-doped diamond electrode, *Chemical Engineering Journal*, 174, 612– 618.

Pignatello, J.J., 2000, The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media, *Adv. Agron*. 69, 1–73.

Ramakrishna, K. R., Viraraghavan, T., 1997, Dye removal using low cost adsorbans, *Water Sci.Tech,*. 36 (2-3), 189-196.

Rao, M.M., Ramana, D.K., Seshaiah, K., Wang, M. C., and Chang Chien, S.W., 2009, Removal of some metal ions by activated carbon prepared from Phaseolus aureus hulls, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1006-1013.

Rastogi, K., Sahu, J.N., Meikap, B.C., Biswas, M.N., 2008, Removal of methylene blue from wastewater using fly ash as an adsorbent by hydrocyclone, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 531–540.

Samsunlu, A., 1999, Çevre mühendisliği kimyası, *SAM-Çevre Teknolojileri Merkezi Yayınları,* İstanbul, 975-94764-1-X.

Sarıkaya, Y., 1997. Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 633-641.

Sarıkaya, Y., 2000, Fizikokimya, *Gazi Kitabevi*, Ankara.

Sarıkaya, Y., 2003, Fizikokimya, Genişletilmiş 4.Baskı, *Gazi Kitapevi*, Ankara.

Sertkaya, G., 2007, Kolemanit atıklardan biyoliç yöntemi ile borik asit eldesi, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoteknoloji Anabilim Dalı*, Adana.

Seventekin, N., 1998, Boyar madde kimyasına Giriş, 1. Baskı, Bornova.

Silva, E.T., Souza, D.A., Machado, J.C. and Hourston, D.J. (2000) Mechanical and thermal characterization of native brazilian coir fiber, *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 1197-1206

Shore, J., 1990a, Historical development and classification of colorants, in colorants and auxiliaries: organic chemistry and application properties, *V.1, Colorants, Society of Dyers and Colourists*, Bradford, 1-31.

Shore, J., 1990b. Society of dyers and colourists, *Colorants and Auxiliaries Volume 1-Colorants*, BTTG. Manchester, England.

Smıth, J.A., Jaffe, P.R., Chıou, C.T., 1990, Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water, *Environ. Sci. Technol.* 24,1167–1172.

Smıth, J.A., Galan, A., 1995, Sorption of non-ionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonite from water, *Environ. Sci. Technol.* 29, 685–692.

Sousa, F.W., Moreira, S.A., Oliveira, A.G., Cavalcante, R.M., Nascimento, R.F. and Rosa, M.F., 2007, Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. Química Nova, 30, 1153-1157.

Sposıto, G., 1984, The surface chemistry of soils, *Oxford University Press,* New York, USA, 116-118.

Suarez, C., Andreeff, M., Miller, DR., Steinherz, PG., Melamed, MM. , 1985. DNA and RNA determination in 111 cases of childhood acute lymphoblastic leukemia (ALL) by flow cytometry: correlation of FAB classification with DNA stemline and proliferation, *Blood.* 55: 282-93.

Standard Methods, 1998, Standard methods for the examination of water and wastewater, *20th Edn (Washington, DC, USA: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation,).*

Swaminathan, K., Sandhya, S., Carmalin Sophia, A., Pachhade, K. And Subrahmanyam, Y. V., 2003, Decolorization and degradation of Hacid and other dyes using ferrous–hydrogen peroxide system, *Chemosphere*, 50,619–625.

Şahinoğlu, G., 2013, Perlit ve mangan oksit modifiye edilmiş perlit adsorbentleri kullanılarak sulu çözeltiden sb(ıı) iyonlarının uzaklaştırılması işleminin fizikokimyasal parametrelerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı,* Tokat.

Şengül F., Müezzinoğlu A., 1997, Çevre kimyası. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları,* İzmir.

Şengül, F., Küçükgül, E.Y. 1997, Çevre mühendisliğinde fiziksel - kimyasal temel işlemler ve süreçler, *Dokuz Eylül Üni. Mühendislik Fak. Yayınları*, No: 153, 4, İzmir.

Takımcı, F., 1996, Azo boyası içeren tekstil atıksuyunun anaerobik olarak arıtılması ve renk giderimi, Yük. Lis. Tezi, *İ.T.Ü. Fen Bil. Ens.* İstanbul.

Tanrıseven, a., 2013. Balıkesir-bigadiç bor maden yatakları ve çevresinden bor toleransı yüksek bakterilerin izolasyonu ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Muğla Sıtkı kocaman Üniversitesi, Biyoloji Anabilim Dalı,* 20-21, Muğla.

Temkin, M.J.and V. Pyzhev, 1940, Recent modifications to Langmiur isotherms, *Acta Physiochim, USSR*, 12:217-222

Thompson, B., 1974, The effect of effluent from the Canadian textile industry on aquatic organism, fisheries and marine service, *Technical Report*, 489 s., Environment Canada

Toprak, F., 2010. Reaktif red 198'in fıstık kabuğu ile adsorpsiyonunda optimum deneysel şartların taguchi metoduyla belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, 31,32, Erzurum.

Toth, J., 1995, Thermodynamical correctness of gas/solid adsorption isotherm equations, *J. Colloid Interf. Sci.* 163, 299–302.

Turan Beyli, P., 2011, Poldimetilsiloksanin genleşmiş perlit, üleksit ve kolemanit ile hazirlanan pastalarinin reolojik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı,* Aralık

Türkman A., Aslan Ş., Ege İ., 2001, Doğal zeolitlerle atıksulardan kurşun giderimi, *DEÜ Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi,* Cilt: 3 Sayı: 2..

Uysal, T., 2012, Su içerisindeki ağır metal iyonlarının kuluncak (malatya) vermikülitleri üzerine adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı*, Malatya.

Vucˇurovic´, M. V., Razmovski, R. N, Tekic, M. N., 2012, Methylene blue (cationic dye) adsorption onto sugar beet pulp: equilibrium isotherm and kinetic studies, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43 (2012) 108–111.

Yaman, C., 1997, Bor minerali atıklarının seramik endüstrisinde kullanılabilirliği, VIII. Ulusal Kil Semp., *Dumlupınar Üniversitesi,* Işık (ed), Kütahya, 345-352.

Yener J., Kopac T., Dogu G., Dogu T., 2006, Adsorption of basic yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 294(2), 255-264.

Yerlikaya, E., 2008, Atık sulardan nikel (II) ve kursun (II) iyonlarının adsorpsiyon metoduyla uzaklastırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalında,* Kütahya.

Yeşilkaya, L., 1989, Kırka boraks işletmesi tinkal konsantratörü atıklarındaki kilin flokülasyon ile ayrıştırılması ve kullanılabilirliğinin araştırılması, Yüksek lisans tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir

Yılmaz N., 2007, Doğal kil minerali bentonit ile boyar maddelerin adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Cumhuriyet Üniversitesi*, Sivas.

Yilmaz, A.E., Boncukcuoğlu R., Kocakerim M., Karakaş İ. H., 2011, waste utilization: the removal of textile dye (bomaplex red cr-l) from aqueous solution on sludge waste from electrocoagulation as adsorbent, *Desalination* 277 (2011) 156–163.

Yoo, E.S., Libra, J. ve Adrian, L., 2001**,** Mechanism of decolorization of azo dyes in anaerobic mixed culture, *J. Of Env. Eng.* 127(9), 844-849.

Yörükogulları E., 2000, Dogal zeolitlerde fiziksel adsorbsiyon uygulamaları, *Anadolu Üniversitesi Uygulamaları*, Eskisehir.

Yurtsever, M., 2008. Değerli ve ağır metallerin adsorpsiyonu için valeks ve kebrako tanin reçinelerinin geliştirilmesi, Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,* Sakarya.

Yüksel, O., Taylan S., Arslan A., 2007, Endüstriyel atıksulardan ağır metallerin zirai atıklarla adsorbsiyonu, *TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Yaşam Çevre Teknoloji,* İzmir.

Wang S., Li, H., 2007, Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon, *Dyes and Pigments*, 72: 308-314.

Weber, J. R., 1972, Physicochemical processes for water quality control, *Wiley–Intersience*, 640 p, USA.

Weber, W.J., and Morris, J.C., 1964, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Saint Eng Div Am Soc Civ Eng.*, 89: 31-39.

William, A.R. and Leonard, T.F., 1997, Water and salt reuse in the dyehouse, *Textile Chemist and Colorist*, 29(4), 10-19.

Wu, J., Eitman, M.A. and Law, S. E. 1998, Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive dye wastewater, *J.Envir.Eng., ASCE*, 12(3), 272-277.

Wu, F.C., Tseng, R.L., Huang, S.,C., and Juang, R.S., 2009, Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini review, *Chemical Engineering Journal, 1*51, 1-9.

Zeferino, Lívia F., Gaubeur, I., Suárez-Iha, Maria E. V., Freitas, Patricia A. M., 2014, Adsorption of 5.5'-disulfonicindigotin (5.5'-dı) onto green coconut fiber (cocos nucifera l.): kinetic and isotherms, *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences,* 4, 37-52.

Zahoor, M., 2011, Bazı organik maddelerin adsorpsiyon-filtrasyon ve adsorpsiyon membran hibrid sistemleri ile sulardan uzaklaştırılması, Doktora Tezi, *İ.Ü., Mühendislik Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Fiziksel Kimya Programı*, İstanbul.

Zhang, Z., O'hara I. M., Kent, G. A., Doherty, W O. S., 2013, Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse, *Industrial Crops and Products,* 42 (2013) 41– 49.

Zollinger, H., 1991, Synthesis, properties and application of organic dyes and pigments, Colour Chemistry, *VCH: Weinheim, Germany*, 45-68.

8. ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Muhammed Kamil ÖDEN
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Doğanhisar-1986
Telefon	**:**	0332 617 28 00
Faks	**:**	----------
e-mail	**:**	muhammedkoden@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece		**Okul/Üniversite**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Mehmet Akif Ersoy Lisesi	2004
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü	2008
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Fen Bil. Ens., Çevre Müh. A.B.D.	2010
Doktora	:	Selçuk Üniversitesi, Fen Bil. Ens., Çevre Müh. A.B.D.	2015

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2008-2009	Müh. ve Müş. Şirketi	Çevre Mühendisi
2009-2010	T.C. Konya Valiliği	Çevre Mühendisi
2010 -Devam	Selçuk Üniversitesi	Öğretim Görevlisi

YABANCI DİLLER

İngilizce, Arapca (Az Seviyede)

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

Düzenlediği Uluslararası Konferans Tecrübeleri			
Tarih	**Akademik Konferans Adı**	**Görevi**	**Durumu**
18-21 Haziran 2013, Nevşehir, Türkiye	International Conference on Environmental Science and Technology (ICOEST'2013 Cappadoccia)	Kongre Sekreteri	Tamamlandı
14-17 Mayıs 2014, Antalya, Türkiye	2nd International Conference on Environmental Science and Technology (ICOEST'2014 Side)	Kongre Başkan Yardımcısı	Tamamlandı
25-28 Ağustos 2015, Viyana, Avustrya	The International Conference On Science, Ecology And Technology (ICONSETE'2015 – Vienna)	Koordinatör Yardımcısı	Çalışmaları Devam Ediyor

YAYINLAR

SCI YAYINLARI
Özdemir, C., **Oden, M.K.,** Sahinkaya, S., Guclu,D. 2011. The sonochemical decolorisation of textile azo dye CI Reactive Orange 127. Coloration Technology. Vol. 127 (4) 268 – 273, 2011.
Özdemir, C., **Öden, M.K.,** Sahinkaya, S., Kalipci, E., Color Removal from Synthetic Textile Wastewater by Sono-Fenton Process, CLEAN – Soil, Air, Water, 39 (1), 60–67, 2011.
HAKEMLİ DERGİLERDEKİ YAYINLAR
Öden, M.K., Özdemir C., Removal of Methylene Blue Dye From Aqueous Solution Using Natural Boron Ore And Leach Waste Material: Adsorption Optimization Criteria, International Journal of Current Research and Academic Review, ISSN: 2347-3215 Special Issue-1 (October-2014) pp. 66-71
Boz, S. S., **Öden, M.K.,** A Brief Overview Of The Environmental Impact Assessment Regulation, Journal of Selçuk University Natural and Applied Science, ICOEST 2014-Special Issue:671-686, 2014
Özdemir C., Tongur S., **Öden, M.K.,** Determination of Acute Toxicity of Synthetic Textile Wastewater Fenton Processes, Journal of Selçuk University Natural and Applied Science, ICOEST 2014-Special Issue, 946-954, 2014.
Öden, M.K., Demiröz, A., Ağdağ O.N., Özdöner, A., Chromium (VI) Removal from Synthetic Wastewater with Nano Sized Natural Adsorbent: Kinetics and Thermodynamic, Journal of Selçuk University Natural and Applied Science, 3(3):21-38, 2014
Öden M.K., Özdemir C., Effect Of Temperature And pH By Adsorption Of Methylene Blue Onto Natural Boron Ore, Journal of Selcuk University Natural and Applied Science ISSN: 2147-3781, ICOEST Conference 2013-2, 89-95, (2013)
Özdemir C., **Öden M.K.,** Decolorızatıon Of Azo Dyes By Modıfied Fenton Process, Journal of Enginereeing and Architecture Faculty of Selcuk University, 26 (2), 33-27, (2011).